

# Síntesis vía microemulsión inversa de las perovskitas $MFeO_3$ ( $M = Pr, Nd$ y $Sm$ ) y evaluación de sus actividad fotocatalítica

D. Morales<sup>a</sup> y T. Hernández<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Laboratorio de Materiales I, CELAES, Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Ciudad Universitaria, Av. Pedro de Alba S/N, C. P. 66450, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

\*E-mail: tomas.hernandezgr@uanl.edu.mx

Recibido 16 de noviembre de 2012, Aceptado 14 de diciembre de 2012

## Resumen

Una de las preocupaciones sociales más importantes de la investigación científica es la del medio ambiente, que a su vez se traduce en la búsqueda y desarrollo de tecnologías para la generación de tratamiento ya sea de agua y suelos contaminados, por ejemplo. Entre éstos tratamientos existen los procesos avanzados de oxidación (PAO's), dentro de estos, la catálisis heterogénea permite utilizar los óxidos de estructura tipo perovskita, que han demostrado su eficiencia como catalizadores. En esta investigación se realizó la síntesis de las perovskitas  $MFeO_3$  ( $M = Pr, Nd$  y  $Sm$ ) por el método de microemulsión inversa y se evaluó su actividad fotocatalítica. La caracterización de las muestras se realizó por difracción de rayos X (DRX). La morfología y tamaño de partículas de cada uno de los óxidos mixtos obtenidos se determinó por microscopía electrónica de barrido (SEM), y su actividad fotocatalítica se evaluó sobre la degradación del colorante azul de metileno.

**Palabras clave:** Microemulsión, Perovskita, Tierras raras, Fotocatálisis, Azul de Metileno.

## 1. Introducción

Los óxidos con estructura tipo perovskita, con fórmula  $ABO_3$ , tienen un intervalo amplio de aplicaciones que van desde: cátodo en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC's) [1], compuestos con propiedades piezoeléctricas [2] y como catalizador en procesos de fotocatálisis heterogénea [3]. Haciendo enfoque en las propiedades fotocatalíticas Xinshu Niu y colaboradores [4] estudiaron óxidos tipo  $REFeO_3$  ( $RE = Sm, Eu, Gd$ ) encontrando que la proporción degradada de determinado colorante variaba con respecto al radio iónico del catión A,  $Sm < Eu < Gd$ , las ferritas como  $ReFeO_3$ , han atraído la atención debido a su estructura única e interesante, estas cristalizan en una distorsión ortorrómbica en su estructura y la unidad cristalográfica contiene cuatro iones hierro equivalentes, en los cuales sus espines magnéticos se alinean en forma antiparalela debido al acoplamiento antiferromagnético entre dos iones  $Fe^{3+}$  los cuales están separados por un ion  $O^{2-}$ .

En estudios previos se ha estudiado la degradación fotocatalítica del azul de metileno ya sea mediante perovskitas o diferentes óxidos [5-9]. La síntesis de nanopartículas inorgánicas con estructura tipo perovskita se ha llevado a cabo de distintos métodos según la literatura [10-16] entre estos existe un gran interés por el método de las micelas, el cual se realiza normalmente en microemulsiones de agua en aceite, que consisten en pequeños agregados a nivel microscópico. El

núcleo del agua de estos agregados se encuentra rodeado por las moléculas de surfactante que tienen la parte apolar de sus moléculas a la fase oleosa. En la fase acuosa de estos agregados, los electrolitos pueden ser solubilizados, por ejemplo, sales de metales. Estas sales de metales luego se transformarán en precipitados inorgánicos por el uso de un agente precipitante.

En el presente trabajo se sintetizó la familia de perovskitas  $MFeO_3$ ,  $M = Pr, Nd, Sm$  vía microemulsión inversa y se evaluó su actividad fotocatalítica.

## 2. Parte experimental

### 2.1 Preparación de las perovskitas $MFeO_3$ ( $M = Pr, Nd$ y $Sm$ )

Primeramente se prepararon dos soluciones A y B, la solución A consistió de la cantidad estequiométrica de la sal de la tierra rara  $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  o  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  todos marca Alfa Aesar con una pureza del 99.9%, estos nitratos se mezclaron con 10 mL de Triton X-100, 12.5 mL de ciclohexano y 27.5 mL de 1-butanol. La solución B consistió de la sal de hierro,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  la cual se mezcló con 10 mL de Triton X-100, 12.5 mL de ciclohexano y 27.5 mL de 1-butanol, estas soluciones se realizaron bajo agitación, posteriormente se mezclaron A y B bajo agitación constante durante 1.5 horas y se dejó añejar durante 24 horas. Finalizado este tiempo se agregaron de 3 a 4 mL de amoníaco 8N con

agitación constante, hasta que se observó el cambio de coloración de la emulsión. Se centrifugó el precipitado obtenido y se calentó la solución hasta obtener aproximadamente 30 mL y observar la formación de un gel oscuro, después el gel se transfirió a un crisol de alúmina y se colocó en un horno para aplicarle un calentamiento de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 7 horas la rampa de calentamiento tuvo a una velocidad de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## 2.2 Instrumentación.

Se realizaron las mediciones de DRX en polvos para cada una de las muestras, en el caso de esta investigación el difractómetro que se utilizó fue el modelo Siemens D-5000 Goniometro -2 y los patrones de difracción se obtuvieron del banco de datos Powder Diffraction File (JCPDS), y fueron los siguientes números de ficha:  $\text{PrFeO}_3$ : 78-2424,  $\text{NdFeO}_3$ : 82-2421 y  $\text{SmFeO}_3$ : 74-1474. Para la caracterización se utilizará la espectroscopia de infrarrojo después de la calcinación de la muestra, esto para comprobar que no hay materia orgánica al finalizar el tratamiento térmico, Los análisis se realizaron en un Espectrofotómetro FT-IR Perkin-Elmer, modelo Spectrum One Scan.

Para determinar el tamaño de partícula y la morfología de estas, se realizó un análisis por medio del Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-67014 Field Emission Electron Microscope del Laboratorio de Caracterización Microestructural de Materiales Avanzados del Centro de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas el polvo se colocó sobre una placa de aluminio soportada por grafito.

## 2.3 Actividad Fotocatalítica

Para la realización tanto de las pruebas fotocatalíticas como para la curva de calibración se realizó un barrido de 190 nm hasta 1100 nm y se determinó la absorbancia a una longitud de onda de 665 nm para todas las muestras utilizadas. La curva de calibración para el azul de metileno realizada con concentraciones de azul de metileno de 2 a 20 ppm fue la misma que se utilizó tanto para las pruebas fotocatalíticas como para la determinación de la influencia del peróxido de hidrógeno y la fotólisis, en el porcentaje final de degradación.

Para poder determinar el porcentaje de degradación neto de cada perovskita se realizaron por separado dos pruebas:

- Influencia del Peróxido de hidrógeno
- Reacción de fotólisis

## 3. Resultados y discusión

En las figuras 1, 2 y 3 se pueden observar los difractogramas correspondientes a las perovskitas  $\text{PrFeO}_3$ ,  $\text{NdFeO}_3$  y  $\text{SmFeO}_3$  los patrones de comparación fueron obtenidos de la base de datos Powder Diffraction File (JCPDS). Como se puede observar, aún no se obtiene una sola fase de la perovskita deseada ya que quedan fases de óxido de Praseodimio, Neodimio y Samario presentes en la solución sólida. Este tipo de de óxidos están presentes en todas las perovskitas debido a que el método de síntesis implica la presencia de óxidos de cada metal en el proceso de calentamiento y a la muestra no se le dio un calentamiento con temperaturas elevadas debido a que podría ocurrir una sinterización de las partículas, formando aglomerados y modificando la distribución promedio del tamaño de partícula.

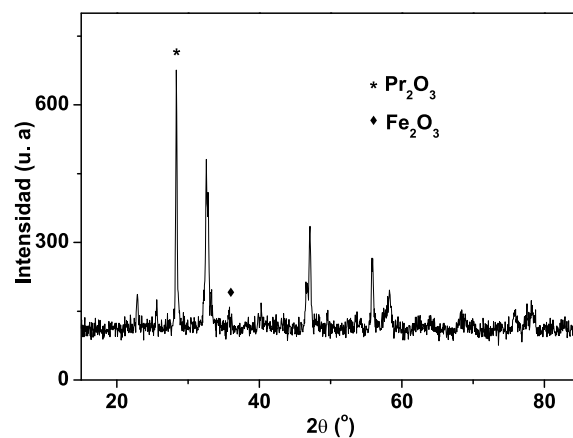


Figura 1. Difractograma del producto  $\text{PrFeO}_3$ .

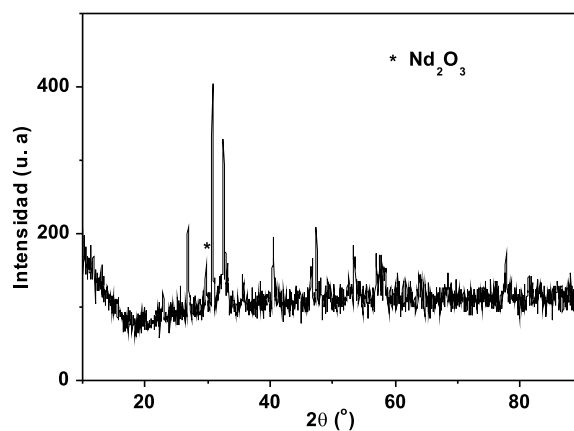


Figura 2. Difractograma del producto  $\text{NdFeO}_3$ .

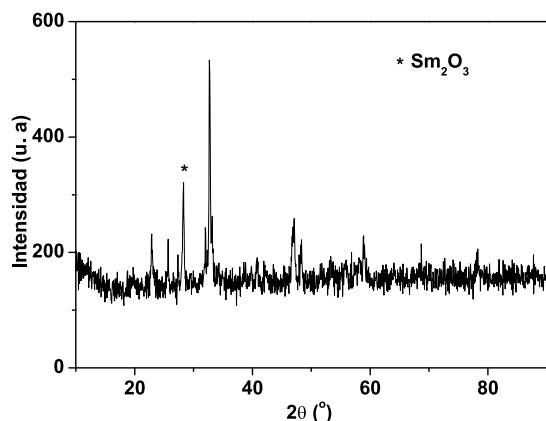


Figura 3. Difractograma del producto  $SmFeO_3$

En las figuras 4 y 5 se muestran los análisis de infrarrojo de la solución antes de ser sometida al tratamiento térmico como de las muestras ya calcinadas.

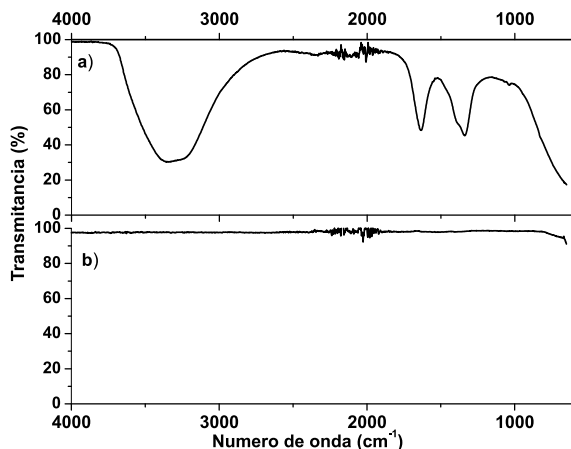


Figura 4. Espectro Infrarrojo del producto antes a) y después b) del tratamiento térmico para  $PrFeO_3$ .

En la figura 4 se observan los espectros de infrarrojo de la perovskita  $PrFeO_3$  antes (superior) y después (inferior) del tratamiento térmico, la muestra no presenta señales de materia orgánica que esté presente después del calentamiento. En el espectro de infrarrojo correspondiente a los precursores antes del calentamiento se observan 4 bandas de absorción en  $3300, 1620, 1310$  y  $650\text{ cm}^{-1}$ .

Las bandas de absorción a  $3300$  y  $1310\text{ cm}^{-1}$  están atribuidas a la presencia de grupos  $-OH$ , primarios presentes en el 1-butanol, la banda de absorción a  $1620\text{ cm}^{-1}$  es debido a la presencia del anillo aromático del Triton X-100, y la banda en  $650\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a la vibración de enlaces  $Fe-O$  en las estructuras de los precursores.

En la figura 5 se presentan los espectros de todos los productos obtenidos después del tratamiento térmico, éstos no presentan bandas de absorción

representativas, eso prueba que no se tiene materia orgánica presente.

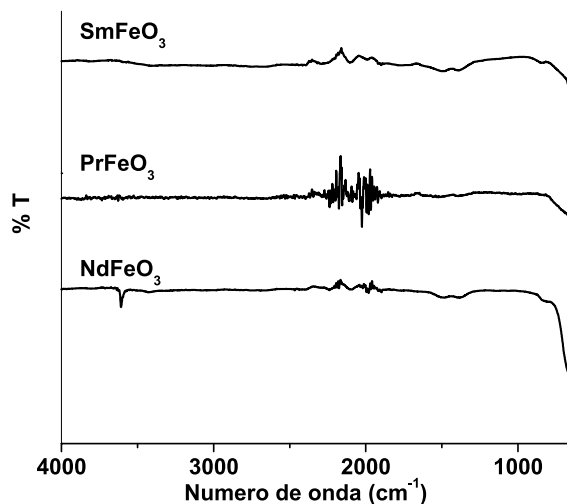


Figura 5. Espectros infrarrojo de los productos obtenidos después del tratamiento térmico.

Cada espectro presenta una banda ancha de absorción aproximadamente a  $650\text{ cm}^{-1}$  esta es, en concordancia con la literatura, la banda de estiramiento del enlace  $Fe-O$  de las perovskitas con Hierro en su estructura [17]. En todos los espectros de infrarrojo realizados se observa cierta interferencia de  $1700$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$  la cual es ocasionada por el equipo.

Las figura 6 muestra las curvas del análisis termogravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD) para  $PrFeO_3$  esta figura muestra los eventos de pérdida de peso y los eventos térmicos que ocurren en el transcurso del tratamiento térmico aplicado.

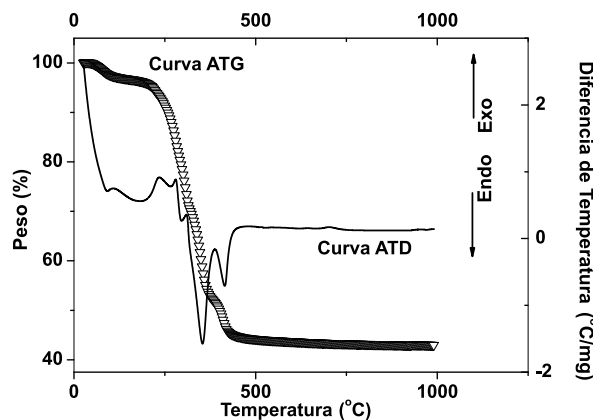


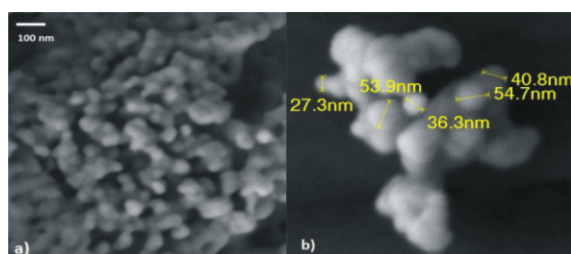
Figura 6. Curvas de ATG-ATD obtenidas del producto  $PrFeO_3$  sin calcinar.

Para el gel fresco de la muestra  $PrFeO_3$  los eventos de pérdida de peso ocurren a  $280, 305, 350$

y 420 °C aproximadamente, permaneciendo el peso constante a partir de los 500°C. Estas pérdidas de peso que corresponden aproximadamente el 60 % del peso total de la muestra, se deben a dos factores, principalmente, el desprendimiento de agua (280 - 305 °C) tanto de coordinación como la utilizada en la microemulsión y a la evaporación de los solventes utilizados en la microemulsión (ciclohexano, punto de ebullición de 80 °C y n-butanol, punto de ebullición de 117.7 °C) Los picos restantes (350 - 420 °C) se atribuyen a la descomposición de materia orgánica como el surfactante Triton X-100 y la liberación de  $CO_2$  de la muestra sin calcinar.

A continuación se muestran las micrografías obtenidas de la perovskita  $PrFeO_3$ , se presentan éstas ya que fue la que presentó un mayor porcentaje de degradación.

En la figura 7 se puede observar que las partículas presentan porosidad. Las micrografías en a) muestran que las partículas de la perovskita  $PrFeO_3$  tiene una morfología semiesférica y se encuentran a distancias muy cortas lo que indica una sinterización ocurrida durante el calentamiento y una distribución del tamaño de partícula aleatorio, esto como consecuencia del sinterizado. En la figura 7 b) se confirma la morfología semiesférica de la muestra con tamaños de partícula que van desde los 27-55 nm, las partículas presentan, al igual que la figura anterior una sinterización debido a la alta temperatura esto se puede comprobar por la unión de las partículas esféricas y la formación de aglomerados de partículas. Las características morfológicas de las otras perovskitas fueron muy similares a la de praseodimio.



**Figura 7.** a) y b) Micrografías SEM del producto calcinado de la síntesis del  $PrFeO_3$

Ahora bien, para poder determinar el porcentaje de degradación neto del colorante por parte de cada perovskita se realizaron por separado dos pruebas:

- Influencia del Peróxido de hidrógeno
- Reacción de fotólisis

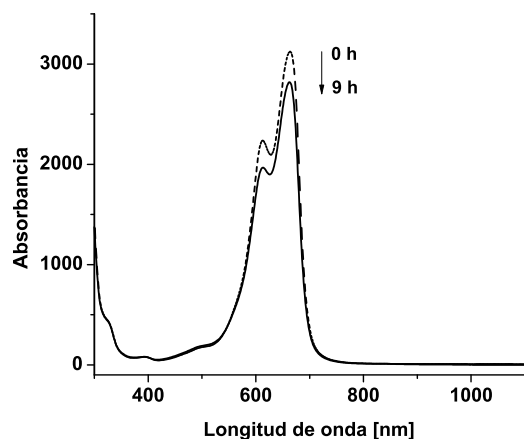
En las figuras 8 y 9 se observan los barridos de absorbancia para ambos experimentos, esto para determinar la absorbancia máxima y de ahí, por

medio de la curva de calibración, obtener la concentración de azul de metileno al final de cada experimento, los cuales fueron de 9 horas, mismo tiempo que se utilizó para la determinación de las propiedades fotocatalíticas de las perovskitas  $MFeO_3$  ( $M = Pr, Nd$  y  $Sm$ ).

En relación a las gráficas se obtiene un porcentaje de degradación del 10.13 % para el blanco de peróxido de hidrógeno (figura 8) este valor es menor que en investigaciones anteriores, tal es el caso de I. B. Bautista en el 2010 [16], Bautista reporta un valor cercano al 14 % y el reportado en el 2012 por Shivakumara con un 17 %, este último irradiando con ultrasonido la muestra [9].

Como se puede observar en la figura 9 el porcentaje de degradación que aporta la reacción de fotólisis es por debajo del 1 %, por lo que se puede despreciar esta reacción. El objetivo de realizar los experimentos tanto de fotólisis y de peróxido de hidrógeno es el conocer la cantidad neta de azul de metileno degradada gracias a la acción del catalizador.

De acuerdo a los resultados obtenidos en los primeros experimentos de degradación se llegó a establecer que se debería modificar la masa del catalizador utilizada para llegar a un porcentaje mayor de degradación debido a que la modificación de la cantidad de catalizador no influía demasiado en el porcentaje de degradación total. Los resultados de la modificación de la masa del catalizador se muestran en la figura 10, el resultado de la degradación en estos experimentos es de un 44% para  $PrFeO_3$ , de 32 % para  $NdFeO_3$  y de 29% para  $SmFeO_3$ .



**Figura 8.** Barrido de máxima absorbancia para el blanco de  $H_2O_2$ .



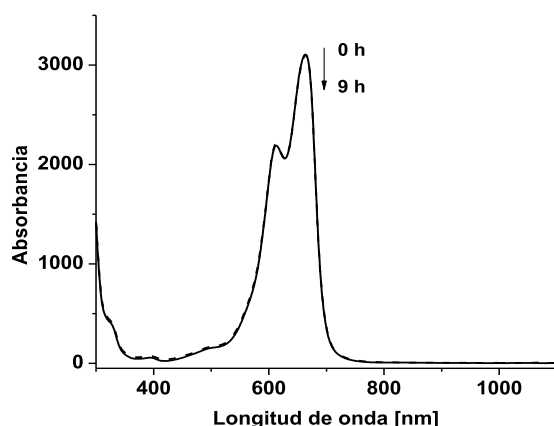


Figura 9. Barrido de máxima absorbancia para la reacción de fotólisis sin catalizador.

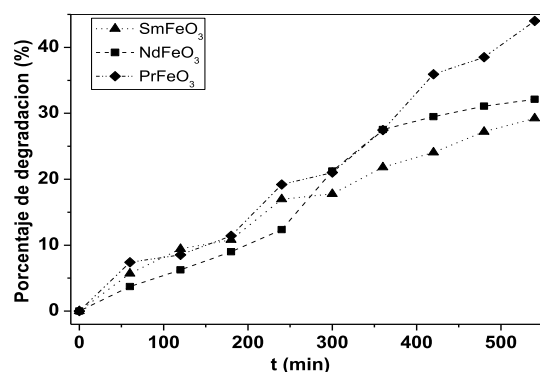


Figura 10. Porcentaje de degradación total del azul de metileno utilizando 120 mg de catalizador y 1 mL de  $H_2O_2$  y a una intensidad de 15 Watts.

Estudiando la literatura anteriormente citada se puede analizar los porcentajes obtenidos en esta investigación, que son entre otros: entre más alta sea la concentración de azul de metileno se requerirá más cantidad de radicales  $OH^*$ , y una mayor cantidad de superficie del catalizador y si a esto se considera además el efecto que puede tener el mismo colorante al obstruir los sitios activos de las perovskitas evitando la producción de radicales  $OH^*$ . Otra circunstancia a tomar en cuenta es que la actividad fotocatalítica disminuye con la formación de aglomeraciones producidas por la sinterización, esto debido a la baja capacidad de migración electrón-hueco comparado con una estructura cristalina de tamaño de partícula definido [6].

#### 4. Conclusiones

- Se obtiene la familia de perovskitas  $MFeO_3$  ( $M = Pr, Nd$  y  $Sm$ ) a partir del método de microemulsión inversa.

- En los difractogramas obtenidos se encuentran picos identificados a fases adicionales correspondientes a óxidos de  $Pr$ ,  $Nd$  y  $Sm$  respectivamente a cada perovskita.
- Sobre los resultados obtenidos en los análisis de ATG-DTA se establece que la temperatura de formación de la perovskitas son menores a  $750$   $^{\circ}C$ .
- Se determina por medio de la microscopía electrónica de barrido que el tamaño de partícula para el producto que presento el mayor porcentaje de degradación está entre  $20-90nm$ .
- La actividad fotocatalítica de cada perovskita se incrementa, de  $22.6$  a  $44.0$  %, de  $28.6$  a  $32.1$  % y de  $16.0$  a  $29.2$ % para las perovskitas  $PrFeO_3$ ,  $NdFeO_3$  y  $SmFeO_3$  respectivamente, esto disminuyendo la masa del catalizador de  $0.6$   $g/cm^3$  a  $0.4$   $g/cm^3$ .
- La perovskita que presenta un mayor porcentaje de degradación es  $PrFeO_3$ .

#### 5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la UANL y a la FCQ por el apoyo financiero otorgado para la realización de este trabajo.

#### 6. Referencias

1. Marinsek, M. *Materials and technology*. **2009**, 43, 79-84.
2. Sambrano, J. R.; Longo, V. M.; Longo, E.; Taft, C. A. *J. of Molecular Structure*. **2007**, 813, 49-56.
3. Yang, Y.; Sun, Y.; Jiang, Y. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, 96, 234-239.
4. Niu, X.; Li, H.; Liu, J. *J. Mol. Catal. A*. **2005**, 232, 89-93.
5. Jia, A.; Su, Z.; Lou, L.; Liu, S. *Solid State Sci.* **2010**, 12, 1140-1145.
6. Shua, H.; Xie, J.; Xu, H.; Li, H.; Gua, Z. *J. Alloys Compd.* **2010**, 496, 633-637.
7. Li, F.; Yu, K.; Lou, L.; Su, Z. *Mater. Sci. Eng. B*. **2010**, 172, 136-141.
8. Huo, Y.; Jin, Y.; Zhang, Y. *J. Mol. Catal.* **2010**, 331, 15-20.
9. Shivakumara, C. *Solid State Commun.* **2006**, 139, 165-169.
10. Giannakas, A. E.; Vaimakis, T. C.; Ladavos, A. K.; Trikalitis. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 259, 244-253.
11. Tian, Z.; Huang, W.; Liang, Y. *Ceram. Int.* **2009**, 35, 661-664.
12. Chandradass, J.; Kim, K. *J. Cryst. Growth*. **2009**, 311, 3631-3635.
13. Gao, X.; Du, Y.; Liu, Xu, P. *Mater. Res. Bull.* **2011**, 46, 643-648.
14. Li F.; Liu Y.; Liu R.; Sun Z. *Mater. Lett.* **2010**, 64, 223-225.
15. Pecchi, G.; Campos, Peña, O. *Catal. Today* **2011**, 172, 111-117
16. Dzul Bautista I. B., Síntesis vía sol-gel de la perovskita  $Sm_{1-x}Ca_xFeO_3$  y evaluación de su actividad fotocatalítica, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 2010.