

**Evaluación foto-catalítica de los óxidos mixtos $\text{Sr}_1\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$,
 $\text{Sr}_{0.94}\text{Sm}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ y $\text{Sr}_{0.94}\text{Ho}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$.**

DIEGO FERNANDO MOTTA NIETO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

**Evaluación foto-catalítica de los óxidos mixtos $\text{Sr}_1\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$,
 $\text{Sr}_{0.94}\text{Sm}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ y $\text{Sr}_{0.94}\text{Ho}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$.**

DIEGO FERNANDO MOTTA NIETO

**Trabajo de grado para optar por el título de
Químico**

**Director
Dr. Fernando Martínez Ortega**

**Codirector
Dra. Pilar Delgado Niño**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

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 Sonia Giraldo, Paola Maradei, Elena Stashenko, Marta Niño, Ángel Meléndez, Herminsul Cano, José Luis Pinto, José Antonio Henao, entre otros por su valiosa colaboración a lo largo de la investigación.

A los laboratorios e institutos pertenecientes a la UIS: CICAT, INTERFASE, CIMBIOS, CENIVAM, 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.

DEDICATORIA

A todos los que de una u otra manera contribuyeron para que fuera posible dar este paso: Padres, abuela, familia y a todas las amistades que estuvieron presentes a lo largo de esta labor... Y, finalmente, a ese motivador, esa idea que sigue presente moviendo y posibilitando el que se siga en este camino...

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	18
1. MARCO REFERENCIAL	20
1.1 CATÁLISIS	20
1.2 PROCESOS FOTOCATALÍTICOS	21
1.3 EL DIÓXIDO DE TITANIO COMO FOTOCATALIZADOR	23
1.4 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES (FOTO-OXIDACIÓN DEL ISOPROPANOL)	24
1.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	26
1.5.1 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE CATALIZADORES POR ISOTERMAS BET	27
1.5.2 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM)	28
1.5.3 DETERMINACIÓN DE LA BRECHA ENERGÉTICA	29
1.5.4 CARACTERIZACIÓN POR DRX	31
1.5.5 CARACTERIZACIÓN POR IR	32
1.5.6 CARACTERIZACIÓN POR XPS	32
2. ESTADO DEL ARTE	34
3. RESULTADOS OBTENIDOS	38
3.1 SÍNTESIS DE LOS SÓLIDOS	38
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	39
3.2.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	49
3.2.3 PROPIEDADES ÓPTICAS	54
3.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LOS FOTOCATALIZADORES EN LA REACCIÓN MODELO	63
3.3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS LÁMPARAS	65
3.3.2 REACCIONES MODELO	68
3.3.3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS	82
4. CONCLUSIONES	84
5. RECOMENDACIONES	85
BIBLIOGRAFÍA	86

LISTA DE TABLAS

TABLA 1. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL DE LOS SÓLIDOS POR EL MÉTODO BET. ^[5]	41
TABLA 2. ANÁLISIS DE POROSIDAD DE LOS SÓLIDOS POR MEDIO DE ADSORCIÓN DE GASES EN ISOTERMA BET. ^[5]	41
TABLA 3. CLASIFICACIÓN DEL TIPO DE ISOTERMA BET PARA LOS SÓLIDOS ESTUDIADOS. ^[5]	42
TABLA 4. ALGUNOS DIÁMETROS DE PORO OBSERVADOS POR MICROSCOPIA SEM.	45
TABLA 5. BANDAS VIBRACIONALES DE LOS SÓLIDOS: $A_{1-y}Sr_yZr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$	49
TABLA 6. PICOS ESPECÍFICOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA EL SEZT.	51
TABLA 7. PICOS ESPECÍFICOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA EL SHZT.	52
TABLA 8. PICOS ESPECÍFICOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA EL SSZT.	53
TABLA 9. PICOS ESPECÍFICOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA EL SSZT. ^[67]	54
TABLA 10. RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DEL 'BAND GAP' DE LAS MUESTRAS.	63
TABLA 11. RESULTADOS GENERALES DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ISOPROPANOL (SOLUCIÓN EN ACETONITRILLO $1 \times 10^{-2} M$) EN FUNCIÓN A LA MASA DE CATALIZADOR EMPLEADO (TiO_2 P25 DEGUSSA), CON TIEMPO FINAL DE REACCIÓN DE 3 HORAS, FUENTE DE RADIACIÓN UV-VIS, ATMÓSFERA O_2 , FLUJO DE GAS DE REACCIÓN DE 2 BURBUJAS/MINUTO, AGITACIÓN DE 500 RPM Y TEMPERATURA DEL BAÑO TÉRMICO DE $19^\circ C$	69
TABLA 12. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE SHZT, SSZT, SEZT Y TiO_2 P25 DEGUSSA, CON RADIACIÓN UV (360 NM).	71
TABLA 13. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE SHZT, SSZT, SEZT Y TiO_2 P25 DEGUSSA, CON RADIACIÓN VIS (450 NM).	72
TABLA 14. RESULTADOS DE REACCIÓN PARA EL SÓLIDO SHZT BAJO TIEMPO FIJO DE REACCIÓN DE 3 HORAS, FUENTE DE RADIACIÓN VARIABLE, ATMÓSFERA VARIABLE, FLUJO DE GAS DE REACCIÓN DE 2 BURBUJAS/MINUTO, AGITACIÓN DE 500 RPM Y TEMPERATURA DEL BAÑO TÉRMICO DE $19^\circ C$	74
TABLA 15. RESULTADOS DE REACCIÓN PARA EL SÓLIDO SSZT BAJO TIEMPO FIJO DE REACCIÓN DE 3 HORAS, FUENTE DE RADIACIÓN VARIABLE, ATMÓSFERA VARIABLE, FLUJO DE GAS DE REACCIÓN DE 2 BURBUJAS/MINUTO, AGITACIÓN DE 500 RPM Y TEMPERATURA DEL BAÑO TÉRMICO DE $19^\circ C$	76
TABLA 16. RESULTADOS DE REACCIÓN PARA EL SÓLIDO SEZT BAJO TIEMPO FIJO DE REACCIÓN DE 3 HORAS, FUENTE DE RADIACIÓN VARIABLE, ATMÓSFERA VARIABLE, FLUJO DE GAS DE REACCIÓN DE 2 BURBUJAS/MINUTO, AGITACIÓN DE 500 RPM Y TEMPERATURA DEL BAÑO TÉRMICO DE $19^\circ C$	78
TABLA 17. RESULTADOS DE REACCIÓN PARA EL SÓLIDO SZT BAJO TIEMPO FIJO DE REACCIÓN DE 3 HORAS, FUENTE DE RADIACIÓN VARIABLE, ATMÓSFERA O_2 , FLUJO DE GAS DE REACCIÓN DE 2 BURBUJAS/MINUTO, AGITACIÓN DE 500 RPM Y TEMPERATURA DEL BAÑO TÉRMICO DE $19^\circ C$	80

TABLA 18. RESULTADOS DE REACCIÓN PARA EL SÓLIDO TiO ₂ P25 DEGUSSA BAJO TIEMPO FIJO DE REACCIÓN POR 3 HORAS, FUENTE DE RADIACIÓN VARIABLE, ATMÓSFERA O ₂ , FLUJO DE GAS DE REACCIÓN DE 2 BURBUJAS/MINUTO, AGITACIÓN DE 500 RPM Y TEMPERATURA DEL BAÑO TÉRMICO DE 19°C.	81
TABLA 19. VALORES DE ENERGÍA DE ENLACE DE Zr3D Y Ti2P, EXTRAÍDOS DE LOS ESPECTROS XPS DE LOS COMPUESTOS SEZT Y SSZT.	103
TABLA 20. VALORES DE ENERGÍA DE ENLACE DE Zr3D Y Ti2P, EXTRAÍDOS DE LOS ESPECTROS XPS DE LOS COMPUESTOS SEZT Y SSZT.	105
TABLA 21. CONDICIONES DE CONFIGURACIÓN DEL EQUIPO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS BRUKER MODELO D8 ADVANCE.	106
TABLA 22. CONDICIONES DE CONFIGURACIÓN DEL EQUIPO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X XPERT,	107
TABLA 23. PARÁMETROS DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X PARA LOS SÓLIDOS ANALIZADOS POR EL MÉTODO DE RIETVELD. ^[10]	109
TABLA 24. RESUMEN DE CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL CROMATÓGRAFO DE GASES.....	111

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE ENERGÍA VERSUS AVANCE DE LA REACCIÓN. ^[13]	20
FIGURA 2. ESQUEMA GENERAL DEL FENÓMENO FOTOCATALÍTICO CON TiO ₂ . ^[15]	22
FIGURA 3. ESQUEMA DEL PROCESO DE FORMACIÓN DE ESPECIES ACTIVAS DEL TiO ₂ EN MEDIO ACUOSO POR RADIACIÓN UV ^[16]	23
FIGURA 4. ESQUEMA BÁSICO PROPUESTO DE LAS REACCIONES DE FOTOOXIDACIÓN CATALÍTICA DE ALCOHOLES ALIFÁTICOS (METILBUTANOL). ^[19]	25
FIGURA 5. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN TÍPICAS PARA UN SÓLIDO. ^[11]	27
FIGURA 6. ESQUEMA IMPLEMENTADO PARA CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LOS SÓLIDOS.	40
FIGURA 7. ESPECTROSCOPÍA DE ELECTRONES RETRODISPERSADOS PARA EL SHZT.	43
FIGURA 8. ESPECTROSCOPÍA DE ELECTRONES RETRODISPERSADOS PARA EL SEZT.	43
FIGURA 9. ESPECTROSCOPÍA DE ELECTRONES RETRODISPERSADOS PARA EL SSZT.	44
FIGURA 10. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (ANÁLISIS DE ELECTRONES SECUNDARIOS) PARA EL SHZT.	46
FIGURA 11. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (ANÁLISIS DE ELECTRONES SECUNDARIOS) PARA EL SEZT.	47
FIGURA 12. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (ANÁLISIS DE ELECTRONES SECUNDARIOS) PARA EL SSZT.	48
FIGURA 13. PERFIL DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS SÓLIDOS SHZT, SEZT, SZT Y SSZT PARA CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL DIFRACTÓMETRO DADAS EN EL APÉNDICE E.	50
FIGURA 14. PERFIL DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL SEZT Y PERFIL REFERENCIAL DE LA TAUSONITA.....	51
FIGURA 15. PERFIL DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL SHZT Y PERFIL REFERENCIAL DE LA TAUSONITA.....	52
FIGURA 16. PERFIL DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL SSZT Y PERFIL REFERENCIAL DE LA TAUSONITA.....	53
FIGURA 17. FUNCIÓN DE KUBELKA-MUNK PARA EL SZT Y DETERMINACIÓN DEL 'BAND GAP'. ..	55
FIGURA 18. DETERMINACIÓN DEL 'BAND GAP' PARA EL SZT POR VÍA DIRECTA.....	56
FIGURA 19. FUNCIÓN DE KUBELKA-MUNK PARA EL SEZT Y DETERMINACIÓN DEL 'BAND GAP'. ..	57
FIGURA 20. DETERMINACIÓN DEL 'BAND GAP' PARA EL SEZT POR VÍA DIRECTA.	58
FIGURA 21. FUNCIÓN DE KUBELKA-MUNK PARA EL SHZT Y DETERMINACIÓN DEL 'BAND GAP'. ..	59
FIGURA 22. DETERMINACIÓN DEL 'BAND GAP' PARA EL SHZT POR VÍA DIRECTA.	60
FIGURA 23. FUNCIÓN DE KUBELKA-MUNK PARA EL SSZT Y DETERMINACIÓN DEL 'BAND GAP'. ..	61
FIGURA 24. DETERMINACIÓN DEL 'BAND GAP' PARA EL SSZT POR VÍA DIRECTA.	62
FIGURA 25. IMAGEN TIPO DE REACCIÓN CON LÁMPARA VIS-AZUL.....	64
FIGURA 26. IMAGEN TIPO DE REACCIÓN CON LÁMPARA UV-VIS.	65
FIGURA 27. REGISTRO ESPECTRAL DE LÁMPARA VIS-AZUL.	66

FIGURA 28. REGISTRO ESPECTRAL DE LÁMPARA UV-VIS.	67
FIGURA 29. PERFIL DE LA TEMPERATURA DE HORNO PARA EL MÉTODO CROMATOGRÁFICO EMPLEADO.	68
FIGURA 30. FORMACIÓN DE ACETONA EN FUNCIÓN A LA MASA DE CATALIZADOR EMPLEADO (TiO ₂ P25 DEGUSSA) EN LA REACCIÓN OXIDACIÓN DE ISOPROPANOL, CON TIEMPO FINAL DE REACCIÓN DE 3 HORAS, FUENTE DE RADIACIÓN UV-VIS, ATMÓSFERA O ₂ , FLUJO DE GAS DE REACCIÓN DE 2 BURBUJAS/MINUTO, AGITACIÓN DE 500 RPM Y TEMPERATURA DEL BAÑO TÉRMICO DE 19°C.	70
FIGURA 31. CANTIDAD DE ACETONA FORMADA EN LA CONVERSIÓN DE ISOPROPANOL CON SHZT, SSZT, SEZT Y TiO ₂ P25 DEGUSSA, Y RADIACIÓN UV (360 NM).	72
FIGURA 32. CANTIDAD DE ACETONA FORMADA EN LA CONVERSIÓN DE ISOPROPANOL CON SHZT, SSZT, SEZT Y TiO ₂ P25 DEGUSSA, Y RADIACIÓN VIS (450 NM)	73
FIGURA 33. ACETONA FORMADA A LAS 3 H DE REACCIÓN PARA EL SHZT Y CADA UNO DE LOS BLANCOS.	75
FIGURA 34. ACETONA FORMADA A LAS 3 H DE REACCIÓN PARA EL SSZT Y CADA UNO DE LOS BLANCOS	77
FIGURA 35. ACETONA FORMADA A LAS 3 H DE REACCIÓN PARA EL SEZT Y CADA UNO DE LOS BLANCOS.	79
FIGURA 36. ACETONA FORMADA A LAS 3 H DE REACCIÓN PARA EL SZT.	80
FIGURA 37. ACETONA FORMADA A LAS 3 H DE REACCIÓN PARA EL TiO ₂	81
FIGURA 38. ISOTERMA BET PARA EL SHZT.	94
FIGURA 39. ISOTERMA BET PARA EL SSZT.	94
FIGURA 40. ISOTERMA BET PARA EL SEZT.	95
FIGURA 41. ESPECTRO UV VIS DEL SZT (MEDICIÓN 1).	96
FIGURA 42. ESPECTRO UV VIS DEL SZT (MEDICIÓN 2).	96
FIGURA 43. ESPECTRO UV VIS DEL SEZT (MEDICIÓN 1).	97
FIGURA 44. ESPECTRO UV VIS DEL SEZT (MEDICIÓN 2).	97
FIGURA 45. ESPECTRO UV VIS DEL SHZT (MEDICIÓN 1).	98
FIGURA 46. ESPECTRO UV VIS DEL SHZT (MEDICIÓN 2).	98
FIGURA 47. ESPECTRO UV VIS DEL SSZT (MEDICIÓN 1).	99
FIGURA 48. ESPECTRO UV VIS DEL SSZT (MEDICIÓN 2).	99
FIGURA 49. ESPECTRO IR DEL SZT.	100
FIGURA 50. ESPECTRO IR DEL SEZT.	100
FIGURA 51. ESPECTRO IR DEL SSZT.	101
FIGURA 52. ESPECTRO IR DEL SHZT.	101
FIGURA 53. ESPECTRO XPS Ti2P DEL SSZT.	104
FIGURA 54. ESPECTRO XPS DEL SEZT.	104
FIGURA 55. ESPECTRO XPS Ti2P DEL SEZT.	105
FIGURA 56. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X PARA LOS SÓLIDOS SEZT, SHZT, SSZT Y SZT. [10]	108

FIGURA 57. DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X PARA EL SZTR Y SU ANÁLISIS POR EL MÉTODO DE RIETVELD. ^[10]	109
FIGURA 58. CURVA 1 DE CALIBRACIÓN CROMATOGRÁFICA PARA LA ACETONA CON EL MÉTODO CROMATOGRÁFICO EMPLEADO.	112
FIGURA 59. CURVA 1 DE CALIBRACIÓN CROMATOGRÁFICA PARA EL ISOPROPANOL CON EL MÉTODO CROMATOGRÁFICO EMPLEADO.	113
FIGURA 60. CURVA 2 DE CALIBRACIÓN CROMATOGRÁFICA PARA LA ACETONA CON EL MÉTODO CROMATOGRÁFICO EMPLEADO.	113
FIGURA 61. CURVA 2 DE CALIBRACIÓN CROMATOGRÁFICA PARA EL ISOPROPANOL CON EL MÉTODO CROMATOGRÁFICO EMPLEADO.	114
FIGURA 62. RESULTADO ENSAYO CON SSZT ATMOSFERÁ O ₂ CON SEGUIMIENTO PARA TIEMPOO DE REACCIÓN 3 HORAS Y LÁMPARA UV.	115
FIGURA 63. RESULTADO ENSAYO CON SSZT ATMOSFERÁ O ₂ CON SEGUIMIENTO PARA TIEMPOO DE REACCIÓN 3 HORAS Y LÁMPARA VIS.	116
FIGURA 64. RESULTADO DE ANÁLISIS CG-MS PARA ENSAYO CON SHZT, ATMÓSFERA O ₂ Y LÁMPARA VIS (CG).	117
FIGURA 65. RESULTADO DE ANÁLISIS CG-MS PARA ENSAYO CON SHZT, ATMÓSFERA O ₂ Y LÁMPARA VIS (ACETONA).	118
FIGURA 66. RESULTADO DE ANÁLISIS CG-MS PARA ENSAYO CON SHZT, ATMÓSFERA O ₂ Y LÁMPARA VIS (ISOPROPANOL).	119
FIGURA 67. RESULTADO DE ANÁLISIS CG-MS PARA ENSAYO CON SHZT, ATMÓSFERA O ₂ Y LÁMPARA VIS (ACETONITRILO).	120

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. RESULTADOS ISOTERMAS BET	94
ANEXO B. RESULTADOS ESPECTROSCOPIA UV-VIS	96
ANEXO C. RESULTADOS ESPECTROSCOPIA IR	100
ANEXO D. ANÁLISIS POR XPS.....	102
ANEXO E. RESULTADOS DRX.....	106
ANEXO F. ANÁLISIS DRX PREVIO	107
ANEXO G. METODO CROMATOGRÁFICO Y CURVAS DE CALIBRACIÓN	111
ANEXO H. RESULTADOS CROMATOGRAFÍA.....	115
ANEXO I. RESULTADO ESPECTROMETRÍA DE MASAS	117

ABREVIATURAS

BET: Isoterma adsorción del tipo Brunauer, Emmett y Teller.

CG: Cromatografía de gases.

GC-MS: Cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas.

DRX: Difracción de rayos X.

IR: Radiación infrarroja.

SEM: Microscopía de barrido electrónico.

UV: Radiación ultravioleta.

VIS: Radiación visible.

XPS: Espectroscopía de foto-electrones emitidos por rayos X.

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN FOTO-CATALÍTICA DE LOS ÓXIDOS MIXTOS $\text{Sr}_1\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0.94}\text{Sm}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ y $\text{Sr}_{0.94}\text{Ho}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$.

AUTOR: DIEGO FERNANDO MOTTA NIETO¹.

PALABRAS CLAVES: fotocatalizador, perovskita, titanatos, isopropanol, fotooxidación.

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo de investigación se evaluaron los titanatos de estroncio dopados con europio, samario y holmio ($\text{Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0.94}\text{Sm}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ y $\text{Sr}_{0.94}\text{Ho}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ respectivamente) como fotocatalizadores usando como reacción modelo la oxidación de isopropanol hacia acetona.

Para este efecto se utilizaron dos lámparas con longitudes de onda específicas que permitieron verificar la respuesta fotocatalítica ante radiación con diferentes longitudes de onda, teniendo para la primera lámpara una radiación predominante ultravioleta y para la segunda una radiación predominante visible azul.

Se realizó el seguimiento de la reacción mediante cromatografía de gases para ensayos con y sin seguimiento periódico, midiendo la cantidad de producto obtenido y la cantidad de reactivo sin reaccionar, para ensayos realizados por el método del estándar interno y bajo atmósfera controlada de nitrógeno y oxígeno.

Adicionalmente, los sólidos fueron evaluados se caracterizaron por medio de técnicas de microscopia electrónica (SEM), difracción de rayos X y fisisorción de N_2 para tratar de correlacionar la actividad fotocatalítica con la estructura de los sólidos.

Los resultados observados indican una mayor actividad para los titanatos estudiados con respecto al TiO_2 (P25 Degussa) usando las mismas condiciones de reacción. Se observó la mayor actividad fotocatalítica con el sólido dopado con samario en la región visible, mientras que el sólido dopado con holmio presentó mayor actividad en la región UV. Adicionalmente, se evaluó la estabilidad de los sólidos por medio de su reutilización, observando durante los ciclos una actividad aceptable.

¹Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Director: Dr. Fernando Martínez Ortega y codirector: Dra Pilar Delgado.

ABSTRACT

TITLE: PHOTO-CATALYTIC EVALUATION OF MIXED OXIDES $\text{Sr}_1\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0.94}\text{Sm}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ y $\text{Sr}_{0.94}\text{Ho}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$.

AUTHOR: DIEGO FERNANDO MOTTA NIETO².

KEYWORDS: photocatalyst, perovskite, titanates, isopropanol, photooxidation.

DESCRIPTION:

In this work strontium titanates doped with europium, samarium and holmium were evaluated ($\text{Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0.94}\text{Sm}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ and $\text{Sr}_{0.94}\text{Ho}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$) as photocatalysts for isopropanol oxidation as a reaction model.

To this effect two lamps are used with specific wavelengths that were allow verifying the photocatalytic response to radiation with different wavelengths, for the first lamp having an ultraviolet radiation and for the predominant second a predominant blue visible radiation.

Monitoring the reaction was performed by gas chromatography to tests with regularly monitored by measuring the amount of product obtained and the amount of unreacted reagent, for testing by the internal standard method and under controlled atmosphere of nitrogen and oxygen.

Additionally, the solids tested were characterized by electronic microscopy technique (SEM), X ray powder diffraction and N₂ adsorption in order to correlate structure and their photocatalytic activity.

The observed results indicate a higher activity for the titanates than TiO₂ (Degussa P25) using the same reaction conditions. The higher photocatalytic activity was observed with samarium-doped solid in the visible region, while the holmium doped solid showed greater activity in the UV region. Additionally, the stability of solids through reuse cycles was studied in order to correlate structure and their activity, appreciating during cycles an acceptable activity.

²Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Director: Dr. Fernando Martínez Ortega y codirector: Dra Pilar Delgado.

INTRODUCCIÓN

Los fotocatalizadores tradicionales basados en el dióxido de titanio o titania (TiO_2) han demostrado ser eficientes para diversas aplicaciones como oxidantes ^[1].

Un aspecto crucial a tener en cuenta para la selección, síntesis, evaluación e implementación de un fotocatalizador es el rango espectral de activación del mismo, los investigadores persiguen el objetivo que la absorción del visible sea significativa, dado que el espectro de emisión solar presenta una amplia franja en el visible. En el caso del TiO_2 , su rango de absorción es cercano al ultravioleta (UV), con una longitud de onda $\lambda < 380\text{nm}$ ^[2,3] y de la emisión solar solo un 5% representa radiación UV. En consecuencia, es de interés que presenten un rango espectral de absorción coincidente (parcial o totalmente) al espectro de la radiación solar visible (VIS).

El desarrollo de nuevos fotocatalizadores, en los últimos años se ha estudiado la modificación del TiO_2 ya sea por dopado de la red con elementos como el N, S y C, que modifican la posición de los niveles de energía de las bandas de conducción y valencia. Otro tipo de modificación está asociada a su estructura formándose los titanatos. Estas modificaciones han permitido ampliarlas aplicaciones, en áreas como la química verde, la química ambiental y otros campos afines.

En las últimas dos décadas, los óxidos metálicos tipo perovskita (ABO_3) han sido objeto de varios estudios debido a su potencial modificación de su estructura a través de sustituciones catiónicas en los sitios A o B y además a su capacidad de modificar sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. Un átomo grande en el sitio A puede estabilizar el sitio B. Los óxidos de tipo perovskita ABO_3 contienen una red octaédrica BO_6 , que puede contribuir a una alta movilidad de electrones y oxígeno generando oxígenos no estequiométricos. Por otro lado, el estado de valencia de los iones de metal de transición en el sitio B es crucial para la actividad de los óxidos de tipo perovskita.

Recientemente, la actividad fotocatalítica de óxidos perovskita ha atraído una atención considerable. Entre ellos, la perovskita tipo SrTiO_3 , con una banda prohibida de 3,7 eV, debido a sus amplias aplicaciones en la fotocatálisis y fotoelectrodos para celdas solares

sensibilizadas con un colorante.^[4]El borde de la banda conducción (CB) del SrTiO₃ es de 200 mV más negativo que el TiO₂.

La familia de sólidos como los titanatos de estroncio, permite realizar reacciones de fotooxidación usando fuentes de luz en el espectro visible ^[5-7]. Es de notar que entre las aplicaciones más recientes de estos sólidos se ha enfocado en la obtención de hidrógeno mediante la fotólisis del agua debido a la necesidad de la búsqueda de nuevas fuentes alternativas de energía.^[8,9]

En el campo de nuevos materiales, Delgado ha desarrollado métodos de síntesis de titanozirconatos 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 titanozirconato de Sr y de esta forma modificar su actividad fotocatalítica.^[10]

En este trabajo se estudió la actividad fotocatalítica de algunos titanatos de estroncio preparados por la Dra. Delgado (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). El objetivo del presente trabajo fue estudiar su actividad fotocatalítica, constituyéndose un tema de actualidad investigativa. Para evaluar el efecto de las modificaciones estructurales se ha escogido la reacción de oxidación del isopropanol, modelo, dado que su único producto es la formación de acetona asociada a la transferencia electrónica durante la irradiación del semiconductor.^[11,12]

En el caso de la catálisis heterogénea, requiere que la reacción catalítica ocurra en la interfase, generalmente el catalizador es un sólido y se deben cumplir los siguientes pasos:

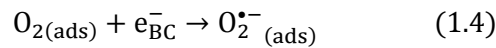
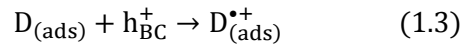
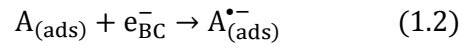
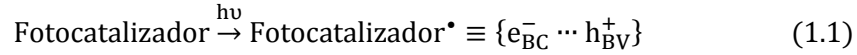
1. Difusión de los reactivos a través de la interface partícula de catalizador-fase fluida que rodea el sólido.
2. Difusión inter-partículas entre los reactantes entre los poros del catalizador hacia los sitios activos.
3. Adsorción de los reactantes en los sitios activos.
4. Reacciones superficiales involucrando la formación o conversión de intermediarios adsorbidos.
5. Desorción de productos desde los sitios del catalizador.
6. Difusión inter-partículas de los productos a través de los poros del catalizador.
7. Difusión de los productos a través de la capa de frontera de la interface catalizador-substrato.

1.2 Procesos Fotocatalíticos

Los procesos fotocatalíticos son aquellos en los que la acción catalítica es inducida por radiación lumínica, en lugar de un efecto térmico. En tal sentido los materiales fotocatalíticos son semiconductores que simultáneamente absorben fotones y adsorber reactivos. ^[13]

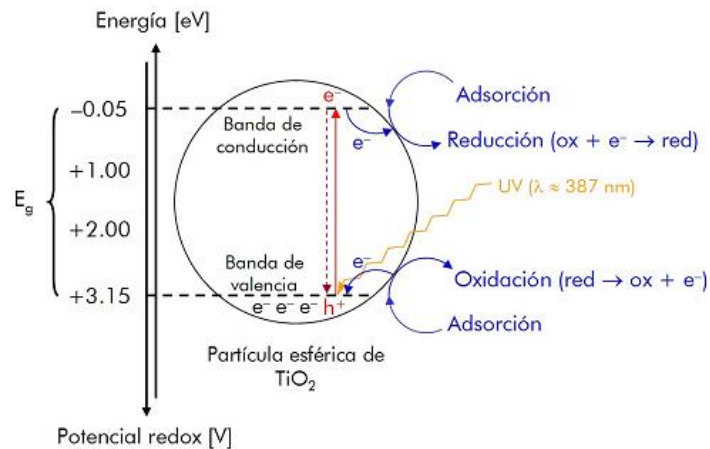
Cuando un material fotocatalítico es irradiado con fotones de energía igual o mayor a la magnitud de la brecha energética (*bandgap*) entre las bandas de conducción y de valencia (E_g), se produce la absorción de los fotones y la posterior generación de los pares electrón-hueco. Este modelo describe el paso de electrones libres hacia la banda de conducción (e_{BC}^-) y la formación de los fotohuecos en la banda de valencia (h_{BV}^+). Las

reacciones principales que modelan el fenómeno fotocatalítico se presentan a continuación [14, 15]:



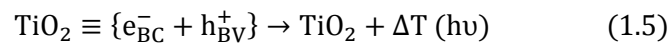
La figura 2 muestra un esquema general del fenómeno fotocatalítico presente en una partícula de TiO₂, observándose la generación de intermedios debido a la formación del par $e_{\text{BC}}^-/h_{\text{BV}}^+$, el cual permite la vía catalítica de transformación de las especies adsorbidas.

Figura 2. Esquema general del fenómeno fotocatalítico con TiO₂.



Fuente: HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. Top.Catal.34 (2005) 49.

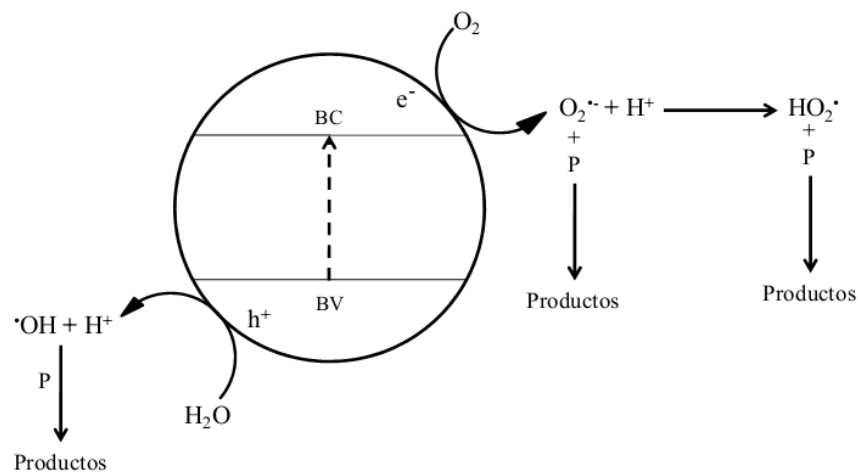
Es necesario considerar que la recombinación de los pares huecos electrones en el fotocatalizador, limita la actividad del semi-conductor: [15]:



1.3 El dióxido de titanio como fotocatalizador

El TiO_2 es una sustancia sólida que presenta dos posibles fases cristalinas (Anatasa y Rutilo). Ambas fases son utilizadas para aplicaciones fotocatalíticas, siendo la anatasa la más utilizada en descontaminación por radiación UV debido a su relativo bajo costo, alta fotoactividad, y alta estabilidad química y térmica [16]. Esto ha dado origen a su aplicación en la fotodegradación de los contaminantes orgánicos (generalmente en fase acuosa), mediante el sistema fotocatalítico de UV/ TiO_2 . En un medio acuoso, el hueco positivo puede tener dos implicaciones: Oxidar el contaminante ó reaccionar con el agua produciendo radicales $\cdot\text{OH}$. Por otra parte el electrón en la banda de conducción reduce el oxígeno adsorbido sobre el TiO_2 formando la especie superóxido $\text{O}_2^{\cdot-}$, la cual reacciona protones H^+ (OH adsorbidos sobre el TiO_2) formando el radical hidroperóxido (HO_2^{\cdot}). Finalmente, este esquema de reacción conduce al ataque repetitivo de estas especies radicalarias a los compuestos contaminantes que conduce a la degradación de los contaminantes presente en el medio acuoso [16].

Figura 3. Esquema del proceso de formación de especies activas del TiO_2 en medio acuoso por radiación UV.



Fuente: CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, J. Photochem. Photobiol.C 6 (2005) 186–205.,

1.4 Evaluación de los catalizadores (Foto-oxidación del isopropanol)

La evaluación de los fotocatalizadores mediante el uso de una reacción modelo selectiva, es una vía simple para determinar que tan buen fotocatalizador es un sólido ante condiciones particulares de reacción.

En este sentido, el isopropanol es una de estas reacciones selectivas, donde esta sustancia, se emplea como sustrato foto-oxidable para la evaluación de ciertos fotocatalizadores.

Se puede citar a Bickley ^[18] como un autor que investigó la reacción fotocatalítica del isopropanol con la fase rutilo del TiO_2 . Los ensayos implicaron la evaluación de la reacción bajo dos condiciones experimentales diferentes:

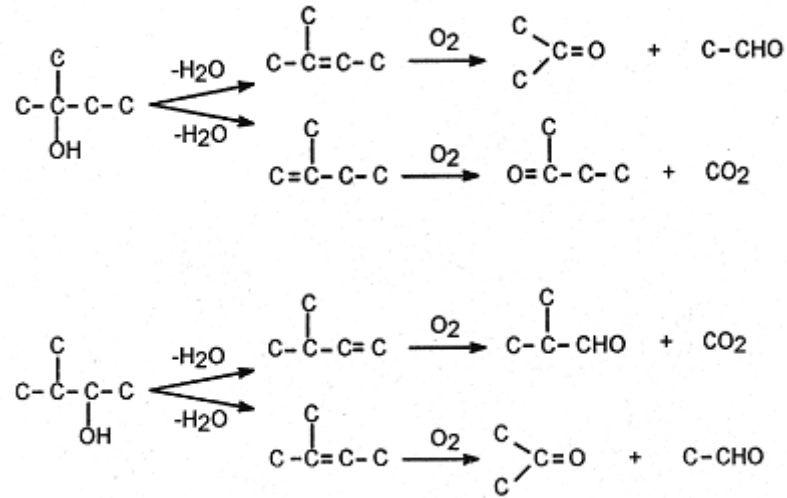
- Con una capa adsorbida de isopropanol sin alcohol en fase gaseosa.
- Con isopropanol preadsorbido y en fase gaseosa.

En los dos casos el producto principal de oxidación es la acetona, la cual es desplazada de la superficie del catalizador por el agua y el isopropanol, dando rendimientos de mineralización modestos.

La acetona en fase gaseosa sin isopropanol, genera cantidades mayores de CO_2 . Por otro lado, la foto adsorción de oxígeno aumentaba con el grado de recubrimiento de la superficie por parte del isopropanol, y la actividad fotocatalítica es mayor entre más suave es el pretratamiento de desgasificación del catalizador, lo cual indica que la actividad está íntimamente asociada a la concentración de hidroxilos superficiales.

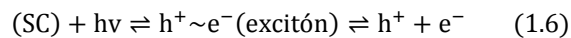
Los autores concluyen que la evolución de la acetona y el isopropanol en fase gaseosa es el resultado de un complejo equilibrio de las especies entre las dos fases (gas y adsorbida) y el equilibrio se modifica a medida que progresa la reacción. Por ejemplo, la figura 4^[19] presenta un esquema tipo de reacción fotocatalítica del metilbutanol con el TiO_2 como fotocatalizador en la que pueden darse dos alternativas de producto para dos isómeros de alcohol butílico precursores.

Figura 4. Esquema básico propuesto de las reacciones de fotooxidación catalítica de alcoholes alifáticos (metilbutanoles).

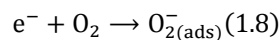
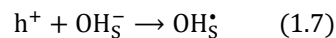


Fuente: WALKER, A.; FORMENTI, M.; MERIADEAU, P.; TEICHNER, S.J.; Heterogeneous photocatalysis: Photo-oxidation of methylbutanols. J. Catal., 50, 237 (1977).

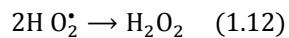
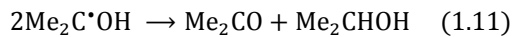
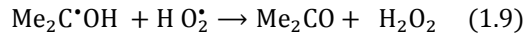
El mecanismo general de reacción propuesto arranca con la excitación del semiconductor y la generación del par electro-hueco.^[20]



Los huecos foto generados son atrapados por las especies superficiales OH_s^- , seguido de un atrapamiento de fotoelectrones por el oxígeno molecular.



La acetona se finalmente se produce a partir del $\text{Me}_2\text{C}^*\text{OH}$ según el mecanismo propuesto a continuación:



1.5 Caracterización de los catalizadores

La caracterización de un sólido catalítico se basa en la obtención de información acerca del área específica, porosidad, morfología, composición superficial. Las herramientas más usadas en la actualidad son:

- La textura del catalizador, se puede caracterizar mediante las isotermas de adsorción de BET, la porosimetría con mercurio y el la microscopía de escaneo electrónico.
- La composición química se puede determinar mediante espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP) y fluorescencia de rayos X.
- La caracterización superficial del catalizador involucra técnicas como la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (ESCA o XPS), la microscopía de escaneo electrónico de efecto túnel (STM), entre otras.
- Técnicas complementarias de espectroscopía como la infrarroja (IR), la Raman y la de resonancia magnética nuclear (RMN); permiten también caracterizar la morfología superficial del catalizador.
- Las técnicas de difracción de rayos X permiten caracterizar la estructura del catalizador.

1.5.1 Caracterización superficial de catalizadores por isothermas BET

Los procesos de fisisorción 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 1.13 y 1.14 [11].

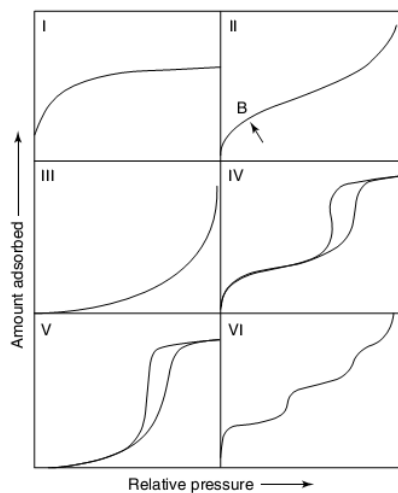
$$n = f(p, T, sistema) \quad (1.13)$$

$$n = f\left(\frac{p}{p^0}\right)_T \quad (1.14)$$

Donde p^0 es la presión de saturación de la especie adsorbida 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 la naturaleza del catalizador se presentan diversos tipos de isothermas y la cantidad de gas adsorbido en función de la presión relativa permite estimar la textura del sólido. La figura 5 presenta las isothermas típicas según la clasificación de la IUPAC. [8]

Figura 5. .Isothermas de adsorción típicas para un sólido. [8]



Fuente: CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics; WILEY-VCH, 2003, p. 2-5.

La determinación experimental del área superficial de un catalizador, se realiza mediante el método BET (Brunauer–Emmett–Teller, 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 relación 1.15^[8]:

$$a_i p \theta_{i-1} = b_i \theta_i e^{\left(\frac{E_i}{RT}\right)} \quad (1.15)$$

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 del área superficial específica según el modelo BET (1.16)^[8]:

$$\alpha_{\text{BET}} = n_m L \sigma \quad (1.16)$$

Donde L es la constante de Avogadro.

1.5.2 Caracterización por microscopía de barrido electrónico (SEM)

La microscopía de barrido electrónico (SEM) permite construir una aproximación visual acerca de la superficie del sólido. Esta técnica se basa en el análisis de los electrones retro-dispersados por la superficie del sólido^[8]. Entre las ventajas que puede aportar esta técnica está el efecto 3D que se obtiene como resultado de su implementación, así como la utilidad para caracterizar las sustancias en el rango de 10^{-7} hasta 10^{-4} m, como por ejemplo partículas de óxido, sulfatos, zeolitas, carbón y metales no soportados^[11], dando información sobre la morfología de la superficie.

1.5.3 Determinación de la brecha energética

Un fotocatalizador es un semiconductor que absorbe un fotón permitiendo que los electrones superen la brecha energética E_g (band gap) entre la banda de valencia y banda de conducción. Durante este proceso se proponen los siguientes mecanismos^[21]:

- i) Transición de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, este tipo de absorción se llama intrínseca o fundamental.
- ii) Transición por medio de estados excitónicos.
- iii) Transición de los electrones o los huecos dentro de las respectivas bandas permitidas, es decir, transiciones relacionadas con la existencia de portadores de carga libres.
- iv) Transición por medio de estados de impurezas.
- v) Absorción de energía de la onda luminosa por medio de las vibraciones de la red cristalina.

La condición de activación del fotocatalizador se cumple cuando ($h\nu \geq E_g$). Cuando el fotocatalizador es activado generando un par electrón-hueco: electrones libres en la banda de conducción (e_{bc}^-) y fotohuecos en la banda de valencia (h_{bv}^+).

Un procedimiento para la determinación de E_g es mediante la espectroscopía de UV-VIS al extrapolar la pendiente de la absorción a la abscisa. Luego la brecha energética se relaciona con la longitud de onda (λ) mediante la ecuación 1.17^[21]:

$$E_g = \frac{1239.84}{\lambda(\text{nm})} (\text{eV}) \quad (1.17)$$

Para el caso de materiales en polvo la brecha energética no se puede determinar experimentalmente por limitaciones de preparación de muestra, en este caso este parámetro se mide indirectamente mediante la espectroscopia de reflectancia difusa UV_VIS. La absorbancia A está relacionada con la reflectancia difusa R por la relación 1.18^[22-24]:

$$A = \log \frac{1}{R} \quad (1.18)$$

Para correlacionar la reflectancia difusa con la brecha de energía se desarrollaron expresiones como la función de Kubelka-Munk $F(R_\infty)$, donde R_∞ es la reflectancia difusa de una capa de muestra infinitamente gruesa, relativa a un patrón de referencia según se muestra en las ecuaciones 1.19 y 1.20 [25].

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha}{S} \quad (1.19)$$

$$R_\infty = \frac{R_{\text{muestra}}}{R_{\text{patrón}}} \quad (1.20)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, S es el coeficiente de dispersión, R_{muestra} es la reflectancia difusa de la muestra y $R_{\text{patrón}}$ es la reflectancia difusa de un patrón.

De la ecuación 1.23 se desprende que existe una proporcionalidad entre la función de Kubelka-Munk y el coeficiente de absorción ($F(R_\infty) \propto \alpha$). En este sentido y de la consideración de que α depende de la longitud de onda y por ende de su frecuencia ν , se establece una relación entre la energía del fotón absorbida $h\nu$, la energía de la brecha energética E_g y el coeficiente de absorción α según se presenta en la expresión 1.21 [26]:

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_g)^j}{h\nu} \quad (1.21)$$

Donde,

$j = 1/2$ para transición directa permitida.

$j = 3/2$ para transición directa prohibida.

$j = 2$ para transición indirecta permitida.

$j = 3$ para transición indirecta prohibida.

De las relaciones 1.23 y 1.19 se deduce la expresión 1.22, donde para el caso de materiales análogos al TiO₂-Metal se consideran transiciones directas permitidas ($j=1/2$)^[27-29]:

$$(F(R_{\infty}) \cdot (h\nu)^2)^{1/j} \propto (h\nu - E_g) \quad (1.22)$$

1.5.4 Caracterización por DRX

Los cristales están formados por una repetición periódica de moléculas en tres dimensiones, generando una red tridimensional denominada *Red de Bravais*. Luego, la celda unidad de un cristal se define por la longitud de sus lados a , b y c y por los ángulos α , β y γ que dichos ejes forman entre sí. La posición de un átomo en la celda unidad se expresa como coordenadas fraccionarias de a , b y c según se muestra en la expresión 1.23^[30-33]:

$$R = xa + yb + zc \quad (1.23)$$

Las técnicas de difracción de rayos X permite determinar las coordenadas x , y y z para cada átomo, obteniendo la relación entre la red cristalina y un patrón de difracción.

El fenómeno de difracción cristalina tiene su origen en la dispersión elástica o *scattering* elástico del haz de rayos X por los átomos del cristal. En este tipo de interacción, el electrón desvía los rayos X, que toman exactamente la misma trayectoria que un rayo de luz visible reflejado en un espejo, es decir, los rayos dispersados emergen a un ángulo 2θ con respecto a la dirección de los rayos incidentes.

La Ley de Bragg describe el fenómeno de difracción de los rayos X relacionando las fases de las ondas reflejadas por cada celda unidad en esa dirección, y está dada por la relación 1.24^[34-37]:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen } \theta \quad (1.24)$$

Donde n es un número entero coeficiente de la longitud de onda, λ es la longitud de onda d es la distancia entre planos imaginarios que unen los puntos equivalentes de la red cristalina y θ es la mitad de ángulo de observación (2θ).

La Ley de Bragg permite dilucidar indirectamente la estructura de red cristalina, mediante la obtención de los Índices de Miller, la Red Recíproca la Esfera de Ewald y el Factor de Estructura Cristalino y su posterior comparación con las bases de datos existentes para los minerales conocidos permite entre otras acciones, el identificar la fase del material [34-37].

1.5.5 Caracterización por IR

La espectroscopia infrarroja (Espectroscopía IR) es una técnica que permite identificar los grupos funcionales presentes al estudiar las vibraciones fundamentales en el infrarrojo ($14.000-4.000 \text{ cm}^{-1}$) [38]. Las moléculas complejas pueden tener muchos enlaces y las vibraciones pueden ser conjugadas, llevando a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos. La forma que los átomos pueden vibrar se clasifica en hasta seis formas distintas: estiramientos simétricos y asimétricos, flexiones simétricas y asimétricas en el plano (tijereteo y balanceo), y flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (aleteo y torsión). Luego, por medio el espectro de absorción de radiación IR se puede identificar este tipo de movimientos asociados a la estructura de la molécula [38].

1.5.6 Caracterización por XPS

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS), se basa en la irradiación de la muestra un haz de rayos X de alta energía (h), se produce una emisión de fotoelectrones desde los niveles internos de los átomos de la muestra y cuyas energías cinéticas dependen [39]:

$$E_c = h\nu - E_b - \psi \quad (1.25)$$

Donde,

E_c es energía cinética del electrón emitido.

$h\nu$ es la energía de excitación.

E_b es la energía de ligadura del electrón excitado.

ψ es la función trabajo del espectrómetro.

En el espectro XPS se representa la intensidad de flujo de electrones emitidos por la muestra en función de su energía cinética o, más frecuentemente, frente a la energía de ligadura de los mismos ^[39].

El mejor ajuste se escogió por minimización de los residuos, χ^2 . Las relaciones atómicas se evaluaron a partir de las relaciones de intensidades, normalizadas mediante los factores de sensibilidad atómica, según la ecuación (1.26)^[39]:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{\frac{I_1}{N_1 \cdot F_1}}{\frac{I_2}{N_2 \cdot F_2}} \cdot f(E_1, E_2) \quad (1.26)$$

Donde:

I_i es el área del pico.

N_i es el número de acumulaciones del espectro.

F_i es el factor de sensibilidad atómica.

Cabe señalar que la función $f(E_1, E_2)$ corrige la eficacia del detector cuando la diferencia de energías cinéticas de los fotoelectrones de los elementos es importante.

2. ESTADO DEL ARTE

La titania (TiO_2) es el fotocatalizador más efectivo y más ampliamente usado en el mundo debido a su gran bandgap y su excelente estabilidad fisicoquímica. Los investigadores en el mundo han logrado modificar este sólido, para conferirle diversas propiedades fotocatalíticas, en especial con respecto a su región espectral de fotoactividad.

Modificaciones basadas en el dopaje con metales nobles o elementos de transición, el acoplamiento con otros semiconductores, el aumento del área superficial, entre otros. Es en este sentido, que algunos investigadores han demostrado que algunos metales y metales de transición aumentan la actividad fotocatalítica de los sólidos dopados, debido a que el contenido de dopante afecta significativamente el número de electrones y huecos de la superficie del sólido.^[40]

Existen numerosas investigaciones realizadas a la fecha con compuestos relacionados con titanatos dopados con estroncio, que han permitido comprobar la posibilidad de emplear dichos sólidos en aplicaciones como las de descomposición del H_2O en H_2 y O_2 , entre otras.^[5-7,41-44]

Cabe destacar que la extensión de la fotosensitividad del semiconductor hacia el visible (VIS), permite utilizar dichos sólidos dopados con elementos como nitrógeno en aplicaciones excitadas por luz solar o artificial indistintamente.^[41]

Existen trabajos reportados sobre sólidos de SrTiO_3 codopados con cationes S y C^[45], por calcinación de tiourea y polvo de SrTiO_3 . Éstos sólidos presentaron una actividad fotocatalítica mayor que el análogo puro, efecto que se apreció por una región de absorción ampliada en el espectro visible para los sólidos. Dentro de los trabajos precedentes, se encuentran otros codopantes utilizados en la modificación de sólidos de SrTiO_3 como el nitrógeno y azufre^[46] o el níquel y lantano^[47]. Otros trabajos de interés han utilizado dopantes orgánicos sobre cristales de SrTiO_3 (grupos carboxilos ligados químicamente a la superficie)^[48].

Técnicas alternas de síntesis, han permitido obtener sólidos derivados del SrTiO_3 con modificaciones diferentes a las del dopado tradicional, donde también se modifican las

propiedades de la actividad fotocatalítica de los sólidos base. Entre estos trabajos, se pueden mencionar el realizado la preparación, caracterización y determinaron de la actividad catalítica (en la foto-oxidación del metanol) de sólidos compuestos policristalinos de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ ^[49]. Dichos sólidos compuestos mostraron mayor actividad en el espectro visible (440 nm) que los análogos puros (P25).

Las más recientes investigaciones en las técnicas de síntesis de catalizadores basados en el SrTiO_3 buscan obtener materiales de funcionalidad mejorada. En este sentido existen reportes de síntesis de nanocristales de SrTiO_3 con actividad fotocatalítica evaluada en la foto-oxidación del metil naranja ^[50]. Mediante métodos alternos se ha conseguido sintetizar materiales derivados del SrTiO_3 con nuevas morfologías, dentro de los cuales se puede reseñar la obtención de microesferas ahuecadas de SrTiO_3 a partir de un ensamble de nanotubos de carbono, las cuales poseían mayor actividad fotocatalítica en la oxidación del Cr (VI) que su análogo de partida SrTiO_3 ^[51]. Otros trabajos han conseguido sintetizar por medios solvotérmicos nanopartículas de SrTiO_3 dopadas con cromo ^[52].

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 ^[53]. 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^[54].

Los trabajos orientados a la producción fotocatalítica de hidrógeno, otro campo de interés para el estudio de los sólidos derivados del SrTiO_3 , se presenta como una línea de investigación prometedora desde hace relativo poco tiempo. En este sentido sobresalen los siguientes trabajos:

- JiawenLiu et. al. ^[55] evaluaron la producción de hidrógeno a partir de soluciones de agua/metanol sobre nanotubos altamente ordenados de SrTiO₃. Los sólidos fueron sintetizados por procesos de oxidación anódica, hidrotermales y de reducción fotocatalítica.
- He Yuet et. al. ^[56] estudiaron la producción fotocatalítica de hidrógeno sobre sólidos de SrTiO₃ codopados con Cr/N. Los sólidos fueron preparados por el método hidrotermal sol-gel.
- Jian-Ping Zou et. al. ^[57] sintetizaron y evaluaron la actividad fotocatalítica de dos sólidos fotocatalizadores: SrTiO₃ dopado con Zn y BaTiO₃. La actividad fotocatalítica en la reducción de agua para formar H₂ fue realizada bajo radiación UV.
- Hongwei Bai et. al. ^[58] estudiaron nanofibras heteroestructuradas de SrTiO₃/TiO₂ con alta eficiencia en reacciones fotocatalíticas para producción de hidrógeno. Dichas fibras se evaluaron en la reacción de reducción de agua/metanol hacia H₂.
- Wenjun Dong et. al. ^[59] 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.
- Jian-Qiang Zhenget et. al. ^[60] desarrollaron un método rápido asistido por microondas para la síntesis de nanoesferas y nanoplatos de SrTiO₃ mesoporoso dopado con Nd. También fue medida la actividad fotocatalítica de los sólidos sintetizados.
- Duc-Nguyen Bui et al. ^[61] sintetizaron y evaluaron la actividad fotocatalítica de nanopartículas de SrTiO₃ cargadas con Cu, en la reacción de producción de hidrógeno a partir de una solución acuosa de metanol. La actividad fotocatalítica para éstos sólidos fue mayor que para los análogos titanatos, presentando además, una mayor estabilidad que éstos últimos.

- Peichuan Shen et. al.^[62] evaluaron la actividad fotocatalítica en la evolución del hidrógeno sobre sólidos de SrTiO₃ dopados con Rh mediante un método de complejo polimerizable.

Pilar Delgado, ha investigado la preparación de titanozirconatos de Sr y Ca, modificando la posición A con elementos lantánidos para generar vacancias catiónicas que modifican las propiedades eléctricas y afectan la actividad fotocatalítica del material.^[7]

En su trabajo doctoral ha propuesto métodos de síntesis de química suave para obtener sólidos con estructura tipo perovskita: A_{1-y}Ln_yZr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ (A = Ca, Sr y Ln = Eu, Sm, Dy, Ho) ^[10]

Este trabajo de grado evaluó la actividad fotocatalítica de los titanozirconatos de Sr modificados con lantánidos, preparados por la Dra. Pilar Delgado, para ello se usó como reacción modelo la foto-oxidación del isopropanol hacia acetona. Debido a que esta reacción tiene la propiedad de permitir establecer una relación 1:1 entre fotones incidentes y moléculas de reactivo transformadas. En los últimos años se han desarrollado esquemas mejorados de esta reacción, en los cuales se analizan múltiples parámetros, como por ejemplo, la foto-actividad de películas de TiO₂ en la foto-oxidación de isopropanol (Hiromichi e Hiroaki^[63]) o la implementación de reactores de tipo anular para el tratamiento de isopropanol Changrani y Raupp^[64]. El análisis de las ventajas ofrecidas por esta reacción modelo, fotooxidación de isopropanol, se eligió para la evaluación de los sólidos A_{1-y} Sr_yZr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ del presente trabajo con el objeto de estudiar el efecto de la sustitución en la posición A de la perovskita por lantánidos en sus propiedades catalíticas.

3. RESULTADOS OBTENIDOS

En el presente trabajo se evaluaron los titanatos de estroncio dopados con europio, samario y holmio ($\text{Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0.94}\text{Sm}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ y $\text{Sr}_{0.94}\text{Ho}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ respectivamente) como fotocatalizadores en la reacción modelo de oxidación de isopropanol (diluido en acetonitrilo) hacia acetona como único producto, el seguimiento de la reacción se realizó por cromatografía de gases. Los sólidos fueron caracterizados por: técnicas de microscopia (SEM), fisisorción de N_2 (BET), reflectancia difusa UV_Vis de sólidos y DRX. Los resultados observados indican una mayor actividad (en iguales condiciones) para los sólidos estudiados con respecto a al TiO_2 (P25 Degussa). El titanozirconato de Sr dopado con samario presentó mayor actividad en el espectro visible (azul). Mientras que el sólido dopado con holmio presentó una mayor actividad en el espectro UV. Adicionalmente, se evaluó la estabilidad de los sólidos por medio de la reutilización de los mismos, observándose rendimientos aceptables en reuso.

Los sólidos $\text{Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0.94}\text{Sm}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ y $\text{Sr}_{0.94}\text{Ho}_{0.03}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ se denominan en adelante SEZT, SSZT y SHZT respectivamente.

3.1 Síntesis de los sólidos

Los sólidos fueron sintetizados en el marco del desarrollo de la tesis doctoral ^[10] por medio del método del citrato, donde el proceso de acomplejamiento se propició con el ácido cítrico en disolución^[65,66], con el fin de facilitar el acomplejamiento, la solución se estabiliza a un pH de 2, valor por encima del pH de las soluciones precursoras de nitratos y oxiclорuros de los cationes metálicos y alcalinotérreos (pH=1.5). La estabilización se completó con la adición de amoníaco en disolución.

En este método, la mezcla precursora está constituida por una disolución acuosa estequiométrica de TiCl_4 , $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, partiendo de las respectivas soluciones de las sales nitrato de estroncio y ácido cítrico, para formar el sólido $\text{AZr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$. En la síntesis de los sistemas dopados se utilizó como fuente de cationes tipo lantánidos, una disolución de nitrato de lantánido proveniente de óxidos con pureza de 99,99% en peso, disuelto en

ácido nítrico al 40% p/v. Una vez las disoluciones se dosifican se realiza un reflujo a 70°C durante 5 horas con agitación constante y manteniendo una concentración constante de nitratos de 0.01 moles. Luego, se adiciona el ácido cítrico en una relación molar 2:1 con respecto a los nitratos y se ajusta el pH entre 2 y 2.5 con una solución concentrada de amoníaco y dejando que ocurra la reacción durante 2 horas. Inmediatamente se forma el sol se realiza un proceso de secado durante 24 h a 120°C, usando una rampa de calentamiento de 3°C/min. La espuma obtenida se macera y se lleva a calcinación en un crisol de alúmina durante 5 horas a 650°C, usando una rampa de calentamiento de 3°C/min.^[10]

3.2 Caracterización de los catalizadores

Los sólidos se caracterizaron con diversas técnicas disponibles, entre otras: la Espectroscopía Infrarroja (IR), la Difracción de Rayos X (DRX), la Espectroscopía UV, la Adsorción de N₂(método BET) y la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), las cuales permitieron verificar la composición y estructura de los titanozirconatos propuestos, ver figura 6.

Figura 6. Esquema implementado para caracterización y evaluación de los sólidos.



3.2.1.1 Determinación de Área Superficial

La determinación del área superficial de los sólidos se realizó usando el método de quimisorción de N_2 según el método BET, usando un equipo NOVA 1200. Inicialmente realizó un proceso de desgasificación para cada muestra por un periodo mayor de 12 horas a una temperatura de 70 °C.

Las isothermas obtenidas para las tres muestras se pueden considerar de tipo V, según IUPAC^[5], la cual se asocia a un sólido que presenta una adsorción relativamente débil del adsorbato y con tamaño de poro del orden de nanómetros, (ver tablas 1 y 2), las isothermas son indicadas en el Apéndice A.

Tabla 1. Resultados del análisis de área superficial de los sólidos por el método BET.^[5]

Sustancia	Masa muestra (g)	Área Superficial (m ²)	Área Superficial Específica (m ² /g)
SSZT	0,1628	1,1549	7,9
SHZT	0,1525	5,7534	35,0
SEZT	0,1510	1,0513	7,3

Según los resultados de la tabla 1, se observa que los sólidos tienen un área superficial relativamente moderada, característico de un material no poroso. El sólido SHZT presentó la mayor área BET, la cual es aproximadamente cinco veces la de los otros catalizadores estudiados.

La tabla 3 presenta un resumen del tamaño de poro estimado a partir de las isotermas BET.

Tabla 2. Análisis de porosidad de los sólidos por medio de adsorción de gases en isoterma BET.^[5]

Sustancia	Tamaño de poro máximo (nm)	Tamaño de poro promedio (nm)	Tipo de porosidad
SSZT	90,85	19,78	Macroporoso/Mesoporoso
SHZT	96,56	7,99	Macroporoso/Mesoporoso
SEZT	51,64	7,07	Macroporoso/Mesoporoso

Tabla 3. Clasificación del tipo de isoterma BET para los sólidos estudiados. [5]

Catalizador	Tipo de Isoterma	Tipo de Histéresis	Porosidad	Tipo de Porosidad / Interacción
SHZT	V-IV	H4-H3	Macroporoso/Mesoporoso	Adsorción débil
SSZT	V-IV	H3	Macroporoso/Mesoporoso	Adsorción débil
SEZT	V-IV	H3	Macroporoso/Mesoporoso	Adsorción débil

3.2.1.2 SEM

El análisis de los sólidos por microscopía SEM se realizó con un equipo Quanta FEC 650, indicar los detalles de la medición SEM, obteniendo imágenes de análisis de electrones primarios y secundarios. El análisis de las imágenes de los electrones secundarios permitió determinar la composición elemental a nivel cualitativo de los sólidos(EDX), mientras que el análisis por electrones primarios permitió observar la morfología superficial de los sólidos en cuanto a los parámetros de interés de tamaño de partícula y ancho de poro.

El análisis de electrones retrodispersados (figuras 7, 8 y 9) permite confirmar la presencia de los dopantes lantánido en los sólidos sintetizados: Ho en SHZT, Eu en SEZT y Sm en SSZT, además de la presencia de Sr, Ti, O y Zr para todos titanostannatos de zirconio analizados. Cabe señalar que el análisis indica la presencia de trazas de cloro en todos los sólidos analizados, quizás debido presente como impureza de los materiales precursores usados en la síntesis, ver figuras 7,8 y 9.

Figura 7. Espectroscopía de electrones retrodispersados para el SHZT.

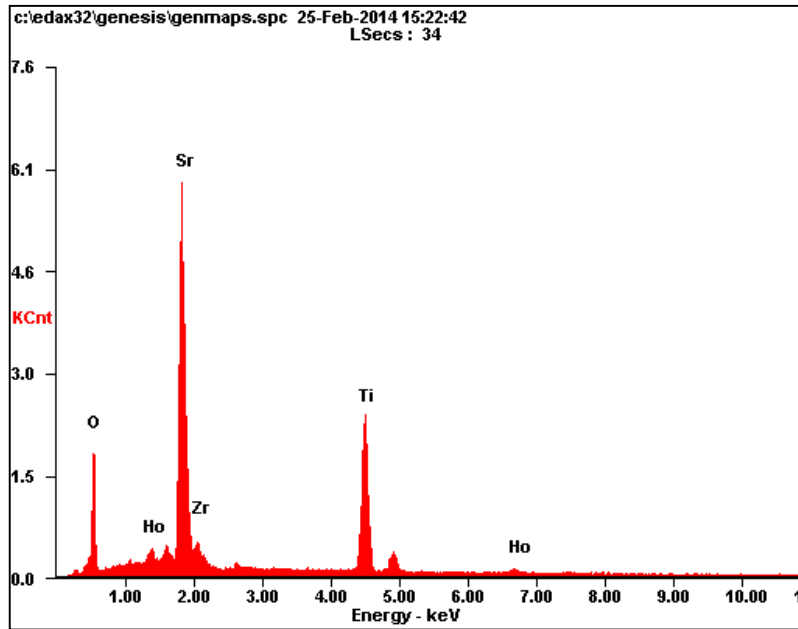


Figura 8. Espectroscopía de electrones retrodispersados para el SEZT.

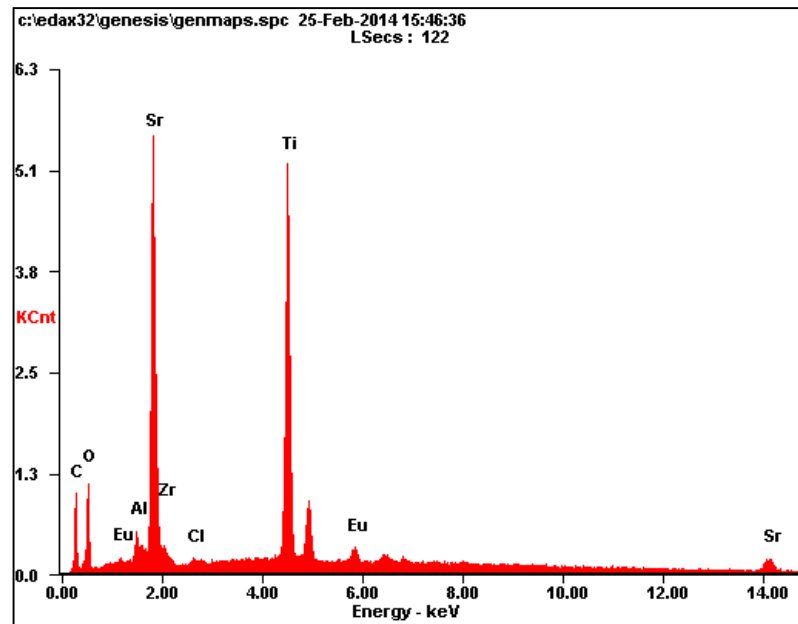
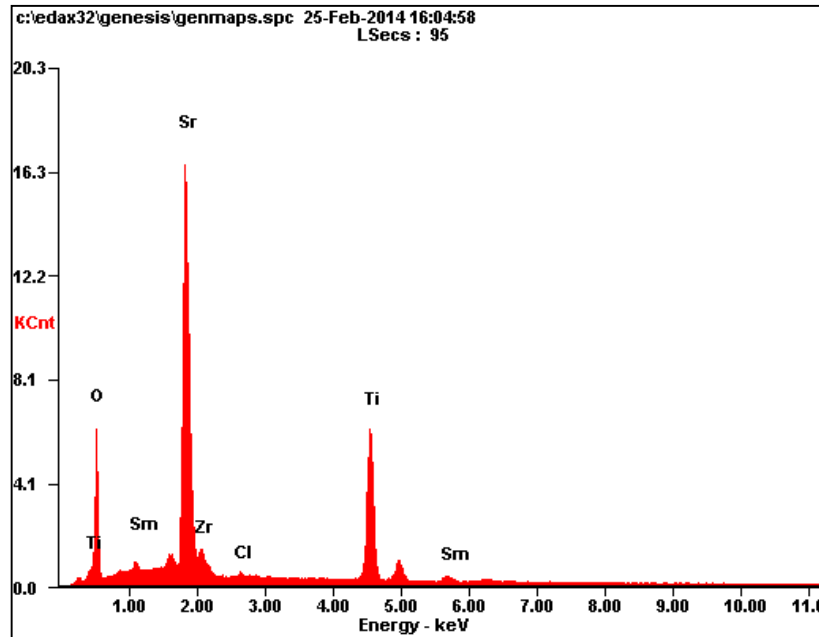


Figura 9. Espectroscopía de electrones retrodispersados para el SSZT.



Las imágenes SEM presentadas figuras 10, 11 y 12 para los sólidos SHZT, SEZT y SSZT respectivamente, permitieron estimar un diámetro aproximado de la partícula en cada una de las muestras ubicada hacia los 100um. Observándose un conjunto de características comunes tales como forma irregular, aglomeraciones y algunas variaciones en la observación de tamaños de sistemas porosos, tanto en la escala micro como nanométrica. En la tabla 4 se consignan algunos valores observados en las imágenes para el tamaño de poro y para cada sólido según las muestras seleccionadas.

Tabla 4. Algunos diámetros de poro observados por microscopía SEM.

Compuesto	Diámetro menor (nm)	Diámetro mayor(nm)
SHZT	36.10	80.63
SEZT	49.53	98.85
SSZT	22.39	46.90

Por otra parte, la forma de los cristales observada escala micrométrica fue irregular en todos los casos, presentando rugosidades superficiales y formaciones diversas para todos los sólidos.

Figura 10. Microscopia electrónica de barrido (análisis de electrones secundarios) para el SHZT.

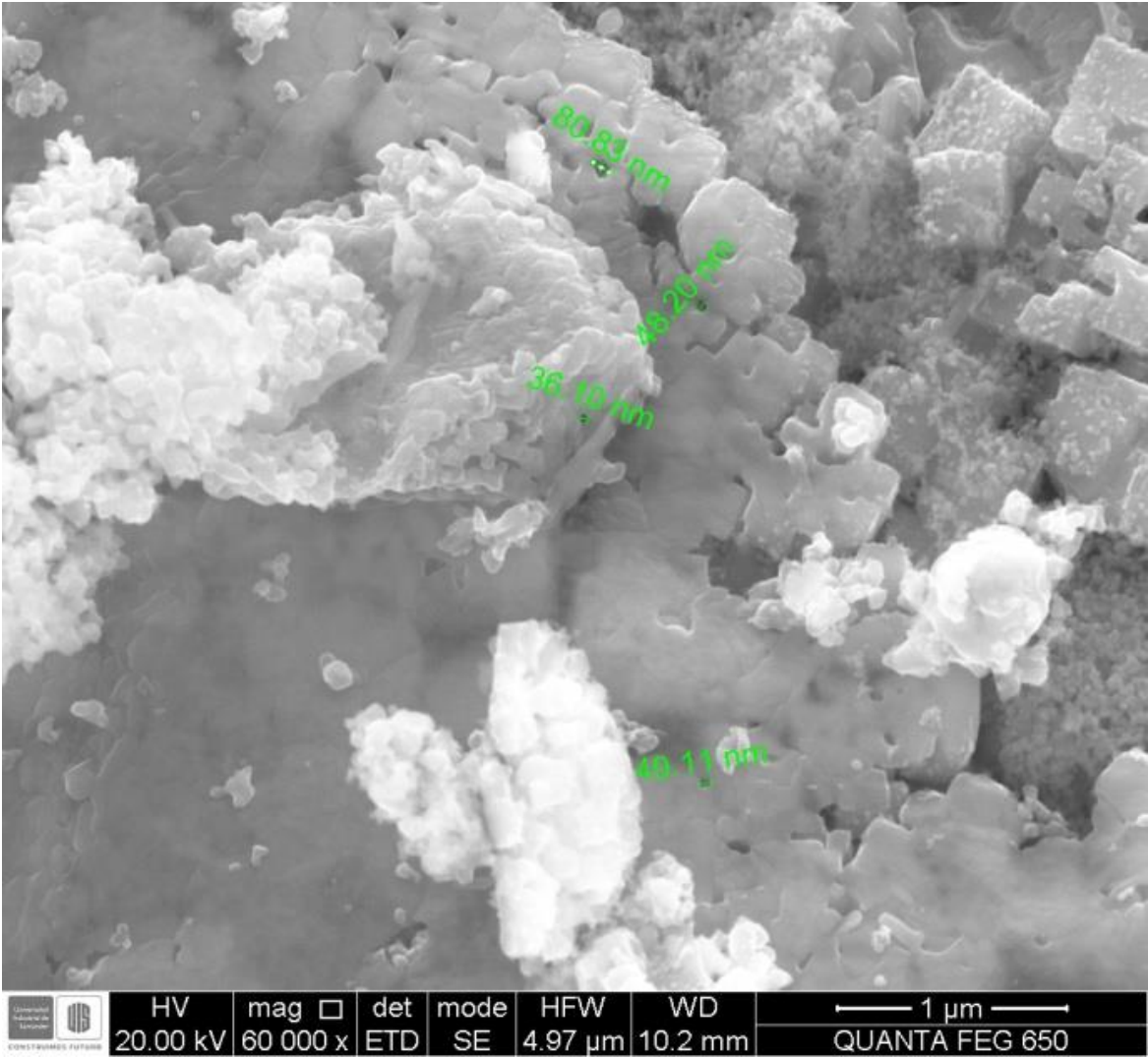


Figura 11. Microscopia electrónica de barrido (análisis de electrones secundarios) para el SEZT.

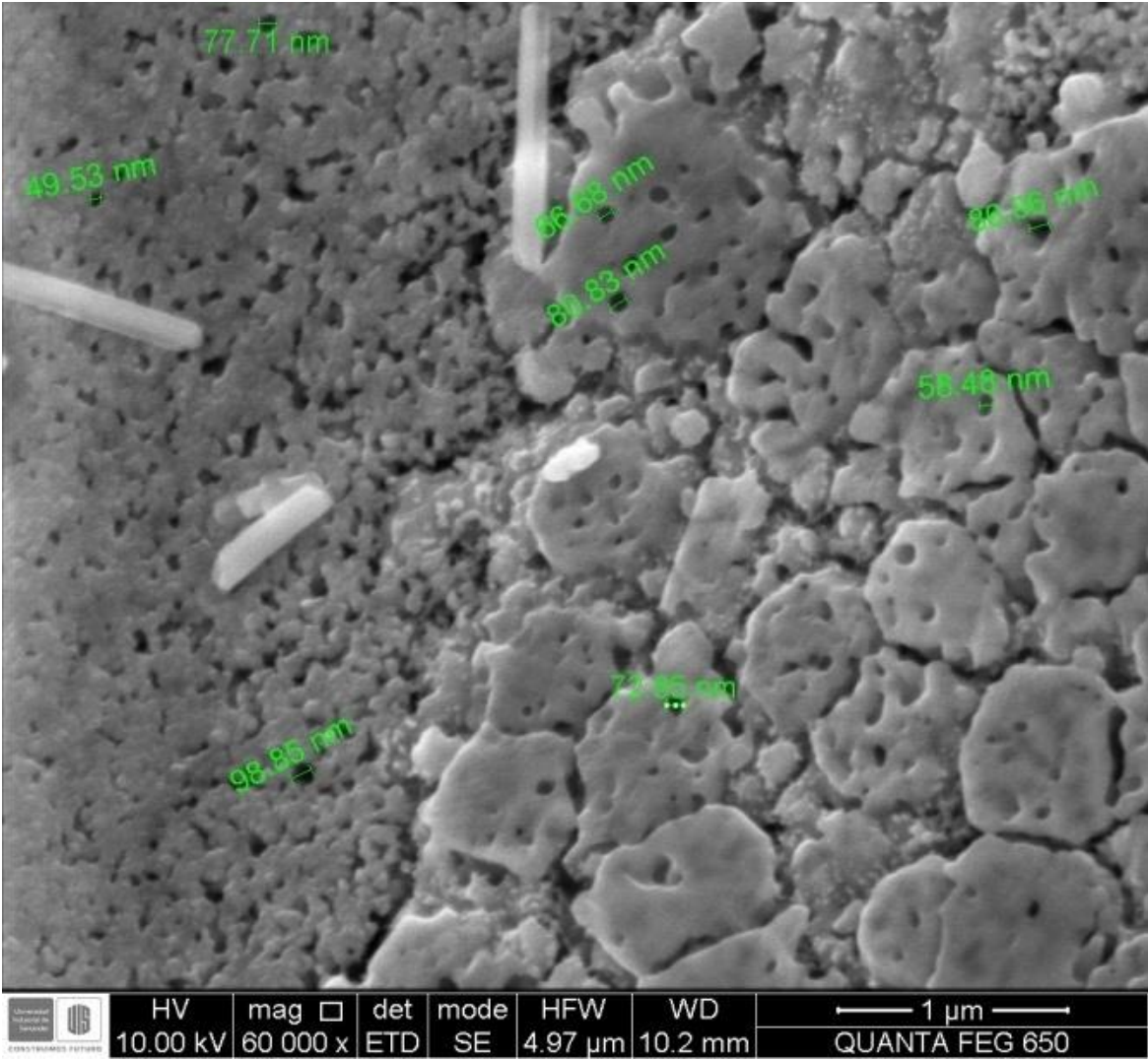
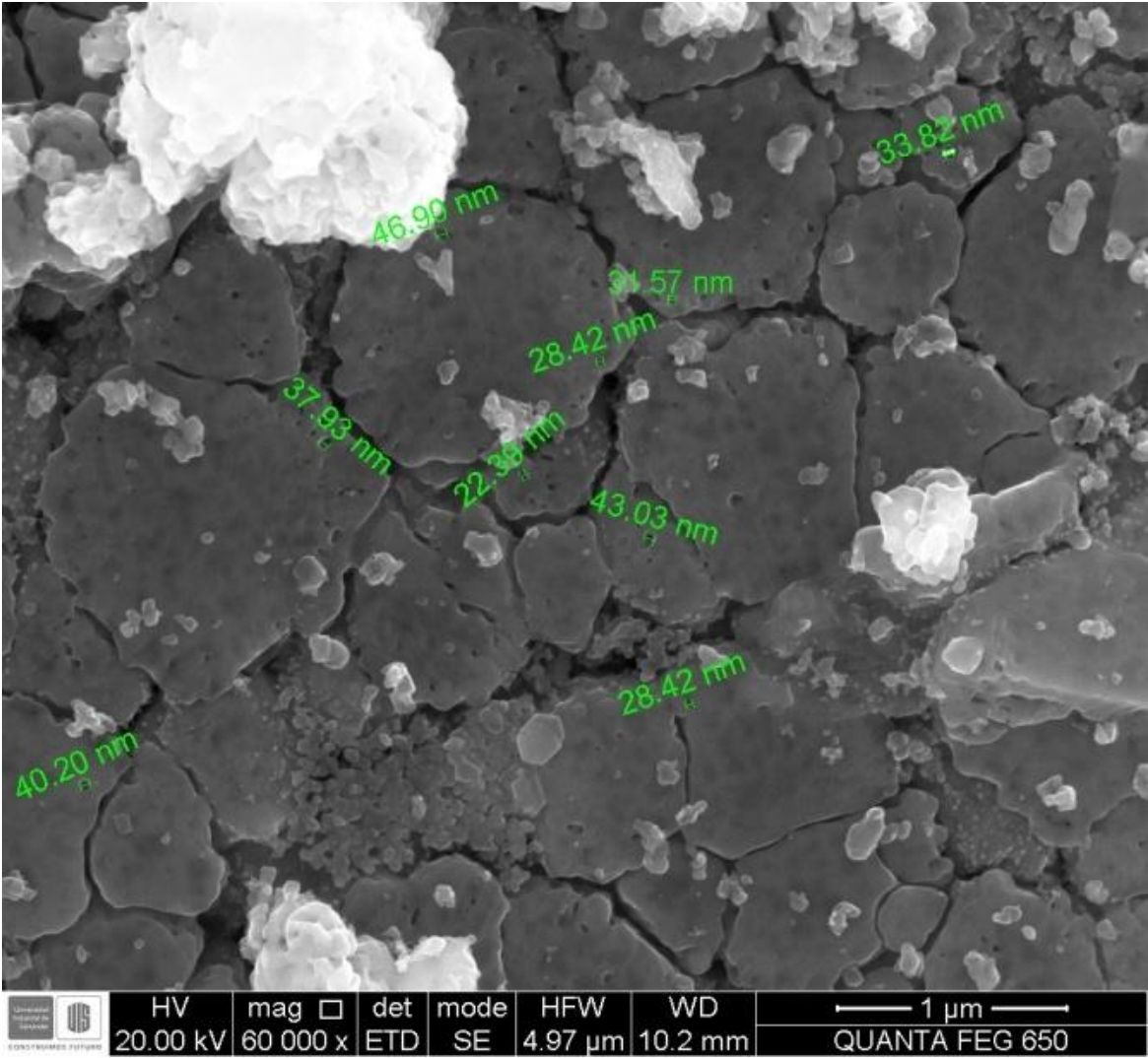


Figura 12. Microscopia electrónica de barrido (análisis de electrones secundarios) para el SSZT.



3.2.2 Caracterización estructural

3.2.2.1 Caracterización por IR

La espectroscopía infrarroja permitió obtener resultados cualitativos, identificando algunos grupos funcionales. El espectro I.R. se midió en un equipo BRUKER TENSOR 27, que permite medir un espectro ATR del sólido directamente, en un rango de 4000 a 450 cm^{-1} .

En la tabla 5, se indican las bandas identificadas de los compuestos, los espectros se indican en el Apéndice C.

Tabla 5. Bandas vibracionales de los sólidos: $\text{A}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$.

Sustancia	Picos/número de onda (cm^{-1})	Descripción
SZT	440,50	Vibración de los enlaces Ti-O
SEZT	446,03	Vibración de los enlaces Ti-O
SHZT	444,69	Vibración de los enlaces Ti-O
SSZT	444,16	Vibración de los enlaces Ti-O

El espectro de absorción en el IR cercano para el SrTiO₃ es atribuido a la absorción de la red y de portadores libres. La absorción que se presenta en el rango de 1350 cm⁻¹ – 4000 cm⁻¹ puede explicarse mediante teorías que correlacionan las diferencias en la estructura electrónica, y el acoplamiento electrónico de la red, los clusters de oxígeno, y defectos de red entre iones 3d y 4f de la red cristalina. [70]

Por lo tanto, se observó la presencia de la banda asociada al alargamiento Ti-O manifestada (400 y 600 cm⁻¹), asociada a la estructura tipo perovskita [1, 2, 70].

3.2.2.2 Análisis por DRX

En el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la UIS, se realizó la medida de la difracción de rayos X de los sólidos en un equipo BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci, las condiciones de operación del difractómetro de Rayos X se presentan en el apéndice E. Para el análisis de los difractogramas medidos se usó la base de datos de la JPD para identificar que la estructura más probable fue la tipo tausonita, la cual es una clase de perovskita común para los titanatos de estroncio SrTiO₃. Los resultados para cada sólido analizado se presentan en las figuras 13 a 16 y las tablas 6 a 8.

Figura 13. Perfil de difracción de rayos X de los sólidos SHZT, SEZT, SZT y SSZT para condiciones de operación del difractómetro dadas en el apéndice E.

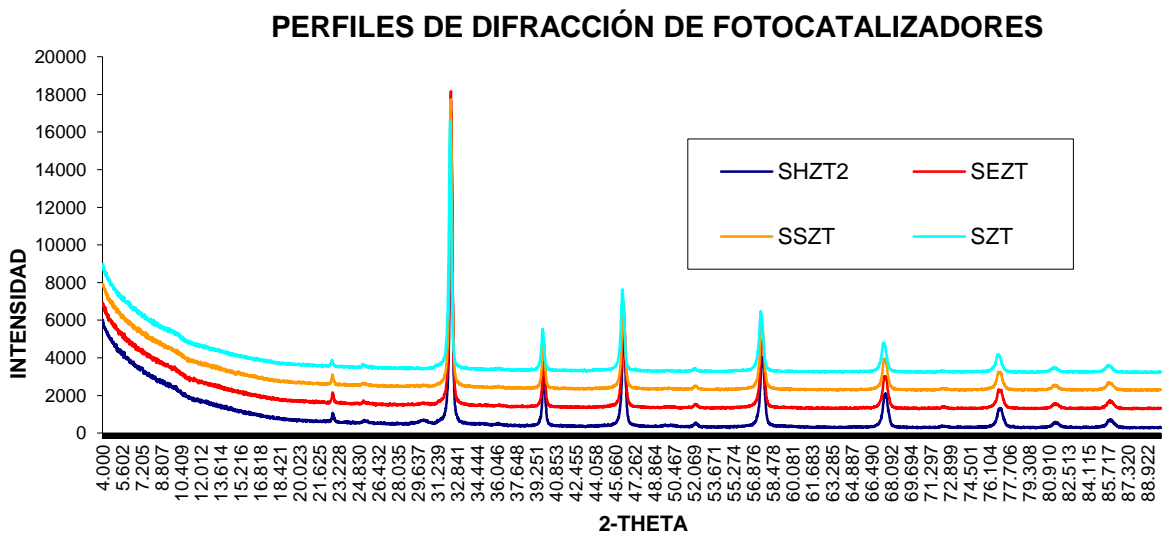


Figura 14. Perfil de difracción de rayos X del SEZT y perfil referencial de la tausonita.

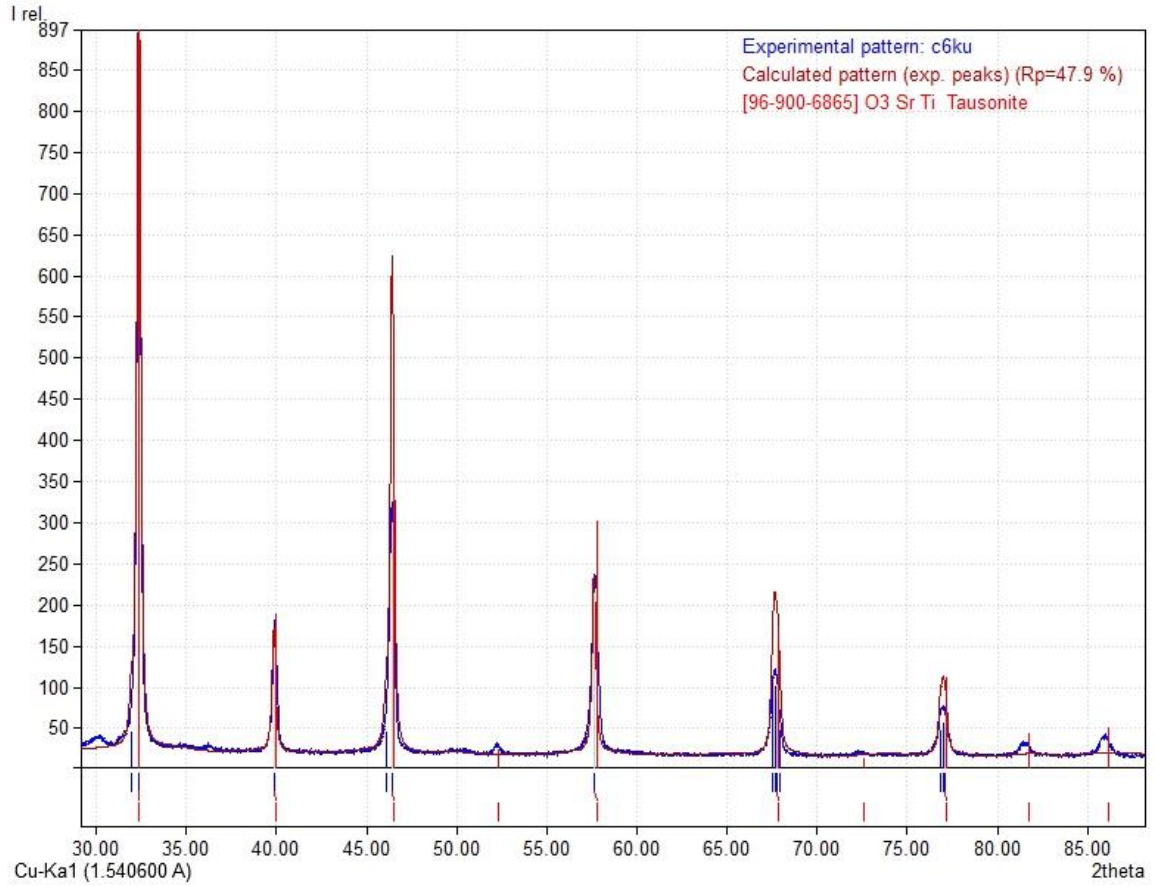


Tabla 6. Picos específicos de difracción de rayos X para el SEZT.

2teta	Intensidad SEZT	FWHM	Intensidad Tausonita
32,35	1000	0,2442	917,7
39,85	147,3	0,2442	188,2
46,43	300,2	0,2442	354
57,61	214,2	0,2442	301,4
67,79	86,2	0,2442	174,4
77,13	48,3	0,2442	112,2

Figura 15. Perfil de difracción de rayos X del SHZT y perfil referencial de la tausonita.

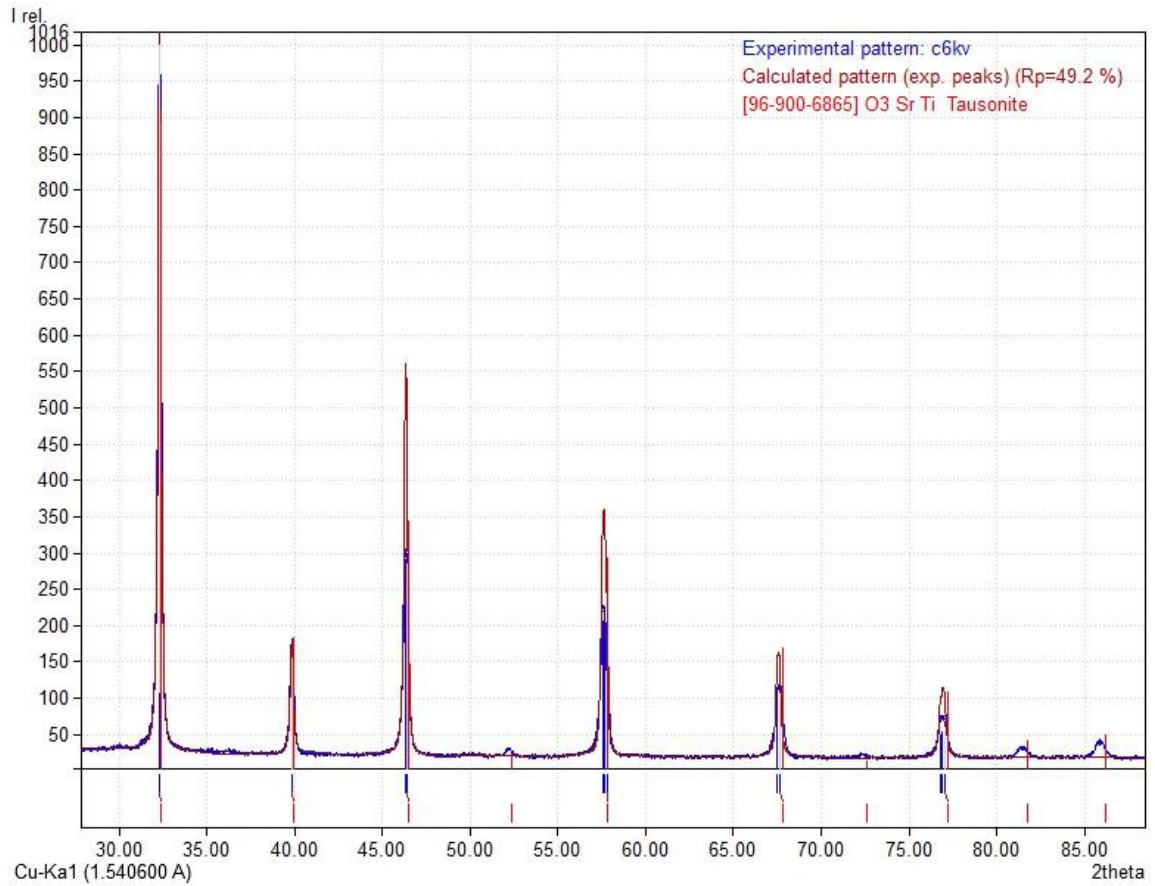


Tabla 7. Picos específicos de difracción de rayos X para el SHZT.

2teta	Intensidad SHZT	FWHM	Intensidad Tausonia
32,29	1000	0,2137	879,4
39,84	154,4	0,2137	171,2
46,37	285,6	0,2137	224,4
57,79	111,8	0,2137	208,5
67,63	98,3	0,2137	57,9
77,05	52,5	0,2137	84,7

Figura 16. Perfil de difracción de rayos X del SSZT y perfil referencial de la tausonita.

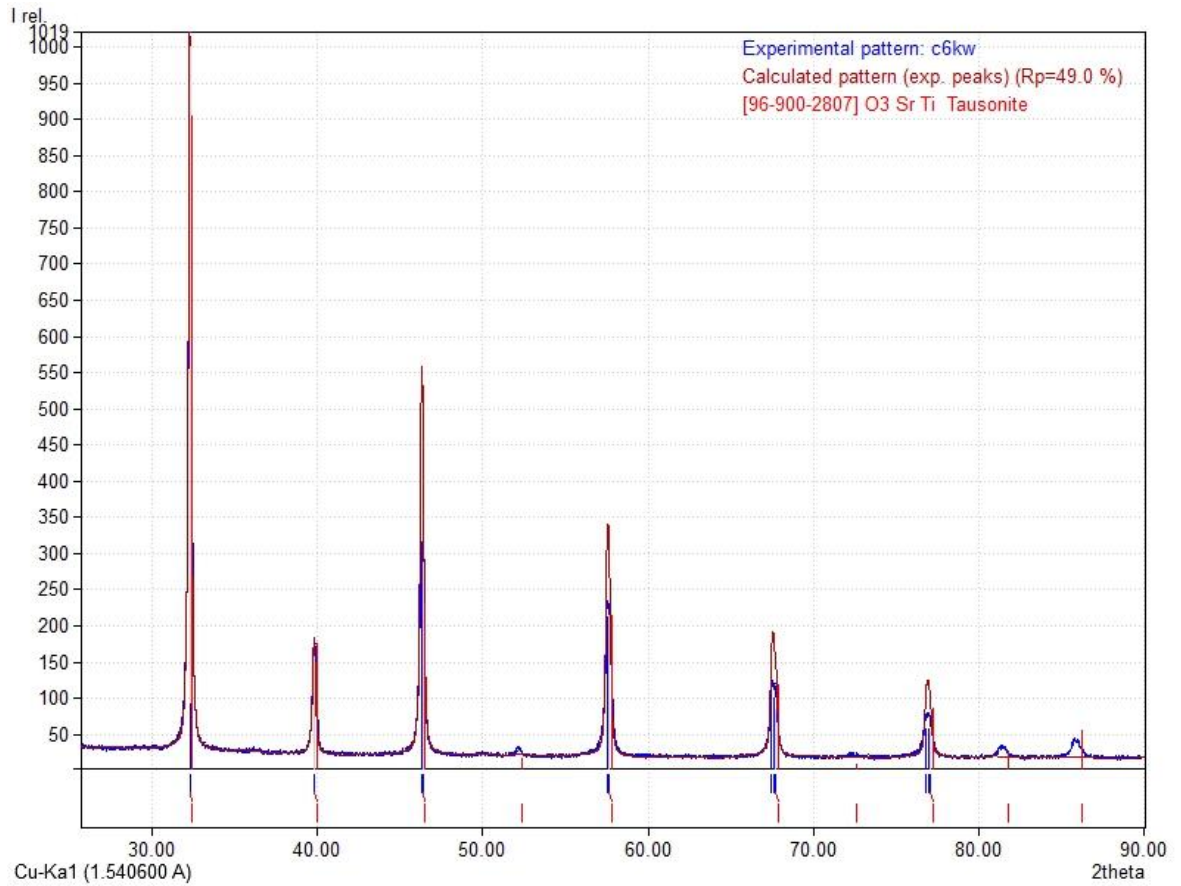


Tabla 8. Picos específicos de difracción de rayos X para el SSZT.

2teta	Intensidad SSZT	FWHM	Intensidad Tausonita
32,28	1000	0,2137	915,6
39,79	158	0,2137	187,8
46,36	287,5	0,2137	353,2
57,64	213,8	0,2137	300,7
67,73	84,1	0,2137	174
77,05	51,8	0,2137	112

Los parámetros cristalográficos referenciales de la tausonita se presentan en la tabla 9.

Un análisis previo al presente trabajo realizado por XPS se presenta en el Apéndice D. Finalmente en el apéndice F se presentan los resultados de los análisis DRX previos al presente trabajo, realizados sobre los sólidos. Ambos análisis fueron realizados en el marco de la tesis doctoral de la Dra. Pilar Delgado Niño.

Tabla 9. Picos específicos de difracción de rayos X para el SSZT.^[67]

Cristalografía de la Tausonita	
Sistema Cristalino	Isométrica
Parámetros de Celda	a = 3.9Å
Volumen de la Celda Unidad	V 59.32 Å ³ (Calculada desde la Celda Unidad)

Fuente: Base de datos de Cristalografía Mindat. Disponible en: <http://www.mindat.org/min-3895.htm>

3.2.3 Propiedades Ópticas

3.2.3.1 Band Gap

Los resultados espectrales UV, tanto de absorbancia como de reflectancia difusa para los sólidos en referencia, se realizan mediante la utilización de un espectrógrafo UV-VIS SHIMADZU UV 2401PC. Los espectros se toman en dos oportunidades para contrastar resultados y se presentan en el Apéndice B.

El tratamiento de los espectros con base en las ecuaciones 1.23 y 1.24 permite generar las curvas de la Función de Kubelka-Munk para cada sólido, las cuales se presentan en las figuras 17, 19, 21 y 23. Estos datos se comparan con los valores obtenidos a partir de los espectros UV medidos en la tesis doctoral de Pilar Delgado Niño ^[63], los cuales se presentan en las figuras 18, 20, 22 y 24. Estos valores arrojan una menor brecha energética y con un menor error potencial por efecto de aproximaciones en la

linearización, en comparación con los que se presentan siguiendo el análisis de Kubelka-Munk aplicado en este trabajo. En la tabla 10 se presentan los resultados condensados obtenidos al aplicar las conversiones del análisis de Kubelka-Munk.

Figura 17. Función de Kubelka-Munk para el SZT y determinación del 'band gap'.

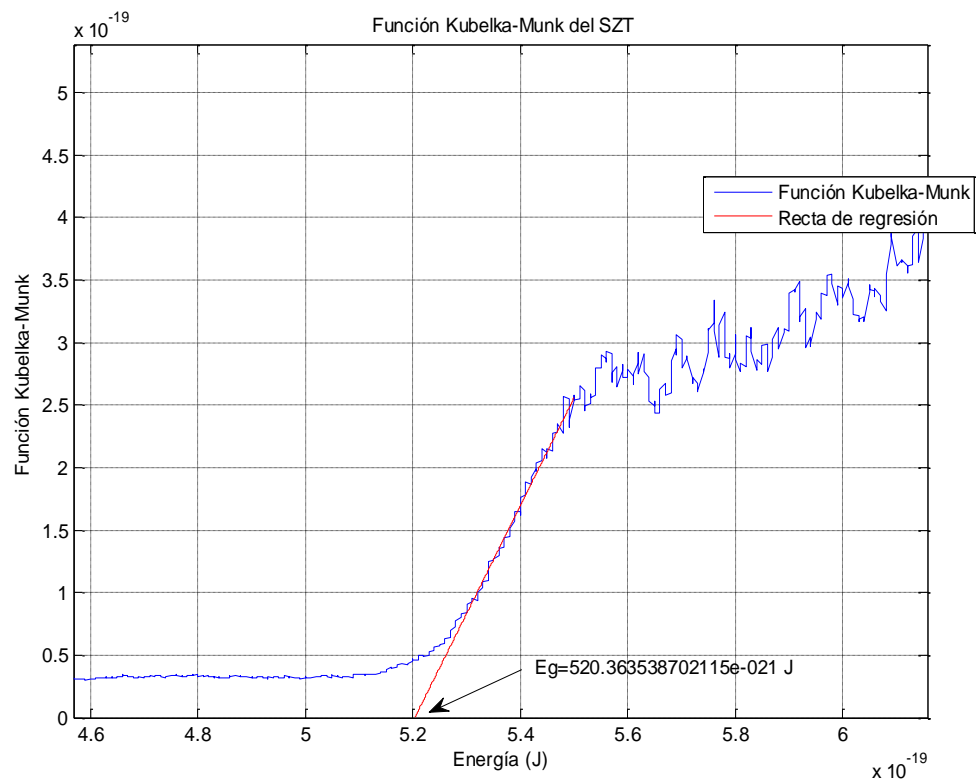
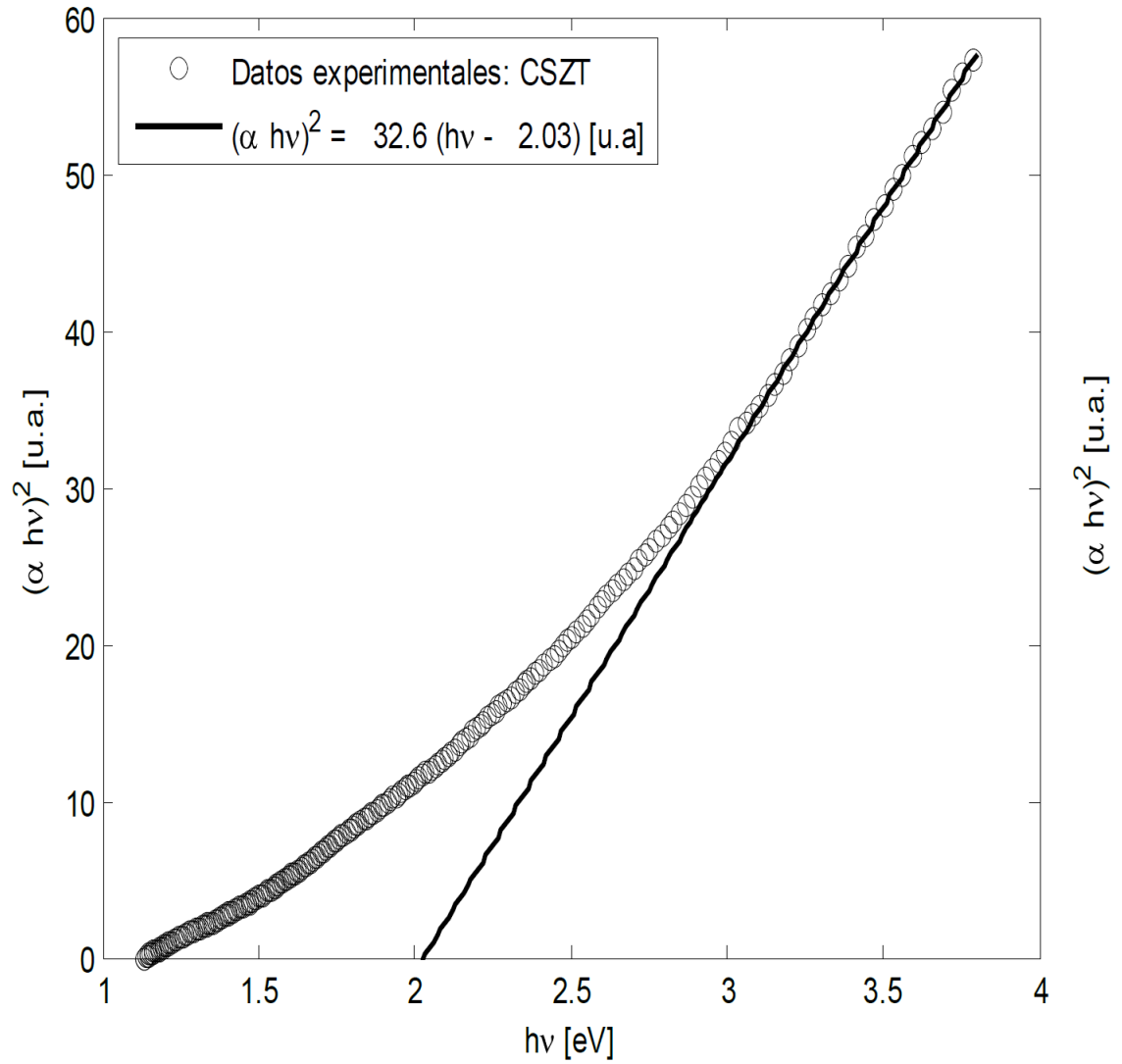


Figura 18. Determinación del 'band gap' para el SZT por vía directa.



Fuente: DELGADO N., P. Síntesis y caracterización de titanozirconatos 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

Figura 19. Función de Kubelka-Munk para el SEZT y determinación del 'band gap'.

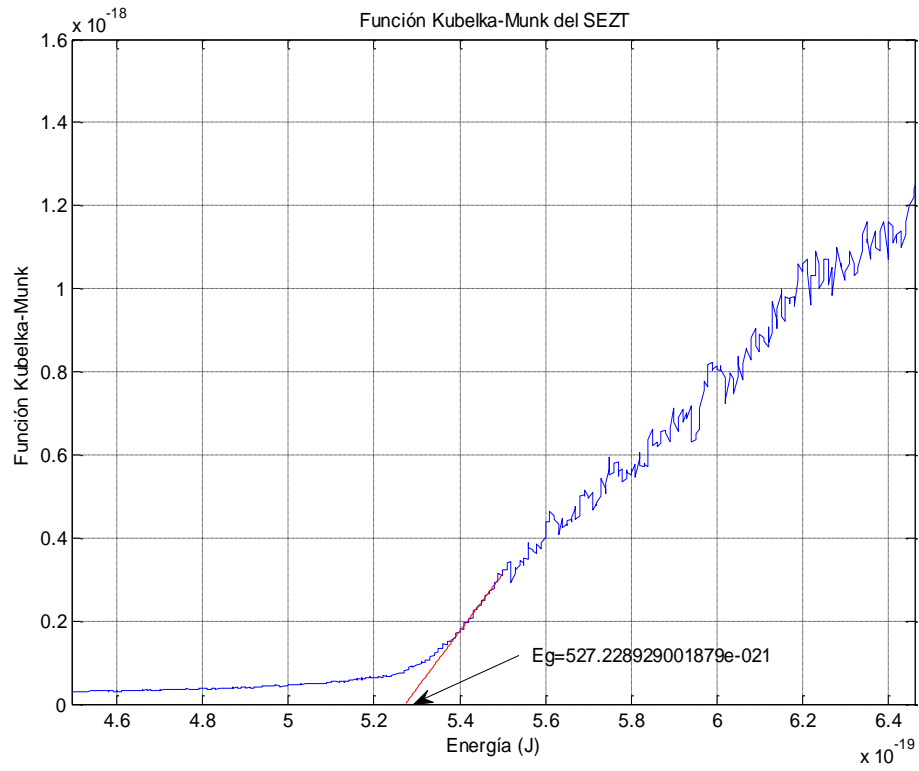
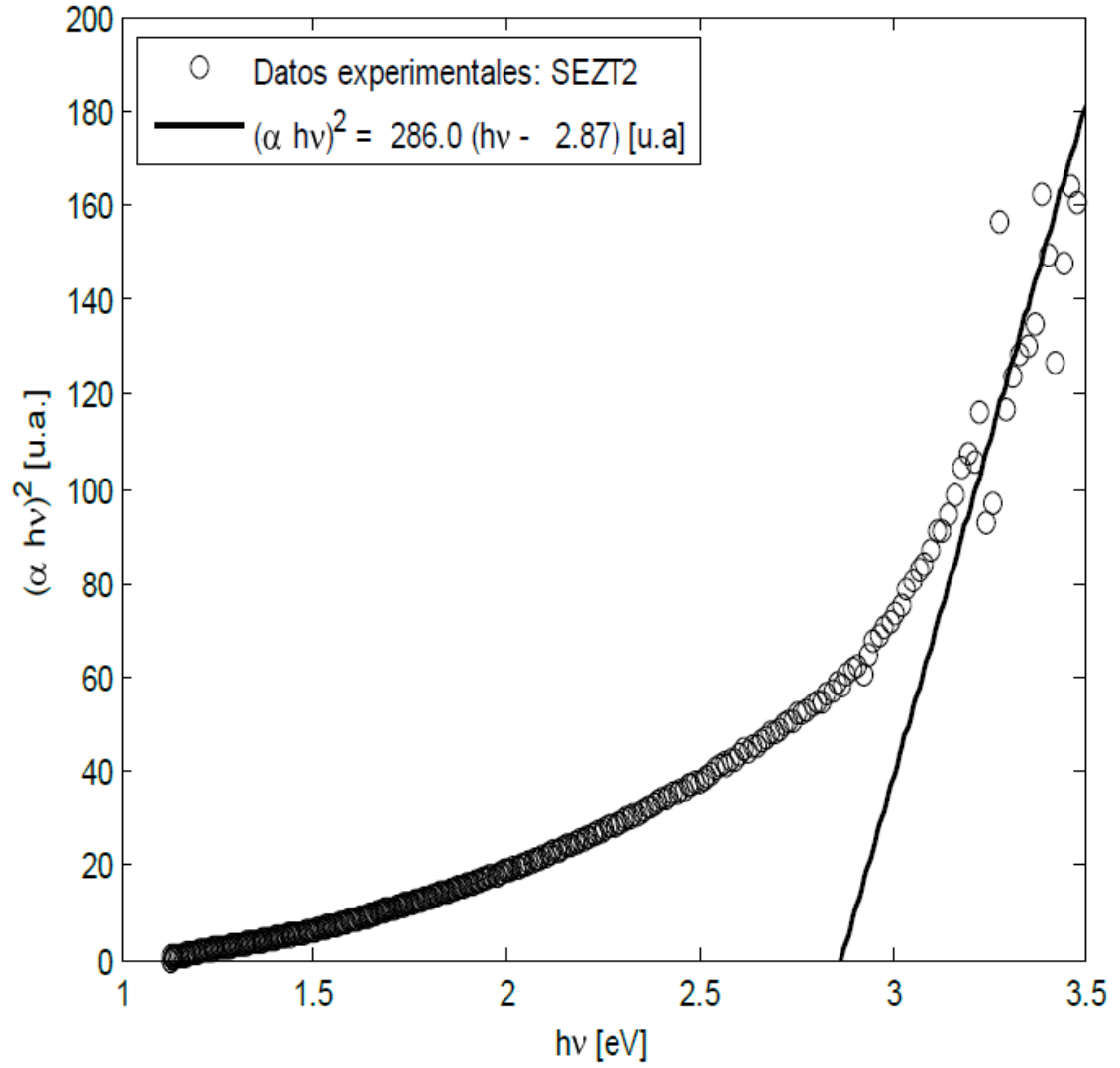


Figura 20. Determinación del 'band gap' para el SEZT por vía directa.



Fuente: DELGADO N., P. Síntesis y caracterización de titaniozirconatos 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

Figura 21. Función de Kubelka-Munk para el SHZT y determinación del 'band gap'.

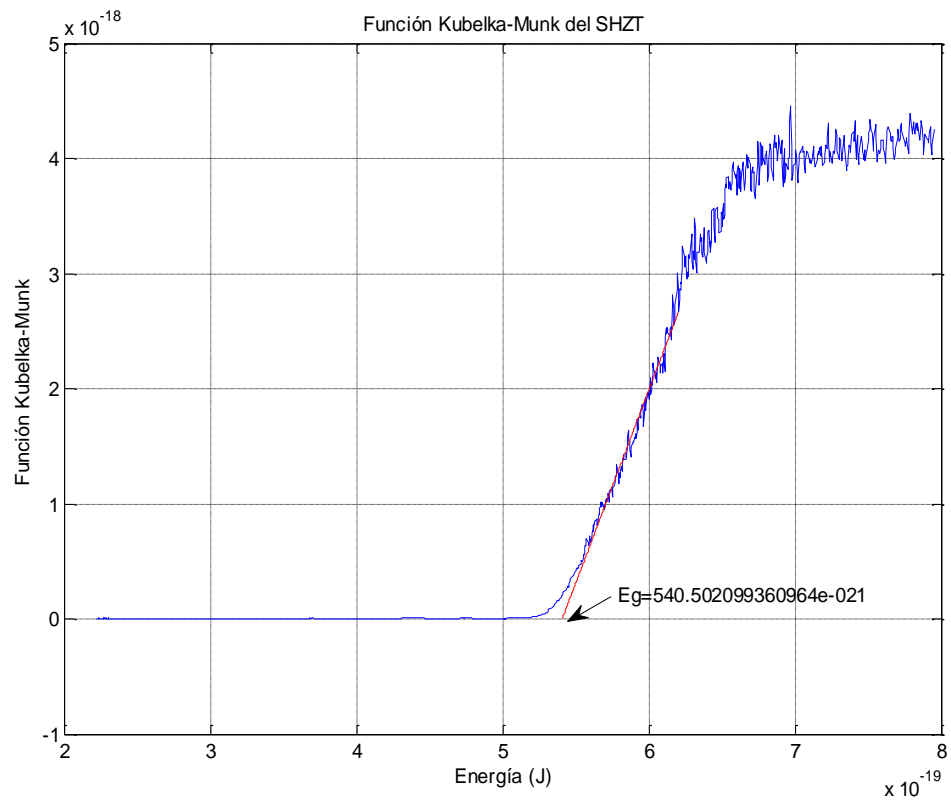
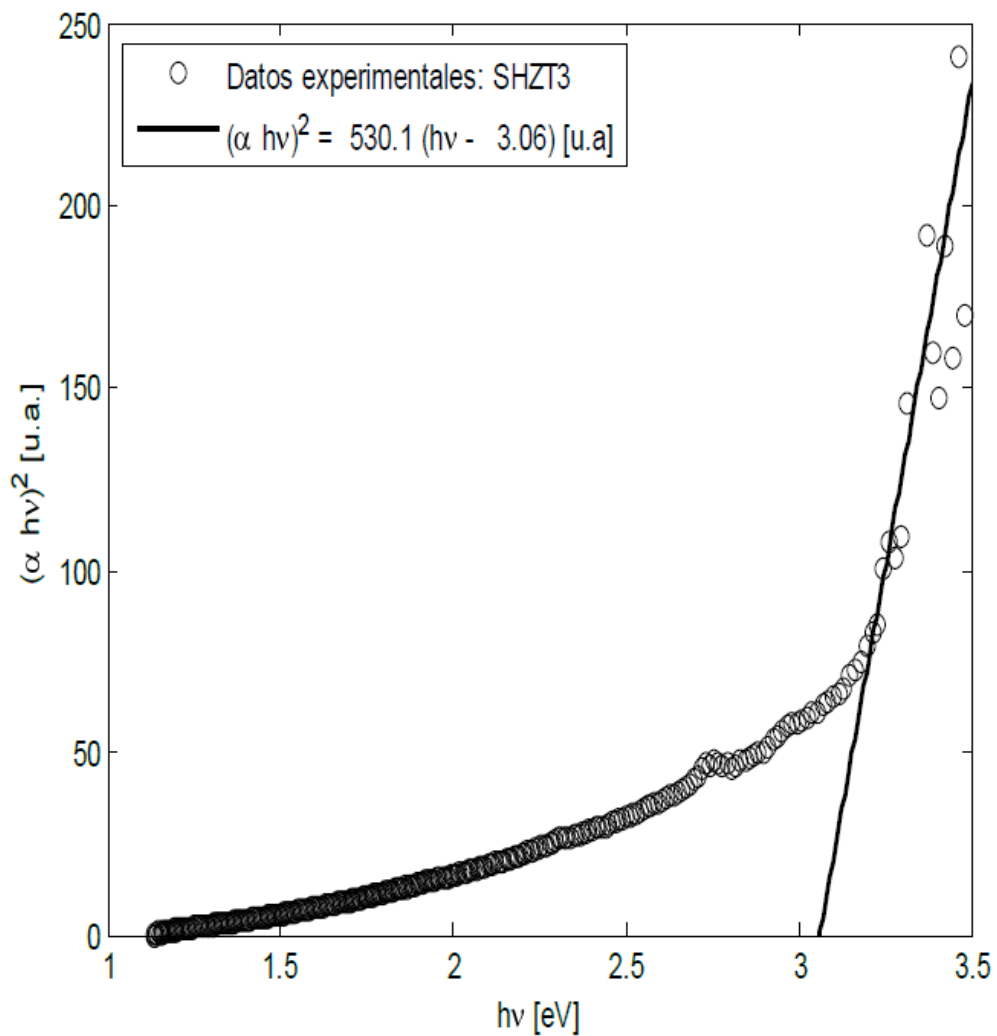


Figura 22. Determinación del 'band gap' para el SHZT por vía directa.



Fuente: DELGADO N., P. Síntesis y caracterización de titanozirconatos 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

Figura 23. Función de Kubelka-Munk para el SSZT y determinación del 'band gap'.

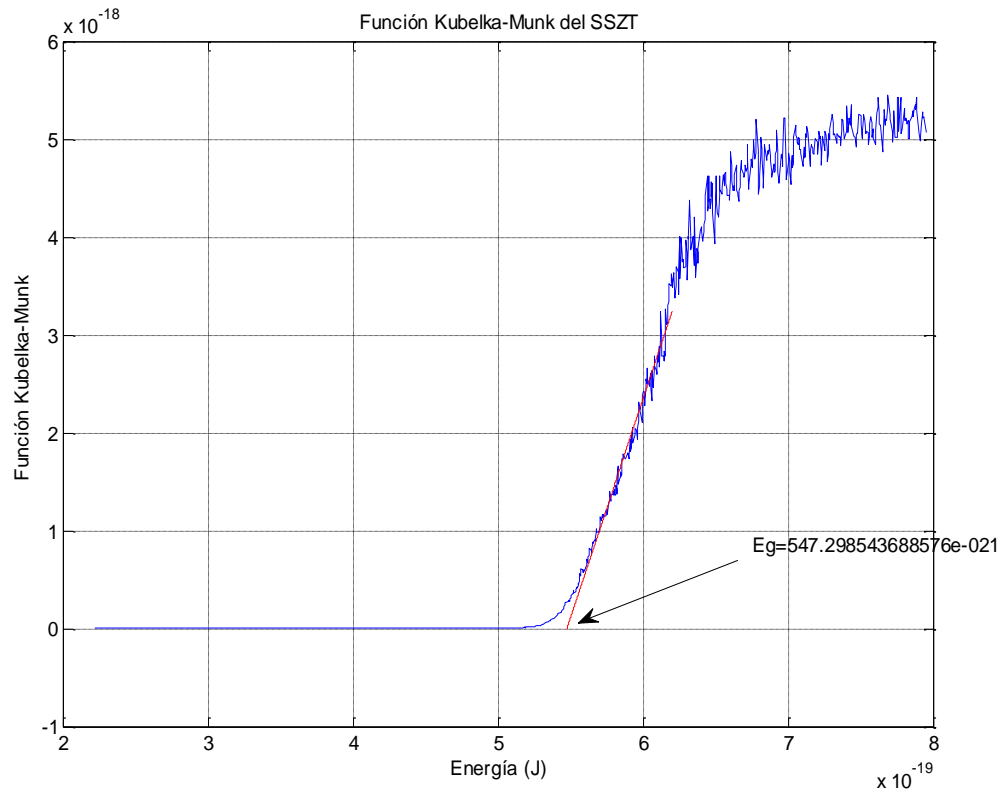
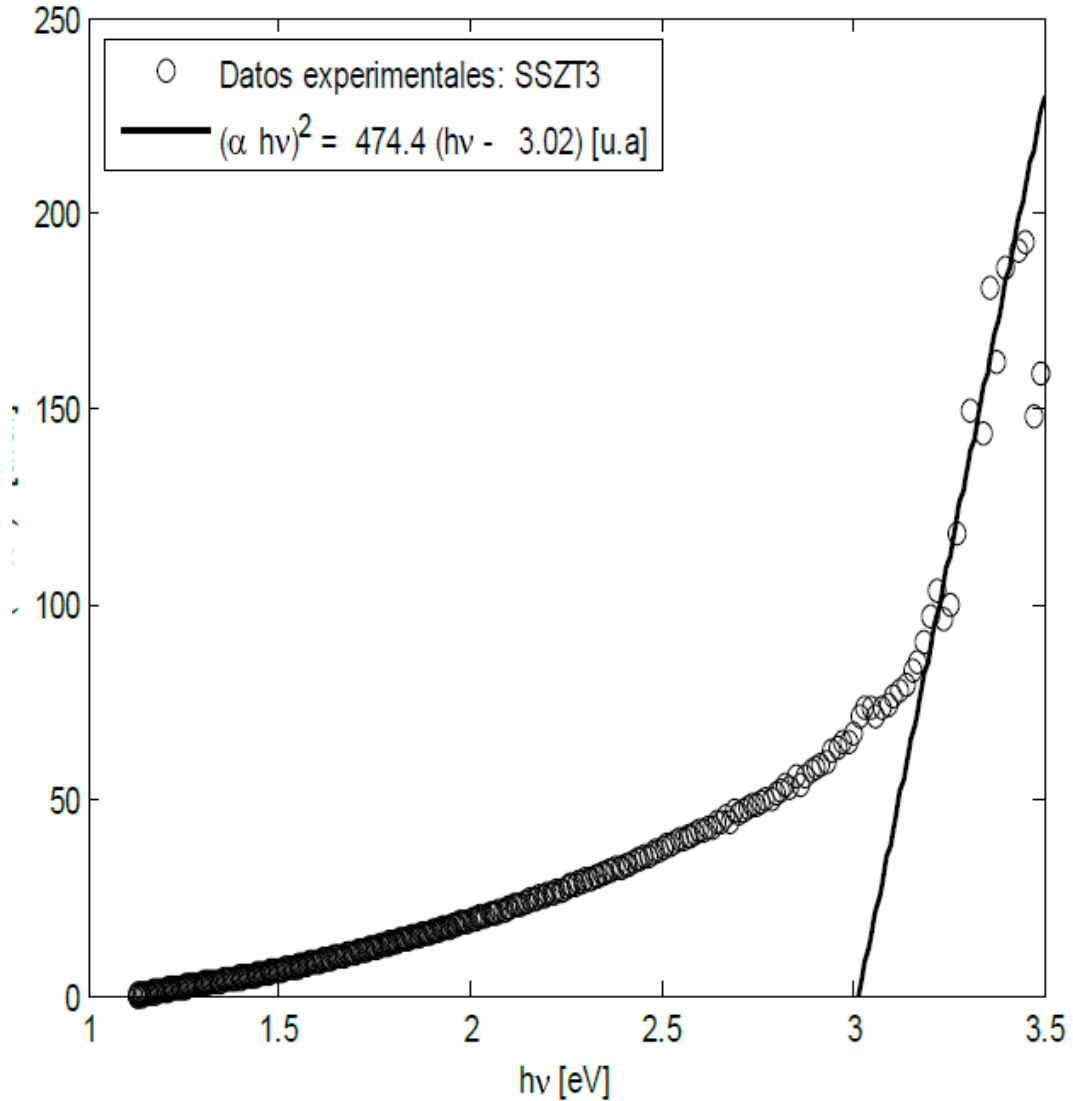


Figura 24. Determinación del 'band gap' para el SSZT por vía directa.



Fuente: DELGADO N., P. Síntesis y caracterización de titanozirconatos 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

La medición del band gap se realizó por medio del método de extrapolación de la recta de regresión de la zona lineal de la gráfica Función Kubelka-Munk vs Energía (ecuación 1.17)

y se comparó con los valores referenciales de la zona lineal para Función de Absorción para sólidos cristalinos con impurezas (ecuación 1.19).

Tabla 10. Resultados de la determinación del 'band gap' de las muestras.

Sustancia	Eg (Kubelka)		Eg (Absorción)*
	(J)	(eV)	(eV)
SZT	5,204E-19	3,248	2.86
SSZT	5,473E-19	3,416	3.02
SEZT	5,272E-19	3,291	2.87
SHZT	5,405E-19	3,374	3.06

Las brechas energéticas de los cuatro sólidos analizados estuvieron bajo el límite de 3.5 eV, el cual es considerado como el límite superior para el valor del 'band gap' para un fotocatalizador efectivo en el rango UV-VIS^[38], por lo que los sólidos evaluados se pueden considerar de desempeño adecuado para aplicaciones fotocatalíticas que involucren radiación solar ^[3,4].

La tendencia mostrada por la respuesta UV-VIS de los sólidos permite clasificar los sólidos según su actividad fotocatalítica ante radiación más cercana al visible siguiendo el orden propuesto: SZT>SEZT>SSZT>SHZT.

3.3 Evaluación de la actividad de los fotocatalizadores en la reacción modelo

Se empleó un microfotorreactor AceGlass de 15mL, acoplado a un baño termostatado (15°C), empleando una atmósfera controlada de oxígeno o nitrógeno y agitación continua a 500 rpm. Las condiciones típicas de reacción fue: se tomaron 10 mL de una solución de isopropanol en acetonitrilo (1.0×10^{-2} M), adicionando 20 mg del catalizador y burbujeando O₂. El avance de la reacción se siguió por cromatografía de gases (CG) en un

cromatógrafo Agilent 6890A, usando una columna polar DB-WAX de 30m, empleando el método de estándar interno (dietil éter). Se emplearon como blancos de reacción la presencia del catalizador en ausencia de luz, radiación en ausencia de catalizador; y catalizador, luz y atmósfera de nitrógeno para cada sólido evaluado. Adicionalmente, se realizaron ensayos por duplicado.

Los reactivos empleados fueron acetonitrilo, isopropanol, acetona y dietil éter provenientes de Sigma Aldrich, con calidad analítica y referencia EMSURE ACS, Reag. PhEur.

En las figuras 25 y 26 se presentan las imágenes de ensayos hechos con lámpara VIS($\lambda=450$ nm) y UV ($\lambda= 360$ nm) respectivamente. En éstas se aprecia la apariencia de la luz de cada lámpara empleada y algunos detalles de acople del fotorreactor.

Figura 25. Imagen tipo de reacción con lámpara VIS-azul.

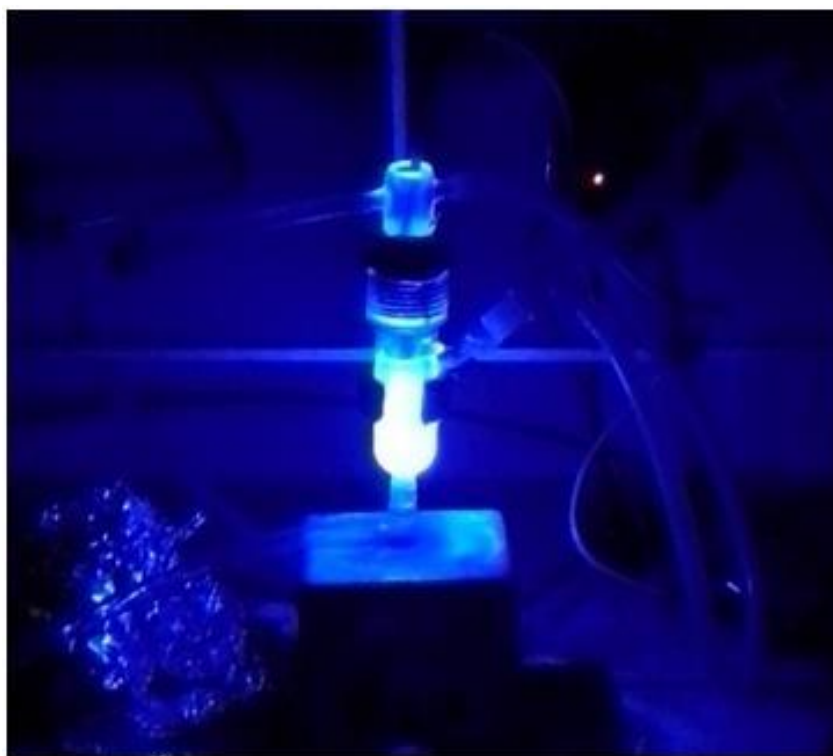
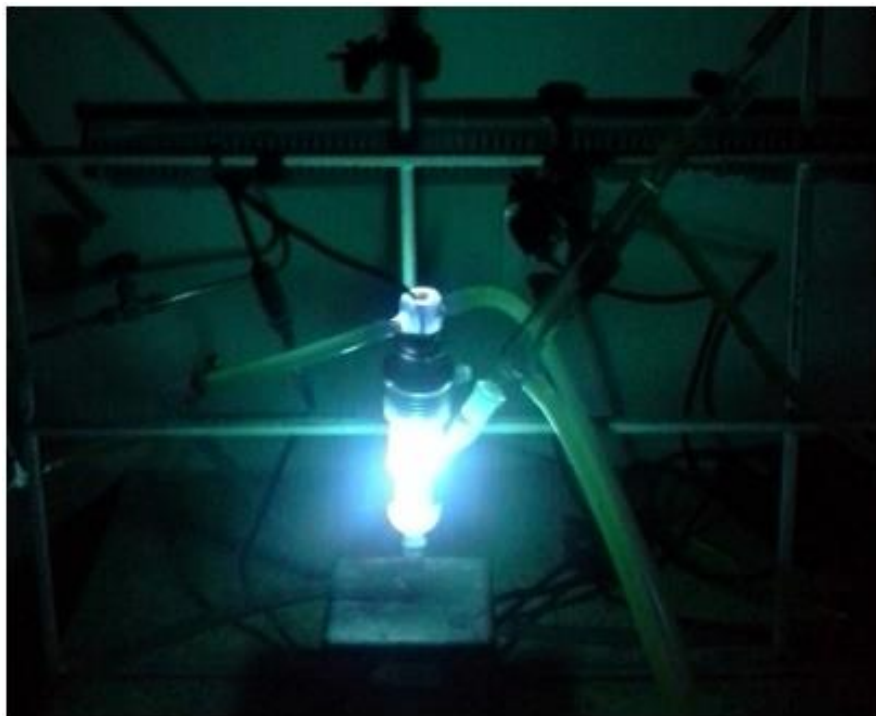


Figura 26. Imagen tipo de reacción con lámpara UV-VIS.



Las reacciones se realizaron bajo las mismas condiciones: tiempo de reacción, en atmósfera de O_2 , velocidad de agitación constante, masa de catalizador, temperatura del baño térmico y flujo de gas constante.

3.3.1 Caracterización de las lámparas

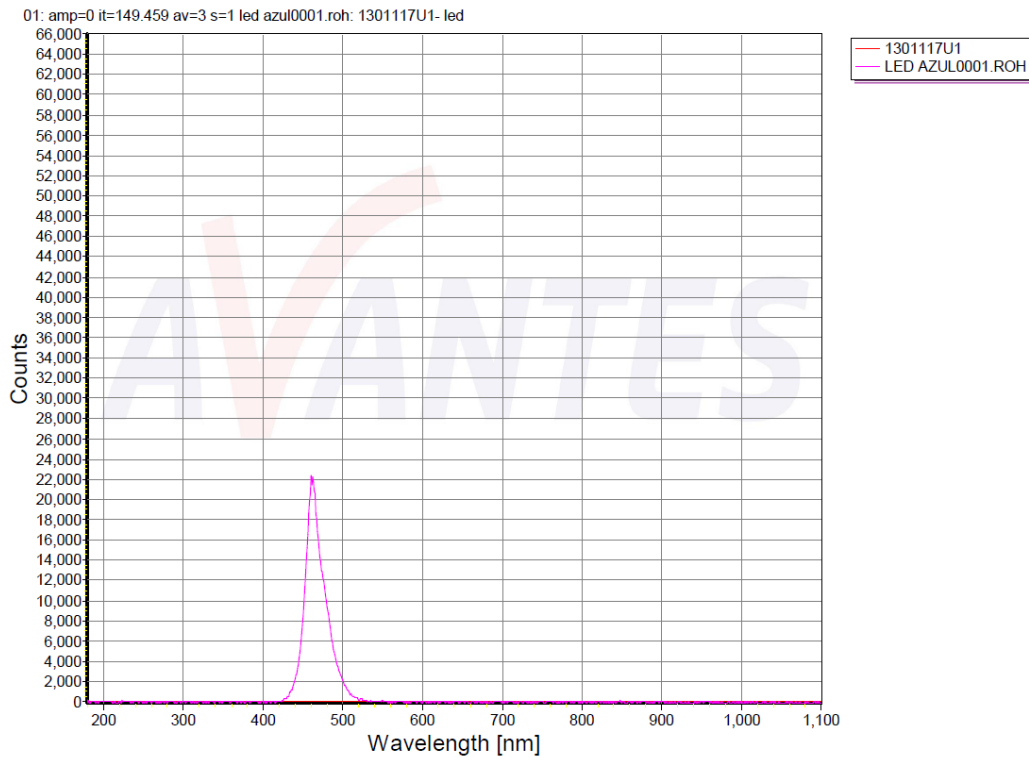
Se emplearon dos lámparas distintas, con longitudes de onda distintas en el rango UV y visible. La lámpara UV (360nm, potencia 5 W) empleada fue la UVP 19-01. La lámpara VIS es una lámpara multi-LED construida a partir de un arreglo en paralelo de 8 diodos LED de luz azul (de 0,96W de potencia aproximada), con radiación de longitud de onda nominal de 450 nm. La distribución espectral de cada lámpara se determinó en un espectrómetro AvaSpec-Mini.

La lámpara VIS (figura 27) presentó una línea de emisión principal hacia los 460 nm, mientras que la lámpara UV (figura 28) mostró diversas líneas de emisión, dentro de las cuales se consideran más significativas las correspondientes a las longitudes de onda 250 (principal), 300, 310, 360 la banda más intensa, 405, 440, 550, 580, 700, 770, 805 y 910 nm.

Figura 27. Registro espectral de lámpara VIS-azul.

AvaSoft 7.7.2 Avantes
Current Wavelength=805.000 nm

20/12/2013

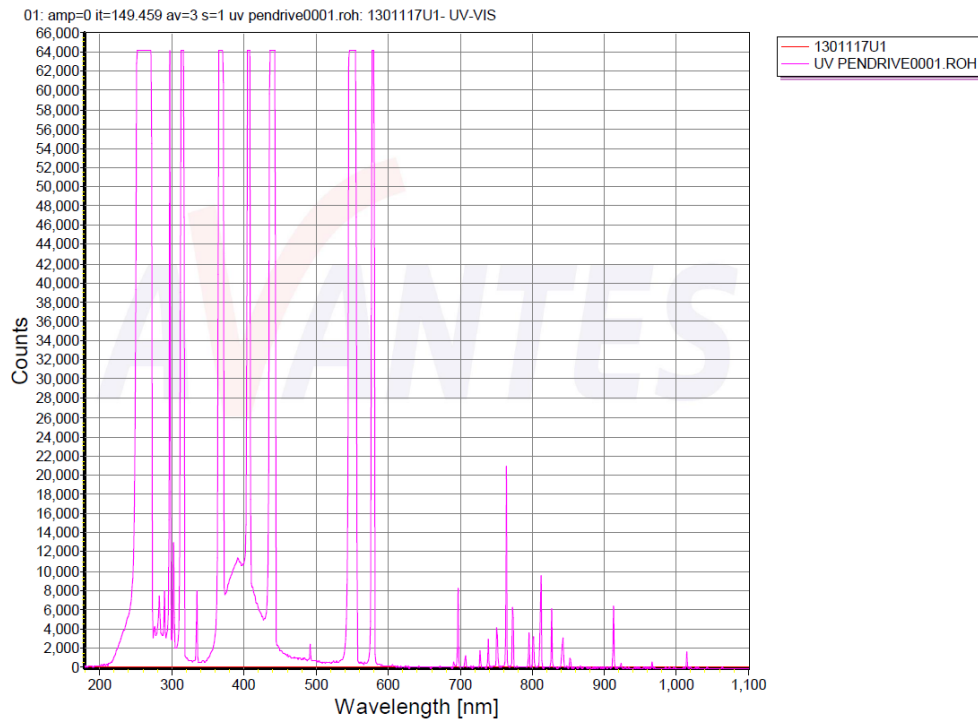


1301117U1: Amplitude: 0 it=149.459 av=3 s=1

Figura 28. Registro espectral de lámpara UV-VIS.

AvaSoft 7.7.2 Avantes
Current Wavelength=805.000 nm

20/12/2013



1301117U1: Amplitude: 0 it=149.459 av=3 s=1

La prueba realizada con la lámpara VIS muestra una respuesta lo suficientemente consistente en cuanto a la longitud de onda y ancho de emisión centrado aproximadamente en 450nm, pero por su construcción y la naturaleza de los diodos y de la fuente de alimentación oscilante DC, la intensidad del pico espectral registrado oscila en el tiempo entre un máximo y un mínimo. Para efectos de la reacción fotocatalítica se considera que dicha oscilación no es determinante en los resultados, dado que la misma se da a una tasa equivalente observable, y la intensidad de la radiación neta se supone como el promedio de las intensidades que se presentan durante el transcurso de su energización.

Con respecto a la lámpara UV, se observa una estabilidad en sus intensidades de los picos espectrales, y una sucesión de muchas líneas de emisión, que varían desde el UV hasta el visible, sin embargo la línea usada es la de 360 nm.

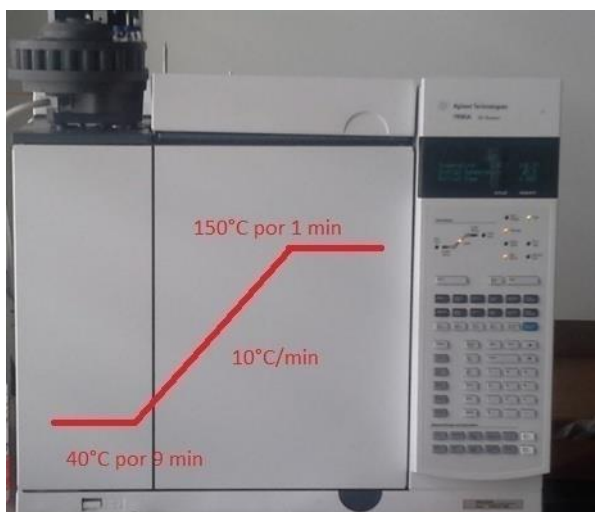
3.3.2 Reacciones modelo

3.3.2.1 Método cromatográfico

El método cromatográfico permitió realizar el seguimiento de la reacción identificando tanto el reactivo de partida como el producto y realizar la cuantificación mediante el método del estándar interno. Las condiciones de las mediciones se presentan en el Anexo F.

La isoterma que se empleó surgió de ensayos preliminares con matrices simuladas preparadas de acuerdo a las sustancias que se esperaban obtener en los ensayos. En este sentido la temperatura inicial va de 40°C por 9 minutos y crece a 10°C/min hasta 150°C, temperatura final en la que permanece el horno por 1 minuto. En la figura 29 se presenta un esquema de la isoterma empleada.

Figura 29. Perfil de la temperatura de horno para el método cromatográfico empleado.



3.3.2.2 Condiciones de Reacción

La reacción modelo de oxidación de isopropanol hacia acetona, permite evaluar la actividad del catalizador durante su oxidación cuya relación 1:1 entre fotones incidentes aprovechables y moléculas de producto generado. Adicionalmente, se evaluó la masa de catalizador óptima para evitar el efecto sombra en las condiciones del fotoreactor usado se observó que la masa 20 mg fue la apropiada para los ensayos.

Los ensayos iniciales se realizaron con el sólido SHZT (Apéndice H), observándose como único producto la acetona (producto), lo cual valida nuestro ensayo para evaluar la actividad de cada sólido. Los productos recolectados para ensayos significativos se analizaron por espectrometría de masas para determinar la naturaleza de la matriz posterior a reacción (Apéndice I).

3.3.2.3 Reacciones con TiO₂ UV O₂ variando masa

En una primera instancia, se determinó la cantidad de catalizador óptima empleando el TiO₂ P25 (Degussa) en la reacción modelo usando la lámpara UV, durante 3 horas, según lo indicado en la tabla 11.

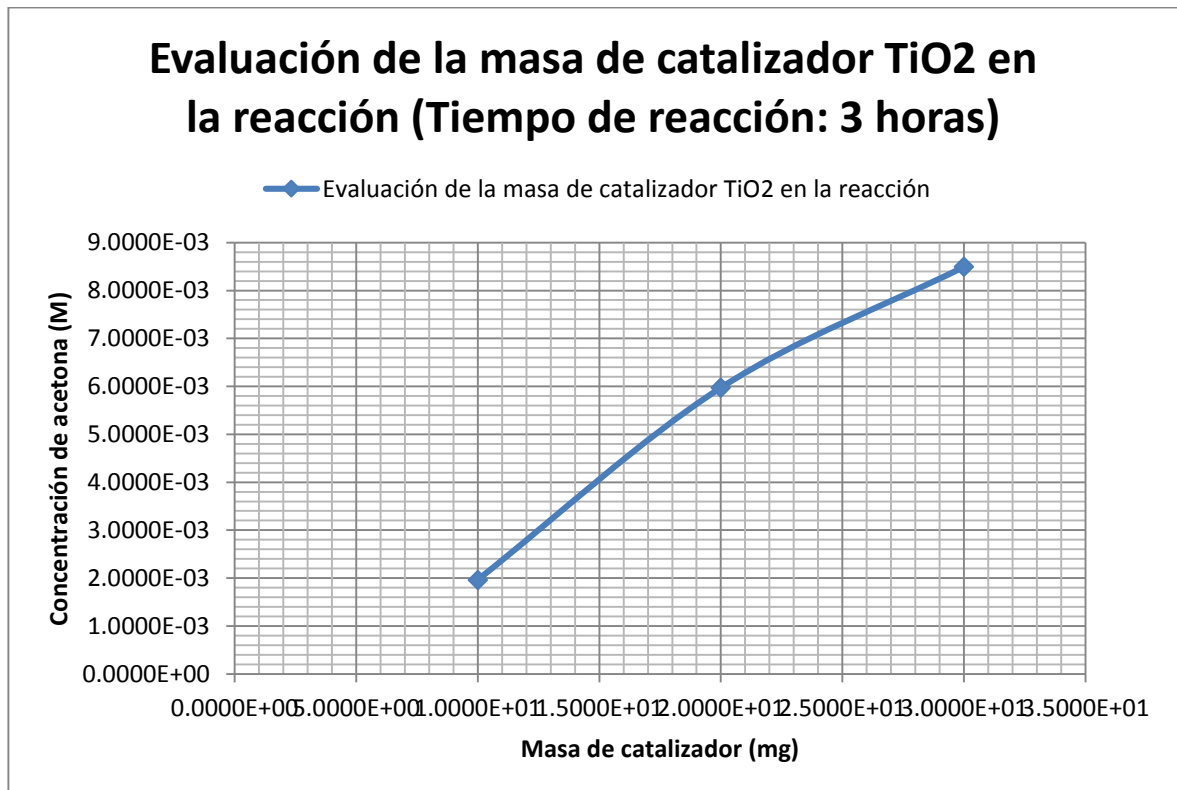
En la figura 30, se indican los resultados observados, en el cual se evidencia la mayor cantidad de producto a medida que aumenta la masa de catalizador.

Tabla 11. Resultados generales de la reacción de oxidación de isopropanol(solución en acetonitrilo $1 \times 10^{-2} \text{M}$) en función a la masa de catalizador empleado (TiO₂ P25 Degussa), con tiempo final de reacción de 3 horas, fuente de radiación UV-VIS, atmósfera O₂, flujo de gas de reacción de 2 burbujas/minuto, agitación de 500 RPM y temperatura del baño térmico de 19°C.

Condiciones experimentales (Gas/lámpara/seguimiento)	Concentración acetona (M)	Masa de catalizador (mg)
O ₂ /UV/sin seguimiento	1,9616E-03	10

O ₂ /UV/sin seguimiento	5,9711E-03	20
O ₂ /UV/sin seguimiento	8,4949E-03	30

Figura 30. Formación de acetona en función a la masa de catalizador empleado (TiO₂ P25 Degussa) en la reacción oxidación de isopropanol, con tiempo final de reacción de 3 horas, fuente de radiación UV-VIS, atmósfera O₂, flujo de gas de reacción de 2 burbujas/minuto, agitación de 500 RPM y temperatura del baño térmico de 19°C.



Se seleccionó una masa base de 20mg para llevar a cabo las pruebas específicas de actividad fotocatalítica con los sólidos estudiados, teniendo presente que es un valor medio de la curva de la figura 30.

3.3.2.4 Ensayos catalíticos en función del tiempo seguimiento

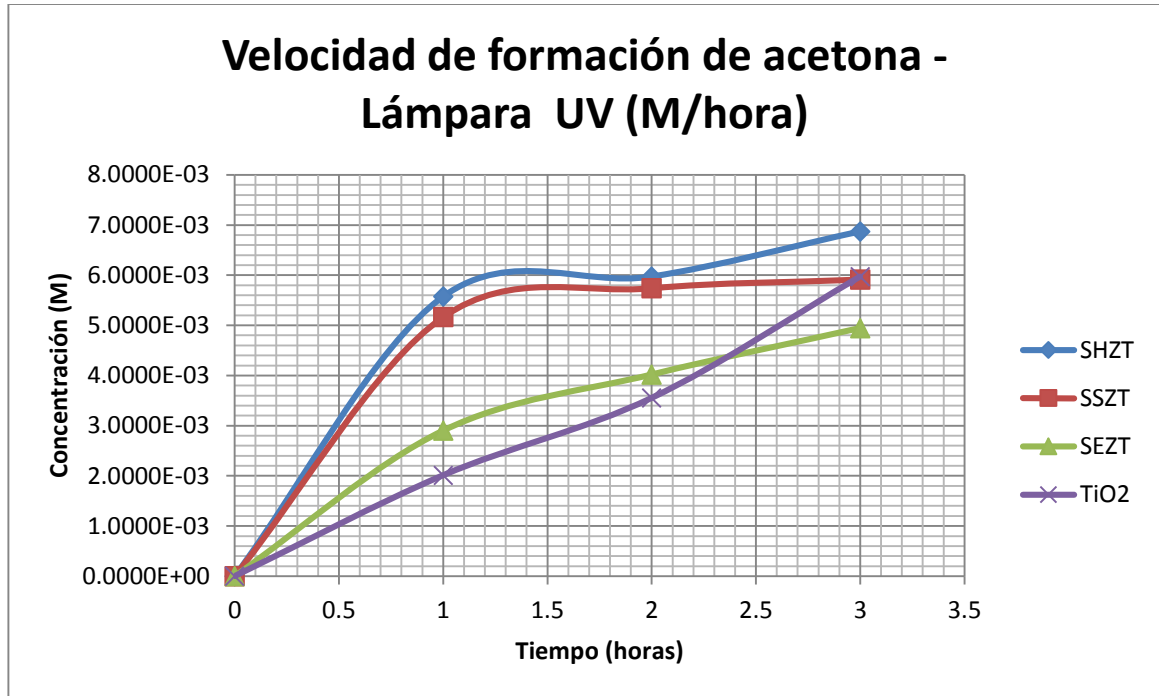
La lámpara UV permitió mirar la respuesta de los sólidos ante fuentes de alta energía y la lámpara VIS de color azul, permitió medir la respuesta de los fotocatalizadores para fuentes de radiación de menor energía, pero con una ventana espectral más cercana a la visible propia de la radiación solar.

En la figura 31 y en la tabla 12 se condensan los resultados obtenidos cuando la reacción se realiza con radiación UV, la toma de muestras se realizó cada 1 hora.

Tabla 12. Actividad fotocatalítica de SHZT, SSZT, SEZT Y TiO₂ P25 Degussa, con radiación UV (360 nm).

Tiempo (Horas)	SHZT		SSZT		SEZT		TiO ₂	
	Concentración acetona (ppm)	Relación conc./masa cat. (ppm/g)	Concentración acetona (ppm)	Relación conc./masa cat. (ppm/g)	Concentración acetona (ppm)	Relación conc./masa cat. (ppm/g)	Concentración acetona (ppm)	Relación conc./masa cat. (ppm/g)
0	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000E+00
1	5,5731E-03	2,5921E-04	5,1651E-03	2,4249E-04	2,9017E-03	1,4508E-04	2,0106E-03	1,0003E-04
2	5,9711E-03	2,7773E-04	5,7393E-03	2,6945E-04	4,0200E-03	2,0100E-04	3,5516E-03	1,7669E-04
3	6,8712E-03	3,8602E-04	5,9131E-03	2,7761E-04	4,9463E-03	2,4731E-04	5,9711E-03	2,7773E-04

Figura 31. Cantidad de acetona formada en la conversión de isopropanol con SHZT, SSZT, SEZT Y TiO₂ P25 Degussa, y radiación UV (360 nm).



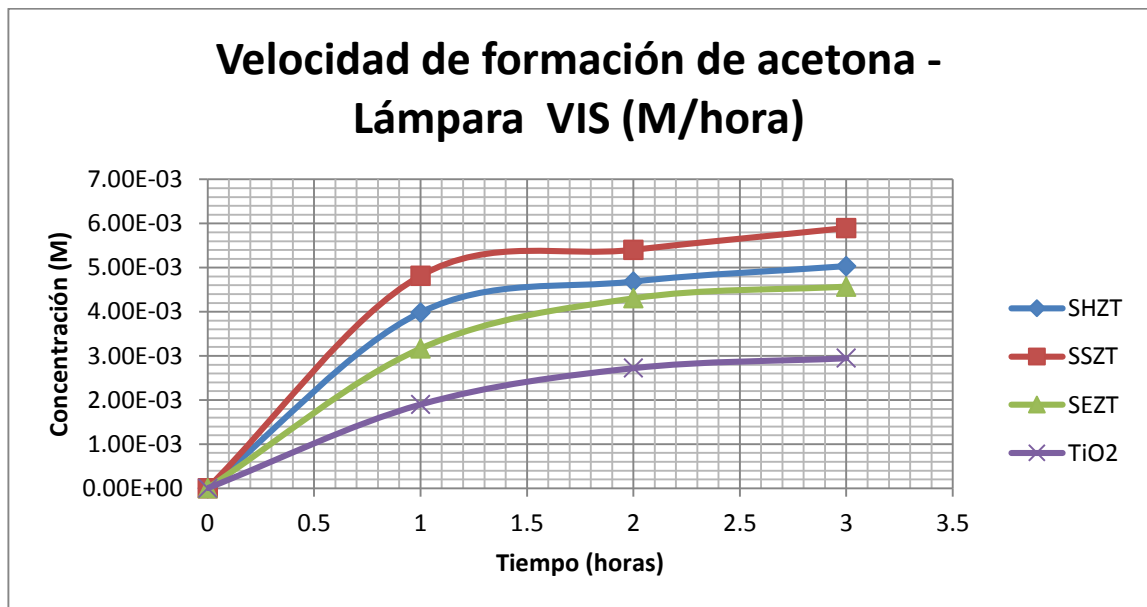
En la figura 32 y en la tabla 13 se condensan los resultados obtenidos para los ensayos con lámpara VIS bajo parámetros equivalentes de reacción y toma de muestras en intervalos de 1 hora.

Tabla 13. Actividad fotocatalítica de SHZT, SSZT, SEZT Y TiO₂ P25 Degussa, con radiación VIS (450 nm).

Tiempo (Horas)	SHZT		SSZT		SEZT		TiO ₂	
	Concentración (ppm)	Relación conc./masa cat. (ppm/g)	Concentración (ppm)	Relación conc./masa cat. (ppm/g)	Concentración (ppm)	Relación conc./masa cat. (ppm/g)	Concentración (ppm)	Relación conc./masa cat. (ppm/g)
0	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000E+00

1	3,9831E-03	1,9621E-04	4,8144E-03	2,2603E-04	3,1644E-03	1,5512E-04	1,8977E-03	9,2571E-05
2	4,6845E-03	2,3076E-04	5,4027E-03	2,5365E-04	4,3041E-03	2,1099E-04	2,7217E-03	1,3277E-04
3	5,0339E-03	2,8280E-04	5,8958E-03	2,7680E-04	4,5701E-03	2,2402E-04	2,9466E-03	1,4373E-04

Figura 32. Cantidad de acetona formada en la conversión de isopropanol con SHZT, SSZT, SEZT Y TiO₂ P25 Degussa, y radiación Vis (450 nm)



Teniendo en cuenta que la transformación del isopropanol es 100% selectiva en acetona, se observa que el SHZT presenta mayor actividad cuando se irradia con UV durante las 3 h de reacción. La actividad de SSZT fue ligeramente inferior a la de SHZT, pero la actividad de estas dos perovskitas estuvo muy por encima de SEZT y del TiO₂.

Cuando se ilumina con visible (450 nm) se resalta la actividad de SSZT con respecto al SHZT, a la observada en el UV y muy por debajo es la actividad de SEZT. En este caso el TiO₂ presenta una actividad muy inferior a los titanioestannatos de zirconio, resaltándose el efecto de la sustitución de los lantánidos en la posición A, el cual se manifiesta en un aumento en el visible, quizás modificando el bandgap.

3.3.2.5 Ensayos de catalíticos para 3 h de reacción

En este caso se tiene en cuenta realizar los blancos de reacción: sin catalizador, sin radiación y con atmosfera de N₂ para evaluar la actividad. Adicionalmente, se estudió la estabilidad de los sólidos, en este caso se tomaron alrededor de 15mg de cada sólido seco de la primera reacción y se usa una solución nueva de isopropanol.

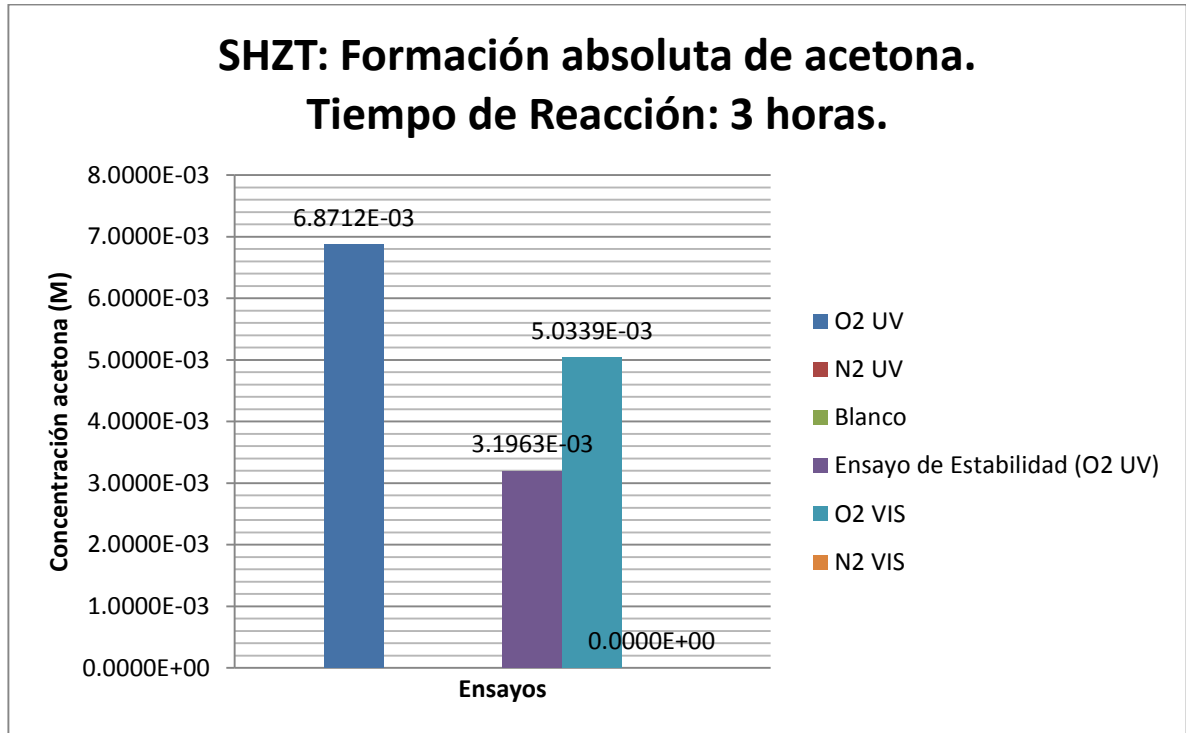
Los resultados observados de las reacciones con SHZT y los blancos se indican en la figura 33 y tabla 14. Los resultados muestran una mayor producción de acetona en la reacción con radiación UV bajo atmósfera de oxígeno (6,8712E-03 M), que la observada con radiación VIS (5,0339E-03 M).

Los ensayos que se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno presentan una formación nula de acetona. Lo anterior sugiere que ante presencia de O₂, se aprecia que la foto-oxidación ocurre durante la irradiación, es decir, la transferencia del electrón permite la formación de la acetona (apartado 1.4).

Tabla 14. Resultados de reacción para el sólido SHZT bajo tiempo fijo de reacción de 3 horas, fuente de radiación variable, atmósfera variable, flujo de gas de reacción de 2 burbujas/minuto, agitación de 500 RPM y temperatura del baño térmico de 19°C.

ENSAYO	Acetona		Isopropanol	
	Concentración (M)	Relación Conc./masa cat. (M/g)	Concentración (M)	Relación Conc./masa cat. (M/g)
O ₂ UV	6,8712E-03	3,1959E-04	2,8256E-03	1,3142E-04
O ₂ VIS	5,0339E-03	2,3971E-04	5,5531E-03	2,6443E-04
N ₂ UV	0,0000E+00	0,0000E+00	1,1254E-02	7,5026E-04
N ₂ VIS	0,0000E+00	0,0000E+00	1,1254E-02	7,5026E-04
Blanco	0,0000E+00	0,0000E+00	1,1254E-02	7,5026E-04
Estabilidad (O ₂ UV)	3,1963E-03	2,2043E-04	7,3943E-03	5,0995E-04

Figura 33. Acetona formada a las 3 h de reacción para el SHZT y cada uno de los blancos.

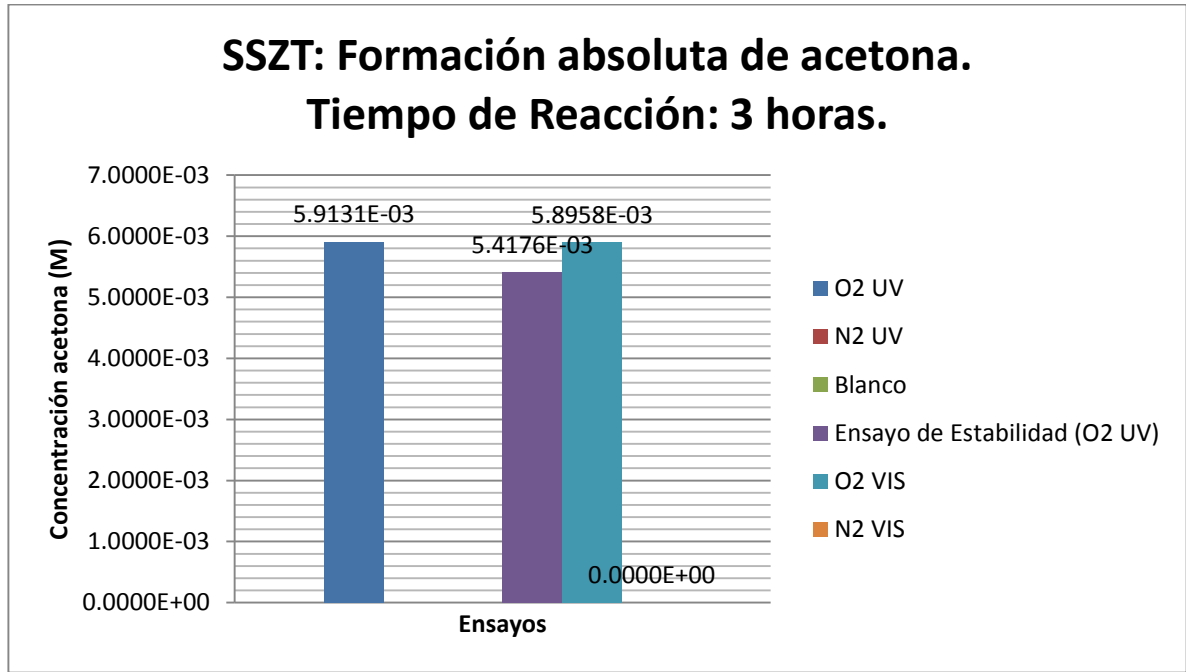


En la figura 34 y en la tabla 15 se indica los resultados para SSZT junto con los blancos. En este caso no se observa diferencia en la actividad al usar los dos tipos de radiación. Se resalta el hecho de la presencia del oxígeno con radiación UV. Nuevamente la presencia del oxígeno en atmósfera de N₂ se manifiesta una actividad.

Tabla 15. Resultados de reacción para el sólido SSZT bajo tiempo fijo de reacción de 3 horas, fuente de radiación variable, atmósfera variable, flujo de gas de reacción de 2 burbujas/minuto, agitación de 500 RPM y temperatura del baño térmico de 19°C.

ENSAYO	Acetona		Isopropanol	
	Concentración (M)	Relación Conc./masa cat. (M/g)	Concentración (M)	Relación Conc./masa cat. (M/g)
O2 UV	5,9131E-03	2,7761E-04	2,9230E-03	1,3723E-04
O2 VIS	5,8958E-03	2,7810E-04	5,7445E-03	2,7097E-04
N2 UV	0,0000E+00	0,0000E+00	1,1642E-02	7,7100E-04
N2 VIS	0,0000E+00	0,0000E+00	1,1642E-02	7,7100E-04
Blanco	0,0000E+00	0,0000E+00	1,1642E-02	7,7100E-04
Estabilidad (O2 UV)	5,4176E-03	2,5435E-04	5,4279E-03	2,5483E-04

Figura 34. Acetona formada a las 3 h de reacción para el SSZT y cada uno de los blancos

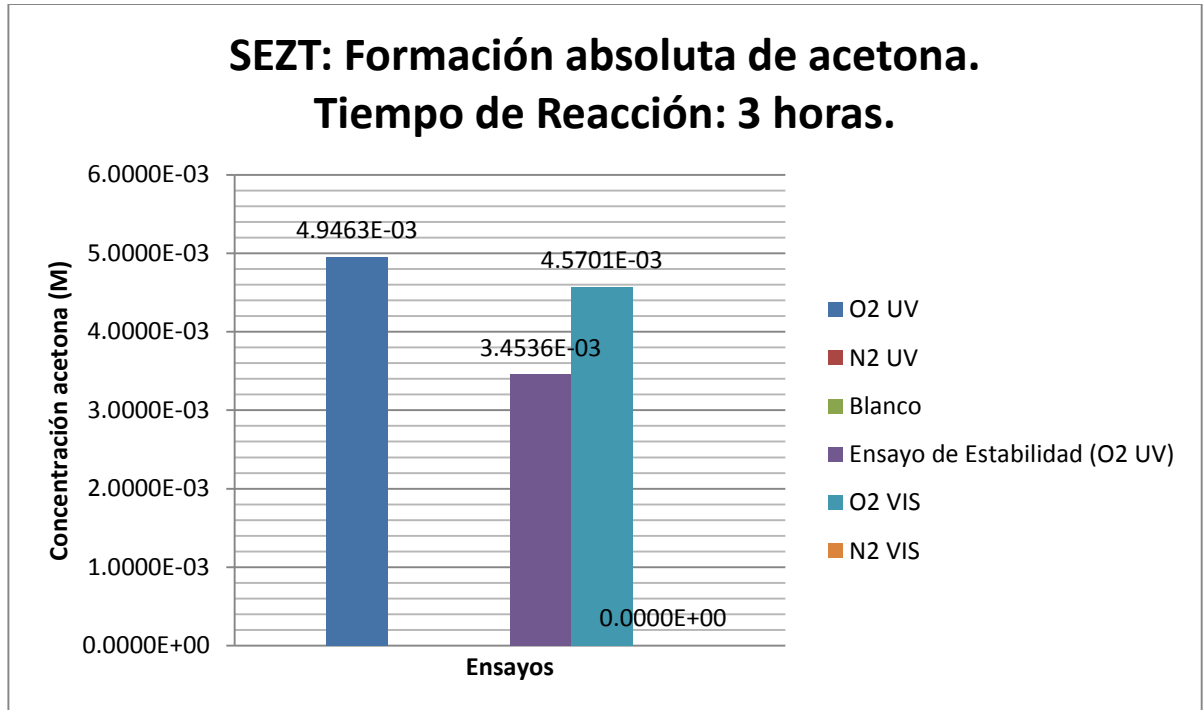


Las reacciones realizadas con SEZT y los respectivos blancos se indican en la figura 35 y en la tabla 16. Los resultados muestran un comportamiento similar al observado para el sólido SSZT, no se observó una diferencia significativa al cambiar la fuente de irradiación y la presencia del oxígeno en la solución o el adsorbido en el sólido genera formación de acetona.

Tabla 16. Resultados de reacción para el sólido SEZT bajo tiempo fijo de reacción de 3 horas, fuente de radiación variable, atmósfera variable, flujo de gas de reacción de 2 burbujas/minuto, agitación de 500 RPM y temperatura del baño térmico de 19°C.

ENSAYO	Acetona		Isopropanol	
	Concentración (M)	Relación Conc./masa cat. (M/g)	Concentración (M)	Relación Conc./masa cat. (M/g)
O2 UV	4,9463E-03	2,4731E-04	5,5377E-03	2,7689E-04
O2 VIS	4,5701E-03	2,2402E-04	5,9139E-03	2,8990E-04
N2 UV	0,0000E+00	0,0000E+00	1,1642E-02	7,7100E-04
N2 VIS	0,0000E+00	0,0000E+00	1,1642E-02	7,7100E-04
Blanco	0,0000E+00	0,0000E+00	1,0484E-02	6,8974E-04
Estabilidad (O2 UV)	3,4536E-03	2,2721E-04	7,0304E-03	4,6253E-04

Figura 35. Acetona formada a las 3 h de reacción para el SEZT y cada uno de los blancos.

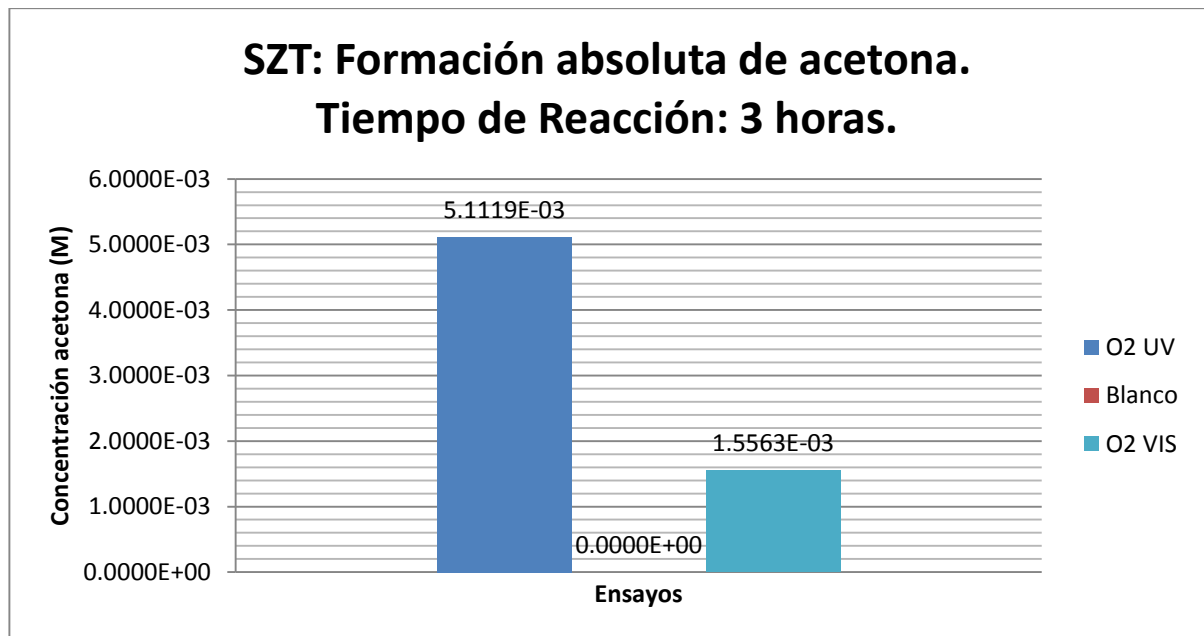


Las reacciones con SZT se indican en la figura 36 y en la tabla 17, los resultados observados mostraron una mayor producción de acetona con radiación UV bajo atmósfera de oxígeno ($5,1119\text{E-}03\text{ M}$ y $1,5563\text{E-}03\text{ M}$), con respecto a la radiación visible. La cual se puede explicar ya que su bandgap corresponde a la región del UV. Para este sólido no se evaluó la estabilidad ni su comportamiento en reacciones con atmósfera de nitrógeno, al tratarse de un sólido no dopado referencial para los demás.

Tabla 17. Resultados de reacción para el sólido SZT bajo tiempo fijo de reacción de 3 horas, fuente de radiación variable, atmósfera O₂, flujo de gas de reacción de 2 burbujas/minuto, agitación de 500 RPM y temperatura del baño térmico de 19°C.

ENSAYO	Acetona		Isopropanol	
	Concentración (M)	Relación Conc./masa cat. (M/g)	Concentración (M)	Relación Conc./masa cat. (M/g)
O ₂ UV	5,1119E-03	5,1119E-04	5,3721E-03	5,3721E-04
O ₂ VIS	1,5563E-03	1,4021E-04	8,9277E-03	8,0429E-04
Blanco	0,0000E+00	0,0000E+00	1,0484E-02	7,1320E-04

Figura 36. Acetona formada a las 3 h de reacción para el SZT.



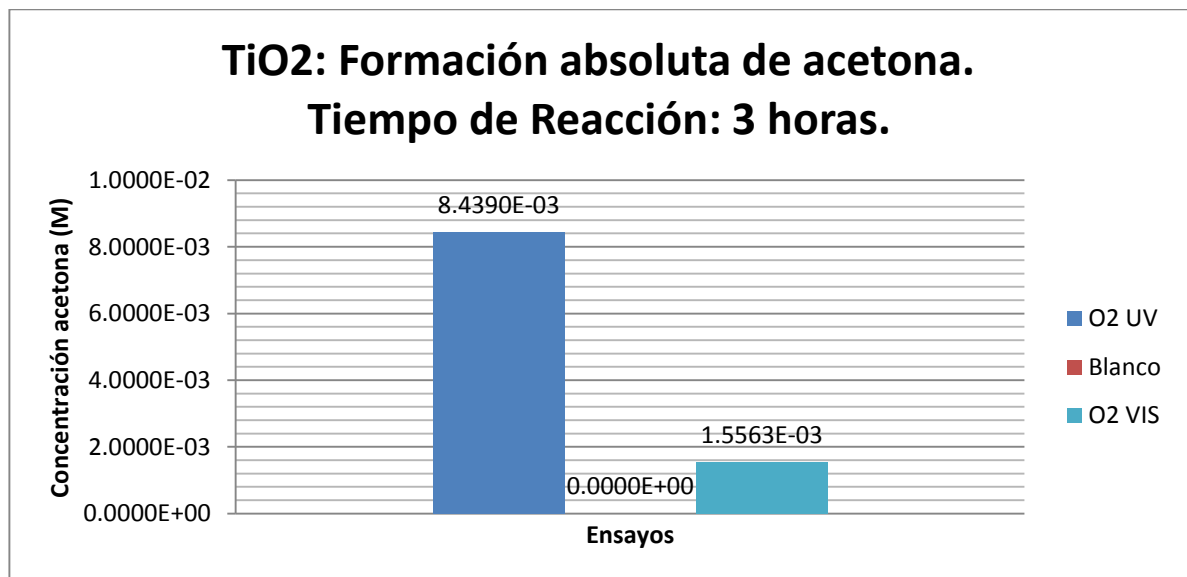
Las reacciones realizadas con TiO₂ P25 (Degussa) presentaron resultados esperados para este semiconductor, ya que su bandgap permanece en el UV (380 nm) y por lo tanto la actividad debe ser mayor en presencia de la radiación UV(ver figura 37 y tabla 18). Este resultado está en correspondencia con lo observado para la perovskita SrTiO₃, además permite evidenciar que la sustitución del Sr por los lantánidos, permite una modificación

del bandgap que se manifiesta en la actividad observada en el visible para los titanioestannatos de zirconio sustituidos por los lantánidos.

Tabla 18. Resultados de reacción para el sólido TiO₂ P25 Degussa bajo tiempo fijo de reacción por 3 horas, fuente de radiación variable, atmósfera O₂, flujo de gas de reacción de 2 burbujas/minuto, agitación de 500 RPM y temperatura del baño térmico de 19°C.

ENSAYO	Acetona		Isopropanol	
	Concentración (M)	Relación Conc./masa cat. (M/g)	Concentración (M)	Relación Conc./masa cat. (M/g)
O2 UV	8,4390E-03	4,1367E-04	2,0450E-03	1,0025E-04
O2 VIS	2,9466E-03	1,4373E-04	7,5374E-03	3,6768E-04
Blanco	0,0000E+00	0,0000E+00	1,0484E-02	5,2159E-04

Figura 37. Acetona formada a las 3 h de reacción para el TiO₂.



3.3.3 Análisis de los resultados obtenidos

La actividad observada en la oxidación del isopropanol por parte de los titanostannatos de zirconio sustituidos por los lantánidos (Sm, Eu, Ho) en la posición A, indicaron una mayor actividad en la región visible con respecto al TiO₂, cuando se realizó un seguimiento durante 3 h de reacción, e incluso esta actividad se manifestó aún, cuando se irradió con radiación UV, destacándose la actividad, muy similar, por parte de las pevoskitas sustituidas por Sm y Ho, sobre todo en las dos primeras horas de reacción.

Sin embargo, los resultados realizados para un tiempo de reacción de 3 h, difieren con respecto a la actividad observada en función del tiempo para el TiO₂, pero se conservó la actividad superior por parte del sólido SHZT.

Para el caso del SHZT, el espectro de reflectancia difusa indica regiones de actividad moderada en el sector espectral del visible (450, 540 y 645 nm) debido a transiciones secundarias en el material, lo que coincide con ciertas líneas de emisión (440, 550, 580 y 700 nm en el espectro visible) presentes en la lámpara UV-VIS utilizada, que se pudiera haber manifestado en una mayor absorción de radiación con respecto a los demás sólidos.

Los ensayos realizados con atmósfera bajo rigurosa desgasificación permite comprobar el carácter fotocatalítico de la reacción, debido al hecho que la presencia única de la radiación sin la presencia del agente oxidante no provoca la consecuente reacción fotocatalítica que ocurre cuando la atmósfera es rica en oxígeno. Por lo tanto se deduce que la generación de las especies e⁻/h⁺ permiten la formación de la acetona. Adicionalmente, los blancos realizados con atmósfera de oxígeno y sin la presencia de la radiación, muestran la ausencia de reacción química, al no observar producto, lo que refuerza el hecho de que con respecto a los sólidos evaluados sólo las condiciones rigurosas de atmósfera y radiación apropiadas son las que permiten la foto-oxidación.

Finalmente, la brecha energética medida para cada uno de los sólidos SSZT (3,02 eV), SEZT (2.87 eV) y SHZT (3.06 eV), podría ser coherente con la actividad fotocatalítica observada, debido al hecho correlacionado de que el área superficial varía también en las distintas muestras de SSZT (7.3 m²/g), SHZT, (35.60 m²/g), y SEZT (7.30 m²/g), lo que podría explicar en parte el orden de actividad presentado ante las dos fuentes de radiación estudiadas.

Por otra parte, el mecanismo propuesto para la formación de acetona (ver apartado 1.4), se fundamenta en el hecho de que a partir las oxidaciones fotocatalíticas de monoalcoholes, se crea un par electrón-hueco como resultado de la excitación óptica del semiconductor (SC), lo que de hecho inicia la reacción, manteniendo por ende, una relación lineal entre moles de producto y fotones incidentes en el material cuando las condiciones de reacción son óptimas. ^[20]

4. CONCLUSIONES

Los resultados observados en los titanostannatos de zirconio dopados lantánidos prometedores, porque mostraron una actividad fotocatalítica significativa usando radiación visible. La evaluación de los catalizadores mostró una mayor actividad en el espectro visible respecto al fotocatalizador de referencia TiO_2 , destacándose la del SSZT.

La actividad fotocatalítica presentada es consecuente con las regiones de actividad por transiciones primarias y secundarias (en el caso del SHZT) y a la distribución de área superficial que cada material presenta.

Adicionalmente, el sólido SHZT junto con el SSZT, presentaron una mayor actividad con radiación UV, superior incluso a la del TiO_2 , ya que la reacción de oxidación del isopropanol es selectiva hacia la acetona y la transferencia electrónica está asociada con la formación de acetona.

5. RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta la poca cantidad de masa disponible de los sólidos evaluados, es recomendable replicar las pruebas realizadas variando algunos parámetros de reacción como otras fuentes de luz visible, estabilidad del material, desgasificación de las soluciones en primera instancia, para profundizar el estudio de la dinámica de la reacción y permitir una selección de uno de los tres agentes dopantes como variable de variación en cuanto a su proporción, para efectos de correlación del índice de dopado con respecto a la actividad fotocatalítica ante las fuentes de radiación de interés.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] LACHHEBA, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.;KSIBI, M.;ELALOUI, E.;GUILLARD, C.; HERRMANN, J-M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (2002) 75–90.
- [2] NARGIELLO, María; HERZ, Ted Physical Chemical Characteristics of P-25 Making It Extremely Suited as the Catalyst in Photodegradation of Organic Compounds, en: OLLIS, D. F.; AL EKABI, H. (Editors). *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Proceedings of the 1st International Conference on TiO₂Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air.* London (Ontario), Canadá, 8-13 November (1992). Amsterdam: Elsevier, (1993), p. 801-807.
- [3] OHNO, T.; SARUKAWA, K.; TOKIEDA, K.; MATSUMURA, M. Morphology of a TiO₂Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *J. Catal.* 203 (2001) p. 82.
- [4] YUANA, X.; YUANA, D.; ZENGA, F.; ZOUA, W.; TZORBATZOGLOUB, F.; TSIKARASB, P.; WANG, Y.; Preparation of graphitic mesoporous carbon for the simultaneous detection of hydroquinone and catechol. *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 367– 374]
- [5] HERNÁNDEZ-ALONSO, María D.; FRESNO, Fernando; SUÁREZ, Silvia; CORONADO, Juan M. Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities. *Energy Environ. Sci.*, 2009, 2, 1231-1257.
- [6] INAM, Ullah; SHAUKAT, Ali; HANIF, Muhammad Asif; SHAHID, Shaukat Ali. Nanoscience for environmental remediation: A Review. *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (2002) 75–90.
- [7] DELGADO-NIÑO, Pilar; LÓPEZ-RIVERA, S.A.; MESTRES-VILA, Lourdes; MARTINEZ-SARRIÓN, María Luisa; VALENCIA-RÍOS, Jesús S. Optical and structural characterization of SrZr_{0,1}Ti_{0,9}O₃; *J. Lumin.* 132 (2012) 2546–2552

- [8] CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDIET, J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics; WILEY-VCH, 2003, p. 2-5.
- [9] OHTANI, B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 11 (2010) 157–178
- [10] DELGADO N., P. Síntesis y caracterización de titanozirconatos 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
- [11] RODRÍGUEZ, J.; CANDAL, R. J.; SOLÍS, J.; ESTRADA, W.; BLESA, M. A. El Fotocatalizador: Síntesis, Propiedades y Limitaciones, en: BLESA, M. A.; BLANCO GÁLVEZ, J. (Eds). *Tecnologías Solares para la desinfección y Descontaminación del Agua*. Buenos Aires: Editorial Escuela de Postgrado UNSAM(2005). Cap.9 p. 129-146.
- [12] IRIE, Hiroshi; MARUYAMA, Yoshihiko; HASHIMOTO, Kazuhito. Ag⁺ and Pb₂⁺Doped SrTiO₃Photocatalysts.A Correlation Between Band Structure and Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111 (4), pp 1847–1852.
- [13] *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; WILEY-VCH, 2008.
- [14] HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal.Today* 53 (1999) 115.
- [15] HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Top.Catal.*34 (2005) 49.
- [16] CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *J. Photochem. Photobiol.C* 6 (2005) 186–205.,
- [17] LANG, K.;WAGNEROVÁ, D.; BRODILOVÁ, J. "The role of excited states in the photosensitized oxidation of substrates with dioxygen". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol. 72. 1993. pp. 9-14.
- [18] BICKLEY, R.I.; MUNUERA, G.; STONE, F.S. Photoadsorption and photocatalysis at rutile surfaces: I. Photoadsorption of oxygen. *J. Catal.*,31, 389 (1973).

- [19] WALKER, A.; FORMENTI, M.; MERIADEAU, P.; TEICHNER, S.J.; Heterogeneous photocatalysis: Photo-oxidation of methylbutanols. *J. Catal.*, 50, 237 (1977).
- [20] NAVIO, J. A. y COLÓN, G.; Heterogeneous photocatalytic oxidation of liquid isopropanol by TiO₂, ZrO₂ AND ZrTiOg powders, *New Deveiopmenis in Selaciivc, Oxlduiion I1 0 1994*, 821-728 Elsevier Science B. V.
- [21] MOHR, P. J.; TAYLOR, B. N. y NEWELL D. B.; *Rev. Mod. Phys.*, 2008, 80, 633; *J. Phys. Chem. Rsr. Data*, 2008, 37, 1187
- [22] KORTUM, G.; BRAUN, W. y HERZOG, G., *Angew. Chem.*, 1963, 74, 653; *Angew.Chem., Int. Ed. Engl.*, 1963, 2, 333.
- [23] CLARK, R. J. H., J.; *Chem. Educ.*, 1964, 41, 488.
- [24] WECKHUYSSEN, B.M. y SCHOONHEYDT, R.A.; *Catal.Today*, 1999, 49, 441.
- [25] SCHUSTER, A.; *Astrophys. J.*, 1905, 21, 1.
- [26] KUBELKA, P.; y MUNK, F.; *Z. techn. Physik*, 1931, 12, 593.
- [27] YANG, L.; y KRUSE, B., J.; *Opt. Soc. Am.A*, 2004, 21, 1933.
- [28] TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; y VANCU, A.; *Phys. Status Solidi B*, 1966, 15, 627.
- [29] IBRAHIM, A.; y AL-ANI, S. K. J.; *Czech. J. Phys.*, 1994, 44, 785.
- [30] Universidad de Cambridge (2004-2003). «Lattices». Disponible en:<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/lattice.php>. Consultado el 22 de marzo de 2014.
- [31] STOUT, G. H.; JENSEN, L. H. (1989). *X-ray structure determination — A practical guide* (2ª edición). John Wiley & sons.
- [32] Universidad de Cambridge (2004-2003). «Unit cell». Disponible en:http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/unit_cell.php. Consultado el 22 de marzo de 2014.
- [33] Universidad de Cambridge (2004-2003). «Latticegeometry». Disponible en:<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/parameters.php>. Consultado el 22 de marzo de 2014.

- [34] Universidad Nacional de Educación a Distancia, Facultad de Ciencias (25-11-2008). Curso de cristalografía estructural. Disponible en: http://www.uned.es/cristamine/cristal/drx_mrc.htm. Consultado el 30 de marzo de 2014.
- [35] Online dictionary of crystallography(6 de febrero de 2012). «Miller indices». http://reference.iucr.org/dictionary/Miller_indices. Consultado el 3 de abril de 2013.
- [36] Online dictionary of crystallography (25 de mayo de 2007). «Reciprocal lattice». http://reference.iucr.org/dictionary/Reciprocal_lattice. Consultado el 3 de abril de 2013.
- [37] Online dictionary of crystallography (1 de septiembre de 2011). «Structure factor». http://reference.iucr.org/dictionary/Structure_factor. Consultado el 9 de abril de 2013.
- [38] Organic Chemistry Resources Worldwide (2012). Disponible en: <http://www.organicworldwide.net/content/infrared-spectroscopy>. Consultado el 22 de marzo de 2014.
- [39] M. Faraldos, C. Goberna, Técnicas de análisis y caracterización de materiales, *Consejo Superior de Investigaciones Científicas*, Madrid (2002).
- [40] CHENA, L.; ZHANGA, S.; WANGA, L.; XUEA, D.; YINB, S.; Photocatalytic activity of Zr:SrTiO₃ under UV illumination. *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 735–737.
- [41] MIYAUCHI, M., TAKASHIO, M. y HIROKI, T.; Photocatalytic Activity of SrTiO₃ Codoped with Nitrogen and Lanthanum under Visible Light Illumination. *Langmuir* 2004, 20,232-236.
- [42] RODRÍGUEZ, J.A.; ETXEBERRIA, A.; GONZÁLEZ, L; MAITI, A. Structural and electronic properties of PbTiO₃, PbZrO₃ and PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃: first-principles density-functional studies. *J. Chem. Phys.* 117 (2005) 1345–1348.
- [43] [38] CARDONA, M. Optical properties and band structure of SrTiO₃ and BaTiO₃. *Phys. Rev.* 140 (1965) A651.
- [44] FLÓREZ PÉREZ, C. M.; SÁNCHEZ GONZÁLEZ, M. Foto-oxidación catalítica de R-(+)-Limoneno por el dioxodibromo (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo(IV) soportado

en dióxido de titanio (Degussa P-25) (MoO₂/TiO₂ P-25). Tesis para la obtención del título de Químico. Universidad Industrial de Santander (2009).

[45] TERUHISA O.; TOSHIKI T.; YOUSUKE N., KAZUHIRO S. Preparation of S, C cation-codoped SrTiO₃ and its photocatalytic activity under visible light. *Applied Catalysis A: General* 288 (2005) 74–79.

[46] WANG, J.; LI, H.; LI, H.; YIN, S.; SATO, T. Preparation and photocatalytic activity of visible light-active sulfur and nitrogen co-doped SrTiO₃. *Solid State Sciences* 11 (2009) 182-188.

[47] JIA, A.; LIANG, X.; SU, Z.; ZHU, T.; LIU, S. Synthesis and the effect of calcination temperature on the physical–chemical properties and photocatalytic activities of Ni,La codoped SrTiO₃. *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 233–242.

[48] SULAEMANA, U.; YIN, S.; SATO, T. Visible light photocatalytic activity induced by the carboxyl group chemically bonded on the surface of SrTiO₃. *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (2011) 286–290.

[49] HAITAO, Z.; SHUXIN, O.; ZHAOSHENG, L., LIFEI, L.; TAO, Y.; JINHUA, Y., ZHIGANG, Z. Preparation, characterization and photocatalytic activity of polycrystalline Bi₂O₃/SrTiO₃ composite powders. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 2501–2505.

[50] PUANGPETCH, T.; SREETHAWONG, T.; YOSHIKAWA, S.; CHAVADEJ, S. Synthesis and photocatalytic activity in methyl orange degradation of mesoporous-assembled SrTiO₃ nanocrystals prepared by sol–gel method with the aid of structure-directing surfactant. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 287 (2008) 70–79.

[51] ZHENG, Z.; HUANG, B.; QIN, X.; ZHANG, X.; DAI, Y. Facile synthesis of SrTiO₃ hollow microspheres built as assembly of nanocubes and their associated photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science* 358 (2011) 68–72.

[52] SULAEMANA, U.; YIN, S.; SATO, T. Solvothermal synthesis and photocatalytic properties of chromium-doped SrTiO₃ Nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental* 105 (2011) 206–210.

- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] 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 energy* 36 (2011) 5811–5816.
- [56] 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.
- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] ZHENG, J-Q.; ZHU, Y-J.; XU, J-S.; LU, B-Q.; QI, C.; CHEN, F.; WU, J. Microwave-assisted rapid synthesis and photocatalytic activity of mesoporous Nd-doped SrTiO₃ nanospheres and nanoplates. *Materials Letters* 100 (2013) 62–65.
- [61] 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.

- [62] SHEN,P.; LOFARO,J. C.; WOERNER,W. R.; WHITE,M. G.; SU,D.; ORLOV, A. Photocatalytic activity of hydrogen evolution over Rh doped SrTiO₃ prepared by polymerizable complex method. *Chemical Engineering Journal* 223 (2013) 200–208.
- [63] HIROMICHI, I.; HIROAKI, K., *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 107, 1241, 73-77 (1999).
- [64] CHANGRANI, R.G.; RAUPP, G.B.; Two-dimensional heterogeneous model for a reticulated-foam photocatalytic reactor. *American Inst. of Chemical Engineers*, 46(4), 829-842 (2000).
- [65] M. A. F. de Souza, R. A. Candeia, S. C. Souza, A. C. Chaves, S. J. G. Lima, E. Longo, L. E. B. Soledade, I. M. G. Santos, A. G. Souza. Synthesis and characterization of Sr_{1-x}Mg_xTiO₃ obtained by the polymeric precursor method, *Mater.Lett.*, 59 (2005), 549–553.
- [66] P. Jha, P. R. Arya, A. K. Ganguli. Dielectric properties of lead zirconium titanates with nanometer size grains synthesized by the citrate precursor route, *Mater. Chem. Phys.*, 82 (2003), 355–361.
- [67] Base de datos de Cristalografía Mindat. Disponible en: <http://www.mindat.org/min-3895.html>. Consultado el 30 de marzo de 2014.
- [68] R. A. Young, *The Rietveld method*, IUCr Monographs on crystallography No. 5. Oxford University press, 1993.pg 100-224.
- [69] Rodríguez-Carvajal, J. FULLPROF®: a Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. In *Abstracts of the Meeting on Powder Diffraction (Toulouse, France)*, edited by J. Galyand D. Löuer, (1990), pp. 127-128.
- [70] S. Maletica, D. Maleticb, I. Petronijevica, J. Dojcilovica, and D. M. Popovic, Dielectric and infrared properties of SrTiO₃ single crystal doped by 3d (V, Mn, Fe, Ni) and 4f (Nd, Sm, Er) ions, *Chin. Phys. B* Vol. 23, No. 2 (2014) 026102

ANEXOS

ANEXO A. RESULTADOS ISOTERMAS BET

Figura 38. Isoterma BET para el SHZT.

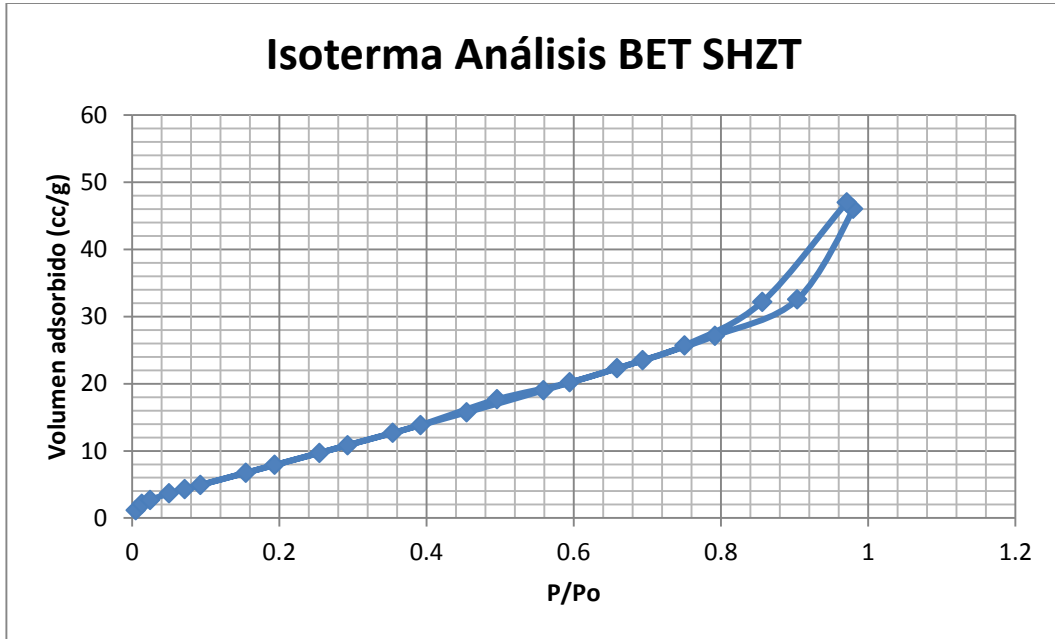


Figura 39. Isoterma BET para el SSZT.

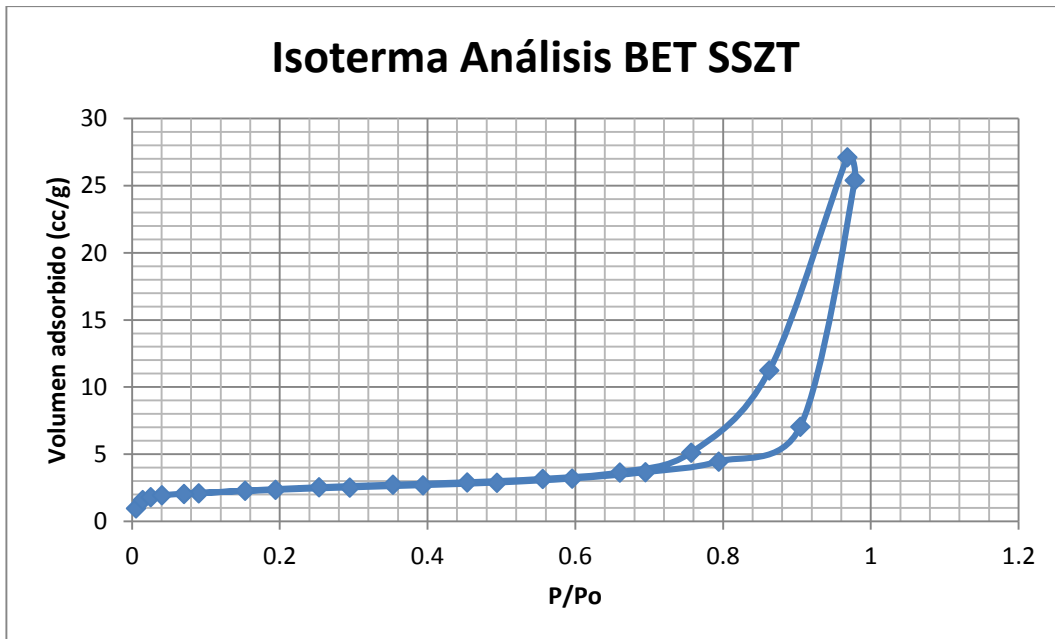
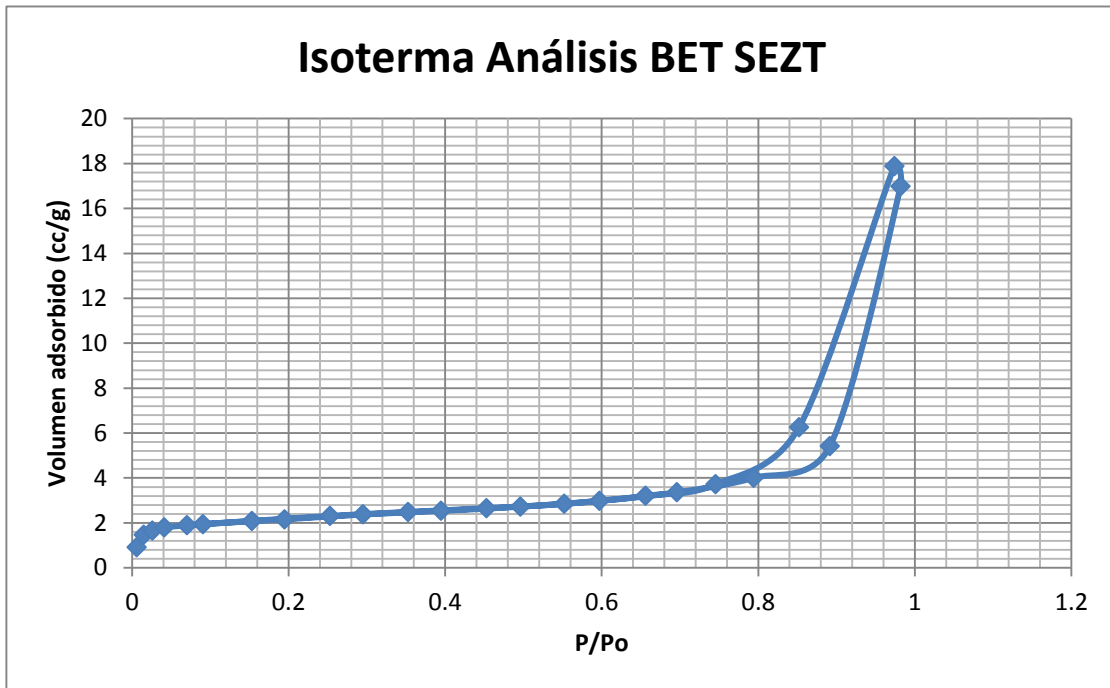


Figura 40. Isotherma BET para el SEZT.



ANEXO B. RESULTADOS ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Figura 41. Espectro UV VIS del SZT (Medición 1).

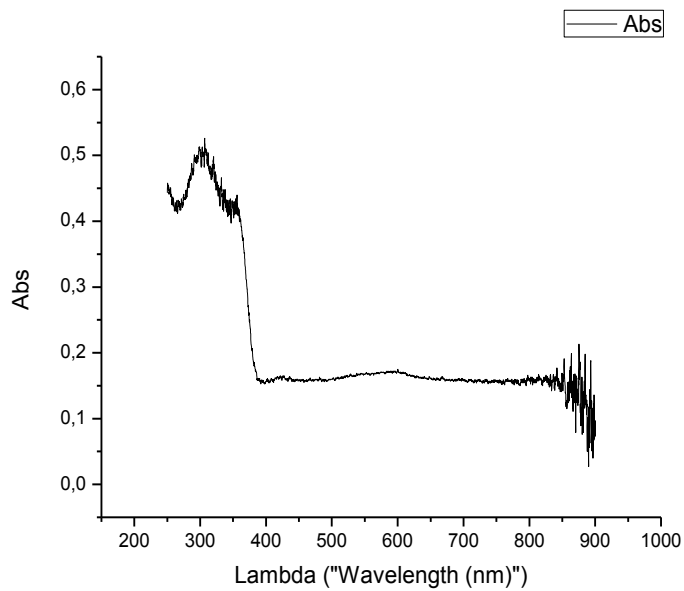


Figura 42. Espectro UV VIS del SZT (Medición 2).

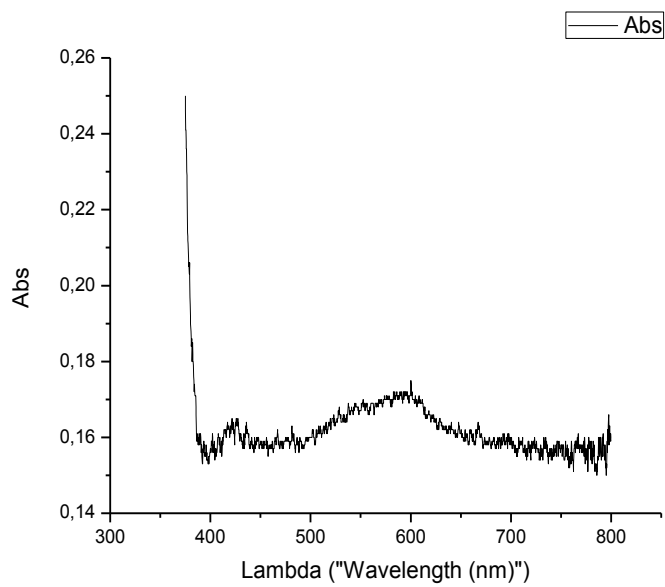


Figura 43. Espectro UV VIS del SEZT (Medición 1).

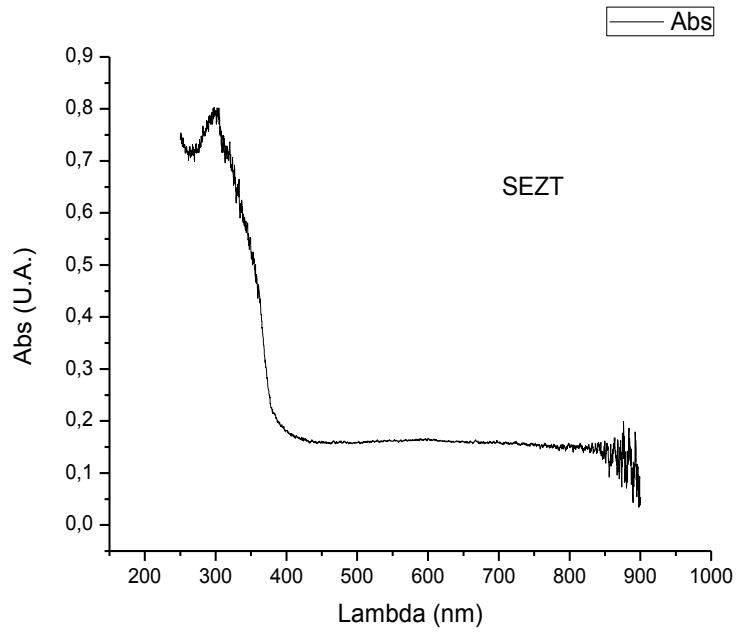


Figura 44. Espectro UV VIS del SEZT (Medición 2).

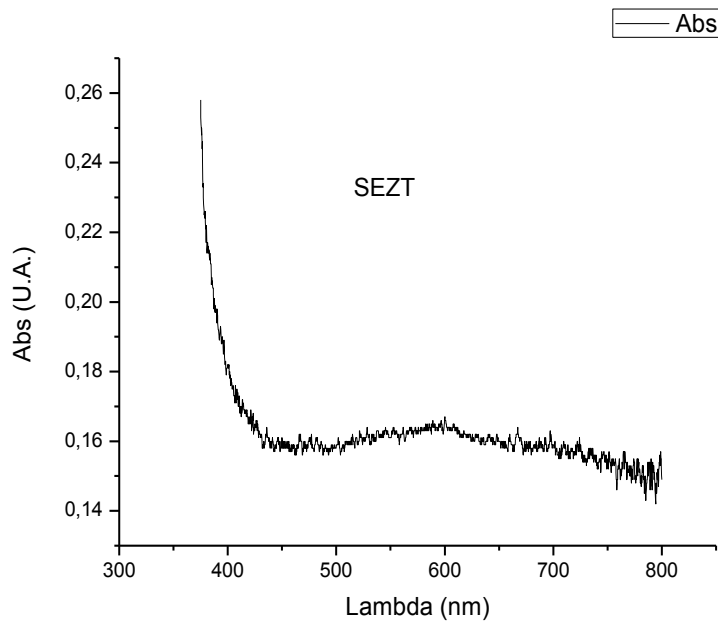


Figura 45. Espectro UV VIS del SHZT (Medición 1).

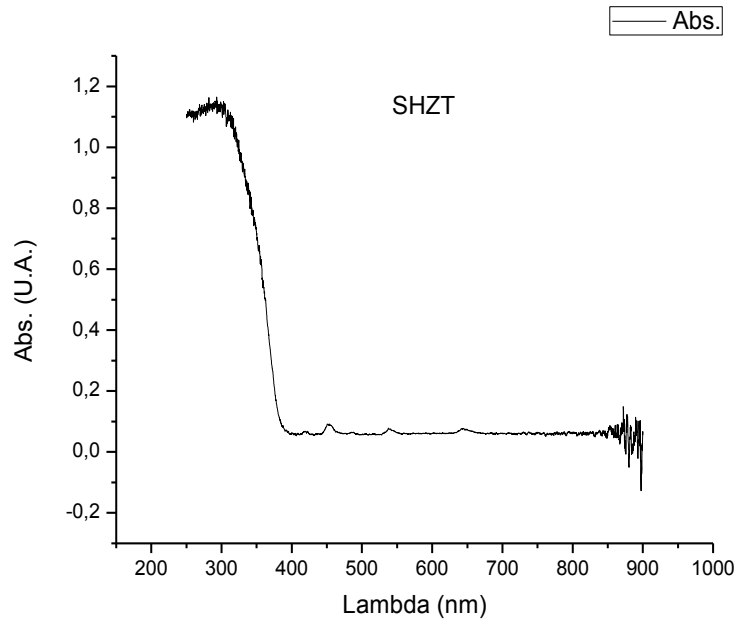


Figura 46. Espectro UV VIS del SHZT (Medición 2).

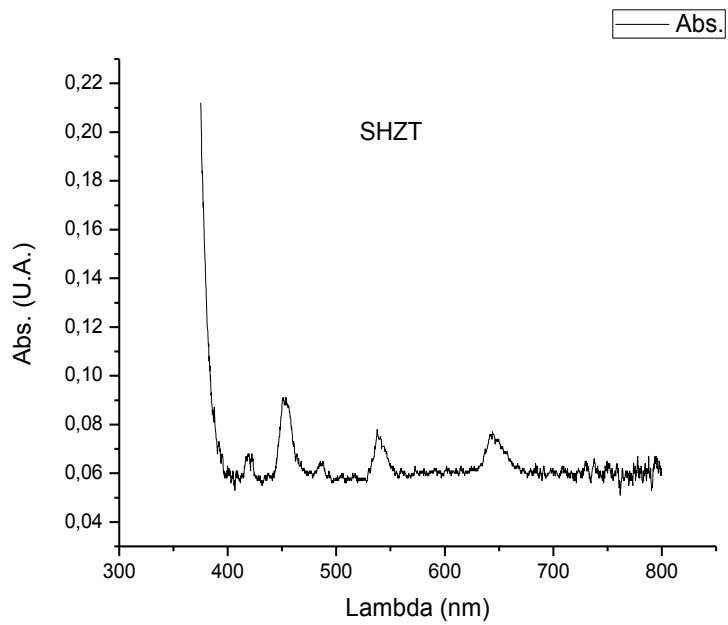


Figura 47. Espectro UV VIS del SSZT (Medición 1).

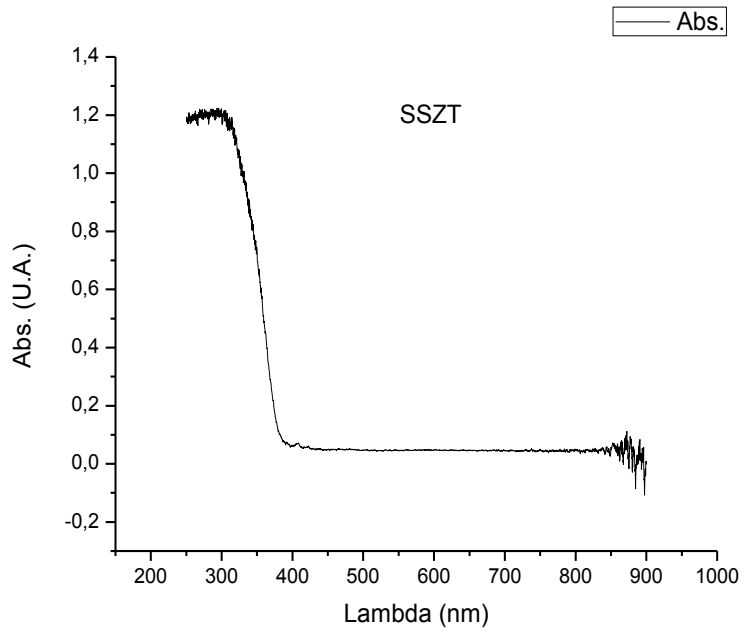
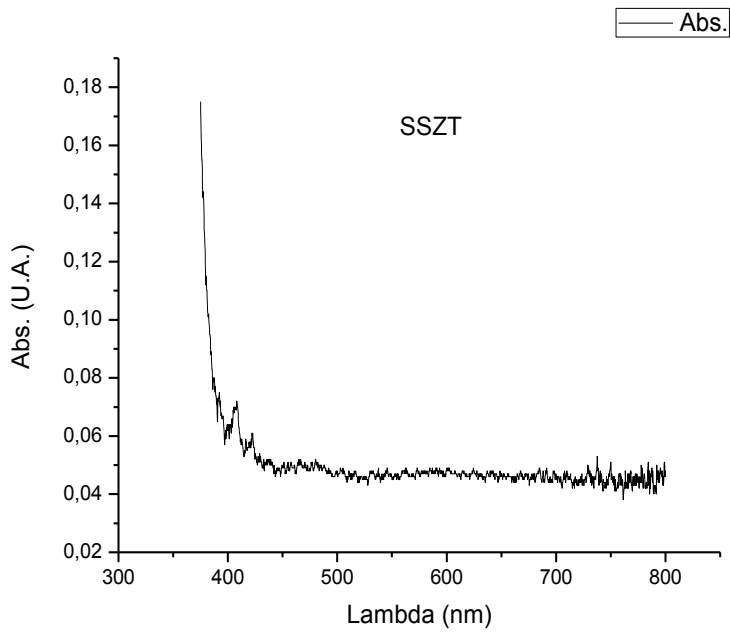


Figura 48. Espectro UV VIS del SSZT (Medición 2).



ANEXO C. RESULTADOS ESPECTROSCOPIA IR

Figura 49. Espectro IR del SZT.

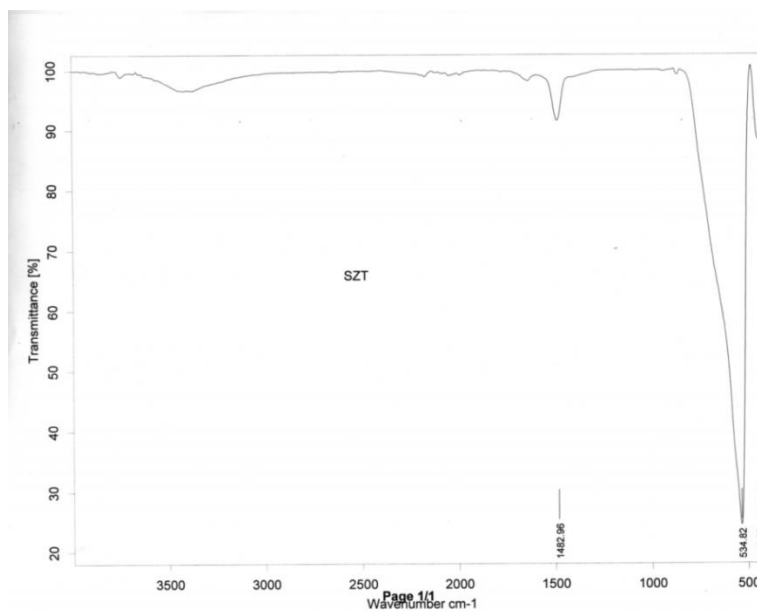


Figura 50. Espectro IR del SEZT.

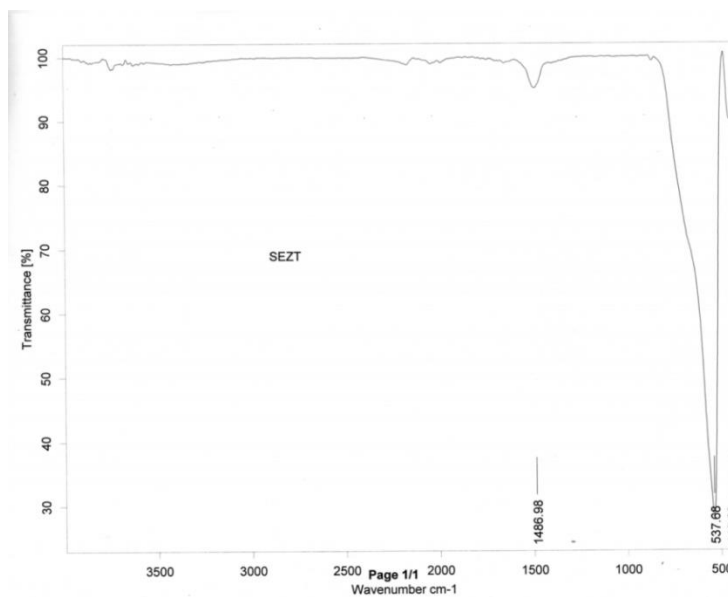


Figura 51. Espectro IR del SSZT.

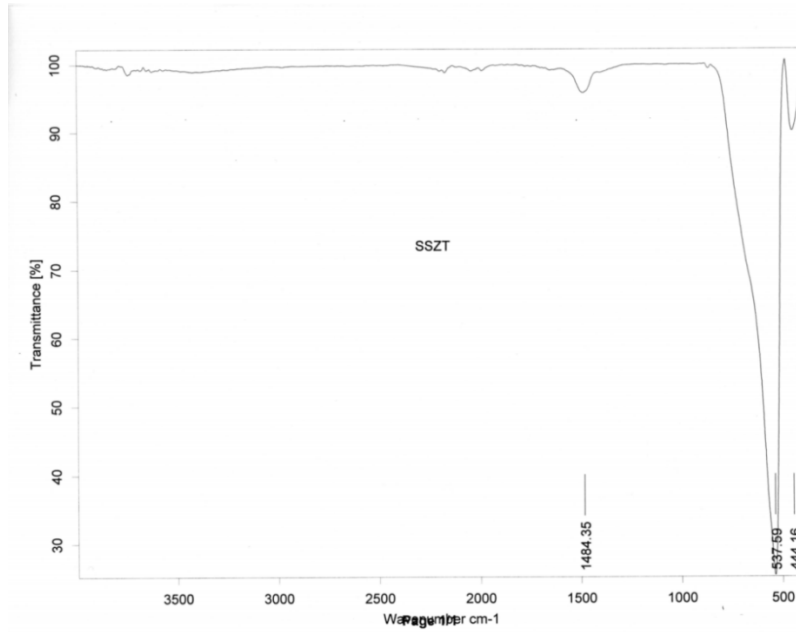
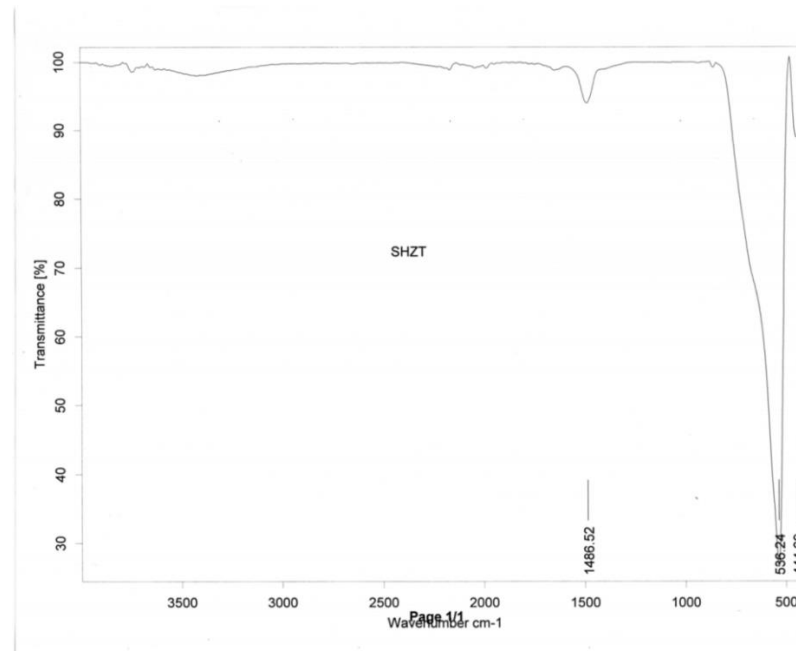


Figura 52. Espectro IR del SHZT.



ANEXO D. ANÁLISIS POR XPS

Los resultados XPS fueron realizados dentro del trabajo de la tesis doctoral de la Dra. Pilar Delgado Niño ^[63], en el cual se realizaron los análisis en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona-España. El registro de los espectros fue realizado en una ventana de energías entre 10-20 eV y las energías de ligadura se refirieron al nivel Al 2p (73.9 eV) medidos en el equipo *PHI ESCA-5500*. En este trabajo se tomó la función $(E_1/E_2)^{1/2}$.

Mediante esta técnica se pudo verificar la desestabilización de los estados 3d_{yz}, 3d_{x²-y²} y 2p del Ti debida a las variaciones en los enlaces Zr-O y Ti-O y espectroscopia Raman.

Las figuras 19 a 22 presentan resultados específicos de la espectroscopía XPS para los sólidos SEZT y SSZT, en los cuales se determinaron algunos elementos presentes en los sistemas cristalinos analizados. En el caso de los espectros XPS del Ti 3d para el sistema SSZT (figura 19), se identificaron las especies Ti³⁺ y Ti⁴⁺, así como algunas tendencias en los espectros Zr3d_{3/2} y Ti2p que difieren en cada sistema dopado, por lo que se infiere que la presencia del lantánido genera alteraciones en el entorno de los cationes metálicos, donde las variaciones en el enlace Metal-O propician la configuración pentacoordinada del metal con el oxígeno.

Por otro lado, los resultados sugieren que la inclinación de los octaedros TiO₆ se relaciona con el corrimiento del centro de simetría en el octaedro cuando ocurre la sustitución cationica de Zr⁴⁺ por Ti⁴⁺, efecto también posible para el Zr⁴⁺. Estos resultados relacionan la inclinación del octaedro con la coexistencia de estados de oxidación simultáneos, permitiendo considerar la presencia de arreglos de pirámides de base cuadrada cuyo centro de simetría es el Zr ó Ti pentacoordinado con el oxígeno.

Los espectros del Zr 3d evidencian alteraciones de los estados electrónicos del zirconio, siendo éstos susceptibles a la inserción catiónica en el sitio B, es decir, la presencia del lantánido afecta la vinculación Zr-O, esto permite inferir la presencia de 'clusters' simultáneos dentro de la estructura perovskita.

Para el sistema SEZT (figuras 53 y 54), la banda que se ubica a 475 cm^{-1} , corresponde al modo E(LO), propiciado por variaciones en el enlace Ti-O (relacionados con las vibraciones internas del oxígeno causadas por las variaciones en los enlaces Zr-O-Ti). Las bandas ubicadas en 530 y 591 cm^{-1} corresponden al modo óptico transverso TO4. Finalmente, las señales a 778 y 712 cm^{-1} , son asociadas al modo óptico longitudinal (LO)A1, lo que explica la interacción Ti-Zr (LO₄), responsable del estado de desorden en los modos vibracionales de la estructura.

Los resultados de XPS correlacionados con los resultados de espectroscopia Raman, justifican la presencia de señal en la región 700 a 800 cm^{-1} , como implicación de la existencia de desorden estructural y electrónico, debido a la presencia simultánea de Zr y Ti, en la red que fundamentaría la coexistencia de poliedros [ZrO₆], [TiO₆], [ZrO₅]. En las tablas 19 y 20 se presentan los resultados condensados para los sólidos SEZT y SHZT.

Tabla 19. Valores de energía de enlace de Zr3d y Ti2p, extraídos de los espectros XPS de los compuestos SEZT y SSZT.

Sistema	Ti2p _{3/2} (eV)	Ti2p _{1/2} (eV)	ΔB _E (Ti-O) (eV)	Zr3d _{5/2} (eV)	Zr3d _{3/2} (eV)	ΔB _E (Ti-O) (eV)
SSZT	458,6	463,9	70,7	182,3	184,6	347
SEZT	458,3	464	70,9	182,9	184,9	346,3

Figura 53. Espectro XPS Ti2p del SSZT.

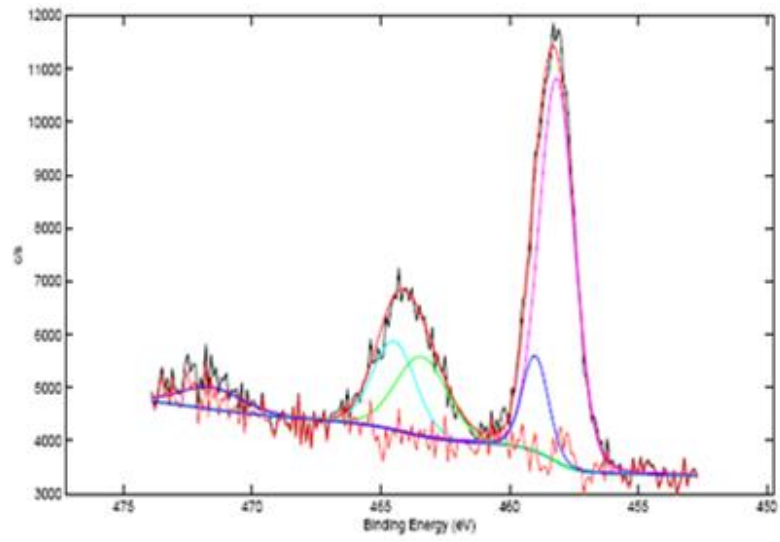


Figura 54. Espectro XPS del SEZT.

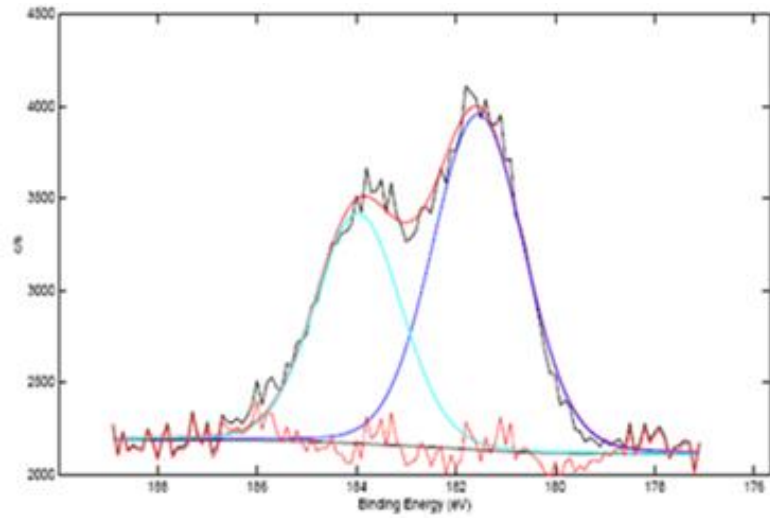


Figura 55. Espectro XPS Ti2p del SEZT.

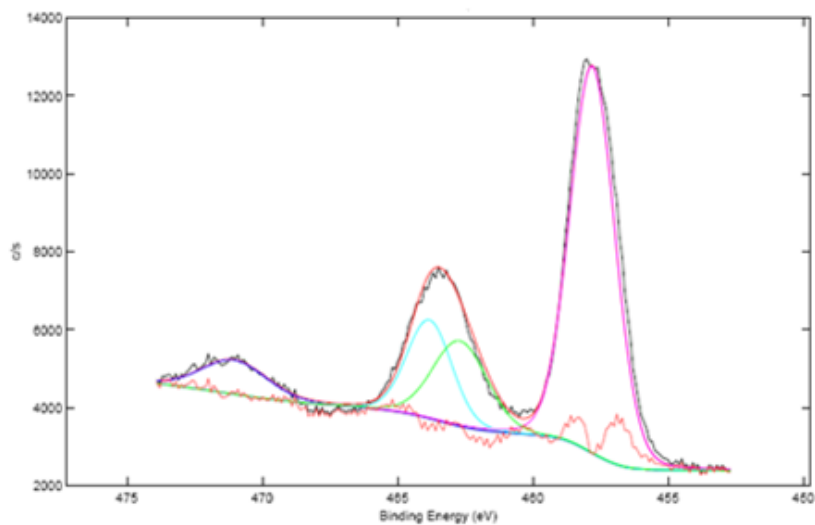


Tabla 20. Valores de energía de enlace de Zr3d y Ti2p, extraídos de los espectros XPS de los compuestos SEZT y SSZT.

COMPUESTO	Ti $2p_{1/2}$	Ti $2p_{3/2}$	$\Delta BE(Ti_{2p})$	$\Delta BE(Ti-O)$	OH^-
SEZT4	458,34	463,99	5,65	71,01	67,27
SSZT4	458,6	463,95	5,71	71,06	66,87

ANEXO E. RESULTADOS DRX

- **Condiciones de operación del equipo BRUKER y de la toma de muestras:**

Las muestras pulverizadas en un mortero de ágata y llevadas a un tamaño de 38m (400 mesh). El espécimen seleccionado de cada muestra fue montado en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal. Se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci bajo las siguientes condiciones:

Tabla 21. Condiciones de configuración del equipo de difracción de rayos BRUKER modelo D8 ADVANCE.

Voltaje 40(kV)
Corriente 30(mA)
Rendija de Divergencia 0.6mm
Rendijas Soller Primario 2.5°
Muestreo 0.01526° 2theta
Rango de Medición 4-90° 2theta
Radiación CuK1
Filtro Níquel
Detector Lineal LynxEye
Tipo de barrido A pasos
Tiempo de muestreo 0.4 segundos

ANEXO F. ANÁLISIS DRX PREVIO

El equipo de medición de DRX para los análisis realizados por la Dra. Pilar Delgado, corresponden a las características operacionales de dadas en la tabla 22.

Tabla 22. Condiciones de configuración del equipo de difracción de rayos X Xpert,

Parámetro	Configuración
Equipo	PAAnalytica, modelo X'Pert.
Posición de inicio	10(°2θ)
Posición final	90(°2θ)
Modo de barrido	Continuo
Paso de barrido	0,02 (°2θ)
Tiempo de barrido	45 (s)
Modo de rendija de divergencia	Fija
Tamaño de rendija divergencia	0,01 (°2θ)
Tamaño de rendija receptora	0,10 (°2θ)
Material del ánodo	Cu
Longitud de onda $K_{\alpha 1}$	1,54060 Å
Longitud de onda $K_{\alpha 2}$	1,54443 Å
Longitud de onda $K_{\beta 1}$	1,39225 Å
Potencia de radiación	30mA, 45kV
Monocromador	Ge
Modo de brazo θ	Giratorio

El difractograma de rayos X de las muestras policristalinas, inicialmente obtenido en la tesis doctoral de P. Delgado se midieron en un difractómetro de rayos XPAAnalyticaXpert,

se presenta en la figura 13, donde se observa que los sólidos preparados mantienen la estructura inicial del titanozirconato de Sr.^[69]

Un análisis de los perfiles de difracción mediante el método de Rietveld para el refinamiento de los datos (estructura cúbica de $Pm\bar{3}m$), con apoyo del software Fullprof 2010 (figura 56, tabla 23). Observándose un refinamiento aceptable de la estructura de titanozirconato.

Figura 56. Difractogramas de rayos X para los sólidos SEZT, SHZT, SSZT y SZT.^[10]

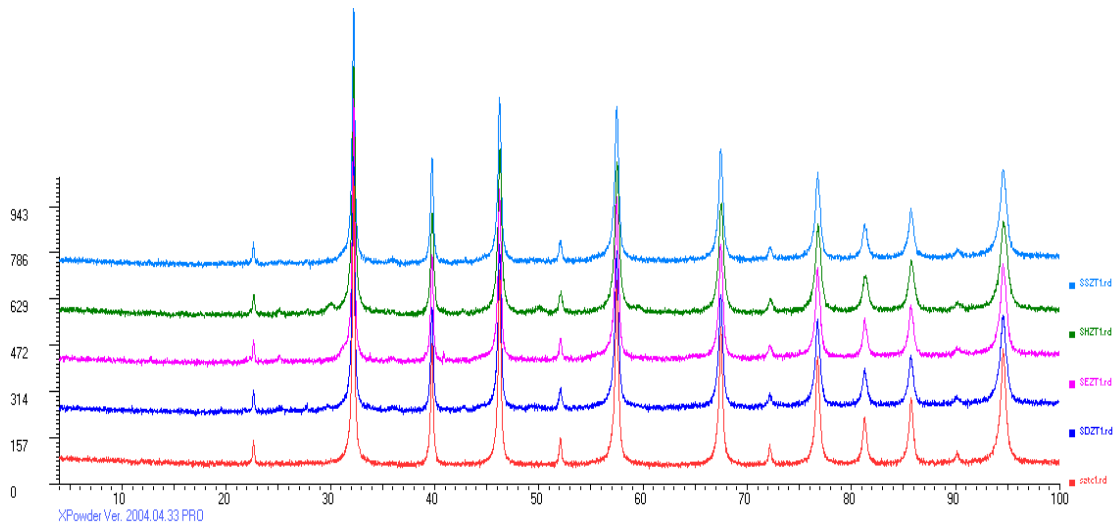


Figura 57. Difractograma de rayos X para el SZTR y su análisis por el método de Rietveld.^[10]

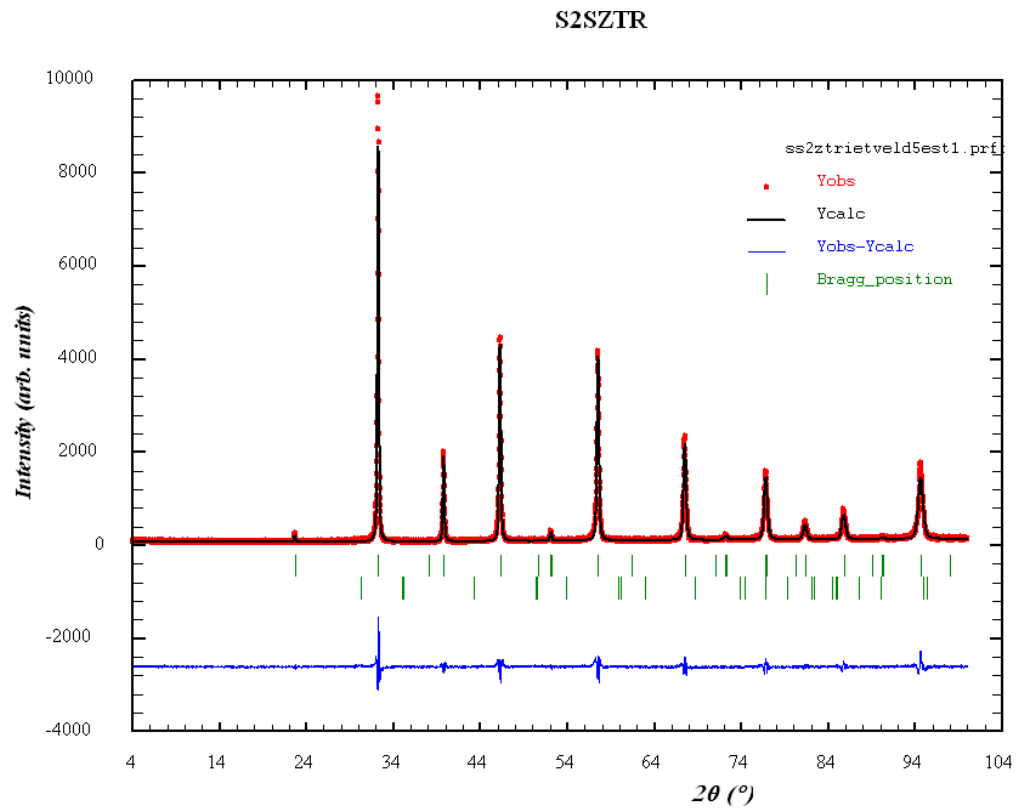


Tabla 23. Parámetros de los difractogramas de rayos X para los sólidos analizados por el método de Rietveld.^[10]

Sistema	Parámetro Pseudo-Voigt	Parámetros del ancho a altura media			R_F	R_B	R_{wp}	χ^2	R_{exp}
		U	V	W					
		SZT	0,6525	0,3362					
SSZT1	2,3863	0,7475	-0,399	0,0594	10,4	13,87	18,2	2,12	11,13
SEZT1	0,1408	0,1604	0,2141	0,0188	5,33	4,73	16,6	1,58	13,08
SDZT1	0,4738	0,2346	0,1097	0,0251	7,43	5,13	13,8	1,93	12,20
SHZT1	0,5567	0,3254	0,0228	0,0335	6,55	5,95	15,4	2,30	10,88

Los resultados ^[68,69] indican condiciones de homogeneidad de las muestras, analizada según la relación de “*background*” y evaluadas mediante el valor del perfil, tanto calculado (R_{wp}) como experimental (R_{exp}), observándose un comportamiento similar en todos los sistemas. La relación de estos dos factores representada como *chi* cuadrado (χ^2) o factor de ajuste GOF, es un reflejo de la confiabilidad del ajuste logrado en el refinamiento de los parámetros, este valor que oscila entre 2 y 2,12, el cual se considera aceptable. El análisis referencial concluye que la estructura más probable del análisis es la de perovskita tipo pseudocúbica con parámetro de red 3.9245Å.

ANEXO G. METODO CROMATOGRÁFICO Y CURVAS DE CALIBRACIÓN

El método cromatográfico seleccionado permite separar óptimamente las sustancias que estarían presentes en cada muestra analizada: acetona (producto), isopropanol (reactivo), acetonitrilo (solvente) y dietil éter (estándar interno).

Tabla 24. Resumen de condiciones de operación del cromatógrafo de gases.

Oven Program	40 °C for 9 min
Oven	then 10 °C/min to 150 °C for 4 min
Front Detector FIDHeater	On 220 °C
H2 Flow	
Air Flow	
Makeup Flow	
Agilent 122-7032 DB-WAX 20 °C-250 °C (260 °C): 30 m x 250 µm x 0.25 µm	
In	Front SS Inlet He
Out	Front Detector FID
(Initial)	40 °C
Pressure	16.365 psi
Flow	1.5806 mL/min
Average Velocity	34.866 cm/sec
Holdup Time	1.4341 min
Pressure Program	On
Pressure Program	16.365 psi for 0 min
Run Time	21 min

Figura 58. Curva 1 de calibración cromatográfica para la acetona con el método cromatográfico empleado.

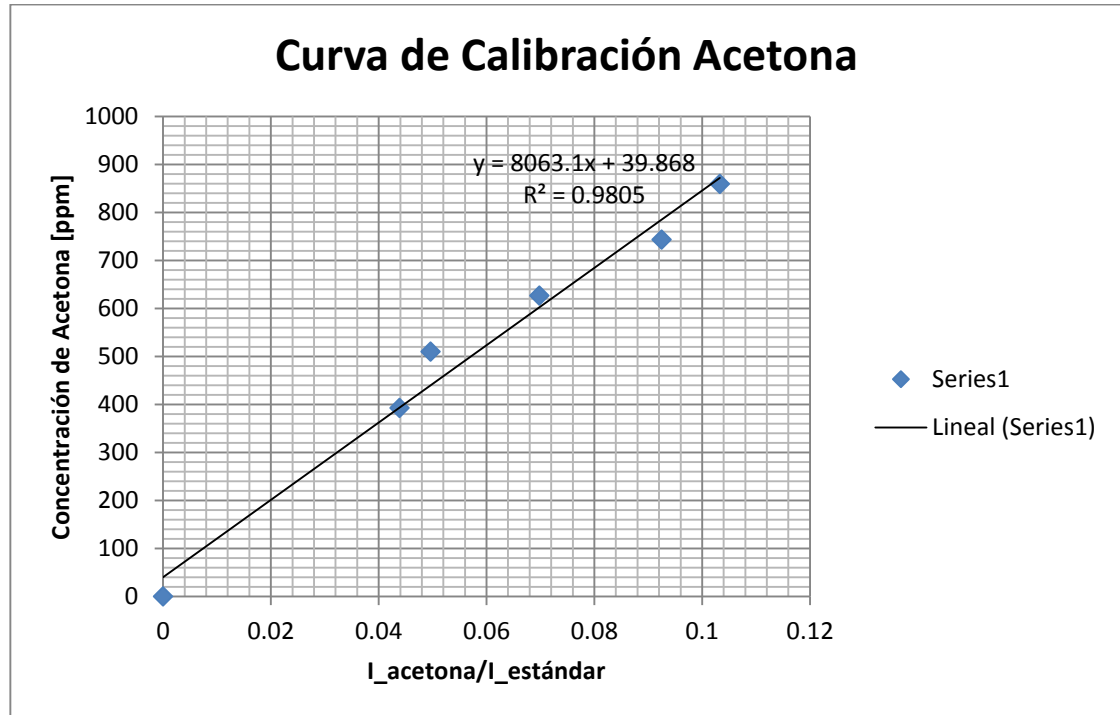


Figura 59. Curva 1 de calibración cromatográfica para el isopropanol con el método cromatográfico empleado.

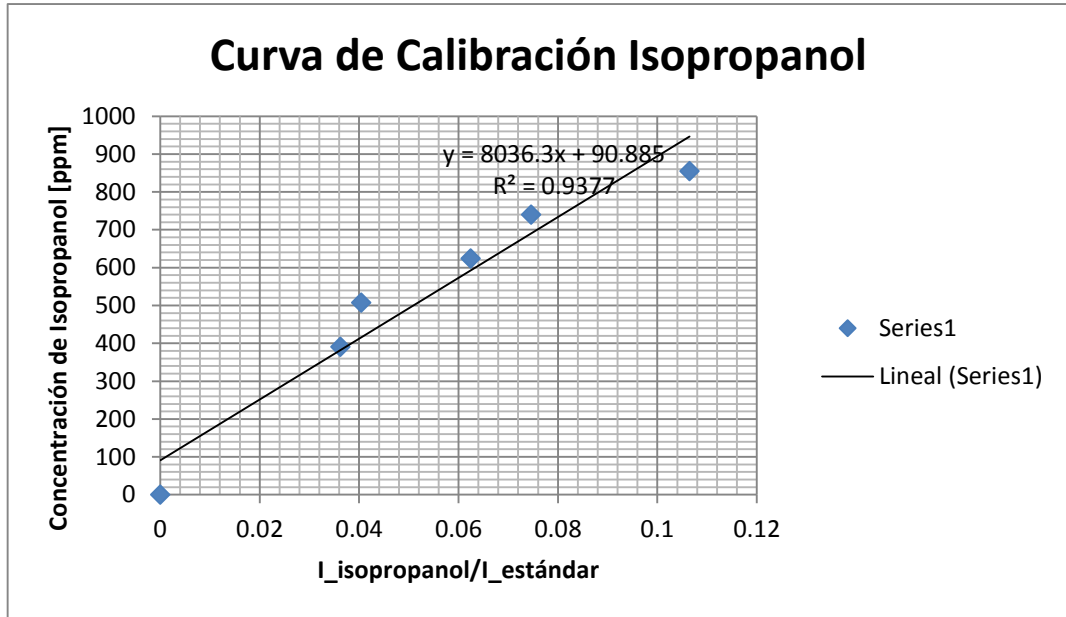


Figura 60. Curva 2 de calibración cromatográfica para la acetona con el método cromatográfico empleado.

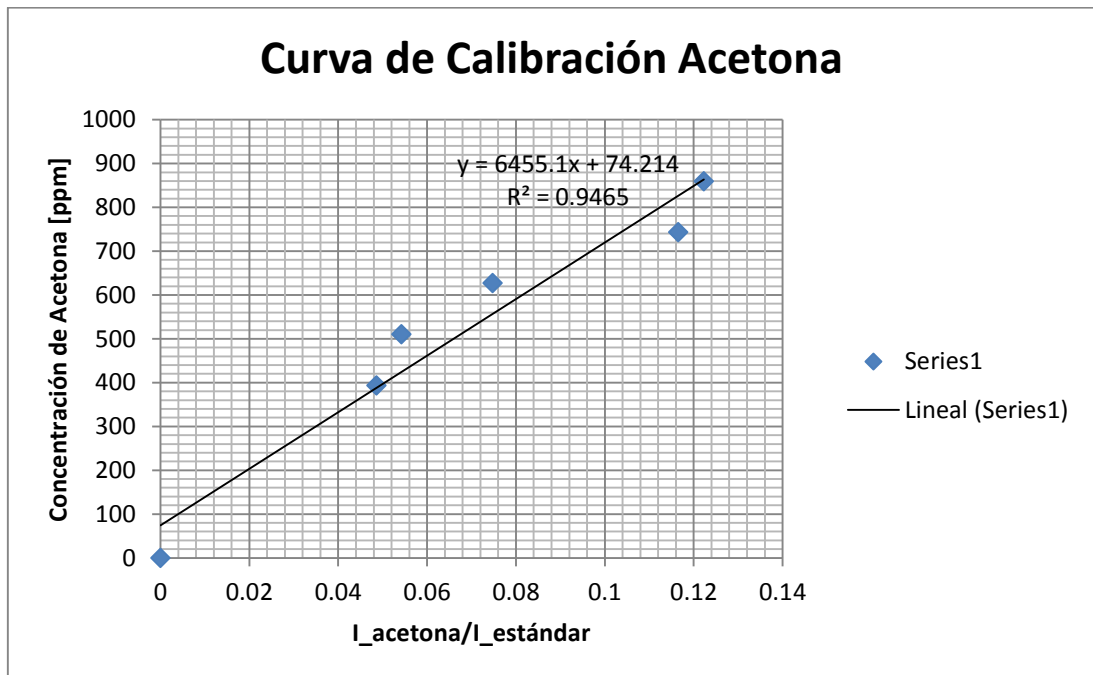
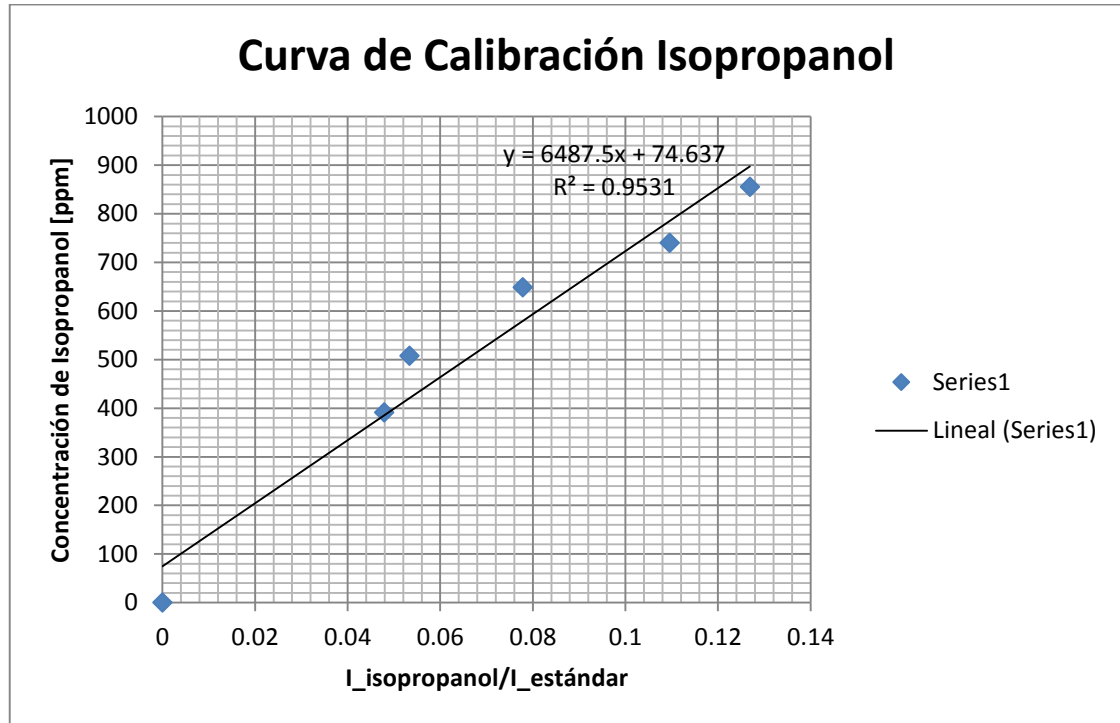


Figura 61. Curva 2 de calibración cromatográfica para el isopropanol con el método cromatográfico empleado.



ANEXO H. RESULTADOS CROMATOGRAFÍA

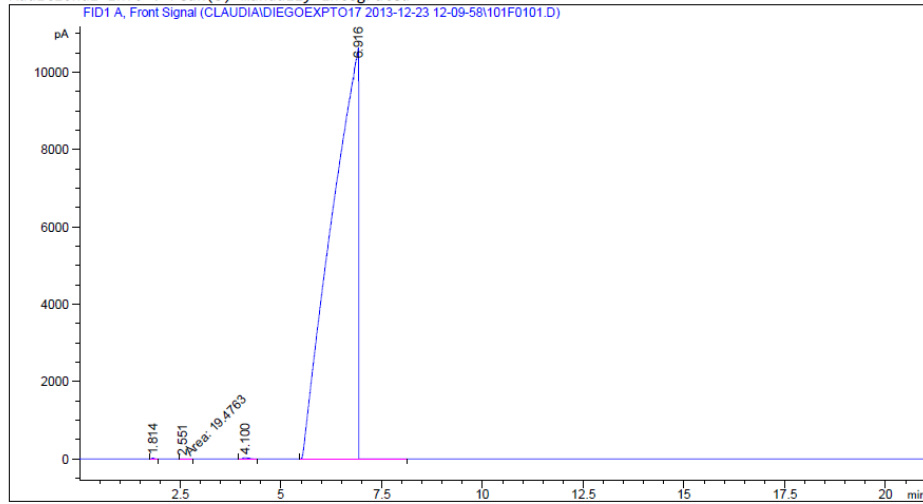
Figura 62. Resultado ensayo con SSZT atmosférica O₂ con seguimiento para tiempo de reacción 3 horas y lámpara UV.

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CLAUDIA\DIEGOEXPT017 2013-12-23 12-09-58\101F0101.D
 Sample Name: E17 M1

```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                      Seq. Line :    1
Acq. Instrument : GC 78890A                   Location  : Vial 101
Injection Date  : 12/23/2013 12:12:58 PM     Inj       :    1
                                           Inj Volume: 0.5 µl
Method          : C:\CHEM32\1\DATA\CLAUDIA\DIEGOEXPT017 2013-12-23 12-09-58\METODO DBWAX DIEGO-4
                : SPLIT 5-1.M (Sequence Method)
Last changed    : 12/23/2013 12:09:58 PM by SYSTEM
Sample Info     : alicuota 50µL aforada a 0,5 mL
  
```

Additional Info : Peak(s) manually integrated



Area Percent Report

```

Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution      : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

Signal 1: FID1 A, Front Signal

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.814	BB	0.0632	96.93972	22.97698	0.01994
2	2.551	MM	0.1561	19.47631	2.07994	0.00401
3	4.100	BB	0.1555	381.39313	34.10931	0.07845
4	6.916	BB	0.5374	4.85647e5	1.06617e4	99.89760

Totals : 4.86145e5 1.07208e4

*** End of Report ***

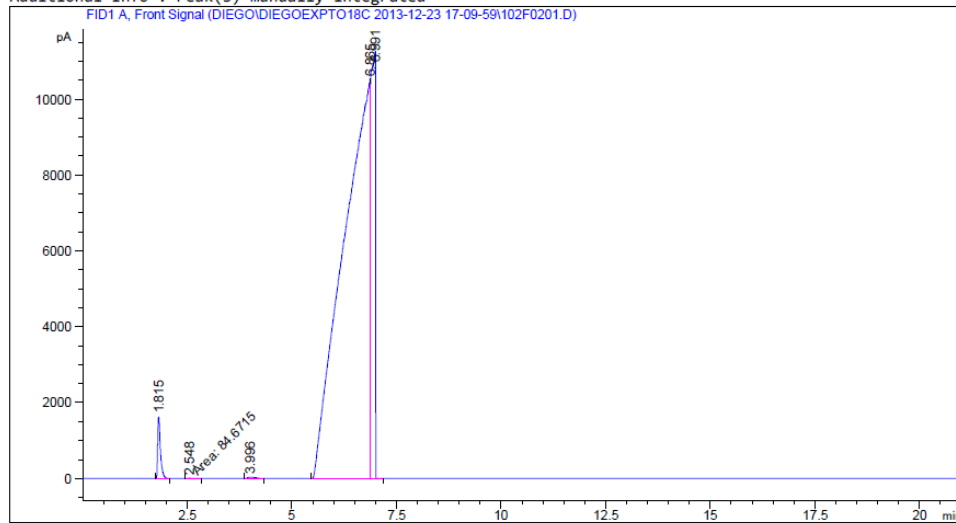
Figura 63. Resultado ensayo con SSZT atmósfera O₂ con seguimiento para tiempo de reacción 3 horas y lámpara VIS.

Data File C:\CHEM32\1\DATA\Diego\DiegoEXPT018C 2013-12-23 17-09-59\102F0201.D
 Sample Name: E18 M4

```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                      Seq. Line :    2
Acq. Instrument : GC 78890A                   Location  : Vial 102
Injection Date  : 12/23/2013 5:38:32 PM      Inj       :    1
                                                Inj Volume: 0.5 µl
Method          : C:\CHEM32\1\DATA\Diego\DiegoEXPT018C 2013-12-23 17-09-59\METODO DBWAX DIEGO-4 SPLIT
                : 5-1.M (Sequence Method)
Last changed    : 12/23/2013 5:09:59 PM by SYSTEM
Sample Info     : muestra final 0,5mL
  
```

Additional Info : Peak(s) manually integrated



Area Percent Report

```

=====
Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

Signal 1: FID1 A, Front Signal

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.815	BB	0.0699	7521.16357	1629.24585	1.36049
2	2.548	MM	0.1687	84.67147	8.36325	0.01532
3	3.996	BB	0.1794	481.91724	36.90303	0.08717
4	6.865	BV	0.5167	4.62477e5	1.05033e4	83.65685
5	6.991	VB	0.0893	8.22615e4	1.12495e4	14.88017

Totals : 5.52827e5 2.34272e4

ANEXO I. RESULTADO ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Figura 64. Resultado de análisis CG-MS para ensayo con SHZT, atmósfera O₂ y lámpara VIS (CG).

Library Search Report

Data Path : D:\msdchem\1\data\140318WS\
Data File : MUESTRA 1.D
Acq On : 18 Mar 2014 20:50
Operator : Elena Stashenko
Sample : MUESTRA 1
Misc : Código de la muestra: 14-0069, tipo de muestra: Agua residual
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: D:\Database\W9N08.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex
Integration Events: ChemStation Integrator - events.e

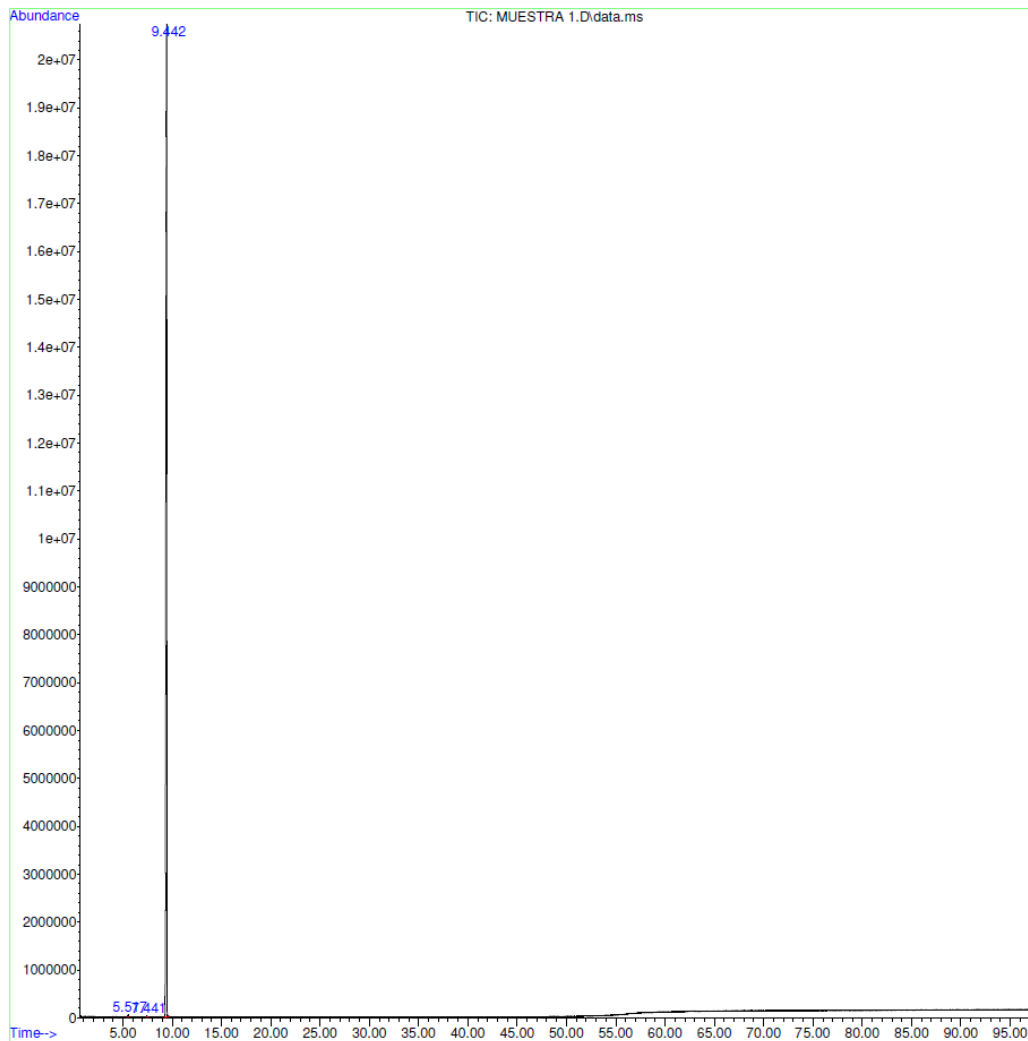
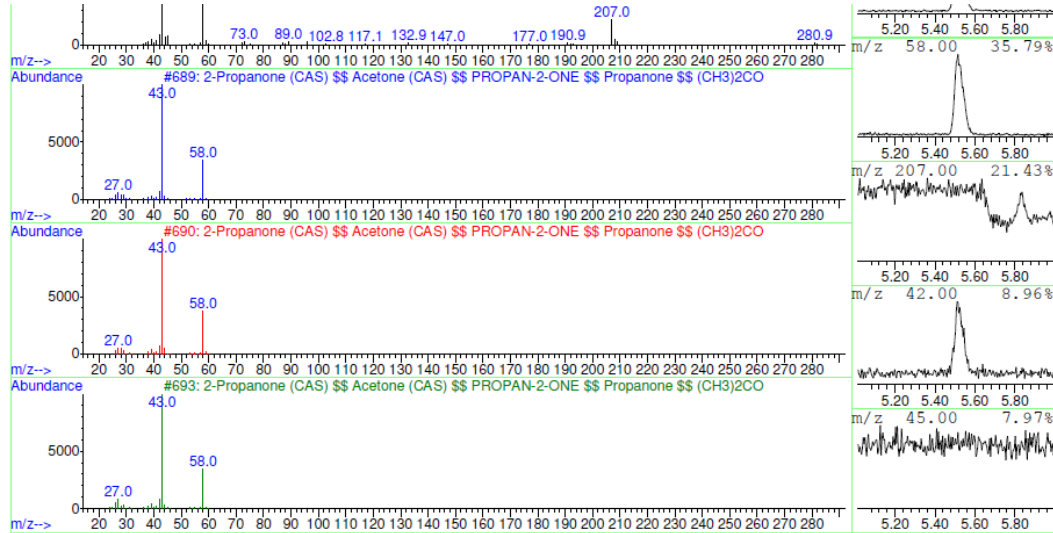


Figura 65. Resultado de análisis CG-MS para ensayo con SHZT, atmósfera O₂ y lámpara VIS (acetona).



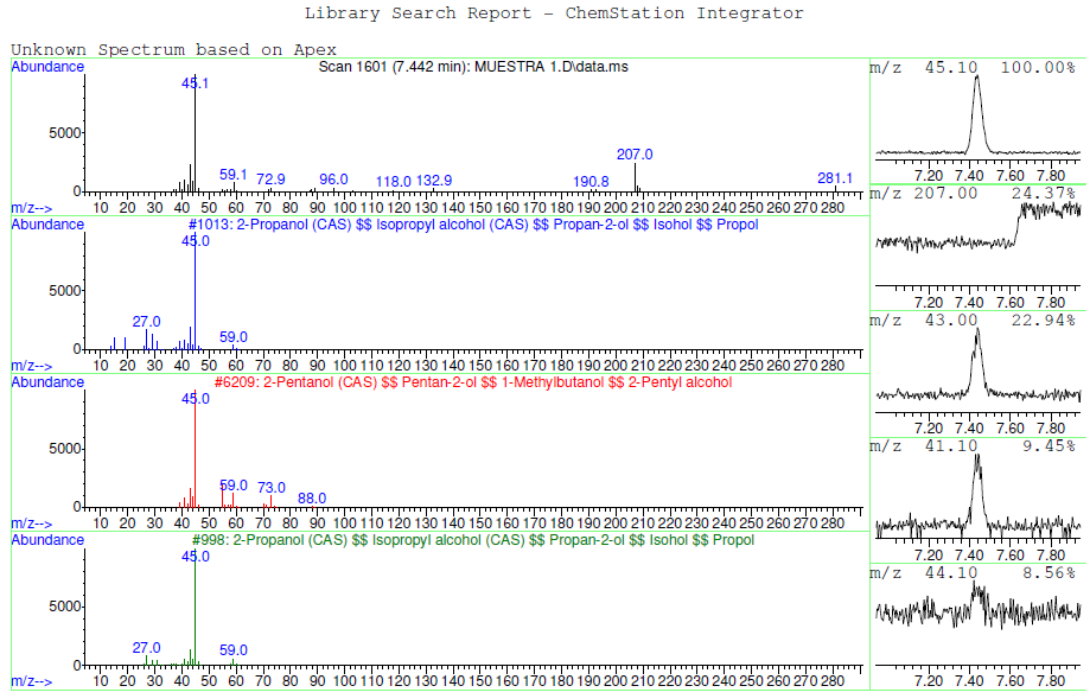
Data File: D:\msdchem\1\data\140318WS\MUESTRA 1.D
 Sample : MUESTRA 1

Peak Number: 1 at 5.515 min Area: 1197466 Area % 0.09

The 3 best hits from each library.

	Ref\#	CAS\#	Qual
D:\Database\W9N08.L			
1 2-Propanone (CAS) \$\$ Acetone (CA...	689	000067-64-1	38
2 2-Propanone (CAS) \$\$ Acetone (CA...	690	000067-64-1	38
3 2-Propanone (CAS) \$\$ Acetone (CA...	693	000067-64-1	38

Figura 66. Resultado de análisis CG-MS para ensayo con SHZT, atmósfera O₂ y lámpara VIS (isopropanol).



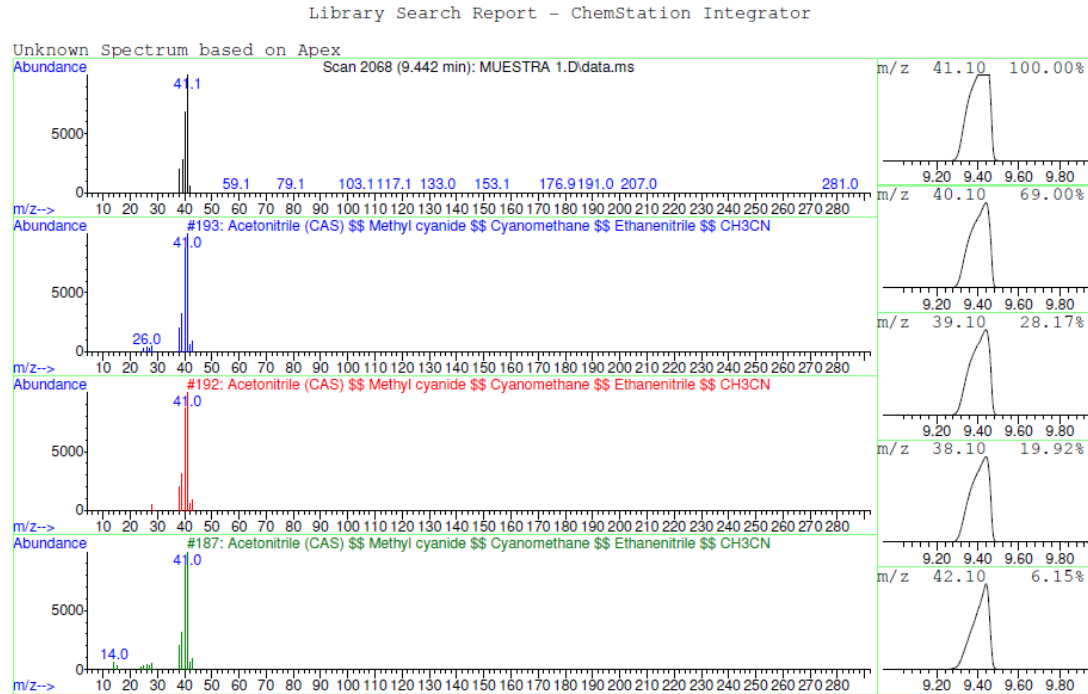
Data File: D:\msdchem\1\data\140318WS\MUESTRA 1.D
Sample : MUESTRA 1

Peak Number: 2 at 7.442 min Area: 806708 Area % 0.06

The 3 best hits from each library.			
	Ref\#	CAS\#	Qual

D:\Database\W9N08.L			
1	2-Propanol (CAS) \$\$ Isopropyl al...	1013 000067-63-0	52
2	2-Pentanol (CAS) \$\$ Pentan-2-ol ...	6209 006032-29-7	52
3	2-Propanol (CAS) \$\$ Isopropyl al...	998 000067-63-0	52

Figura 67. Resultado de análisis CG-MS para ensayo con SHZT, atmósfera O₂ y lámpara VIS (acetonitrilo).



Data File: D:\msdchem\1\data\140318WS\MUESTRA 1.D
Sample : MUESTRA 1

Peak Number: 3 at 9.442 min Area: 1349779600 Area % 99.85

The 3 best hits from each library.

	Ref\#	CAS\#	Qual
D:\Database\W9N08.L			
1 Acetonitrile (CAS) \$\$ Methyl cya...	193	000075-05-8	72
2 Acetonitrile (CAS) \$\$ Methyl cya...	192	000075-05-8	72
3 Acetonitrile (CAS) \$\$ Methyl cya...	187	000075-05-8	72