

**EFFECTO DE LA LONGITUD DE ONDA EN LA FOTODEGRADACIÓN DE AZUL
DE METILENO CON PEROVSKITAS DEL TIPO $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ho}_x\text{ZrTi}_{0.9}\text{O}_3$ (X= 1%, 3%,
6%, 9%)**

EDISON HUERTAS MONTOYA

**Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
Bucaramanga
2016**

**EFFECTO DE LA LONGITUD DE ONDA EN LA FOTODEGRADACIÓN DE AZUL
DE METILENO CON PEROVSKITAS DEL TIPO $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ho}_x\text{ZrTi}_{0.9}\text{O}_3$ (X= 1%, 3%,
6%, 9%)**

EDISON HUERTAS MONTOYA

Trabajo para optar al título de Químico

Director:

FERNANDO MARTÍNEZ ORTEGA

Químico, Phd

Co-directora:

PILAR DELGADO NIÑO

Doctora en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2016

Dedicatoria

A Esteban, Sebastián, Diva, Amanda y Sofía por ser mi inspiración, motivación y alegría.

A mis amigos incondicionales Gonzalo e Isidro por los regaños, las risas y las largas noches en vela.

A mi director y amigo Fernando Martínez por enseñarme que la ciencia requiere constancia y paciencia.

A mis pequeños educandos que día a día me motivan con su curiosidad y cariño.

A todos los que de una forma u otra hicieron parte de mi formación y me ayudaron a alcanzar esta meta.

AGRADECIMIENTOS

El autor del presente trabajo quiere manifestar su infinita gratitud por el apoyo material, logístico y de transferencia de conocimiento de las siguientes personas e instituciones sin cuyo aporte no hubiese sido posible la culminación del mismo:

A los profesores Pilar Delgado Niño y Fernando Martínez Ortega por su invaluable acompañamiento y soporte durante toda la investigación.

A los profesores José Antonio Henao, Rafael Cabanzo, Juan Manuel Urbina, Martha Niño, Ángel Meléndez, entre otros por su valiosa colaboración a lo largo de la investigación.

A los laboratorios e institutos pertenecientes a la UIS: LEAM, CIMBIOS, CICAT, Difracción de Rayos X y Microscopía. Y a todos aquellos que de una u otra manera permitieron el desarrollo y culminación de este trabajo, un sincero agradecimiento.

Un agradecimiento especial a todos mis compañeros del centro investigación en catálisis quienes día a día fueron aportando con su experiencia y conocimiento al desarrollo de esta investigación.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
INTRODUCCIÓN	19
1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	23
2 JUSTIFICACIÓN	24
3 OBJETIVOS	25
3.1 OBJETIVO GENERAL	25
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
4 MARCO REFERENCIAL	26
4.1 CATÁLISIS	26
4.2 PROCESOS FOTOCATALÍTICOS (TiO ₂)	27
4.3 TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	31
4.3.1 Difracción de rayos X (DRX)	31
4.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	31
4.3.3 Análisis de adsorción según el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	34
4.3.4 Determinación del Band-gap mediante Reflectancia Difusa	34
4.4 Perovskitas	37
5 ANTECEDENTES	41

5.1	DOPAJE CON LANTÁNIDOS	41
5.2	APLICACIONES DEL DOPAJE DE TiO_2 CON LANTÁNIDOS	42
5.3	TITANOCIRCONATO DE ESTRONCIO Y SUS DERIVADOS	43
6	HIPÓTESIS	47
7	PARTE EXPERIMENTAL	48
7.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS	49
7.1.1	Determinación de las propiedades texturales mediante fisisorción de N_2	49
7.1.2	Determinación de la fase cristalina mediante difracción de rayos X	49
7.1.3	Estudio de la morfología y composición elemental de los sólidos mediante microscopía electrónica de barrido y análisis por espectrometría de dispersión de energía de RX	49
7.1.4	Análisis termogravimétrico (TGA)	50
7.1.5	Determinación del Band Gap mediante reflectancia difusa UV-vis	50
7.1.6	Evaluación de la actividad fotocatalítica y efecto de la longitud de onda en la degradación de azul de metileno:	50
8	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	53
8.1	PROPIEDADES TEXTURALES	53
8.2	MORFOLOGÍA Y COMPOSICIÓN ELEMENTAL	58
8.3	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	64

8.4	COMPROBACIÓN DE LA FASE CRISTALINA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	67
8.5	DETERMINACIÓN DEL BAND-GAP	73
8.6	EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EN LA FOTODEGRADACIÓN AERÓBICA DE AZUL DE METILENO VARIANDO LA LONGITUD DE ONDA	80
8.7	ESTUDIO CINÉTICO EN LA FOTODEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO	89
9	CONCLUSIONES	94
10	DIVULGACIÓN DE RESULTADOS	95
11	RECOMENDACIONES	96
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	97
	BIBLIOGRAFÍA	103
	ANEXOS	105

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Ilustración esquemática de la formación de portadores de carga fotogenerada (pares electrón-hueco) tras la absorción de la radiación ultravioleta (UV).	28
Figura 2. Aplicaciones del TiO ₂ en fotocatalisis.	29
Figura 3. Procesos que ocurren en las partículas de TiO ₂ después de la excitación con UV.	30
Figura 4. Curvas típicas isothermas para un sistema catalizador-sustrato.	33
Figura 5. Reflectancia difusa y especular de un haz de luz.	35
Figura 6. Estructura ideal de una perovskita con formula ABO ₃ . Los sitios A se localizan en la cavidad generada por los octaedros (BO _{6/2}) formando un cubo.	38
Figura 7. Metodología General de la Investigación.	48
Figura 8. Isotherma adsorción-desorción con N ₂ (SZT).	54
Figura 9. Isotherma adsorción-desorción con N ₂ (SHZT-1).	54
Figura 10. Isotherma adsorción-desorción con N ₂ (SHZT-2).	55
Figura 11. Isotherma adsorción-desorción con N ₂ (SHZT-3).	55
Figura 12. Isotherma adsorción-desorción con N ₂ (SHZT-4).	56
Figura 13. Distribución del tamaño de poro calculada por el método BJH.	57
Figura 14. Micrografías SEM sólido SZT. Resolución (a) 100 µm (b) 20 µm.	59
Figura 15. Micrografías SEM sólido SHZT-2. Resolución (a) 50 µm (b) 20 µm.	59

Figura 16. Micrografías SEM sólido SHZT-3. Resolución (a) 50 μm (b) 20 μm .	60
Figura 17. Micrografías SEM sólido SHZT-4. Resolución (a) 50 μm (b) 20 μm .	60
Figura 18. Micrografía SEM y espectro EDS sólido SZT.	62
Figura 19. Micrografía SEM y espectro EDS sólido SHZT-2.	62
Figura 20. Micrografía SEM y espectro EDS sólido SHZT-3.	63
Figura 21. Micrografía SEM y espectro EDS sólido SHZT-4.	63
Figura 22. Termograma para el sólido SHZT-3.	65
Figura 23. Termograma para el sólido SHZT-4.	65
Figura 24. Análisis térmico para los sistemas: $\text{SrTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (POSZT) por el método del peroxo oxalato.	66
Figura 25. Análisis realizado con el precursor CSZT, sintetizado por el método del citrato.	66
Figura 26. Perfil de difracción del SZT.	68
Figura 27. Perfil de difracción del SZT-2.	69
Figura 28. Perfil de difracción del SZT-3.	70
Figura 29. Perfil de difracción del SZT-4.	71
Figura 30. Perfil de difracción del SZT-5.	72
Figura 31. Perfil de Difracción de los sólidos $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ho}_x\text{ZrTi}_{0.9}\text{O}_3$ con $x=1\%$, 3% , 6% , 9% .	73
Figura 32. Función de Kubelka-Munk y determinación del band gap sólido SZT.	74

Figura 33. Función de Kubelka-Munk y determinación del band gap sólido SZT-1.	75
Figura 34. Función de Kubelka-Munk y determinación del band gap sólido SZT-2.	76
Figura 35. Función de Kubelka-Munk y determinación del band gap sólido SZT-3.	77
Figura 36. Función de Kubelka-Munk y determinación del band gap sólido SZT.-4.	78
Figura 37. Degradación fotocatalítica de azul de metileno lámpara UV (360 nm) en presencia de todos los catalizadores.	82
Figura 38. Degradación fotocatalítica de azul de metileno lámpara argón (416-794 nm) en presencia de todos los catalizadores.	83
Figura 39. Degradación fotocatalítica de azul de metileno lámpara LED (461 nm) en presencia de todos los catalizadores.	84
Figura 40. Adsorción de azul de metileno en TiO ₂ sin luz.	85
Figura 41. Degradación de azul de metileno con TiO ₂ variando la longitud de onda.	85
Figura 42. Degradación de azul de metileno con SZT variando la longitud de onda.	86
Figura 43. Degradación de azul de metileno con SZT-1 variando la longitud de onda.	87
Figura 44. Degradación de azul de metileno con SZT-2 variando la longitud de onda.	87

Figura 45. Degradación de azul de metileno con SZT-3 variando la longitud de onda.	88
Figura 46. Degradación de azul de metileno con SZT-4 variando la longitud de onda.	88
Figura 47. Efecto de la concentración sobre la fotodegradación de azul de metileno con SHZT-2-Lámpara argón.	89
Figura 48. Efecto de la concentración sobre la fotodegradación de azul de metileno con SHZT-4-Lámpara argón.	90
Figura 49. Cinética de la degradación fotocatalítica de azul de metileno variando la concentración sólido SHZT-2.	92
Figura 50. Cinética de la degradación fotocatalítica de azul de metileno variando la concentración del sólido SHZT-4.	93
Figura 51. Espectro de emisión lámpara argón	105
Figura 52. Espectro de emisión lámpara LED.	106
Figura 53. Espectro de emisión lámpara UV.	106
Figura 54. Espectro de reflectancia difusa sólido SZT.	107
Figura 55. Espectro de reflectancia difusa sólido SZHT-1.	107
Figura 56. Espectro de reflectancia difusa sólido SZHT-2.	108
Figura 57. Espectro de reflectancia difusa sólido SZHT-3.	108
Figura 58. Espectro de reflectancia difusa sólido SZHT-4.	109
Figura 59. Curva de calibración Azul de metileno.	110

Figura 60. Degradación de azul de metileno en términos de la variación de absorbancia con respecto al tiempo.

111

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Resultados del análisis superficial de los sólidos por el método BET.	58
Tabla 2. Resultados obtenidos por análisis EDS de los sólidos caracterizados.	61
Tabla 3. Band gap de los diferentes catalizadores calculado a partir de la función de Kubelka-Munk.	80
Tabla 4. Constante específica de velocidad en función de la concentración inicial de AM.	92

LISTA DE ANEXOS

	Página
Anexo A. Espectros lámparas (argón, UV, LED).	105
Anexo B. Espectros reflectancia difusa.	107
Anexo C. Curva de calibración y espectro de absorbancia.	110

RESUMEN

TÍTULO: EFECTO DE LA LONGITUD DE ONDA EN LA FOTODEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO CON PEROVSKITAS DEL TIPO $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ho}_x\text{ZrTi}_{0.9}\text{O}_3$ (X= 1%, 3%, 6%, 9%)

AUTOR: HUERTAS MONTOYA EDISON.

PALABRAS CLAVE: Perovskitas, Dopaje con Lantanidos, Azul de Metileno, Estudio Cinético, Actividad Fotocatalítica.

DESCRIPCIÓN: El dióxido de titanio es el fotocatalizador líder en la industria utilizado principalmente para procesos de remediación del medio ambiente y manufactura de productos químicos, sin embargo es necesario explorar otros materiales que presenten propiedades catalíticas similares o mejores a las del TiO_2 y que además absorban en un rango espectral más amplio como el visible, puesto que este absorbe a longitudes de onda cercanas a 380 nm correspondientes al rango ultravioleta (UV). Teniendo en cuenta esto Delgado y colaboradores han desarrollado métodos de síntesis para la preparación de titanocirconatos de estroncio dopados con elementos de tierras raras ($\text{A}_{1-y}\text{Ln}_y\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$, con Ln = Eu, Sm, Dy, Ho) los cuales exhiben un corrimiento de la banda E_g hacia el visible.

En un estudio previo realizado en el Centro de Investigación en Catálisis, se evaluó la actividad fotocatalítica de óxidos mixtos tipo perovskita dopados con elementos de tierras raras como europio, samario, disprosio y holmio, los resultados obtenidos muestran que el sólido dopado con Ho presenta mayor actividad a longitudes de onda entre 450-750 nm. En esta investigación se estudió la actividad fotocatalítica de las perovskitas del tipo: $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ho}_x\text{ZrTi}_{0.9}\text{O}_3$ con $x = 1\%, 3\%, 6\%, 9\%$, utilizando como reacción modelo la fotodegradación de azul de metileno bajo condiciones aeróbicas a pH neutro, de tal manera que al variar la concentración de Ho en el catalizador se espera que su band-gap (E_g) se desplace hacia el visible, en consecuencia se evaluó el efecto de la longitud de onda incidente en la degradación del azul de metileno.

* Trabajo de Grado para optar al título de Químico

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Centro de Investigación en Catálisis. Director: Fernando Martínez Ortega, *Ph.D.* Co-directora: Pilar Delgado Niño, *Dr.*

ABSTRACT

TITLE: WAVELENGTH EFFECT ON PHOTODEGRADATION OF METHYLENE BLUE WITH PEROVSKITES TYPE $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ho}_x\text{ZrTi}_{0.9}\text{O}_3$ (X= 1%, 3%, 6%, 9%)

AUTHOR: HUERTAS MONTOYA EDISON.**

KEY WORDS: Perovskites, Lanthanides doping, Methylene blue, Kinetic Study, Photocatalytic Activity.

DESCRIPCIÓN: Titanium dioxide is the most used photocatalyst for processes of environmental remediation and chemical manufacturing, however it is necessary to explore other catalytic materials with similar or better characteristics than TiO_2 and also to be active in a wider spectral range like visible light, since this absorbs at wavelengths near to 380 nm corresponding to the ultraviolet range (UV). Given this Delgado et al have developed synthetic methods for the preparation of strontium titanates doped with rare earth elements ($\text{A}_{1-y}\text{Ln}_y\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$, con Ln = Eu, Sm, Dy, Ho) which exhibit a redshift on Eg band.

In a previous study conducted at the Center for Research in Catalysis, the photocatalytic activity of mixed oxide perovskite doped with rare earth elements such as europium, samarium, dysprosium and holmium were evaluated, results show that the solid doped with Ho has more activity at wavelengths between 450-750 nm. In this research the photocatalytic activity of perovskites $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ho}_x\text{ZrTi}_{0.9}\text{O}_3$ con $x = 1\%, 3\%, 6\%, 9\%$, was evaluated using as model reaction photodegradation of methylene blue under aerobically conditions at neutral pH, thus varying the concentration of Ho in the catalyst is expected that Eg band moves to the visible, therefore the effect of incident wavelength was studied for the degradation of methylene blue.

Degree work to obtain the title of Chemist.

**Faculty of Science. Department of Chemistry. Centro de Investigación en Catálisis. Director: Fernando Martínez Ortega, *Ph.D.* Co-directora: Pilar Delgado Niño, *Dr.*

INTRODUCCIÓN

El estudio de los fotocatalizadores comenzó a desarrollarse a principios de los años ochenta, cuando el dióxido de titanio (TiO_2) emergió como un excelente fotocatalizador para procesos de remediación del medio ambiente y manufactura de productos químicos ^[1], ya que ha sido utilizado en una gran variedad de aplicaciones entre las cuales destacan la auto limpieza de superficies, sistemas de purificación de aire y agua, remediación de desechos químicos, esterilización, producción de hidrógeno y procesos de conversión fotoelectroquímica entre otros ^[2], a pesar de que el TiO_2 es el fotocatalizador líder en la industria y en él se basa el desarrollo de numerosas investigaciones que buscan mejorar sus propiedades fotoelectrónicas por medio de diversos métodos de preparación así como la adición de metales de transición ^[1,2]. Es necesario explorar otro tipo de materiales que presenten características catalíticas mejores o similares a las del TiO_2 y que además sean activos en un rango espectral más amplio como el visible; ya que el TiO_2 absorbe a longitudes de onda cercanas a 380 nm (UV) ^[2].

Los óxidos mixtos tipo perovskitas son estructuras tipo ABO_3 donde A y B son cationes de diferente tamaño y reactividad. Estos han sido el foco de un gran número de investigaciones ^[3-6] ya que exhiben diversas propiedades de interés derivadas del hecho que alrededor del 90% de los elementos metálicos en la tabla periódica, forman estructuras tipo perovskita estables, además dan lugar a la síntesis de materiales multicomponente debido a la sustitución parcial de cationes en las posiciones A o B lo cual se relaciona con su estabilidad y la inusual combinación de diferentes estados de oxidación, y la posibilidad de controlar las propiedades físicas y químicas en estos materiales isomórficos.

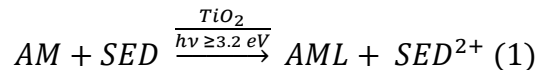
En trabajos reportados por Jia A. Z. y colaboradores se ha estudiado el dopaje con lantánidos en la perovskita SrTiO₃. Los resultados muestran que el dopaje con Ni y La conduce a un corrimiento drástico en la longitud de onda de absorción 380 nm-700 nm. [7] Por otra parte, S. Wang y colaboradores reportan un aumento de la actividad fotocatalítica de SrTiO₃ dopado con lantánidos frente al SrTiO₃ bajo condiciones de irradiación con luz UV-vis^[8]. Delgado y colaboradores han desarrollado métodos de síntesis para la preparación de titanocirconatos de estroncio dopados con elementos de tierras raras (A_{1-y}Ln_yZr_{0.1}Ti_{0.9}O₃, con Ln = Eu, Sm, Dy, Ho) y se ha observado un corrimiento de la banda Eg hacia el visible así como actividad fotocatalítica. [5]

Los colorantes son comúnmente usados como moléculas orgánicas modelo, para evaluar la actividad fotocatalítica de los sistema propuestos^[9], debido a que su concentración puede ser fácilmente monitoreada por UV-Vis, ya que su absorbancia refleja directamente la concentración del colorante en solución.

El azul de metileno (AM) es un colorante catiónico con valores máximos de absorción ($\lambda_{\text{máx.}}$) a 660, 614 y 292 nm^[10], usado como antídoto para el envenenamiento por cianuro en humanos, antiséptico en aplicaciones médicas y veterinarias y más comúnmente para diagnóstico in vitro en biología, citología, hematología e histología ^[11]. El AM es uno de los compuestos orgánicos modelo más utilizado para evaluar la actividad fotocatalítica; sin embargo muchos investigadores dudan del papel del AM y otros colorantes en el estudio de la actividad catalítica ^{[12][13,14]}, ya que la degradación fotocatalítica de colorantes no conduce directamente a su degradación, porque los intermediarios formados, pueden dar lugar a la decoloración de acuerdo con el pH del medio, lo cual resulta en un cambio del valor de la absorbancia ($\lambda_{\text{máx.}}$) que no refleja correctamente la actividad fotocatalítica ^[9,12].

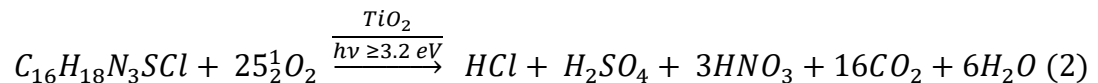
En 1999 Mills y colaboradores realizaron un estudio sobre la degradación de AM con TiO_2 sensibilizado, del cual se puede establecer que la mayoría de investigaciones que utilizan AM como reactivo en fotocátalisis se clasifican en dos categorías ^[15]:

(i) La reducción de AM a azul de metileno leuco (AML) por acción de una molécula de sacrificio donadora de electrones (SED), como metanol o citrato de sodio, bajo condiciones anaeróbicas.



Donde SED^{2+} es inestable y se descompone rápida e irreversiblemente.

(ii) La mineralización de AM por acción del oxígeno



A simple vista parece que las reacciones (1) y (2) tienen poco en común ya que la primera ocurre bajo condiciones anaeróbicas en una atmosfera saturada con Nitrógeno; mientras que la segunda requiere de una atmosfera saturada con Oxígeno. Este hecho es de suma importancia puesto que la reacción (1) es reversible, mientras que la reacción (2) es irreversible, por lo cual, la reacción (2) ha sido el foco de numerosas investigaciones, y es citada como una buena demostración visual en reacciones de fotomineralización con semiconductores sensibilizados, y estudios en el cálculo del rendimiento cuántico de reacciones de mineralización fotocatalíticas heterogéneas ^[15-16].

En este trabajo se evaluó la actividad fotocatalítica de las perovskitas del tipo: $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ho}_x\text{ZrTi}_{0.9}\text{O}_3$ con $x = 1\%, 3\%, 6\%, 9\%$, en la fotodegradación de azul de metileno bajo condiciones aeróbicas, estudiando el efecto de variar la longitud de onda incidente.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Cómo se mencionó anteriormente el fotocatalizador más utilizado es el TiO_2 ^[1], pero debido a que éste absorbe a longitudes de onda cercanas al UV con $\lambda_{\text{máx}} \leq 380 \text{ nm}$ ^[2] y teniendo en cuenta que la radiación UV que llega a la superficie terrestre es inferior al 5%, es de interés la preparación de nuevos materiales que puedan absorber en el rango visible del espectro para aprovechar el componente visible de la radiación solar. Se ha propuesto que al dopar con tierras raras el titanato de estroncio se modifique la banda prohibida (E_g) hacia el visible, por tal razón se propone estudiar las propiedades fotocatalíticas del sistema: $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ho}_x\text{ZrTi}_{0.9}\text{O}_3$

2. JUSTIFICACIÓN

Delgado y colaboradores han desarrollado métodos de síntesis para la preparación de titanocirconatos de estroncio dopados con elementos de tierras raras ($A_{1-y}Ln_yZr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$, con Ln = Eu, Sm, Dy, Ho) los cuales exhiben un corrimiento de la banda E_g hacia el visible. [5] Teniendo en cuenta que estos sistemas reportan estructuras muy estables y con gran potencial como fotocatalizadores [5-6]. En un estudio realizado en el Centro de Investigación en Catálisis [17], se evaluó la actividad fotocatalítica de óxidos mixtos tipo perovskita dopados con elementos de tierras raras como europio, samario, disprosio y holmio, los resultados obtenidos muestran que el sólido dopado con Ho presenta mayor actividad a longitudes de onda entre 450-750 nm. En esta investigación se estudió la actividad fotocatalítica de las perovskitas del tipo: $Sr_{(1-x)}Ho_xZrTi_{0.9}O_3$ con $x = 1\%$, 3% , 6% , 9% , la fotodegradación de azul de metileno bajo condiciones aeróbicas [15], de tal manera que al variar la concentración de Ho en el catalizador se espera que su bandgap (E_g) se desplace hacia el visible, en consecuencia se evaluó el efecto de la longitud de onda incidente en la degradación del AM.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de la longitud de onda incidente en la actividad fotocatalítica de $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ho}_x\text{ZrTi}_{0.9}\text{O}_3$, modificado con holmio ($x= 1\%, 3\%, 6\%, 9\%$) mediante la fotodegradación de azul de metileno en condiciones aeróbicas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar la fotodegradación de azul de metileno utilizando los perovskitas $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ho}_x\text{ZrTi}_{0.9}\text{O}_3$, con $x= 1\%, 3\%, 6\%, 9\%$ en el rango UV-vis.
- Evaluar el efecto de la radiación UV y UV-vis (360 nm, 450-750 nm) en la fotodegradación de azul de metileno
- Caracterizar las propiedades texturales de los sólidos: ($\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ho}_x\text{ZrTi}_{0.9}\text{O}_3$, con $x= 1\%, 3\%, 6\%, 9\%$).

4. MARCO REFERENCIAL

4.1 CATÁLISIS

La catálisis es el eje central de las transformaciones químicas a nivel industrial. Aproximadamente entre el 85-90% de los productos químicos en la industria están hechos con procesos catalíticos. La catálisis es indispensable en la producción de combustibles para el transporte en aproximadamente 440 refinerías en todo el mundo. Producción de productos químicos de alta calidad en todos los sectores de la industria. Prevención de la contaminación, evitando la formación de residuos o subproductos no deseados. Reducción de la contaminación en soluciones de tuberías (Industria automotriz).

A continuación se describen las principales características de un catalizador:

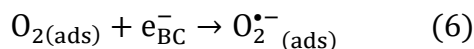
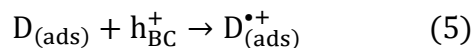
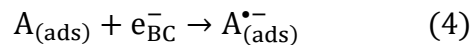
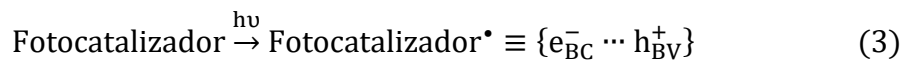
- El catalizador ofrece un camino alternativo para la reacción, el cual es más complejo, pero energéticamente mucho más favorable.
- La energía de activación para la reacción catalizada es significativamente menor que para la reacción no catalizada.
- El cambio total de la energía libre para la reacción es igual al de la reacción no catalizada, por lo tanto, el catalizador no afecta la constante de equilibrio para la reacción general $A + B \rightarrow P$. Entonces si la reacción es termodinámicamente no favorable, el catalizador no puede revertir este hecho.
- Un catalizador cambia la cinética de la reacción pero no la termodinámica. El catalizador acelera la reacción tanto en el sentido directo como en el sentido

inverso con la misma magnitud. En otras palabras si un catalizador acelera la formación del producto P a partir de A y B, acelerara de igual forma la descomposición de P en A y B^[18].

4.2 PROCESOS FOTOCATALÍTICOS (TiO₂).

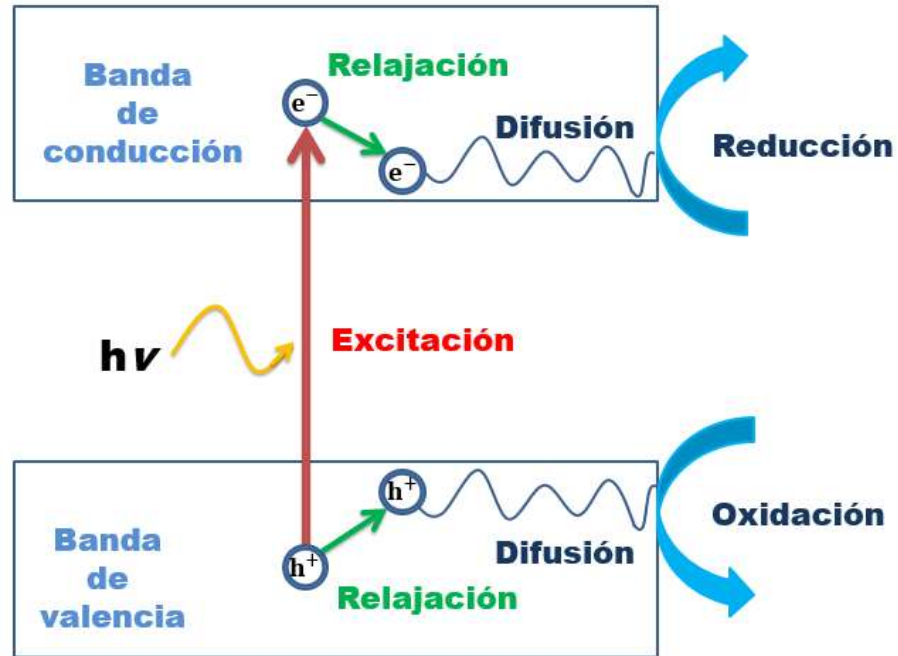
Los procesos fotocatalíticos son aquellos en los que una reacción es catalizada por la activación del catalizador a través de una fuente lumínica. Por lo tanto, se puede decir que los fotocatalizadores son materiales semiconductores que simultáneamente pueden absorber fotones y adsorber reactivos. ^[19] Cuando un material fotocatalítico es irradiado con fotones de energía igual o mayor a la diferencia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción, se produce el fenómeno de absorción de los fotones y la posterior generación de los pares electrón-hueco. Este modelo describe el paso de electrones libres hacia la banda de conducción (e_{BC}^-) y de fotohuecos hacia la banda de valencia (h_{BV}^+):

Las ecuaciones principales que modelan el fenómeno fotocatalítico se presentan a continuación ^[20,21]

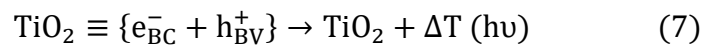


La figura 1 muestra un esquema general del fenómeno.

Figura 1. Ilustración esquemática de la formación de portadores de carga fotogenerada (pares electrón-hueco) tras la absorción de la radiación ultravioleta (UV). [2]



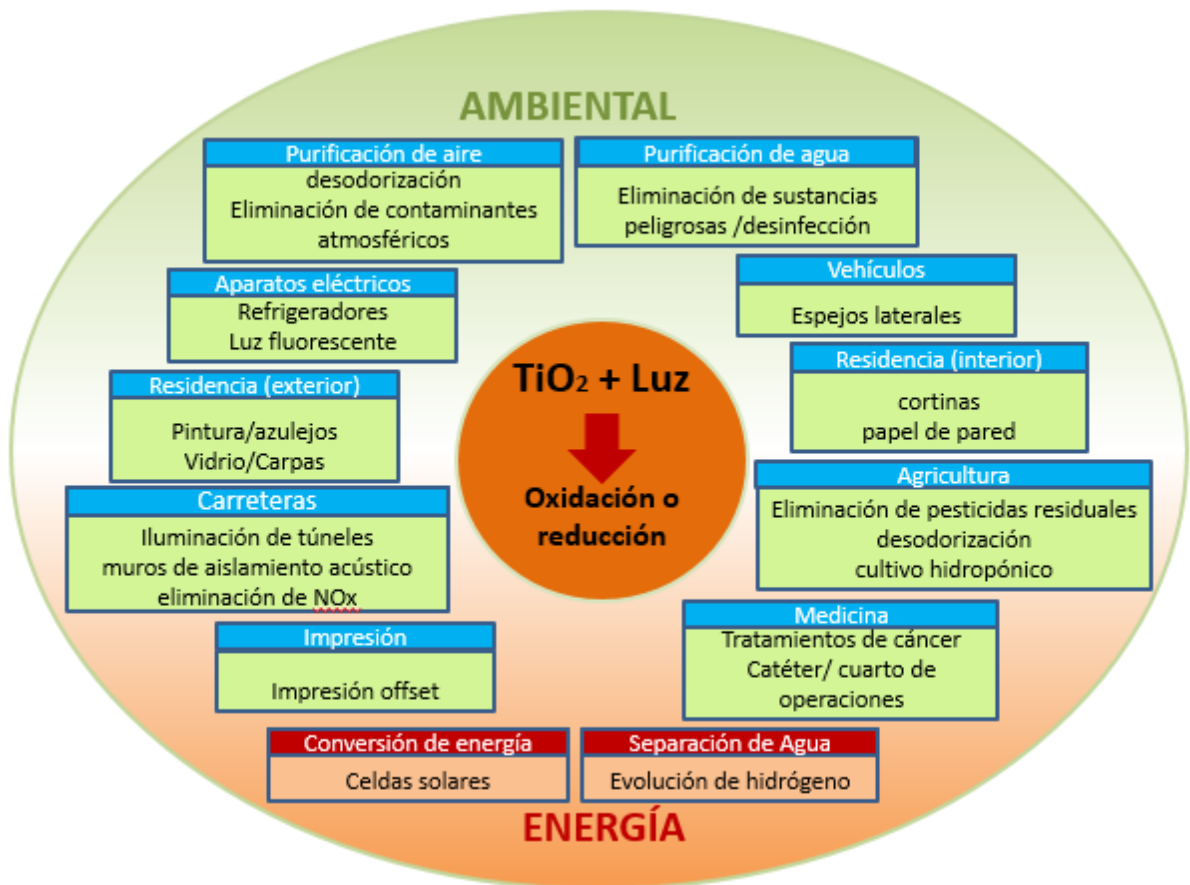
Para una mejor comprensión del fenómeno fotocatalítico es importante tener en cuenta el proceso de recombinación de los pares electrón-hueco en el fotocatalizador, que ocurre previo a reaccionar con las especies adsorbidas. Para el caso del TiO_2 se presenta de la siguiente forma. [21]



El desarrollo de la fotocatalisis se ha centrado en un amplio rango de áreas de investigación con aplicaciones de interés incluyendo especialmente los campos

relacionados con el aprovechamiento de la energía y el medio ambiente (figura 2).^[1] además de la remediación de agua, las propiedades fotocatalíticas de algunos materiales se han aprovechado para convertir energía solar en energía química para la oxidación o reducción de materiales que produzcan materias de interés incluido el hidrógeno^[22-24] y los hidrocarburos en la remoción de contaminantes y bacterias en las paredes de las superficies.^[1]

Figura 2. Aplicaciones del TiO_2 en fotocatalisis.^[2]

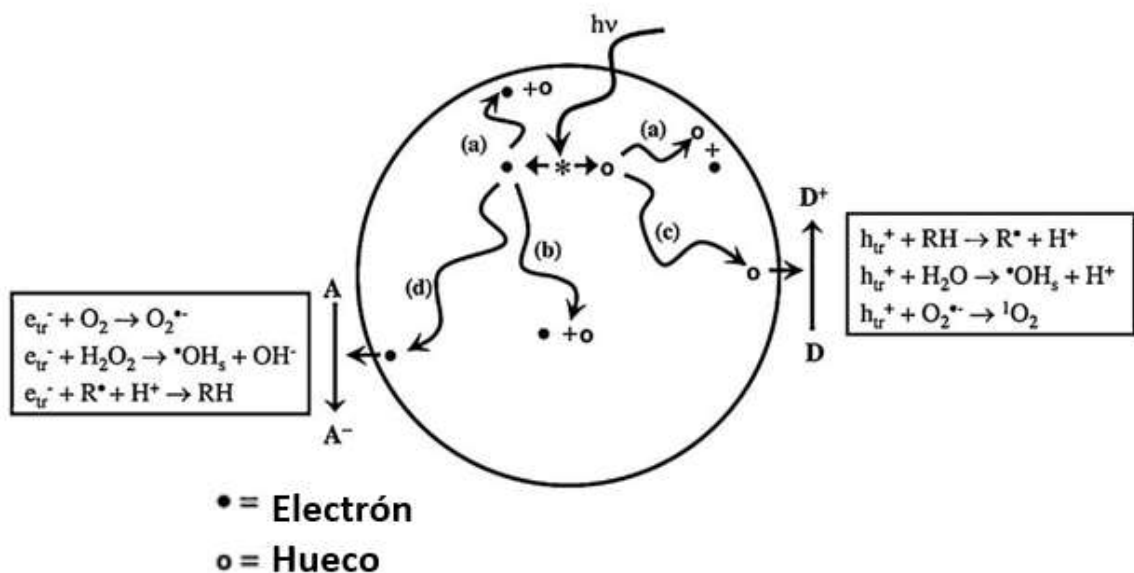


Entre muchos fotocatalizadores el TiO_2 ha sido el más ampliamente usado en diversas aplicaciones debido a su gran poder como oxidante en la descomposición

de contaminantes orgánicos, su estabilidad química, la superhidrofilicidad, larga durabilidad, no es tóxico, y tiene bajo costo.

Las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 son derivadas de la formación de los portadores de carga fotogenerados (pares electrón-hueco), la cual ocurre debido a la absorción de luz ultravioleta (UV) correspondiente al band gap (ver figura 1). Los huecos fotogenerados en la banda de valencia se difunden a las superficie del TiO_2 y reaccionan con las moléculas de agua adsorbidas, formando radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) (ver figura 3) [25]. Los huecos fotogenerados y los radicales hidroxilo oxidan las moléculas orgánicas cercanas a la superficie del TiO_2 mientras que los electrones en la banda de conducción participan en procesos de reducción los cuales reaccionan típicamente con oxígeno molecular en el aire para producir el anión radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$). [2]

Figura 3. Procesos que ocurren en las partículas de TiO_2 después de la excitación con UV. [25]



4.3 TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

4.3.1 **Difracción de rayos X (DRX).** Esta técnica se emplea en la caracterización de catalizadores para identificar las fases cristalinas presentes, algunos parámetros estructurales, y para obtener una estimación del tamaño de partícula.

Es de gran utilidad conocer estas fases, puesto que, dependiendo de la morfología de la muestra, puede facilitarse la adsorción de un adsorbato determinado o en el caso de la fotocatalisis hay fases que son más activas que otras para un mismo compuesto como ocurre con el TiO_2 .^[19]

4.3.2 **Microscopía electrónica de barrido (SEM).** La microscopía SEM es una técnica utilizada para determinar el tamaño y la forma de las partículas en el catalizador es decir su morfología. Los electrones empleados tienen una longitud de onda característica menor a 1 \AA , lo que permite un monitoreo cercano a nivel atómico. Esta técnica tiene su fundamento en los electrones emitidos retrodispersados desde el área irradiada por el probador electrónico. El contraste obtenido se debe principalmente a la diferencia en la eficiencia de la captura de electrones dependiente del ángulo de emisión y la superficie que libera electrones, así como del número atómico de los elementos.^[18]

4.3.3 **Análisis de adsorción según el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).** Los procesos de fisiorción ocurren en la superficie de un material sólido, el cual adsorbe o retiene moléculas de gas que entran en contacto con la superficie del mismo. El número de moléculas adsorbidas (n) es una función de la presión

(p), temperatura (T) y naturaleza del sistema, según se presenta en las ecuaciones 8 y 9.

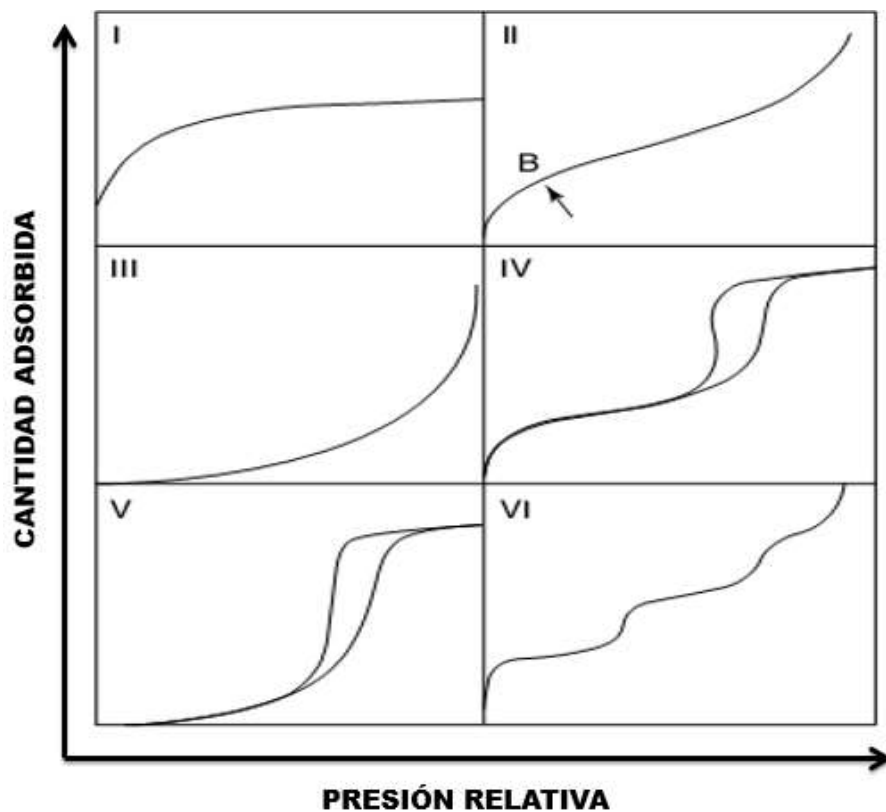
$$n = f(p, T, sistema) \quad (8)$$

$$n = f\left(\frac{p}{p^0}\right)_T \quad (9)$$

Donde p^0 es la presión de saturación de la especie adsorbtiva a la temperatura T . La isoterma de adsorción es presentada en forma gráfica como la curva de cantidad de gas adsorbido versus la presión de equilibrio o presión relativa.

Según sea la naturaleza del sistema catalizador-sustrato-medio se presentan diversos tipos de isotermas de cantidad de gas adsorbido en función de la presión relativa. Un esquema que presenta curvas isotermas típicas se presenta en la figura 4.

Figura 4. Curvas típicas isotermas para un sistema catalizador-sustrato. ^[18]



Un método bastante usual para la determinación experimental del área superficial de un catalizador, es el llamado Brunauer–Emmett–Teller (BET, por las iniciales de sus autores). Este método se basa en la construcción de gráficas isotermas según el modelo multicapa de adsorción. El desarrollo del modelo permite deducir la siguiente relación:

$$a_i p \theta_{i-1} = b_i \theta_i e^{\left(\frac{E_i}{RT}\right)} \quad (10)$$

Donde θ_{i-1} y θ_i representan las fracciones de superficie cubiertas por las capas $i - 1$ e i , respectivamente; a_i y b_i son constantes de adsorción y desorción para la capa i -ésima, respectivamente; R es la constante de Boltzmann; T es la temperatura; p es la presión y E_i es la energía de adsorción.

Finalmente asumiendo un valor de área ocupada por cada molécula adsorbida (σ) se obtiene la expresión el área superficial específica según el modelo BET:

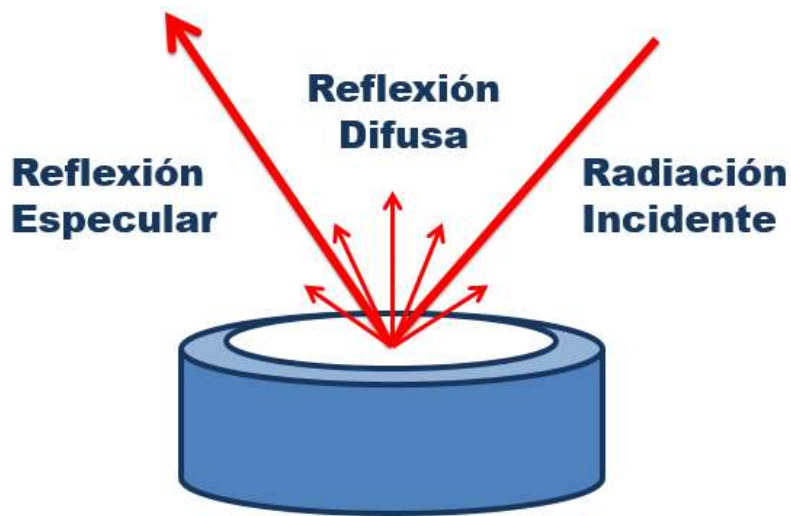
$$\alpha_{\text{BET}} = n_m L \sigma \quad (11)$$

Donde L es la constante de Avogadro.

Según las prácticas usuales para la construcción de isothermas, se tiene generalmente unas condiciones para el nitrógeno como agente adsorbtivo, dentro de las cuales una temperatura de 77 K permite obtener una isoterma adecuada para la determinación del área superficial de sólidos porosos (macroporos y mesoporos) y no-porosos. [26]

4.3.4 Determinación del Band-gap mediante Reflectancia Difusa La reflectancia difusa se basa en la proyección de un haz de luz sobre la muestra, donde esté es reflejado, dispersado o transmitido sobre el material (ver figura 5). La luz reflejada o dispersada de manera difusa (parte de la cual es adsorbida por la muestra) es recolectada y dirigida a un detector óptico.

Figura 5. Reflectancia difusa y especular de un haz de luz.



Solo la parte que es dispersada al interior de la muestra y regresa a la superficie es considerada como una reflexión difusa. Esta técnica permite analizar muestras de sólidos semiconductores y calcular la energía mínima requerida para que un electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción (band gap). Algunos de los factores relacionados con una alta calidad de los espectros obtenidos mediante esta técnica son:

- **Tamaño de partícula:** Reducir el tamaño de partícula en la muestra reduce las contribuciones de reflexión por parte de la superficie. Partículas más pequeñas mejoran la calidad del espectro obtenido. El tamaño de partícula recomendado es de 50 micrómetros o menos.
- **Índice de refracción:** Las contribuciones debido a la reflectancia especular pueden hacer que una muestra con un alto índice de refracción presente un espectro mucho más distorsionado. Este efecto puede ser reducido drásticamente mediante la dilución de la muestra.

- Homogeneidad: Las muestras preparadas para medidas por reflectancia difusa deben ser mezcladas uniformemente. Las muestras no homogéneas impiden la reproducibilidad y dificultan la cuantificación.

Incluso teniendo en cuenta todos estos factores los espectros de reflectancia difusa se verán diferentes de su equivalente en transmitancia por lo que es necesario realizar una conversión de Kubelka-Munk para compensar estas diferencias.

La ecuación de Kubelka-Munk:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (12)$$

Donde R es la reflectancia absoluta de una capa de muestra, k es el coeficiente de absorción molar y s es el coeficiente de dispersión. La ecuación de Kubelka-Munk crea una relación lineal para la intensidad espectral relativa a la concentración de la muestra (está asume un coeficiente de dispersión constante y una capa infinitamente delgada de muestra). En definitiva esta ecuación permite calcular una nueva función que esta directamente relacionada con la energía del band gap de la muestra^[27].

4.4 PEROVSKITAS

La mayoría de catalizadores usados en la industria química moderna están basados en óxidos metálicos mixtos. La preparación de óxidos mixtos hechos con propósitos específicos capaces de cumplir funciones complejas es uno de los principales temas de investigación en el campo de la catálisis heterogénea.

Lograr reacciones catalíticas complejas requiere de un catalizador polifuncional con propiedades superficiales y morfológicas adecuadas. [3]

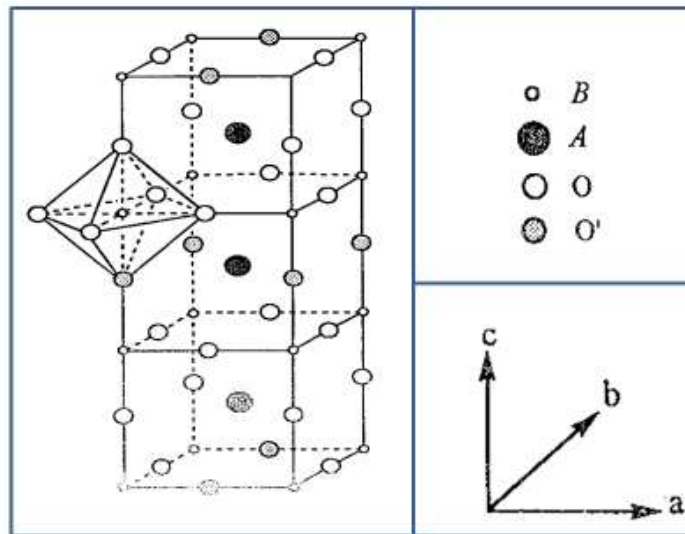
Los óxidos tipo perovskita tienen fórmula general ABO_3 (donde A es un catión más grande que B). A pesar de que los compuestos más numerosos e interesantes con estructura perovskita son los óxidos, algunos carburos, nitruros, haluros e hidruros también cristalizan en esta estructura.

Las diversas propiedades que exhiben estos compuestos se derivan del hecho de que cerca del 90% de los elementos metálicos naturales de la tabla periódica forman estructuras tipo óxido-perovskita muy estables, además de la posibilidad de sintetizar perovskitas con múltiples componentes por sustitución parcial de los iones en las posiciones A y B, dando como resultado compuestos con fórmula $A_{1-x}A'_xB_{1-x}B'_xO_3$. Estas características hacen que puedan ser usadas como catalizadores en una gran variedad de reacciones. [3]

En la estructura tipo perovskita, los iones B ocupan posiciones octaédricas y aparecen rodeados por 6 aniones oxígeno, por lo que, la celda unidad se forma a

partir de estos octaedros ($\text{BO}_{6/2}$) conectados por uniones B-O-B; el ion A se localiza en la cavidad que se genera como consecuencia del apilamiento de 8 octaedros como se muestra en la figura 6. La estructura ideal tipo perovskita es cúbica (grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (O_h)) y en ella el ion A tiene número de coordinación 12 mientras que el catión B tiene número de coordinación 6 y el anión O^{2-} tiene número de coordinación 8.

Figura 6. Estructura ideal de una perovskita con formula ABO_3 . Los sitios A se localizan en la cavidad generada por los octaedros ($\text{BO}_{6/2}$) formando un cubo. [3]



Para que un óxido mixto adopte una estructura tipo perovskita debe cumplir dos condiciones. La primera de ellas es el factor de tolerancia

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}[r_B + r_O]} \quad (13)$$

Donde r_A , r_B y r_O son los radios de los respectivos iones, para que predomine la estructura perovskita en un óxido debe cumplirse que los iones estén entre los límites $0.75 < r_A < 1$ y $r_B > 0,051\text{nm}$. Las estructuras aragonita prevalecen si $t > 1,0$ y si $t < 0,75$ predomina la estructura ilmenita. [5]

La segunda condición que debe cumplirse es la condición de neutralidad por lo que son posibles diversos estados de oxidación para cada uno de los iones siempre y cuando formen un compuesto neutro por ejemplo $A^{1+}B^{5+}O_3^{2-}$, $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$, $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$.

En función de la selección de la estequiometría de los cationes que ocupen los sitios A y B, las perovskitas pueden exhibir una gran variedad de propiedades que incluyen la superconductividad, la magnetorresistencia colosal (CMR), la ferroelectricidad, [28] la piezoelectricidad y la catálisis. [29]

Para que un compuesto con estructura tipo perovskita pueda tener un buen desempeño como catalizador deben tenerse en cuenta algunos criterios como:

- La selección de elementos para el sitio B, con el propósito de determinar la actividad catalítica.

- El control de números de oxidación y de vacancias, a través de la elección de los elementos del sitio A o mediante su sustitución parcial.
- Los efectos sinérgicos entre los elementos constituyentes, principalmente elementos de transición en el sitio B.
- El mejoramiento del área superficial por conformación de partículas finas ^[30] métodos suaves de síntesis ^[31] o por dispersión en soportes.
- La adición de otros componentes como metales nobles u óxidos de tierras raras.

Este último criterio ha sido de especial interés puesto que diversos estudios ^[3-6] se han centrado en la investigación de como el dopaje con lantánidos o tierras raras mejora las propiedades del catalizador frente a determinadas reacciones.

5 ANTECEDENTES

5.1 DOPAJE CON LANTÁNIDOS

Como se ha mencionado anteriormente el TiO_2 es el fotocatalizador más usado en la industria pero su gran limitación radica en que absorbe a longitudes de onda cercanas a los 380 nm correspondientes a la región UV, esto debido a su alto band-gap (3,2 eV) por lo cual se han buscado nuevas alternativas que permitan el uso de luz visible ($\lambda > 400$ nm).

Entre las principales estrategias empleadas, se encuentra el acoplamiento del óxido de titanio con semiconductores que poseen un band-gap más bajo como CdS, CdSe, BiVO_4 entre otros, la sensibilización con colorantes como la rodamina β o el azul de metileno, el dopaje con no metales (C, N, S, Cl, Br), iones metálicos (Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , V^{5+} , Mo^{5+}) y la deposición con metales nobles (Pt^0 , Ru^0 , Rh^0 , Pd^0) en la matriz del semiconductor.

El ion metálico dopante (usualmente en su estado de oxidación más alto) puede actuar como un mediador e incrementar la eficiencia fotocatalítica o actuar como un centro de recombinación de los pares electrón-hueco disminuyendo la actividad fotocatalítica. En general diversos autores ^[3-6] han comprobado que la actividad fotocatalítica de semiconductores modificados con tierras raras (especialmente a bajas concentraciones) es mayor a la de los semiconductores no modificados.

Los lantánidos están conformados por 15 elementos comenzando con número atómico 57 (lantano) hasta 71 (lutecio), el escandio y el itrio son químicamente

similares por lo que estos 17 elementos constituyen la serie de tierras raras. La configuración electrónica de la mayoría de lantánidos es $[\text{Xe}] 6s^2 4f^n$ ($n = 0-14$); aunque La, Sc, y Y son técnicamente elementos del bloque d. Otra de sus propiedades comunes es que tienden a exhibir un estado de oxidación 3+. La mayor diferencia entre los metales de transición y los lantánidos radica en la naturaleza de los orbitales 4f, estos están apantallados por las subcapas $5p^6 6s^2$ completamente llenas, lo que les proporciona unas propiedades espectroscópicas muy significativas. ^[32-33] Debido a este hecho los lantánidos han comenzado a ser utilizados en el campo de la fotocatalisis de semiconductores como dopantes.

5.2 APLICACIONES DEL DOPAJE DE TiO_2 CON LANTÁNIDOS

Entre las principales aplicaciones del dopaje con lantánidos resaltan la degradación de contaminantes orgánicos y colorantes, foto-ruptura de agua bajo condiciones de irradiación Uv y UV-vis. ^[4]

Uno de los primeros artículos en reportar el uso de iones metálicos de tierras raras en reacciones fotocatalíticas, fue presentado por el grupo de J. Yu ^[34] en 1998. Ellos reportaron la oxidación fotocatalítica de acetona en fase gaseosa con TiO_2 (Degussa P-25) dopado con La_2O_3 . Los resultados sugieren la formación de enlaces Ti-O-La que estabilizan la fase anatasa a temperaturas cercanas a 800°C mejorando la actividad fotocatalítica en comparación con el TiO_2 , debido a la recombinación entre los iones La^{3+} y Ti^{4+} favoreciendo una mayor separación de los pares electrón- hueco.

Por otra parte Li y colaboradores ^[35] reportan que el dopaje de TiO_2 con cerio (Ce) parece no afectar la fase anatasa, pero si favorece la actividad bajo luz visible

para la degradación de tolueno, decano, etanol y acetaldehído en fase gaseosa. Esto se atribuye a que el Ce-TiO₂ presenta mayor capacidad de adsorción que el TiO₂ además de una separación mayor de los pares electrón-hueco debido a la presencia de dos subniveles en el band-gap.

Ranjit y colaboradores [36] reportaron unos de los primeros estudios sobre la degradación fotocatalítica de moléculas orgánicas en fase acuosa con TiO₂ dopado con elementos de tierras raras como Eu³⁺, Pr³⁺ y Yb³⁺. Donde el dopaje con lantánidos inhibe la conversión de anatasa a rutilo, y presenta una mayor actividad en la degradación fotocatalítica de compuestos como *p*-nitrofenol, ácido *p*-clorofenoxi acético, anilina y ácido salicílico, entre otros.

El TiO₂ dopado con neodimio ha sido estudiado por varios grupos. [37-39] Principalmente en la purificación de compuestos orgánicos volátiles (VOC'S) para sistemas de aire acondicionado [37] mostrando mejor actividad en la degradación de compuestos como 2-clorofenol debido a la separación de los pares electrón-hueco.

5.3 TITANOCIRCONATO DE ESTRONCIO Y SUS DERIVADOS

La perovskita tipo SrTiO₃, tiene un band-gap de 3,22 eV, muy similar al del TiO₂ (3,2eV). De este tipo de compuestos se derivan los titanatos de estroncio los cuales han sido ampliamente estudiados principalmente por sus aplicaciones en el desarrollo de foto-electrodos para celdas solares, la obtención de hidrógeno molecular (H₂) mediante fotólisis del agua para la producción de H₂, y su actividad fotocatalítica en reacciones de foto-oxidación con luz visible. [8] Todas estas aplicaciones están orientadas a la búsqueda de fuentes alternativas de energía y remediación del medio ambiente. [8-9]

Existen numerosas aplicaciones para las que se han estudiado los derivados del SrTiO_3 en la fotocatalisis, dentro de las que se pueden citar la purificación de aguas, la degradación de colorantes, la producción de hidrógeno, entre otras. Con respecto a las aplicaciones orientadas a la degradación fotocatalítica de colorantes, se ha estudiado la degradación del colorante rojo 23 en solución acuosa bajo radiación UV con el sólido $\text{SrTiO}_3/\text{CeO}_2$ como fotocatalizador, obteniendo mejores rendimientos con este sólido que con el análogo puro SrTiO_3 .^[40] Otro trabajo en esta dirección ha estudiado la degradación de azul de metileno bajo radiación UV con el sólido $\text{Zr}:\text{SrTiO}_3$ sintetizado a partir de perovskita con la técnica sol-gel.^[41]

Jiawen Liu et. al.^[42] evaluaron la producción de hidrógeno a partir de soluciones de agua/metanol sobre nanotubos altamente ordenados de SrTiO_3 . Los sólidos fueron sintetizados por procesos de oxidación anódica, hidrotermales y de reducción fotocatalítica.

He Yuet et. al.^[43] estudiaron la producción fotocatalítica de hidrógeno sobre sólidos de SrTiO_3 co-dopados con Cr/N. Los sólidos fueron preparados por el método hidrotermal sol-gel.

Jian-Ping Zou et. al.^[44] sintetizaron y evaluaron la actividad fotocatalítica de dos sólidos fotocatalizadores: SrTiO_3 dopado con Zn y BaTiO_3 . La actividad fotocatalítica en la reducción de agua para formar H_2 fue realizada bajo radiación UV.

Duc-Nguyen Bui et al.^[45] sintetizaron y evaluaron la actividad fotocatalítica de nanopartículas de SrTiO_3 cargadas con Cu, en la reacción de producción de hidrógeno a partir de una solución acuosa de metanol. Los resultados muestran que el dopaje con Cu no afecta el band gap del SrTiO_3 pero si mejora la actividad

fotocatalítica para éstos sólidos en comparación con los titanatos análogos, presentando además, una mayor estabilidad que éstos últimos.

Hongwei Bai et. al. ^[46] estudiaron nanofibras heteroestructuradas de SrTiO₃/TiO₂, las cuales mostraron alta eficiencia en reacciones fotocatalíticas para producción de hidrógeno. Dichas fibras se evaluaron en la reacción de reducción de agua/metanol a H₂.

Wenjun Dong et. al. ^[47] sintetizaron y estudiaron el desempeño fotocatalítico de esferas porosas de SrTiO₃. Los sólidos fueron sintetizados mediante un método hidrotermal usando SrCl₂ y nanotubos de titanato como precursores. Las esferas obtenidas mostraron una alta actividad en la degradación de rodamina B ante radiación UV.

En la búsqueda de nuevos materiales, Delgado y colaboradores han desarrollado métodos de síntesis de titanocirconatos de calcio y estroncio con una estequiometría del tipo: A_{1-y}Ln_yZr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ (A = Ca, Sr y Ln = Eu, Sm, Dy, Ho). Estos materiales han sido dopados en la posición A para generar vacancias catiónicas que modifiquen las propiedades eléctricas del titanocirconato de Sr y de esta forma modificar su actividad fotocatalítica. ^[6]

En estudios realizados previamente en el laboratorio de fotocatalisis perteneciente al centro de investigación en catálisis (CICAT) de la Universidad Industrial de Santander se estudió la actividad fotocatalítica de algunos titanatos de estroncio (Sr_{0.94}Eu_{0.03}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃, Sr_{0.94}Sm_{0.03}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ y Sr_{0.94}Ho_{0.03}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃)^[17].

Los resultados observados para los titanocirconatos de estroncio dopados con tierras raras son prometedores, ya que muestran una actividad fotocatalítica significativa usando radiación visible. La evaluación de estos catalizadores mostró una mayor actividad en el espectro visible respecto al fotocatalizador de referencia TiO_2 , destacándose la del sólido dopado con Sm. Adicionalmente, el sólido dopado con Ho presentó una mayor actividad con radiación UV, superior incluso a la del TiO_2 ^[17].

La investigación aquí consignada busca continuar el trabajo realizado anteriormente ^[17], enfocada principalmente a la evaluación fotocatalítica de la familia de titanocirconatos de estroncio dopados con Ho ($\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ho}_x\text{ZrTi}_{0.9}\text{O}_3$, con $x = 1\%, 3\%, 6\%, 9\%$) como parte de un proyecto de investigación entre los Profesores Fernando Martínez y Pilar Delgado.

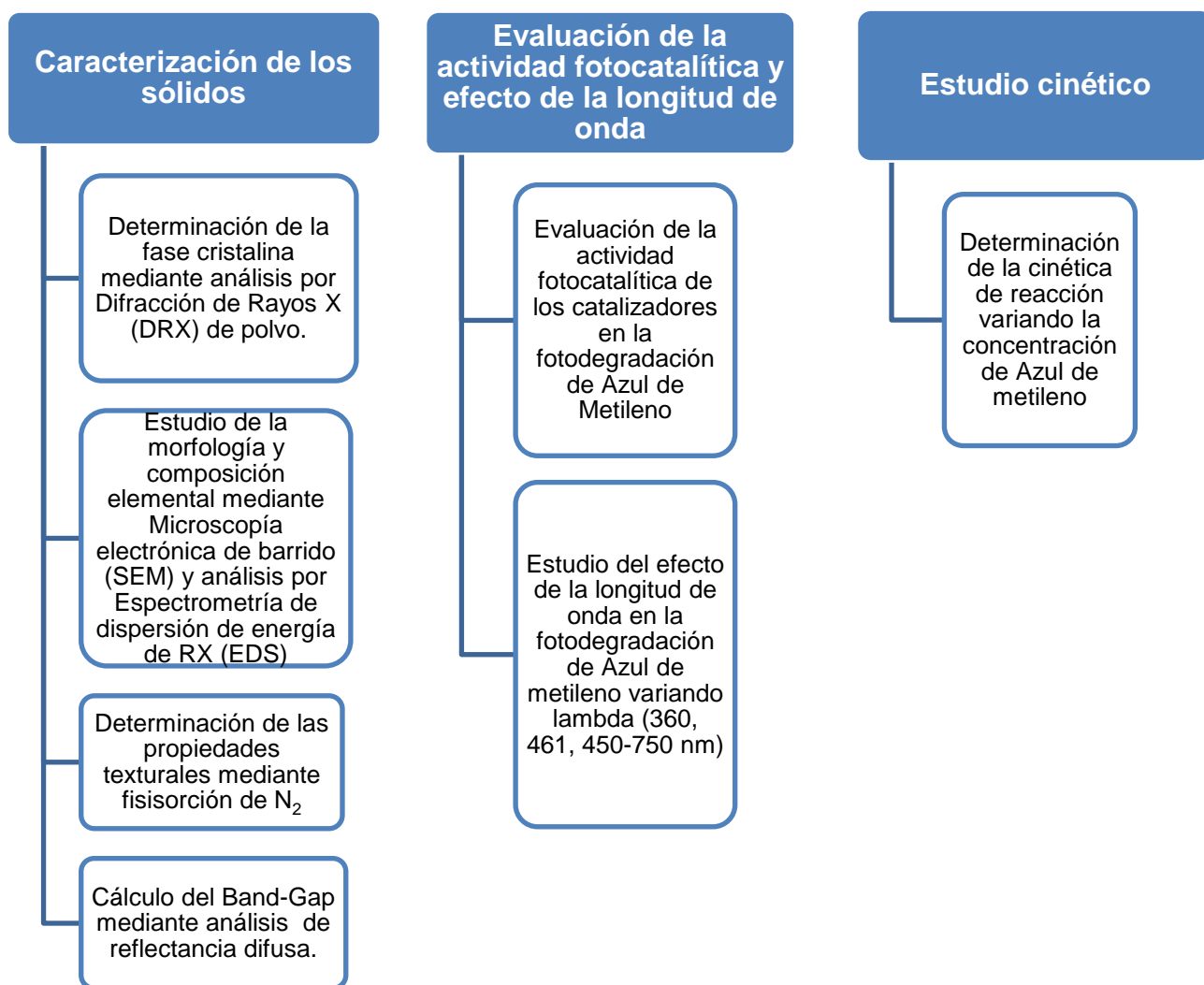
6 HIPÓTESIS

Los sólidos $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ho}_x\text{ZrTi}_{0.9}\text{O}_3$ con $x= 1\%, 3\%, 6\%, 9\%$ tienen gran potencial como fotocatalizadores, dado que la modificación del titanocirconato de estroncio con Ho puede modificar la brecha energética hacia el visible, y es posible evaluar su actividad fotocatalítica con radiación visible.

7 PARTE EXPERIMENTAL

La metodología empleada se resume en el siguiente diagrama:

Figura 7. Metodología General de la Investigación.



7.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS:

7.1.1 Determinación de las propiedades texturales mediante fisorción de N₂. La determinación de las propiedades texturales como el área superficial, el diámetro y volumen de poro, se realizó a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂, empleando un equipo 3-FLEX micromeritics. Los sólidos fueron desgasificados previamente en atmosfera inerte de Nitrógeno a 300°C durante doce horas. Posteriormente se calcularon las isothermas de adsorción-desorción de N₂ variando la temperatura de 77 °K.

7.1.2 Determinación de la fase cristalina mediante Difracción de Rayos X. Para caracterizar las fases cristalinas de los sólidos, se empleó un espectrómetro de difracción de rayos X marca BRUKER D8 Advance con geometría Da Vinci, bajo las siguientes condiciones: radiación de Cu K α ($\lambda=1,5406$ Å), voltaje de 40 kV, amperaje de 30 mA, rango de medición desde 10-140 ° (2 θ), intervalo de muestreo 0,01526 ° (2 θ), rendijas de divergencia: 0,6 mm, Soller primario: 2,5 °, filtro de níquel, detector Lineal (LynxEye), barrido a pasos, tiempo de muestreo: 0,4 segundos. A partir de los difractogramas correspondientes fue posible la identificación cualitativa de las fases cristalinas mediante la base de datos Search match.

7.1.3 Estudio de la morfología y composición elemental de los sólidos mediante microscopía electrónica de barrido y análisis por espectrometría de dispersión de energía de RX. Para el análisis morfológico y la determinación del tamaño de grano de los materiales sintetizados, se utilizó un microscopio electrónico QUANTA 650 FEG; las muestras fueron preparadas mediante la impregnación sobre un porta muestra, recubriéndolas con grafito con el fin de

mejorar su conductividad eléctrica, y así evitar su carga durante el estudio. Los parámetros operativos del equipo fueron: voltaje 10 a 20 kV, presión de vacío 6×10^{-4} - 4000 Pa, modo de análisis electrones secundarios (SE) y/o electrones retrodispersados (BSE), provisto de un detector: EDS.

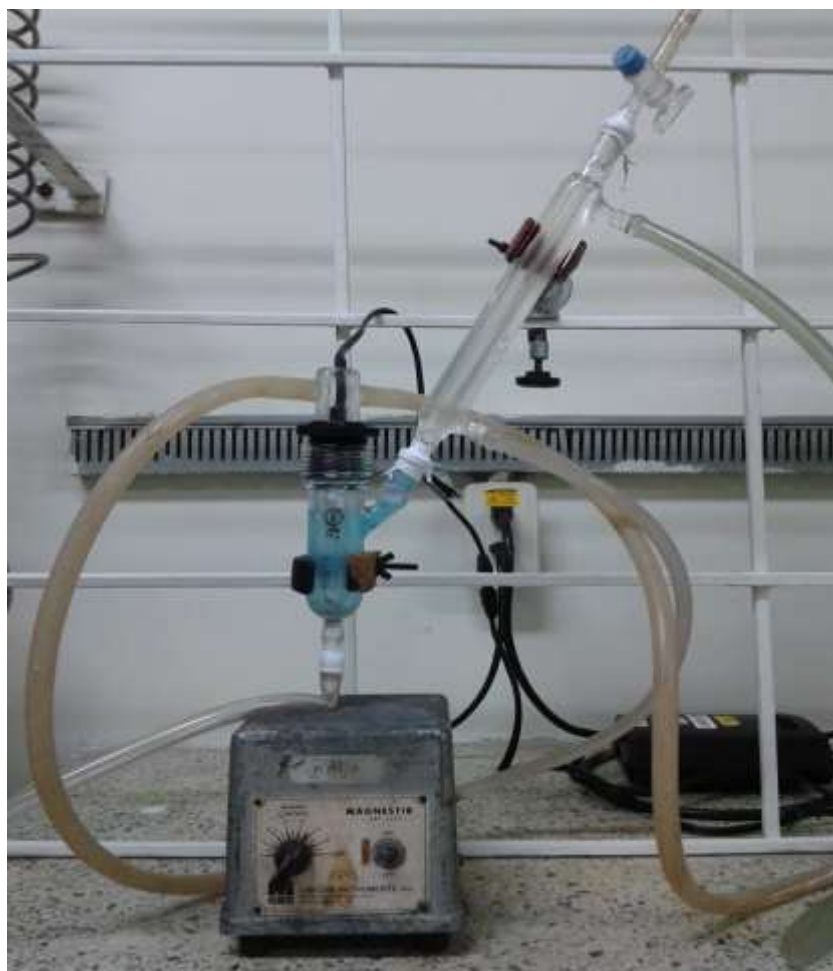
7.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA). Con el fin de descartar la presencia de especies adsorbidas en la superficie de los catalizadores, se realizó un análisis termogravimétrico empleando un equipo Instrument Discovery TGA, con un intervalo de $\pm 0,001$ mg. Se utilizó una cantidad de muestra específica (en un intervalo de 10 a 20 mg) bajo las siguientes condiciones: Rampa de temperatura de 10 °C/min 700 °C, y un flujo de N₂ de 50 mL/min. Los sólidos analizados fueron SHZT-3 y SHZT-4.

7.1.5 Determinación del Band Gap mediante reflectancia difusa UV-vis. Para determinar el Band Gap de los diferentes sólidos se realizó un análisis por reflectancia difusa utilizando un espectrofotómetro UV AVANTES. Las medidas de reflectancia se realizaron en el rango de 300-900 nm con un total de 1817 conteos. Tomando los valores de longitud de onda y reflectancia obtenidos se construyó la función de Kubelka-Munk con la cual se determinó el Band Gap experimental de los diferentes sólidos.

7.1.6 Evaluación de la actividad fotocatalítica y efecto de la longitud de onda en la degradación de azul de metileno: Materiales y reactivos. El dióxido de titanio utilizado durante este trabajo fue TiO₂ Degussa P-25. Se utilizó también azul de metileno grado analítico obtenido de Merck, y agua desionizada tipo 1. Los sólidos evaluados fueron preparados y suministrados por la Dra. Delgado de la Universidad la Salle de Colombia. Los sólidos Sr_(1-x)Ho_xZrTi_{0.9}O₃ con x = 1%, 3%, 6%, 9% se denominarán respectivamente SZT, SHZT-1, SHZT-2, SHZT-3 y SHZT-4 de acuerdo al porcentaje de holmio.

Empleando un micro-fotoreactor AceGlass de 10 mL, acoplado a un baño termostado a 19°C, se adicionó una solución de azul de metileno 5 ppm ($1,563 \times 10^{-5}$ M) a pH neutro, con 20 mg de catalizador, la mezcla de reacción se dejó en agitación a 500 rpm durante 30 min con un flujo constante de oxígeno para garantizar la saturación de O₂ en la solución. Posteriormente se inició la irradiación de la solución utilizando una lámpara UV pen-Ray 11SC con línea máxima de emisión a 360 nm, durante un periodo de 90 min. La reacción fue monitoreada a intervalos de 15 min, mediante espectroscopia de UV-vis, para ello se tomaron alícuotas de 400 µL con jeringas de 5 mL adaptadas con filtro de 0,45 µm marca Agilent y se midieron los valores de absorbancia en un espectrofotómetro SHIMADZU utilizando una cubeta de 700µL de 1 cm de paso.

Imagen 1. Montaje para la fotodegradación de azul de metileno.



Para el estudio del efecto de la longitud de onda se realizó la reacción bajo las mismas condiciones descritas anteriormente, pero, variando la fuente de irradiación por una lámpara de argón pen-Ray-90-0017-01 con líneas de emisión entre 416 a 811 nm y una lámpara de arreglo de LEDs con un pico de emisión a 461 nm. (Los espectros de estas lámparas se muestran en el Anexo A.

Como blanco de reacción se realizaron las siguientes pruebas:

- Todas las condiciones de reacción descritas anteriormente sin la presencia de catalizador.
- Todas las condiciones descritas anteriormente sin irradiación.

8 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

8.1 PROPIEDADES TEXTURALES

Las propiedades texturales como el área superficial, tamaño y volumen de poro de los catalizadores se determinaron mediante la fisisorción de N_2 . En las figuras 8-12 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los sólidos SZT, SHZT-1, SHZT-2, SHZT-3, SHZT-4. Para todos los catalizadores se observan isotermas tipo IV^a, las cuales corresponden a sólidos mesoporosos de los cuales se espera baja porosidad debido al poco incremento de volumen a bajas presiones relativas. La curva de histéresis corresponde a una H₃ que indica la posibilidad de encontrar poros en forma de hendidura o rendijas de acuerdo con Leofanti y colaboradores^[48].

Figura 8. Isoterma adsorción-desorción con N_2 (SZT).

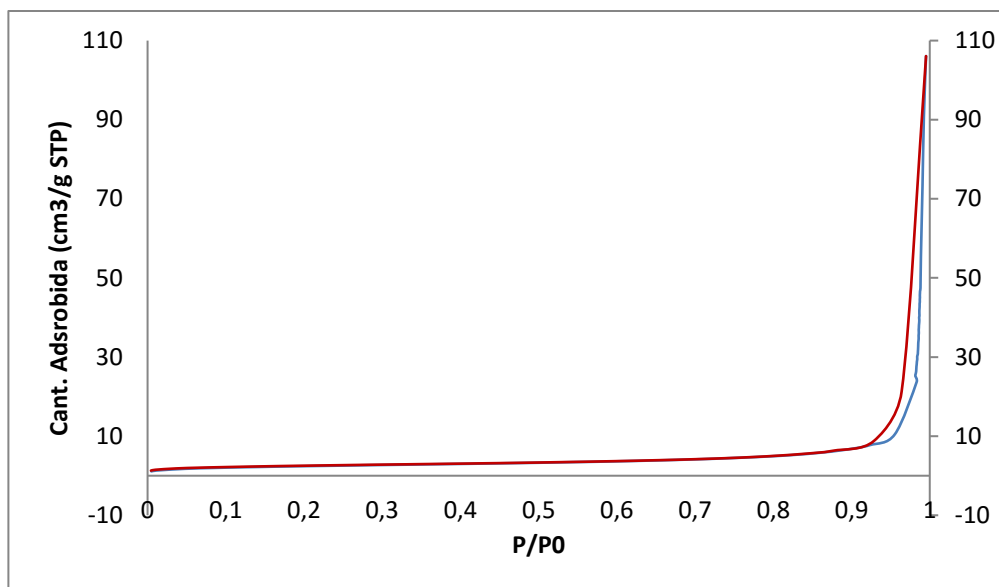


Figura 9. Isoterma adsorción-desorción con N_2 (SHZT-1).

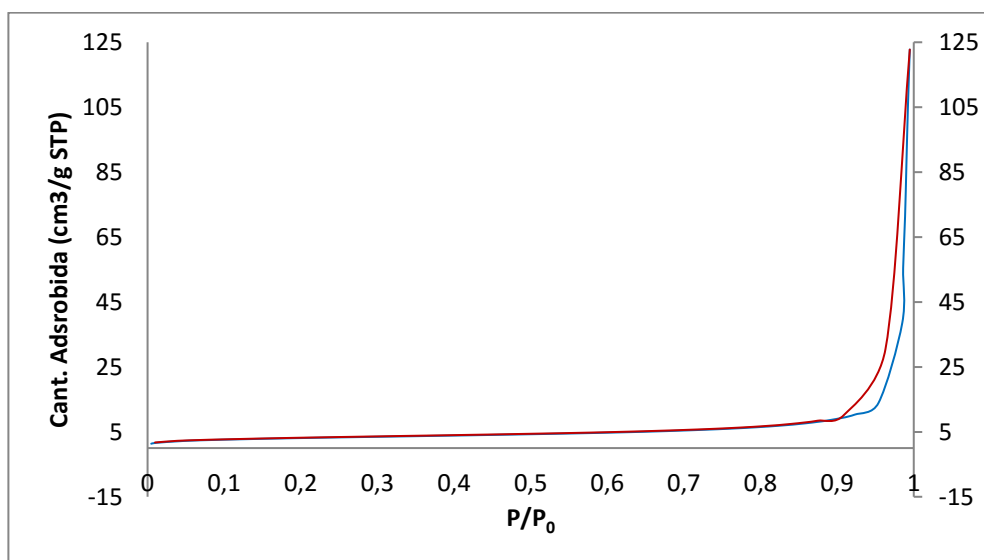


Figura 10. *Isoterma adsorción-desorción con N₂ (SHZT-2).*

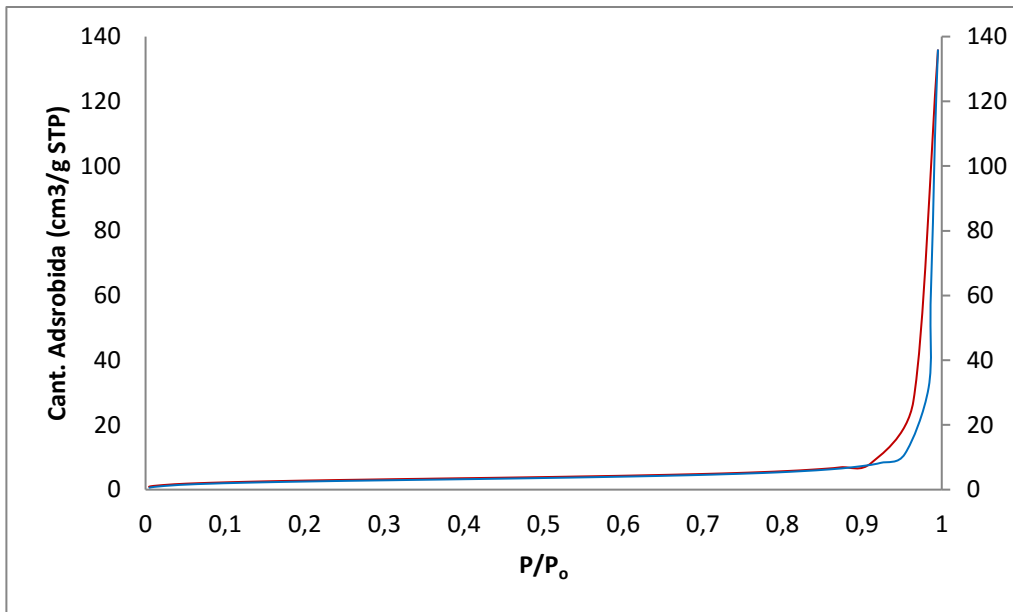


Figura 11. *Isoterma adsorción-desorción con N₂ (SHZT-3).*

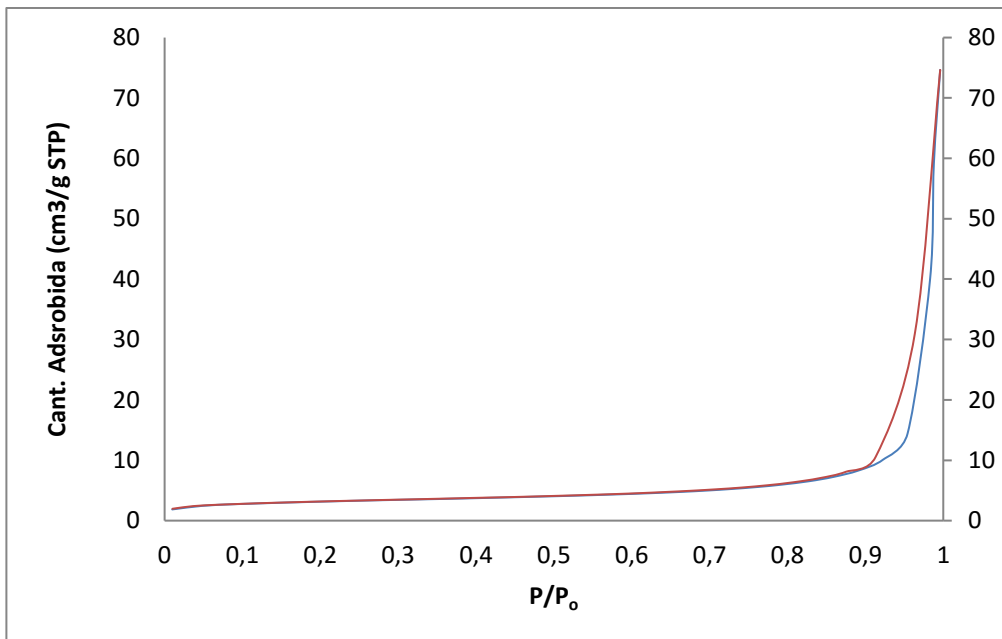
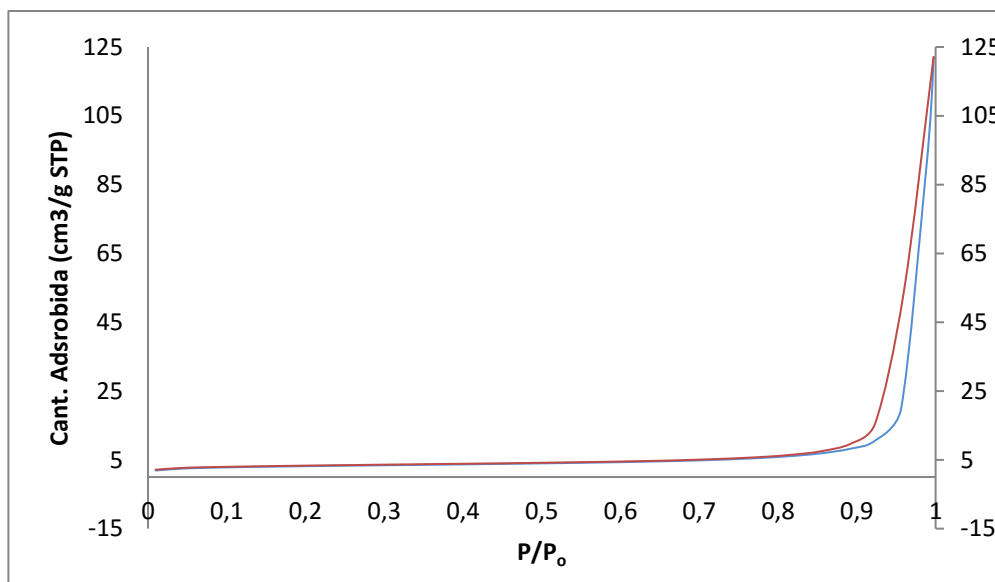
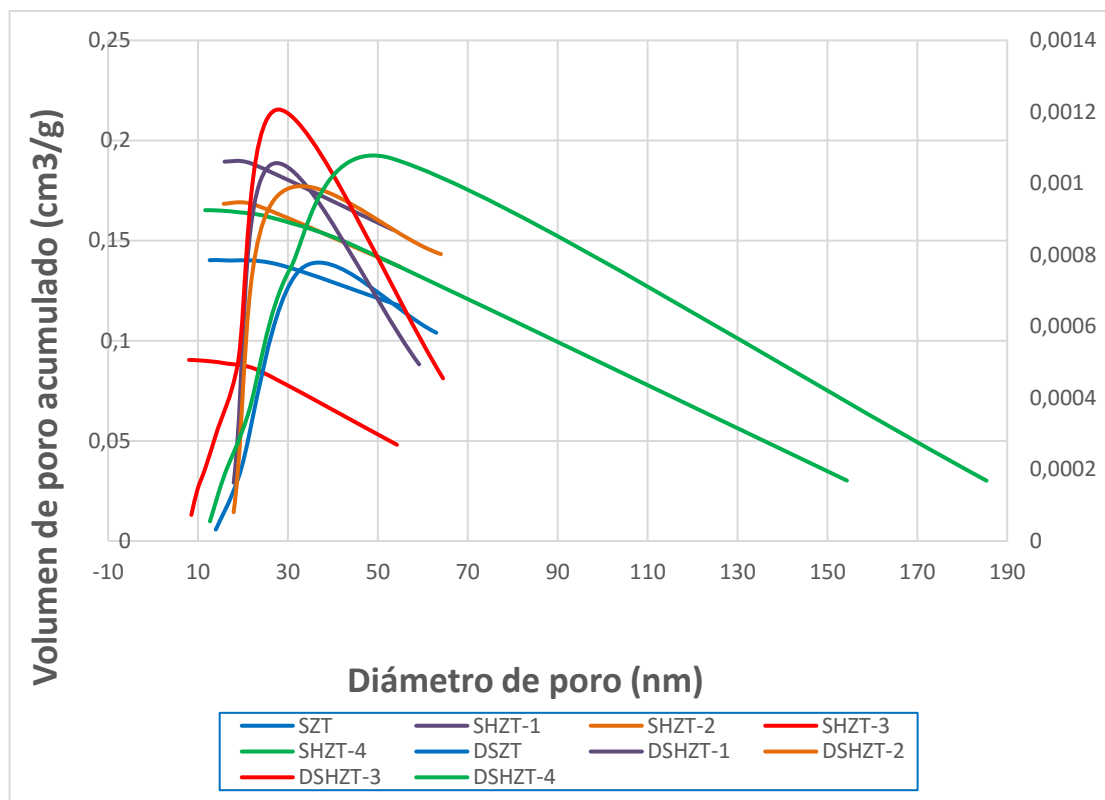


Figura 12. *Isoterma adsorción-desorción con N₂ (SHZT-4).*



El diámetro y el volumen de poro se determinaron empleando el método BJH. En la figura 15 se muestra la distribución de tamaño de poro para cada catalizador, se puede observar que el diámetro de poro corresponde a materiales mesoporosos, puesto que, los sólidos presentan una distribución del diámetro de poro entre 10 y 50 nm. La derivada del volumen de poro respecto al diámetro de poro (figura 13 eje de la derecha) se ajusta al modelo descrito para poros de pared recta, es decir, poros en forma de rendija.^[48]

Figura 13. Distribución del tamaño de poro calculada por el método BJH.



En la tabla 1 se muestran el área superficial, el diámetro de poro y el volumen de poro obtenidos de las isothermas de adsorción-desorción. El área superficial se calculó empleando el método BET, el cual establece una proporcionalidad entre el área del sólido y el volumen de N_2 adsorbido para la formación de la monocapa que recubre la superficie. Además de esto se muestra el parámetro de correlación C el cual indica la fuerza de interacción entre el adsorbato y el adsorbente, así entre mayor sea el valor de C más fuerte es dicha interacción. Otro aspecto que se puede evidenciar es el aumento del área superficial en los catalizadores funcionalizados con holmio (SHZT) con respecto al catalizador sin Ho SZT, además, se puede ver una tendencia en la disminución del diámetro de poro a medida que aumenta el porcentaje de holmio en la muestra.

Tabla 1. Resultados del análisis superficial de los sólidos por el método BET.

SÓLIDOS	Área superficial BET (m ² /g)	Diámetro de Poro (nm)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Parámetro de correlación C
SZT	8,5367 ± 0,0953	53,93	0,14	153,13
SHZT-1	11,0363 ± 0,1065	48,07	0,18	113,53
SHZT-2	9,4517 ± 0,0995	41,36	0,16	43,87
SHZT-3	11,2344 ± 0,0510	37,65	0,09	222,77
SHZT-4	11,3676 ± 0,0577	38,34	0,16	229,35

8.2 MORFOLOGÍA Y COMPOSICIÓN ELEMENTAL

La morfología de los catalizadores SZT, SHZT-2, SHZT-3, SHZT-4 se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En las figuras 14-17 se muestran las micrografías ampliadas a 1000 y 5000x en orden de magnitud. Como se muestra en las micrografías de los diferentes sólidos estos exhiben un comportamiento poco homogéneo con partículas de diferentes tamaños y una morfología correspondiente a un material no poroso; a pesar de esto a medida que

aumenta el porcentaje de holmio en el catalizador se observa un ordenamiento más uniforme con tamaños de partícula menos dispares.

Figura 14. Micrografías SEM sólido SZT. Resolución (a) 100 μm (b) 20 μm .

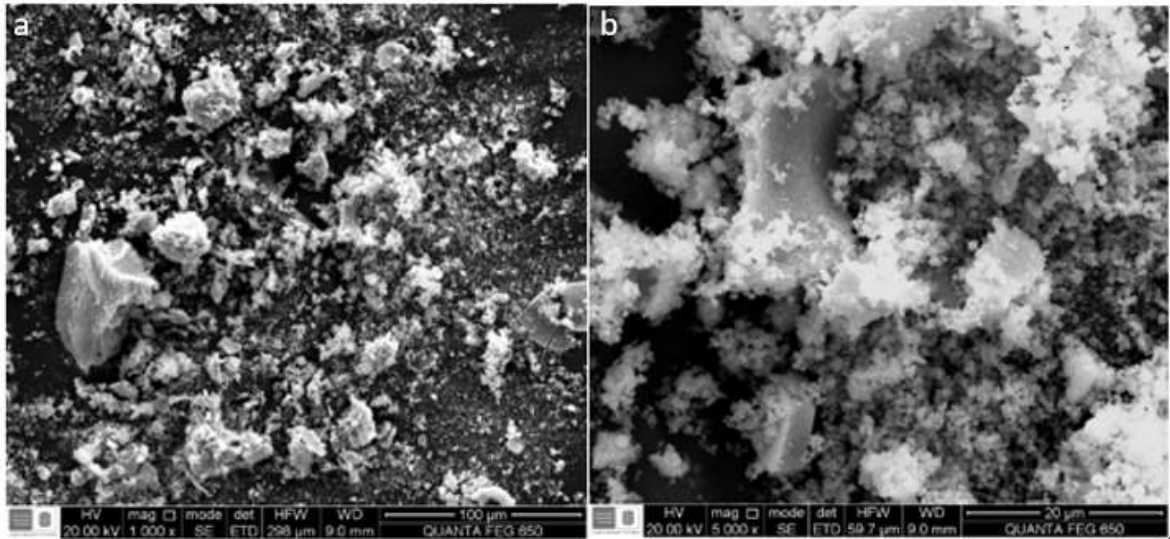


Figura 15. Micrografías SEM sólido SHZT-2. Resolución (a) 50 μm (b) 20 μm .

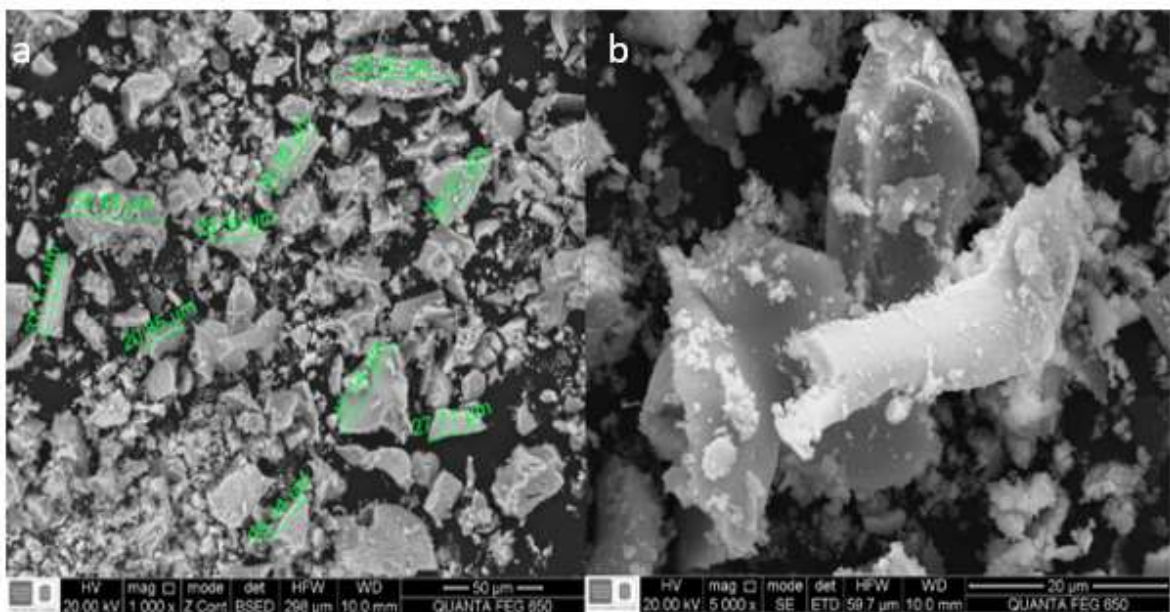


Figura 16. Micrografías SEM sólido SHZT-3. Resolución (a) 50 μm (b) 20 μm .

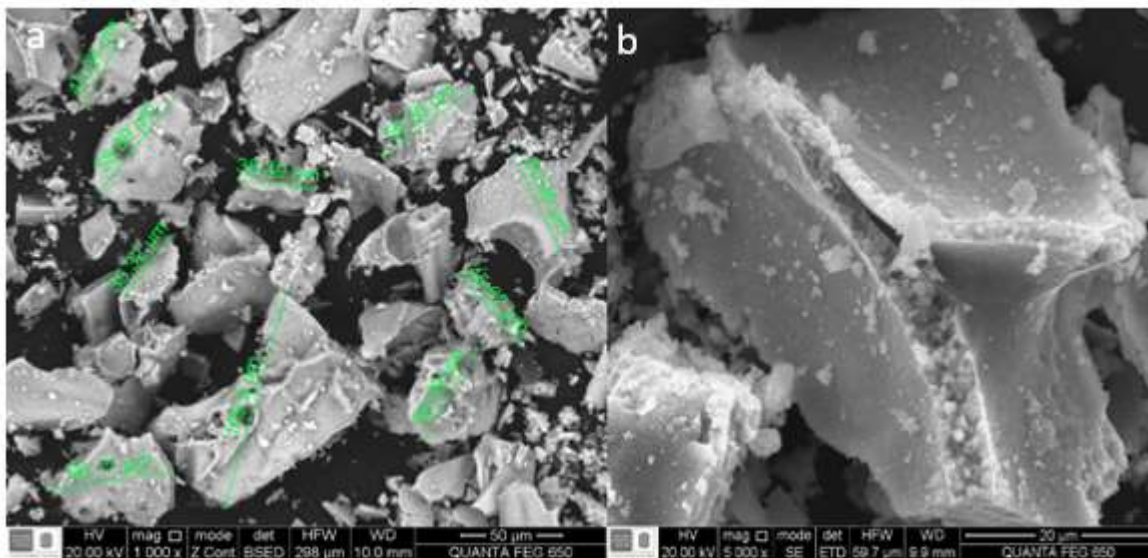
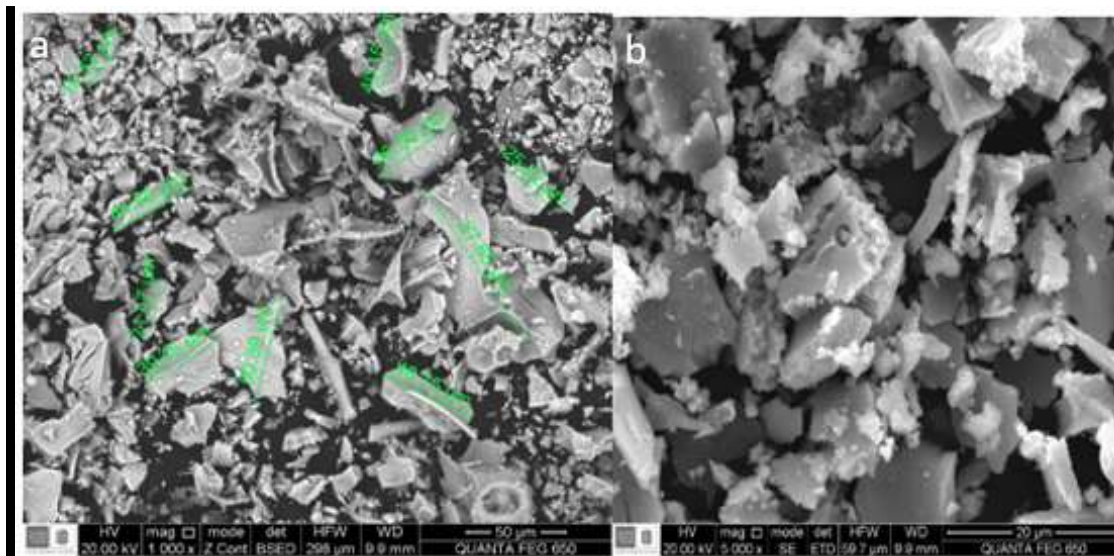


Figura 17. Micrografías SEM sólido SHZT-4. Resolución (a) 50 μm (b) 20 μm .



Los sólidos preparados presentan la siguiente fórmula molecular: $Sr_{(1-x)}Ho_xZrTi_{0.9}O_3$ con $x = 1\%, 3\%, 6\%, 9\%$. Para confirmar su composición elemental se realizó un microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDS). En la tabla 2 se muestra el porcentaje de cada elemento para los diferentes catalizadores. Como se puede observar en las figuras 18-21 todos los sólidos tienen la composición elemental esperada y el contenido de holmio aumenta de acuerdo con los valores reportados por Delgado y colaboradores^[5].

Tabla 2. Resultados obtenidos por análisis EDS de los sólidos caracterizados.

ELEMENTOS	SÓLIDOS			
	SZT	SHZT-2	SHZT-3	SHZT-4
O	31,26	21,24	13,30	17,65
Sr	43,76	47,08	46,45	43,26
Zr	4,23	4,62	2,36	4,03
Cl	0,45	0,17	1,53	0,62
Ti	20,28	23,11	28,29	24,91
Ho	0,00	3,74	7,04	9,15

Figura 18. Micrografía SEM y espectro EDS sólido SZT.

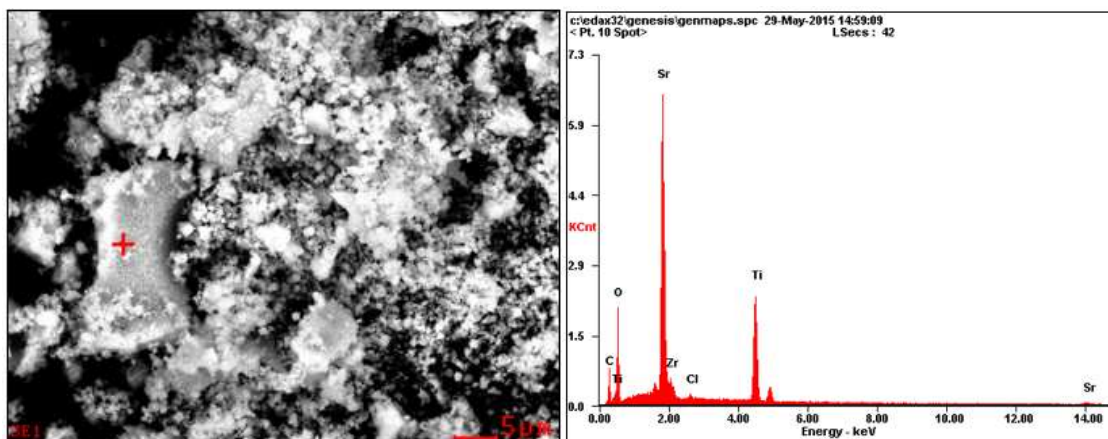


Figura 19. Micrografía SEM y espectro EDS sólido SHZT-2.

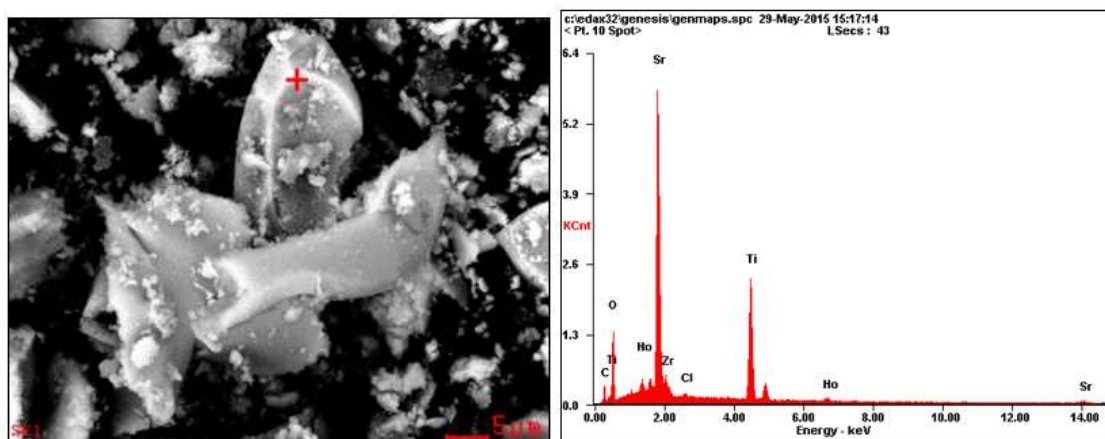


Figura 20. Micrografía SEM y espectro EDS sólido SHZT-3.

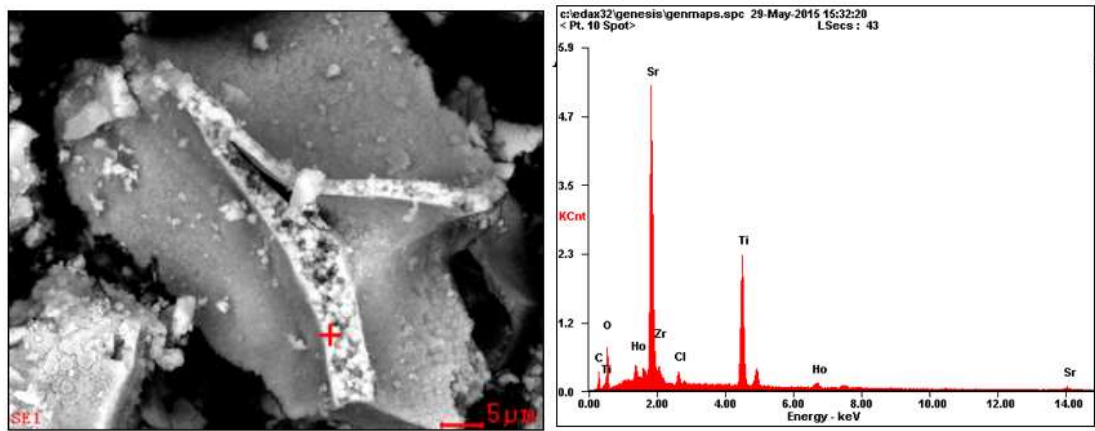
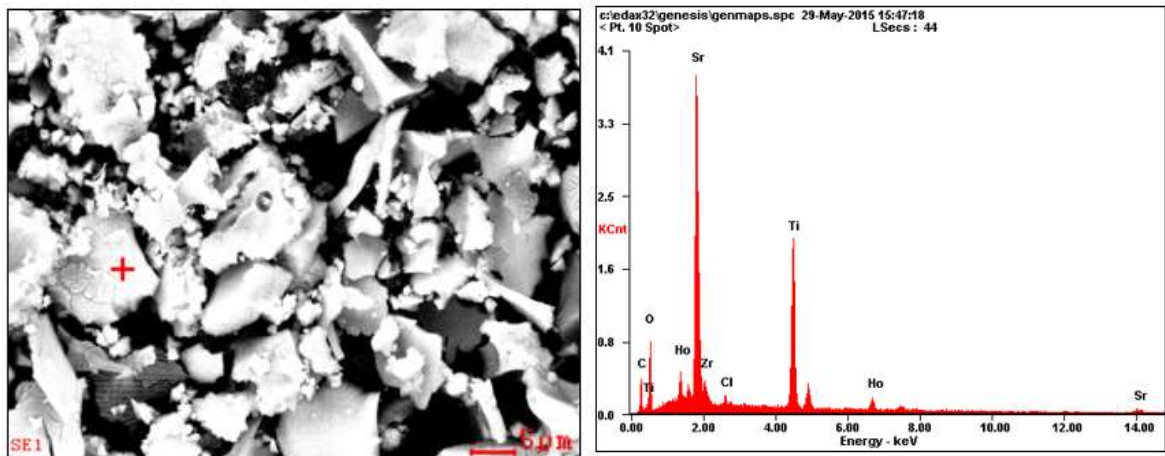


Figura 21. Micrografía SEM y espectro EDS X sólido SHZT-4.



8.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Con el fin de descartar la presencia de especies adsorbidas en la superficie del catalizador y confirmar su estabilidad térmica se realizó un análisis termogravimétrico para los sólidos SHZT-3 y SHZT-4 los cuales contienen holmio al 6 y 9% respectivamente. Como se muestra en los termogramas de las figuras 22 y 23 hay una pérdida en masa del 0,5% entre 50 y 200 °C atribuida a la deshidratación de los sólidos, por otra parte entre 250 y 550°C se observa una pérdida en masa de 0,7% que corresponde a la descarboxilación (CO₂ y carbonatos adsorbidos) de los sólidos. En las figuras 24 y 25 se muestra el análisis térmico de los precursores SrTi_{1-x}Zr_xO₃ preparados por Delgado y colaboradores^[5] por el método del peroxo oxalato y el método del citrato, como se puede observar la tendencia con respecto a la pérdida en masa es muy similar y ocurre a las mismas temperaturas lo que corroborará los resultados obtenidos en los termogramas para SHZT-3 y SHZT-4. De acuerdo con estos resultados se descartan la presencia de especies adsorbidas que puedan afectar la actividad fotocatalítica o la adsorción del análogo sobre la superficie de los catalizadores, además de esto la pérdida en masa total fue de aproximadamente el 1,2%, lo que evidencia la alta estabilidad térmica de los sólidos a temperaturas por debajo de la temperatura de preparación 850°C^[5].

Figura 22. Termograma para el sólido SHZT-3.

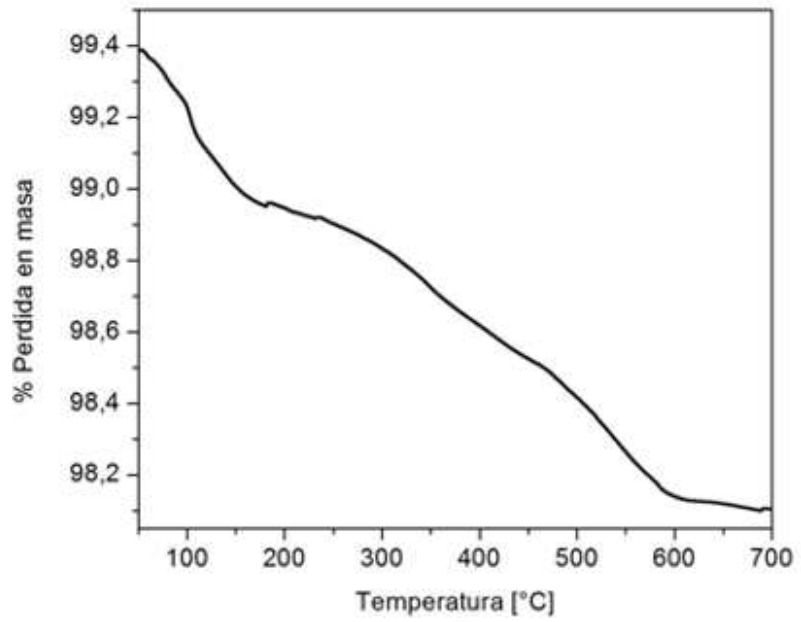


Figura 23. Termograma para el sólido SHZT-4.

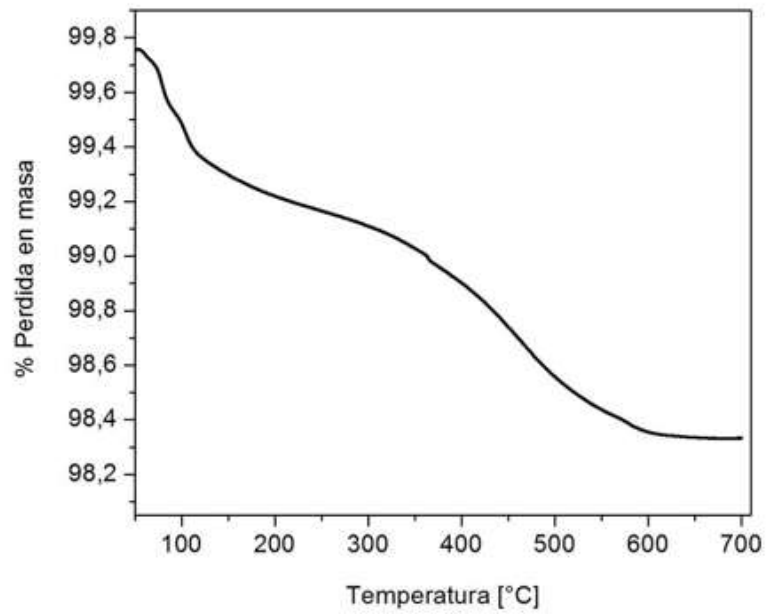


Figura 24. Análisis térmico para los sistemas: $\text{SrTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (POSZT) por el método del peroxo oxalato^[5].

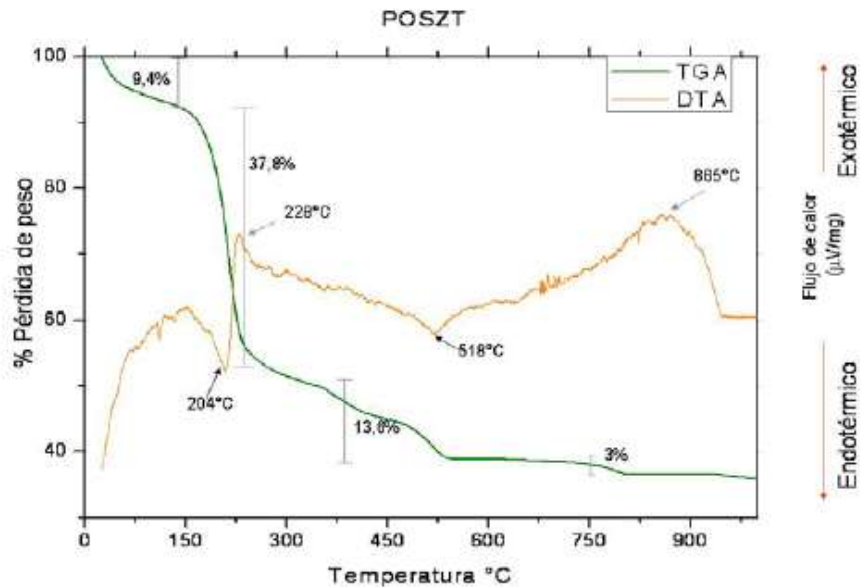
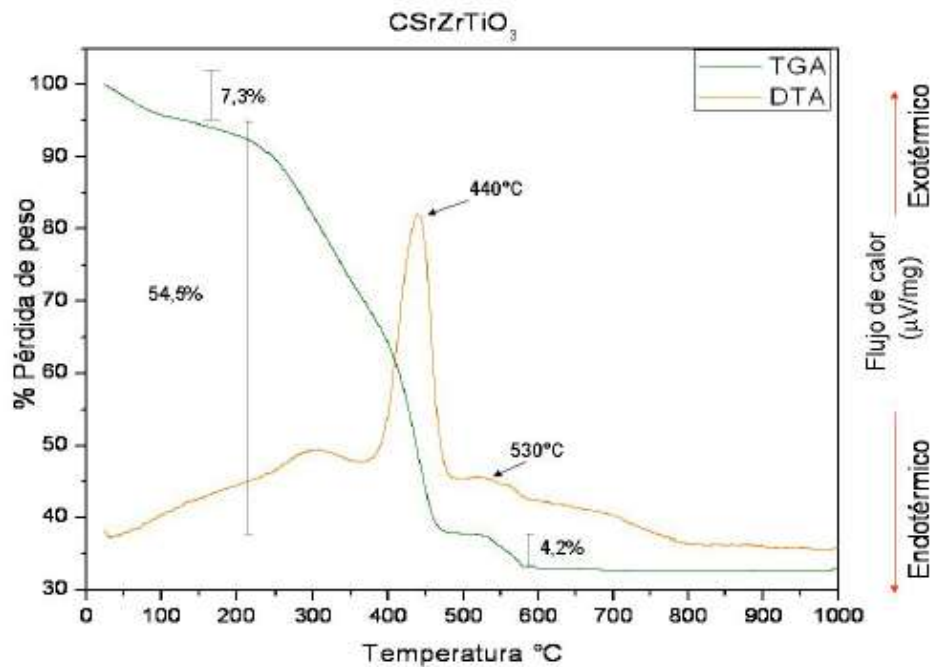


Figura 25. Análisis realizado con el precursor CSZT, sintetizado por el método del citrato^[5].



8.4 COMPROBACIÓN DE LA FASE CRISTALINA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La fase cristalina de los catalizadores SZT, SHZT-1, SHZT-2, SHZT-3, SHZT-4, se identificó mediante difracción de rayos X como se muestra en las figuras 26-30. Se realizó el análisis cualitativo de los diferentes sólidos utilizando la base de datos Search Match con la cual se identificaron las fases presentes en todos los catalizadores, Tausonita correspondiente a la fase activa característica del SrTiO₃ [PDF-0074-1296]; TiO₂ en fase Anatasa y Óxido de circonio (ZrO₂). En los sólidos dopados con holmio (figura 27-30) se puede observar la fase correspondiente al óxido de holmio [PDF-0083-1329].

En la figura 31. Se muestran los difractogramas de todos los sólidos, se puede observar que en 20 (valores de 2-Theta) hay un leve aumento en la intensidad de este pico correspondiente a la fase del óxido de holmio, lo cual corresponde con lo esperado según el porcentaje de dopante en la perovskita.

Figura 26. Perfil de difracción del SZT.

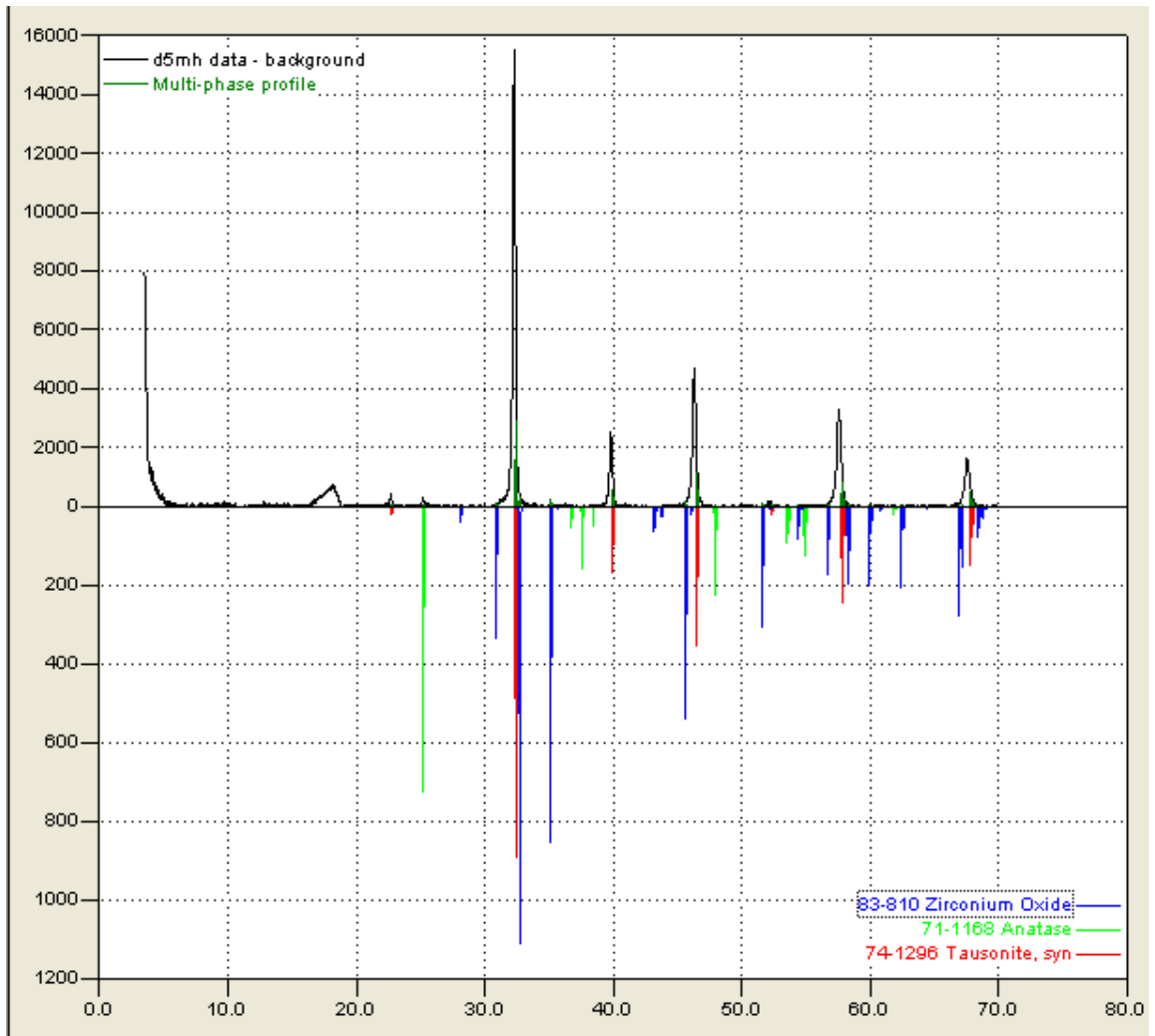


Figura 27. Perfil de difracción del SHZT-1.

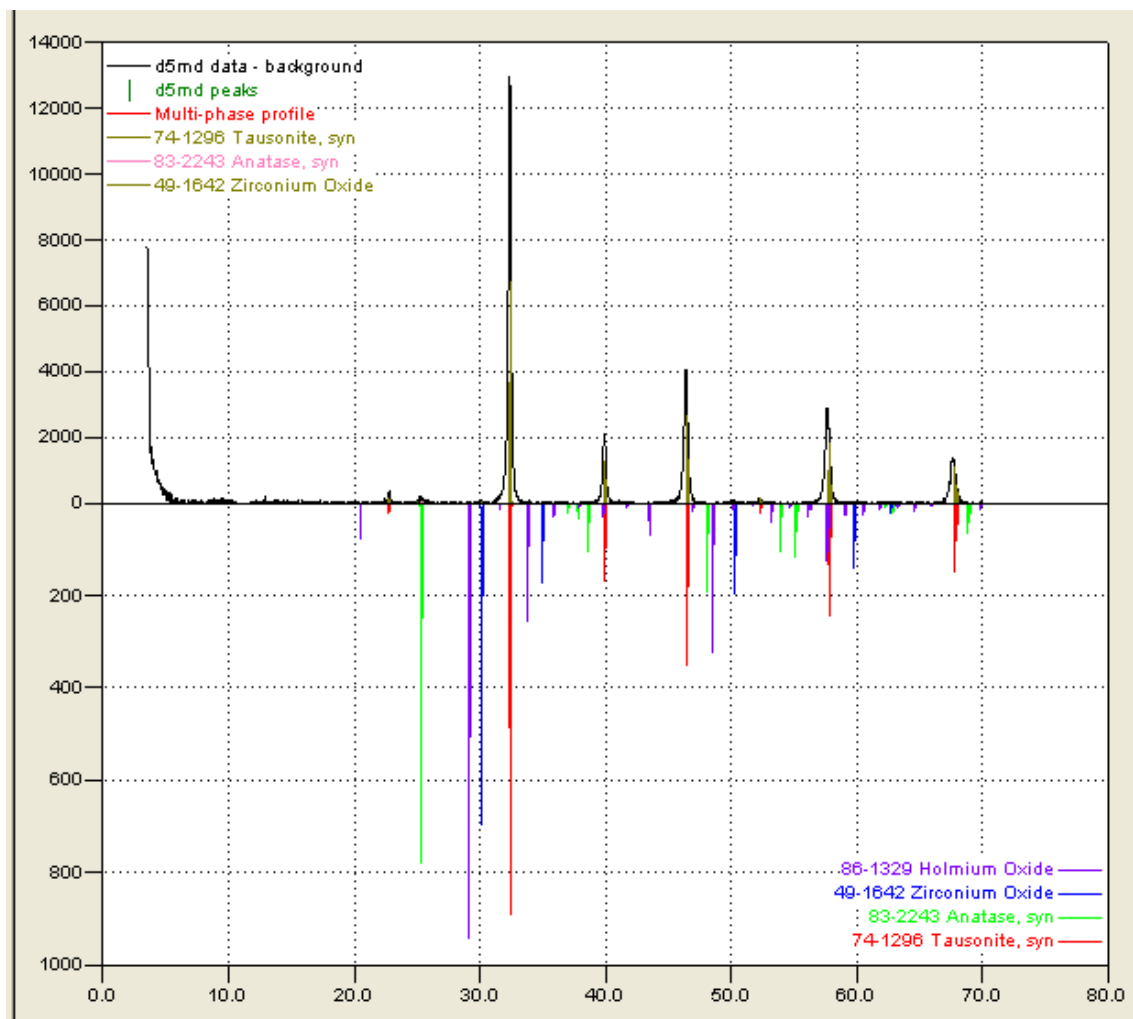


Figura 28. Perfil de difracción del SHZT-2.

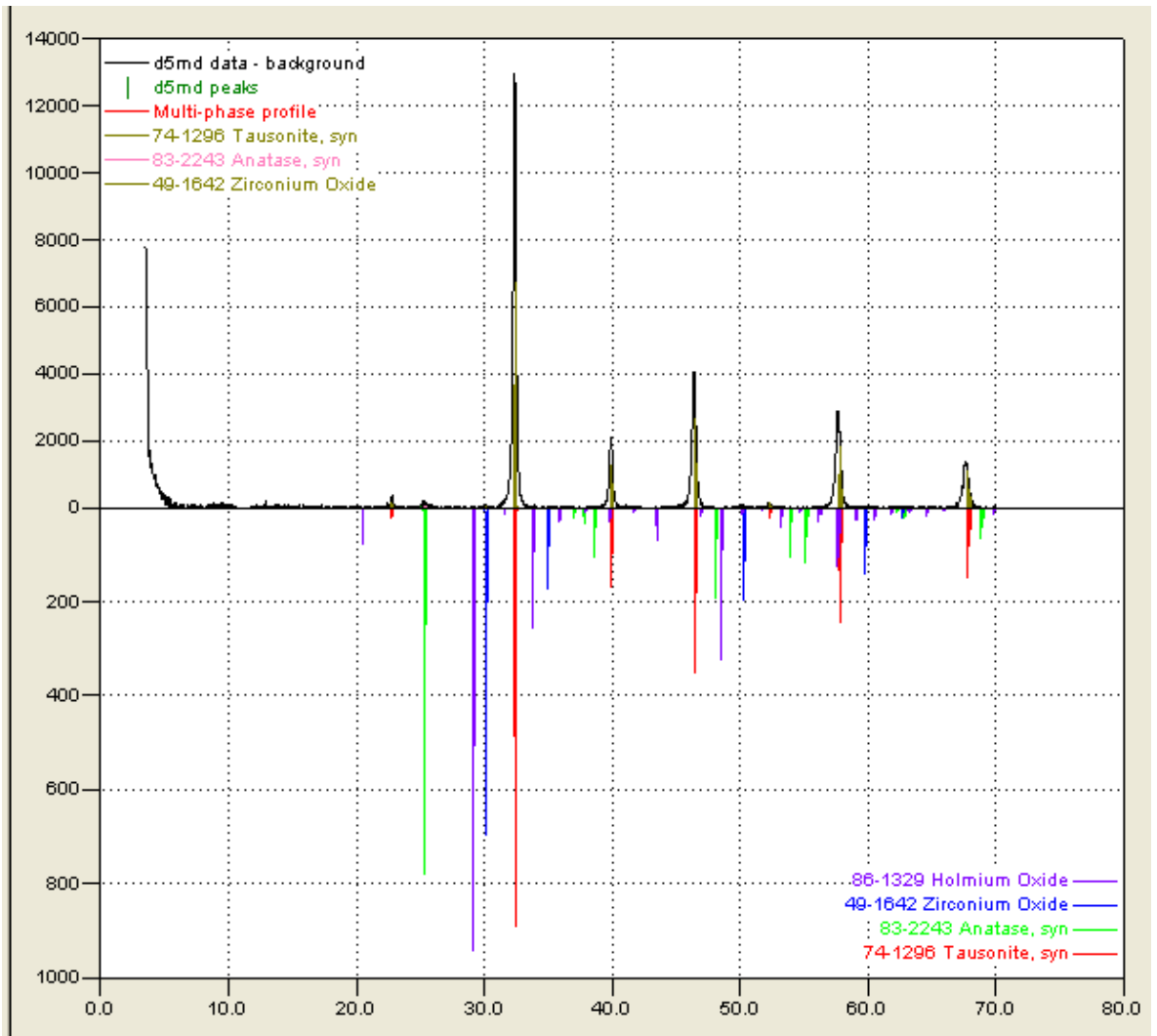


Figura 29. Perfil de difracción del SHZT-3.

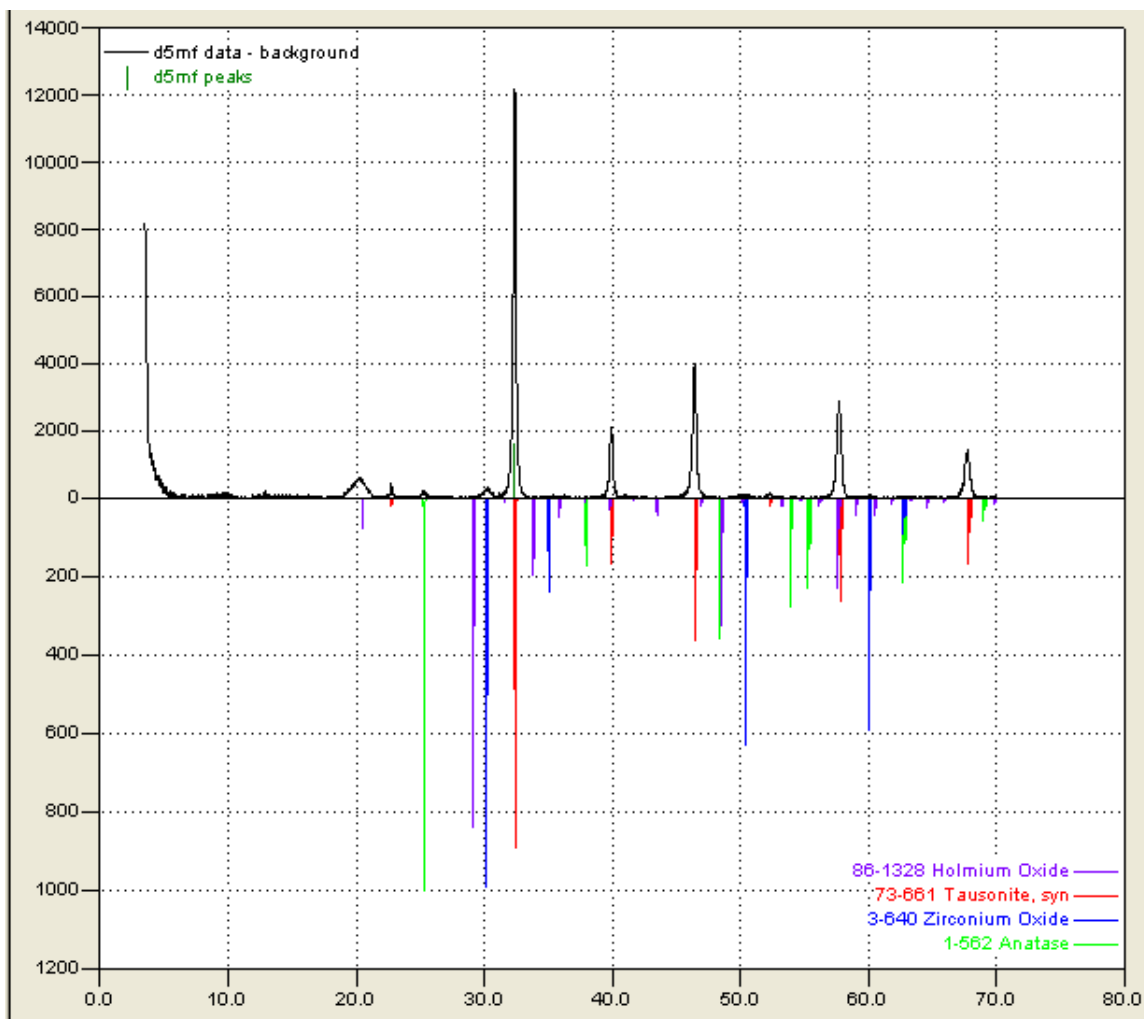


Figura 30. Perfil de difracción del SHZT-4.

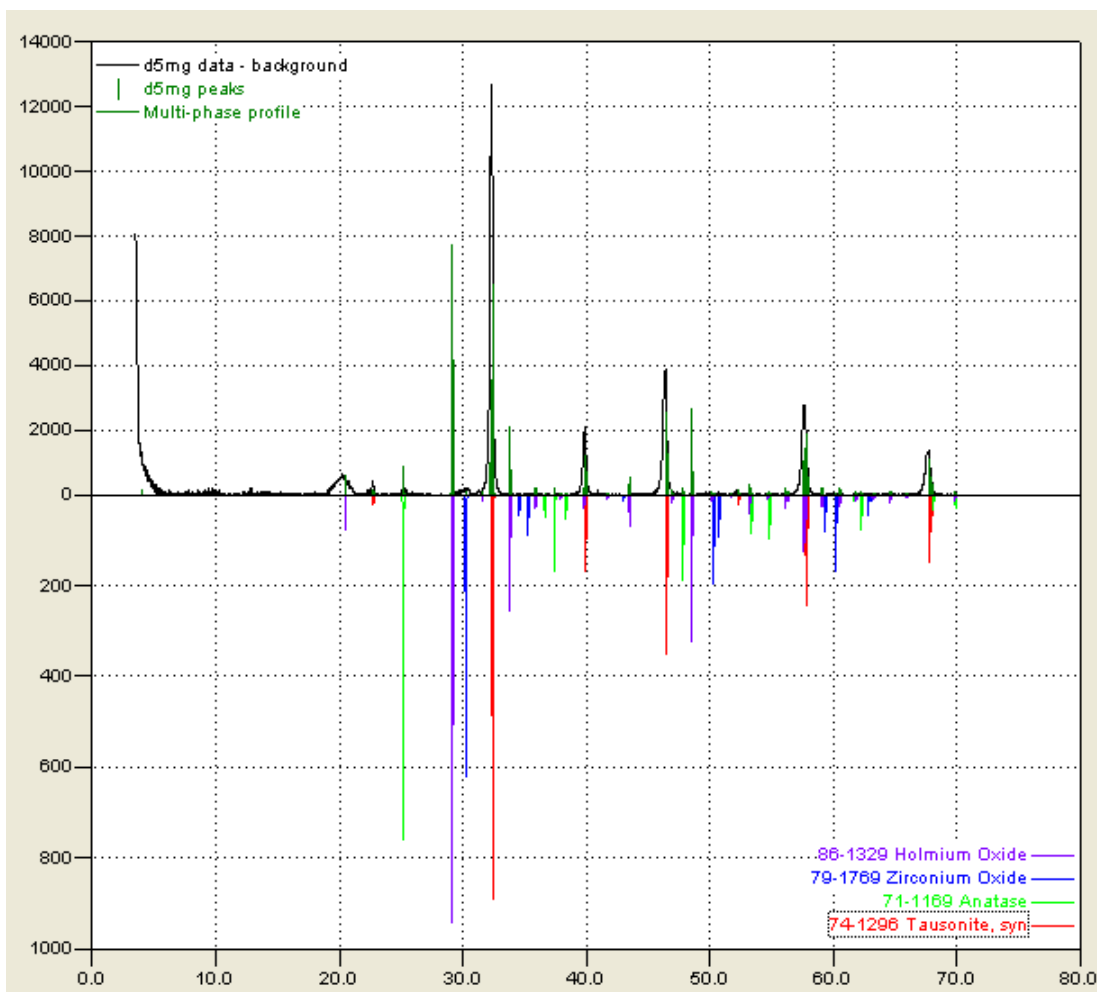
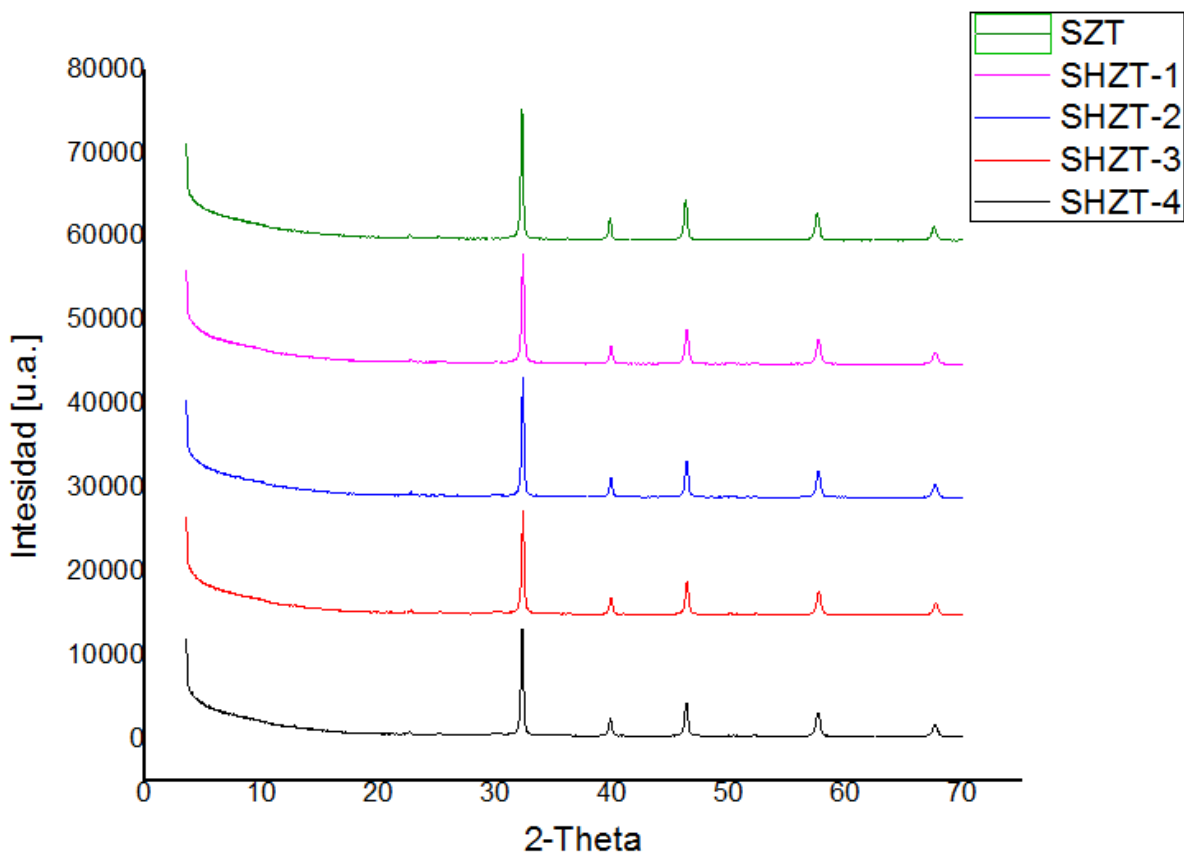


Figura 31. Perfil de Difracción de los sólidos $Sr_{(1-x)}Ho_xZrTi_{0.9}O_3$ con $x= 1\%$, 3% , 6% , 9% .



8.5 Determinación del Band-Gap

A partir de los valores de longitud de onda y reflectancia obtenidos mediante el análisis de reflectancia difusa (Anexo B) se calculó la función de Kubelka-Munk utilizando la ecuación (12) ^[27]. En las figuras 32-36 se muestra la función de Kubelka-Munk y la determinación del band gap para los diferentes sólidos.

Figura 32. Función de Kubelka-Munk y determinación del band gap sólido SZT.

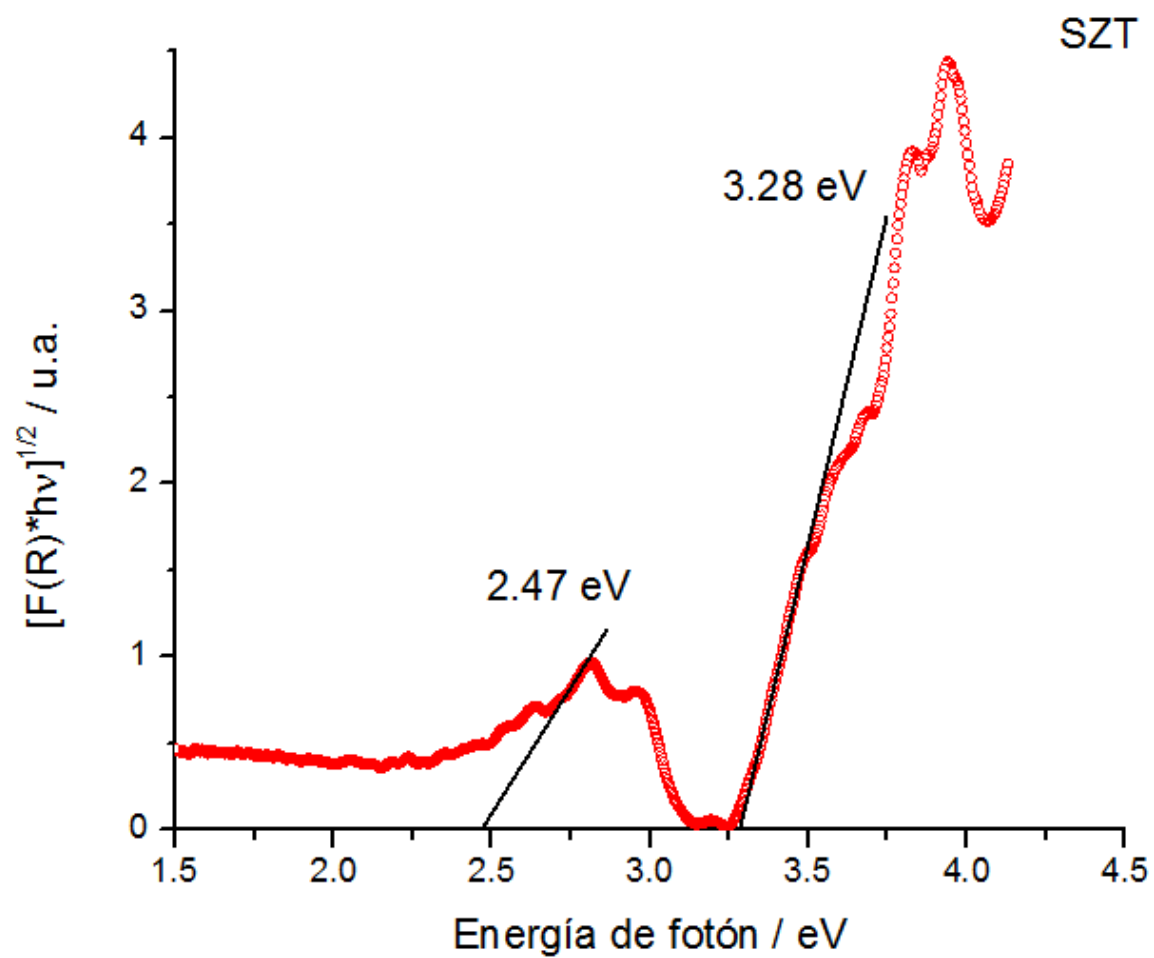


Figura 33. Función de Kubelka-Munk y determinación del band gap sólido SZHT-

1.

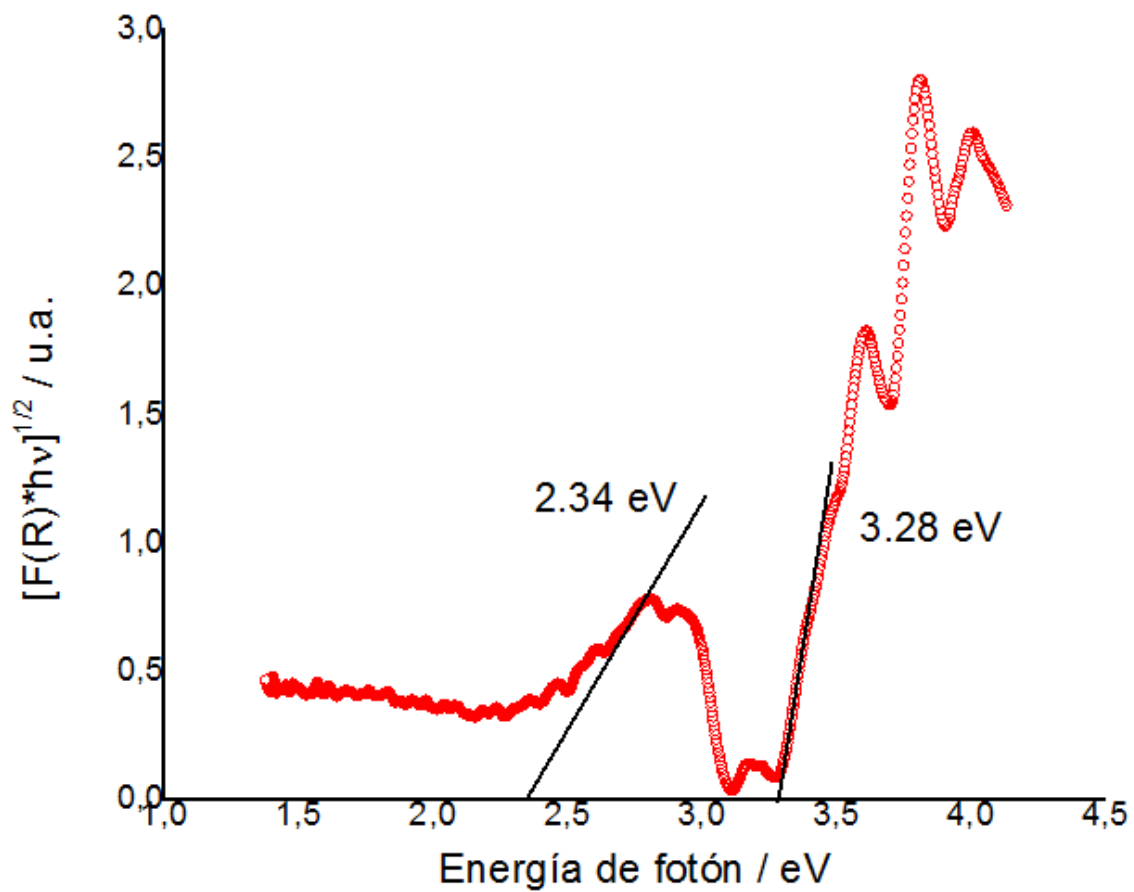


Figura 34. Función de Kubelka-Munk y determinación del band gap sólido SZHT-

2.

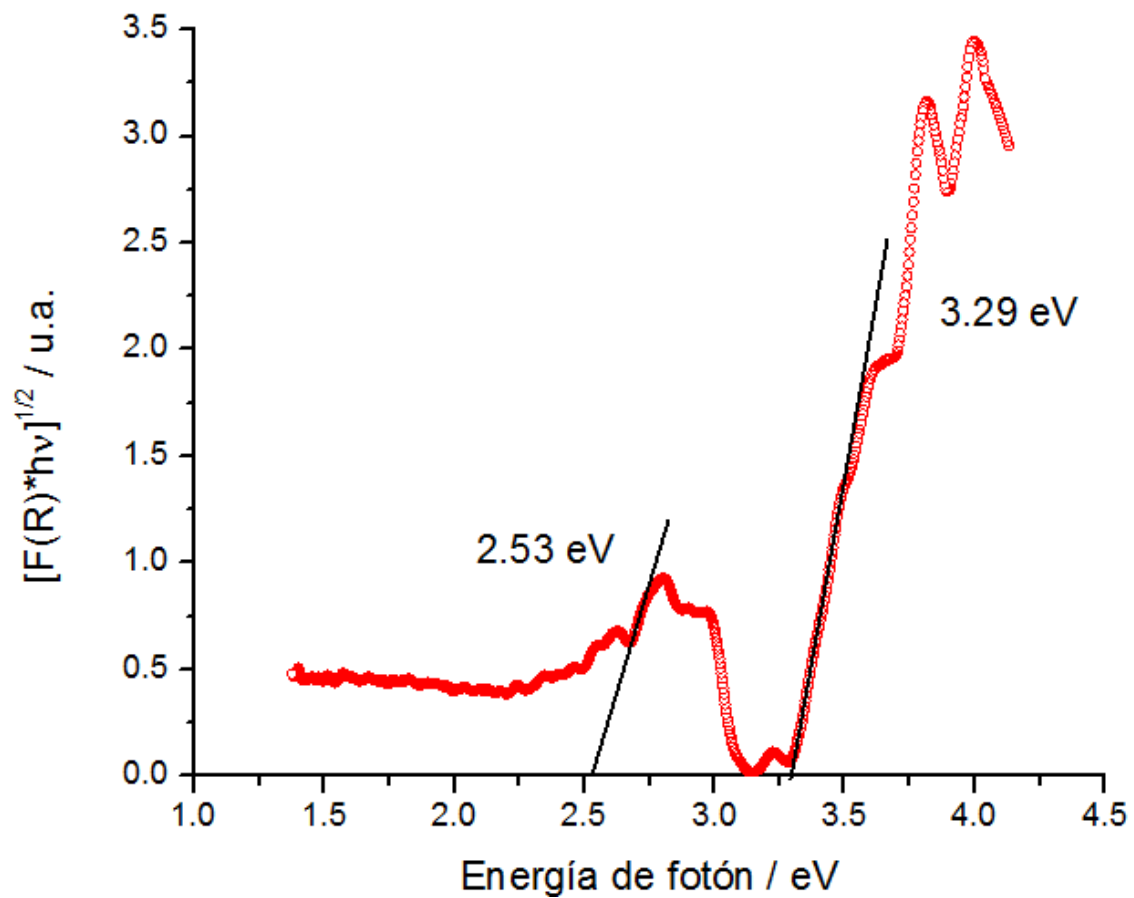


Figura 35. Función de Kubelka-Munk y determinación del band gap sólido SZHT-

3.

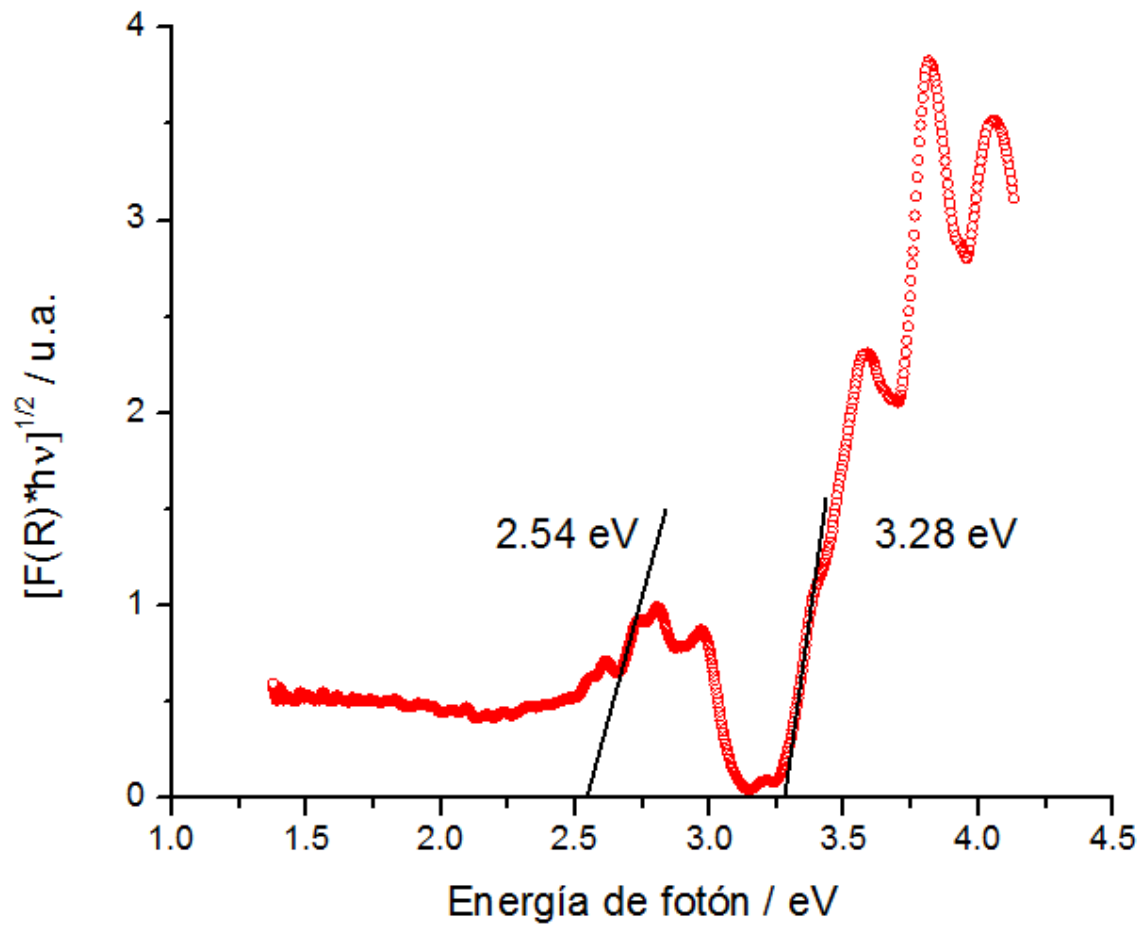
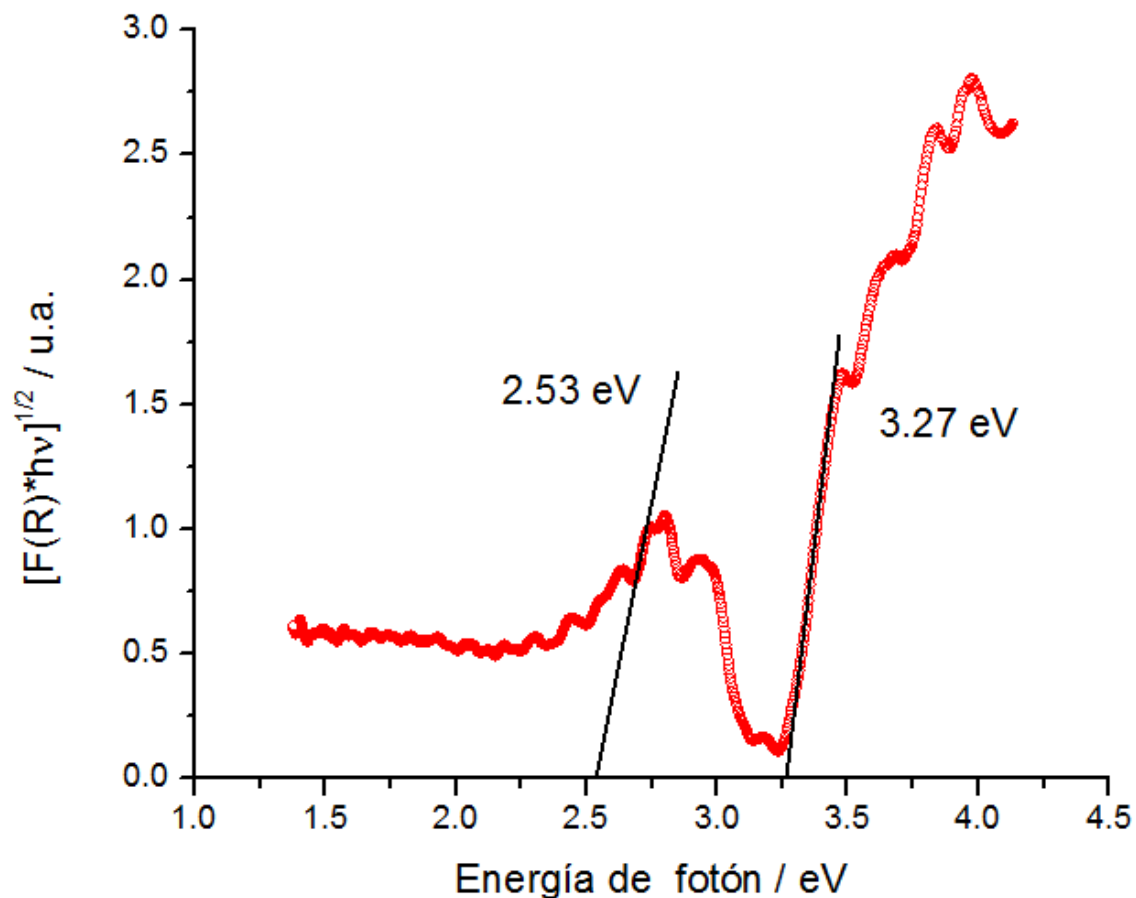


Figura 36. Función de Kubelka-Munk y determinación del band gap sólido SZHT-

4.



En la tabla 3 se muestran los valores de la brecha energética (E_g) determinados para los diferentes sólidos a partir de la función de Kubelka-Munk. El precursor SrTiO_3 sin dopar tiene un Band-gap de 3,22 eV^[45], como se muestra en las figuras 32-36 todos los catalizadores presentan dos regiones de absorción una en el visible (2,3-2,54 eV) y otra en el UV (3,27-3,29 eV) Teniendo en cuenta esto se calculó la longitud de onda de absorción utilizando la fórmula:

$$\lambda_{\text{máx}} = \frac{1240}{Eg} \quad (13)$$

Como se puede observar la banda de absorción UV se encuentra entre 377-379 nm para todos los sólidos, este Band-gap se atribuye a la fase tausonita correspondiente al SrTiO₃. Además la banda de absorción en el visible varía desde 488 a 530 nm. Pero no se observa una tendencia en posición de la banda Eg al modificar la cantidad de holmio, pues todos muestran valores muy cercanos de energía, esto concuerda con los resultados reportados por Bui y colaboradores en 2013, los cuales muestran que el dopaje de SrTiO₃ con Cu mejora las propiedades fotocatalíticas del sólido en el visible pero no modifica significativamente su band gap. Esto indica que los sólidos Sr_(1-x)Ho_xZrTi_{0.9}O₃ con x= 1%, 3%, 6%, 9% tienen gran potencial como fotocatalizadores en el visible puesto que absorben entre 488-530 nm a diferencia del TiO₂, que absorbe a 380 nm^[2].

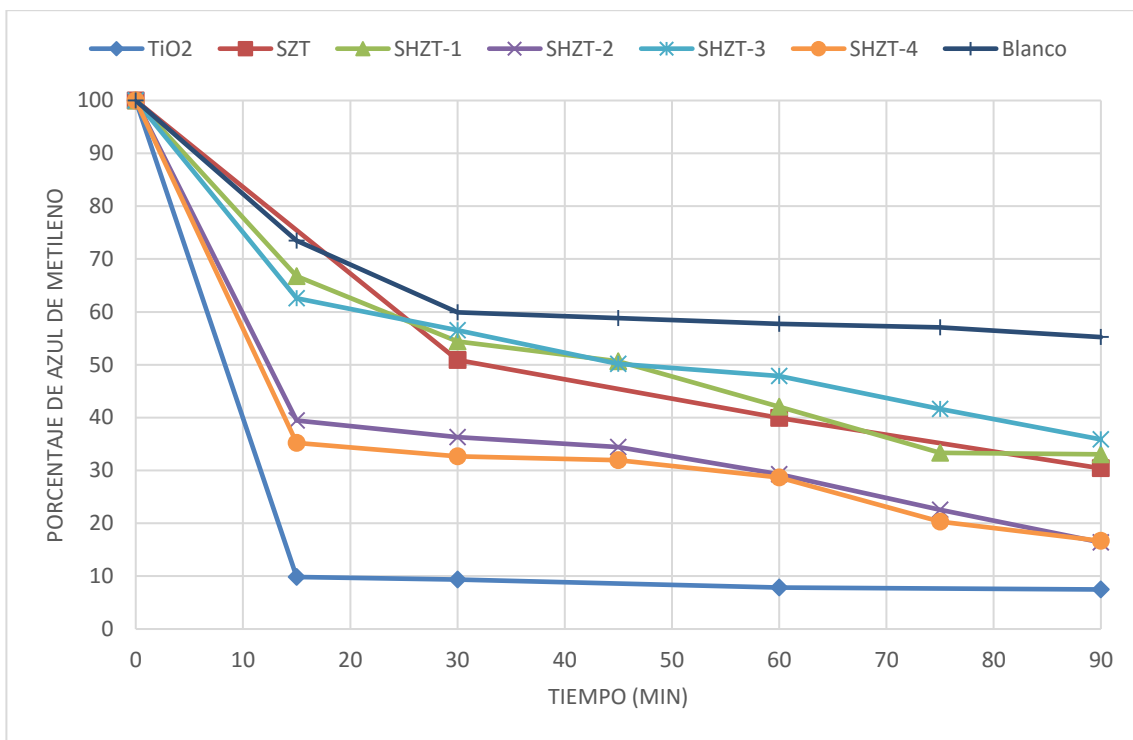
Tabla 3. Band gap de los diferentes catalizadores calculado a partir de la función de Kubelka-Munk.

SÓLIDOS	Eg-1 Kubelka Monk (eV)	Longitud de onda de absorción (nm)	Eg-2 Kubelka Monk (eV)	Longitud de onda de absorción (nm)
SZT	2,47	502	3,28	378
SHZT-1	2,34	530	3,28	378
SHZT-2	2,53	490	3,29	377
SHZT-3	2,54	488	3,28	378
SHZT-4	2,53	490	3,27	379

8.6 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EN LA FOTODEGRADACIÓN AERÓBICA DE AZUL DE METILENO VARIANDO LA LONGITUD DE ONDA

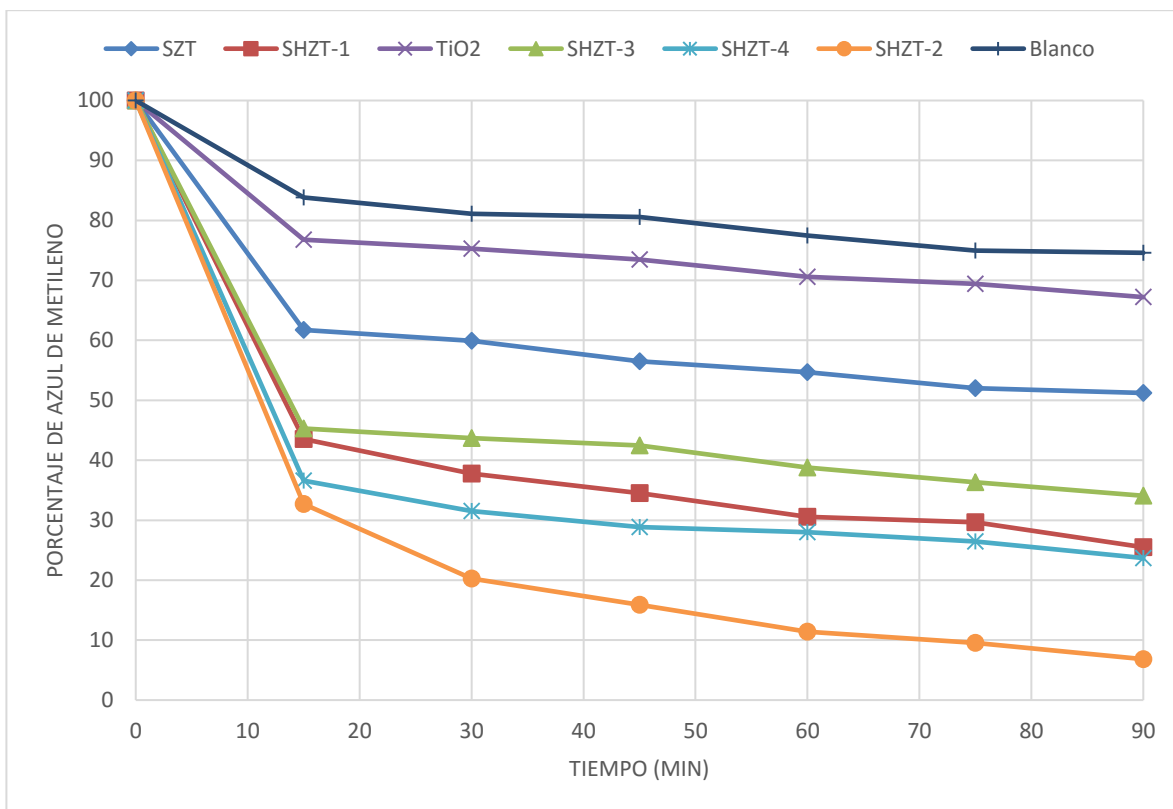
La degradación de azul de metileno bajo condiciones aerobias, permitió estudiar la actividad fotocatalítica de los sólidos $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ho}_x\text{ZrTi}_{0.9}\text{O}_3$ con $x = 1\%, 3\%, 6\%, 9\%$. En la figura 37 se muestra los resultados para los diferentes sólidos utilizando la lámpara UV ($\lambda = 360 \text{ nm}$). La reacción sin catalizador (blanco) mostró un efecto de la radiación, se puede observar que a los 15 min se desaparece el 20% de AM y el TiO_2 fue el catalizador más activo en el UV, ya que degradó el 90% del AM a los 15 min. Adicionalmente se resalta que los sólidos SHZT-2 y SHZT-4 degradaron valores superiores al 60% a los 15 min. En cambio los sólidos SZT, SHZT-1 y SHZT-3 degradaron valores superiores al 30% en los primeros 15 min de reacción, dando lugar a dos comportamientos diferentes.

Figura 37. Degradación fotocatalítica de azul de metileno lámpara UV (360 nm) en presencia de todos los catalizadores.



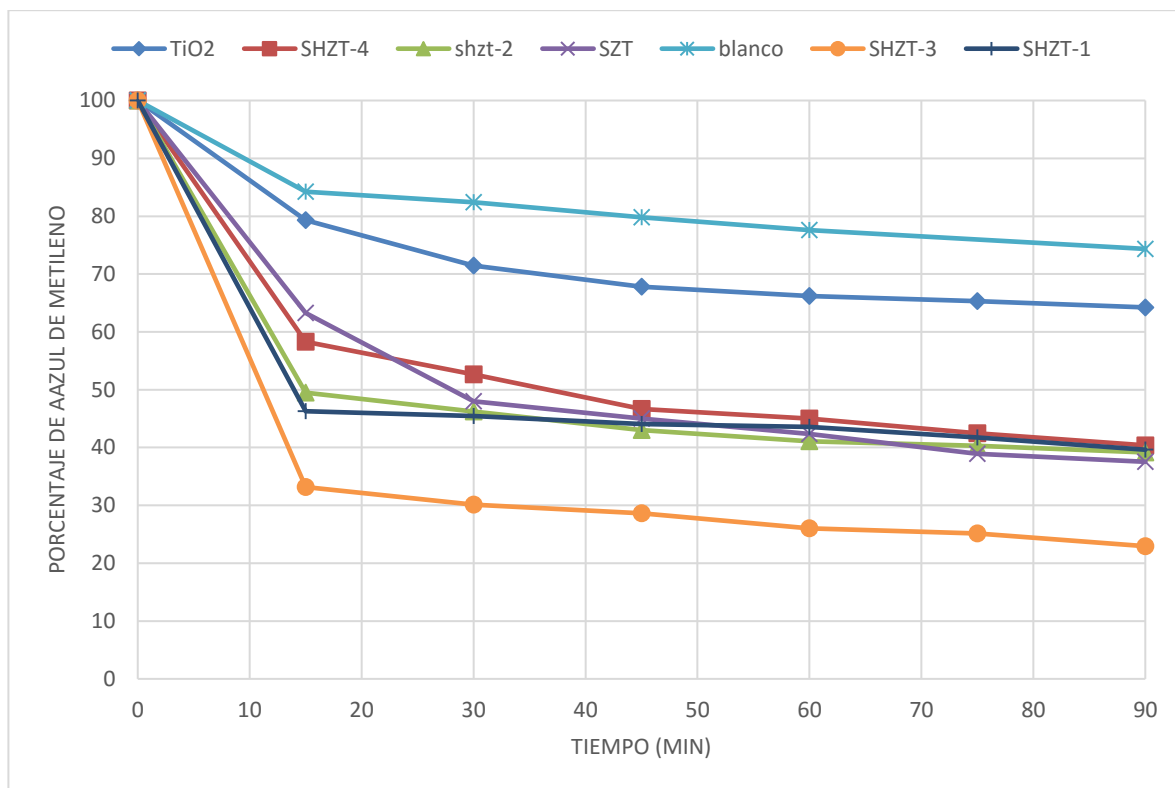
En la figura 38 se indican los resultados en la degradación de AM cuando se utiliza la lámpara de argón, la cual presenta líneas de emisión en el visible, entre 416 nm y 811 nm. La reacción con luz y sin catalizador (blanco) muestra un efecto de la radiación, a los 15 minutos de reacción se ha degradado el 20 % de AM, tal como la anterior lámpara (efecto de adsorción). Para el TiO₂ (380 nm) su actividad fue mucho menor con respecto a la lámpara UV. El sólido SZT, libre de Ho, presentó una baja actividad (39%) en comparación con los sólidos dopados con Ho, transcurridos los primeros 15 min de reacción. En el caso de los sólidos SHZT-1, SHZT-2, SHZT-3 y SHZT-4 se resalta su actividad en el visible, se observa a los 15 min, valores de degradación superiores al 50% de AM, indicando quizás un efecto de su actividad asociada al contenido de Ho.

Figura 38. Degradación fotocatalítica de azul de metileno lámpara argón (416-794 nm) en presencia de todos los catalizadores.



En la figura 39, se indican los resultados de la reacción del AM cuando se utiliza la lámpara LED (λ absorción = 461 nm, visible). La reacción sin catalizador (blanco) indicó un efecto de la radiación como el observado con las otras dos lámparas, y realmente este efecto puede estar asociado a la adsorción del AM más que a una degradación fotocatalítica. En el caso del TiO_2 , nuevamente se observa una baja actividad (20%); en cambio los catalizadores SZT y SHZT-4 degradan valores cercanos al 40% y los sólidos SHZT-1, SHZT-2 su degradación fue cerca del 50%. El sólido SHZT-3 mostró ser el más activo, degradando valores superiores al 75% de AM. En este caso se observó una diferencia en la fotoactividad de los sólidos dopados con Ho.

Figura 39. Degradación fotocatalítica de azul de metileno lámpara LED (461 nm) en presencia de todos los catalizadores.



Con el fin de evidenciar si existe una reacción de fotólisis o adsorción del AM, la figura 40 muestra la adsorción del AM en TiO_2 y sin luz (blanco), cuyo valor confirma el efecto de la adsorción del AM en el sólido observada para cada caso, 25% (lámpara UV), 15% (lámpara de argón) y 16 % (lámpara LED).

Figura 40. Adsorción de azul de metileno en TiO_2 sin luz.

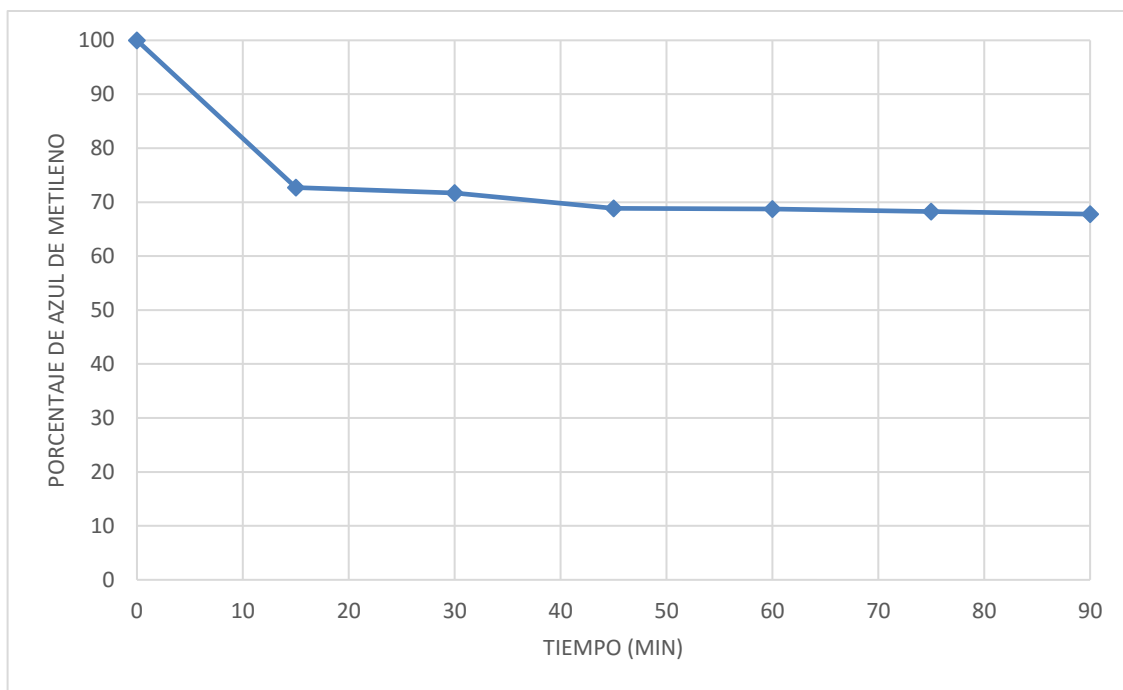
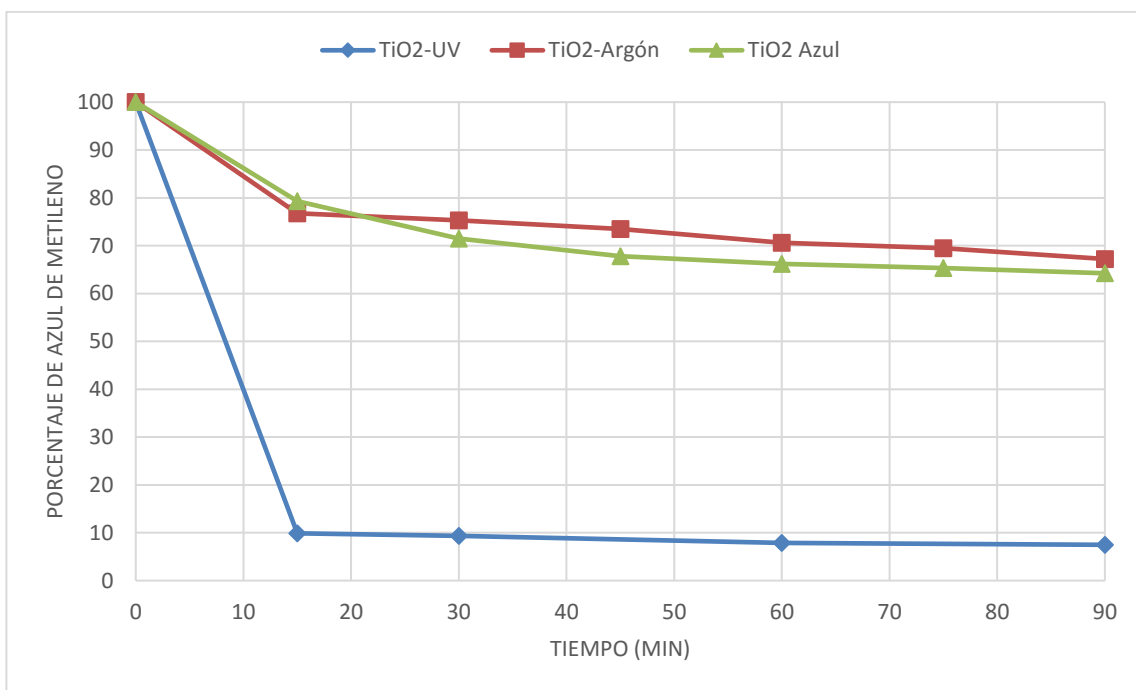


Figura 41. Degradación de azul de metileno con TiO_2 variando la longitud de onda.



La figura 41 muestra la fotodegradación de AM en presencia de TiO₂ variando la longitud de onda, el TiO₂ exhibe mayor actividad con la lámpara UV ($\lambda = 360 \text{ nm}$)^[1, 2, 9] ya que su Band-gap es 3,2 eV (380 nm). Este degradó 92,5 % de AM a los 90 minutos de reacción, mientras que con la lámpara de argón y LED sólo degradó 32,8% y 35,8%, teniendo en cuenta que aproximadamente el 25% de AM es adsorbido en la superficie del TiO₂, se puede corroborar que la actividad del dióxido de titanio en el rango visible es prácticamente nula.

En el caso de los sólidos dopados con Ho se observa un aumento de la actividad cuando se utiliza lámparas que emiten radiación en el visible e incluso se comienzan a observar algunas diferencias en la actividad asociadas al contenido de Ho, pero no se observa una tendencia con el aumento del Ho; en las figuras 42-46 se indica para cada sólido su actividad de acuerdo con la lámpara utilizada.

Figura 42. Degradación de azul de metileno con SZT variando la longitud de onda.

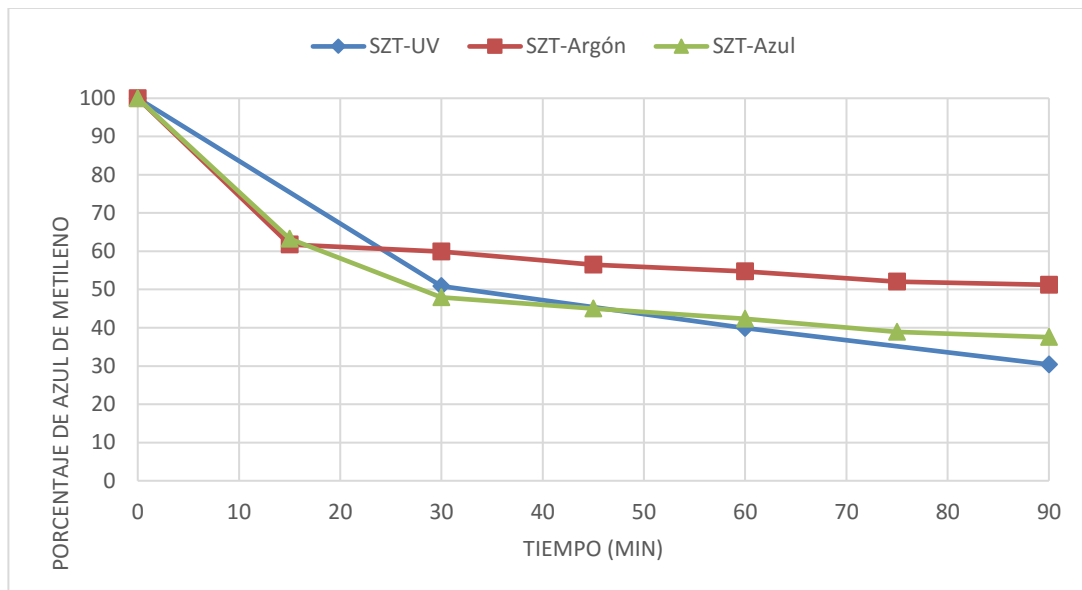
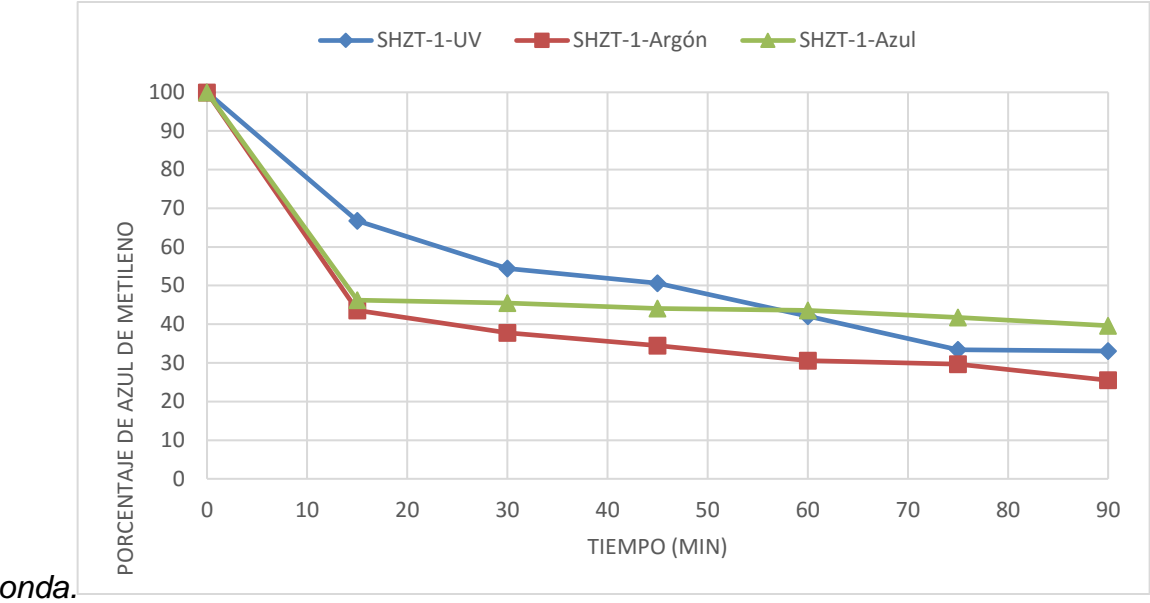


Figura 43. Degradación de azul de metileno con SZHT-1 variando la longitud de



onda.

Figura 44. Degradación de azul de metileno con SZHT-2 variando la longitud de onda.

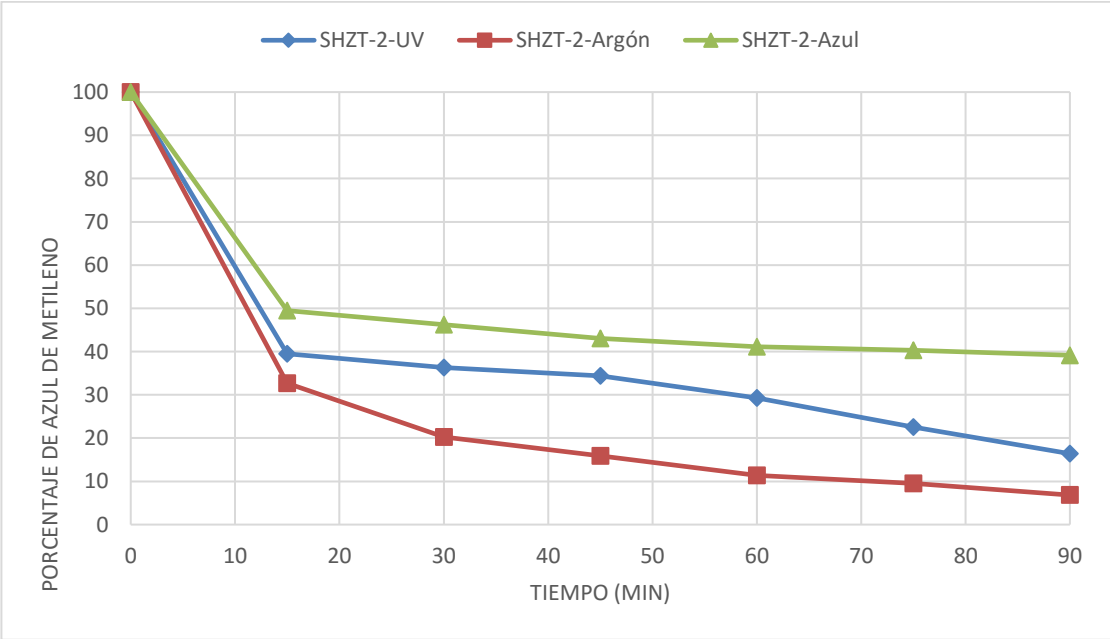


Figura 45. Degradación de azul de metileno con SZHT-3 variando la longitud de onda.

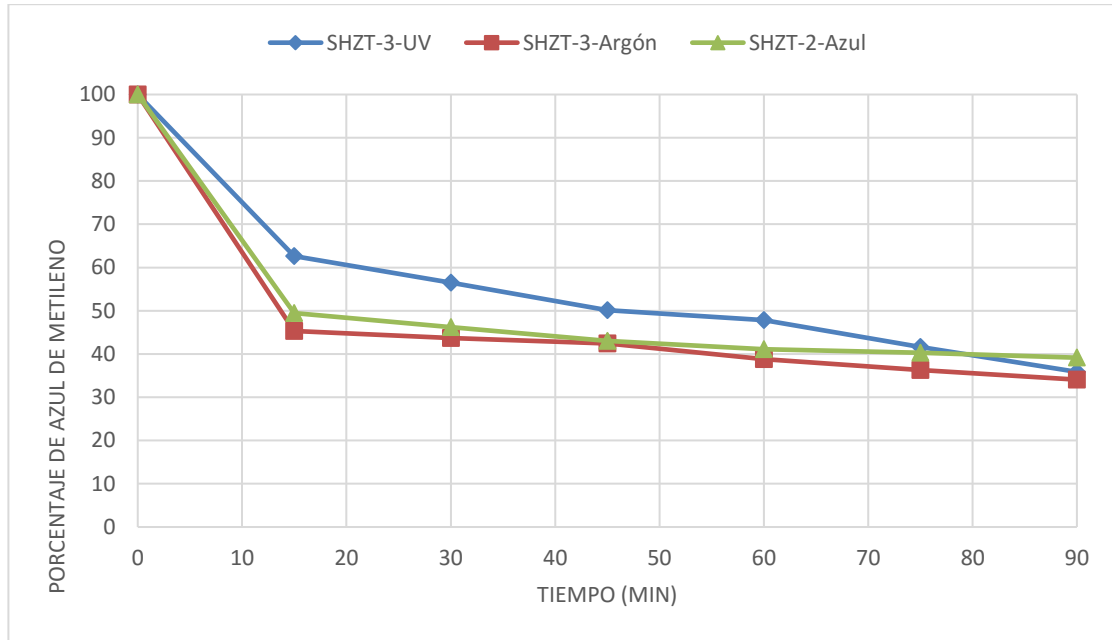
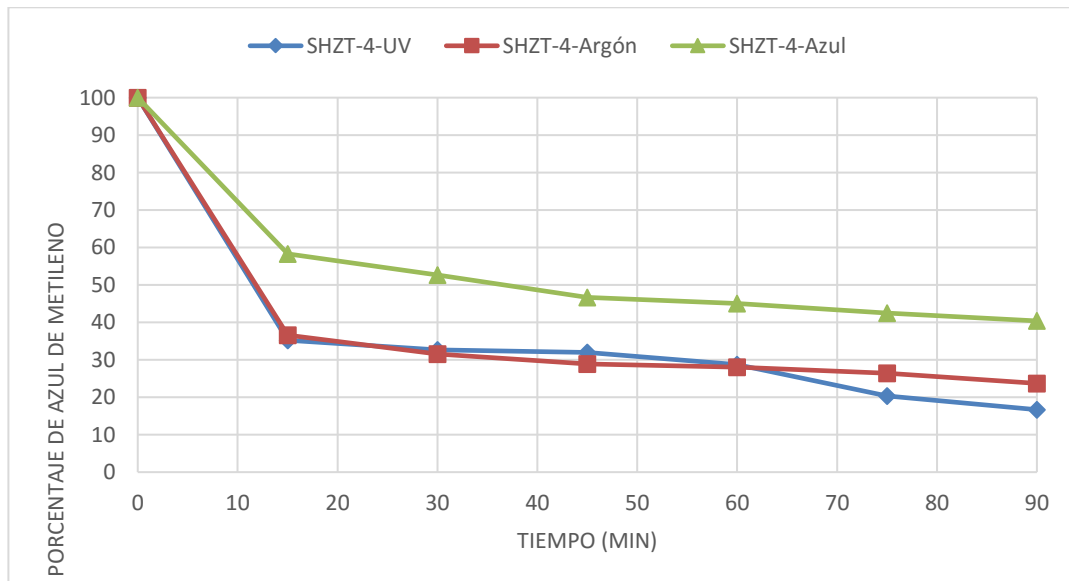


Figura 46. Degradación de azul de metileno con SZHT-4 variando la longitud de onda.



8.7 ESTUDIO CINÉTICO EN LA FOTODEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO

Con el fin de establecer la cinética de reacción para la fotodegradación de azul de metileno en presencia de los sólidos $Sr_{(1-x)}Ho_xZrTi_{0.9}O_3$ con $x= 1\%, 3\%, 6\%, 9\%$ para el sistema de reacción usado en este trabajo, tomando los catalizadores SHZT-2 y SHZT-4, quienes mostraron mejor actividad. Se llevó a cabo la fotodegradación de AM bajo las condiciones experimentales descritas, variando la concentración del AM: 3, 5 y 8 ppm y utilizando como fuente de radiación la lámpara de argón. En la figuras 47 y 48 Se muestra la fotodegradación de AM al variar su concentración, se observa que al usar la lámpara de argón no hay mucha diferencia entre las soluciones de 5 y 8 ppm cuando el sólido es SHZT-2, en cambio cuando el catalizador es SHZT-4 se observa el cambio significativo de actividad con la concentración.

Figura 47. Efecto de la concentración sobre la fotodegradación de azul de metileno con SHZT-2-Lámpara argón.

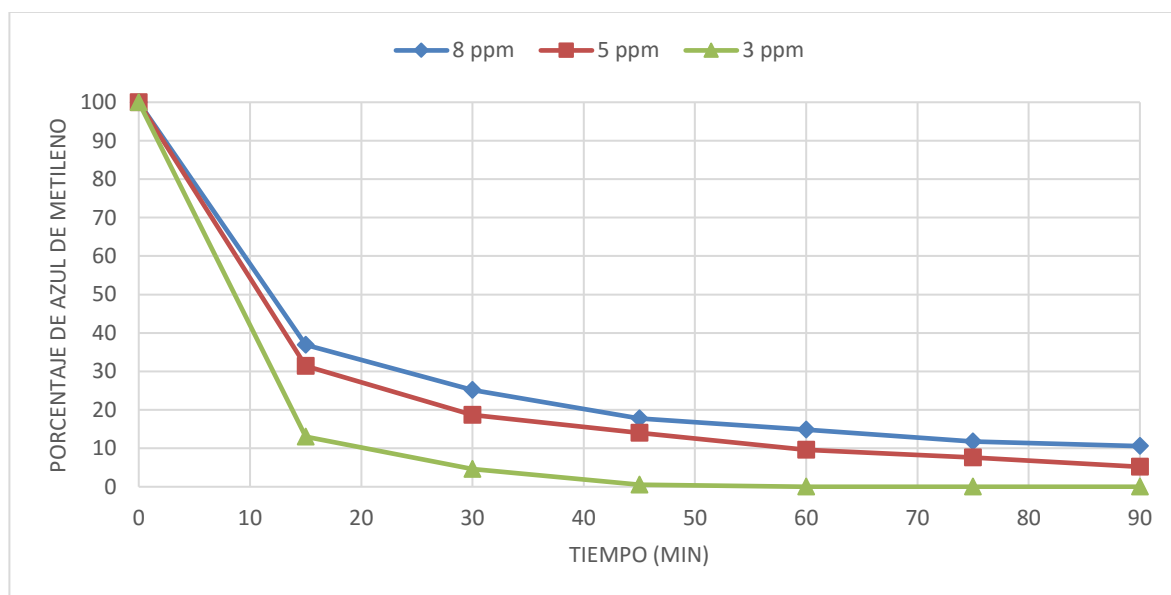
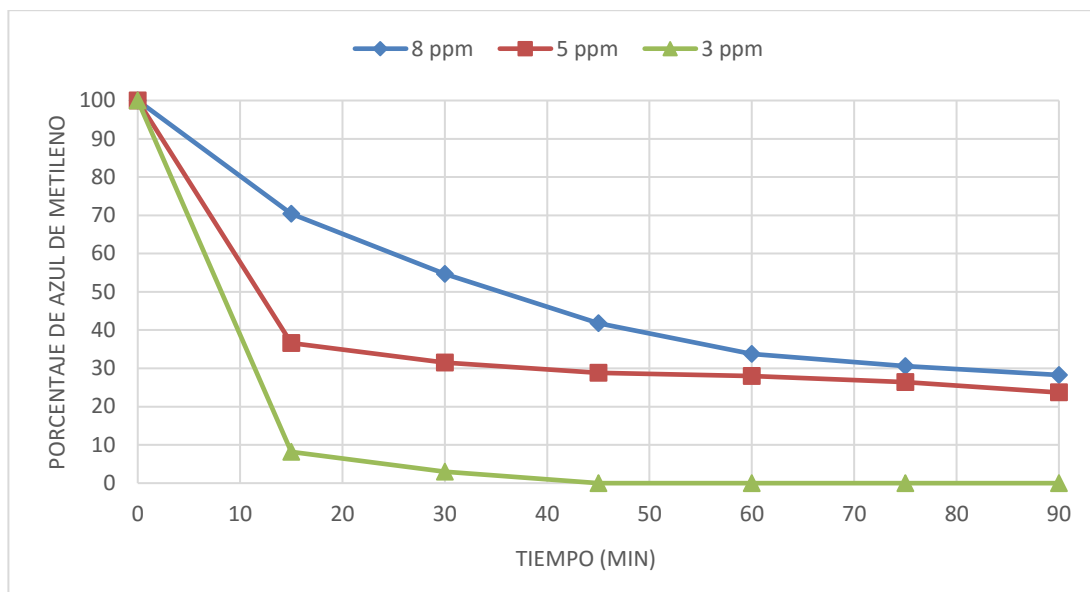


Figura 48. Efecto de la concentración sobre la fotodegradación de azul de metileno con SHZT-4-Lámpara argón.



La degradación fotocatalítica de AM se asume que obedece una cinética de pseudo-primer orden en términos del modelo modificado de Langmuir-Hinshelwood (L-H)^[50] de acuerdo con la ecuación (14):

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_r k_{LH} c}{1 + k_{LH} c} = kc \quad (14)$$

Donde k es la constante *global* de pseudo-primer orden, r la velocidad de reacción ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$), k_r constante de velocidad ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$), K_{LH} constante de adsorción (mg L^{-1}), c concentración de los reactivos (mg L^{-1}) y t tiempo de irradiación (min). Integrando la ecuación (14) con los límites $C = C_0$ al tiempo $t = 0$ tenemos:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (15)$$

En la ecuación (15) C_0 es la concentración inicial y C es la sumatoria de las concentraciones de AM en la solución a cada tiempo. Teniendo en cuenta esto se grafica $\ln(C/C_0)$ versus las concentraciones (3, 5 y 8 ppm). Como se puede observar en las figuras 47-48 el equilibrio de adsorción se alcanza aproximadamente a los 15 minutos de reacción, por lo que, las rectas de las figuras 49 y 50 presentan mayor linealidad pasado este tiempo y representan realmente la cinética de la reacción.

Para calcular el valor de la constante específica de la velocidad k se utiliza la ecuación de la pendiente:

$$m = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} \quad (16)$$

Donde m representa el valor de k , Y el $\ln[C/C_0]$ y X el tiempo t en min. Los valores obtenidos se encuentran resumidos en la tabla 4. Como se puede observar la concentración inicial de AM tiene un efecto significativo sobre las velocidades de reacción pues entre menor es la concentración inicial (C_0) mayor es la constante específica de velocidad k .

Tabla 4. Constante específica de velocidad en función de la concentración inicial de AM.

Concentración inicial (mg/L)	k -SHZT-2 (min^{-1})	k -SHZT-4 (min^{-1})
3	$0,107 \pm 0,024$	$0,119 \pm 0,031$
5	$0,0240 \pm 0,0066$	$0,0122 \pm 0,0052$
8	$0,0166 \pm 0,0068$	$0,0089 \pm 0,0026$

Figura 49. Cinética de la degradación fotocatalítica de azul de metileno variando la concentración sólido SHZT-2.

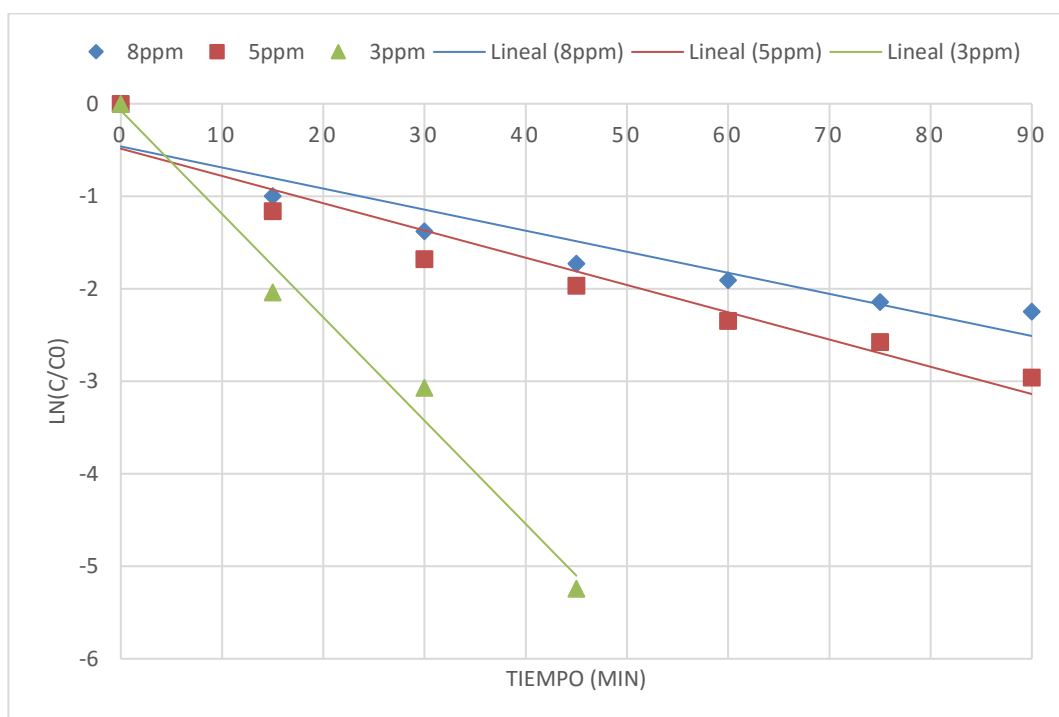
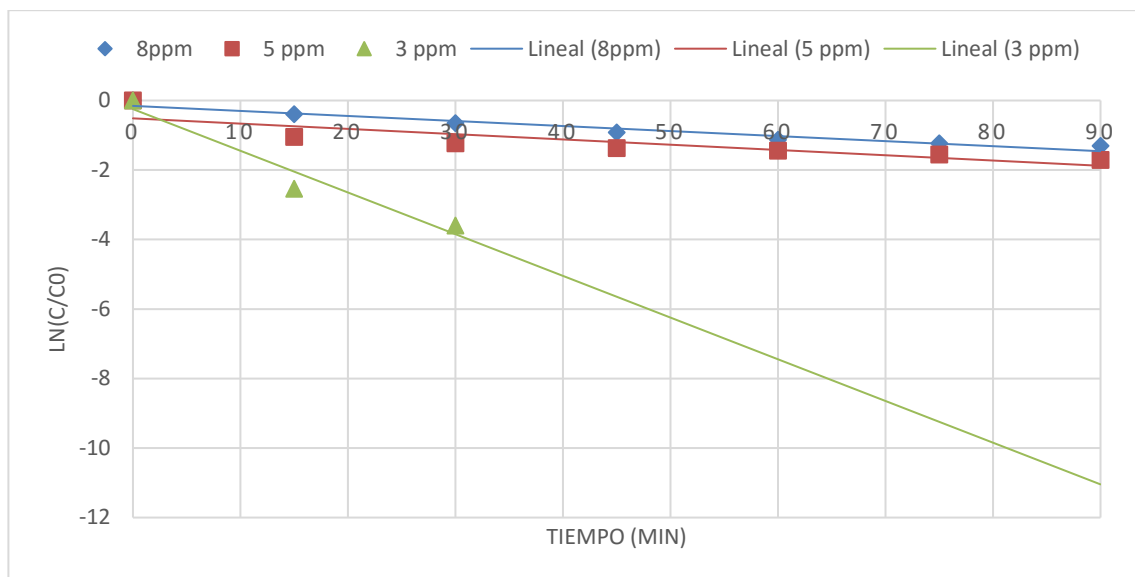


Figura 50. Cinética de la degradación fotocatalítica de azul de metileno variando la concentración del sólido SHZT-4.



9 CONCLUSIONES

La evaluación fotocatalítica de los sólidos $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ho}_x\text{ZrTi}_{0.9}\text{O}_3$, modificados con holmio ($x= 1\%, 3\%, 6\%, 9\%$) mostró un efecto al variar la longitud de onda en la fotodegradación aeróbica de azul de metileno, los mejores resultados de degradación se observaron para las $\lambda_{\text{máx}}$ entre 411 y 750 nm, en comparación con el rango UV ($\lambda_{\text{máx}} \leq 380 \text{ nm}$), cuando los sólidos presentan dopado con Ho. Este comportamiento se podría correlacionar con el bang-gap observado entre 2,34 y 2,54 eV, para los sólidos dopados en comparación con el SrTiO_3 (3,22 eV) y el TiO_2 (3,2 eV).

El estudio cinético realizado sobre los sólidos SHZT-2 y SHZT-4 con holmio al 3 y 9% respectivamente muestra que la concentración inicial de AM tiene un efecto significativo sobre la velocidad de la reacción y se puede modelar como una reacción de primer orden.

Los materiales dopados con Ho exhiben potencial como fotocatalizadores en el rango visible.

10 DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

El presente trabajo se pretende exponer en al menos un congreso nacional y otro congreso internacional. Además de la publicación de un artículo en alguna revista internacional.

11 RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar pruebas de re-uso de los catalizadores con el fin de evaluar la estabilidad catalítica. También evaluar otras reacciones modelo bajo diferentes condiciones de reacción (temperatura, flujo de oxígeno, concentración del catalizador, pH).

Se recomienda estudiar otro rango de longitudes de onda con lámparas que tengan menor ancho espectral para verificar la absorción de los catalizadores a longitudes de onda específicas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Fujishima A.; Rao T.; Tryk D. Titanium dioxide photocatalysis. *Photochem Photobiol: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1–3.
- [2] Nakata K.; Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Photochem Photobiol C: Photochemistry Reviews* 13 (2012) 169– 171.
- [3] Peña M; Fierro J. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chem. Rev.* 2001, 101, 1981-201.
- [4] Weber A.; Anne m. Grady and Ranjit T.; Koodali. Lanthanide modified semiconductor photocatalysts. *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 683–693
- [5] Delgado N., P. Síntesis y caracterización de titanocirconatos de calcio y estroncio dopados con tierras raras. Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de: Doctora en Ciencias – Química. Universidad Nacional de Colombia. 2011.
- [6] Delgado P; López, s.a.; Mestres L; Martínez M. L. Valencia j. optical and structural characterization of SrZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃; *j. lumin.* 132 (2012) 2546–2552.
- [7] 26 A. Z. Jia, Z. Q. Su, L. L. Lou and S. X. Liu, *Solid State Sci.*, 2010, 12, 1140–1145.
- [8] J. S. Wang, S. Yin, M. Komatsu and T. Sato, *J. Eur. Improving photocatalytic properties of SrTiO₃ through (Sb, N) codoping: a hybrid density functional study. Ceram. Soc.*, 2005, 25, 3207–3212.
- [9] Hu Y. Zhou L. Liu H. Guo X. Visible Light Photocatalytic Degradation of Methylene Blue over N-Doped TiO₂, *Engineering Materials Vols. 609-610 (2014)* pp 141-146

- [10] N.R. de Tacconi, J. Carmona, K. Rajeshwar, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2486.
- [11] Aldrich Handbooks of Dyes and Stains, Aldrich Chemicals, 1996, p. 448.
- [12] X. Yan, T. Ohno, K. Nishijima, R. Abe, B. Ohtani, Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania, chem. Phys. Lett. 429 (2006) 606-610.
- [13] C. Baiocchi, M.C. Brussino, E. Pramauro, A.B. Prevot, L. Palmisano, G. Marci, Characterization of methyl orange and its photocatalytic degradation products by HPLC/UV-VIS diode array and atmospheric pressure ionization quadrupole ion trap mass spectrometry, Int. J. Mass Spectrom. 214 (2002) 247-256.
- [14] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, Appl. Catal. B: Environ. 31 (2001) 145-157.
- [15] A. Mills, J. Wang, Photobleaching of methylene blue sensitised by TiO₂: an ambiguous system. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 127 (1999) 123–134
- [16] S. Naskar, S.A. Pillay, M. Chanda, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 113 (1998) 257.
- [17] Motta D. Evaluación foto-catalítica de los óxidos mixtos Sr₁Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃, Sr_{0.94}Eu_{0.03}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ Sr_{0.94}Sm_{0.03}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ y Sr_{0.94}Ho_{0.03}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃. Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de: Químico. Universidad Industrial de Santander. 2015 14-76.
- [18] Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. 2^a. Ed WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Pp 1-4. 2003

- [19] T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake, Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders, *FEMS Microbiol. Lett.* 29 (1985) 211–214.
- [20] C. McCullagh, J. Robertson, D. Bahnemann, P. Robertson, The application of TiO₂ photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic microorganisms: a review, *Res. Chem. Intermed.* 33 (2007) 359–375.
- [21] Herrmann, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Top. Catal.* 34 (2005) 49.
- [22] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 253–278.
- [23] K. Maeda, Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments, *J. Photochem. Photobiol. C* 12 (2011) 237–268.
- [24] A. Ryu, Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. C* 11 (2010) 179–209.
- [25] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515–530.
- [26] Handbook of Heterogeneous Catalysis; WILEY-VCH, 2008.
- [27] Ebraheem S. El-saied A. Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Measurements of Irradiated Lead Borate Glass System Doped with TiO₂ by Using Diffuse Reflectance Technique *Materials Sciences and Applications*, 2013, 4, 324-329
- [28] T. H. Tributsch. Photosensitive materials Hahn-meitner-Institute, Germany, Woodhead Publishing, 2005 cap3

- [29] R. Guochoild O. H. Hughes S. A. Lopez-Rivera and J.C Wooley Optical energy gap values by optical absorption I II III Se₄ Compounds Can Journ. Physc 60 (1982) 1096-1100
- [30] M. Capizzi and A. Frova, Absorption edge and structural phase transition in SeTiO₃, Sol. State Comn. , 10 (1972) 979-982
- [31] F. A. Kitger, The Chemistry of Imperfect Crystals, North 509. Holland, Amsterdam, 1974
- [32] C. Piguet and G. B. Jean-Claude, Chem. Soc. Rev., 2005, 34, 1048–1077.
- [33] A. B. Yusov and V. P. Shilov, Russ. Chem. Bull., 2000, 49, 1925–1953.
- [34] J. C. Lin. J.; Yu, J. Photochem. Photobiol., A, 1998, 116, 63–67
- [35] F. B. Li, X. Z. Li, M. F. Hou, K. W. Cheah and W. C. H. Choy, Appl. Catal., A, 2005, 285, 181–189.
- [36] K. T. Ranjit, H. Cohen, I. Willner, S. Bossmann and A. M. Braun, J. Mater. Sci., 1999, 34, 5273–5280.
- [37] Y. B. Xie and C. W. Yuan, J. Chem. Technol. Biotechnol., 2005, 80, 954–963.
- [38] 112 D. Zhao, T. Y. Peng, J. R. Xiao, C. H. Yan and X. Z. Ke, Mater. Lett., 2007, 61, 105–110.
- [39] F. B. Li, X. Z. Li, C. H. Ao, S. C. Lee and M. F. Hou, Chemosphere, 2005, 59, 787–800.
- [40] Song, S.; Xu, L.; He, Z.; Ying, H.; Chen, J.; Xiao, X.; Yan, B. Photocatalytic degradation of C.I. Direct Red 23 in aqueous solutions under UV irradiation using SrTiO₃/CeO₂ composite as the catalyst. Journal of Hazardous Materials 152 (2008) 1301–1308.

- [41] Chen, L.; Zhang, S.; Wang, L.; Xue, D.; Yin, S. Photocatalytic activity of Zr:SrTiO₃ under UV illumination. *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 735–737.
- [42] Liu, J.; Sun, Y.; Li, Z.; Li, S.; Zhao, J. Photocatalytic hydrogen production from water/methanol solutions over highly ordered Ag SrTiO₃ nanotube arrays. *International journal of hydrogen in energy* 36 (2011) 5811-5816.
- [43] Yu, H.; Yan, S.; LI, Z.; YU, T.; Zou, Z. Efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ production over Cr/N-codoped SrTiO₃. *International journal of hydrogen energy* 37 (2012) 12120-12127
- [44] Zou, J-P.; Zhang, L-Z.; Luo, S-L.; Leng, L-H.; Luo, X-B.; Zhang, M-J.; Luo, Y.; Guo, G-C. Preparation and photocatalytic activities of two new Zn-doped SrTiO₃ and BaTiO₃ photocatalysts for hydrogen production from water without cocatalysts loading. *International journal of hydrogen energy* 37 (2012) 17068-17077.
- [45] Bui,D-N.; Mua,J.; Wang,L.;Kang,S-Z.;LI,X. Preparation of Cu-loaded SrTiO₃ nanoparticles and their photocatalytic activity for hydrogen evolution from methanol aqueous solution. *Applied Surface Science* 274 (2013) 328–333.
- [46] Bai, H.; Juay, J.; Liu, Z.; Song, X.; Lee, S. S.; Sun, D.D. Hierarchical SrTiO₃/TiO₂ nanofibers heterostructures with high efficiency in photocatalytic H₂ generation. *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 367–374.
- [47] Donga, W.; Li, X.; Yu, J.; Guo, W.; Li, B.; Tan, L.; Li, C.; Shi, J. Wang G. Porous SrTiO₃ spheres with enhanced photocatalytic performance. *Materials Letters* 67 (2012) 131–134.
- [48] G. Leofantia, M. Padovanb, G. Tozzolac, B. Venturellic. Surface area and pore texture of catalysts *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219.
- [49] S. Onsuratoom, S. Chavadej, T. Sreethawong, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 5246–5261.

[50] Soltani T. Entezari M. Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 377 (2013) 197– 203.

BIBLIOGRAFÍA

- A. Mills, J. Wang, Photobleaching of methylene blue sensitised by TiO₂: an ambiguous system? *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 127 (1999) 123–134
- Chen, L.; Zhang, S.; Wang, L.; Xue, D.; Yin, S. Photocatalytic activity of Zr:SrTiO₃ under UV illumination. *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 735–737.
- Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. 2^a. Ed WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Pp 1-4. 2003
- Delgado N., P. Síntesis y caracterización de titanocirconatos de calcio y estroncio dopados con tierras raras. Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de: Doctora en Ciencias – Química. Universidad Nacional de Colombia. 2011.
- Delgado P; López, s.a.; Mestres L; Martínez M. L. Valencia j. optical and structural characterization of SrZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃; *j. lumin.* 132 (2012) 2546–2552.
- G. Leofantia, M. Padovanb, G. Tozzolac, B. Venturilic. Surface area and pore texture of catalysts *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219.
- K. T. Ranjit, H. Cohen, I. Willner, S. Bossmann and A. M. Braun, *J. Mater. Sci.*, 1999, 34, 5273–5280.
- Liu, J.; Sun, Y.; Li, Z.; Li, S.; Zhao, J. Photocatalytic hydrogen production from water/methanol solutions over highly ordered Age SrTiO₃ nanotube arrays. *International journal of hydrogen in energy* 36 (2011) 5811-5816.
- Motta D. Evaluación foto-catalítica de los óxidos mixtos Sr₁Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃, Sr_{0.94}Eu_{0.03}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ Sr_{0.94}Sm_{0.03}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ y Sr_{0.94}Ho_{0.03}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃. Tesis

presentada como requisito parcial para optar al título de: Químico. Universidad Industrial de Santander. 2015 14-76.

Nakata K.; Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. Photochem Photobiol C: Photochemistry Reviews 13 (2012) 169– 171.

Peña M; Fierro J. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. Chem. Rev. 2001, 101, 1981-201.

Soltani T. Entezari M. Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 377 (2013) 197– 203.

Song, S.; Xu, L.; He, Z.; Ying, H.; Chen, J.; Xiao, X.; Yan, B. Photocatalytic degradation of C.I. Direct Red 23 in aqueous solutions under UV irradiation using SrTiO₃/CeO₂ composite as the catalyst. Journal of Hazardous Materials 152 (2008) 1301–1308.

Weber A.; Anne m. Grady and Ranjit T.; Koodali. Lanthanide modified semiconductor photocatalysts. Catal. Sci. Technol., 2012, 2, 683–693

YU, H.; YAN, S.; LI, Z.; YU, T.; ZOU, Z. Efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ production over Cr/N-codoped SrTiO₃. International journal of hydrogen

ANEXOS

Anexo A. Espectros lámparas (argón, UV, LED,).

Figura 51. Espectro de emisión lámpara argón.

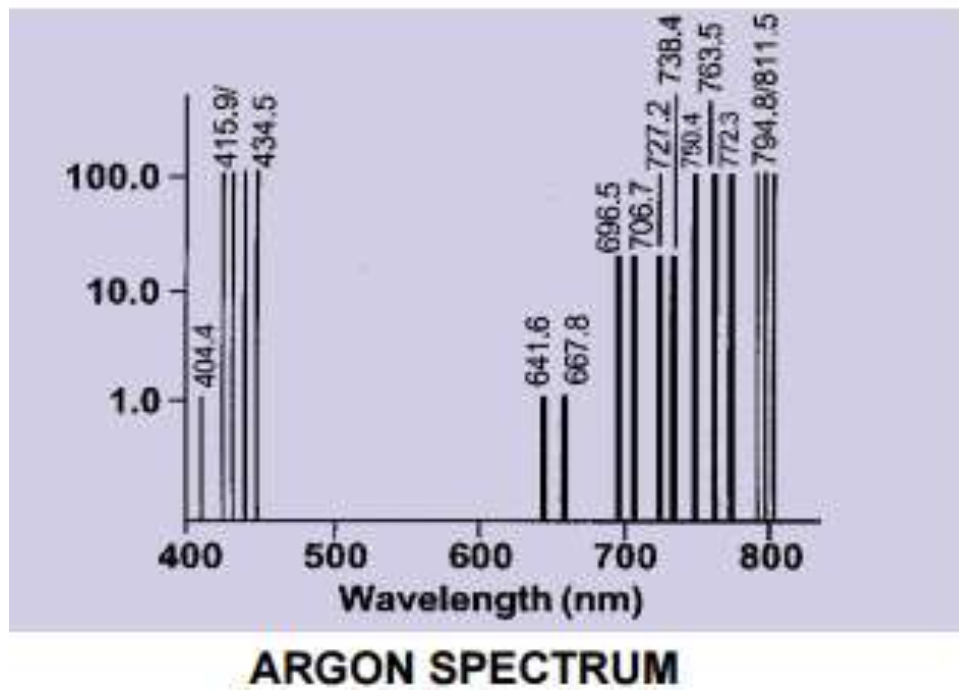


Figura 52. Espectro de emisión lámpara LED.

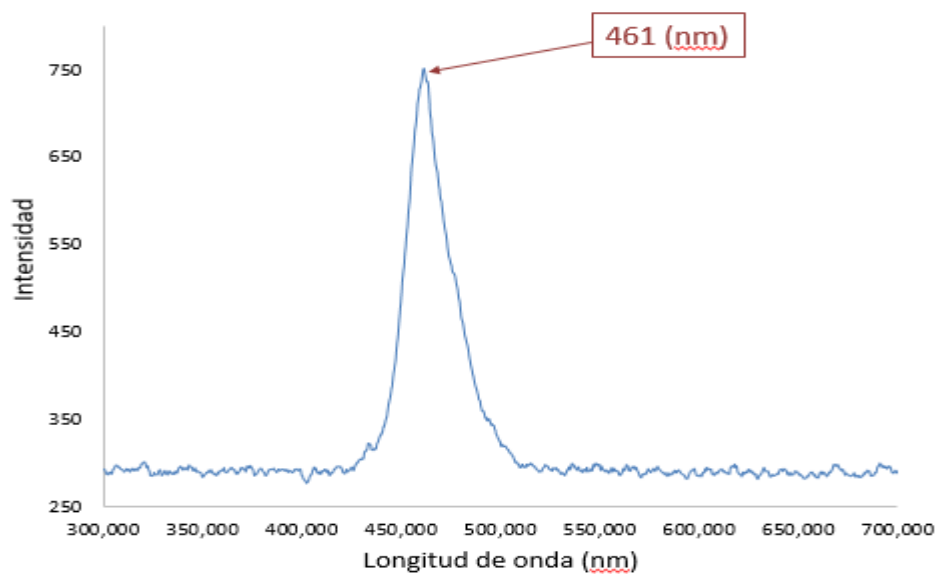
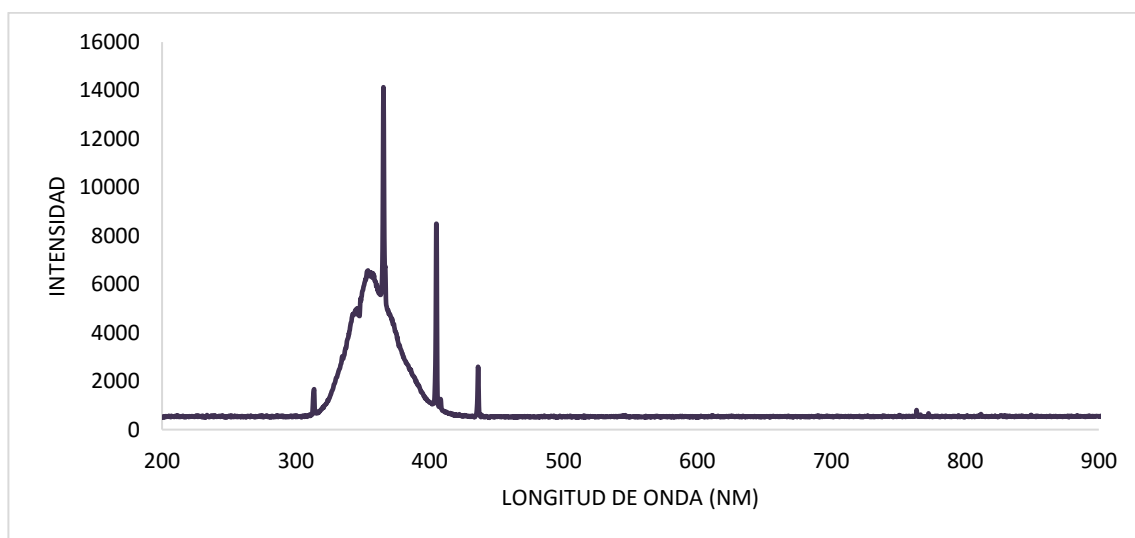


Figura 53. Espectro de emisión lámpara UV.



Anexo B. Espectros reflectancia difusa.

Figura 54. Espectro de reflectancia difusa sólido SZT.

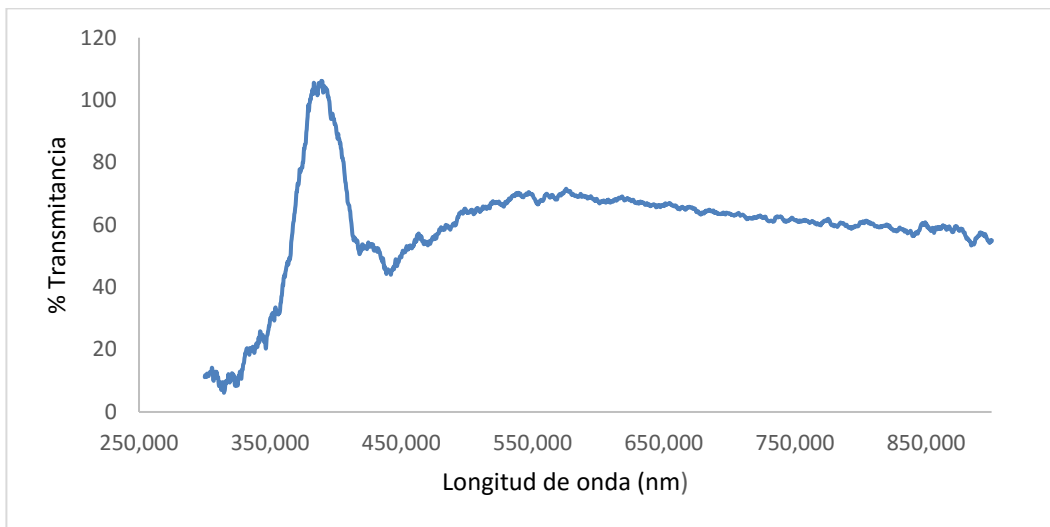


Figura 55. Espectro de reflectancia difusa sólido SZHT-1.

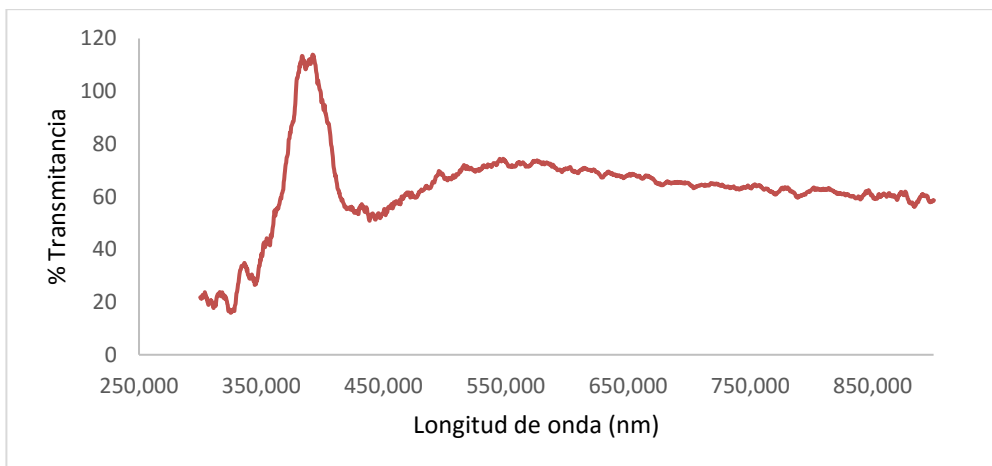


Figura 56. Espectro de reflectancia difusa sólido SZHT-2.

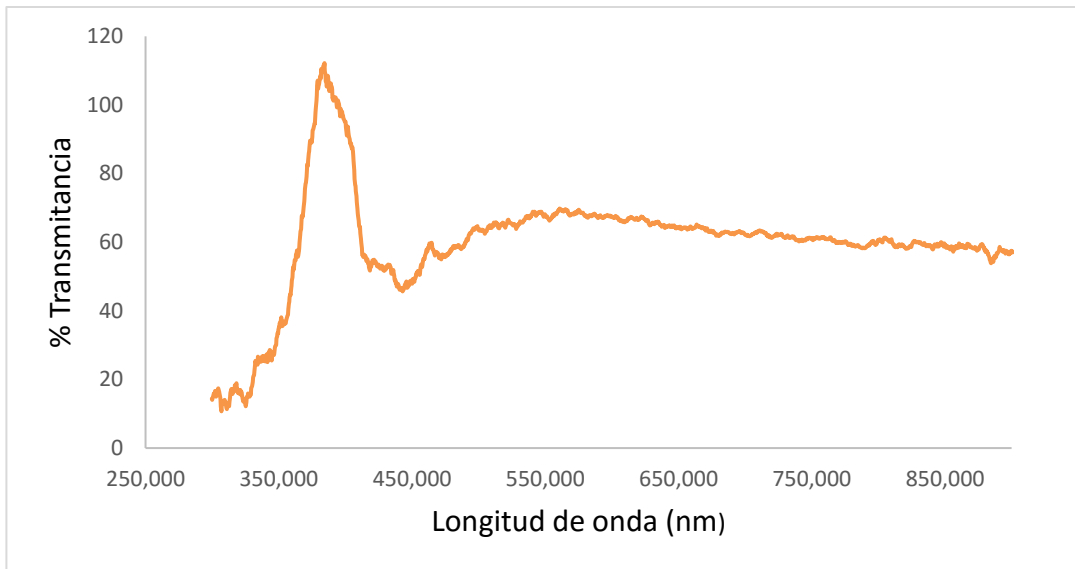


Figura 57. Espectro de reflectancia difusa sólido SZHT-3.

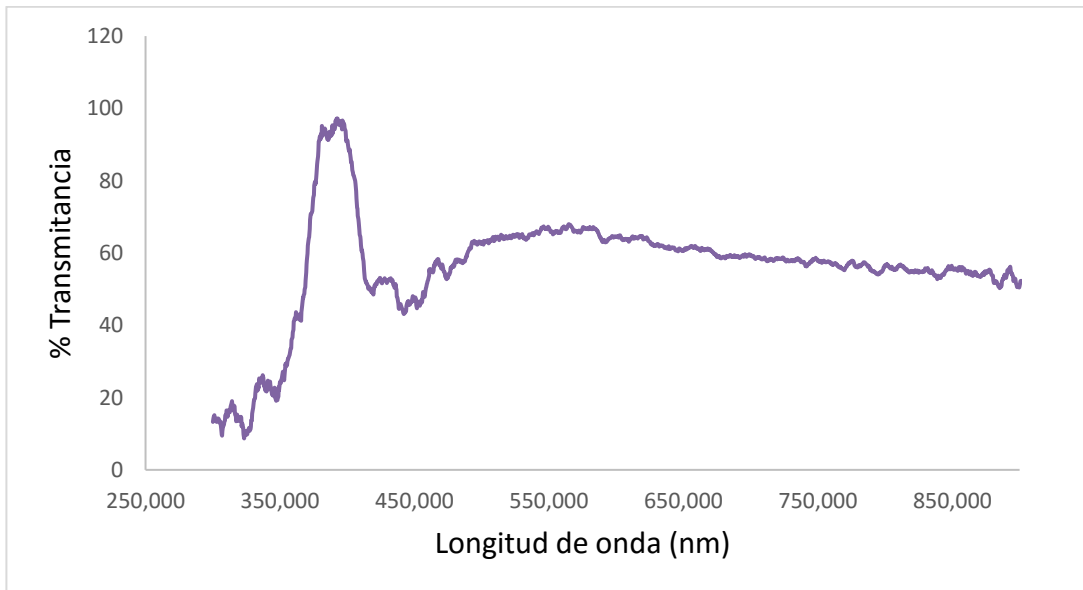
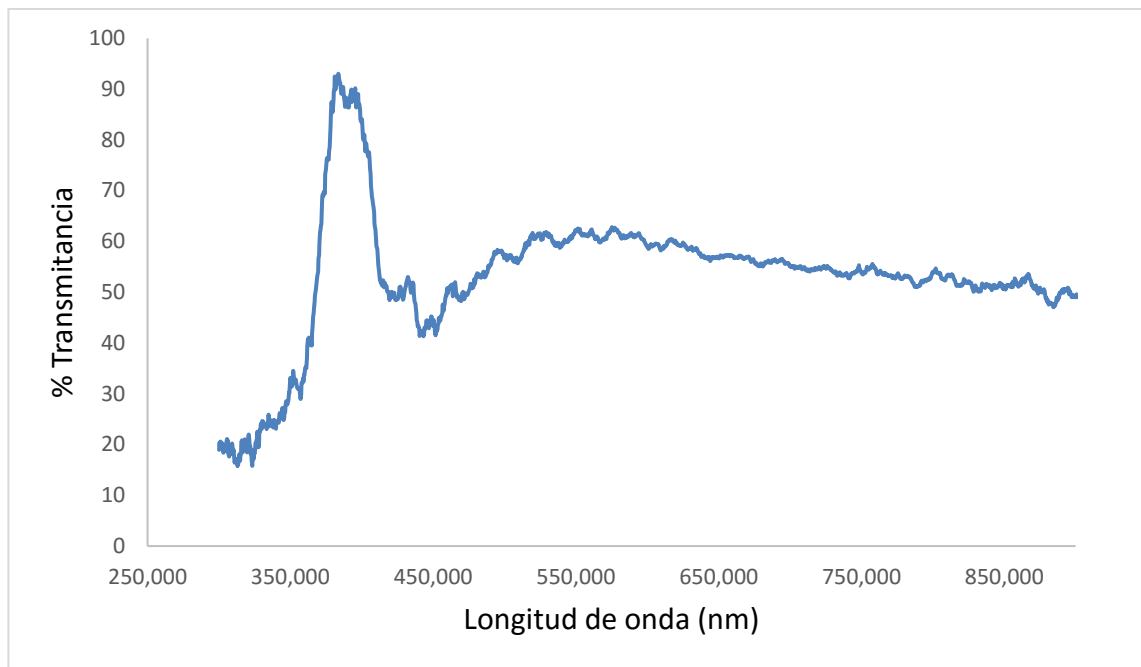


Figura 58. Espectro de reflectancia difusa sólido SZHT-4.



Anexo C. Curva de calibración y espectro de absorbancia.

Figura 59. Curva de calibración Azul de metileno.

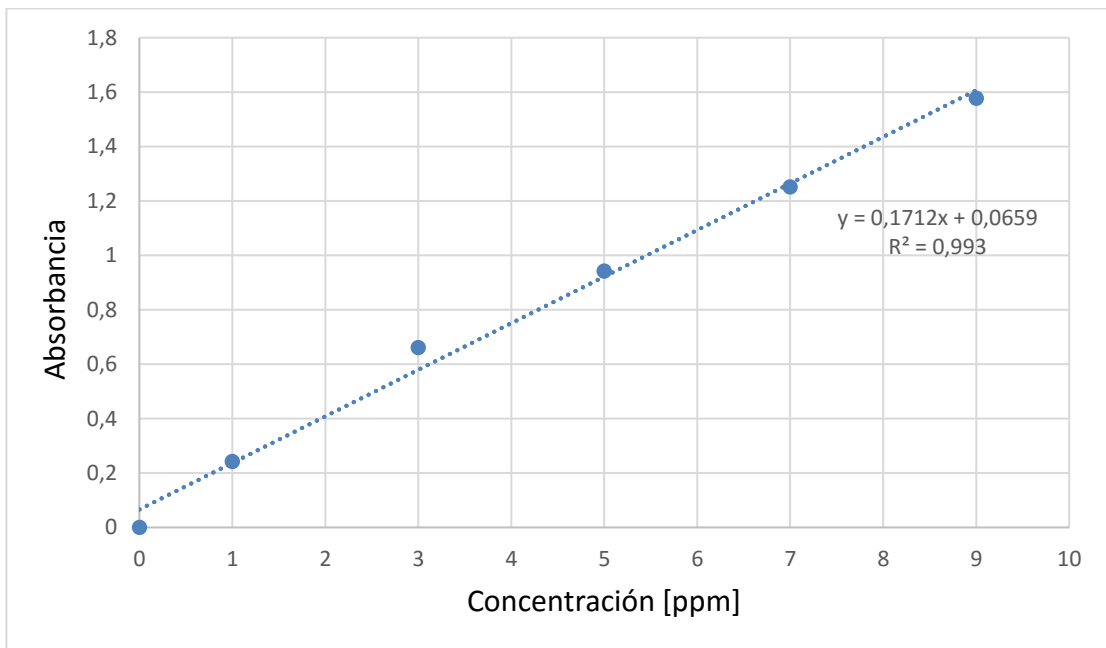


Figura 60. Degradación de azul de metileno en términos de la variación de absorbancia con respecto al tiempo.

