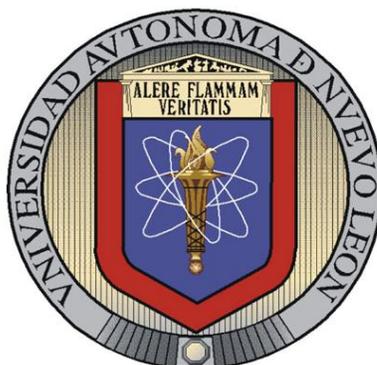


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**SÍNTESIS DE MATERIALES CERÁMICOS ISOESTRUCTURALES
AL $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES
FOTOCATALÍTICAS**

P O R:

LUCÍA GUADALUPE CASTILLO TORRES

T E S I S

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS con especialidad en
INGENIERÍA CERÁMICA

Diciembre 2007

**SÍNTESIS DE MATERIALES CERÁMICOS ISOESTRUCTURALES AL
 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS**

Aprobación de la Tesis:

Asesor de la Tesis

Subdirector de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Lucía Guadalupe Castillo Torres

Diciembre 2007

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: *SÍNTESIS DE MATERIALES CERÁMICOS*

ISOESTRUCTURALES AL $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Y ESTUDIO DE

SUS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS

Número de páginas: 75

Candidato para el grado de Maestro
en Ciencias con Especialidad en
Ingeniería Cerámica

Área de estudio: Ciencias Exactas

Propósito y Método del Estudio: En el presente trabajo se realizó la síntesis de los óxidos $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$, $\text{K}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$, isoestructurales con la estructura cristalina del fotocatalizador $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. La síntesis se llevó a cabo por el método cerámico tradicional y por la ruta de sol-gel, ésta última con el fin de obtener mejores características en los óxidos preparados desde el punto de vista de la fotocatalisis.

Una vez sintetizados, los óxidos fueron caracterizados por Difracción de rayos-X en polvos (DRX), Análisis térmico diferencial y Análisis termogravimétrico (DTA-TGA), Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopia de reflectancia difusa (UV-VIS). Las características texturales de los catalizadores fueron estudiadas a partir de las isotermas de adsorción de N_2 aplicando el método de BET.

La actividad fotocatalítica de los óxidos preparados fue evaluada en la reducción fotocatalítica de Cr (VI) a Cr (III) en soluciones acuosas de concentraciones de 5, 10, 15, 20, 25 y 30 ppm. Como fuente de radiación se utilizó luz ultravioleta monocromática de 254 nm.

Contribuciones y conclusiones: Se determinaron parámetros cinéticos como tiempo de vida media y constante de velocidad aparente. La síntesis por sol-gel produjo materiales con áreas superficiales considerablemente mayores que las obtenidas por el método cerámico tradicional, lo que llevó a observar una mayor eficiencia en el proceso de fotorreducción de Cr (VI). Los mejores resultados obtenidos fueron para el material obtenida por el método de sol gel y tratado a 800°C .

FIRMA DEL ASESOR: _____

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Aspectos generales	1
1.2 Fotocatálisis heterogénea	2
1.3 Remoción de cromo (VI)	4
1.4 Fotocatalizadores con túneles rectangulares	7
1.5 Síntesis de fotocatalizadores	9
1.6 Justificación	11
1.7 Objetivo general	11
1.8 Hipótesis	12
2. MATERIALES Y MÉTODOS	13
2.1 Síntesis de $\text{Na}_{1,8}\text{Ba}_{0,3}\text{Ti}_{5,9}\text{O}_{13}$, $\text{K}_{1,8}\text{Ba}_{0,3}\text{Ti}_{5,9}\text{O}_{13}$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$	13
2.1.1 Síntesis por el método cerámico tradicional	13
2.1.1.1 Síntesis de $\text{Na}_{1,8}\text{Ba}_{0,3}\text{Ti}_{5,9}\text{O}_{13}$	13
2.1.1.2 Síntesis de $\text{K}_{1,8}\text{Ba}_{0,3}\text{Ti}_{5,9}\text{O}_{13}$	14
2.1.1.3 Síntesis de $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$	14
2.1.2 Síntesis por el método sol-gel	15
2.1.2.1 Síntesis de $\text{Na}_{1,8}\text{Ba}_{0,3}\text{Ti}_{5,9}\text{O}_{13}$	16
2.1.2.2 Síntesis de $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$	17
2.2 Caracterización	18
2.2.1 Análisis Térmico	18
2.2.2 Difracción de Rayos X	18
2.2.3 Análisis Textural (BET)	18
2.2.4 Espectroscopía FTIR	19
2.2.5 Espectrofotometría de UV-Vis (Reflectancia difusa)	20
2.3 Estudio de la Fotorreducción de Cr (VI)	20
2.3.1 Curva de calibración	20
2.3.2 Reducción Fotocatalítica	21
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
3.1 Síntesis, Caracterización y Aplicación Fotocatalítica de $\text{Na}_{1,8}\text{Ba}_{0,3}\text{Ti}_{5,9}\text{O}_{13}$	23
3.1.1 Síntesis de $\text{Na}_{1,8}\text{Ba}_{0,3}\text{Ti}_{5,9}\text{O}_{13}$ por el método cerámico	23
3.1.2 Síntesis de $\text{Na}_{1,8}\text{Ba}_{0,3}\text{Ti}_{5,9}\text{O}_{13}$ por el método sol-gel	26
3.1.3 Aplicación fotocatalítica de $\text{Na}_{1,8}\text{Ba}_{0,3}\text{Ti}_{5,9}\text{O}_{13}$	34
3.2 Caracterización y aplicación fotocatalítica de $\text{K}_{1,8}\text{Ba}_{0,3}\text{Ti}_{5,9}\text{O}_{13}$	39
3.2.1 Síntesis de $\text{K}_{1,8}\text{Ba}_{0,3}\text{Ti}_{5,9}\text{O}_{13}$ por el método cerámico	39
3.2.2 Aplicación fotocatalítica de $\text{K}_{1,8}\text{Ba}_{0,3}\text{Ti}_{5,9}\text{O}_{13}$	42
3.3 Caracterización y aplicación fotocatalítica de $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$	44
3.3.1 Síntesis de $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ por el método cerámico	44
3.3.2 Síntesis por el método sol-gel	48
3.3.3 Estudio fotocatalítico de $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$	57

4. CONCLUSIONES	65
REFERENCIAS.....	66
APÉNDICE	73
RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO	75

LISTA DE TABLAS

TABLA	Página
Tabla 1. Cantidades de reactivos y condiciones de reacción utilizadas para la síntesis de los compuestos $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$, $\text{K}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$	15
Tabla 2. Cantidades de reactivos utilizadas para la síntesis de los compuestos $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$, y $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$	17
Tabla 3. Área específica y tamaño promedio de poro para $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ sintetizado por sol-gel y tratado a diferentes temperaturas	32
Tabla 4. Valores de E_g obtenidos a partir de los espectros de absorción de $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ tratado a diferentes temperaturas	33
Tabla 5. Constante de velocidad aparente y tiempo de vida media de la reducción de Cr (VI) para $\text{Na}_2\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ sintetizado por sol-gel y tratado a 800 y 850°C	37
Tabla 6. Porcentajes de reducción de la concentración de Cr (VI), con $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ sintetizado por estado sólido y por sol-gel	39

Tabla 7. Porcentajes de reducción de la concentración de Cr (VI), con $K_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$ sintetizado por estado sólido	44
Tabla 8. Modos vibracionales de $Na_2Ti_5ZrO_{13}$. (valores de número de onda en cm^{-1})	52
Tabla 9. Área específica y tamaño promedio de poro para $Na_2Ti_5ZrO_{13}$ sintetizado por sol-gel y tratado a diferentes temperaturas	55
Tabla 10. Valores de E_g calculados para muestras de $Na_2Ti_5ZrO_{13}$ a diferentes temperaturas	56
Tabla 11. Porcentajes de reducción de la concentración de Cr (VI), con $Na_2Ti_5ZrO_{13}$ sintetizado por estado sólido y por sol-gel	62

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	Página
Figura 1. Representación de una partícula de un semiconductor irradiado con luz UV	3
Figura 2. Estructura cristalina reportada para $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ con túneles rectangulares	8
Figura 3. Sistema de reflujo utilizado para la síntesis por el método sol-gel	16
Figura 4. Sistema cerrado para la reducción fotocatalítica de Cr (VI)	22
Figura 5. Difractograma de $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ sintetizado por el método cerámico a 1100°C	24
Figura 6. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno para $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ sintetizado por estado sólido	25
Figura 7. Espectro de UV-Vis RD obtenido para $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ sintetizado por estado sólido	26

Figura 8. DTA-TGA para $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ medido de temperatura ambiente a 1000 °C, velocidad de barrido de 5°C/min en atmósfera de aire	27
Figura 9. Difractogramas obtenidos para $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ sintetizado por sol-gel, a) temperatura de tratamiento 200 y 400°C y b) 600, 800 y 850°C	28
Figura 10. Espectros de FTIR para $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ tratado a diferentes temperaturas desde 200°C hasta 850°C	29
Figura 11. Isotermas de adsorción-desorción para $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ sintetizado por sol-gel y tratado a diferentes temperaturas	31
Figura 12. Espectros de UV-Vis RD obtenido para diferentes muestras de $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ tratadas de 400 a 850°C	33
Figura 13. Reducción fotocatalítica de Cr (VI) con $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ sintetizado por estado sólido	35
Figura 14. Reducción fotocatalítica de Cr (VI) con $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ sintetizado por sol-gel y tratado a 800°C	36
Figura 15. Reducción fotocatalítica de Cr (VI) con $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$	

sintetizado por sol-gel y tratado a 850°C	36
Figura 16. Perfil de $\ln(C/Co)$ vs t de la fotorreducción de Cr (VI) catalizado por $Na_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$ sintetizado por (a) estado sólido y (b) sol-gel calcinado a 800°C y (c) 850°C	38
Figura 17. Difractograma obtenido de $K_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$ sintetizado por estado sólido	41
Figura 18. Isotherma de adsorción de $K_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$ sintetizado por estado sólido	41
Figura 19. Espectro de reflectancia difusa obtenido de $K_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$ sintetizado por estado sólido	42
Figura 20. Reducción fotocatalítica de Cr (VI) con $K_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$ sintetizado por estado sólido	43
Figura 21. Difractograma obtenido de $Na_2Ti_5ZrO_{13}$ sintetizado por estado sólido	45
Figura 22. Isotherma de adsorción de $Na_2Ti_5ZrO_{13}$ sintetizado por estado sólido	46

Figura 23. Espectro de UV-Vis RD obtenido para $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ sintetizado por estado sólido	47
Figura 24. Termograma de $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ medido en condiciones de aire, $5^\circ\text{C}/\text{min}$, de $30\text{-}1000^\circ\text{C}$	48
Figura 25. Difractogramas obtenidos para $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ sintetizado por sol-gel y tratado a diferente temperatura a) 200 y 400°C y b) 600 , 800 y 850°C	50
Figura 26. Espectros de FTIR para $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ tratado a diferente temperatura	53
Figura 27. Isotermas de adsorción-desorción para $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ sintetizado por sol-gel y tratado a a) 200°C b) 400°C , c) 600°C , d) 800°C y e) 850°C	54
Figura 28. Espectros de UV-Vis obtenidos para $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ tratado a 400 , 600 , 800 y 850°C	55
Figura 29. Reducción fotocatalítica de $\text{Cr}(\text{VI})$ con $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ sintetizado por estado sólido	57
Figura 30. Reducción fotocatalítica de $\text{Cr}(\text{VI})$ con $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$	

sintetizado por sol-gel y tratado a 400°C60

Figura 31. Reducción fotocatalítica de Cr(VI) con $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$
sintetizado por sol-gel y tratado a 600°C60

Figura 32. Reducción fotocatalítica de Cr(VI) con $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$
sintetizado por sol-gel y tratado a 800°C61

Figura 33. Reducción fotocatalítica de Cr(VI) con $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$
sintetizado por sol-gel y tratado a 850°C61

Figura 34. Reacción de la 1,5-Difenilcarbazida con el Cr (VI) (las flechas
indican la molécula de la 1,5-Difelicarbazida73

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Aspectos generales

La principal fuente de abastecimiento de agua potable o industrial son los mantos acuíferos subterráneos y los ríos, los cuales, con acelerada peligrosidad han sido contaminados con diferentes productos químicos peligrosos, provenientes principalmente de las actividades industriales. Dichos productos pueden transformarse a otros que luego se acumulan en los organismos, o bien, pueden permanecer en su estado estable y tóxico.

Dentro de las tecnologías existentes en el mundo de la ciencia, existe el empleo de la energía solar en muchas aplicaciones convencionales como en celdas fotovoltaicas y procesos térmicos. Los primeros estudios de este tipo fueron realizados por Baur en 1928 para sugerir el mecanismo electroquímico de la reacción fotoquímica en la interfase semiconductor-electrolito¹.

Sin embargo existe una aplicación de la energía solar mucho menos conocida que ha despertado el interés de investigadores, sobre todo a partir de mediados de los 80. Se trata del empleo de la energía solar para la eliminación de agentes contaminantes en aguas residuales mediante el uso de un fotocatalizador adecuado. En este contexto, se han realizado un gran número de investigaciones para la eliminación de diferentes contaminantes en soluciones acuosas como fenoles²⁻³, clorofenoles⁴⁻⁵, halocarburos⁶⁻⁷,

surfactantes⁸⁻⁹, pesticidas¹⁰⁻¹¹, mercaptanos¹², colorantes¹³⁻¹⁵, aceites pesados¹⁶⁻¹⁷ y compuestos inorgánicos como cianuros, sulfuros, cromo y mercurio¹⁸⁻²³.

1.2 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es señalada como una alternativa tecnológica viable, comparada contra las “mejores” tecnologías, tanto en la descontaminación del medio ambiente (suelos, agua y aire) como en la generación de energía. La fotocatalisis heterogénea es un proceso de oxidación-reducción avanzada, el cual emplea la energía solar y un catalizador semiconductor para diversos usos, tales como: la eliminación de agentes contaminantes en aguas residuales, la degradación ecológica de gases de invernadero tales como el SO_x y el NO_x y la descomposición del agua para la generación de gas hidrógeno (para su uso masivo en celdas de combustión).

El proceso fotocatalítico para la detoxificación utiliza la luz solar absorbida por un semiconductor en contacto con la solución que contiene los agentes tóxicos (materia orgánica o metales pesados), para provocar una reacción de oxidación-reducción muy enérgica de dichas sustancias, lo que provoca su eliminación del medio acuífero²⁴⁻²⁵.

Una característica de este proceso es la presencia de un catalizador (semiconductor) que absorba la luz. El catalizador por excelencia ha sido el TiO₂, pero la búsqueda de nuevos compuestos con mejores propiedades fotocatalíticas ha sido materia de investigación de varios grupos alrededor del mundo²⁶. De tal manera que en la actualidad existen muchas publicaciones donde se han usado semiconductores mixtos, o bien materiales soportados, con impurezas o sensibilizados mediante colorantes orgánicos²⁷⁻³².

Existen diversos parámetros que deben considerarse en el proceso de una reacción activada por acción de la radiación electromagnética. En primera instancia, el fotocatalizador, el cual comúnmente es un óxido o sulfuro semiconductor que absorbe la radiación electromagnética para promover electrones de su banda de valencia a su banda de conducción, ver Figura 1. En el proceso se generan pares hueco-electrón que son fácilmente recombinados para restablecer al semiconductor a su estado inicial. Sin embargo, aunque poco eficiente, el proceso de separación de cargas puede progresar migrando éstas hacia la superficie del fotocatalizador creando así sitios activos donde una especie química puede experimentar procesos de oxidación-reducción. La energía necesaria para promover la creación de pares hueco-electrón depende de la naturaleza del semiconductor y en particular de la diferencia de energía entre sus respectivas bandas de conducción y valencia. A esta diferencia de energía, expresada comúnmente en eV, se le denomina banda de energía prohibida o gap de energía (E_g) de un semiconductor.

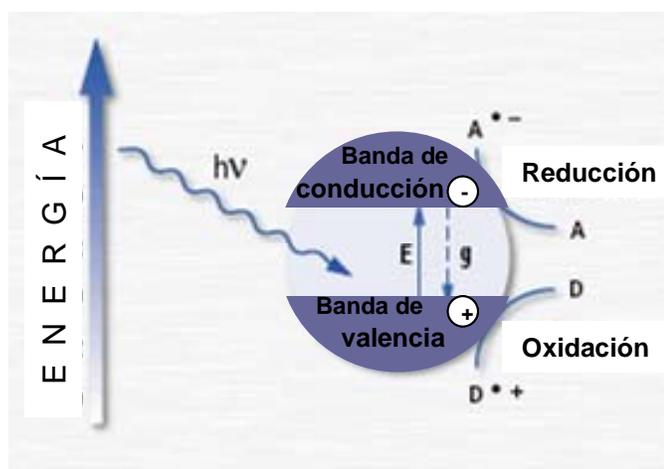


Figura 1. Representación de una partícula de un semiconductor irradiado con luz UV, en la cual se aprecia un fenómeno de separación de cargas (h^+/e^-).

Los semiconductores de interés y útiles en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos simples o mixtos o bien, calcogenuros) donde los átomos forman una red tridimensional infinita. Los procesos fotocatalíticos y catalíticos son similares en ambos, las reacciones superficiales son del tipo redox, sólo que en el caso de la fotocatalisis, este proceso de óxido-reducción es desencadenado principalmente por la acción de la luz sobre el catalizador con propiedades semiconductoras.

1.3 Remoción de cromo (VI)

La mineralización mediante catálisis heterogénea ha sido ampliamente estudiada por muchos investigadores como una técnica de purificación no tóxica para aguas contaminadas con metales pesados³³⁻³⁵. La remoción de metales pesados tales como Cr^{+6} , Hg^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ag^{+} , etc.³⁶⁻³⁸ se basa en la reducción fotocatalítica con la formación de depósitos de metal (o depositación de los metales) en catalizadores en forma de partículas coloidales y la obtención de especies menos tóxicas tales como Cr(III).

Bajo condiciones adecuadas, las especies solubles de metales pesados pueden ser reducidas a metales los cuales son depositados en las partículas de catalizador para posteriormente ser removidos de éstas. Específicamente si el metal depositado es un metal noble, puede ser recuperado por procesos químicos o físicos. Debido a que los metales pesados presentes en aguas contaminadas se hallan invariablemente mezclados con contaminantes orgánicos, éstos se oxidan por los radicales OH^{\cdot} degradándose con producción de CO_2 y agua. Tal degradación da como resultado una mejora en la

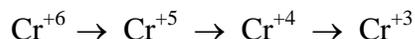
remoción de metales pesados más eficiente, ya que se reduce la recombinación de pares hueco/electrón, a medida que las especies orgánicas se oxidan.

El cromo (VI) es un contaminante común en aguas residuales de algunos procesos industriales como el electroplatinizado, el teñido de cuero, y la manufactura de pinturas. Considerando que tiene propiedades cancerígenas, su concentración en agua potable ha sido bastante regulada en muchos países³⁹. Por lo tanto, su remoción o transformación a Cr (III), el cual es menos dañino, tiene gran importancia en la actualidad.

Generalmente se ha llevado a cabo dicha transformación con tiosulfato de sodio, sulfato de sodio, meta-bisulfito de sodio o dióxido de azufre; de esta forma, el ion puede ser precipitado en soluciones alcalinas o neutras como $\text{Cr}(\text{OH})_3$. La reducción fotocatalítica de Cr (VI) con semiconductores tales como TiO_2 , Pt/TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS y WO_3 también ha sido estudiada³⁹. La aplicación de TiO_2 fotocatalizador, en procesos de reducción ha demostrado ser un método efectivo en la remoción de otros metales tóxicos adicionales, tales como Hg^{+2} , Ag^+ , As^{+3} y Cu^{+2} .⁴⁰

En la literatura se han reportado diversas investigaciones relacionadas con el empleo de la fotocatálisis en la remoción de metales tóxicos, entre los que destacan el cromo y el arsénico. Marques y colaboradores⁴¹ comprobaron que la fotocatálisis es una herramienta eficiente en la degradación de contaminantes orgánicos empleando TiO_2 alcanzando hasta un 100% de degradación de antrazina y 4-clorofenol. Asimismo lograron eficiencias de 100% en la reducción de Cr(VI) a Cr(III) (0.6mM) empleando 5g/L de TiO_2 y luz solar. Por otra parte Xiaoling Wang et.al.⁴⁰ llevaron a cabo la reducción de Cr(VI) a Cr(III) (30ppm) en un 94% utilizando soluciones de 2g/L de TiO_2 y luz Ultravioleta.

Según Navío y colaboradores, la reducción del Cr (VI) se da en los siguientes pasos: primero se transforma a una especie inestable, Cr (V), el cual es reducido a Cr (IV) y finalmente a Cr(III). Su estudio fue hecho utilizando como catalizador TiO_2 y TiO_2 dopado con Fe^{42} .



Navío y colaboradores también encontraron que la reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA aumenta considerablemente. El sistema con la mezcla de EDTA/Cr(VI) se llevó a cabo a pH 2 mientras que el EDTA presentó oxidación sólo a pH ácido y el Cr(VI) se redujo a pH ácido y neutro. También cabe mencionar que el tipo de compuesto orgánico es importante, por ejemplo ácidos de bajo peso molecular, alcoholes y aldehídos no causan ningún efecto, mientras que los orgánicos fácilmente oxidables como el EDTA, el ácido salicílico y el ácido cítrico producen un rápido aumento en la velocidad de reducción del cromo⁴³⁻⁴⁴.

Domènech J. y Muñoz J. investigaron la influencia en la fotorreducción del Cr(VI) de varias especies que generalmente están presentes en los desechos de agua junto con el Cr(VI). Se encontró que el porcentaje de Cr(VI) prácticamente no varía en presencia de soluciones de sulfato, nitrato y cloruro; sin embargo, en presencia de sulfuro y de hidróxido de amonio aumenta significativamente probablemente debido a que estas especies actúan como receptoras de huecos⁴⁵.

Estos mismos autores investigaron la presencia de cationes de metales de transición divalentes y trivalentes como Zn (II), Ni (II), Cd (II), Cr (III) y Fe (III) los cuales también incrementan la fotorreducción del Cr (VI)⁴⁵.

Michael R. Praire y Stange estudiaron la fotocatalisis para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados y compuestos orgánicos, encontrando que Ag (I), Au (III), Cr (VI), Hg(II), Pd (II) y Pt (IV) son fácilmente tratados mientras que Cd (II), Cu (II) y Ni (II) no lo son. Como catalizador usó TiO₂ y como compuesto orgánico ácido salicílico. Su estudio demostró que la oxidación de orgánicos y la reducción de metales fotocatalíticamente es un proceso sinérgico⁴⁶.

Estudios recientes han mostrado la eficiencia de un compósito de TiO₂/carbón activado preparado por métodos hidrotermales para la remoción eficiente de Cr (VI) en aguas contaminadas mediante procesos fotocatalíticos⁴⁷. R. Kanthasamy y colaboradores han encontrado una alta eficiencia fotocatalítica en la remoción de Cr (VI) mediante el uso de hierro soportado en tubos porosos de zeolitas, incluso mediante la activación del fotocatalizador por acción de la luz visible⁴⁸. Otros óxidos semiconductores han mostrado eficiencia fotocatalítica mediante la absorción del espectro visible de radiación, tal como es el caso del vanadato de bismuto, BiVO₄, el cual ha sido probado con éxito en la remoción de Cr (VI)⁴⁹.

El presente trabajo de investigación, se enfoca en la reducción fotocatalítica de Cr (VI) con diferentes compuestos cerámicos semiconductores con estructuras de túneles rectangulares sintetizados por el método cerámico tradicional y de sol-gel.

1.4 Fotocatalizadores con túneles rectangulares

En 1998 Inoue y colaboradores reportaron buenas propiedades fotocatalíticas de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, asociando lo anterior a la estructura de túneles rectangulares que presenta, ya que sus pruebas fueron hechas con estructuras de este tipo y de tipo zig-zag⁵⁰⁻⁵¹. En la Figura 2 se presenta la estructura cristalina tipo túnel del hexatitanato de sodio, la cual como ya se ha mencionado, presenta características aptas para el desarrollo de propiedades fotocatalíticas.

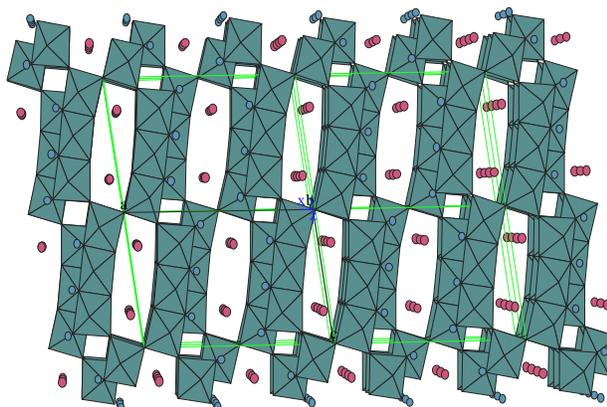


Figura 2. Estructura cristalina reportada para $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ con túneles rectangulares.

Además, Torres-Martínez y colaboradores han estudiado procesos fotocatalíticos en suspensiones acuosas con materiales cerámicos semiconductores con estructuras análogas al $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, como $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$, encontrando en estos estudios altas eficiencias de degradación de contaminantes orgánicos y metales pesados⁵²⁻⁵⁵.

Por otro lado, Hervieu M. y colaboradores definieron una región de solución sólida para $\text{M}_{2-2x}\text{Ba}_{3x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ $0 \leq x \leq 0.2$, donde $\text{M}=\text{Na}$, K y Rb con estructura de túnel e

isoestructural al $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ⁵⁶. Estudios sobre la estabilidad térmica de los tri- y hexatitanatos de sodio en relación con su estructura cristalina han sido presentados recientemente⁵⁷.

Considerando lo anterior, se decidió trabajar con los compuestos de esta solución sólida con $x = 1$ y $M=\text{Na}$; además se intentó sustituir en el $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ un átomo de Ti por uno de Zr esperando obtener la misma estructura debido a la similitud entre ambos átomos. Otra razón de elegir el elemento Zr es la siguiente: El ZrO_2 es excepcionalmente resistente a ácidos y a bases, además de poseer buenas propiedades mecánicas. Es un compuesto casi neutral, debido a que el sitio ácido (Zr^{4+}) y el sitio básico (O^{2-}) son muy débiles. Los sitios ácido-base (OH^-) en la superficie del óxido de Zr^{4+} también son débiles. Estas fuerzas ácido-base tan débiles permiten que el compuesto presente propiedades catalíticas y fotocatalíticas selectivas y una larga duración.

El óxido de zirconio (IV) es el catalizador más interesante y útil por su comportamiento catalítico pronunciado a pesar de su casi neutral superficie. La cooperación de sitios débilmente ácidos y sitios débilmente básicos orientados oportunamente en su superficie facilitan la catálisis de reacciones altamente selectivas, entre las cuales se pueden mencionar la deshidratación selectiva del 2-butanol, 1-ciclohexanol, reducción de ácidos carboxílicos a sus respectivos aldehídos, entre otras reacciones⁵⁸.

1.5 Síntesis de fotocatalizadores

Tanto en la catálisis como en la fotocatalisis, las propiedades texturales del catalizador son de suma importancia, una de estas propiedades es el área superficial, ya

que es el área en la cual se dará el contacto entre catalizador y especie contaminante y se requiere que ésta sea alta. El área superficial de un material varía drásticamente según el método de síntesis y según su historial térmico, por ello en el presente trabajo se hará una comparación con los materiales sintetizados por dos técnicas: estado sólido y sol-gel.

La técnica de estado sólido se basa en la interacción que ocurre entre sólidos generalmente a altas temperaturas y es la más común para sintetizar compuestos cerámicos. La técnica de sol-gel involucra la hidrólisis de alcóxidos mediante una cantidad controlada de agua, catalizada mediante condiciones ácidas o básicas, seguida de un proceso de policondensación. El gel obtenido es térmicamente tratado a diferentes temperaturas; durante este tratamiento, los cambios que presenta el gel son los siguientes: desorción de agua, evaporación de solventes, desorción de residuos orgánicos, reacciones de deshidroxilación, y cambios estructurales hasta que la fase de interés es obtenida.

Algunas ventajas ofrecidas por el método sol-gel en la preparación de materiales son⁵⁹:

- Obtención de mayor área superficial del sólido.
- Mejor homogeneidad, comparada con el método cerámico tradicional.
- Alta pureza.
- Bajas temperaturas en el proceso (70° C).
- Uniformidad en distribución de fases en sistemas con multicomponentes

Por ello la importancia de usar el método sol-gel, buscando obtener los sólidos a menor temperatura de reacción y con mayor área superficial para ser utilizados en reacciones fotocatalíticas.

1.6 Justificación

La eliminación de contaminantes mediante procesos fotocatalíticos presenta ventajas con respecto a las técnicas convencionales de remoción de contaminantes en medios acuosos. Principalmente, podemos mencionar:

- Destrucción completa de contaminantes
- Utilización de catalizadores baratos e inoos
- Aplicación de la técnica a bajas concentraciones de contaminantes
- Posibilidad de utilizar radiación solar

1.7 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar materiales semiconductores cerámicos con estructura cristalina tipo zig-zag formando túneles rectangulares, para evaluar su actividad fotocatalítica en la reducción de Cr (VI) en soluciones acuosas.

Objetivos específicos:

- Sintetizar por el método cerámico tradicional y/o por sol-gel los compuestos $M_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$ (M=Na, K) y $Na_2Ti_5ZrO_{13}$.
- Caracterizar todos los compuestos por Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR), Espectrofotometría de Ultravioleta Visible (UV-Vis), Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (DTA-TGA) y Análisis Textural (BET).
- Probar la actividad fotocatalítica de los compuestos sintetizados en la fotorreducción del Cr^{+6} a Cr^{+3} .
- Relacionar el método de síntesis y las condiciones de reacción con la actividad fotocatalítica observada.

1.8 Hipótesis

Los compuestos $Na_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$, $K_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$ y $Na_2Ti_5ZrO_{13}$ con estructura cristalina en forma de zig-zag presentan actividad fotocatalítica para la reducción de Cr (VI) a Cr (III) por acción de luz ultravioleta.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describe la metodología seguida para el desarrollo de esta tesis. En primer lugar se presenta la preparación de los compuestos $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$, $\text{K}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ por los métodos cerámico tradicional y sol-gel; así como los tratamientos térmicos dados. Después se detalla la caracterización de cada muestra por DRX, DTA-TGA, FTIR, UV-Vis y BET. Por último se describe el procedimiento para los estudios de la actividad fotocatalítica.

2.1 Síntesis de $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$, $\text{K}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$

2.1.1 Síntesis por el método cerámico tradicional

Por este método se prepararon los compuestos $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$, $\text{K}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$.

2.1.1.1 Síntesis de $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$

Los compuestos utilizados para la síntesis de $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ fueron Na_2CO_3 (Aldrich, 99%), BaCO_3 (Aldrich, 99.98%) y TiO_2 anatasa (Aldrich, 99.9%). Se mezclaron los reactivos en la proporción estequiométrica adecuada para obtener 3 gramos de este compuesto, se homogeneizaron en un mortero de ágata con un poco de

acetona y posteriormente se transfirieron a un crisol de platino. Previo a la mezcla de los reactivos cada carbonato fue secado a 100°C durante 24 hrs.

El tratamiento térmico se llevó a cabo en una mufla *Lindberg*; el calentamiento fue gradual (5°C/min) de temperatura ambiente hasta una temperatura de 800°C a la cual permaneció por 2 h para promover la descarbonatación. Posteriormente, se interrumpió el tratamiento térmico para hacer pastillas con la mezcla de reacción usando una prensa hidráulica *Imperial Press Modelo 2000*, ejerciendo una presión de 2 tons/cm² por 2 min. Los comprimidos fueron puestos nuevamente en el crisol de platino y se cubrieron con polvo de la misma mezcla para evitar la volatilización. Después se metieron nuevamente al horno a 800°C y de ahí se llevaron las pastillas hasta la temperatura de reacción, la cual fue de 1100°C durante 12 h, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

2.1.1.2 Síntesis de $K_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$

Para la síntesis de este compuesto se utilizaron los compuestos indicados anteriormente con excepción del Na₂CO₃, en su lugar se usó K₂CO₃ (Aldrich, 99.9%). El procedimiento fue el mismo que el seguido para la síntesis de Na_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O₁₃.

2.1.1.3 Síntesis de $Na_2Ti_5ZrO_{13}$

Este compuesto se sintetizó a partir de los ya mencionados Na₂CO₃, TiO₂, además de ZrO₂ (Aldrich, 99%). La metodología fue similar a la que se siguió para la síntesis de los dos compuestos anteriores. Con la diferencia de que el tratamiento térmico después de la descarbonatación y de realizar los comprimidos se llevó hasta 1300 °C por un máximo de 7 días. La velocidad de calentamiento y demás parámetros no variaron.

En resumen, las cantidades de cada uno de los reactivos y las condiciones de reacción para la síntesis por el método cerámico tradicional de cada uno de los compuestos mencionados se presentan en la Tabla 1.

TABLA 1

CANTIDADES DE REACTIVOS Y CONDICIONES DE REACCIÓN UTILIZADAS PARA LA SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$, $\text{K}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$.

Compuesto	Na_2CO_3 (g)	BaCO_3 (g)	K_2CO_3 (g)	TiO_2 (g)	ZrO_2 (g)	Temp. de tratamiento	Tiempo de reacción
$\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$	0.4993	0.3098	----	2.4673	----	1100°C 5°C/min	12 h
$\text{K}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$	----	0.2949	0.6196	2.3480	----	1100°C 5°C/min	12 h
$\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$	0.5437	----	----	2.0497	0.6322	*	7 días

* No se logró sintetizar por el método cerámico tradicional.

2.1.2 Síntesis por el método sol-gel

Por este método de síntesis se prepararon los compuestos $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$. No se intentó la síntesis de $\text{K}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ debido a que no se tuvo a disposición el acetato de potasio o algún alcóxido de este metal. Se utilizó un sistema de reflujo como el que se muestra en la Figura 3, el cual consta de un matraz bola de 3 bocas, una barra magnética, una plancha de calentamiento y de agitación magnética, un condensador, un embudo de adición y un termómetro.

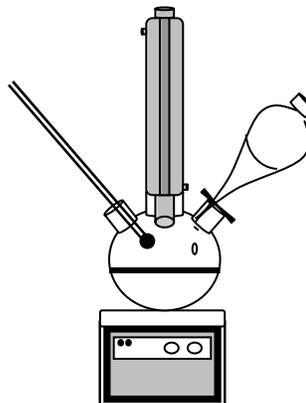


Figura 3. Sistema de reflujo utilizado para la síntesis por el método Sol-gel.

2.1.2.1 Síntesis de $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$

La síntesis de este compuesto se llevó a cabo a partir de acetato de sodio $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ (Aldrich, 99.99%), isopropóxido de bario $\text{Ba}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ (Aldrich) y butóxido de titanio $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ (Strem Chemicals, 98% en n-butanol). Como solvente se utilizó alcohol etílico absoluto $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Fermont). El pH de las reacciones fue neutro, no se añadió ninguna sustancia para elevar o disminuir dicho pH.

El procedimiento fue el siguiente: en un matraz de bola de tres bocas se colocó el n-butóxido de titanio y el 50% del etanol, esta solución permaneció en agitación constante. La cantidad total de etanol usado fue en una relación de 1:20 respecto al butóxido de titanio. Posteriormente, se añadió el isopropóxido de bario disuelto en etanol y una vez añadido esto, se agregó lentamente el acetato de sodio disuelto en agua y etanol, posteriormente se calentó y se reflujo por 24 h, manteniendo la temperatura alrededor de 60°C . Después se evaporó el etanol a 70°C en un tiempo de aproximadamente 3 días y por último se secó en un horno eléctrico a 90°C por 24 h. A

la muestra obtenida después de este proceso se le denomina muestra fresca y ésta fue homogeneizada en un mortero de ágata.

2.1.2.2 Síntesis de $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$

Un procedimiento similar se siguió para la síntesis de $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$, sólo que en lugar de usar isopropóxido de bario usamos butóxido de zirconio $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ 80% (Fluka, t-butanol).

En la Tabla 2 podemos observar las cantidades de reactivos usados para obtener 5 gramos de producto. Dichas cantidades fueron calculadas estequiométricamente.

TABLA 2
CANTIDADES DE REACTIVOS UTILIZADAS PARA LA SÍNTESIS
DE LOS COMPUESTOS $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$, y $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$.

Compuesto	Acetato de sodio	Isopropóxido de bario	Butóxido de titanio	Butóxido de zirconio	Etanol	Agua
$\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$	1.28g	0.67mL	17.94 mL	-----	56 mL	9 mL
$\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$	1.402g	----	14.90mL	3.90 mL	50 mL	8 mL

Una vez obtenidas las muestras frescas y homogeneizadas, se tomaron distintas porciones y cada porción fue tratada a 200, 400, 600, 800 y 850°C en un horno eléctrico *Carbolite CWF 1300* a una velocidad controlada de 5°C/min. Posteriormente, cada una de las muestras obtenidas fue caracterizada por diferentes técnicas físicas y químicas, las cuales se describen en el apartado 2.2.

2.2 Caracterización

Las muestras de $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$, $\text{K}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ sintetizadas por el método cerámico y por sol-gel, al igual que las porciones tratadas a diferentes temperaturas fueron caracterizadas por análisis térmico (DTA-TGA), difracción de rayos-X (DRX) en polvos, análisis textural (BET), espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y espectrofotometría de UV-Vis de reflectancia difusa.

2.2.1 Análisis Térmico

El análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial simultáneo se llevó a cabo en las muestras frescas obtenidas por la vía de sol-gel, para lo cual se usó un equipo *TA-Instruments modelo SDT-2960* y el intervalo de medición fue de temperatura ambiente a 1000°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de argón. La referencia usada fue alúmina.

2.2.2 Difracción de Rayos X

Como ya se mencionó, las muestras obtenidas por el método cerámico y las obtenidas después del tratamiento térmico a la muestra sintetizada por sol-gel se analizaron mediante DRX en polvos para lo cual se utilizó un difractómetro *Siemens D-5000*, con radiación $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. El intervalo de medición fue de 5° a 50° en 2θ .

2.2.3 Análisis Textural (BET)

Este análisis se llevó a cabo en un equipo *Quantachrome Instruments Autosorb-1 modelo QUA211007*. Este equipo opera mediante la medición cuantitativa del gas

adsorbido y/o desorbido de una superficie sólida a una presión de vapor de equilibrio usando el método volumétrico. Conforme sucede la adsorción o la desorción, la presión en la celda de la muestra cambia hasta alcanzar el equilibrio. Por lo tanto, la cantidad de gas adsorbido o desorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre la cantidad de gas admitido o removido y la cantidad requerida para llenar el espacio alrededor del adsorbente. En este caso, el gas utilizado fue N_2 . A partir de las isotermas de adsorción obtenidas se determinó el área superficial específica mediante el método BET (Brunauer-Emmet-Teller). Además se determinó el volumen promedio de poro y el tamaño promedio de poro utilizando la isoterma de desorción mediante el método BJH (Barret-Joyner-Halenda).

La metodología es la siguiente: se coloca en el portamuestras del equipo una pequeña cantidad del compuesto a estudiar (aproximadamente 0.1g), se desgasifica a una temperatura de $150^\circ C$ para todas las muestras por un tiempo de aproximadamente 24 h y posteriormente se pone en contacto la muestra con el N_2 hasta completar la isoterma de adsorción y desorción.

2.2.4 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

Las muestras obtenidas por el método de sol-gel tanto las frescas como las tratadas térmicamente a diferentes temperaturas fueron sometidas para su análisis en IR, esto con el fin de observar principalmente la deshidroxilación del material calcinado conforme aumenta la temperatura de tratamiento. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro de infrarrojo con transformadas de Fourier, marca *Perkin-Elmer, Paragon 2000*.

La medición se llevó a cabo mediante la realización de pastillas transparentes del catalizador determinado usando KBr anhidro como aglutinante. Para la realización de

las pastillas se usó una prensa hidráulica marca *Carver modelo 4350* y se aplicó una presión de 6 tons/cm^2 durante 1 minuto. Las pastillas obtenidas fueron medidas en el espectrofotómetro en un intervalo de $500\text{-}4400 \text{ cm}^{-1}$.

2.2.5 Espectrofotometría de UV-Vis (Reflectancia difusa)

Se utilizó la espectrofotometría de UV-Vis reflectancia difusa, con el fin de calcular a partir de los espectros de absorción el valor de la energía de banda prohibida (E_g) de cada uno de los compuestos sintetizados por los diferentes métodos y tratados a diferentes temperaturas. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro de UV-Vis *Perkin Elmer Lambda 12* con una esfera de integración acoplada. La muestra de referencia fue un estándar USRS-99-010 que presenta un 100% de reflectancia.

2.3 Estudio de la Fotorreducción de Cr (VI)

2.3.1 Curva de calibración

Los estudios de la actividad fotocatalítica se determinaron mediante la fotorreducción de Cr (VI). La determinación de la concentración de cromo hexavalente consiste en la reacción del cromo con la 1,5-Difenilcarbazida en medio ácido para formar un complejo, el cual presenta un pico de absorción característico a 540nm. Por lo tanto, fue necesario llevar a cabo una curva de calibración para determinar la concentración de Cr (VI).

Para la realización de la curva de calibración se prepararon las siguientes soluciones:

1. Solución madre de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de 1000ppm. Preparada a partir de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (CTR, A.C.S.)
2. Solución patrón de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de 100ppm. Preparada a partir de la solución madre.

3. Solución de H_3PO_4 al 35%. Preparada a partir de H_3PO_4 al 85% (CTR).
4. Solución de H_2SO_4 al 50%. Preparada a partir de H_2SO_4 concentrado (CTR).
5. Solución de 1,5-difenilcarbazida en acetona. Preparada en una relación de 0.125g en 25 ml, a partir de 1,5-difenilcarbazida (Spectrum, A.C.S.) y acetona (CTR).
6. Soluciones estándar de 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3 y 4 ppm de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Preparadas a partir de la solución patrón.

Las soluciones estándar mencionadas en el punto 6 se obtuvieron a partir de la solución patrón. Se tomaron de 0-2 ml según la concentración deseada y se transfirieron a un matraz de aforación de 50 ml, a cada uno se le añadieron 2 ml de la solución de ácido sulfúrico al 50% y 0.2 ml de ácido fosfórico al 35%. Finalmente, se añadieron 2 ml de la solución de 1,5-difenilcarbazida y se aforó con agua destilada. Cabe mencionar que la 1,5-difenilcarbazida se añadió a cada muestra antes de la lectura de la absorbancia debido a que el complejo formado no es muy estable y se descompone al paso del tiempo. Una vez preparadas las soluciones estándar se leyó la absorbancia de cada una a una longitud de onda de 540nm.

2.3.2 Reducción Fotocatalítica

La reducción fotocatalítica se llevó a cabo en un sistema cerrado (Figura 4) el cual consta de una lámpara de luz UV con una longitud de onda de 254 nm y una intensidad de 1600 mW/cm^2 , a una distancia entre la lámpara y la muestra de 15 cm, una parrilla de agitación magnética y un vaso de precipitados de 300ml que contiene 200 ml de la solución de Cr (VI) la cual se preparó a partir de la solución patrón.

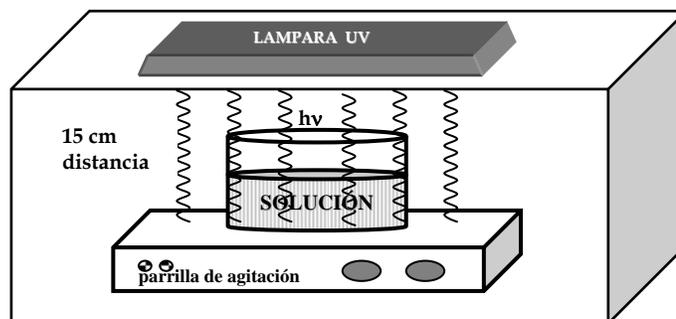


Figura 4. Sistema cerrado para la reducción fotocatalítica de Cr (VI).

La solución de Cr (VI) fue acidificada a pH 2 con HNO₃ concentrado (CTR) diluido al 10%; la cantidad usada de catalizador fue de 100 mg. Antes de añadir el catalizador se tomó una muestra para determinar la concentración inicial de la solución, posteriormente, se añadió el catalizador y se procedió a agitar la solución con un agitador magnético. Este sistema utilizado estuvo inicialmente en ausencia de luz por 90 minutos con el fin de determinar la isoterma de adsorción del Cr (VI) sobre el catalizador, durante los cuales se hizo un muestreo cada 10 min. Posteriormente se irradió con una lámpara durante 210 minutos y el muestreo se realizó cada 30 minutos. El sistema permaneció en agitación magnética constante.

Una vez obtenidas las muestras se centrifugaron en una centrifuga *Clay-Adams, Mod Compac II* durante 15 minutos; después se tomó una alícuota de 5 ml de cada una de las muestras cuidando de no tomar parte del catalizador ya sedimentado y dicha alícuota fue puesta en un matraz de aforación de 50 ml. Cada alícuota fue tratada de la misma forma que la descrita para las soluciones estándar. Posteriormente, la concentración de Cr (VI) no fotorreducida fue monitoreada por UV-Vis, a través del complejo Cr-difenilcarbazida con la ayuda de la curva de calibración obtenida previamente.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de los compuestos $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$, $\text{K}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$. El análisis en este capítulo se divide en tres secciones (dedicada una sección para cada uno de los compuestos antes mencionados), en cada una de ellas se discute la caracterización del compuesto en cuestión sintetizado por el método cerámico y por sol-gel y su aplicación fotocatalítica en la reducción de Cr (VI).

3.1 Síntesis, Caracterización y Aplicación Fotocatalítica de $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$

3.1.1 Síntesis de $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ por el Método Cerámico

El $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ fue sintetizado por reacción en estado sólido a 1100°C tal como se describe en el capítulo anterior. Una vez obtenido el material, se llevó a cabo el análisis por difracción de rayos-X en polvos del mismo y el difractograma obtenido se presenta en la Figura 5. Como se puede apreciar, existe una buena concordancia de las reflexiones reportadas del $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ con el compuesto $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$, debido a que son isoestructurales. En esta figura se pueden observar las reflexiones de pequeñas impurezas que no fueron identificadas y que por ser mínimas no son significativas en las propiedades globales del material.

La síntesis de $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ ha sido reportada por Hervieu M. et al, por el método cerámico a una temperatura de entre $1100\text{-}1200^\circ$, por lo tanto nuestra síntesis viene a comprobar la obtención de dicho compuesto a 1100°C .

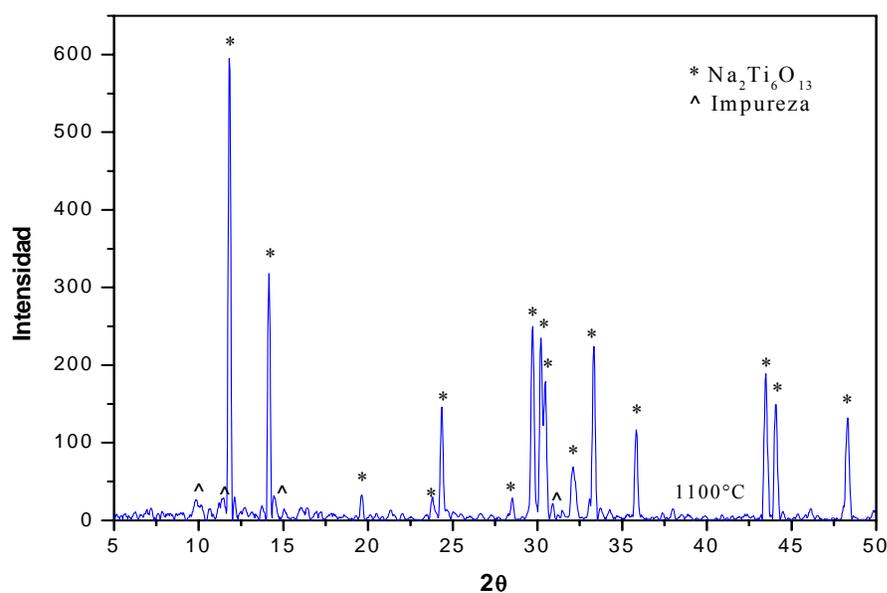


Figura 5. Difractograma de $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ sintetizado por el método cerámico a 1100°C

Con la intención de conocer el área superficial del compuesto sintetizado se llevó a cabo la adsorción y desorción de nitrógeno gas, utilizando el método BET para el cálculo de dicha área. Se obtuvo la isoterma de la Figura 6, en la que se puede observar cómo a bajas presiones no es fácil que el gas se adsorba en el material, lo cual puede ser indicativo de la pobre área superficial que presenta, ya que este comportamiento es típico de dichos materiales. Según la clasificación de Boer, la forma de la histéresis que se observa en la isoterma nos indica que los poros que presenta el material son de forma cilíndrica.

Como ya se mencionó anteriormente, por medio del método BET utilizando 5 puntos de la isoterma se calculó el área superficial, la cual fue de $4.66\text{ m}^2/\text{g}$; como se había supuesto por la forma de la isoterma. El área que presenta el material es muy baja, lo

anterior no es sorprendente si recordamos que el método de síntesis fue por reacción en estado sólido.

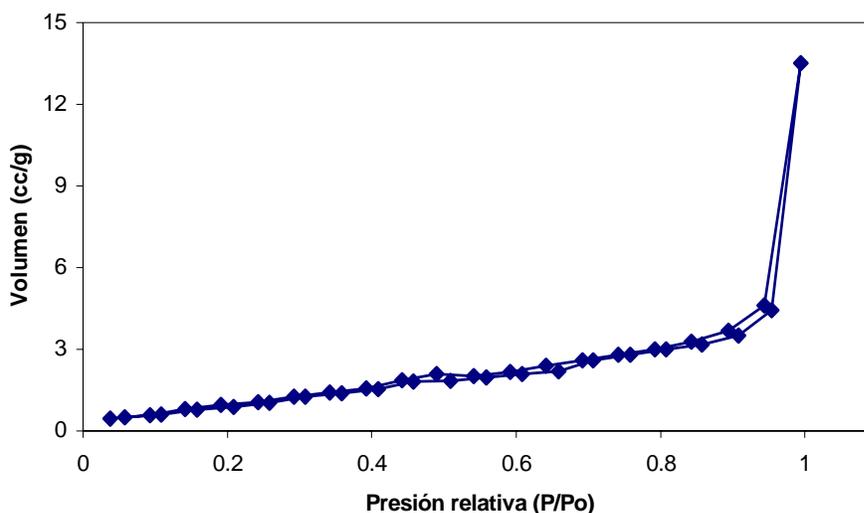


Figura 6. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ sintetizado por estado sólido

Para conocer el valor de energía de banda prohibida (E_g) del material, se midió la absorbancia en un barrido de λ de la muestra de 250 a 500 nm, utilizando un espectrofotómetro de UV-Vis con una esfera de integración acoplada. El espectro obtenido se muestra en la Figura 7, en donde se observa un aumento en la absorbancia conforme aumenta la energía de la irradiación. Este comportamiento es típico de materiales con propiedades semiconductoras y corresponde a la transición fundamental, es decir, a la transición de la banda de valencia a la banda de conducción.

Una vez obtenido el espectro se extrapola una línea recta en la región donde se presenta un ascenso abrupto en la absorción de radiación hacia el eje de las abscisas como se observa en la Figura 7, con el fin de determinar la longitud de onda a la que la absorbancia es igual a cero, es decir, el coeficiente de absorción $\alpha=0$, y por lo tanto $h\nu=E_g$. Para este material, el valor de la E_g fue de 3.14 eV; dicho valor es cercano al valor reportado para el TiO_2 , considerado como el fotocatalizador por excelencia.

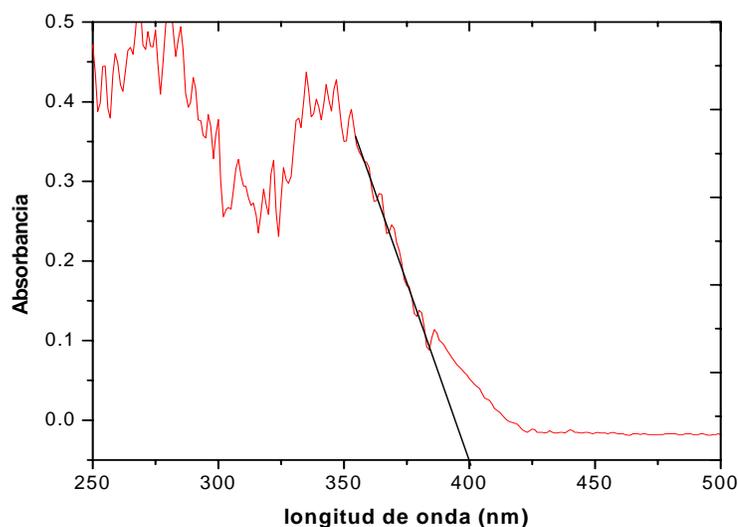


Figura 7. Espectro de UV-Vis RD obtenido para $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ sintetizado por estado sólido.

3.1.2 Síntesis de $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ por el Método Sol-gel

El mismo compuesto $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ fue sintetizado por la vía sol-gel como se describe en el capítulo anterior y para su caracterización se utilizaron además de las técnicas usadas para el compuesto sintetizado por estado sólido, el análisis térmico y la espectroscopía de infrarrojo.

A partir del análisis térmico que se presenta en la Figura 8, y conociendo el historial del método de síntesis podemos decir que a bajas temperaturas el material se encuentra amorfo y con una gran cantidad de radicales OH^- adsorbidos y compuestos orgánicos (alcoholes, ácidos, etc.). En la curva del análisis TGA para $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ el cual se presenta en la Figura 8, se observan dos procesos muy claros de pérdida en peso de la muestra, éstos decrementos coinciden con los picos endotérmico y exotérmico de la curva del DTA a 150 y 300°C cada uno, y se asocian a pérdida de agua y a la combustión de compuestos orgánicos, respectivamente. Además de estos procesos se

pueden observar dos pequeños picos exotérmicos a 450 y 600°C que pueden ser causados por la cristalización o cambio de fase del material.

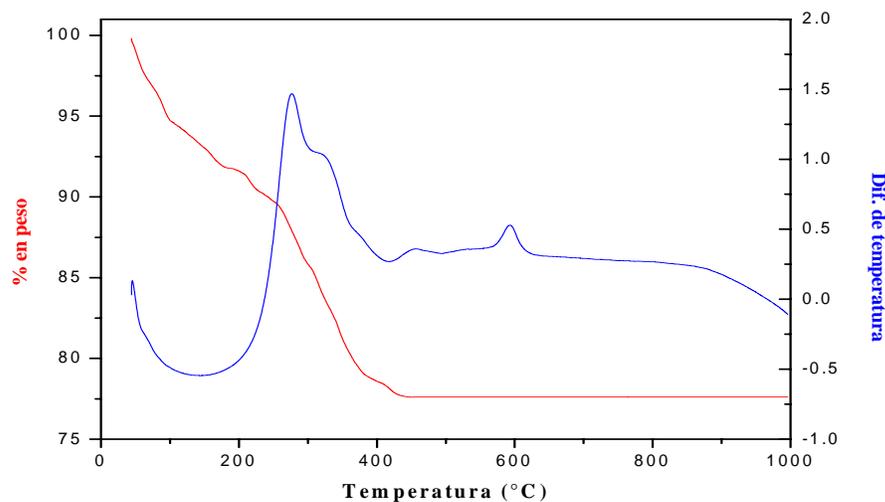


Figura 8. DTA-TGA para $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ medido de temperatura ambiente a 1000 °C, velocidad de barrido de 5°C/min en atmósfera de aire.

Con el objetivo de analizar los cambios estructurales conforme aumenta la temperatura se hicieron estudios de difracción de rayos-X en polvo para el material obtenido por sol-gel y tratado a diferentes temperaturas: 200, 400, 600, 800 y 850°C. Los difractogramas obtenidos se presentan en la Figura 9. El difractograma correspondiente a la temperatura de tratamiento de 200 °C muestra completa amorfización del material, ya que no hay reflexiones presentes. La que corresponde a la muestra tratada a 400 °C sólo presenta dos bandas anchas en 17° y 20° de 2θ , las cuales no pudieron ser adjudicadas a ningún compuesto pero de acuerdo con el análisis térmico realizado indican una transformación del material. ES con la temperatura de 600°C que se observa la formación del TiO_2 fase anatasa tal como se predice por el análisis térmico

de la muestra, además se puede notar la permanencia de las bandas presentes en el difractograma de 400°C.

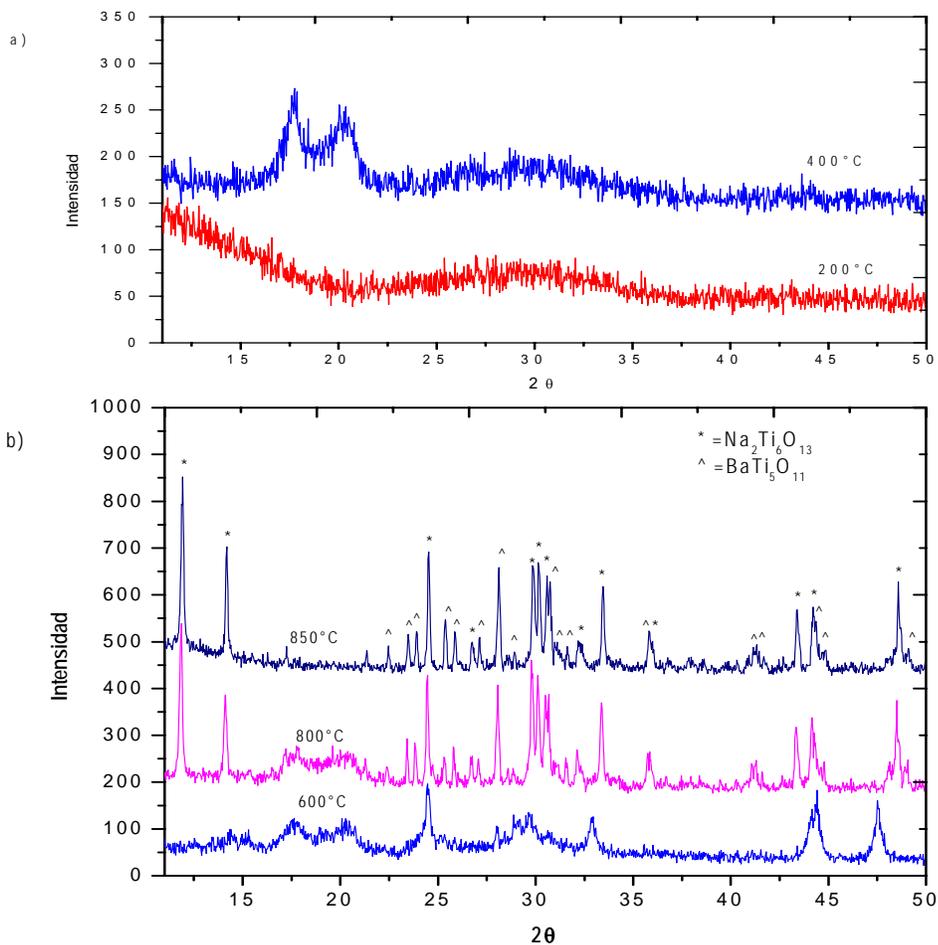


Figura 9. Difractogramas obtenidos para $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ sintetizado por sol-gel a) temperatura de tratamiento 200 y 400°C y b) 600, 800 y 850°C.

Las reflexiones del difractograma obtenido para la muestra tratada a 800°C corresponden a los patrones de $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ como se puede observar en la Figura 9 (b); se puede notar la disminución en la intensidad de las bandas de 17° y 20°. El difractograma perteneciente a la muestra tratada a 850 °C es prácticamente igual al de

800 °C, la principal diferencia es que las dos bandas no identificadas a 17 y 20° han desaparecido a esta temperatura.

Por medio de la espectroscopía de infrarrojo se pudo seguir la evolución de la deshidroxilación del material conforme aumenta la temperatura de tratamiento del material sintetizado por sol-gel (Figura 10). En los espectros de infrarrojo se aprecia que las bandas de vibración correspondientes a los enlaces O-H, C-H y C-O (3500 , 1600 , 1400 cm^{-1}) van disminuyendo su intensidad conforme aumenta la temperatura de calcinación. A una temperatura de 800°C prácticamente han desaparecido y sólo se observa la banda correspondiente a enlaces metal-oxígeno a números de onda menores a 1000 cm^{-1} .

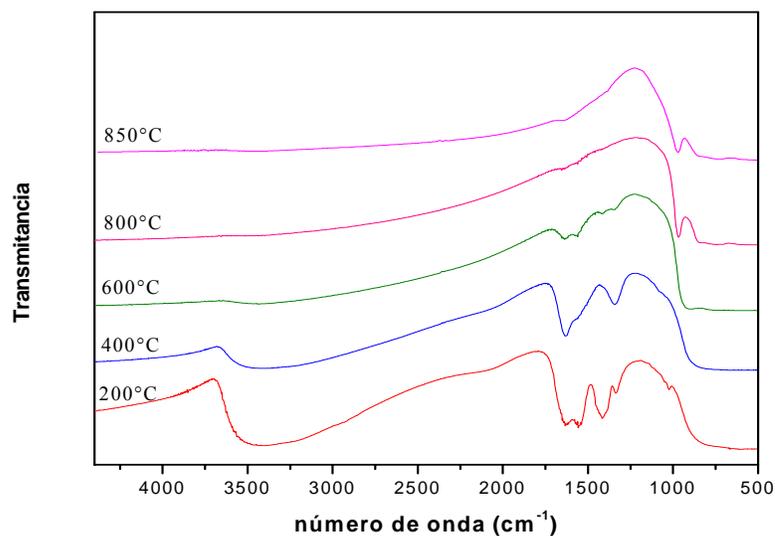


Figura 10. Espectros de FTIR para $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ tratado a diferentes temperaturas desde 200°C hasta 850°C .

Por otro lado, se puede observar la asimetría del pico característico de los OH^- (aproximadamente a 3500 cm^{-1}), lo cual indica que hay varios tipos de OH^- como pueden ser los superficiales del agua o el solvente y los adheridos a la red estructural del

material. Estos últimos pueden permanecer estables (aunque en pequeñas cantidades) a altas temperaturas, lo que favorece la reducción del cromo, ya que dichos radicales son muy reductores.

Los tratamientos térmicos dados al compuesto sintetizado por sol-gel hacen que el material se sinterice conforme aumenta la temperatura de tratamiento; esto conlleva una disminución en el área superficial del material, la cual es un parámetro a considerar muy importante en cualquier reacción fotocatalítica, ya que entre mayor área superficial posea el material mayor será el número de sitios activos que presente el mismo.

En las isotermas de adsorción presentadas en la Figura 11 se ve claramente que el volumen de nitrógeno adsorbido decrece enormemente conforme aumenta la temperatura de tratamiento, esto es debido a la disminución del área superficial de la muestra. En algunas isotermas podemos observar una diferente trayectoria entre la adsorción y la desorción de nitrógeno, la cual es llamada lazo de histéresis y representa las cantidades obtenidas por la adsorción o desorción progresiva del sistema, mientras que la forma de dicho lazo de histéresis se relaciona con la forma de los poros del material.

Las isotermas pertenecientes al material tratado a 200 y 400°C corresponden a las del tipo V, las cuales representan poca interacción adsorbato-adsorbente, la pequeña histéresis de ambas isotermas se asocia a poca porosidad del material. Podemos observar un lazo de histéresis mayor para la muestra tratada a 400°C que para la muestra tratada a 200°C, esto puede deberse a que la expulsión de grandes cantidades de solvente dejan ampliada la estructura interna del sólido, por lo tanto se observa más porosidad. Por otra parte, las isotermas de las muestras tratadas a 600, 800 y 850°C corresponden a las del tipo III, las cuales también denotan bajas interacciones adsorbato-adsorbente. La

notable disminución de la histéresis es debido a la disminución en la porosidad ya que después de la remoción del solvente el material cristaliza para luego sinterizarse y por lo tanto la red se contrae y los poros se cierran.

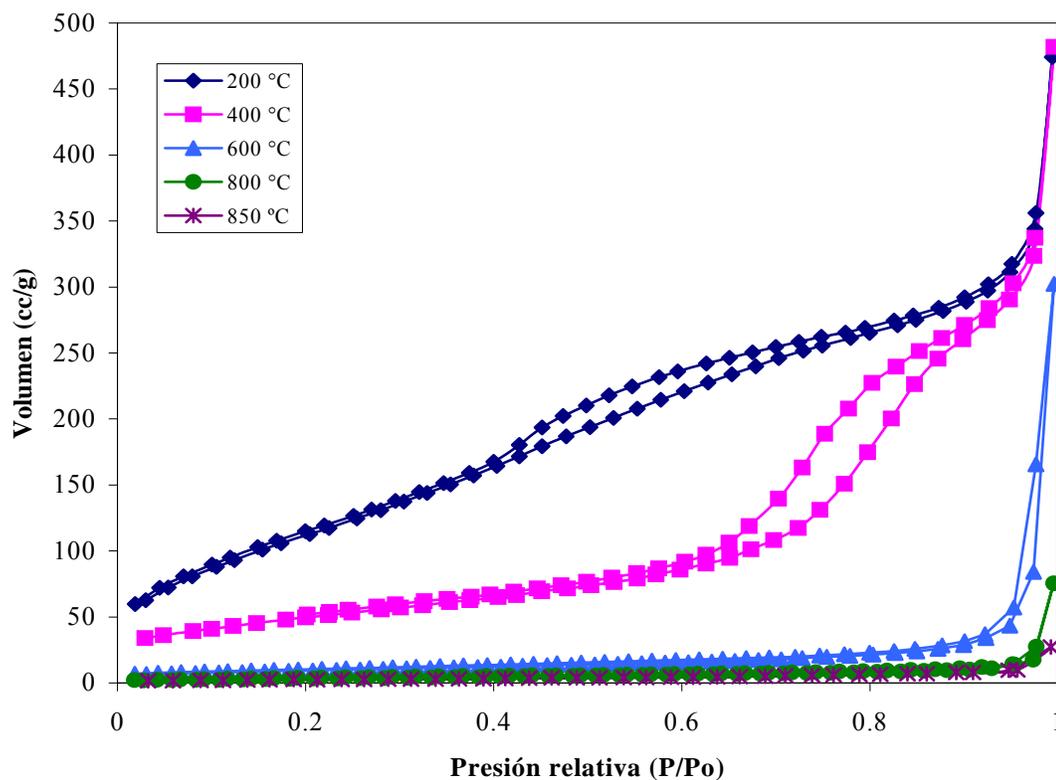


Figura 11. Isotermas de adsorción-desorción para $\text{Na}_{1,8}\text{Ba}_{0,3}\text{Ti}_{5,9}\text{O}_{13}$ sintetizado por sol-gel y tratado a diferentes temperaturas.

En la Tabla 3 se muestran los datos de área específica y tamaño promedio de poro para cada una de las muestras de $\text{Na}_{1,8}\text{Ba}_{0,3}\text{Ti}_{5,9}\text{O}_{13}$ sintetizado por sol-gel y tratado a diferentes temperaturas. En dicha tabla se comprobó lo anteriormente expuesto en las isotermas de adsorción-desorción: el área superficial decrece notablemente conforme aumenta la temperatura de tratamiento, el tamaño de poro sigue un patrón no estricto, donde éste va disminuyendo con el aumento de temperatura para después elevarse. Este

comportamiento puede deberse a que al sinterizarse el material algunos poros se han “unido” y de esa forma su tamaño aumentó; cabe aclarar que aunque la porosidad disminuye según los lazos de histéresis que presentan las isothermas, el tamaño de poro puede aumentar como es el caso, para la muestra tratada a 800°C.

TABLA 3

ÁREA ESPECÍFICA Y TAMAÑO PROMEDIO DE PORO PARA $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ SINTETIZADO POR SOL-GEL Y TRATADO A DIFERENTES TEMPERATURAS.

Temperatura (°C)	Área específica (m ² /g)	Tamaño de poro (Å)
200	450	110
400	179	84
600	34	80
800	12	102
850	9	125

El espectro de reflectancia difusa de las muestras obtenidas a distintos tratamientos térmicos fue evaluado en el UV-Vis. En los espectros de la Figura 12 se observa que la muestra tratada a 850°C absorbe a una longitud de onda menor a 450nm; las otras tres muestras presentan un espectro de absorción similar con absorción de luz a longitudes de onda menores de 400nm. Como se observa en la Tabla 4, los valores de E_g obtenidos son todos muy parecidos, en particular, el correspondiente a la muestra tratada a 600°C es igual al obtenido para la muestra sintetizada por estado sólido y en general, los valores están alrededor del valor de E_g reportado para el TiO_2 rutilo, lo cual nos indica que para hacer la transición de electrones de banda a banda es necesario irradiar la

muestra con una longitud de onda igual o menor a 420nm. Debido a problemas técnicos no fue posible obtener el espectro de la muestra tratada a 850°C para calcular su E_g . Sin embargo, tomando en cuenta que los valores de E_g para las otras muestras no varían mucho, es de suponerse que para la muestra tratada a 850°C debe ser del mismo orden que las anteriores.

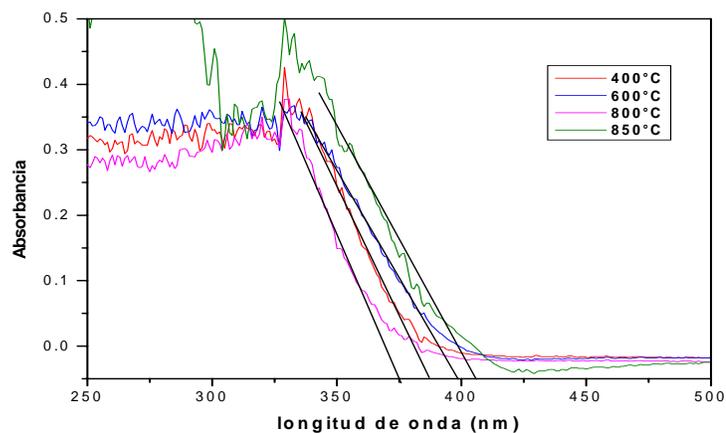


Figura 12. Espectros de UV-Vis RD obtenido para diferentes muestras de $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ tratadas de 400 a 850°C.

TABLA 4
VALORES DE E_g OBTENIDOS A PARTIR DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ TRATADO A DIFERENTES TEMPERATURAS

Muestra	Temperatura (°C)	E_g (eV)
$\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$	400	3.23
	600	3.15
	800	3.33
	850	---

3.1.3 Actividad fotocatalítica de $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$

Después de caracterizar el material, algunas de las muestras anteriormente mencionadas fueron estudiadas en la reducción fotocatalítica del Cr (VI) siguiendo paso a paso el procedimiento descrito en el capítulo anterior.

En la Figura 13 se grafica el comportamiento de la concentración de Cr (VI) con respecto al tiempo de reacción, utilizando como fotocatalizador el $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ sintetizado por el método de estado sólido. Cada una de las curvas corresponde a diferente concentración inicial de Cr (VI) y en todos los casos, se usaron 100mg de catalizador en 200 mL de solución de Cr (VI). Cabe aclarar que los primeros 90 minutos de reacción transcurrieron en todos los casos en ausencia de luz UV con el fin de observar si había alguna disminución en la concentración de Cr (VI) debido a la adsorción de éste en la superficie del fotocatalizador ($\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$). Como se puede observar, no existe dicha adsorción ya que la concentración de Cr (VI) no disminuyó en ningún caso. Al irradiar el sistema con luz UV se percibe una pequeña disminución; a excepción de la muestra perteneciente a la concentración inicial de aproximadamente 15 ppm, donde la disminución total en la concentración de Cr (VI) fue de 96.8%, la cual es notablemente mayor a la observada para las otras concentraciones como se puede apreciar en la Tabla 5, resulta difícil encontrar una explicación a este suceso ya que la única variable fue la concentración inicial de Cr (VI).

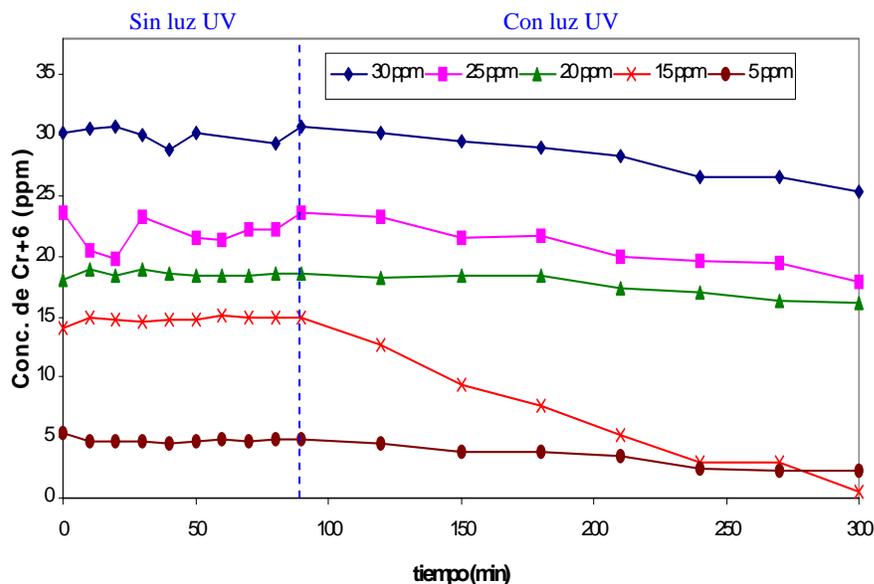


Figura 13. Reducción fotocatalítica de Cr (VI) con $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ sintetizado por estado sólido.

Se llevó a cabo también la reducción fotocatalítica de Cr (VI) con las muestras sintetizadas por el método sol-gel y tratadas a 800 y 850°C, los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 14 y 15 respectivamente. En ambas figuras se observa la nula adsorción del contaminante en el fotocatalizador, y a grandes rasgos, se puede decir que presentan un comportamiento similar, lo cual es lógico ya que se trata de el mismo material que aunque tratado a diferente temperatura se observa muy poca diferencia en los difractogramas de cada uno, los cuales muestran la presencia de dos óxidos: el $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ y el $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. En general, la reducción de Cr (VI) se ve favorecida cuando la concentración inicial del mismo es menor, como se puede leer en la Tabla 5, en donde se muestran los porcentajes de reducción total para cada una de las muestras analizadas.

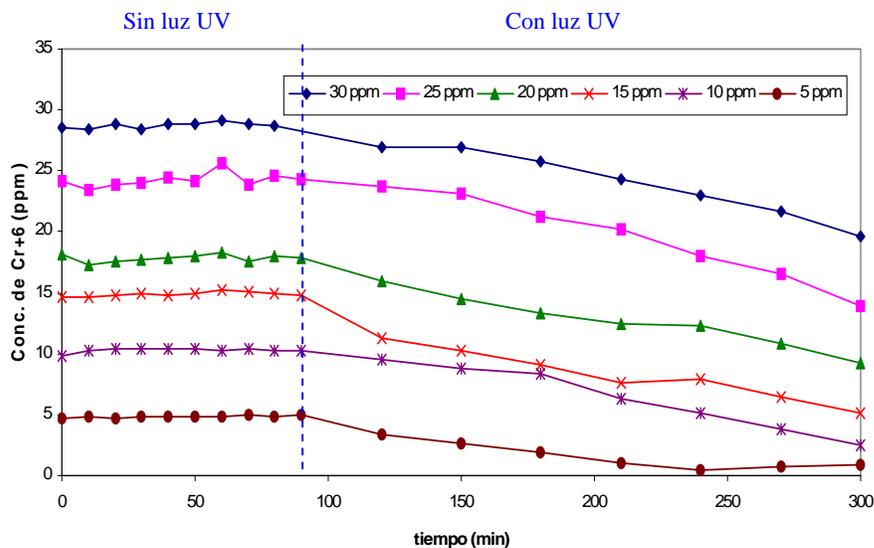


Figura 14. Reducción fotocatalítica de Cr (VI) con $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ sintetizado por sol-gel y tratado a 800°C .

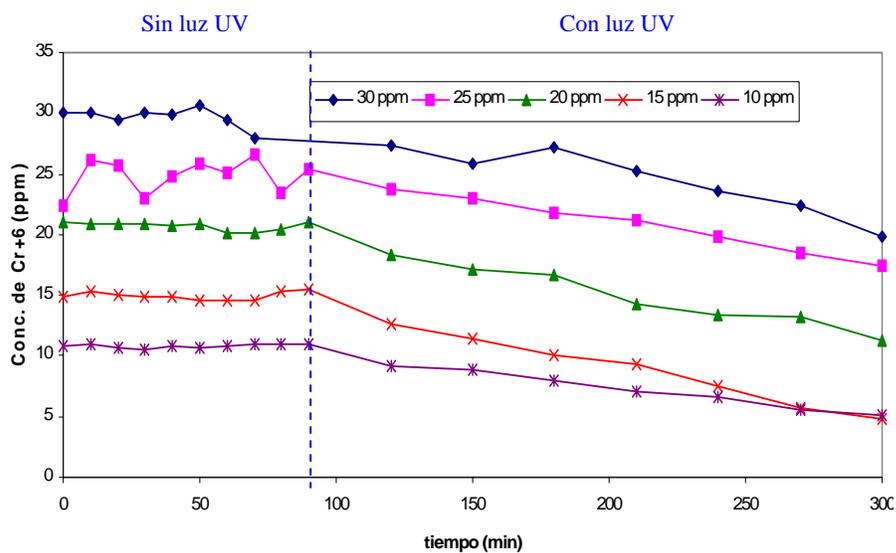


Figura 15. Reducción fotocatalítica de Cr (VI) con $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ sintetizado por sol-gel y tratado a 850°C .

El comportamiento anterior puede ser debido a que al aumentar la cantidad de Cr (VI) (siempre a partir de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) se inhibe su reducción debido al impedimento

estérico que pudiera presentarse y que reduce el contacto entre el fotocatalizador y el contaminante.

Los datos anteriores pueden ser ajustados a una cinética de primer orden como lo muestra la linealidad del perfil de $\ln(C/Co)$ vs tiempo de la Figura 16. Sobre la base de estos cálculos, en la Tabla 5 se presentan los valores de constante de velocidad aparente (k) y tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de la reducción fotocatalítica de Cr (VI) con la muestra preparada por sol-gel a 800°C, partiendo de una concentración inicial de Cr (VI) de 5 ppm. Típicamente los valores obtenidos de la constante de velocidad aparente con los catalizadores sintetizados por el método cerámico fueron de un orden de magnitud inferior.

TABLA 5

CONSTANTE DE VELOCIDAD APARENTE Y TIEMPO DE VIDA MEDIA DE LA REDUCCIÓN DE Cr(VI) CON $\text{Na}_2\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ SINTETIZADO POR SOL-GEL Y TRATADO A 800 Y 850°C.

Cr(VI) ppm	Parámetro cinético	Estado sólido	Sol-gel	
			800°C	850°C
5	k (min^{-1})	0.0085	0.0118	-
	$t_{1/2}$ (min)	81	59	-
10	k (min^{-1})	-	0.0048	0.005
	$t_{1/2}$ (min)	-	144	138
15	k (min^{-1})	0.0036	0.0053	0.0034
	$t_{1/2}$ (min)	192	130	204
20	k (min^{-1})	-	0.003	0.0026
	$t_{1/2}$ (min)	-	231	267
25	k (min^{-1})	0.0020	0.0021	0.0015
	$t_{1/2}$ (min)	346	330	462
30	k (min^{-1})	0.0006	0.0015	0.0013
	$t_{1/2}$ (min)	1155	462	534

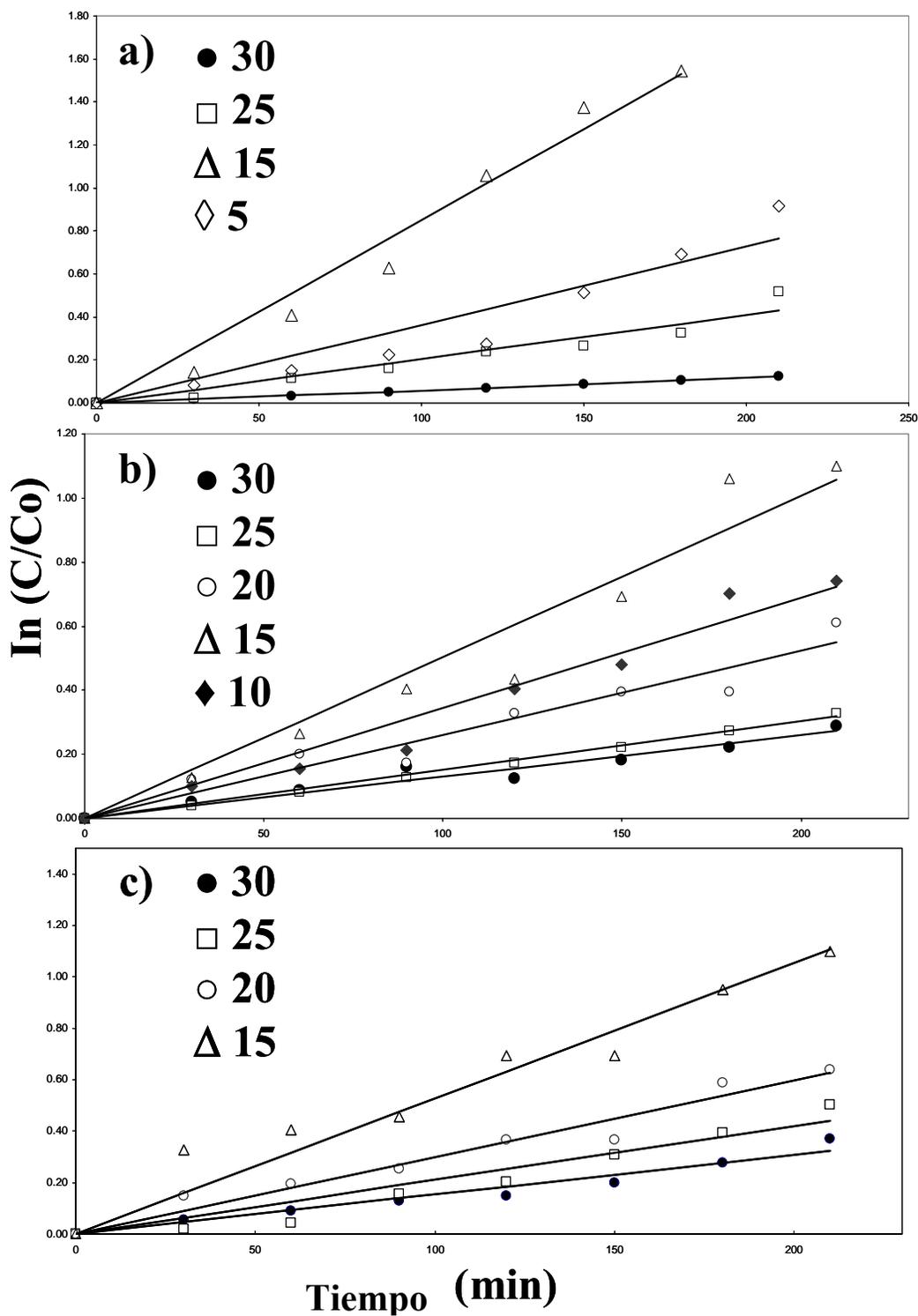


Figura 16. Perfil de $\ln (C/Co)$ vs t de la fotorreducción de Cr (VI) catalizador por $Na_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$ sintetizado por (a) estado sólido y (b) sol-gel calcinado a $800^{\circ}C$. y (c) $850^{\circ}C$.

En la Tabla 6 se resumen los resultados de la fotorreducción del Cr (VI) con $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$, preparado por estado sólido y por sol-gel. Según los resultados aquí expuestos, a excepción de la muestra de 15 ppm sintetizada por estado sólido, el compuesto sintetizado por este método y que efectivamente corresponde al compuesto buscado ($\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$) es el que presenta menor efectividad, lo cual puede tener origen en dos fuentes: la fase cristalizada (que por vía sol-gel son $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ y el isoestructural al $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) o el tamaño del área superficial.

TABLA 6

PORCENTAJES DE REDUCCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE Cr (VI), CON $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ SINTETIZADO POR ESTADO SÓLIDO Y POR SOL-GEL.

Conc. Cr(VI) Método de síntesis	5ppm	10ppm	15ppm	20ppm	25ppm	30ppm
Estado sólido	58%	--	96.8%	10.6%	24.6%	16.4%
Sol-gel 800°C	80.5%	75.0%	65.3%	49.3%	42.4%	31.0%
Sol-gel 850°C	--	52.3%	67.5%	46.5%	22.2%	33.9%

3.2 Caracterización y Aplicación Fotocatalítica de $\text{K}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$

3.2.1 Síntesis de $\text{K}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ por el método cerámico

Este compuesto sólo se sintetizó por el método cerámico tradicional ya que como se mencionó anteriormente, no se tuvo a disposición algún alcóxido o acetato de potasio para su síntesis por sol-gel.

El $K_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$ se obtuvo por este método a una temperatura de $1100^{\circ}C$ por 12 h, posteriormente se homogeneizó y se llevó a cabo la difracción de rayos-X que se muestra en la Figura 17 donde se puede observar la similitud del patrón de difracción de $K_2Ti_6O_{13}$ con el difractograma obtenido. Adicionalmente se observa una reflexión a un ángulo de 2θ de aproximadamente 33° , la cual corresponde a una señal que presenta el $Na_2Ti_6O_{13}$, cabe mencionar que ambos titanatos presentan un difractograma muy similar sólo con algunos corrimientos en las reflexiones, y considerando que según Hervieu el $K_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$ es isoestructural al $Na_2Ti_6O_{13}$ podemos suponer que se trata de dicho compuesto⁵⁶.

Una vez obtenido el compuesto, éste es sometido a varios análisis para conocer algunas características útiles en la aplicación fotocatalítica, como lo es el área superficial del material, para lo cual se llevó a cabo una isoterma de adsorción-desorción de N_2 la cual se presenta más adelante.

En la Figura 18 se presenta la isoterma de adsorción-desorción obtenida para la muestra de $K_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$ y en ella se observa el poco volumen de nitrógeno adsorbido por el fotocatalizador.

En la Figura 19 se observa el espectro UV-Vis obtenido para $K_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$ en un barrido de longitud de onda de 250 a 500 nm, en el cual se puede notar que hay un ascenso abrupto en la absorbancia a una longitud de onda poco menor a 400nm, fenómeno característico de los materiales semiconductores.

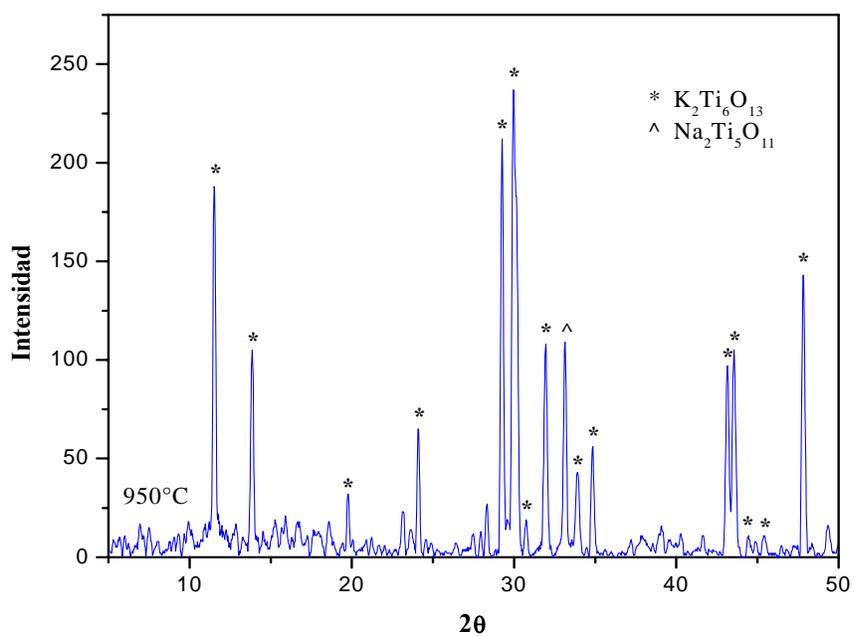


Figura 17. Difractograma obtenido de $K_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$ sintetizado por estado sólido.

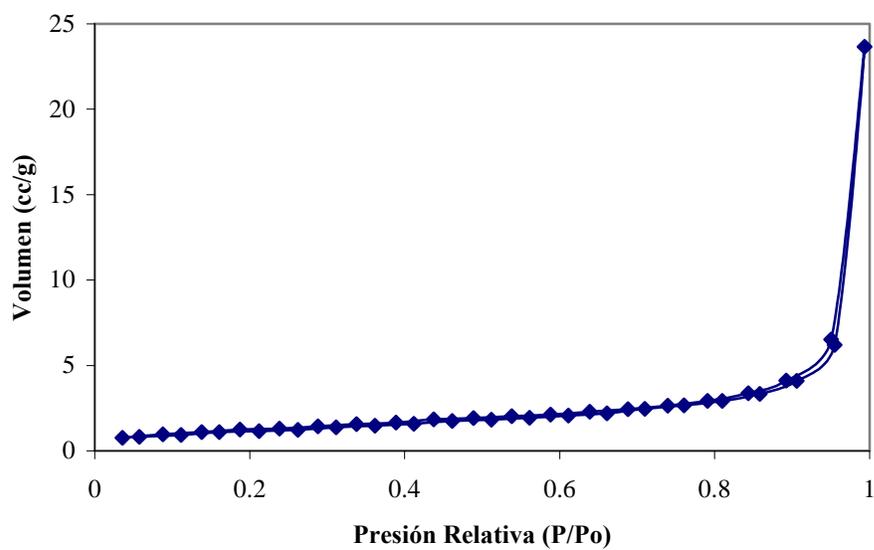


Figura 18. Isotherma de adsorción de $K_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$ sintetizado por estado sólido.

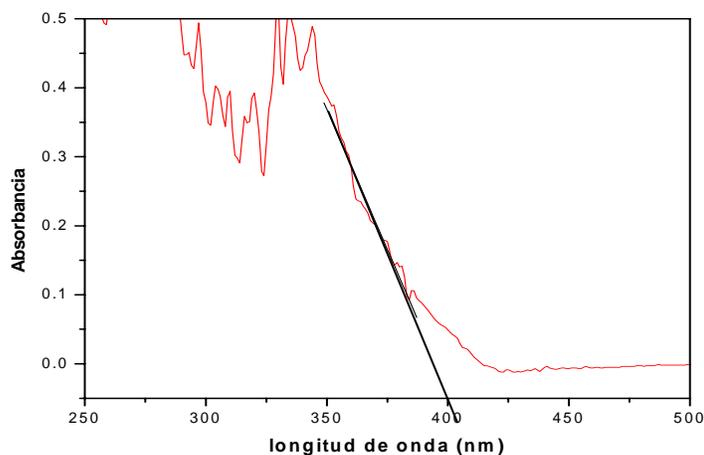


Figura 19. Espectro de reflectancia difusa obtenido de $K_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$ sintetizado por estado sólido.

3.2.2 Aplicación fotocatalítica de $K_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$

El estudio fotocatalítico se llevó a cabo mediante la reacción de reducción de Cr (VI) bajo la influencia de radiación ultravioleta de una longitud de onda de 254nm. En la Figura 20 se graficó la evolución de la concentración del contaminante Cr (VI) en función del tiempo de reacción. Como fotocatalizador se utilizaron 100mg de $K_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$ sintetizado por reacción en estado sólido en 200mL de solución de Cr (VI). Los primeros 90 minutos transcurrieron en ausencia de luz UV y después de este tiempo la lámpara de luz UV fue encendida.

Como se puede observar en la Figura 20, la concentración de Cr (VI) no disminuye en los primeros 90 minutos de reacción, por lo que se deduce que no existe adsorción del contaminante en el catalizador. Una vez irradiado el sistema con luz ultravioleta la

disminución en la concentración de Cr (VI) es muy pequeña como se puede leer en la Tabla 7. El porcentaje máximo de reducción no alcanza el 50%, y cuando la concentración inicial del contaminante es cercano a 30 ppm el porcentaje de reducción total es 6.4. También es notoria la tendencia a reducir el Cr (VI) con mayor efectividad mientras más pequeña sea la concentración inicial de éste, lo cual puede deberse a que entre menor concentración de contaminante el impedimento estérico es menor y por lo tanto, la interacción catalizador-contaminante es mayor.

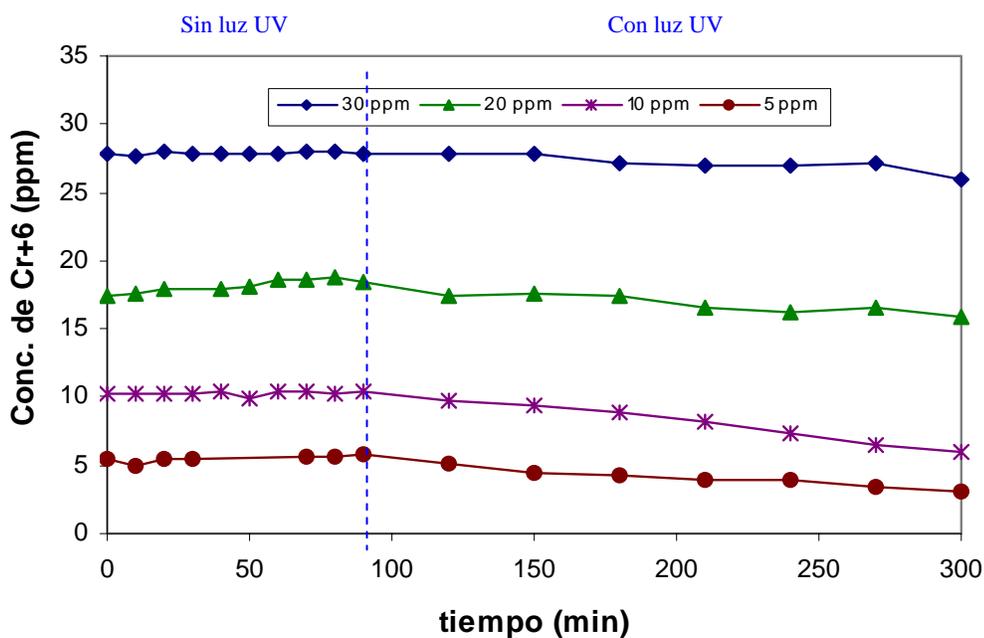


Figura 20. Reducción fotocatalítica de Cr (VI) con $K_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$ sintetizado por estado sólido.

TABLA 7

PORCENTAJES DE REDUCCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE Cr (VI),
CON $K_{1.8}Ba_{0.3}Ti_{5.9}O_{13}$ SINTETIZADO POR ESTADO SÓLIDO.

Conc. inicial de Cr (VI) (ppm)	Porcentaje de reducción
5	42.1
10	41.9
20	8.9
30	6.4

3.3 Caracterización y Aplicación Fotocatalítica de $Na_2Ti_5ZrO_{13}$

3.3.1 Síntesis de $Na_2Ti_5ZrO_{13}$ por el método cerámico

Con base en los principios cristaloquímicos se planteó el desarrollo de un compuesto isoestructural al $Na_2Ti_6O_{13}$. Se propuso la sustitución de un átomo de Ti por uno de Zr y se sintetizó el compuesto $Na_2Ti_5ZrO_{13}$ primeramente por el método cerámico. Como se puede observar en el difractograma de la Figura 21, no se logró una reacción completa, ya que siguen presentes algunas señales pertenecientes a la zirconia en su fase monoclinica y en cantidades considerables. Esto se atribuye a las propiedades altamente refractarias de ZrO_2 .

Pese a no obtenerse el compuesto después de varios intentos, llegando incluso a temperaturas de $1300^{\circ}C$ por 7 días, se decidió llevar a cabo la caracterización del

material y probar su actividad fotocatalítica a fin de comparar los materiales obtenidos por ambos métodos.

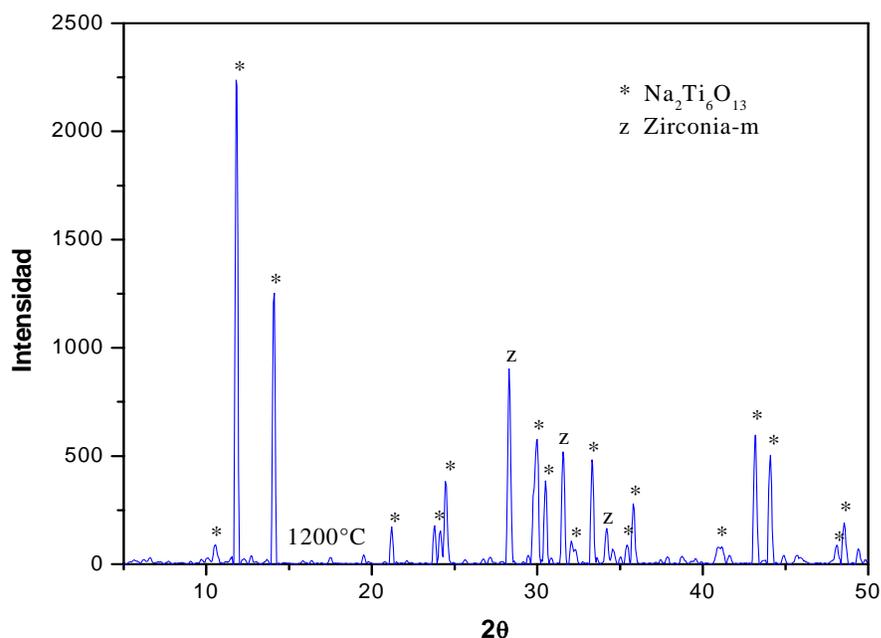


Figura 21. Difractograma obtenido de $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ sintetizado por estado sólido.

Para conocer el área superficial del material obtenido por reacción en estado sólido llevamos a cabo una isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, calculando el área utilizando el método BET con cinco puntos. La isoterma obtenida se presenta en la Figura 22, la cual es del tipo III, que representa a materiales con baja interacción adsorbato-adsorbente. Por lo anterior, podemos notar cómo a bajas presiones existe cierta dificultad para que el $\text{N}_2(\text{g})$ se adsorba en el material de estudio y no es hasta una presión relativa de aproximadamente 0.9 cuando la adsorción se da con mayor facilidad, todo esto se relaciona con el área superficial baja que presenta el material, la cual es de $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$, según el cálculo realizado por el método BET.

Una vez más se comprueba que el método de síntesis es decisivo en cuanto al área superficial se refiere, se debe recordar que la reacción se llevó a cabo por el método de estado sólido a una temperatura de 1300°C durante 5 días, por lo que el material se encuentra muy sinterizado y por lo tanto con poca área superficial, tal como se pudo comprobar a partir de la isoterma de adsorción-desorción.

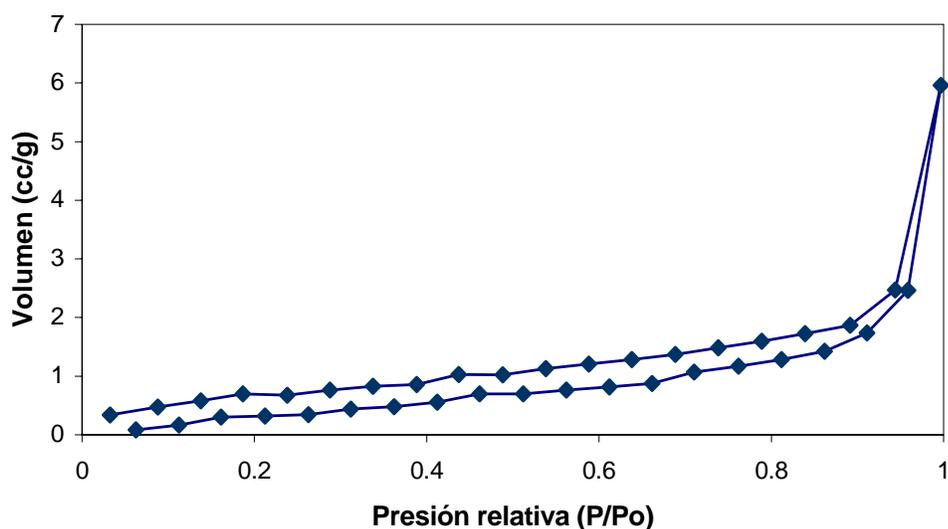


Figura 22. Isotherma de adsorción de $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ sintetizado por estado sólido.

Además del área superficial de un material, la energía de banda prohibida es un factor muy importante cuando se trata de reacciones fotocatalizadas, por lo que se midió la absorbancia de la muestra en un intervalo de 250 a 500 nm. La medición se llevó a cabo en un espectrofotómetro de UV-Vis con una esfera de integración acoplada. En la Figura 23 se presenta el espectro obtenido, en el que se puede observar una nula absorción de radiación UV a bajos valores de energía, y una absorción abrupta a una longitud de onda de aproximadamente 400 nm. Como ya hemos mencionado, este

comportamiento es típico de materiales semiconductores y representa la transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción.

La energía de banda prohibida (E_g) calculada a través del espectro de absorción de la Figura 23, la cual resultó ser de 3.2 eV representa la energía mínima necesaria con la cual se debe irradiar la muestra para producir los pares hueco-electrón que darán lugar al origen de la reducción del contaminante, que en este caso es Cr (VI). Dicha energía se puede obtener irradiando el sistema con una lámpara de radiación UV con una longitud de onda de aproximadamente 420 nm o menor. En este estudio la lámpara utilizada fue de 254 nm, por lo cual está garantizado que el sistema fue irradiado con la energía suficiente para producir la transición de banda a banda.

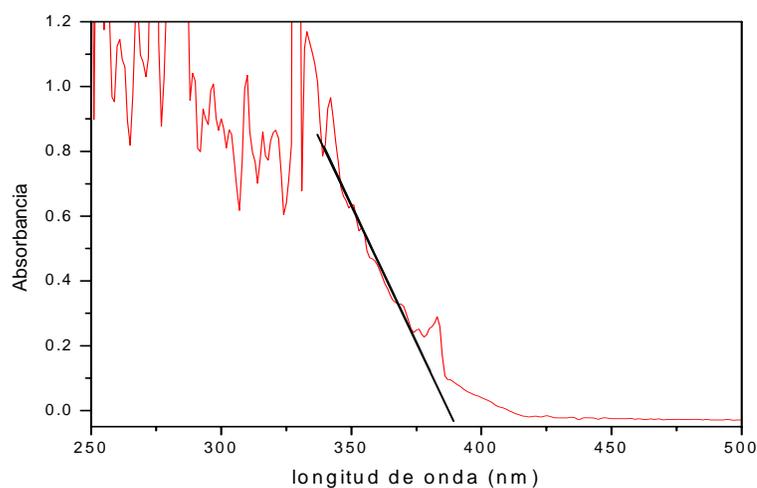


Figura 23. Espectro de UV-Vis RD obtenido para $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ sintetizado por estado sólido.

3.3.2 Síntesis por el método sol-gel

Una vez que se preparó el material en estudio por el método cerámico tradicional se procedió a la síntesis del mismo por el método sol-gel, siguiendo el procedimiento mencionado en el capítulo 2 de este escrito.

En el análisis termogravimétrico (curva (a) de la Fig. 24) podemos observar dos claras pérdidas en peso: una a 100°C y la otra a 300°C; estos fenómenos se ven reflejados también en la curva b del análisis térmico diferencial, donde a 100°C se observa un pico endotérmico, el cual está asociado a la pérdida de agua adsorbida en el material, y un pico exotérmico a 300°C que indica la combustión de los compuestos orgánicos provenientes de los materiales de partida. Después se observa una meseta hasta aproximadamente 650°C donde se presenta un pequeño pico exotérmico, el cual puede ser la evidencia de que el material comienza a cristalizar.

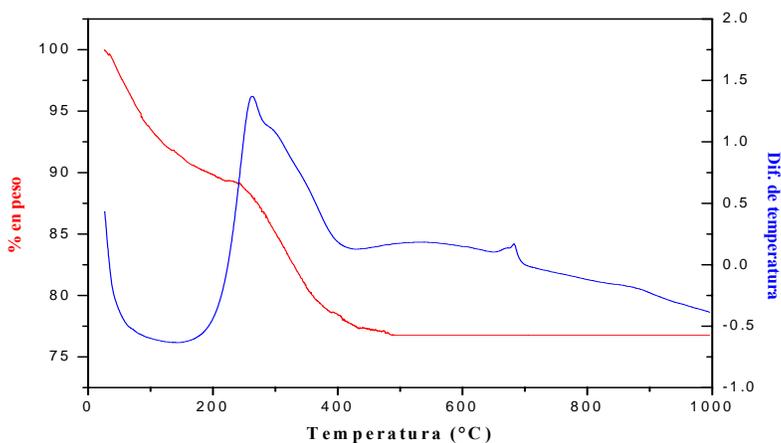


Figura 24. Termograma de $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ medido en condiciones de aire, 5°C/min, de 30-1000°C.

En la Figura 25 se muestran los difractogramas obtenidos para $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, tratado a diferentes temperaturas, desde 200°C hasta 850°C . El difractograma correspondiente a la muestra calcinada a 200°C no muestra ninguna reflexión, lo cual indica que se tiene un material amorfo; a 400°C se obtiene un difractograma similar al de 200°C pero con dos bandas anchas a aproximadamente 20° en 2θ , dichas bandas no pudieron ser asociadas a ningún compuesto, sin embargo estas bandas no son propiamente reflexiones por lo que podemos decir que a 400°C seguimos teniendo un material amorfo. En la Figura 25 b) observamos que cuando la muestra se calcinó a 600°C el difractograma muestra la aparición de una pequeña reflexión a 25.2° en 2θ , lo cual indica la formación de cristales de TiO_2 en la forma anatasa. A una temperatura de calcinación de 800°C , ya se observa cristalinidad en el compuesto y se puede notar que la mayoría de las reflexiones obtenidas coinciden con las del $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, lo cual concuerda con lo esperado (que el compuesto sintetizado sea isoestructural al $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$); las reflexiones en 2θ igual a 25.2° y 27.5° pertenecen a TiO_2 anatasa y rutilo respectivamente, sería probable que hubiese ZrO_2 , su reflexión más intensa se presenta a 30.1° , y posiblemente debido a la sobreposición de reflexiones la intensidad a este ángulo sea tan alta.

Con el fin de observar si al aumentar la temperatura éstas últimas reflexiones desaparecían, se calcinó la muestra hasta 850°C y se puede observar en el difractograma mayor cristalinidad por la formación más aguda de las reflexiones y mayor pureza ya que las reflexiones correspondientes a TiO_2 no se observan a esta temperatura de tratamiento; solo algunas reflexiones pequeñas (aproximadamente a 31° y 34.5°) no se pudieron identificar.

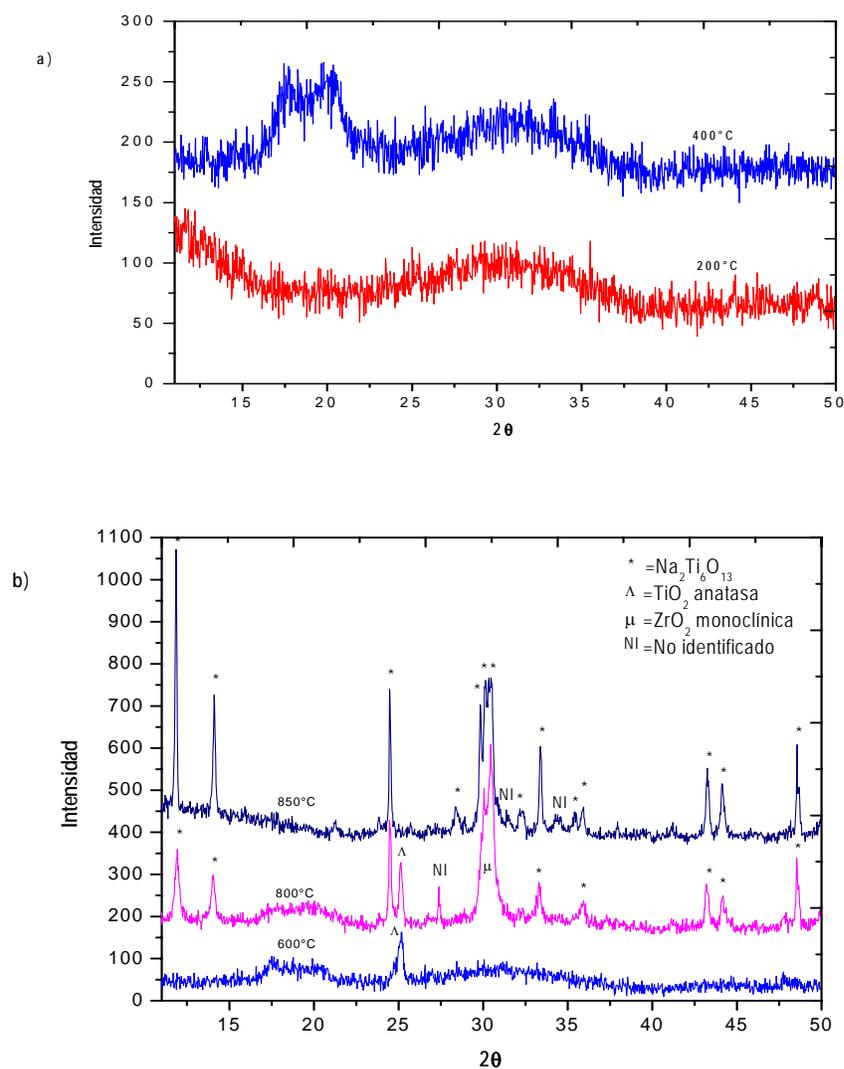


Figura 25. Difractogramas obtenidos para $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ sintetizado por sol-gel y tratado a diferente temperatura a) 200 y 400°C y b) 600, 800 y 850°C.

Los espectros de IR obtenidos para $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ sintetizado por la vía sol-gel a pH neutro y tratado a diferentes temperaturas se presentan en la Figura 26. Para la muestra tratada a 200°C se observa una banda ancha de absorción en la región de 3000 a 3700 cm^{-1} , debida a la vibración de alargamiento de los grupos OH del agua que se encuentra

en la superficie del material; a mayor energía se presenta una banda de absorción producida por la vibración de flexión de grupos OH (1630 cm^{-1}), a 1560 y 1414 cm^{-1} se observan dos bandas de absorción producidas por la vibración de grupos C-H, los cuales están presentes debido a los compuestos orgánicos utilizados como reactivos para la síntesis del material, así como la pequeña banda que se presenta a 1344 cm^{-1} debida a la vibración de los grupos C-O. Finalmente, a números de onda menores a 1000 cm^{-1} se presenta una banda ancha que corresponde a la vibración producida por los enlaces metal-oxígeno (M-O). La muestra tratada a 400°C presenta un espectro en el que la banda de $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ ha disminuido y la banda de 1560 cm^{-1} se presenta como un hombro de ésta última, además, la banda de 1414 ha desaparecido a esta temperatura; todo esto es debido a que a mayor temperatura los compuesto orgánicos se van desorbiendo de la muestra ya que se calcinan como puede ser observado en el termograma de la Figura 24. El espectro obtenido para la muestra tratada a 600°C es similar al obtenido para la muestra tratada a 400°C solo que las intensidades de las bandas han disminuido. Para la muestra tratada a 800°C las bandas producidas por compuestos orgánicos desaparecen y por otro lado, se intensifica la señal correspondiente a los grupos M-O, además de que aparece una nueva señal en la región correspondiente a la vibración de los enlaces M-O a 950 cm^{-1} . En la Tabla 8 se observa cada una de las bandas y su causa correspondiente como se detalló anteriormente.

En la gráfica de la Figura 27 se aprecian las isotermas de adsorción-desorción correspondientes al material calcinado a 200 , 400 , 600 , 800 y 850°C . Podemos observar que cuando la muestra fue tratada a 200°C (a) comienza a adsorber desde bajas presiones relativas, lo cual nos puede dar una idea de que el material es poroso. En esta misma isoterma observamos una histéresis que empieza aproximadamente a $0.41 P/P_0$ y

termina cerca de 0.73 P/Po, la máxima cantidad adsorbida de nitrógeno es de 390 cc/g. El tipo de isoterma para esta muestra es del tipo IV, la cual es característica de adsorbentes porosos. De acuerdo a la forma del lazo de histéresis se trata de un material con poros en forma de ranura. El mismo comportamiento presentan los materiales tratados a 400°C (b) y 600°C (c). Podemos observar que a medida que aumenta la temperatura, el volumen adsorbido es menor ya que el material se está sinterizando y por lo tanto su área específica debe ir disminuyendo. Por lo tanto, las muestras tratadas a 800°C (d) y 850°C (e), presentan una isoterma del tipo III características de materiales con baja interacción adsorbato-adsorbente.

En la Tabla 9 se resumen los datos de temperatura, área específica y tamaño de poro del material. Como es de esperarse, el área específica muestra una tendencia a disminuir conforme aumenta la temperatura de tratamiento, lo cual es coherente si consideramos que cualquier material se sinteriza mejor a mayor temperatura. El tamaño de poro no sigue una tendencia clara debido a que esto es mucho más complicado, ya que depende en gran medida de los defectos que se han creado en el material a las diferentes temperaturas.

TABLA 8

MODOS VIBRACIONALES DE $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$
(valores de número de onda en cm^{-1})

Bandas Temp.	O-H alargamiento	O-H flexión	C-H simétrico	C-H asimétrico	C-O flexión	M-O flexión
200°C	3400	1630	1560	1414	1344	625
400°C	3400	1630	1560	--	1344	625
600°C	3400	1630	1560	--	1344	625
800°C	--	--	--	--	--	940

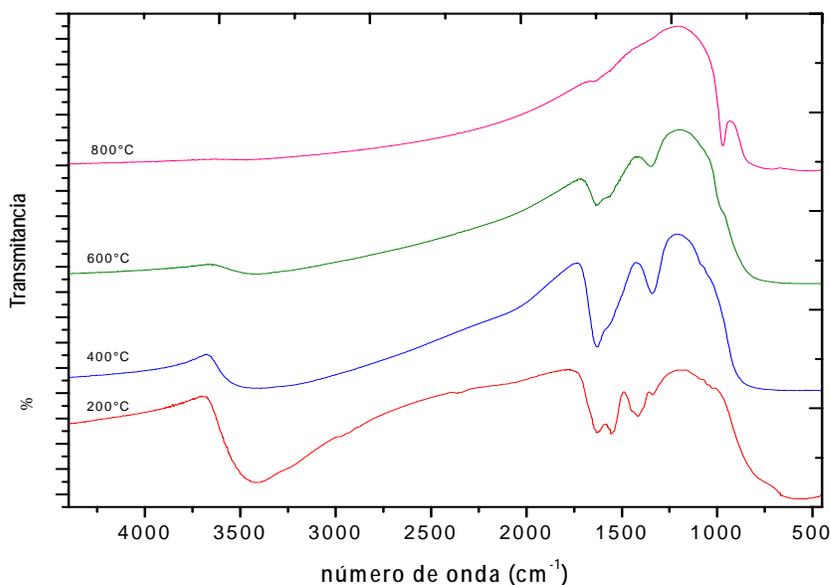


Figura 26. Espectros de FTIR para $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ tratado a diferente temperatura

Por medio de UV-Vis RD se obtuvo el espectro de absorbancia vs. longitud de onda en el intervalo de 200-600 nm. Los espectros obtenidos para cada una de las temperaturas de calcinación se presentan en la Figura 28, en donde el intervalo de longitud de onda es de 250-500 nm. En el espectro correspondiente a la muestra tratada a 400°C podemos notar que el material no absorbe radiación UV a longitudes de onda mayores a 400 nm, a partir de esta longitud de onda se presenta un ascenso abrupto en la absorción que es hasta 330 nm y la absorción permanece constante hasta 200 nm. Este comportamiento corresponde a la transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción.

Las muestras tratadas a 600° y 800° presentan un espectro similar, la diferencia consiste en que la longitud de onda de absorción es ligeramente mayor conforme aumenta la temperatura de calcinación. En la Figura 28 también se pueden observar las líneas rectas trazadas para las muestras calcinadas a 400, 600, 800 y 850°C.

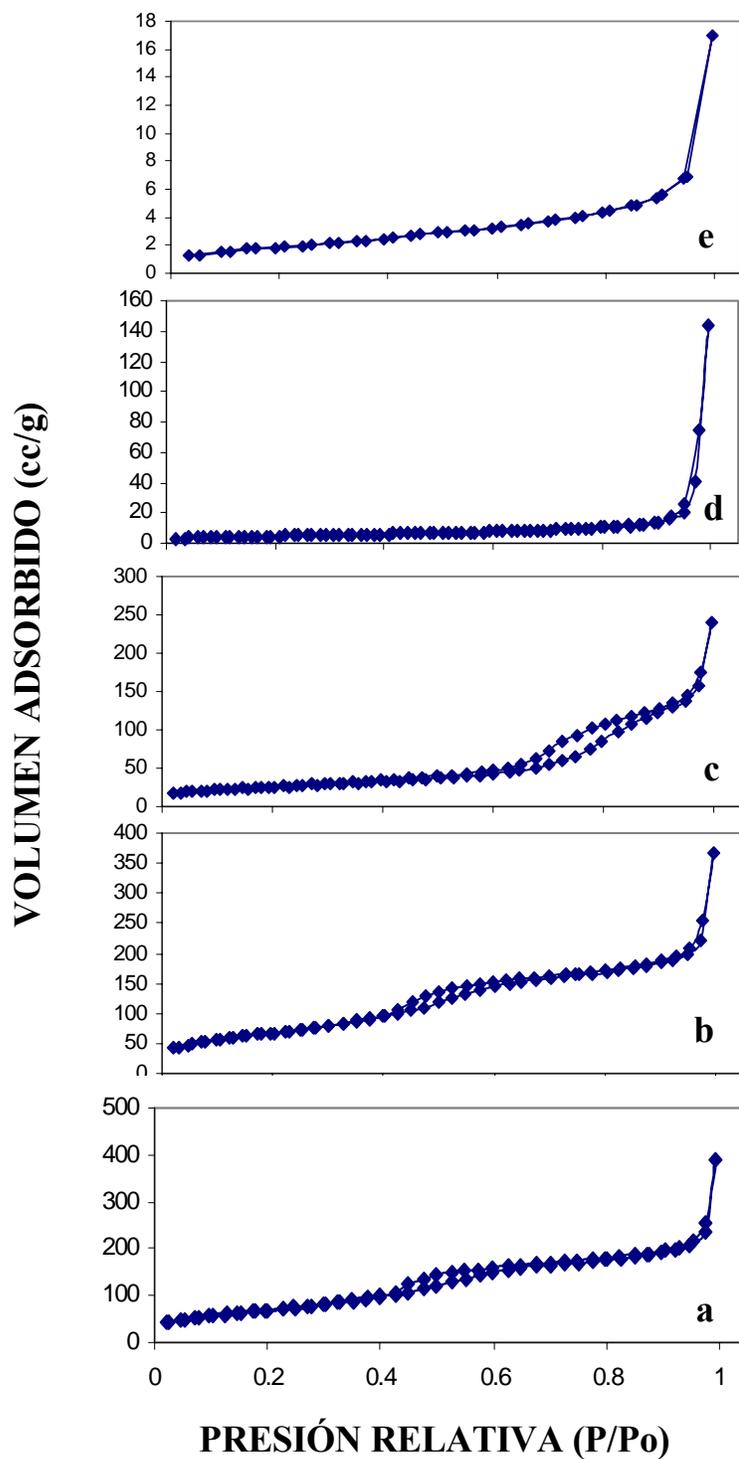


Figura 27. Isothermas de adsorción-desorción para $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ sintetizado por sol-gel y tratado a a)200°C b)400°C, c)600°C, d)800°C y d)850°C.

TABLA 9

ÁREA ESPECÍFICA Y TAMAÑO PROMEDIO DE PORO PARA $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ SINTETIZADO POR SOL-GEL Y TRATADO A DIFERENTES TEMPERATURAS.

Muestra	Temperatura (°C)	Área específica (m^2/g)	Tam. de poro (Å)
$\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$	200	258.1	89.28
	400	253.4	89.51
	600	89.32	76.30
	800	16.25	79.88
	850	13.63	141.3

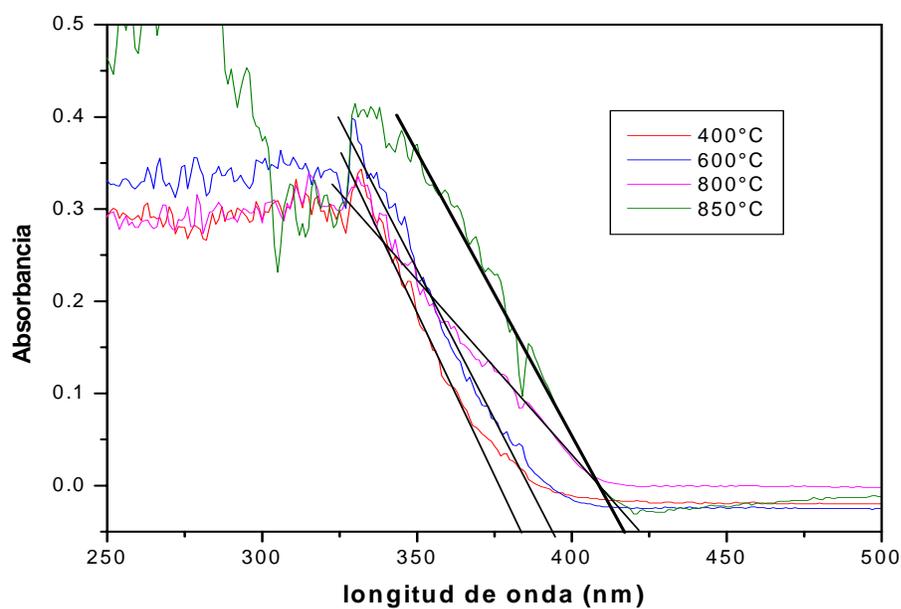


Figura 28. Espectros de UV-Vis obtenidos para $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ tratado a 400, 600, 800 y 850 °C.

La energía de banda prohibida para cada una de las muestras se presenta en la Tabla 10, en donde podemos observar una tendencia a disminuir de la E_g conforme aumenta la temperatura de tratamiento de la muestra. Una vez más, los valores de E_g calculados

para cada muestra están cercanos al valor reportado para el TiO_2 , por lo que no es difícil darle al sistema dicha energía para llevar a cabo la reacción de fotocatalisis.

TABLA 10

VALORES DE E_g CALCULADOS PARA MUESTRAS DE $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ A DIFERENTES TEMPERATURAS.

Muestra	Temperatura (°C)	E_g (eV)
$\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$	400	3.25
	600	3.18
	800	3.02
	850	3.02

3.3.3 Estudio fotocatalítico de $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$

Una vez caracterizadas cada una de las muestras de $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ sintetizadas tanto por estado sólido como por sol-gel, se estudió su actividad fotocatalítica para la reducción del contaminante Cr (VI) según la metodología descrita en el capítulo 2. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

El material obtenido por el método de estado sólido presenta una baja capacidad para reducir el Cr (VI) en las condiciones que se llevó a cabo la reacción fotocatalítica. Esto se observa claramente en la Figura 29, en donde se graficó el comportamiento de la concentración de Cr (VI) conforme aumenta el tiempo de reacción. Cada curva corresponde a una diferente concentración inicial de Cr (VI), los demás parámetros (volumen de solución, cantidad de catalizador, tiempo de reacción, etc.) se mantuvieron constantes. Se debe recordar que los primeros 90 minutos transcurrieron en ausencia de radiación UV, no obstante, después de irradiar el sistema con una lámpara de luz UV la disminución en la concentración del contaminante fue mínima. Dicha disminución se

presenta en la Tabla 10 en la que observamos la tendencia de mayor reducción a menor concentración inicial de contaminante. La causa de dicha tendencia puede deberse a que a menor concentración de Cr (VI), el cual proviene de $K_2Cr_2O_7$, el impedimento estérico es menor, por lo que es más probable que exista interacción entre el catalizador y el contaminante.

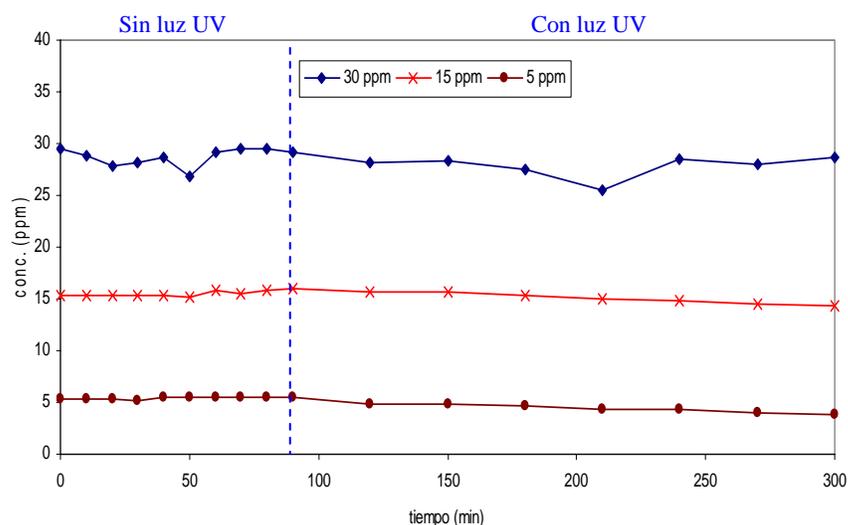


Figura 29. Reducción fotocatalítica de Cr (VI) con $Na_2Ti_5ZrO_{13}$ sintetizado por estado sólido.

También las muestras sintetizadas por sol-gel fueron estudiadas en la reacción de fotorreducción de Cr (VI). En este caso, diferentes porciones de muestras fueron tratadas a 400, 600, 800 y 850°C. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 30, 31, 32 y 33 respectivamente.

En la Figura 30 se presenta la reducción del Cr (VI) con la muestra de $Na_2Ti_5ZrO_{13}$ sintetizada por sol-gel y tratada a 400°C. Se debe recordar que este material no es la forma cristalina de $Na_2Ti_5ZrO_{13}$, sino un material amorfo, tal como se mostró en el

difractograma de la Figura 25. Sin embargo, por cuestiones prácticas en los pies de figura se nombra a cada muestra según el compuesto al cual se trató de formar, es decir $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$.

Se puede observar en la Figura 30 que en los primeros 90 minutos, los cuales transcurren en ausencia de radiación ultravioleta, existe una gran adsorción en el material, ya que la concentración de cromo disminuye notablemente y una vez que se irradia el sistema con luz UV, la concentración sigue disminuyendo, lo cual nos indica que el material adsorbido inicialmente se fotorreduce una vez iniciada la irradiación. La adsorción presentada por este material en ausencia de radiación se debe en gran medida a la gran área superficial que presenta (ver Tabla 9), ya que la síntesis por el método sol-gel se caracteriza precisamente por la obtención de materiales con alta área superficial. Este material obtenido por dicho método fue tratado a una temperatura baja (400°C), y a esta temperatura la sinterización del material es poca por lo que sigue manteniendo un valor de área superficial que a bajas concentraciones de Cr (VI) puede fotorreducir dicho contaminante hasta en un 95%. En general, la fotorreducción fue buena considerando que a partir de un 50% de reducción la reacción se considera exitosa.

En la Figura 31 se graficó la disminución en la concentración de Cr (VI) en función del tiempo de reacción con la muestra sintetizada por sol-gel y tratada a 600°C . Al igual que con la muestra anterior, podemos observar que se presenta adsorción en el catalizador mientras no hay radiación UV, aunque en menor proporción. No obstante, la reducción total sigue siendo buena, tal como se puede ver en la Tabla 10 donde se presentan los porcentajes de reducción para cada una de las muestras de $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$. El material utilizado en la reducción presentado en esta Figura 31 contiene TiO_2 en la forma anatasa, además de material amorfo como se aprecia en el difractograma correspondiente de la

Figura 25. Cabe mencionar que el TiO_2 comercial (Degussa P-25) es una mezcla de aproximadamente 80% anatasa y 20% rutilo y en la fotorreducción del cromo llega a reducir hasta un 89% la concentración de dicho contaminante cuando su concentración inicial es de 20 ppm y se usan 300 mg de catalizador.

En la Figura 32 se presenta la fotorreducción del Cr (VI) usando como catalizador el material obtenido por sol-gel y tratado a 800°C . En este caso se trata de un material que contiene una mezcla de óxidos como se observa en el difractograma correspondiente de la Figura 25. Se puede notar en la figura 32 que este material prácticamente no adsorbe cromo durante los primeros minutos de interacción en ausencia de radiación UV, pero sí existe una buena reducción de Cr (VI) una vez que se irradia el sistema. Recordando que el área superficial del material en estudio se reduce notablemente cuando la temperatura de tratamiento aumenta (ver Tabla 9), es de esperarse que también la adsorción en dicho material se reduzca.

La gráfica de la Figura 33 muestra la reducción en la concentración de Cr (VI) en función del tiempo de reacción, cuando se utilizó como catalizador el $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ sintetizado por sol-gel y tratado a 850°C . Cabe mencionar que a dicha temperatura el material $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ ha cristalizado con pequeñas impurezas no identificadas. En esta gráfica podemos notar que la adsorción del contaminante en el catalizador ha disminuido aún más, esto es debido a que a la temperatura de tratamiento de 850°C el material se ha sinterizado mucho y presenta poca área superficial (ver Tabla 9) para que la adsorción se lleve a cabo. Al irradiar el sistema con luz UV la disminución en la concentración de Cr (VI) es baja. Como en la mayoría de los casos aquí estudiados, a menor concentración inicial de contaminante la reducción total es mayor.

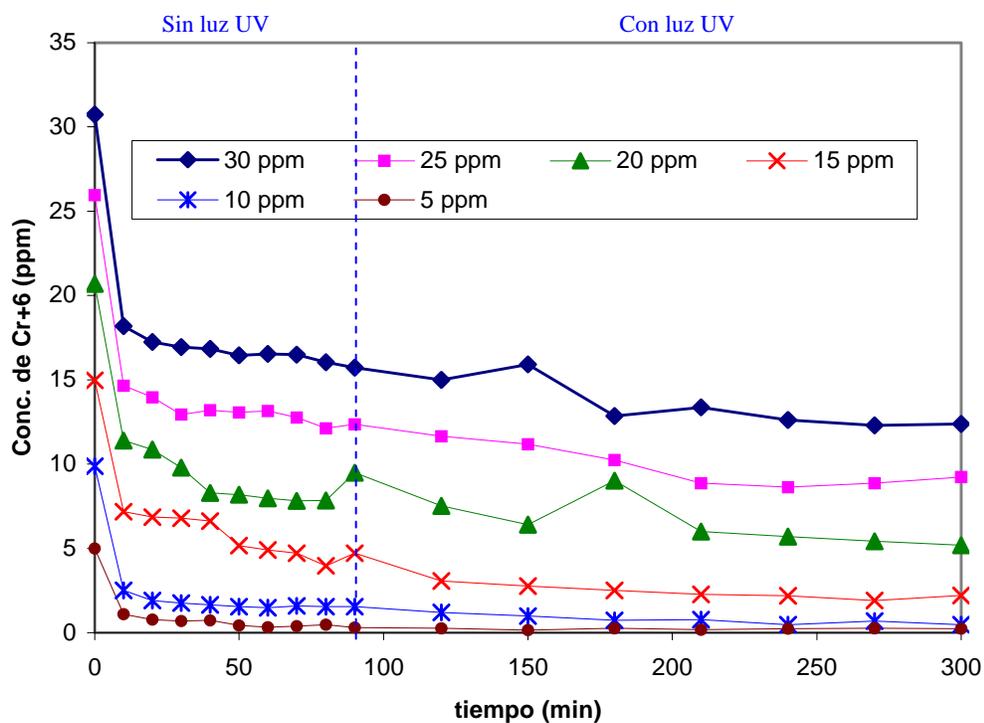


Figura 30. Reducción fotocatalítica de Cr (VI) con $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ sintetizado por sol-gel y tratado a 400°C.

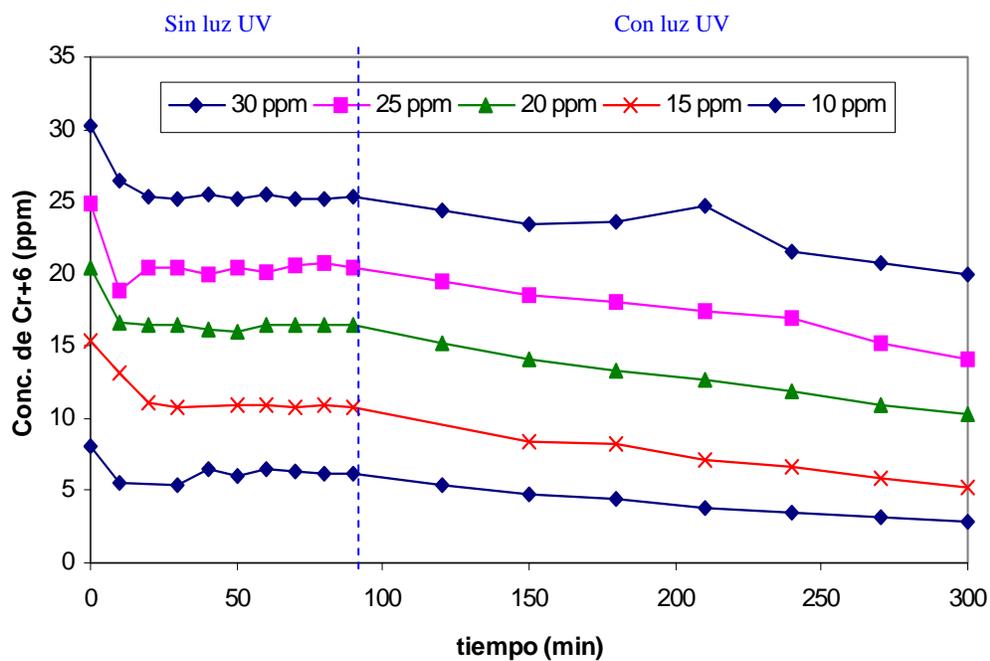


Figura 31. Reducción fotocatalítica de Cr (VI) con $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ sintetizado por sol-gel y tratado a 600°C.

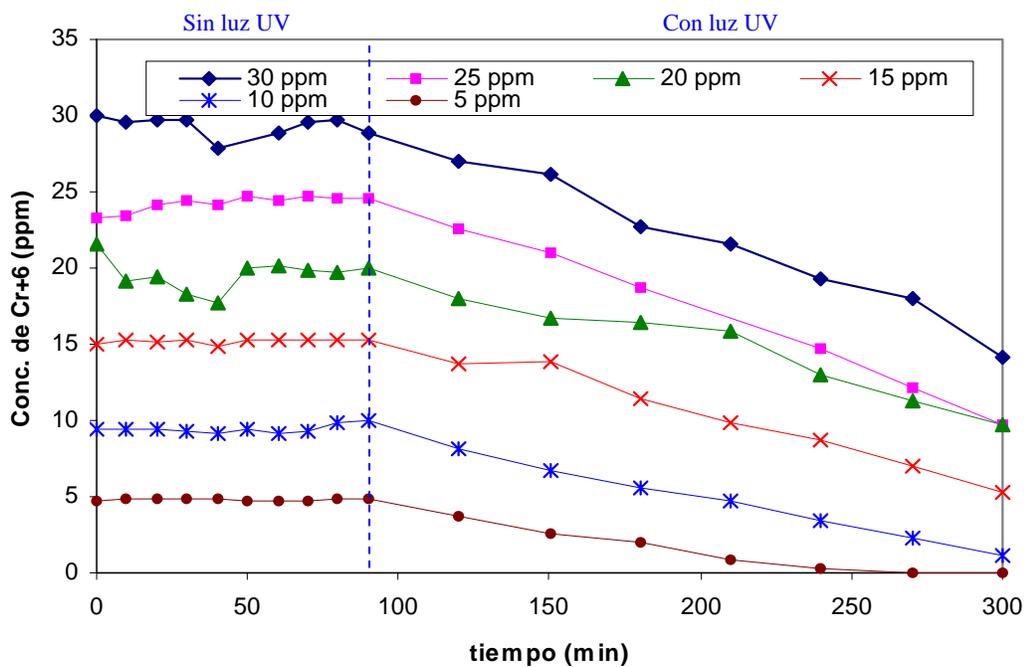


Figura 32. Reducción fotocatalítica de Cr (VI) con $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ sintetizado por sol-gel y tratado a 800°C .

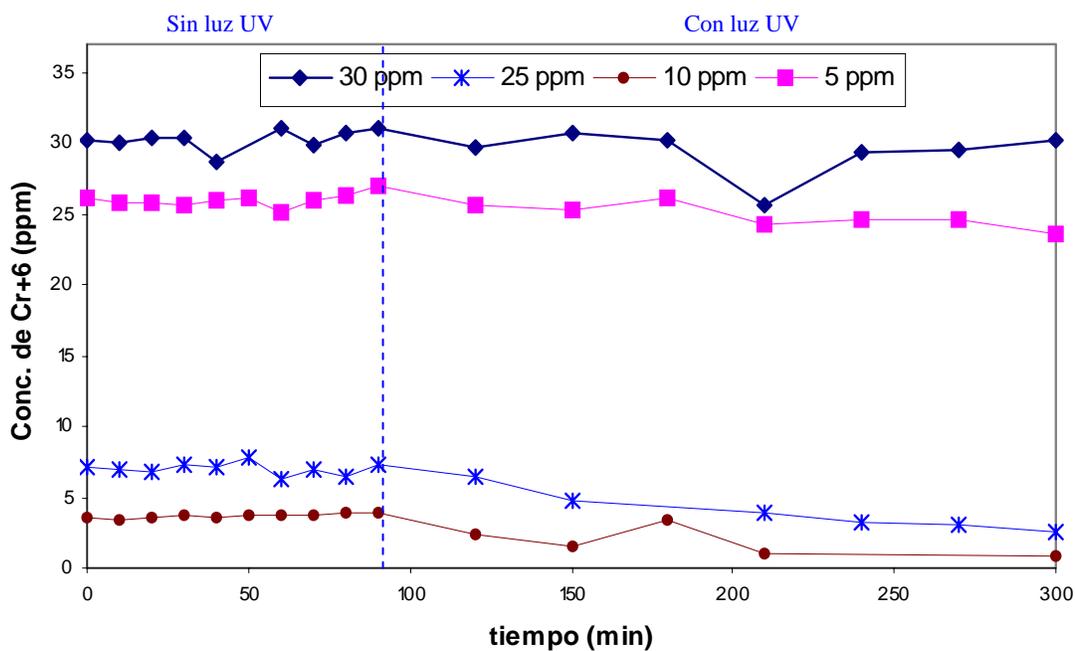


Figura 33. Reducción fotocatalítica de Cr (VI) con $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ sintetizado por sol-gel y tratado a 850°C .

En la Tabla 11 se presenta un resumen de la efectividad de cada muestra de $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ sintetizado tanto por estado sólido como por sol-gel. Como podemos observar, la muestra preparada por estado sólido presenta menor efectividad que las sintetizadas por sol-gel. Cabe recordar que por este método la reacción no fue completa ya que el difractograma correspondiente nos indica que sigue existiendo ZrO_2 en el material obtenido. Respecto a las muestras obtenidas por sol-gel y tratadas a diferentes temperaturas, observamos que a menor temperatura de tratamiento mayor es la efectividad, en parte debido a que desde un principio de la reacción, existe adsorción del contaminante en el catalizador, lo cual ayuda a que haya una mayor interacción cuando el sistema es irradiado con luz ultravioleta. La razón de que exista mayor área superficial a menor temperatura de tratamiento es debida a que el material se sinteriza mucho menos, y por lo tanto, el tamaño de grano es menor, lo cual conlleva a mayor área superficial.

TABLA 11

PORCENTAJES DE REDUCCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE Cr (VI) CON $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ SINTETIZADO POR ESTADO SÓLIDO Y POR SOL-GEL.

Conc. Cr(VI) Método de síntesis	5ppm	10ppm	15ppm	20ppm	25ppm	30ppm
Estado sólido	26.8	--	6.2	--	--	3.0
Sol-gel 400°C	95.3	95.2	85.3	74.9	64.4	59.7
Sol-gel 600°C	--	63.7	65.9	49.6	43.0	34.1
Sol-gel 800°C	99.3	88.1	64.4	55.1	58.3	52.8
Sol-gel 850°C	75.5	64.1	--	--	9.7	0.2

Recordar que el compuesto $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ como tal, se obtiene a una temperatura de 850°C y antes de ésta, se tiene un material amorfo (400°C), posteriormente TiO_2 (600°C) y justo antes de formarse el compuesto deseado (800°C) se obtiene una mezcla de dicho compuesto con TiO_2 en sus dos formas alotrópicas y ZrO_2 monoclinica.

Además del área superficial de cada muestra, influyen otros factores en la efectividad de un compuesto para actuar como fotocatalizador en una reacción, uno de ellos es la estructura cristalina de dicho compuesto. En la actualidad, aunque no se tiene claro en qué forma, sí se ha observado la diferencia entre usar un compuesto con una u otra estructura. Por citar un ejemplo, se ha demostrado que el TiO_2 (catalizador por excelencia) tiene diferente efectividad en ciertas reacciones cuando se usa su forma anatasa que cuando se usa en su forma rutilo.

En este caso, al ir aumentando la temperatura de tratamiento en el material obtenido por sol-gel, y por lo tanto al ir cristalizando el material, la efectividad del mismo en la reacción de reducción de Cr (VI) fue menor, es decir, la estructura de túneles de $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ no favoreció dicha reacción según los resultados obtenidos en este estudio.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en el presente trabajo se puede concluir lo siguiente:

- Se logró sintetizar los compuestos $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ y $\text{K}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ por el método cerámico tradicional
- Por el método de sol-gel se obtuvo el $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$, al intentar la síntesis de $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ por esta vía se obtuvo una mezcla de óxidos $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ y $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$.
- Los materiales obtenidos por el método sol-gel son materiales con propiedades texturales que favorecen su uso como fotocatalizadores para la remoción de contaminantes.
- Los óxidos con estructura cristalina de túneles, $\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$, $\text{K}_{1.8}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_{5.9}\text{O}_{13}$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$, mostraron actividad fotocatalítica para la remoción de Cr (VI) presente en medios acuosos.
- El fotocatalizador más eficiente para la reducción de Cr (VI) a Cr (III) según los porcentajes de reducción obtenidos fue la mezcla de compuestos: TiO_2 , ZrO_2 y $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ obtenida por el método de sol gel y calcinada a 800°C , lo anterior se debe probablemente a la presencia de ZrO_2 en dicho compuesto.

REFERENCIAS

1. Baur E., 1928, Z. Elektrochem., 34, 595
2. Colón G., Hidalgo M.C., Munuera G., Ferino I., Cutrufello M.G., Navío J.A., Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO₂ photocatalyst, Applied Catalysis B: Environmental 63: 45-59 (2006).
3. Priya M.H., Madras G., Kinetics of photocatalytic degradation of phenols with multiple substituent groups, J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 179: 256-262 (2006).
4. Stafford U., Gray K.A., Kamat P.V., Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol: The Effects of Varying TiO₂ Concentration and Light Wavelength, J. of Catalysis 167: 25-32 (1997).
5. Stafford U., Gray K.A., Kamat P.V., Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A mechanistically-based model, Res. Chem. Intermed. 23: 355-388 (1997).
6. Abramovic Biljana F., Anderluh Vesna B., Topalov Andelka S., Gaál Ferenc F., Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of 3-amino-2-chloropyridine, Applied Catalysis B: Environmental 48: 213-221 (2004).
7. Augugliaro V., Bianco Prevot A., Cáceres Vázquez J., García-López E., Irico A., Loddo V., Malato Rodríguez S., Marci G., Palmesano L., Pramauro E., Adv. Environ. Res. 8 (2004) 329.
8. Gelover S., Leal T., Bandala E.R., Román A., Jimene A., Estrada C., Catalytic photodegradation of alkyl surfactants, Water Sci. Technol. 42: 101-106 (2000).

9. Zhang T., Oyama T., Horikoshi S., Zhao J., Serpone N., Hidaka H., Photocatalytic decomposition of the sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant in aqueous titania suspensions exposed to highly concentrated solar radiation and effects of additives, *Applied Catalysis B: Environmental* 42: 13-24 (2003).
10. Dionysiou D.D., Khodadoust A.P., Kern A.M., Suidan M.T., Baudin I., Laine J.M., Continuous-mode photocatalytic degradation of chlorinated phenols and pesticides in water using a bench-scale TiO₂ rotating disk reactor, *Applied Catalysis B: Environmental* 24: 139-155 (2000).
11. Konstantinou I.K., Albanis T.A., Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways, *Applied Catalysis B: Environmental* 42: 319-335 (2003).
12. Habib M.H., Tangestaninejad S., Yadollahi B., Photocatalytic mineralisation of mercaptans as environmental pollutants in aquatic system using TiO₂ suspension, *Applied Catalysis B: Environmental* 33: 57-63 (2001).
13. Konstantinou I.K., Albanis T.A., TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review, *Applied Catalysis B: Environmental* 49: 1-14 (2004).
14. Kusvuran E., Gulnaz C., Irmak S., Atanur O.M., Yavuz H.I., Erbatir O., Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution, *J. Hazard. Mater. B* 109: 85-93 (2004).
15. Aguedach A., Brosillon S., Morvan J., Lhadi E.K., Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly

deposited titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 57: 55-62 (2005).

16. Ziolli R.L., Jardim W.F., Photochemical transformations of water-soluble fraction (WSF) of crude oil in marine waters: A comparison between photolysis and accelerated degradation with TiO₂ using GC-MS and UVF, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 155: 243-252 (2003).
17. Lee R.F., Photo-oxidation and Photo-toxicity of Crude and Refined Oils, *Spill Sci. Technol. Bull.* 8: 157-162 (2003).
18. Bhakta D., Shukla S.S., Chandrasekharaiah M.S., J. Margrave, A novel photocatalytic method for detoxification of cyanide wastes, *Environ. Sci. Technol.* 26: 625-626 (1992).
19. Peral J., Munaz J., Domenech X., Photosensitized CN⁻ oxidation over TiO₂, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 55: 251-257 (1990).
20. Frank S. V., Bard A. J., 1977, *J. Phys. Chem.*, 81, 1484.
21. Hori Y., Suzuki S., Rate of Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of NO₂⁻ in Cloud Water Droplets. Estimated for Hypothetical Environmental Conditions, *Chemistry. Letters* 16: 1397-1400 (1987).
22. Tanaka K., Harada K., Murata S., Photocatalytic deposition of metal ions on to TiO₂/O₂ powder, *Solar Energy* 36: 159-161 (1986).
23. Yoneyama H., Haga S., Yamanaka S., Photocatalytic activities of microcrystalline TiO₂ incorporated in sheet silicates of clay, *J. Phys. Chem.* 93: 4833-4837 (1989).
24. Herrmann J.M., Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912-2003), Former Head of

- Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill), Topics in Catalysis 34: 49-65 (2005).
25. Chatterjee D., Dasgupta S., Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, J. of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 6: 186-205 (2005).
 26. Ni M., Leung M.K.H., Leung D.Y.C., Sumathy K., A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, Renewable and Sustainable Energy Reviews 11: 401-425 (2007).
 27. Mrowetz M., Balcerski W., Colussi A. J., Hoffmann M. R., Oxidative Power of Nitrogen-Doped TiO₂ Photocatalysts under Visible Illumination, J. Phys. Chem. B 108: 17269-17273 (2004).
 28. Morikawa T., Asahi R., Ohwaki T., Aoki K., Suzuki K., Taga Y., R & D Review of Toyota, CRDL 40 (2005) 3.
 29. Watanabe T., Takirawa T., Honda K., Photocatalysis through excitation of adsorbates. 1. Highly efficient N-Deethylation of Rhodamine B Adsorbed to CdS. Journal of Physical Chemistry, 81 (1977) 1845.
 30. Watanabe T., Takirawa T., Honda K., Photocatalysis through excitation of adsorbates. 2. A comparative study of Rhodamine B and Methylene Blue on cadmium sulphide. Journal of Physical Chemistry, 82 (1978) 1391.
 31. Xie Y., Yuan Ch., Photocatalytic and photoelectrochemical performance of crystallized titanium dioxide sol with neodymium ion modification, J. Chem. Technol. Biotechnol. 80: 954-963 (2005).
 32. Macedoa L.C., Zaia D.A.M., Mooreb G.J., de Santana H., Degradation of leather dye on TiO₂: A study of applied experimental parameters on

- photoelectrocatalysis, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 185: 86-93 (2007).
33. Golden J.H., Olds A., Hannan W., Chemistry and treatment of III-V semiconductor wastewater, *Solid State Technol.* 44: 79-82 (2001).
34. Mills A., Morris S., *J. Photobiol.*, 1993, 71, 285.
35. Hidaka H., Zhao J., Kitamura K., Nohara K., Serpone N., Pelizzetti E., Photodegradation of surfactants IX: The photocatalysed oxidation of polyoxyethylene alkyl ether homologues at TiO₂-water interfaces, *J. Photochem. Photobiol.* 64: 103-113 (1992).
36. Tenakone K., Ketipearachgi U.S., Photocatalytic method for removal of mercury from contaminated water, *Applied Catalysis B: Environmental* 5: 343-349 (1995).
37. Tenakone K., Kottegoda I.R.M., Photocatalytic mineralization of paraquat dissolved in water by TiO₂ supported on polythene and polypropylene films, *J. Photochem. Photobiol.* 93: 79-81 (1996).
38. Malati M. A., *Chemie in Labor und Biotechnologie* 2001, 11, 414-421.
39. Litter M. I., Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems, *Applied Catalysis B: Environmental* 23: 89-114 (1999).
40. Wang X., Pehkonen S.O., Ray A. K., Department of Chemical & Environmental Engineering, National University of Singapore, 261, pp. 1-11.
41. Marques P.A.S.S, Mendes J.F., Rosa M.F., Collares Pereira M., Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial-ITE-DER. 1995, 1-9.
42. Navío J. A., Colón G., Trillas M., Peral J., Doménech X., Testa J. J., Padrón J. R., Rodríguez D., Litter M. I., Heterogeneous photocatalytic reactions of nitrite

- oxidation and Cr(VI) reduction on iron-doped titania prepared by the wet impregnation method, *Applied Catalysis B: Environmental* 16: 187-196 (1998).
43. Navío J. A., Testa J. J., Djedjeian P., Padrón J.R., Rodríguez D., Litter M. I., Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method.: Part II: Photocatalytic properties, *Applied Catalysis A: General* 178: 191-203 (1999).
44. Meichtrya J. M., Brusab M., Mailhotc G., Grelab M. A., Litter M. I., Heterogeneous photocatalysis of Cr(VI) in the presence of citric acid over TiO₂ particles: Relevance of Cr(V)-citrate complexes, *Applied Catalysis B: Environmental* 71: 101-107 (2007).
45. Doménech Xavier, Photocatalytic Degradation of Contaminants, *Trends in Photochemistry & Photobiology*, 1 (1990) 265.
46. Prairie M.R., Stange B.M., 1993, *AIChE SYMPOSIUM SERIES*, Atlanta, No. 295, Vol. 89, 460-465.
47. Liu S.X., Chen X.Y., Chen X., A TiO₂/AC composite photocatalyst with high activity and easy separation prepared by a hydrothermal method, *J. of Hazardous Materials* 143: 257-263 (2007).
48. Kanthasamy R., Larsen S.C., Visible light photoreduction of Cr(VI) in aqueous solution using iron-containing zeolite tubes, *Microporous and Mesoporous Materials* 100: 340-349 (2007).
49. Xiea B., Zhanga H., Caia P., Qiub R., Xiong Y., Simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of phenol over monoclinic BiVO₄ under visible light irradiation, *Chemosphere* 63: 956-963 (2006).

50. Inoue Y., Ogura S. Kohno M., Sato K., Photocatalytic properties of $M_2Ti_6O_{13}$ (M=Na, K, Rb, Cs) with rectangular tunnel and layer structures: Behavior of a surface radical produced by UV irradiation and photocatalytic activity for water decomposition, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1: 179-183 (1999).
51. Inoue Y., Kubokawa T., Sato K., Photocatalytic activity of alkali-metal titanates combined with Ru in the decomposition of water, *J. Phys. Chem.* 95: 4059-4063 (1991).
52. A. Hernández, Leticia M. Torres-Martinez, T. López, Preparation of ternary compound $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ by the sol-gel process, *Materials Letters* 45: 340-344 (2000).
53. Hernández A., Torres-Martinez Leticia M., Lopez T., Synthesis of $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ sol-gel at basic conditions, *Materials Letters* 54: 62-69 (2002).
54. Hernández A., Torres-Martinez Leticia M., Sánchez-Mora E., Lopez T., Tzompantzi F., Photocatalytic properties of $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ sol-gel, *Journal of Materials Chemistry* 12: 2820-2824 (2002).
55. Garza-Tovar L. L., Torres-Martínez Leticia M., Ramos-Garza J.S., Castillo-Torres L.G., Photocatalytic Behavior of $Na_2ZrTi_5O_{13}$ Sol-Gel, *Materials Science Forum* 486-487: 57-60 (2005).
56. Hervieu M., Germain P., Desgardin G., Raveau B., Non-stoichiometric titanates $A_{2-2x}Ba_{3x}Ti_{6-x}O_{13}$ with a tunnel structure, *Mat. Res. Bull.* 14: 267-272 (1979).
57. Pappa S., Kososi L., Meynen V., Cool P., Vansant E.F., Dekany I., The influence of temperature on the structural behaviour of sodium tri- and hexa-titanates and their protonated forms, *J. of Solid State Chemistry* 178: 1614-1619 (2005).

58. Morales-Anzures F., Síntesis y Caracterización del ZrO_2 y el sistema ZrO_2-CuO ;
Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León (1998).
59. Ballat C. P., Fanelli A. J.; Sol-Gel Route for Material Synthesis, in Rao C. N. R.
Chemistry of Advanced Materials; Blacwell Scientific Publications, (1993).

APÉNDICE

Los estudios de la actividad fotocatalítica se determinaron mediante la fotorreducción de Cr(VI). La determinación de la concentración de cromo hexavalente consiste en la reacción del cromo con la 1,5-difenilcarbazida en medio ácido para formar un complejo, el cual presenta un pico de absorción característico a 540nm. Por lo tanto, fue necesario llevar a cabo una curva de calibración para determinar la concentración de Cr(VI).

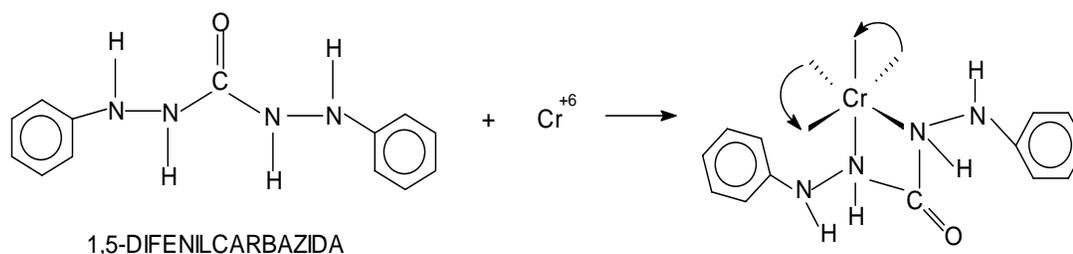


Figura 34. Reacción de la 1,5-difenilcarbazida con el Cr(VI)
(las flechas indican la molécula de la 1,5-Difenilcarbazida)

Para la realización de la curva de calibración se prepararon las siguientes soluciones:

1. Solución madre de $K_2Cr_2O_7$ de 1000ppm. Preparada a partir de $K_2Cr_2O_7$ (CTR).
2. Solución patrón de $K_2Cr_2O_7$ de 100ppm. Preparada a partir de la solución madre.
3. Solución de H_3PO_4 al 35%. Preparada a partir de H_3PO_4 al (CTR 85%).
4. Solución de H_2SO_4 al 50%. Preparada a partir de H_2SO_4 (CTR 98%).
5. Solución de 1,5-difenilcarbazida en acetona. Preparada en una relación de 0.125g en 25 ml, a partir de 1,5-difenilcarbazida (Spectrum grado reactivo) y acetona (CTR grado reactivo).

6. Soluciones estándar de 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3 y 4 ppm de $K_2Cr_2O_7$.
Preparadas a partir de la solución patrón.

Las soluciones estándar mencionadas en el punto 6 se obtuvieron a partir de la solución patrón. Se tomaron de 0-2 ml según la concentración deseada y se transfirieron a un matraz aforado de 50 ml, a cada uno se le añadieron 2 ml de la solución de ácido sulfúrico al 50% y 0.2 ml de ácido fosfórico al 35%. Finalmente, se añadieron 2 ml de la solución de 1,5-difenilcarbazida y se aforó con agua destilada. Cabe mencionar que la 1,5-difenilcarbazida se añadió a cada muestra antes de la lectura de la absorbancia debido a que el complejo formado no es muy estable y se descompone al paso del tiempo. Una vez preparadas las soluciones estándar se leyó la absorbancia de cada una a una longitud de onda de 540nm.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Lucía Guadalupe Castillo Torres

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Cerámica

Tesis: SÍNTESIS DE MATERIALES CERÁMICOS ISOESTRUCTURALES AL $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS

Campo de estudio: Ciencias Exactas

Biografía

Datos Personales: Nacida en Doctor Arroyo. N.L. México, el 12 de diciembre de 1977. Hija de Juan Castillo Torres y Andrea Torres Delgado. Casada desde 1999 con Azael Martínez de la Cruz con quien procreó tres hijas: Paulina, Marcela y Ximena.

Educación:

Egresada de la Universidad Autónoma de Nuevo León en 1999 con el Grado de Licenciado en Química Industrial. Tesis realizada: Comportamiento de Algunos Tungstatos de Potasio ante la Inserción Electroquímica de Litio.

Experiencia Profesional:

Autora de 2 artículos científicos.

Encargada del área de Fluorescencia de rayos X en la empresa Esmaltes y Colorantes Cerámicos S.A. de C. V. desde marzo de 2006 a la fecha.

Analista en Laboratorio Central de Cementos Mexicanos, S.A. de C.V. de febrero de 1999 a julio de 2000.

Auxiliar del Laboratorio de Fisicoquímica de la Fac. de Ciencias Químicas de la UANL de 1995-1997.