

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



SINTESIS DEL COMPUESTO Ba_2LiTiO_6 VIA
SOL-GEL, Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES
CATALITICAS Y FOTOCATALITICAS

Por:

MA. ARACELY HERNANDEZ RAMIREZ

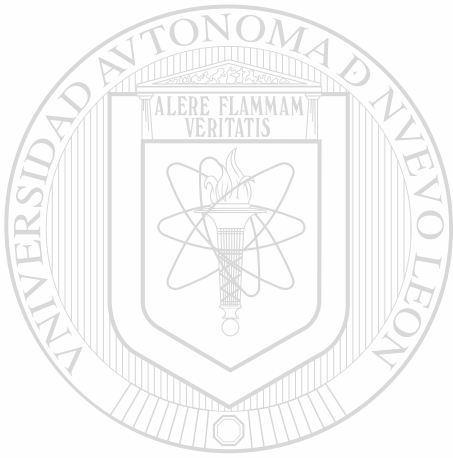
Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS
con orientación en Ing. Cerámica

Abril de 2003

SINTESIS DEL COMPLETO BILITMO VIA
SOL-CEL, Y ESTUDIO DE SUS FENOMENOS
CATALITICAS Y FOTOCATALITICAS

TD
Z5521
FCQ
2003
.H4

2003



UANL

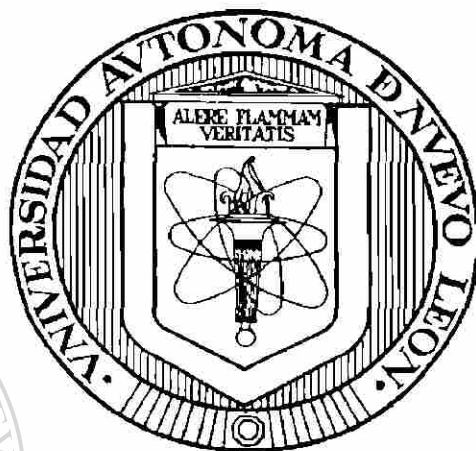
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



***SÍNTESIS DEL COMPUESTO $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ VÍA SOL-GEL, Y
ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES CATALÍTICAS Y
FOTOCATALÍTICAS***

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Por

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
MA. ARACELY HERNÁNDEZ RAMÍREZ

®

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS
con orientación en Ing. Cerámica**

Abril de 2003



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



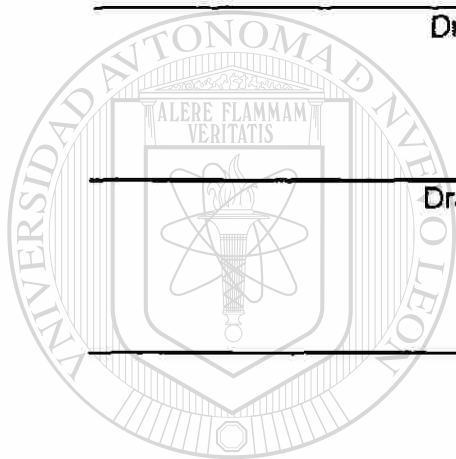
**FONDO
TESIS**

**SÍNTESIS DEL COMPUESTO $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ VÍA SOL-GEL, Y ESTUDIO DE
SUS PROPIEDADES CATALÍTICAS Y FOTOCATALÍTICAS**

Aprobación de la Tesis:

Dra. Leticia M. Torres Guerra
Asesora

Dra. Tessy Ma. López Goerne
Co-Asesora



UANL

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN

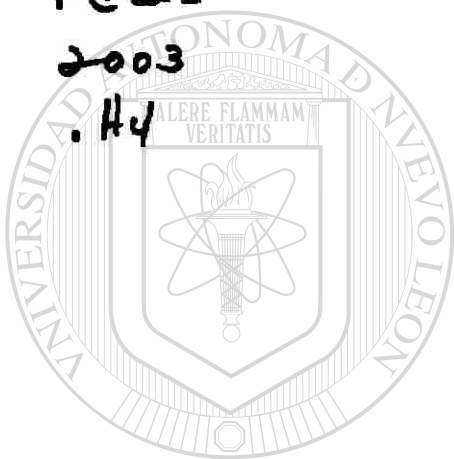
®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Dr. Juan Manuel Barbarín
Subdirector de Estudios de Postgrado

971755

TD
Z5521
FQA
2003
.H4



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

DEDICATORIA

*A mi querido esposo
Anastacio*

*A mis amadas hijas
Violeta Marcela, Adriana Aracely
y Marissa Alejandra*

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

*A mis queridos padres
Eulafio y Aracely*

Agradecimientos



La gratitud es la más bella flor que nace del alma

Henry Ward Beecher

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Mi más profundo agradecimiento a quienes hicieron posible la realización de este trabajo:

A la **Dra. Leticia Torres**, por haberme propuesto este proyecto, por su incondicional apoyo para sacarlo adelante y por todos los esfuerzos realizados para concluirlo.

A la **Dra. Tessy López** por su asesoría, por compartir conmigo sus conocimientos y por todas las atenciones que tuvo para mi persona.

A la **Dra. Genoveva Hernández** por su importante participación en la espectroscopía Raman.

Al **Dr. Amado García** y al **Dr. Bokhimi** por su contribución en la ejecución de los refinamientos estructurales mediante la técnica Rietveld.

A la **Dra. Gina Pecchi** por su intervención en la realización de los estudios catalíticos sobre la combustión del metano.

Al **Dr. Enrique Sánchez** por sus significativas orientaciones en el campo de la fotocatalisis.

Al **Dr. Jean-Marie Herrmann** y la **Dra. Chantal Guillard** por su hospitalidad y por su apoyo en los estudios fotocatalíticos realizados en la Ecole Centrale de Lyon Francia.

A todos los compañeros y amigos de la Maestría y el Doctorado en Ing. Cerámica quienes siempre me brindaron su ayuda incondicional, especialmente a **Isaias, Anabel, Bellanira, Salomé, Brenda, Enrique Longoria, y Lucía.**

A **Lorena Garza** y a **Jorge Ibarra** por el apoyo desinteresado que siempre me ofrecieron.

A **Cristina Cisneros** por su valiosa ayuda.

A los Doctores **Eduardo Sánchez** y **Luis Carlos Torres** por seguir contando con su apoyo en esta aventura en el fascinante campo de la investigación.

Al **Dr. Azael Martínez** por su comprensión y ayuda cuando la necesité.

A la **Dra. Norma Nelly Treviño** por su disposición para orientarme en los aspectos de la química orgánica involucrados en este proyecto.

Al **Dr. Francisco Tzompantzi** por su importante contribución en los estudios de descomposición de isopropanol.

A los Doctores **Holger Herxeleben** Y **Carsten Bloch** por su colaboración en los estudios por HPLC.

A la **Universidad Autónoma de Nuevo León** por el apoyo recibido mediante el proyecto Paicyt CA-379 que contribuyó a la realización de este proyecto.

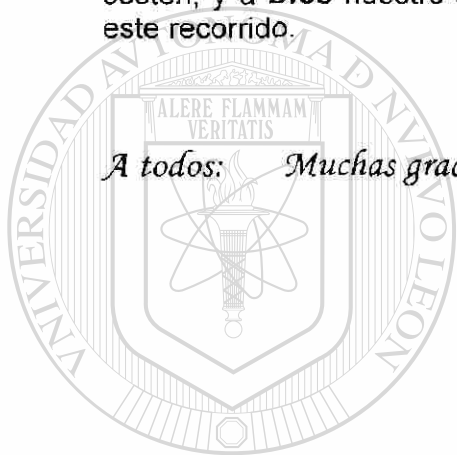
A la **Facultad de Ciencias químicas** por las facilidades otorgadas para que fuera posible mi participación en este proyecto.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de estos estudios.

Al **Programa de mejoramiento del profesorado** (PROMEP) por la beca para redacción de la tesis que ahora concluyo.

Pero sobre todo, a **mi familia**, a **mi esposo** y a **mis hijas** por su paciencia y comprensión, quienes en los momentos difíciles fueron y siguen siendo mi sostén; y a **Dios** nuestro señor, por haberme llevado siempre de su mano en este recorrido.

A todos: Muchas gracias!



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



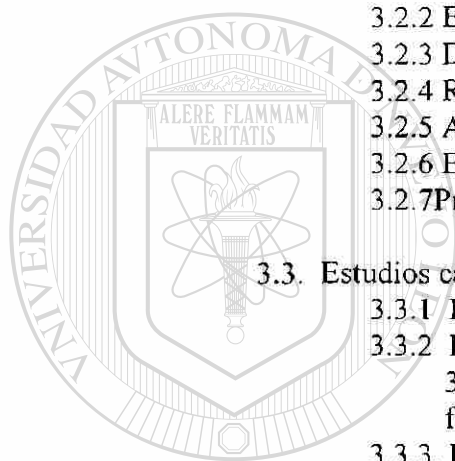
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCION.....	1
1.1 Antecedentes.....	6
1.1.1 Sistema BaO-Li ₂ O-TiO ₂ y el compuesto Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀	6
1.2 Fotocatálisis.....	11
1.2.1 El TiO ₂ como catalizador.....	15
1.3 Proceso Sol-Gel.....	21
1.3.1 Etapas básicas del proceso sol-gel.....	21
1.4 Objetivo General.....	24
1.5 Objetivos específicos.....	24
1.6 Justificación.....	25
1.7 Alcance.....	26
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	27
2.1. SÍNTESIS.....	27
2.1.1 Síntesis por Sol-gel.....	27
2.1.2 Síntesis por Reacción del estado sólido.....	29
2.2. CARACTERIZACIÓN.....	31
2.2.1 Análisis Térmico TGA-DTA.....	31
2.2.2 Difracción de rayos X.....	32
2.2.3 Análisis Textural.....	33
2.2.4 Espectroscopía Infrarroja.....	34
2.2.5 Espectroscopía Raman.....	35
2.2.6 Espectroscopía Ultravioleta-Visible.....	36
2.3. PRUEBAS CATALÍTICAS.....	37
2.3.1. Descomposición del 2-Propanol.....	37
2.3.2. Degradación Fotocatalítica de 2,4-dinitroanilina.....	38
2.3.3. Degradación Fotocatalítica de fenol.....	40
2.3.4. Combustión de Metano.....	42

Capítulo	Página
-----------------	---------------

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
3.1. Síntesis por reacción del estado sólido.....	43
3.1.1 Difracción de rayos X	43
3.1.2 Espectroscopía de infrarrojo.....	45
3.1.3 Espectroscopía UV-Vis (reflectancia difusa)	46
3.1.4 Análisis textural: isoterma de adsorción.....	47
3.2. Síntesis por Sol-gel a pH 3 y pH 9.....	49
3.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo.....	49
3.2.2 Espectroscopía Raman	56
3.2.3 Difracción de Rayos X.....	60
3.2.4 Refinamiento por el método Rietveld.....	62
3.2.5 Análisis Térmico.....	74
3.2.6 Espectroscopía UV-Vis (reflectancia difusa).....	79
3.2.7 Propiedades Texturales.....	83
3.3. Estudios catalíticos y fotocatalíticos.....	90
3.3.1 Descomposición de 2-Propanol.....	90
3.3.2 Degradación de 2,4-Dinitroanilina.....	95
3.3.2.1 Efecto del pH de la solución en la degradación fotocatalítica de 2,4-dinitroanilina.....	107
3.3.3 Degradación de Fenol.....	110
3.3.3.1 Estudio de los intermediarios de reacción.....	114
3.3.4 Combustión de Metano.....	122
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	126 [®]
BIBLIOGRAFÍA.....	130
APÉNDICES.....	142
APÉNDICE A. Compuestos orgánicos volátiles (COVs).....	143
APÉNDICE B. Semiconductores.....	147
APÉNDICE C. Mecanismo de la Fotocatálisis.....	153
APÉNDICE D. Mecanismo del proceso sol-gel.....	158
APÉNDICE E. Método Rietveld.....	164
APÉNDICE F. Árcas Superficiales.....	169
ANEXO 1	177
ANEXO 2	178
ANEXO 3	179



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1.1. Diagrama de fases del sistema BaO-Li ₂ O-TiO ₂	7
Figura 1.2. Estructura cristalina del Ba ₂ Li _{2/3} Ti _{16/3} O ₁₃	8
Figura 1.3. Na ₂ Ti ₃ O ₇ estructura en zig-zag, Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ estructura tipo túnel.....	9
Figura 1.4. Esquema de fotoexcitación de un sólido	14
Figura 2.1. Diagrama de Síntesis del compuesto Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀ por Sol-gel.....	28
Figura 2.2. Diagrama de Síntesis de Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀ por reacción del estado sólido....	30
Figura 2.3. Microreactor de flujo usado en la descomposición de isopropanol.....	38
Figura 2.4. Reactor fotocatalítico en la degradación de 2,4-dinitroanilina	39
Figura 2.5. Espectro UV-Vis de la 2,4-dinitroanilina.....	40
Figura 2.6. Reactor fotocatalítico en la degradación de fenol.....	41
Figura 3.1. Difractogramas de tres composiciones pertenecientes a la Fase A en el sistema ternario BaO-Li ₂ O-TiO ₂	44
Figura 3.2. Espectro FTIR del compuesto Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀ sintetizado por reacción del estado sólido.....	45
Figura 3.3. Espectro UV-Vis de Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀ sintetizado por reacción del estado sólido.....	46
Figura 3.4. Isoterma de adsorción-desorción del compuesto Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀ por reacción del estado sólido.....	48
Figura 3.5. Espectros FTIR de la evolución térmica del Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀ sol-gel pH 3..	51
Figura 3.6. Espectros FTIR de la evolución térmica del Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀ sol-gel pH 9..	53
Figura 3.7. Espectros FTIR del compuesto Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀ obtenido a 800°C en distintas condiciones de síntesis sol-gel.....	55
Figura 3.8. Espectros Raman del Titanato de bario y litio sol-gel a pH3-600°C.....	56
Figura 3.9. Espectros Raman del Titanato de bario y litio sol-gel a pH9-600°C.....	57
Figura 3.10. Espectros Raman del Titanato de bario y litio sol-gel a pH3-800°C.....	58
Figura 3.11. Espectros Raman del Titanato de bario y litio sol-gel a pH9-800°C.....	59

Figura 3.12. Difractogramas de titanato de bario y litio a condiciones ácidas.....	60
Figura 3.13. Difractogramas de titanato de bario y litio a condiciones básicas.....	61
Figura 3.14 Refinamiento Rietveld del Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀ obtenido a pH3-800°C.....	64
Figura 3.15 Refinamiento Rietveld del Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀ obtenido a pH9-800°C.....	64
Figura 3.16 Comparación de los patrones de las muestras 600 y 800 °C pH3.....	69
Figura 3.17 Comparación de los patrones de las muestras 600 y 800 °C pH9.....	69
Figura 3.18 Refinamiento Rietveld del Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀ pH3-600°C.....	71
Figura 3.19 Refinamiento Rietveld del Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀ pH9-600°C.....	72
Figura 3.20 Termograma del gel obtenido a pH 3.....	75
Figura 3.21. Curvas DTA y TGA del gel obtenido a pH 9.....	77
Figura 3.22. Espectros UV-Vis de titanato de bario y litio sol-gel pH 3.....	80
Figura 3.23. Espectros UV-Vis de titanato de bario y litio sol-gel sintetizado a pH 9	81
Figura 3.24 Isotermas de adsorción-desorción de catalizadores de titanato de bario y litio sol-gel sintetizados a pH 3 y tratados a diferentes temperaturas....	84
Figura 3.25 Isotermas de adsorción-desorción de catalizadores de titanato de bario y litio sol-gel sintetizados a pH 3 y tratados a diferentes temperaturas....	85
Figura 3.26 Distribución de tamaño de poro del titanato de bario y litio pH 9-600°C.	88
Figura 3.27 Distribución de tamaño de poro del titanato de bario y litio pH 3-600°C.	89
Figura 3.28. Equilibrio ácido-base de 2,4-dinitroanilina.....	96
Figura 3.29 Espectro UV-Vis de la evolución de la banda de absorción a 346 nm de 2,4-dinitroanilina.....	97
Figura 3.30. Evolución en función del tiempo de la degradación de 2,4 dinitroanilina con catalizadores de titanato de bario y litio sol-gel sintetizados a pH 3.	97
Figura 3.31. Evolución en función del tiempo de la degradación de 2,4 dinitroanilina con catalizadores de titanato de bario y litio sol-gel sintetizados a pH 9.....	98
Figura 3.32. Modelo de Langmuir-Hinshelwood para la determinación de los parámetros cinéticos en la descomposición de 2,4- dinitroanilina con catalizadores de titanato de bario y litio sol-gel sintetizados a pH 3.....	100

Figura 3.33. Modelo de Langmuir-Hinshelwood para la determinación de los parámetros cinéticos en la descomposición de 2,4- dinitroanilina con catalizadores de titanato de bario y litio sol-gel sintetizados a pH 9.....	100
Figura 3.34.Evolución de la concentración en función del tiempo en la degradación de 2,4-dinitroanilina a diferentes pH de la solución con el catalizador $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ sintetizado a pH 9.....	107
Figura 3.35. Evolución de la concentración en función del tiempo en la degradación de 2,4-dinitroanilina a diferentes pH de la solución con el catalizador TiO_2 Degussa.....	108
Figura 3.36. Evolución de la concentración en función del tiempo en la degradación de fenol con $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$	111
Figura 3.37. Gráfica para determinar los parámetros cinéticos en la Reacción de degradación de fenol.....	112
Figura 3.38. Cromatogramas de los estándares usados para la detección de intermediarios, durante la degradación de fenol.....	116
Figura 3.39. Variación de los productos de la reacción de descomposición de fenol con el catalizador obtenido a pH 3 y tratado a $600^\circ C$	117
Figura 3.40. Variación de los productos de la reacción de descomposición de fenol con el catalizador obtenido a pH 9 y tratado a $600^\circ C$	118
Figura 3.41. Variación de los productos de la reacción de descomposición de fenol con el catalizador obtenido a pH 3 y tratado a $800^\circ C$	119
Figura 3.42 Variación de los productos de la reacción de descomposición de fenol con el catalizador obtenido a pH 9 y tratado a $800^\circ C$	119
Figura 3.43. Variación de los productos de la reacción de descomposición de fenol con el catalizador obtenido por Reacción del estado sólido.....	121
Figura 3.44. Variación de los productos de la reacción de descomposición de fenol con el TiO_2 Degussa-P25 como catalizador.....	122
Figura 3.45. Actividad catalítica en la combustión de metano.....	123

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1. $Ba_3Li_2Ti_8O_{20-x}$, pH 3, 800 °C, Coordenadas Atómicas Fraccionarias y Factores Térmicos.....	65
Tabla 2. $Ba_3Li_2Ti_8O_{20-x}$, pH 9, 800 °C, Coordenadas Atómicas Fraccionarias y Factores Térmicos.....	65
Tabla 3. Valores residuales de los refinamientos por el método Rietveld....	67
Tabla 4. Concentración de fase en función del pH en las muestras de $Ba_3Li_2Ti_8O_{20-x}$ tratadas a 800 °C.....	68
Tabla 5. $BaTiO_3$, Coordenadas Atómicas Fraccionarias.....	70
Tabla 6. Li_2TiO_3 , Coordenadas Atómicas Fraccionarias.....	70
Tabla 7. $Ba_3Li_2Ti_8O_{20-x}$, Parámetros de Celda y Tamaño Promedio de Cristal.....	72
Tabla 8. Valores de E_g de las muestras de titanato de bario y litio.....	82
Tabla 9. Área específica y tamaño promedio de poro de las muestras sol-gel de titanato de bario y litio.....	87
Tabla 10. Conversión y selectividad en la descomposición de 2-propanol con Titanato de bario y litio sol-gel	94
Tabla 11. Resultados del modelo Langmuir-Hinshelwood para la degradación de 2,4-dinitroanilina con los catalizadores de titanato de bario y litio sol-gel...	101
Tabla 12. Resultados del modelo Langmuir-Hinshelwood para la degradación de 2,4-dinitroanilina con TiO_2 Degussa.....	103
Tabla 13. Parámetros cinéticos de la degradación de fenol con los diferentes catalizadores.....	112
Tabla 14. Área específica, tamaño promedio de poro y actividad catalítica en la combustión de metano expresada como Temperatura de ignición (T_i^{50}).....	124

RESUMEN

Ma. Aracely Hernández Ramírez

Fecha de Graduación: Abril 2003

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: **SÍNTESIS DEL COMPUESTO $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ VÍA SOL-GEL, Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES CATALÍTICAS Y FOTOCATALÍTICAS**

Número de páginas: 180

Candidato para el grado de Doctor
en Ciencias con orientación en
Ing. Cerámica

Area de Estudio: Ciencias Exactas

En el presente trabajo, se realizó la síntesis y el estudio de un compuesto del sistema ternario $BaO-Li_2O-TiO_2$ cuyas características semiconductoras, texturales y estructurales lo perfilan como un candidato para ser usado como fotocatalizador. Debido al cambio que se presenta en las propiedades eléctricas y estructurales de los materiales por las condiciones de síntesis, en este proyecto

se preparó el compuesto semiconductor $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ por el método sol-gel, el cual está basado en la hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos para formar redes sólidas, que se puede llevar a cabo a diferentes condiciones de pH, y también por el método cerámico tradicional, el cual consiste en sintetizar el material por reacción en estado sólido a elevadas temperaturas.

Una vez sintetizados, los materiales se caracterizaron por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Análisis térmico diferencial y Análisis termogravimétrico (DTA-TGA), Difracción de Rayos X en polvos (DRX), Espectroscopia UV- Vis (Reflectancia difusa) y Espectroscopia Raman. Las estructuras cristalinas obtenidas se refinaron con la técnica Rietveld,

Resumen

determinándose que la fase cristalina sintetizada en condiciones alcalinas presenta mayor pureza que la sintetizada en condiciones ácidas. Las características texturales de los catalizadores fueron estudiadas a partir de las isotermas de adsorción de N_2 aplicando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Se determinaron los sitios ácidos y/o básicos de estos sólidos usando como reacción prueba la descomposición de 2-propanol, encontrándose que estos poseen dualidad de sitios.

Con el fin de estudiar sus propiedades catalíticas y fotocatalíticas, los materiales se usaron como catalizadores en la degradación fotocatalítica de 2,4-dinitroanilina y fenol, así como también en la reacción de combustión de metano.

Se determinó que los parámetros de síntesis afectan fuertemente las propiedades fisicoquímicas de los sólidos ya que, a pesar de obtener el mismo compuesto, caracterizado por DRX como la misma fase cristalina $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$, ésta presentó un comportamiento distinto al ser usado como catalizador. Sin embargo, el comportamiento catalítico también depende de la reacción y de las condiciones a las que se lleva a cabo dicho proceso.

En todas las reacciones probadas se encontró que las condiciones básicas de síntesis por sol-gel favorecen el comportamiento catalítico del material. El mejor comportamiento del compuesto ternario se presentó en la descomposición de 2,4 dinitroanilina, mostrando una actividad superior al TiO_2 , por lo cual puede proponerse este material como fotocatalizador en un tratamiento alternativo para la remoción de dicha sustancia orgánica de aguas residuales.

FIRMA DEL ASESOR: _____

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La Química del estado sólido se ha convertido en un área de investigación de gran trascendencia debido a los interesantes avances en este campo en la producción de materiales que posean estructuras y propiedades inusuales.

Estudios de la co-relación entre las propiedades químicas y estructurales de los materiales sólidos y sus propiedades, son llevados a cabo con métodos

analíticos modernos que proveen información química y estructural a escala molecular. Varias técnicas y conceptos del estado sólido y de la química de superficies son aplicados para modificar y/o sintetizar materiales con ciertas propiedades estructurales y químicas requeridas para un propósito determinado. Por ejemplo, en un material que se desea emplear como catalizador, un aspecto crucial es el de las características texturales del sólido, tales como el área específica y la forma geométrica del poro, ya que son importantes para optimizar la transferencia de masa de los reactivos y productos en la red porosa del sólido durante el proceso.

Por otra parte, la catálisis tiene aplicación en muchos campos de la química, en la **Catálisis ambiental** el principal objetivo es llevar a cabo reacciones relevantes para lograr la disminución de contaminantes que están perjudicando el medio ambiente. En estos procesos destacan los métodos **catalíticos y fotocatalíticos**. Dentro de los procesos catalíticos dirigidos al abatimiento de contaminantes está la **combustión catalítica**, proceso altamente atractivo para la destrucción de compuestos orgánicos volátiles (COVs) dentro de los cuales se encuentra el **metano** (Apéndice A).

La habilidad de un compuesto para actuar como catalizador en un sistema específico depende, entre otros muchos factores, de las propiedades físicas y químicas de la superficie del sólido. Un proceso **fotocatalítico** es el mismo que un proceso catalítico donde la reacción superficial es de tipo redox, sin embargo, este mecanismo redox en la fotocatalisis es desencadenado

principalmente por la acción de la luz excitando un sólido el cual debe tener propiedades semiconductoras. La excitación del catalizador provoca la formación de un par hueco-electrón que desencadena los procesos de oxidación-reducción [Schiavello 1987].

Las reacciones fotocatalíticas con polvos **semiconductores** (Apéndice B) han recibido gran atención debido a sus aplicaciones en la completa mineralización de sustratos orgánicos [Nosaka 1998]. De aquí la importancia del desarrollo de nuevos semiconductores que hagan más eficiente el proceso

fotocatalítico. Entre los óxidos semiconductores comúnmente usados en fotocatalisis, el TiO_2 ha sido el más estudiado en sus dos formas alotrópicas: anatasa y rutilo [Sclafani 1996], ya que en los últimos años se ha demostrado que la interacción entre la radiación ultravioleta y el dióxido de titanio tiene un gran potencial para destruir compuestos orgánicos tóxicos presentes en aguas residuales [Malato1996].

Las limitaciones de un semiconductor como un fotocatalizador (estabilidad del semiconductor bajo iluminación, eficiencia en el proceso fotocatalítico, selectividad de los productos y rango de longitud de onda de respuesta), para un uso en particular, pueden ser superadas modificando la superficie del semiconductor. En este aspecto, se han realizado diversos estudios y se han obtenido resultados muy variados. En algunos casos, se aumenta la eficiencia del proceso, en otros, se ha conseguido aumentar la

longitud de onda de respuesta del catalizador (*longitud de onda de la radiación que provoca la activación del sólido*) y en otros más, se ha logrado mejorar la selectividad o el rendimiento de un producto en particular [Linsebigler 1995].

Por ejemplo, la adición de metales nobles al semiconductor cambia las propiedades superficiales de éste y por lo tanto, cambia el proceso fotocatalítico. El metal puede aumentar el rendimiento de un producto en particular o la velocidad de la reacción fotocatalítica [Sato 1980].

Diferentes propiedades fotocatalíticas asociadas a diferentes muestras del mismo compuesto semiconductor, parecen ser un fenómeno común [Al-Ekabi 1986, Mau 1984, Yanagida 1984]. En algunos casos, la velocidad de una reacción con un catalizador obtenido de diferentes fuentes, con diferente estructura, diferente área específica y diferente pureza, varía por factores de dos a cuatro, sin encontrarse una relación directa con parámetros tales como la temperatura de reacción, intensidad de la luz y rendimiento cuántico, o con los aceptores o donadores de electrones [Al-Ekabi 1986]. Esto no es sorprendente, ya que pueden estar presentes diferentes estados superficiales (vacancias, defectos, impurezas) localizados en la banda de energía prohibida del semiconductor (E_g), banda que se encuentra entre la banda de valencia y la banda de conducción, los cuales actúan como centros donadores o aceptores de electrones. La generación de estos estados depende del método de preparación del catalizador, del subsecuente tratamiento térmico y de los niveles de impurezas [Serpone 1989].

En el presente trabajo, con el fin de evaluar las propiedades catalíticas y fotocatalíticas del compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ y el efecto que el método y las condiciones de síntesis presentan sobre estas propiedades, se llevó a cabo la obtención de este compuesto mediante la técnica **sol-gel** a diferentes condiciones de pH y a diferentes temperaturas de tratamiento. En las siguientes secciones de este capítulo, se explican los antecedentes y las razones por las que se seleccionó este compuesto para su estudio como catalizador y

Capítulo 1

fotocatalizador; así como también se expone brevemente el fundamento de la fotocatalisis y del método sol-gel. Al final de este primer capítulo se indican los objetivos y el alcance de este trabajo. En el capítulo 2 se detalla la parte experimental concerniente a la síntesis y caracterización de los compuestos, así como la descripción de los procesos catalíticos y fotocatalíticos llevados a cabo con los materiales sintetizados. Los resultados y la discusión de los mismos se presentan en el capítulo 3 y posteriormente, se finaliza con las conclusiones y recomendaciones, bibliografía, apéndices y anexos.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

1.1. ANTECEDENTES

1.1.1 Sistema BaO-Li₂O-TiO₂ y el compuesto Ba₃Li₂Ti₈O₂₀

Un gran número de estudios [Blanco-López 1997, Cho 1998, Hur 1998, Kohno 1998, Hoffman 1999], han sido realizados sobre la formación de fases de titanato de bario debido a la gran importancia que tienen estos compuestos por sus propiedades eléctricas. Además de que son considerados como compuestos con propiedades fotocatalíticas en la degradación de compuestos orgánicos clorados [Leyva, 1998].

Torres M. y col [1994] investigaron la formación de fases ternarias del sistema BaO-Li₂O-TiO₂ para composiciones que contienen más del 50% de

TiO₂, así como también las propiedades eléctricas de las mismas. Se encontraron cuatro nuevas fases en este sistema, las cuales todas tienen composición variable, es decir forman soluciones sólidas. Los estudios de conductividad de una de las fases de este sistema, la fase **A**, (Figura 1.1) centrada en Ba₃Li₂Ti₈O₂₀ señalan que esta conductividad es electrónica, lo cual indica que este compuesto puede ser utilizado como semiconductor [Suckut, 1992, Torres-Martínez 1994].

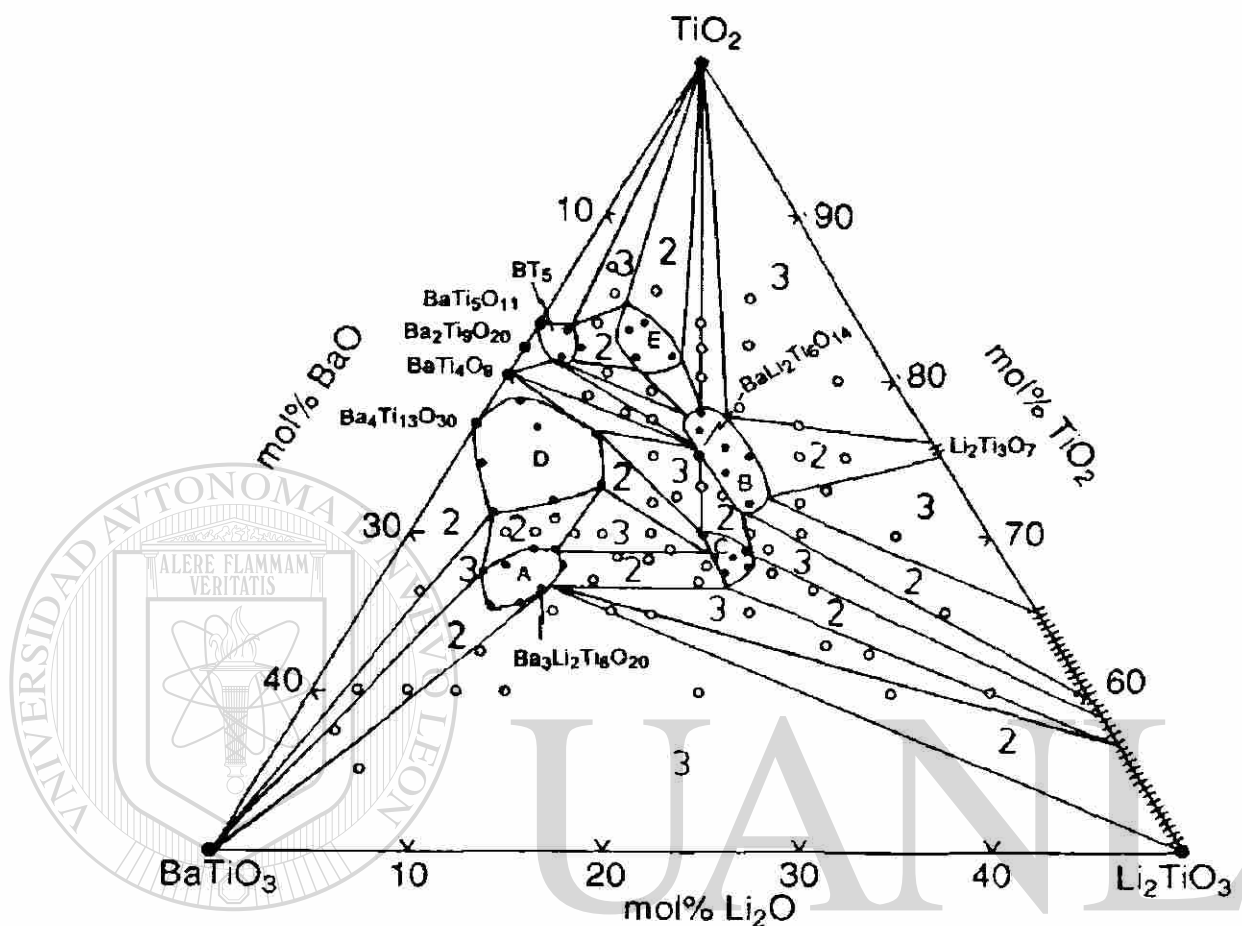


Figura 1.1 Diagrama de fases del sistema BaO-Li₂O-TiO₂. En la región de solución sólida señalada como **A** se indica la composición ideal que corresponde al compuesto Ba₃Li₂Ti₈O₂₀.

Por otra parte, mediante estudios de difracción de rayos X en monocristal, se resolvió la estructura de otra composición de la región de solución sólida **A**, es decir, el compuesto Ba₂Li_{2/3}Ti_{16/3}O₁₃ cuya composición es muy cercana a la composición ideal Ba₃Li₂Ti₈O₂₀. Se encontró que esta estructura (Fig1.2), es análoga a la del Na₂Ti₆O₁₃ y el Ba₂Ti₆O₁₃ [monoclínica, grupo espacial C2/m (no. 12), a=15.171(13), b= 3.8992(18), c= 9.106(4) Å,

$\beta=98.64(6)^\circ$, $Z=2$], en la cual trímeros formados por octaedros de TiO_6 unidos por las aristas, comparten aristas con otros trímeros formando cadenas infinitas con un arreglo en zig zag y los átomos de Ba se encuentran dentro de los túneles que fueron formados por las cadenas de octaedros. Sin embargo, en el $\text{Ba}_2\text{Li}_{2/3}\text{Ti}_{16/3}\text{O}_{13}$ uno de los tres sitios octaédricos contiene parcial sustitución de Ti por Li. Esta fase contiene solamente Ti^{4+} , en contraste con el compuesto $\text{Ba}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ el cual tiene una mezcla de Ti^{3+} y Ti^{4+} [Dusarrat 1997].

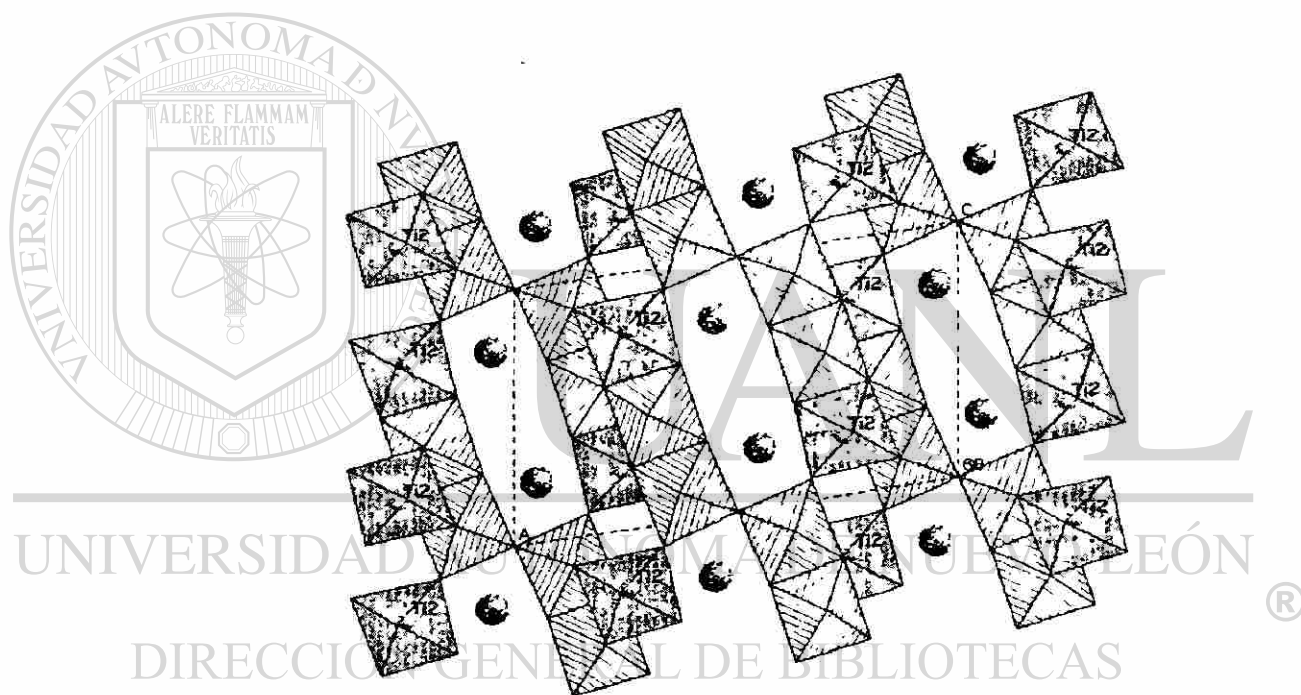


Figura 1.2. Estructura cristalina del $\text{Ba}_2\text{Li}_{2/3}\text{Ti}_{16/3}\text{O}_{13}$, composición muy cercana e isoestructural al $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$. Los átomos de Ba se encuentran dentro de los túneles que fueron formados por las cadenas de octaedros, que a su vez forman cadenas en zig-zag.

Todos los octaedros están distorsionados, la mayor distorsión ocurre para $\text{Ti}(3)\text{O}_6$, en el cual las distancias de enlace caen en el intervalo de 1.805 a 2.207 Å. La distancia promedio $\text{Ti} - \text{O}$, 1.982 Å, es similar a la encontrada en la

mayoría de los titanatos de bario. Similarmente, el rango de las distancias Ba — O, 2.696-3.224 Å, cae dentro de los límites de las distancias Ba — O encontradas en los titanatos de bario [Dusarrat, 1997].

En un trabajo realizado con el fin de desarrollar fotocatalizadores eficientes para la descomposición de agua [Inoue,1991], se encontró que el hexatitanato de sodio $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, combinado con una fase activa como el rutenio, tenía la capacidad de inducir la descomposición fotocatalítica del agua y del oxígeno. De los diferentes compuestos pertenecientes a esta serie se concluyó que solamente el $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ presentó buenas propiedades fotocatalíticas. Este titanato tiene estructura en zig-zag con formación de túneles, mientras que otros de esta misma serie como el $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ presentan sólo estructura en zig-zag, sin túneles (Figura 1.3), por lo cual se sugirió que la estructura de túnel es la responsable de estas propiedades.

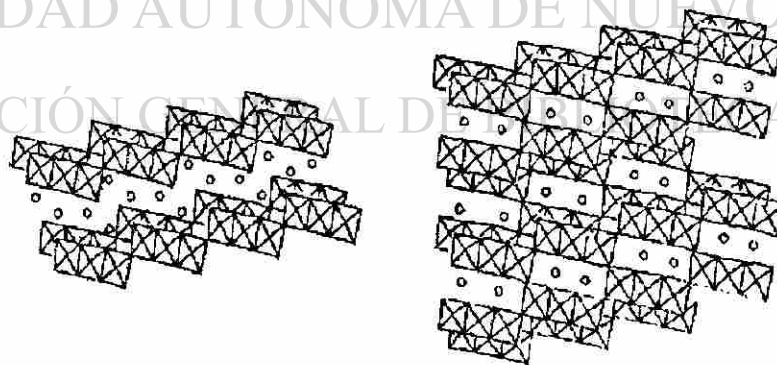


Figura 1.3 (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ estructura en zig-zag (b) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ estructura tipo túnel.

Estudios sobre el efecto estructural en la actividad fotocatalítica usando titanatos con y sin estructura de túnel demostraron que la producción de

oxígeno e hidrógeno en la descomposición fotocatalítica del agua se vio mayormente favorecida con titanatos que poseían estructura de túnel, esto debido a la gran distorsión de los octaedros la cual produce momentos dipolo dirigidos al centro del túnel favoreciendo la separación de las cargas fotoexcitadas [Inoue 1994, Kohno 1996]. Esta separación de cargas es de gran importancia en la eficiencia de los procesos fotocatalíticos, como se explicará más adelante.

En base a que la estructura de los compuestos que se forman en la región de solución sólida A del diagrama de fases del sistema BaO-Li₂O-TiO₂ es esencialmente análoga a la del Na₂Ti₆O₁₃ y Ba₂Ti₆O₁₃ que poseen estructura de túnel, se estableció la hipótesis, para este trabajo, que los titanatos de bario y litio de esta región cuya composición ideal es el Ba₃Li₂Ti₈O₂₀, pueden presentar actividad fotocatalítica.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

La síntesis del óxido ternario Ba₃Li₂Ti₈O₂₀ sólo ha sido reportada por[®] reacción del estado sólido, donde se usan como materiales de partida Li₂CO₃, BaCO₃ y TiO₂, los cuales son calcinados a 1150-1200° C por un período de 2-10 días [Suckut,1992]. Sin embargo, no se ha reportado la obtención de ningún compuesto ternario del sistema BaO-Li₂O-TiO₂ mediante la técnica sol-gel. Debido a que se ha comprobado que el método de preparación es de gran influencia en las propiedades fisicoquímicas y por lo tanto, en la actividad fotocatalítica de un compuesto [Sclafani 1990, Sánchez 1995, Sclafani 1996,

Chan 1999], se ha elegido éste método de síntesis de química suave, para lograr un ahorro de energía así como cambios en las propiedades electrónicas, texturales y estructurales en el compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$.

1.2 FOTOCATÁLISIS

La remoción de contaminantes orgánicos de las fuentes de abastecimiento de agua, tradicionalmente se ha efectuado por adsorción con carbón activado. Sin embargo, algunos contaminantes no son adsorbidos eficientemente y en los que la adsorción es eficiente, la transferencia del tóxico del agua a la fase sólida no garantiza una remoción permanente. El carbón tiene que ser regenerado o incinerado por algún medio para convertir el contaminante adsorbido en productos totalmente inocuos. En vista de la

formación de productos tales como las dioxinas (compuestos orgánicos clorados de alta toxicidad), en algunos procesos a altas temperaturas, no puede ser fácilmente garantizada la conversión a productos inofensivos [Matthews, 1992]. Por esta razón, se ha puesto gran atención en los procesos de oxidación para destruir contaminantes durante el tratamiento de aguas residuales, frecuentemente llamados procesos de oxidación avanzada (POA). El objetivo de estos procesos es *mineralizar* los contaminantes orgánicos, es decir, convertirlos en dióxido de carbono, agua y aniones inorgánicos oxidados de

cualquier heteroátomo presente (NO_3^- u otro óxido, ion haluro, fosfato, etc) [Fox 1993].

La fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una fotoreacción por la presencia de un catalizador. La aplicación de este proceso en el tratamiento de aguas residuales es relativamente reciente y ofrece ciertas ventajas sobre los otros procesos de oxidación:

- 1) No se consumen reactivos oxidantes caros; el oxidante es el oxígeno atmosférico y el catalizador es inocuo.
- 2) No es necesario una alta energía de fotones.
- 3) La reacción fotocatalítica puede llevarse a cabo por la radiación UV natural de la luz solar.
- 4) La oxidación es tal que permite la mineralización de la mayoría de los contaminantes orgánicos; excepto aquellos compuestos que son resistentes al ataque del radical OH^\bullet tales como el tetracloruro de carbono y ácido cianhídrico [Matthews, 1992].

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La fotocatalisis heterogénea puede llevarse a cabo en diferentes medios: en fase gaseosa, líquidos orgánicos puros o soluciones acuosas. El proceso completo puede ser dividido en 5 etapas:

1. Transferencia de los reactivos de la fase líquida hacia la superficie del solido.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.

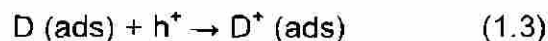
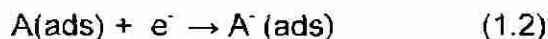
3. Reacción en la fase adsorbente.
4. Desorción de los productos.
5. Remoción de los productos de la región de interfase.

La reacción fotocatalítica ocurre en la fase adsorbente (paso No.3). La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador en el cual la activación térmica es reemplazada por una activación fotónica.

Cuando un catalizador semiconductor (CS) del tipo calcogenuro (Oxidos como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 ,...) o sulfuros (Cd , ZnS ,...), es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor que su *energía de banda prohibida* E_g (región angosta de energía entre la banda de valencia electrónicamente poblada y la banda de conducción vacía), hay absorción de estos fotones y

generación de pares electrón-hueco dentro del sólido. Este par se disocia en fotoelectrones en la banda de conducción y fotohuecos en la banda de valencia.®

Simultáneamente, en la presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre una adsorción espontánea y de acuerdo al potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, una transferencia de electrones se lleva a cabo hacia la molécula aceptora **A**, mientras que los fotohuecos (h^+) son transferidos a moléculas donadoras **D** (de hecho, la transferencia de huecos corresponde a la donación de un electrón por el donador hacia el sólido).



Cada ion formado, reacciona subsecuentemente para formar los intermediarios y los productos finales. Como consecuencia de estas reacciones, la excitación fotónica del catalizador parece ser el paso inicial de la activación de todo el sistema catalítico (Fig.1.5). De aquí que el fotón eficiente tiene que ser considerado como un reactivo y el flujo de fotones como una fase especial, la "fase electromagnética" [Herrmann, 1999].

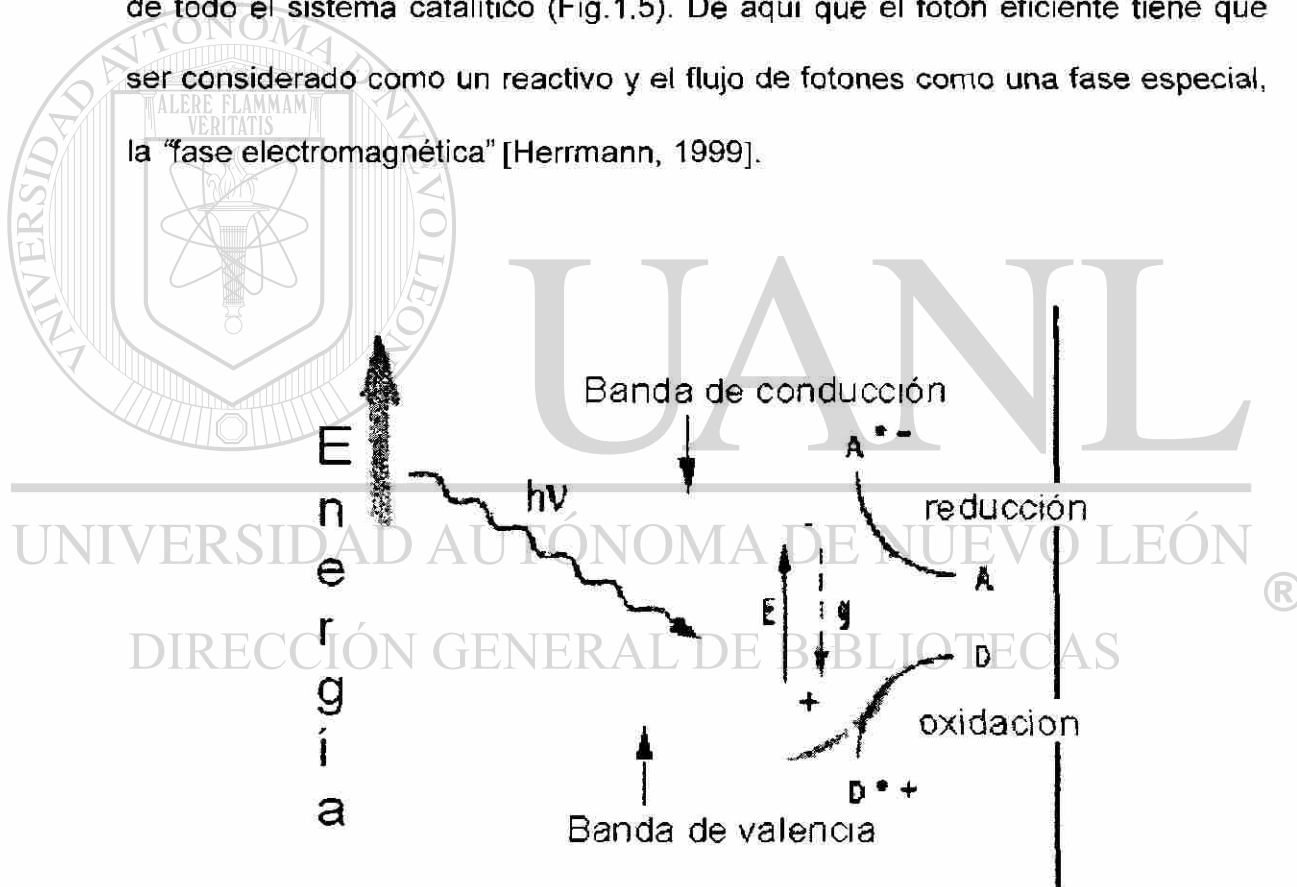


Figura 1.5. Esquema de fotoexcitación de un sólido. Cuando el semiconductor es iluminado con radiación de mayor energía que la E_g , se forman electrones y huecos capaces de iniciar reacciones químicas.

La fotoeficiencia puede ser reducida por la recombinación hueco-electrón, la cual corresponde a la conversión de la energía fotoeléctrica en calor.



donde N es el centro neutral y E la energía liberada bajo la forma de luz ($h\nu$'s $h\nu$) o de calor (Apéndice C).

1.2.1 El TiO_2 como catalizador

Usando TiO_2 como catalizador, la fotooxidación de compuestos orgánicos puede ser utilizada como un tratamiento para la descontaminación de aguas. Tal aplicación ha generado muchas investigaciones en esta área.

En 1990, Sclafani A. y col. estudiaron la influencia del método de preparación del TiO_2 en la degradación fotocatalítica del fenol encontrando que cuando las condiciones de síntesis permitieron obtener la forma anatasa del TiO_2 se obtuvieron mejores resultados que con el TiO_2 del tipo rutilo. Sin embargo, el rutilo presentó fotoactividad cuando fue preparado bajo ciertas condiciones pero cuando se preparó a otras condiciones (elevadas temperaturas y tiempos prolongados de calcinación), fue fotoinactivo. También reportaron que el proceso fotocatalítico es determinado por factores fisicoquímicos tales como: la absorción de la luz por las partículas del sólido (afectado por la distribución del tamaño de partícula), la cantidad y naturaleza de las especies adsorbidas, desorción de los productos, naturaleza de la

interfase, etc. y que no fue posible co-relacionar con la actividad fotocatalítica todos estos parámetros. Sin embargo, se hicieron ciertas consideraciones generales, por ejemplo, que la actividad fotocatalítica para una muestra calcinada a una cierta temperatura, se incrementa con el tiempo de calentamiento, lo cual es indicativo que un aumento de la cristalinidad influye positivamente, además de que en ciertos experimentos la velocidad de la reacción fotocatalítica se incrementó con el tamaño de los cristales del catalizador.

Por otra parte, el cambio en la fotoactividad de la fase rutilo se relacionó con el proceso de hidroxilación-deshidroxilación de la superficie del sólido. La disminución de los grupos OH⁻ trae como consecuencia un efecto negativo en la separación de cargas y en la adsorción de O₂ durante el proceso fotocatalítico. Finalmente, llegaron a la conclusión de que es necesario estudiar, para un

determinado fotocatalizador, las características estructurales y superficiales tanto como sea posible, ya que la actividad fotocatalítica no sólo es determinada por las propiedades semiconductoras, sino también por las fisicoquímicas. Esto también quedó de manifiesto cuando Young Ku y col. [1992] llevaron a cabo la descomposición fotocatalítica del 2,4-diclorofenol, usando TiO₂ (anatasa) como catalizador, encontraron que a pesar de que la descomposición del 2,4-diclorofenol se realizó en unas cuantas horas (4-5 hrs.) de iluminación, la descomposición de los intermediarios continuó y la mineralización total hasta CO₂ y H₂O tomó casi 10 horas. La velocidad de

descomposición fue influenciada por la cantidad de TiO_2 añadida y por el pH de la solución. Esta velocidad se vio favorecida con el incremento de la cantidad de catalizador hasta cierto punto, ya que se provee de mayor número de sitios activos durante el proceso, pero al llegar a una determinada cantidad del sólido añadido, el proceso se ve desfavorecido porque se ve disminuída la penetración de la luz en la solución. En condiciones alcalinas (pH 11) se observaron incrementos en la remoción del compuesto orgánico, los cuales fueron atribuidos a la presencia del mayor número de iones hidroxilo (OH^-) en la solución, que propiciaron la formación de más radicales hidroxilo (OH^\bullet) adsorbidos en la superficie de la partícula del TiO_2 . Estos radicales atrapan los huecos fotoproducidos, evitando la recombinación hueco-electrón. Sin embargo, se comprobó que la remoción del 2,4 diclorofenol a pH entre 3 y 9 no fue afectada significativamente, lo cual se atribuyó a la formación de radicales HO_2^\bullet que se ve favorecida a pH bajo, esto compensa el efecto de la disminución de la concentración de iones OH^- en la solución.

La comparación entre la actividad fotoelectrónica y fotocatalítica de varias formas de TiO_2 anatasa y rutilo en soluciones acuosas y líquidos orgánicos puros, fue analizada por Sclafani y Herrmann en 1996. Los estudios de fotoconductividad de una forma y otra de la titania demostraron que la anatasa presenta mayor habilidad que el rutilo para adsorber el oxígeno. La adsorción de oxígeno, es crucial en la actividad fotocatalítica del catalizador ya que permite la formación de especies precursoras de radicales fuertemente

oxidantes que pueden luego destruir a los contaminantes orgánicos. La baja actividad fotoelectrónica del rutilo fue atribuida al hecho de que este polimorfo es termodinámicamente más estable, con un alto grado de cristalinidad, debido a la elevada temperatura de preparación. La estructura, afirman, posee menos defectos que actuarían como fuente de electrones o como centros de adsorción. Aunque relacionaron la actividad fotocatalítica de los sólidos con las propiedades fotoelectrónicas, admiten que la historia de la preparación del catalizador no debe ser ignorada.

En otro trabajo realizado por Chen y colaboradores (parte I) en 1999, donde utilizaron TiO_2 no metalizado y TiO_2 metalizado para la fotocatalisis de alcoholes y compuestos organoclorados, encontraron que: a) la oxidación fotocatalítica de metanol y etanol fue acelerada cuando el TiO_2 se suspendió en Pt o Pd; b) la mineralización de estos alcoholes fue afectada por el pH de la

siguiente manera: si el pH era inicialmente ácido, el CO_2 se producía inmediatamente bajo la iluminación, pero si el pH era inicialmente alcalino, el proceso de mineralización era seriamente retardado; c) el caso de la oxidación fotocatalítica de cloroformo y tricloroetileno, la metalización del TiO_2 con Pt o Pd dio como resultado una menor actividad que cuando se usó TiO_2 solo; d) en el caso de la oxidación fotocatalítica del ácido dicloropropiónico (DCP), la metalización del TiO_2 con Pd resultó con menor actividad que cuando se usó TiO_2 sin metalizar. El platino puede acelerar la transferencia de electrones desde el TiO_2 hacia las especies adsorbidas, lo cual en algunos casos,

dependiendo de la naturaleza de la sustancia a degradar y de las condiciones de reacción, favorece el proceso fotocatalítico, pero en otros lo disminuye.

En un segundo trabajo reportado por este mismo grupo de investigadores [Chen 1999 parte II], proponen ciertos mecanismos para las reacciones fotocatalizadas con TiO_2 , indicando que la oxidación de compuestos orgánicos puede ser vía radicales libres en solución, o por oxidación directa en el hueco de la superficie del catalizador dependiendo del sustrato presente en la solución y las condiciones de reacción. De acuerdo a los resultados obtenidos, este grupo de investigación establece que los mecanismos de reacciones de oxidación fotocatalizadas, son un proceso muy complicado.

Estos y otros trabajos desarrollados por diferentes grupos de investigadores [Sclafani 1996, Sadeghi 1996, Nosaka 1998, Ding 2000,

Vorontsov 2001], demuestran que un gran número de parámetros influyen en la fotocatalisis con sólidos semiconductores como el TiO_2 . Tales parámetros[®] incluyen la composición de la superficie, el área superficial y la concentración del fotocatalizador; la concentración de los reactivos, el ambiente del solvente, la velocidad de difusión en la solución y cerca de la superficie, etc. Sin embargo, hay pocos trabajos que hablen de la influencia de la estructura cristalina del catalizador en el proceso fotocatalítico [Sclafani 1990, Chan 1999, Ding 2000].

La actividad fotocatalítica de un semiconductor en particular para un determinado propósito, se mide por varios factores entre los cuales están: la estabilidad del semiconductor bajo iluminación, la eficiencia del proceso fotocatalítico, la selectividad de los productos y el rango de longitud de onda de respuesta. Por ejemplo, los semiconductores con valores pequeños de energía de banda prohibida, como el CdS, es posible excitarlos con la luz visible del espectro, pero son generalmente inestables y se fotodegradan a través del tiempo [Fox, 1993]. El TiO_2 es un catalizador muy estable, pero su E_g es grande (3.1 eV) y es activo en la región UV la cual es menos del 10% de la intensidad solar total [Jackson, 1975].

Por otro lado, el uso de semiconductores mixtos (Apéndice B.3) en la fotocatalisis, es otra manera de aumentar la eficiencia fotocatalítica debido al aumento de la separación de cargas extendiendo el rango de energías de fotoexcitación del sistema. Resultados experimentales muestran que los semiconductores mixtos con niveles de energía apropiados y una buena separación de carga, pueden producir una fotocatalisis muy eficiente [Vera 2000].

Los esfuerzos por llevar a cabo el proceso fotocatalítico de una manera más eficiente, van encaminados hacia la búsqueda de mejorar la respuesta del TiO_2 como catalizador o de buscar nuevos materiales con propiedades semiconductoras con una combinación favorable de estructura electrónica y propiedad de absorber la luz, además de adsorber eficientemente los reactivos.

Para establecer la relación estructura-propiedad, en estas investigaciones, se requiere llevar a cabo los estudios desde la síntesis del material, su caracterización y la realización de las pruebas catalíticas.

1.3 PROCESO SOL-GEL

Es bien sabido que durante los últimos años el proceso sol gel ha tenido gran importancia científica y tecnológica debido a que este método ofrece grandes ventajas y nuevas opciones sobre otros métodos en la preparación de polvos cerámicos, fibras y recubrimientos. El término sol-gel fue por primera vez usado a finales de 1800s. Generalmente se refiere a métodos de baja temperatura usando precursores químicos que pueden producir cerámicos y vidrios con mayor pureza y homogeneidad que los procesos convencionales a

alta temperatura. Este método ha sido utilizado para producir un amplio número de compuestos (generalmente óxidos) en varias formas, incluyendo polvos (en el intervalo de nanopartículas), fibras, recubrimientos y capas delgadas, monolitos y compositos, además de membranas porosas [Zhao 2000].

1.3.1. Etapas básicas del proceso sol-gel:

1.- Hidrólisis: el proceso inicia con una mezcla del alcóxido metálico y agua en un solvente (generalmente alcohol) a temperatura ambiente o temperatura

ligeramente elevada. comúnmente son usados ácidos o bases para acelerar la velocidad de la reacción.

2.- Polimerización: reacciones de condensación ocurren entre moléculas adyacentes en las cuales H_2O y ROH son eliminados y enlaces metal-óxido son formados. Las cadenas de polímeros crecen en dimensiones coloidales en el líquido dando lugar a la formación del sol.

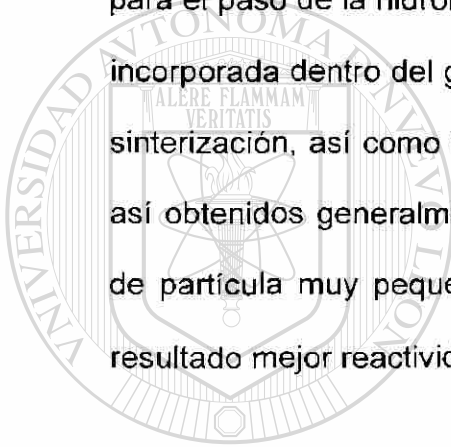
3.- Gelación: las cadenas de polímeros se unen para formar redes en 3 dimensiones a través del líquido. El sistema se vuelve rígido, característico de un gel. El solvente y los productos de la reacción de condensación, agua y alcohol, permanecen en los poros del gel. La agregación de pequeñas unidades poliméricas hacia la cadena principal continúa progresivamente si el gel se deja envejecer.

4.- Secado: el agua y alcohol son removidos del sistema a temperaturas moderadas ($<100C$), dejando un óxido metálico altamente hidroxilado con algún contenido residual de orgánicos.

5.- Deshidratación: temperaturas entre 400-800 C, son necesarias para eliminar los orgánicos residuales y el agua químicamente enlazada, permitiendo obtener un óxido metálico cristalino con una microporosidad aproximada del 20-30%.

6.- Densificación: temperaturas típicamente alrededor de los 1000C ocasionan la eliminación de la porosidad y la formación de un óxido metálico denso [Ballard en Rao, 1993].

Muchos conocimientos químicos (Apéndice A.4), están involucrados en el control de los pasos de la gelación y el secado para lograr la porosidad y la microestructura deseada en el producto. Por ejemplo, la elección del catalizador para el paso de la hidrólisis puede influenciar enormemente la cantidad de agua incorporada dentro del gel. Esto afecta el subsecuente secado y la conducta de sinterización, así como también la naturaleza del producto final. Los materiales así obtenidos generalmente, poseen una área superficial grande, y un tamaño de partícula muy pequeño (en algunos casos menor a 1 nm) que dan como resultado mejor reactividad para estos compuestos [Lee E., 1994].



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



1.4 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar por el método sol-gel el compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ perteneciente al sistema ternario $BaO-Li_2O-TiO_2$, caracterizarlo por distintas técnicas analíticas, y evaluar su actividad como catalizador en la reacción de combustión de metano, así como también en la degradación fotocatalítica de 2,4-dinitroanilina y fenol, sustancias tóxicas que frecuentemente están presentes en aguas residuales.

1.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar el compuesto ternario $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ mediante el método sol-gel vía alcóxidos y por reacción del estado sólido.
- Caracterizar los productos obtenidos por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja FTIR, Espectroscopía Raman, análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA-TGA), y espectroscopía UV-Vis[®] (reflectancia difusa), así como también evaluar sus características texturales a partir de las isotermas de adsorción con N_2 aplicando el método BET.
- Realizar estudios catalíticos (descomposición del isopropanol y combustión del metano) y fotocatalíticos (degradación de fenol y de 2,4

dinitroanilina) con los materiales obtenidos para evaluar la actividad catalítica y/o fotocatalítica de estos compuestos.

1.6 JUSTIFICACIÓN

Con el surgimiento de la protección del medio ambiente como una necesidad de alta prioridad, se han enfocado muchos esfuerzos a mejorar la capacidad de los sistemas catalíticos y fotocatalíticos para destruir contaminantes en sistemas acuosos y gaseosos.

La degradación por procesos fotocatalíticos, comparada con la degradación fotoquímica, parece ser una técnica suave que requiere condiciones de baja temperatura y baja presión, además de las siguientes

ventajas:

- Se observa la destrucción completa de los contaminantes orgánicos en pocas horas.
- El proceso parece evitar la formación de productos cíclicos, se ha observado la mineralización de compuestos hasta CO_2 y H_2O .
- El proceso requiere de catalizadores baratos e inocuos.
- No hay necesidad de una alta energía de fotones.
- El proceso puede aplicarse a contaminantes orgánicos aún en concentraciones de pocas partes por millón.

El método de preparación de los materiales para efectuar este tipo de catálisis merece especial atención ya que es definitivo para controlar el tamaño de partícula, la distribución de los constituyentes y la pureza.

1.7 ALCANCE

El presente trabajo está dirigido a sintetizar el compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ para investigar el comportamiento de éste como catalizador, y el efecto que tiene el método de obtención en sus propiedades. Esto con el fin de utilizarlo como agente fotocatalítico en un tratamiento alternativo, que de ser posible, use condiciones menos energéticas para degradar sustancias aromáticas como 2,4-dinitroanilina y fenol, y así, colaborar en la solución de problemas ocasionados por la presencia de estos compuestos en efluentes industriales.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Con esta propuesta, se pretende coadyuvar a proteger la salud de los seres vivos, al plantear este trabajo de investigación como el fundamento para proponer la fotocatalisis con este material, como una opción para retirar de los mantos acuíferos compuestos tóxicos, como los mencionados anteriormente, que se van acumulando debido a las descargas de éstos por las actividades industriales.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 SÍNTESIS

2.1.1 Síntesis por sol-gel

En un matraz de tres bocas se colocaron 20.37g de isopropóxido de bario $\text{Ba}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ (Aldrich Chemicals 99.9%) y 200 ml de etanol (99.9% PROQUIM). Separadamente, se disolvieron 5.43g de acetato de litio $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma) en una mezcla de 48 ml de etanol y 18.25 ml de agua destilada. Al matraz que contenía el isopropóxido de bario se le añadieron

63.28 ml de isopropóxido de titanio $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (Aldrich Chemicals) seguido de la solución de acetato de litio, manteniéndose la agitación continua, se añadió ácido acético glacial (PROQUIM 99.8%) para lograr un pH de 3 (aproximadamente 1.0 mL). La mezcla de reacción fue calentada a reflujo a una temperatura de 70° C por 72 horas. La relación molar $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ / etanol fue de 1:20, mientras que la de $\text{Ti}(\text{OPr})_4/\text{H}_2\text{O}$ fue de 1:10 para asegurar hidrólisis completa.

Para obtener el compuesto en condiciones básicas, se siguió el mismo procedimiento sólo que se añadió hidróxido de amonio (0.5 mL) en lugar de

ácido acético para lograr un pH de 9. Se obtuvieron geles opacos a los cuales se les evaporó la mayor cantidad de solvente y luego se secaron a 90°C en la estufa. Posteriormente, se calcinaron porciones de estos geles en un horno eléctrico a 200°, 400°, 600° y 800°C por un periodo de 6 horas cada una. La velocidad de calentamiento fue de 10° C por minuto (Fig. 2.1).

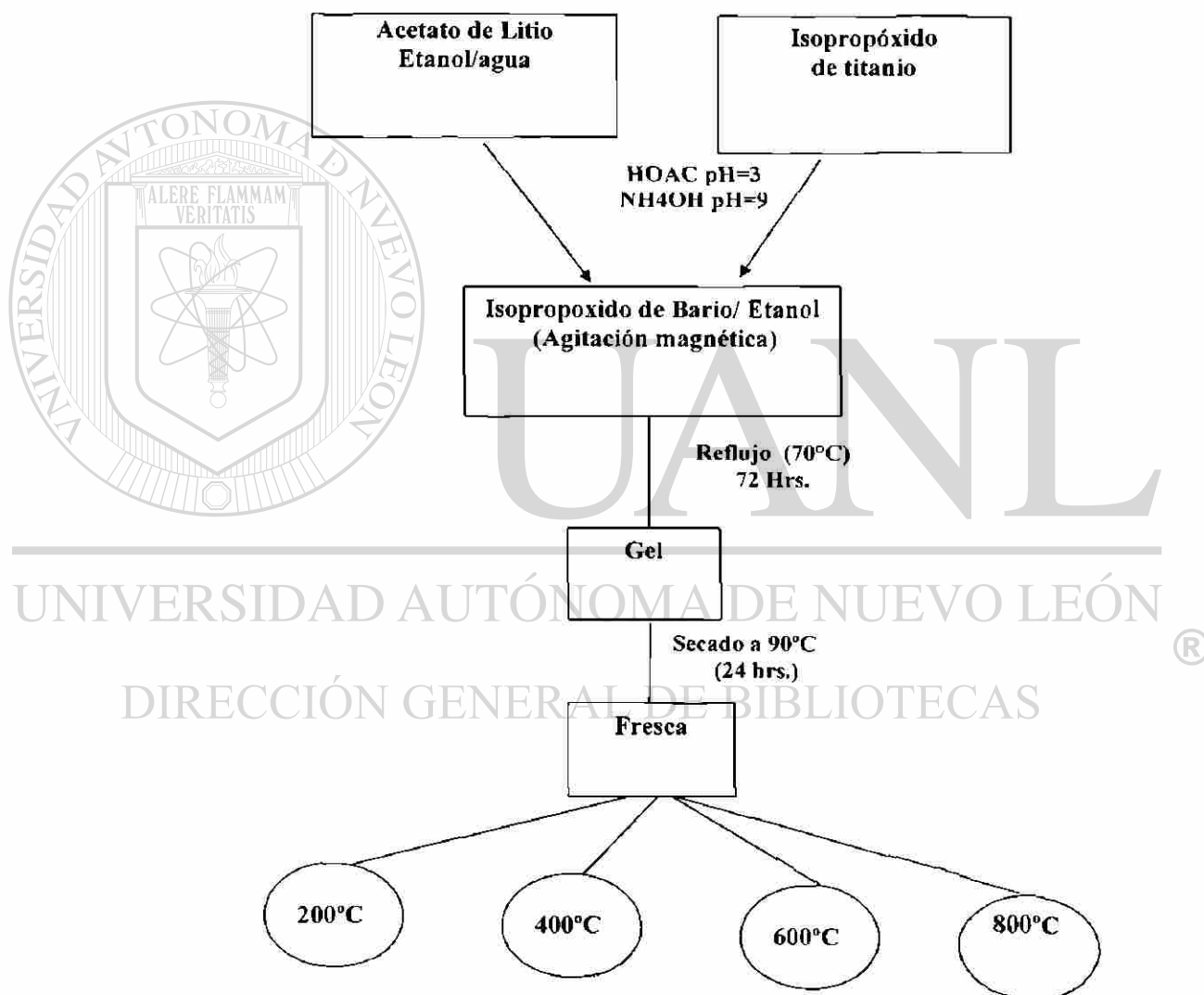


Figura 2.1. Diagrama de Síntesis del compuesto Ba₃Li₂Ti₈O₂₀ por Sol-gel

2.1.2 Síntesis por reacción del estado sólido.

La preparación del compuesto por reacción del estado sólido se llevó a cabo de acuerdo al método reportado por Torres-Martínez y colaboradores [1994] usando como materiales de partida TiO_2 , BaCO_3 y Li_2CO_3 . El procedimiento (Fig.2.2.) fue el siguiente:

a) Li_2CO_3 y BaCO_3 (Aldrich Chemicals 99.9%) se secaron a 300°C mientras que el TiO_2 (Aldrich Chemicals 99.9%) se secó a 900°C .

b) Se pesaron los reactivos en la cantidad estequiométrica adecuada para obtener 5 gramos del producto. En el caso de la síntesis de la composición $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$, se pesaron 2.830g de TiO_2 , 2.620g de BaCO_3 y 0.327g de Li_2CO_3 .

Otras dos composiciones pertenecientes a la misma región de solución sólida se prepararon con las siguientes cantidades:

$\text{Ba}_2\text{Li}_{2/3}\text{Ti}_{16/3}\text{O}_{13}$: 2.869g de TiO_2 , 2.656g de BaCO_3 y 0.165g de Li_2CO_3 .

$\text{Ba}_{4.5}\text{Li}_2\text{Ti}_{11.2}\text{O}_{27.9}$: 2.771g de TiO_2 , 2.75g de BaCO_3 y 0.229g de Li_2CO_3

c) En un mortero de ágata se homogeneizó la mezcla mediante la adición de una pequeña cantidad de acetona.

- d) La mezcla fue colocada en un crisol de platino y se calcinó a 700°C por 2 horas.
- e) Para evitar pérdidas por volatilización se procedió a preparar pastillas con una parte de la mezcla y el resto del polvo se usó para cubririlas.
- f) El material se calcinó a 1100°C durante un tiempo de 48 horas.

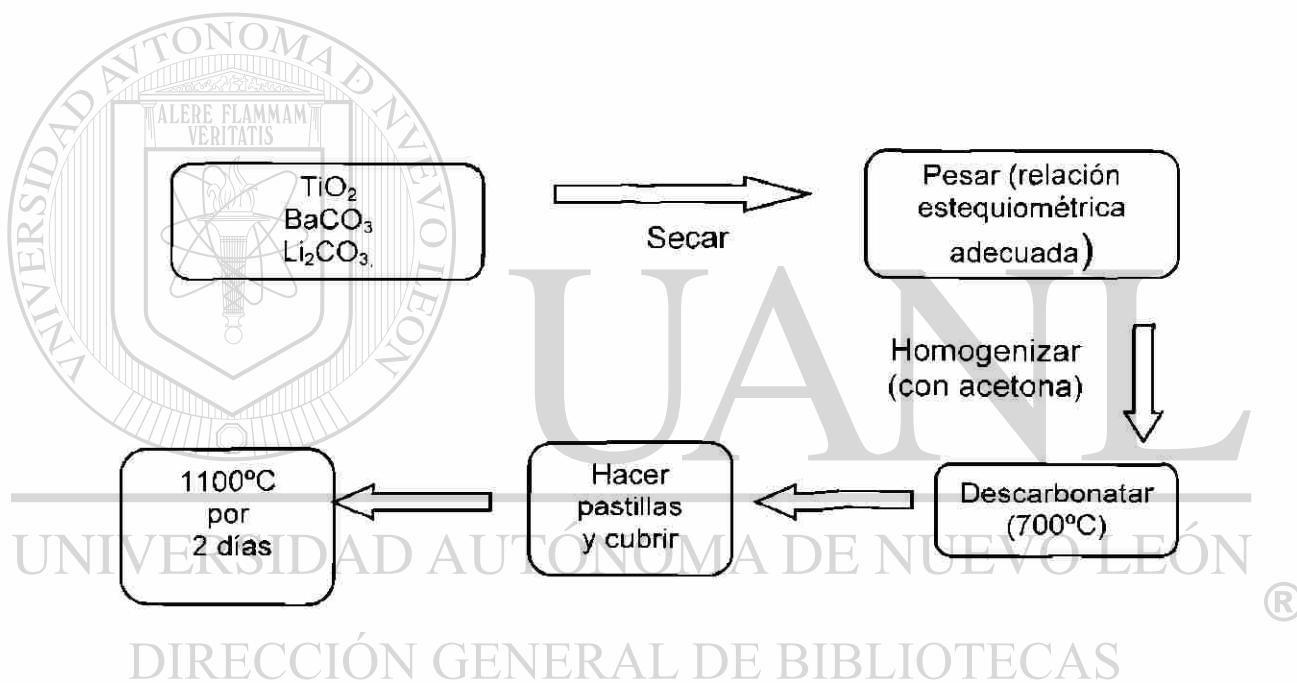


Figura 2.2. Diagrama de Síntesis del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ por Reacción del estado sólido.

2.2. CARACTERIZACIÓN

2.2.1 Análisis Térmico TGA-DTA

En un *análisis termogravimétrico* (TGA) continuamente se registra la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura, se denomina *termograma*.

El análisis térmico diferencial (DTA) es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. Se controla la diferencia de temperatura ΔT entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la referencia y se representa frente a la temperatura para dar un termograma diferencial [Skoog, 1999].

Los análisis térmicos (TGA y DTA) de los geles obtenidos, se realizaron en un aparato TA-Instruments modelo SDT-2960 en atmósfera de argón con crisoles de Pt a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ} \text{C min}^{-1}$, siendo la alúmina la sustancia de referencia. Para asegurar mediciones confiables el

equipo fue periódicamente calibrado con Sn, Al, Au y Zn de alta pureza (99.999%), con una precisión en la temperatura de ± 1.0 °C.

2.2.2 Difracción de rayos X

Esta técnica se refiere a la dispersión de los rayos X por las unidades de un sólido cristalino. En este método, los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvían los rayos-X originando patrones de difracción, a partir de los cuales se puede determinar la composición de las fases cristalinas.

La difracción de rayos X en polvos, se llevó a cabo en un Difractómetro Siemens D500 utilizando radiación Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.5418$). La intensidad fue medida en el rango entre 10° y 85° con un tamaño de paso de 0.05° .

Una vez obtenidas las fases cristalinas, se llevó a cabo el análisis prolongado por DRX para el refinamiento estructural por el método Rietveld (Apéndice E). El método de Rietveld es una potente herramienta para la obtención de información estructural, microestructural y el análisis cuantitativo de fases a partir de difractogramas de polvo. Este método ha jugado un papel crucial en casi todas las áreas más punteras de la investigación en nuevos materiales, siendo clave en el desarrollo de la química del estado sólido [Rietveld 1969, Albinati 1982, Bish 1988, Ortiz 2000].

Las condiciones para este análisis fueron un ángulo mínimo en 2θ de 8° hasta un máximo de 100° a un tamaño de paso de 0.02° con un tiempo de exposición en cada paso de 8s. Los programas usados fueron el DBWS-9411 [Young 1995] y WYRIET [Schneider 1992], en los cuales, para modelar el perfil de los picos, se usó la función pseudo-Voigt que incluye un parámetro de ajuste que está directamente relacionado con el tamaño promedio de los cristalitos de cada fase [Thompson 1987].

2.2.3 Análisis Textural

Los materiales usados como catalizadores dependen para su actividad, cuando menos en parte, de la extensión de su área superficial. En este tipo de materiales, las características geométricas de los poros pueden afectar la velocidad total de la reacción.

Para medir el área superficial de los sólidos se usó el método de Brunauer-Emmett-Teller, BET, que se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se usa Nitrógeno como adsorbato y se determina la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio a su punto de ebullición normal (-195.8°C) en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera. Los datos obtenidos son los volúmenes de gas adsorbido a una serie de presiones en la cámara de adsorción (Apéndice F). El área superficial específica se

determinó a partir de las isotermas de adsorción obtenidas en un equipo Micromeritics ASAP-2000. La distribución del tamaño de poro se calculó mediante el método de Barret, Joyner y Halenda, BJH (Apéndice F.2)

2.2.4 Espectroscopía Infrarroja

Esta técnica consiste en medir la respuesta de un compuesto cuando se le hace incidir radiación electromagnética de la región infrarroja del espectro, que comprende números de onda de 12 800 a los 10 cm^{-1} . Este tipo de radiación es absorbida por especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Cuando la molécula experimenta un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de sus movimientos de vibración o de rotación, el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula y causar cambios en la amplitud de algunos de sus movimientos, como consecuencia se absorbe radiación. Esto genera frecuencias (expresadas en número de onda) características de cada grupo funcional [Skoog 1999]. La región en la que se realizaron los análisis de las muestras en este trabajo, fue la del infrarrojo medio que va desde 4000 a 400 cm^{-1} . La zona comprendida entre los 4000 y 1600 cm^{-1} nos puede dar información importante sobre los grupos OH presentes en los geles obtenidos y así seguir el proceso de deshidroxilación debido al tratamiento térmico de los mismos.

Los espectros de absorción Infrarroja de las muestras tratadas a diferente temperatura, se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer Paragon 1000PC con transformada de Fourier, en el intervalo de números de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Cantidades iguales de cada uno de los sólidos (5 mg) se mezclaron con aproximadamente 100 mg de KBr para formar pastillas transparentes aplicando presión. Se llevaron a cabo 10 barridos en cada medición.

2.2.5 Espectroscopía Raman

Quando una radiación pasa a través de un medio transparente, una fracción del haz de luz es dispersada por acción de las especies presentes, los fotones dispersados tienen la misma energía (frecuencia), y por lo tanto la misma longitud de onda. Sin embargo, una pequeña fracción de luz (aproximadamente 1 en 10^7 fotones) es dispersada con una longitud de onda diferente, generalmente menor a la del haz incidente. Los desplazamientos de longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión. Este fenómeno llamado efecto Raman está relacionado con los cambios vibracionales cuánticos que se producen en la región Infrarroja.

El efecto Raman sucede cuando un fotón incide en una molécula e interacciona con el dipolo eléctrico de la molécula. Es una forma de

espectroscopía electrónica y el espectro contiene frecuencias vibracionales. En términos clásicos, la interacción puede ser vista como una perturbación del campo eléctrico de la molécula.

Vibraciones de redes cristalinas y otros movimientos de los sólidos son activos en espectroscopía Raman, sus espectros son de gran importancia en campos como los de semiconductores y polímeros [Schrader, 1995].

Los espectros de las muestras calcinadas a diferentes temperaturas fueron registrados a temperatura ambiente en un equipo ISA Labram micro-Raman. La línea de excitación fue la de 632.8 nm de un láser He-Ne, el cual fue operado a 1 mW para evitar los efectos térmicos.

2.2.6 Espectroscopía Ultravioleta-Visible

Esta técnica permite el estudio de la absorción de radiación UV-Vis (200-800 nm), en sólidos finamente pulverizados. En este trabajo se estudió el comportamiento de las muestras en la región ultravioleta del espectro electromagnético, debido a que en esta región se presenta la transición fundamental desde la banda de valencia hasta la banda de conducción.

Los espectros de absorción UV-Vis de los sólidos fueron obtenidos mediante estudios de reflectancia difusa con un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 12 acoplado a una esfera de integración RSA-PE-20. Se usó como referencia un estándar Spectralon USRS-99010 con 100% de reflectancia.

2.3. PRUEBAS CATALÍTICAS

2.3.1 Descomposición del 2-Propanol

Los experimentos catalíticos de la descomposición del 2-propanol (J.T.Baker) fueron realizados en un sistema (Figura 2.3) que consta de un saturador sumergido en baño de hielo donde se coloca el sustrato y de un reactor diferencial de lecho fijo en el que se añade el catalizador; todo esto acoplado a un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard Modelo 5890 con un detector de conductividad térmica que a su vez está conectado a una computadora para registrar los datos. Una cantidad de 40mg de 2-propanol se colocó en el saturador usando como gas acarreador argón.

La presión parcial del 2-propanol en el saturador fue de 8.28 torr a una temperatura de 0°C. Una vez activado el catalizador la reacción catalítica fue llevada a cabo a una temperatura de 200°C mediante el arrastre del

isopropanol con argón hacia la superficie del catalizador. Los productos de reacción se determinaron cada 5 minutos durante 2 horas.

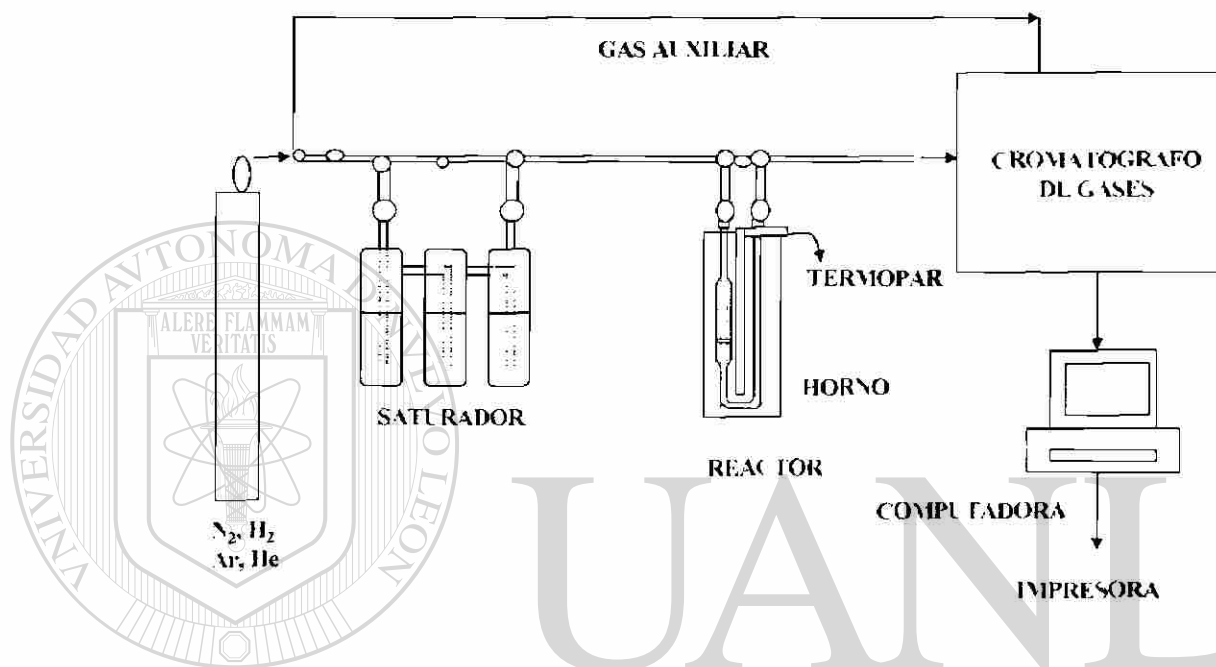


Figura 2.3. Microreactor de flujo usado en la descomposición de isopropanol.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2.3.2 Degradación Fotocatalítica de 2,4-dinitroanilina

La fotocatalisis fue llevada a cabo a temperatura ambiente. Fueron añadidos 200 mg del catalizador a un vaso conteniendo una solución de 30 ppm de 2,4-dinitroanilina, ajustada a pH 7, a la cual fue añadida una cantidad de 4ml de H_2O_2 al 30% por litro de solución. Bajo agitación, la solución fue irradiada en una caja cerrada con una lámpara UV Black-Ray modelo XX-15L,

la cual emite una radiación de $\lambda=254$ nm y una intensidad de $1600 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (Figura 2.4).

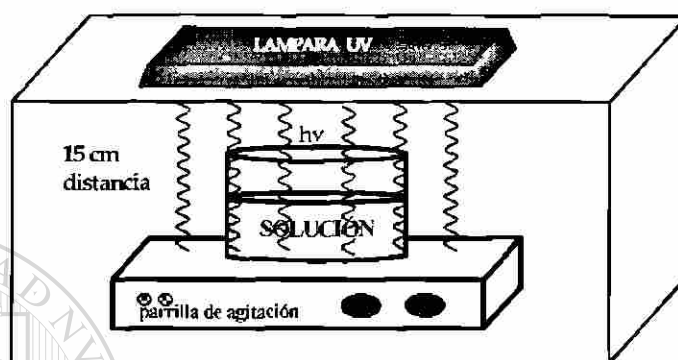


Figura 2.4. Reactor fotocatalítico en la degradación de 2,4-dinitroanilina

La intensidad de la luz recibida por el dispositivo fue de $1560 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, medida con un radiómetro UVP modelo UVX-25 con sensor de 254 nm. La velocidad de la reacción fue monitoreada tomando alícuotas cada 10 minutos y luego fueron analizadas en un espectrofotómetro Hewlett-Packard modelo 8452 con arreglo de diodos como detector. La banda de absorción a 346 nm presente en el espectro de la 2,4-dinitroanilina (Figura 2.5) fue utilizada como base para calcular la concentración de esta sustancia a los diferentes tiempos, para lo cual se hizo una curva de calibración con soluciones estándar de 5, 10, 15, 20, 25 y 30 ppm de 2, 4 dinitroanilina, obteniéndose para dicha curva un coeficiente de correlación de 0.9998 (Anexo 1).

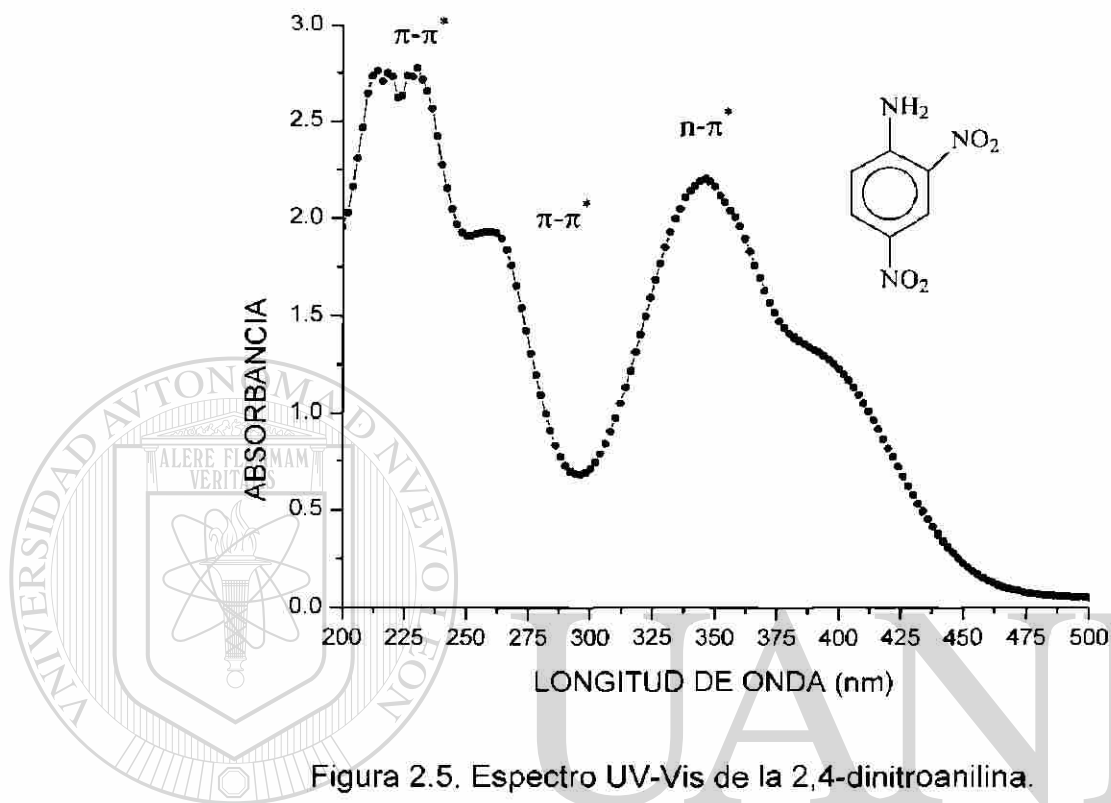


Figura 2.5. Espectro UV-Vis de la 2,4-dinitroanilina.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

2.3.3 Degradación Fotocatalítica de fenol

En un matraz de 50 ml, se colocaron 20 ml de solución de 20 ppm de fenol. A esta solución, fueron añadidos 50 mg del catalizador. Para este experimento se usó un reactor como el de la Figura 2.6 el cual emplea una lámpara Mercurio HPK 125W Philips que emite radiación a una longitud de onda de 340 nm y con una intensidad de 35 mW/cm².

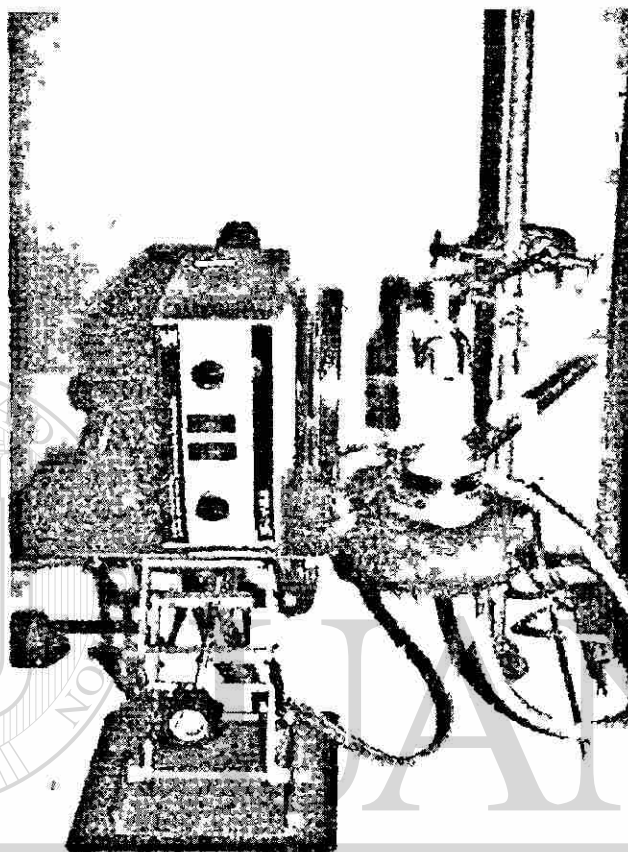


Figura 2.6. Reactor fotocatalítico en la degradación de fenol

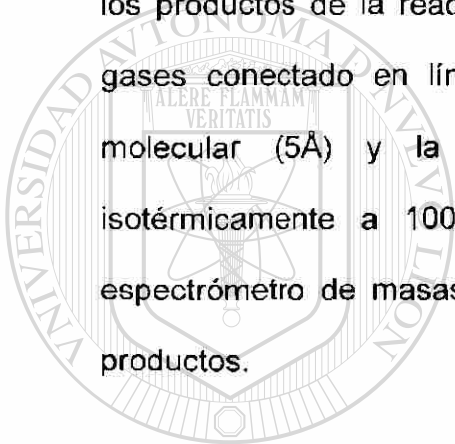
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La variación de la concentración de fenol respecto al tiempo fue seguida mediante Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) en un equipo Thermoseparation Products, modelo Spectra Series P 100 con detector Spectra Series UV 100 con longitud de onda variable, columna Waters sperisorb 5 μm OD 52 de 250 mm de longitud y un diámetro de 4.6 mm; el eluente utilizado fue 90% H_2O y 10% CH_3CN (acetonitrilo) con una velocidad de flujo de 1ml/min. La longitud de onda de detección fue de 270 nm.

2.3.4 Combustión de Metano

La actividad catalítica en la combustión de metano fue evaluada en un reactor convencional de flujo operado a presión atmosférica usando 100 mg del catalizador, a temperaturas arriba de 150° C hasta la temperatura requerida para la conversión total. Se usó una velocidad de calentamiento de 1 K min⁻¹ y los productos de la reacción fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases conectado en línea al reactor. La columna utilizada contenía tamiz molecular (5Å) y la separación cromatográfica fue llevada a cabo isotérmicamente a 100°C con Helio como gas acarreador. Se usó un espectrómetro de masas cuadrupolo Hiden HPT para detectar trazas de los productos.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CARACTERIZACIÓN

3.1 SÍNTESIS DE $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ POR REACCIÓN DEL ESTADO SÓLIDO

3.1.1 Difracción de rayos X en polvos

Los compuestos que fueron sintetizados mediante reacción del estado sólido siguiendo el método descrito en la sección experimental, se caracterizaron por inspección visual como polvos de color blanco (menor blancura que los obtenidos por sol-gel), y a nivel microscópico la caracterización se llevó a cabo por difracción de rayos X. La Figura 3.1 muestra los difractogramas de estas tres composiciones: $\text{Ba}_{4.5}\text{Li}_2\text{Ti}_{11.2}\text{O}_{27.9}$, $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ y $\text{Ba}_2\text{Li}_{2/3}\text{Ti}_{16/3}\text{O}_{13}$; pertenecientes a la región de solución sólida de la fase A en el sistema ternario BaO-Li₂O-TiO₂ [Torres-Mtz.,1994]. En esta gráfica, podemos observar que las reflexiones de cada uno de los difractogramas coinciden con las señales reportadas para el compuesto $\text{Ba}_2\text{Li}_{2/3}\text{Ti}_{16/3}\text{O}_{13}$ cuya estructura fue

determinada mediante análisis de monocristal [Dusarrat,1997]. Esto, aunado a las precauciones que se tomaron en la síntesis para evitar pérdidas por volatilización, permite asegurar que la composición es la reportada en cada fórmula. Sin embargo, fue elegido el compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ para sintetizarlo por sol-gel, ya que este representa la composición ideal de la fase A.

Estas 3 composiciones de la región A se sintetizaron para demostrar que las reflexiones presentadas por cada una de ellas presentan posiciones atómicas que coinciden con las del patrón de difracción, lo que indica que pertenecen a la misma región de solución sólida. Las líneas en color rojo corresponden a las del patrón de referencia reportado por Dusarrat en 1997.

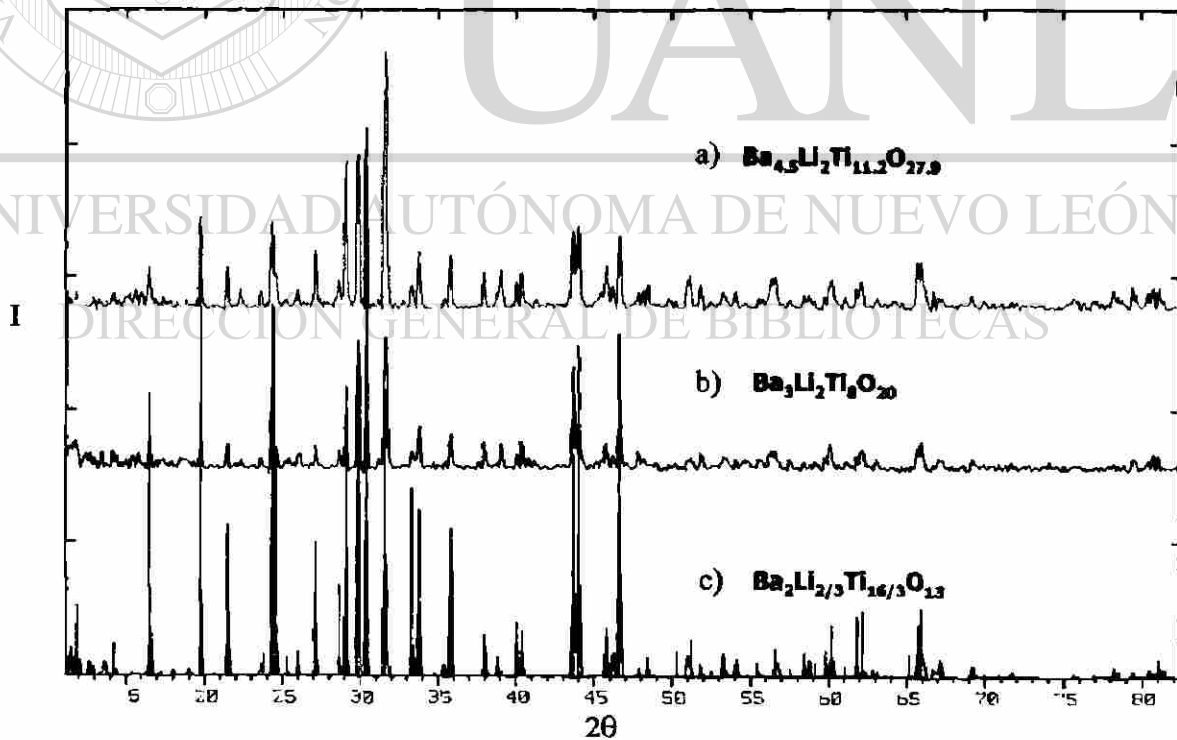


Figura 3.1 Difractogramas de tres composiciones pertenecientes a la Fase A en el sistema ternario BaO-Li₂O-TiO₂: a) $Ba_{4.5}Li_2Ti_{11.2}O_{27.9}$, b) $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$, c) $Ba_2Li_{2/3}Ti_{16/3}O_{13}$.

3.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo

En la Figura 3.2 se muestra el espectro FTIR del compuesto cristalino $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ obtenido por reacción del estado sólido, en el cual podemos observar que el material está completamente deshidroxilado ya que no se observan bandas características de grupos OH. Esto es de esperarse ya que el compuesto se obtuvo a temperaturas muy elevadas (1100°C). Sin embargo, se realizó el estudio FTIR para comparar este espectro con el del compuesto obtenido posteriormente por sol-gel.

En la región de energía menor a los 900 cm^{-1} se observan señales atribuidas a los enlaces M-O del compuesto. Reportes previos señalan que la banda correspondiente a los movimientos vibratoriales de alargamiento del enlace Ti-O se presentan generalmente a 556 cm^{-1} [López^(b) 1992].

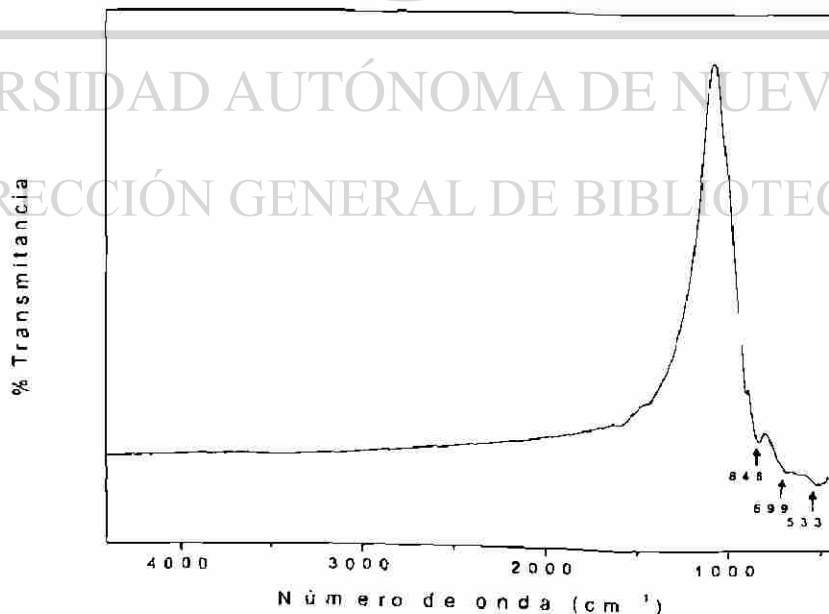


Figura 3.2 Espectro FTIR del compuesto $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sintetizado por reacción del estado sólido.

3.1.3 Espectroscopía UV-Vis (reflectancia difusa) y cálculo de la E_g .

En el espectro de absorción del compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ sintetizado por reacción del estado sólido mostrado en la Figura 3.3 se puede observar que el ascenso en la absorción inicia aproximadamente a los 475 nm (2.6eV) y se mantiene luego constante a aproximadamente 350 nm (3.54eV), sin embargo, puede apreciarse otro máximo alrededor de 210 nm, posiblemente debido a la presencia de pequeñas cantidades de impurezas.

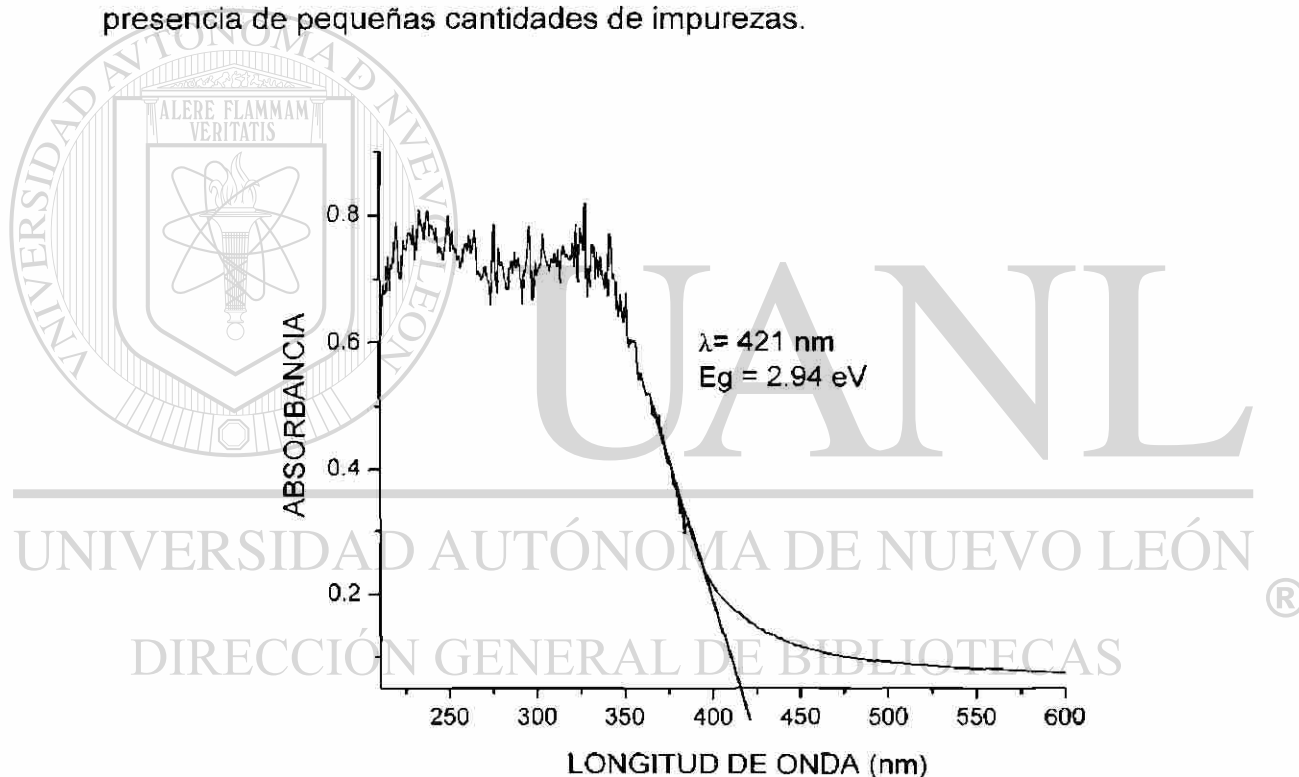


Figura 3.3 Espectro UV-Vis de $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ sintetizado por Reacción del estado sólido.

El valor de la banda de energía prohibida del sólido fue calculado a partir de la ecuación $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{m/2}$ [Pankove 1971], donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón y $m=1$ para una transición directa entre las

bandas (banda de valencia y banda de conducción). A partir de estos espectros UV-Vis, la E_g fue calculada por extrapolación de una línea recta a partir de la curva de absorción hacia el eje de la abscisa. Cuando α es igual a cero, entonces $E_g = h\nu$ [Grunes 1982]. La longitud de onda en nanómetros correspondiente a dicha extrapolación se convierte a unidades de energía en electrón volts (eV). Para este compuesto la extrapolación corresponde a una longitud de onda de 421 nm dando como resultado un cálculo para la E_g de **2.94 eV**.

3.1.4 Análisis Textural: isoterma de adsorción

Las propiedades texturales de los sólidos fueron evaluadas a partir de las isotermas de adsorción usando como adsorbato Nitrógeno. En la Figura 3.4 se puede apreciar la isoterma de adsorción que se presenta cuando el gas es adsorbido por el compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ obtenido mediante el método cerámico tradicional.

La isoterma denota una baja área específica en el material ya que es muy poco el volumen de gas adsorbido (menor a 1.8 cc/g). El cálculo del área superficial específica por el método BET da un valor de **0.47 m²/g**. Este resultado es característico de materiales que fueron sometidos a temperaturas muy elevadas por tiempos prolongados como es el caso de este método de síntesis.

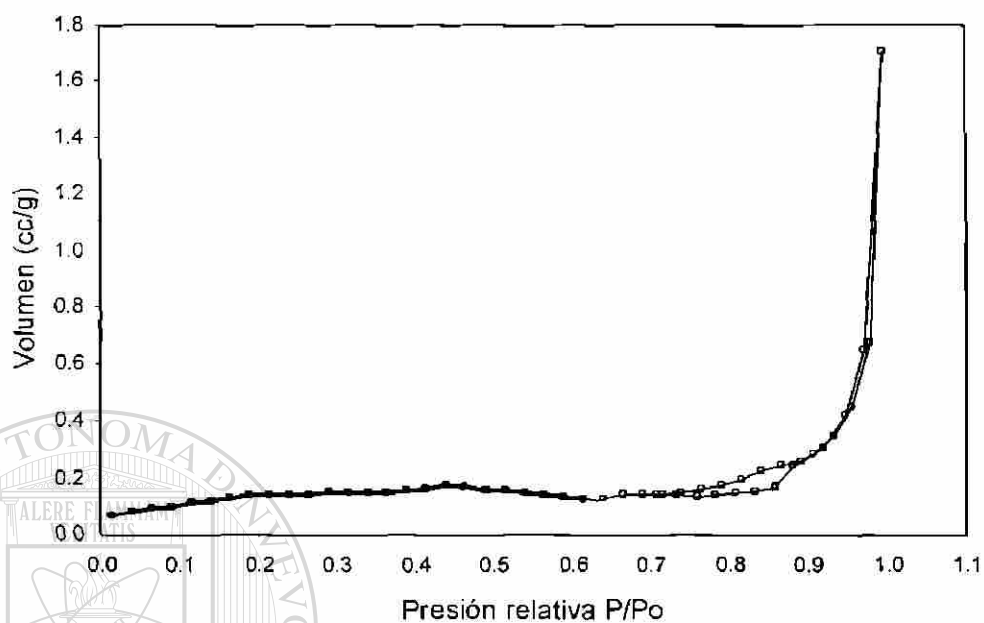


Figura 3.4. Isotherma de adsorción-desorción del compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ por reacción del estado sólido.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3.2. SÍNTESIS DE $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ POR SOL-GEL A pH 3 y pH 9

El compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ fue sintetizado usando como catalizador el ácido acético para que la hidrólisis de los alcóxidos se llevara a cabo en condiciones ácidas (pH 3); mientras que para las condiciones básicas (pH 9) se realizó la hidrólisis usando hidróxido de amonio.

Una vez que los geles se secaron a 90°C (gel fresco), su apariencia fue de polvos muy finos color crema, debido a los residuos orgánicos ocluidos. Cuando una porción de este polvo se trató a 200°C el color permaneció casi igual indicativo todavía de la presencia de compuestos orgánicos en el gel; mientras que la porción tratada a 400°C presentó un color más claro (casi blanco). Finalmente, las porciones tratadas a 600 y 800°C se obtuvieron como polvos finos de mayor blancura.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

3.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo

Los espectros FTIR de la evolución del gel con el tratamiento térmico hasta la formación del compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$, en la síntesis a pH 3, se muestran en la Figura 3.5. En el gel fresco (gel secado a 90°C por 24 hrs), se observa una banda ancha a 3391 cm^{-1} característica de una vibración de alargamiento de los grupos -OH. Esta banda disminuye notablemente su intensidad al aumentar la temperatura, debido a la desorción de agua y

solvente. Al tratar la muestra a 800°C aún se observa la banda a 3440 cm⁻¹ la cual se desplaza a regiones de mayor energía y disminuye en intensidad debido a que los grupos OH residuales están enlazados con mayor fuerza a la red. A esta temperatura, como se verá mas adelante, el compuesto fue identificado por DRX como Ba₃Li₂Ti₈O₂₀ y en base a este espectro FTIR, con pequeñas cantidades de grupos hidroxilo.

En el gel fresco y la muestra tratada a 200°C-pH3, se observan a 1567 y 1419 cm⁻¹, bandas intensas asociada a vibraciones de flexión simétrica y asimétrica, características de vibraciones C-H cuando se usa ácido acético en la síntesis sol-gel [López^(b),1992]. Dichas bandas que son atribuidas a los grupos funcionales CH₃ y CH₂ de orgánicos residuales (etanol, ácido acético y/o restos de alcóxido) ocluidos en el sólido, disminuyen al dar tratamiento térmico a la muestra debido a la desorción de los mismos.

A 1334 cm⁻¹ está un pequeño hombro indicativo de la existencia de residuos orgánicos, generalmente asociado a vibraciones de flexión tipo "sombriilla" de los grupos CH₃, que a 400°C ya no se observa. En estas mismas muestras, a 1025 cm⁻¹ se puede ver una pequeña banda correspondiente a las vibraciones de alargamiento antisimétrico del enlace C-O presente en el alcóxido residual [Abrams 1993].

La señal que se aprecia en algunos espectros a poco menos de 2500 cm⁻¹, es la típica banda correspondiente a los movimientos vibracionales de

alargamiento antisimétrico de la molécula de CO₂ presente en el ambiente al momento de hacer la medición.

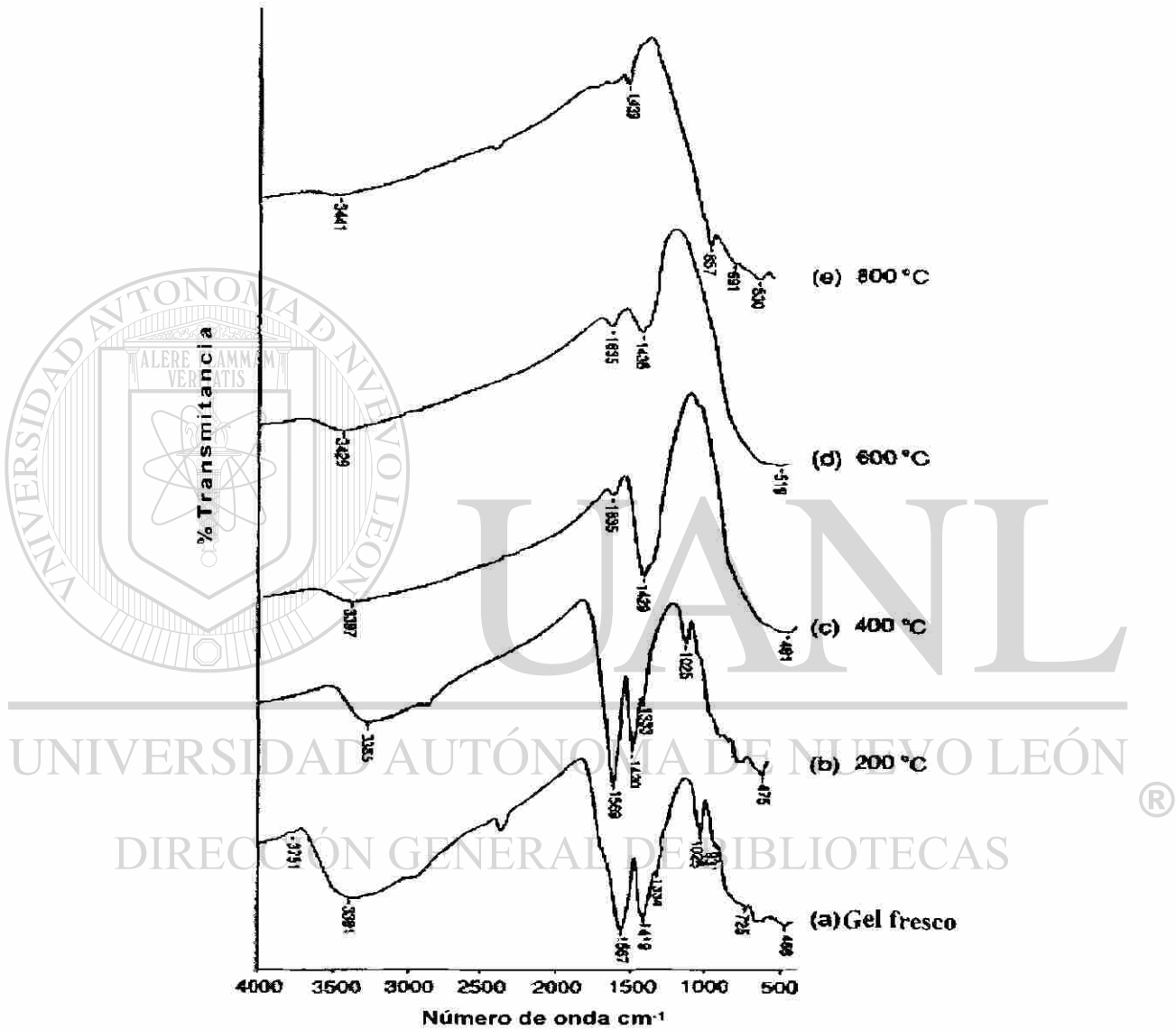


Figura 3.5 Espectros FTIR de la evolución térmica de Ba₃Li₂Ti₈O₂₀ sol-gel pH 3.

En la región de baja energía se presentan varias bandas que definen los enlaces metal-oxígeno. El titanio forma octaedros distorsionados [Dusarrat, 1997], lo que hace que las bandas se desplacen con respecto a una titania pura [López^(b), 1992]. Al tratar térmicamente al sólido, las bandas se reacomodan desplazándose a regiones entre 900 y 500 cm^{-1} aumentando así su intensidad. Esto se explica fácilmente ya que con el aumento de temperatura se está reacomodando la estructura por lo que a 800°C se tienen enlaces Ba-O estables y el litio se coloca en algunos sitios octaédricos, como se ha reportado anteriormente [Dusarrat 1997]

La Figura 3.6 muestra los espectros infrarrojos de las muestras preparadas a pH 9 de acuerdo al tratamiento de calcinación pre-definido. Cuando el gel fresco fue secado a 90°C se puede observar la misma banda

amplia de absorción a 3395 cm^{-1} asignada a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilos presentes en el agua y el etanol físicamente ocluidos en el gel. La gradual disminución de las intensidades de dichas bandas, con el aumento de temperatura, es debida a la desorción de agua y etanol. Cuando el gel es calcinado a 600°C puede observarse esta banda a 3427 cm^{-1} desplazada hacia regiones de alta energía y su intensidad decrece debido a que los grupos OH remanentes están químicamente enlazados al compuesto. En la muestra tratada a 800°C puede notarse que dicha banda casi no se percibe.

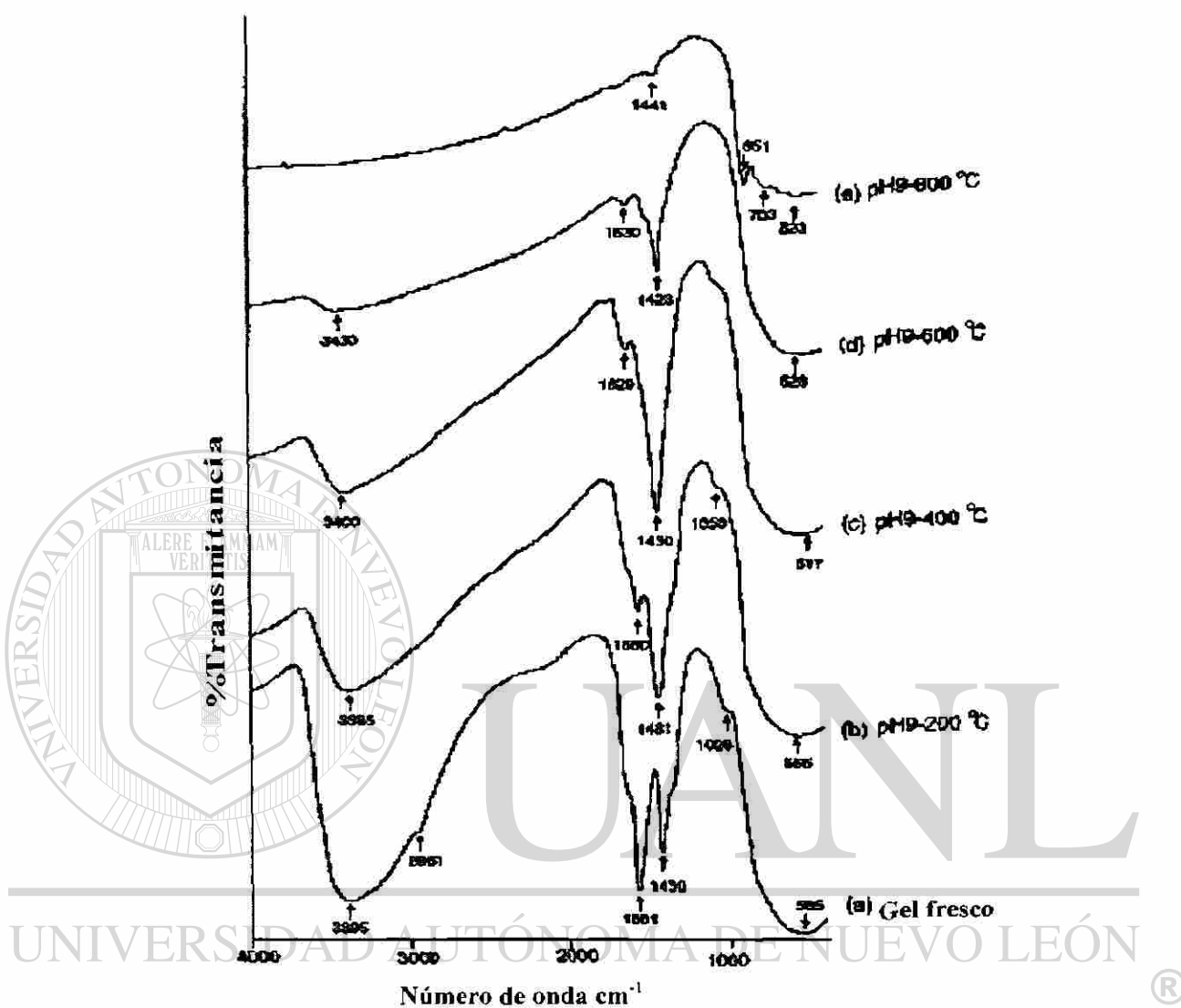


Figura 3.6 Espectros FTIR de la evolución térmica del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sol-gel sintetizado a pH 9.

Las dos bandas estrechas observadas a 1562 y 1420 cm^{-1} son atribuidas a las vibraciones simétricas y asimétricas de flexión de los enlaces C-H. Estas bandas disminuyen con el tratamiento térmico debido a que los compuestos orgánicos remanentes en el gel son desorbidos [López^(a)1991]. La banda

correspondiente a las vibraciones de alargamiento antisimétrico del enlace C-O presente en el alcóxido residual [Abrams 1993] se puede observar a 1052 cm^{-1} en las muestras tratadas a 90 y 200°C pH 9.

La típica banda ancha del enlace Ti-O es observada en las regiones de baja energía en las muestras tratadas a 90 , 200 , 400 y 600°C . Sin embargo, a 800°C , se pueden apreciar las bandas de absorción a 851 , 702 y 520 cm^{-1} que definen la estructura cristalina del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ y que coinciden con las observadas en el espectro del compuesto obtenido por estado sólido (Figura 3.2). La estructura es re-organizada y forma los enlaces estables de todo el enrejado cristalino de esta fase.

Comparando el espectro de la síntesis llevada a cabo a pH 9 con el de la síntesis a pH 3, en las muestras tratadas a 800°C , grupos hidroxilo son todavía

visibles en el espectro FTIR del sólido a pH 3, lo cual es indicativo de que permanecen más grupos OH en el volumen del material (Figura 3.7).

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Reportes previos sobre la cinética de las reacciones sol-gel, indican que a condiciones ácidas, la reacción de hidrólisis es mas rápida que la policondensación y el gel resultante es mas hidroxilado que en las preparaciones básicas [Sánchez, 1995]. Es por esta razón, que en el espectro de la muestra sintetizada a condiciones básicas y tratada a 800°C es imperceptible la señal correspondiente al grupo hidroxilo, al ser menor la

cantidad de estos grupos, la muestra queda casi deshidroxilada con el tratamiento térmico.

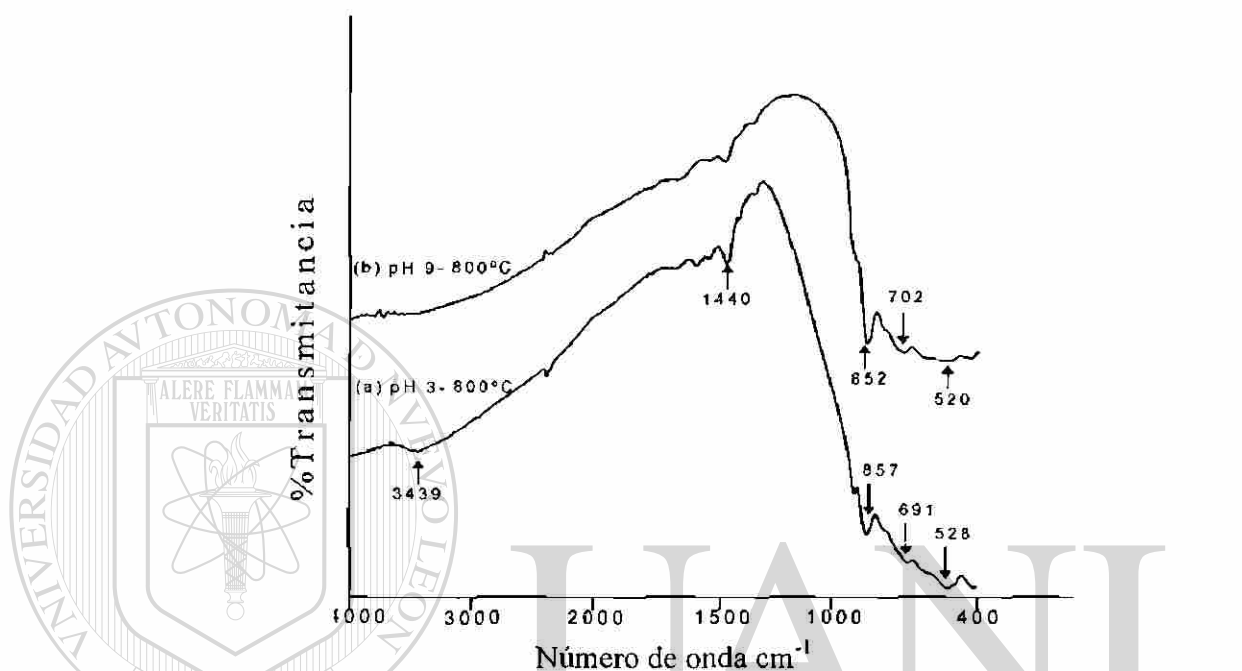


Figura 3.7 Espectros FTIR del compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ obtenido a $800^\circ C$ en diferentes condiciones de síntesis sol-gel. El grado de hidroxilación es mayor en el compuesto sintetizado a pH 3.

Esto indica que, a consecuencia de las distintas condiciones de hidrólisis durante la síntesis sol-gel, se obtienen a $800^\circ C$, materiales con diferente grado de hidroxilación aunque hayan sido preparados por el mismo método.

3.2.2. Espectroscopía Raman

En las Figuras 3.8 y 3.9 se muestran los espectros Raman de los sólidos tratados a 600°C obtenidos por sol-gel a pH 3 y pH 9 respectivamente. En el sólido sintetizado a pH 3, Figura 3.8, podemos observar un pequeño pico a 2940 cm^{-1} asignado a vibraciones de alargamiento de grupos $-\text{OH}$ [Nakamoto 1978], en el sólido, químicamente enlazados. Esto confirma la permanencia de los grupos hidroxilo en el material, que fueron observados en el espectro FTIR ya analizado anteriormente y que no corresponden a agua físicamente adsorbida. Las bandas observadas a 396, 550 y 660 cm^{-1} son asignadas a modos activos en el Raman de simetría B_{1g} , $A_{1g}+B_{1g}$, y E_g del TiO_2 en la fase anatasa [Bersani, 1998]. Los picos intensos a 854 y 1076 cm^{-1} corresponden a enlaces Ti-O y Ba-O presentes en la mayoría de los titanatos de bario [Kohno, 1998].

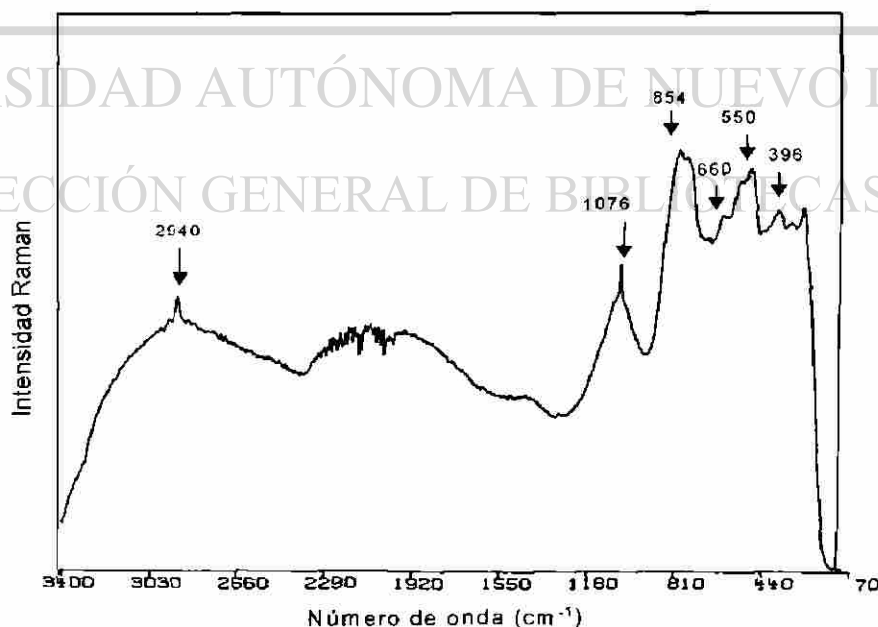


Figura 3.8 Espectro Raman del titanato de bario y litio sol-gel sintetizado a pH 3-600°C

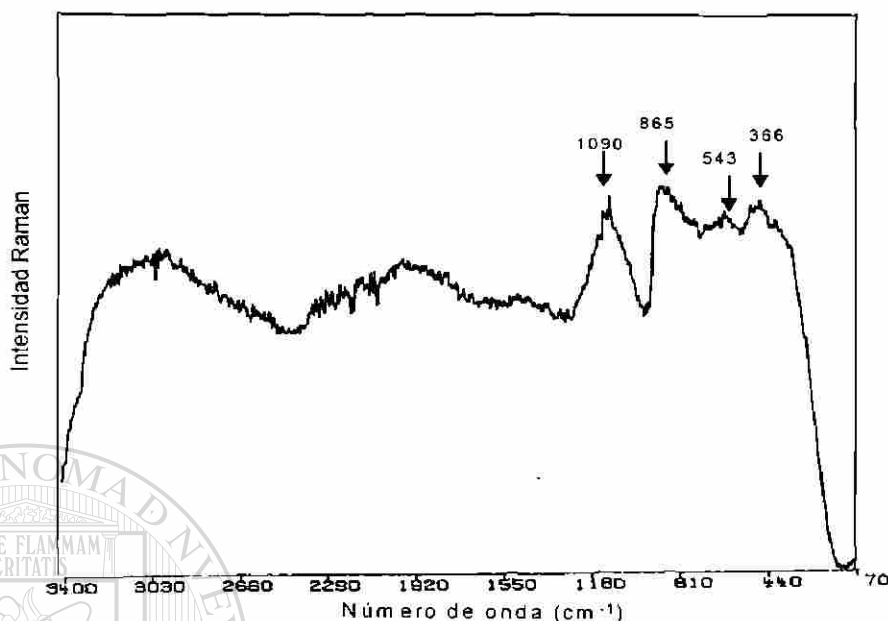


Figura 3.9 Espectro Raman del titanato de bario y litio sol-gel sintetizado a pH 9-600°C

En la muestra sintetizada a pH 9 (Fig. 3.9), el pico correspondiente a los grupos -OH es casi imperceptible indicativo de un bajo grado de hidroxilación,

lo cual está en concordancia también con su respectivo espectro FTIR. Los picos a 1090 y 865 cm^{-1} similares a los del espectro de pH 3, se pueden atribuir a los enlaces Ti-O y Ba-O , sin embargo exhiben un gran ensanchamiento. El origen más común de este ensanchamiento es la no estequiometría del compuesto debida al proceso de deshidroxilación y creación de vacancias de oxígeno, las cuales pueden causar que la banda no sea estrecha debido a las interacciones coulombicas de amplio rango entre los átomos de titanio y los oxígenos basales.

Respecto a los espectros Raman de los polvos tratados a 800°C, podemos observar que tanto en la muestra sintetizada a pH 3 (Fig.3.10) como en la sintetizada a pH 9 (Fig.3.11) hay coincidencia, presentando bandas en la región entre 900-200 cm⁻¹ que caracterizan a los enlaces del compuesto Ba₃Li₂Ti₈O₂₀. Esto fue confirmado posteriormente por los estudios de DRX en polvos que indicaron que el compuesto cristalino se formó a esta temperatura.

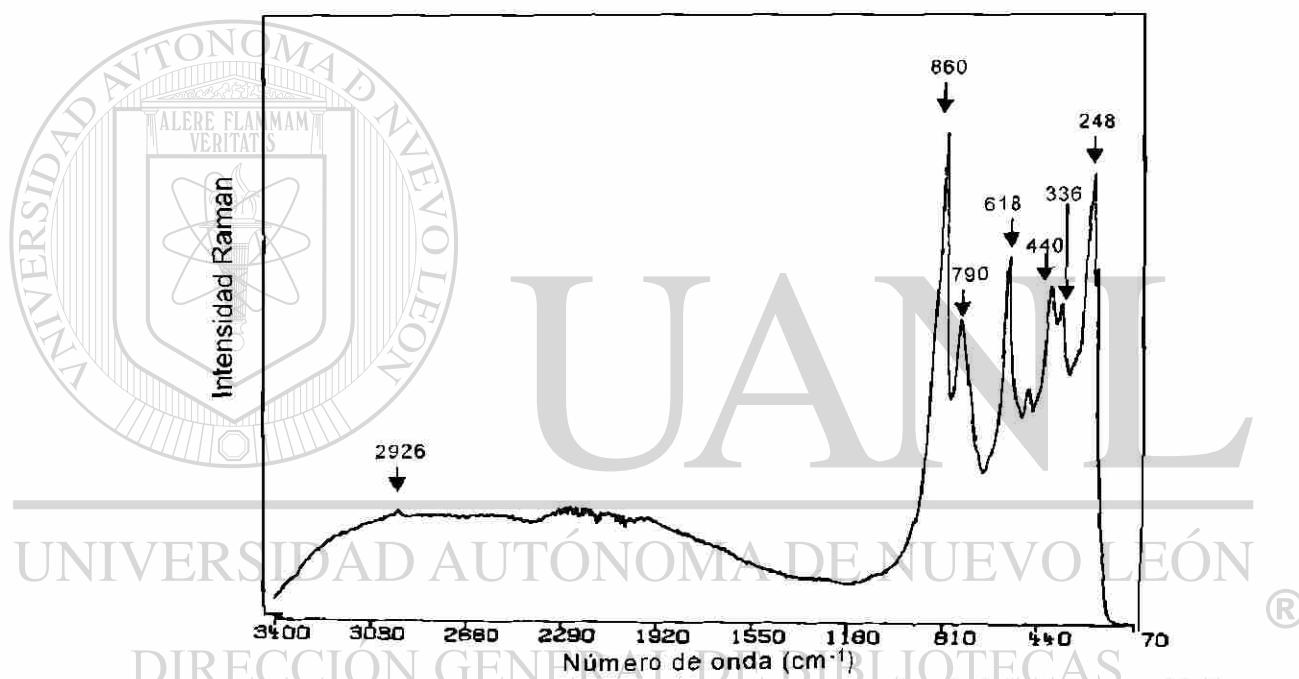


Figura 3.10 Espectro Raman del titanato de bario y litio sol-gel sintetizado a pH 3 y tratado térmicamente a 800°C.

El pico más intenso mostrado cerca de los 860 cm⁻¹ es atribuido a las vibraciones de alargamiento de los enlaces más cortos Ti-O del compuesto [Kohn,1996], mientras que a aproximadamente 440 cm⁻¹ se percibe un pico asignado a los movimientos de flexión de este mismo enlace [Kim,1997].

La diferencia que podemos observar en uno y otro espectro Raman es que el de la muestra preparada a pH 3 todavía exhibe un pequeño pico a 2941 cm^{-1} indicativo de la presencia de grupos $-\text{OH}$ enlazados al sólido, lo cual es comparativo con los resultados FTIR de este material tratado a 800°C , que todavía conserva la banda correspondiente a estos grupos. El espectro Raman de la muestra a pH 9 (Fig.3.11), no presenta dicho pico, por lo que podemos afirmar que el compuesto está totalmente deshidroxilado.

Estudios Raman del óxido de bario indican que las vibraciones de alargamiento del enlace Ba-O se presentan como señales de baja intensidad aproximadamente a 456 y 333 cm^{-1} [Mestl,1997], por lo cual se puede asumir que los pequeños picos observados a 465 y 336 cm^{-1} corresponden a estos enlaces en el compuesto $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$.

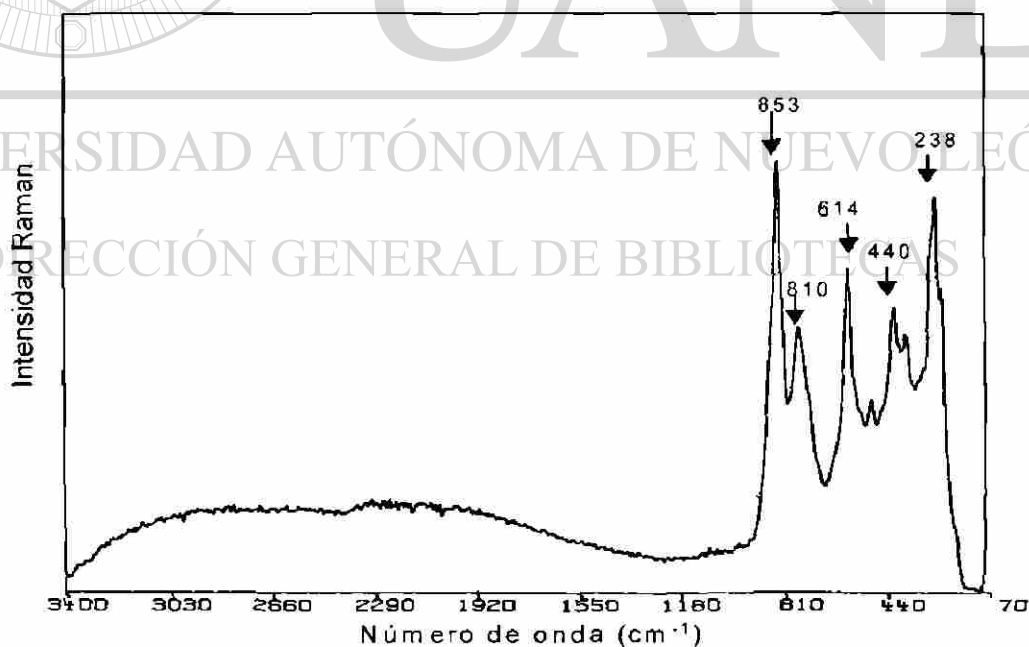


Figura 3.11 Espectro Raman del titanato de bario y litio sol-gel sintetizado a pH 9 y tratado térmicamente a 800°C .

3.2.3 Difracción de Rayos X

En la figura 3.12 se ven los patrones de difracción de la muestra tratada a 200, 400, 600 y 800°C sintetizada a pH 3. En las muestras calcinadas a 200 y 400°C se observan muy pocos picos que indiquen cristalinidad por lo cual se considera que la estructura es casi amorfa. Sin embargo, el pico que se aprecia a los 25° puede asociarse al pico principal del TiO₂ de la forma anatasa.

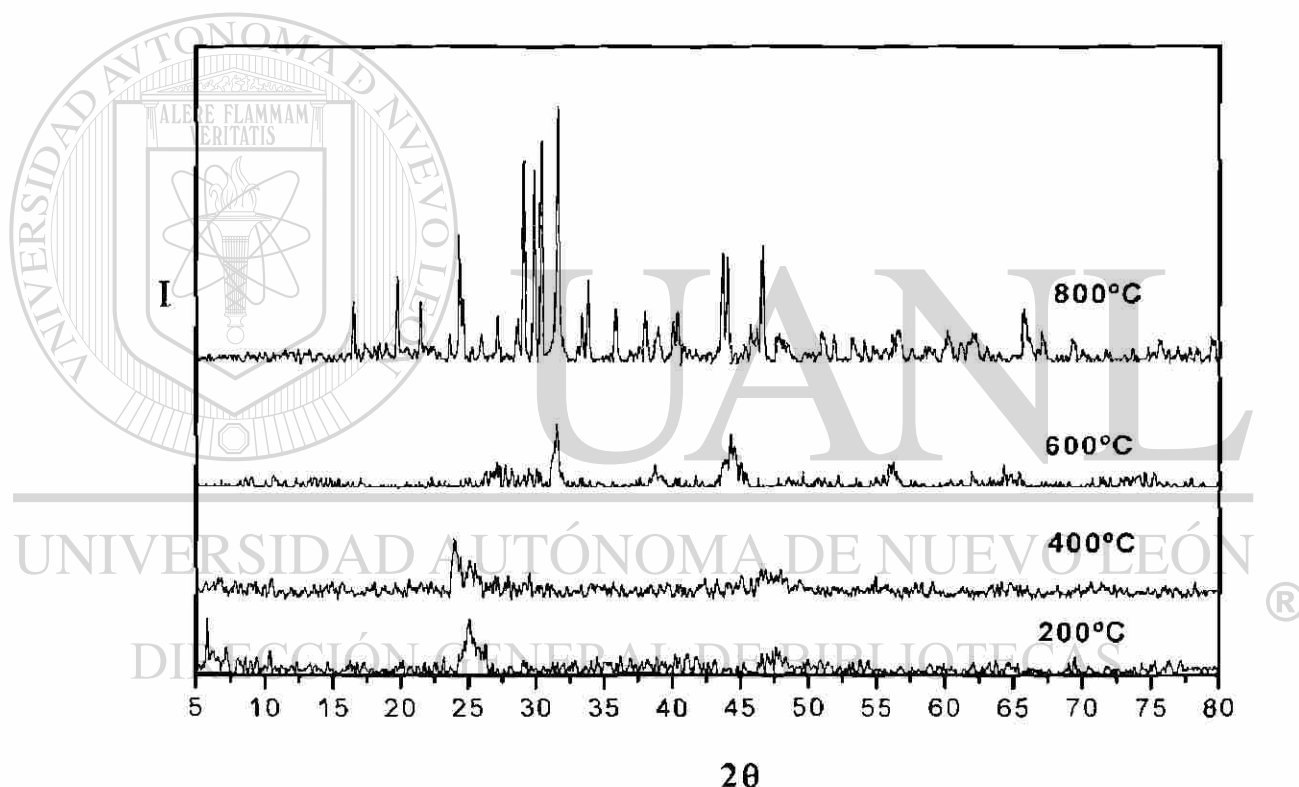


Figura 3.12 Difractogramas del titanato de bario y litio preparado a condiciones ácidas a diferentes tratamientos térmicos.

Cuando la muestra fue calcinada a 600°C-pH3 el difractograma presenta picos que corresponden a la posición de las reflexiones del BaTiO₃ lo cual indica la transformación química de los óxidos en el gel a este óxido binario hasta

completar la reacción con la formación de la estructura cristalina $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$. El difractograma obtenido cuando la muestra se calcinó a $800^\circ C$ por 6 horas (Anexo 2) corresponde al patrón de difracción de polvos del compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ reportado [Dusarrat, 1997].

Los patrones de difracción del xerogel obtenido en la síntesis a pH 9 y tratado a diferentes temperaturas es mostrado en la Figura 3.13. Cuando el gel fresco es calentado a 200 y $400^\circ C$, muy pocos picos son observados, lo cual es indicativo de una estructura casi amorfa. Sin embargo, el pequeño pico observado a 25° es otra vez asociado al pico más intenso de la fase anatasa [Natl. Bur. Stand, 1969].

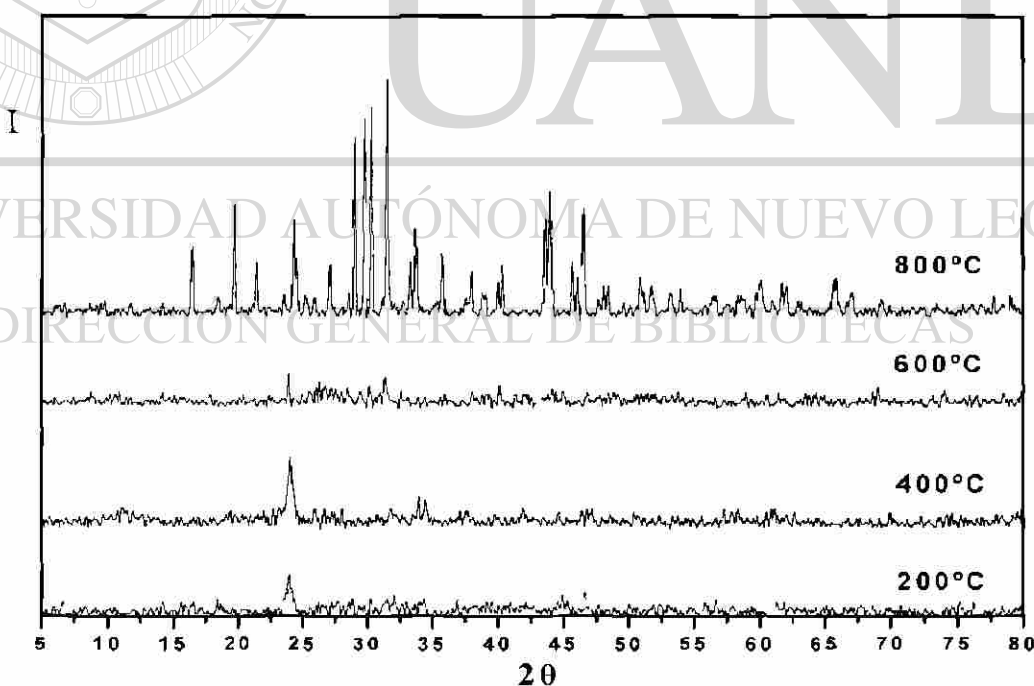


Figura 3.13 Difractogramas del titanato de bario y litio preparado a condiciones básicas a diferentes tratamientos térmicos.

El patrón de difracción de rayos X de la muestra tratada a 600°C muestra muy pocos picos lo cual indica la posibilidad de que el compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ se ha formado con un tamaño de cristal en el intervalo de los nanocristales de aquí que no sea detectable con el difractómetro Siemens D5000. La cristalinidad del compuesto es iniciada a menores temperaturas en la muestra preparada a pH 9. El difractograma a 800°C corresponde al patrón de difracción de polvos del compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ reportado por Dusarrat 1997 (Anexo 3).

3.2.4 Refinamiento por el método Rietveld

Los parámetros que caracterizan cada estructura cristalina, el tamaño promedio del cristal y la concentración expresada como el porcentaje en peso, se obtuvieron a partir del refinamiento por el método Rietveld (Apéndice E). Las desviaciones estándar están dadas entre paréntesis. Cuando un número corresponde a un parámetro obtenido mediante el refinamiento de Rietveld, la desviación estándar estimada no fue una estimación del error probable como un todo en el análisis, sino que es el error mínimo probable de su distribución normal [Prince 1981].

Para simular el patrón de difracción de las muestras, la fase ternaria fue modelada usando una celda unitaria de simetría monoclinica y grupo espacial C2/m; la fase $BaTiO_3$ se simuló con una celda tetragonal con grupo

espacial P4mm; y la fase Li_2TiO_3 con una celda monoclinica y grupo espacial C2/c.

Los valores de inicio de los parámetros refinables para la fase ternaria se tomaron de Dussarrat 1997, donde suponen la sustitución parcial de Ti por Li en uno de los sitios de Ti en la estructura de $\text{Ba}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; para las otras dos fases segregadas esos valores se tomaron de Wyckoff 1964.

En las Figuras 3.14 y 3.15 se pueden ver los refinamientos de las muestras a 800 °C para ambos pH. Los refinamientos muestran la coincidencia entre los patrones experimental (puntos +) y calculado (línea continua). Las pequeñas barras verticales debajo de los patrones muestran las posiciones 2θ de las reflexiones correspondientes a las simetrías usadas y ya descritas: las de arriba corresponden a la fase ternaria ($R_f=6.93$ y 5.22) que es la mayoritaria, las del centro a la fase BaTiO_3 ($R_f=6.24$ y 6.75) y las de abajo a la fase Li_2TiO_3 ($R_f=13.93$ y 9.98). La gráfica en línea continua, la más baja, muestra la diferencia entre los dos patrones, el calculado y el experimental. Mediante este refinamiento de la estructura ternaria con la técnica de Rietveld se logró un buen ajuste del compuesto cristalino con el patrón experimental ($R_{wp}=20.09$ y 18.11 , para pH3 y pH 9 respectivamente).

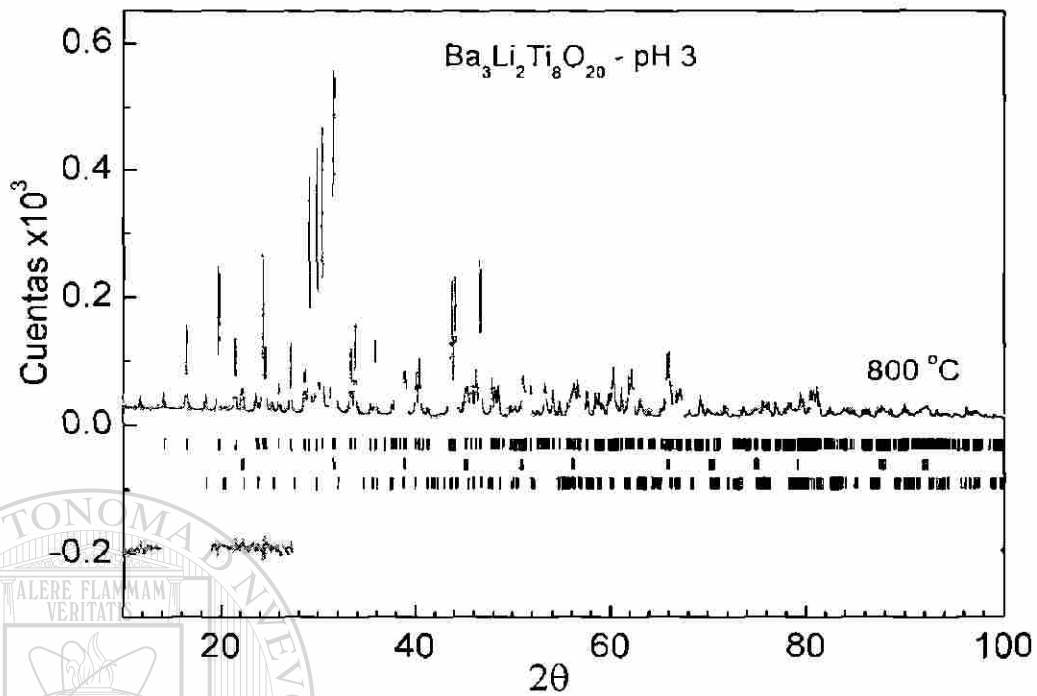


Figura 3.14 Refinamiento Rietveld del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ obtenida a pH3-800°C.

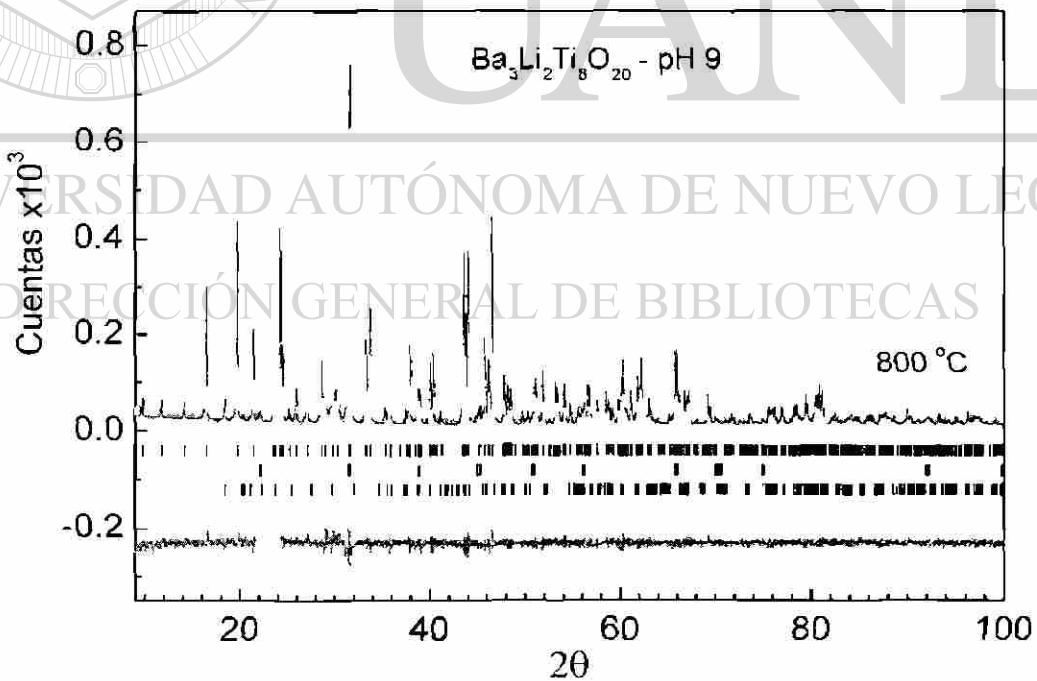


Figura 3.15 Refinamiento Rietveld del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ obtenida a pH9-800°C.

Las posiciones atómicas fraccionarias y los factores térmicos atómicos de la fase ternaria, los refinados, se muestran en las Tablas 1 y 2, correspondiendo a las muestras tratadas a 800 °C sintetizadas a pH 3 y 9, respectivamente.

TABLA 1

$Ba_3Li_2Ti_8O_{20-x}$, pH 3, 800 °C (Simetría Monoclínica, Grupo Espacial C2/m):
Coordenadas Atómicas Fraccionarias y Factores Térmicos.

Atomo	Sitio	x	y	z	B (Å ²)
Ba	4i	0.0516(3)	0.0	0.7708(4)	0.7(1)
Ti(1)	4i	0.3786(7)	0.0	0.907(1)	0.2(4)
Ti(2)	4i	0.2604(8)	0.0	0.225(1)	1.7(4)
Li	4i	0.2604(8)	0.0	0.225(1)	1.7(4)
Ti(3)	4i	0.3306(7)	0.0	0.560(1)	1.2(7)
O(1)	4i	0.134(2)	0.0	0.123(3)	-
O(2)	4i	0.258(2)	0.0	0.767(2)	0.0
O(3)	4i	0.211(2)	0.0	0.453(3)	1.1(7)
O(4)	4i	0.335(1)	0.0	0.090(3)	0.0
O(5)	4i	0.408(3)	0.0	0.434(5)	6(2)
O(6)	4i	0.424(3)	0.0	0.691(4)	1.8(2)
O(7)	2b	0.5	0.0	1.0	1.4(2)

TABLA 2

$Ba_3Li_2Ti_8O_{20-x}$, pH 9, 800 °C (Simetría Monoclínica, Grupo Espacial C2/m):
Coordenadas Atómicas Fraccionarias y Factores Térmicos.

Atomo	Sitio	x	y	z	B(Å ²)
Ba	4i	0.0519(2)	0.0	0.7686(3)	1.07(8)
Ti(1)	4i	0.3797(5)	0.0	0.9071(7)	0.2(3)
Ti(2)	4i	0.2592(7)	0.0	0.231(1)	1.4(3)
Li	4i	0.2592(7)	0.0	0.231(1)	1.4(3)
Ti(3)	4i	0.3304(5)	0.0	0.5615(8)	0.5(3)
O(1)	4i	0.133(1)	0.0	0.123(2)	0.5(8)
O(2)	4i	0.264(1)	0.0	0.766(2)	1.4(7)
O(3)	4i	0.204(1)	0.0	0.446(2)	1.3(7)
O(4)	4i	0.334(1)	0.0	0.088(3)	2.5(6)
O(5)	4i	0.388(2)	0.0	0.409(3)	5(1)
O(6)	4i	0.428(2)	0.0	0.693(2)	2.1(8)
O(7)	2b	0.5	0.0	1.0	5(1)

Es conveniente acerca de los residuales, aclarar lo siguiente:

Un problema importante para la inclusión de estructuras refinadas mediante el método de Rietveld en el CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) es el de relacionar los diferentes factores R (residuales) obtenidos mediante este método con los obtenidos en las determinaciones estructurales por cristal único, los conocidos R y R ponderado, con los cuales serán comparados finalmente.

Para quien observa solamente los resultados, con el fin de darse una idea de la "calidad" de éstos, se le debe proporcionar una lista de varios factores R , además de una gráfica de los datos observados y calculados, incluyendo acercamientos de los datos de rayos X a ángulos elevados. Todo esto significa un gran problema, por supuesto.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

De manera resumida, la mejor y más abreviada forma de dar una idea de la calidad obtenida en el refinamiento consiste en proporcionar los factores convencionales R_p y R_{wp} (*fondo sustraído*, sólo contribuciones de los picos), además de R_{exp} , R_b y R_f . La bondad del ajuste χ puede calcularse de la relación R_{wp}/R_{exp} , de modo que no será necesaria. [McCusker 1999, Jansen 1994].

Es de aclarar que R_b no se minimiza y es sólo un indicio del ajuste para aquéllos más familiares con cristal único, además de la necesaria comparación con estos datos.

Por otro lado, al parecer no se ve tan afectado por fondos intensos, debido a que está relacionado con las intensidades integradas. Algo similar se aplica a R_f y, como se ha dicho, deben proporcionarse R_b y R_f con el fin de compatibilizar estructuras confiables dentro de los registros cristalinos.

TABLA 3

Valores residuales de los refinamientos por el método Rietveld

	$Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ pH3-800	$Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ pH9-800	$Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ pH3-600	$Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ pH9-600
R_f	6.93	5.22	-	-
R_{wp}	20.09	18.11	21.93	9.3

R_f se reporta únicamente para la fase ternaria donde ya se tiene la estructura cristalina a 800°C, ya que es la de más peso en el refinamiento para hacer énfasis de la calidad de éste. Estos valores, junto con los de R_{wp} se consideran aceptables sobre todo cuando hay más de una fase presente. En el caso de las muestras tratadas a 600°C se obtuvieron los residuales convencionales $R_{WP}= 21.93$ y 9.3 para pH3 y pH9 respectivamente, que son bastante aceptables para tratarse de una estructura amorfa.

En las Figuras 3.16 y 3.17, correspondientes respectivamente a pH 3 y 9, la comparación de los patrones a 600 y 800 °C, permite asegurar que en las muestras a 600 °C ya está presente un ordenamiento cristalino de corto alcance con la misma estructura que cristaliza a 800 °C, es decir con la misma estructura del compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20-x}$, pues hay una gran correspondencia entre las posiciones de los picos anchos del patrón a 600 °C y las de las reflexiones más intensas en el de 800 °C. Ello hace suponer la presencia de cristalitas de tamaño nanométrico a 600 °C. En estas figuras, las únicas marcas o pequeñas barras verticales que se muestran corresponden a las reflexiones de la fase ternaria.

La Tabla 4 muestra la concentración de cada fase calculada para las muestras de ambos pH tratadas a 800 °C. Se puede apreciar que hay un mayor porcentaje de la fase ternaria en la muestra sintetizada a pH 9 (mayor pureza), las condiciones básicas de síntesis sol-gel favorecen la formación del compuesto.

TABLA 4

Concentración de fase en función del pH en las muestras de $Ba_3Li_2Ti_8O_{20-x}$ tratadas a 800 °C.

pH	$Ba_3Li_2Ti_8O_{20-x}$ (% en peso)	$BaTiO_3$ (% en peso)	Li_2TiO_3 (% en peso)
3	91(4)	5.7(2)	3.1(3)
9	95(5)	2.0 (1)	3.1(2)

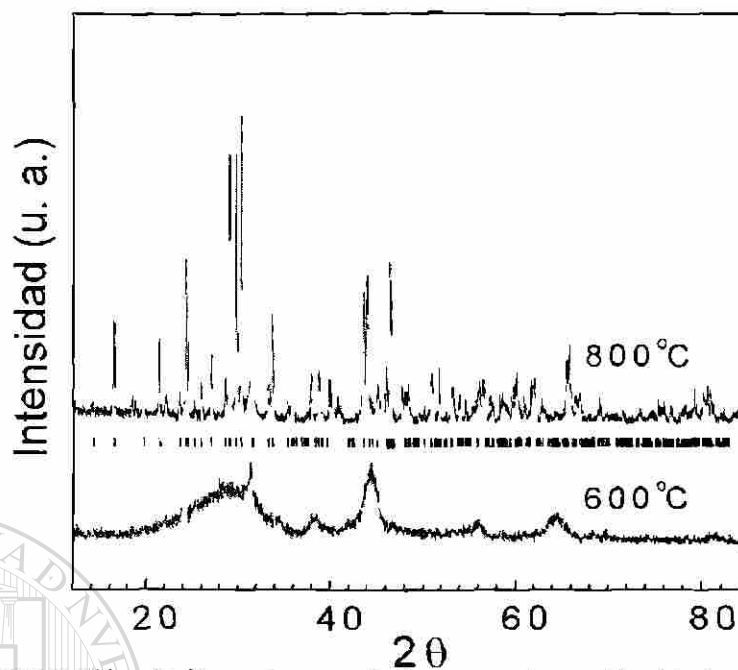


Figura 3.16 Comparación de los patrones de las muestras obtenidas a 600 y 800 °C pH3.

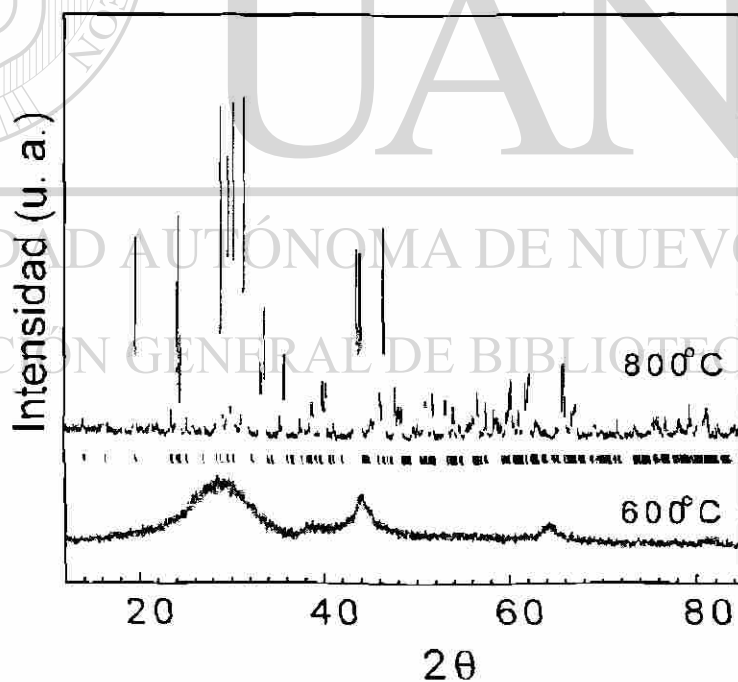


Figura 3.17 Comparación de los patrones de las muestras obtenidas a 600 y 800 °C pH9.

En las Tablas 5 y 6 se dan las posiciones atómicas usadas para las otras dos fases, así como sus parámetros de red ya refinados.

TABLA 5

BaTiO₃ (Simetría Tetragonal, Grupo Espacial *P4mm*):
Coordenadas Atómicas Fraccionarias.

Atom	Site	x	y	z
Ba	1a	0.0	0.0	0.0
Ti	1b	0.5	0.5	0.512
O(1)	1b	0.5	0.5	0.023
O(2)	2c	0.5	0.0	0.486

Parámetros de celda: $a=4.0007(3)$, $c=4.027(5)$

TABLA 6

Li₂TiO₃ (Simetría Monoclínica, Grupo Espacial *C2/c*):
Coordenadas Atómicas Fraccionarias.

Atom	Site	X	y	z
Li(1)	4d	0.25	0.25	0.5
Li(2)	4e	0.0	0.045	0.25
Li(3)	8f	0.238	0.077	0.0
Ti(1)	4e	0.0	0.415	0.25
Ti(2)	4e	0.0	0.747	0.25
O(1)	8f	0.141	0.265	0.138
O(2)	8f	0.102	0.586	0.138
O(3)	8f	0.138	0.906	0.135

Parámetros de celda: $a=5.077(4)$, $b=8.759(7)$, $c=9.765(5)$, $\beta=100.29(7)$

Los patrones de las muestras tratadas a 600 °C pudieron ajustarse aceptablemente, usando la misma estructura ternaria, Ba₃Li₂Ti₈O_{20-x}.

monoclínica que la correspondiente a 800 °C pero obteniendo un tamaño de cristal de unos cuantos nanómetros, es decir se utilizaron los mismos parámetros cristalinos y se refinó el tamaño de cristal. Ello puede considerarse una confirmación de la presencia de la fase en régimen **nanométrico**. Los refinamientos pueden verse en las Figuras 3.18 y 3.19, para pH 3 y 9 respectivamente, con la misma simbología descrita anteriormente, mostrándose sólo las barras correspondientes a la fase ternaria. Los picos agudos en el patrón para 600 °C y pH 3, sugieren una mezcla de dos fases con igual simetría pero diferente tamaño promedio de cristal.

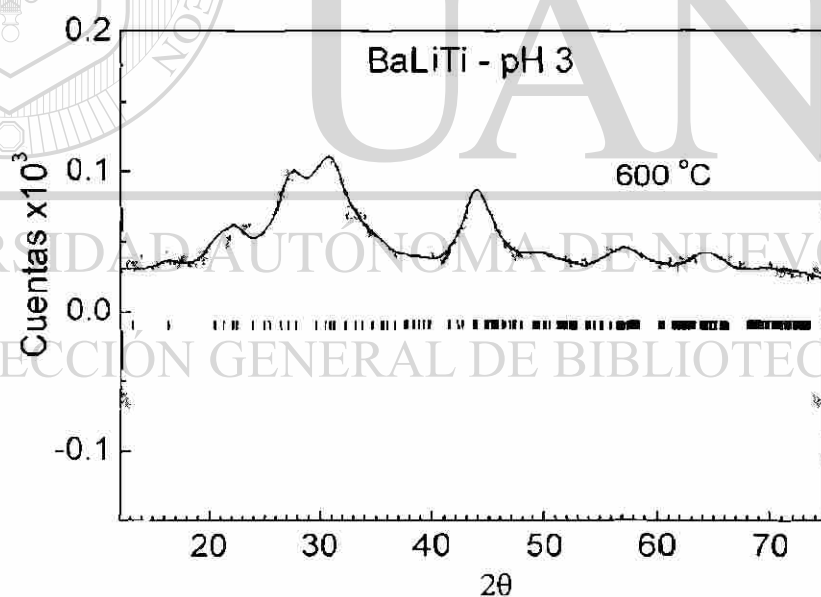


Figura 3.18 Refinamiento Rietveld del $Ba_3Li_2Ti_6O_{20}$ obtenida a pH3-600°C.

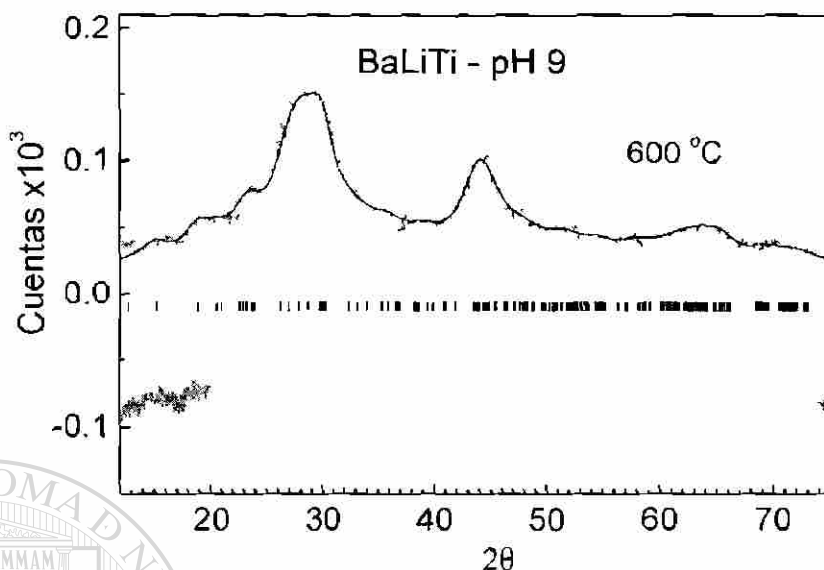


Figura 3.19 Refinamiento Rietveld del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ obtenida a pH9-600°C.

En la Tabla 7 se muestran, para la fase ternaria, los parámetros de red, obtenidos en el refinamiento, así como el tamaño promedio de los cristalitas calculado a partir del parámetro refinado que le corresponde, para ambos pH y para las temperaturas de tratamiento 600 y 800 °C.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

TABLA 7

$Ba_3Li_2Ti_8O_{20-x}$ (Simetría Monoclínica, Grupo Espacial $C2/m$):
Parámetros de Celda y Tamaño Promedio de Cristal.

	T (°C)	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (°)	D (nm)
$Ba_3Li_2Ti_8O_{20-x}$ pH 9	800	1.51614(4)	0.38962(1)	0.91027(2)	98.666(2)	141(7)
	600	1.453(4)	0.397(1)	0.851(2)	98.8450(2)	2.7(2)
$Ba_3Li_2Ti_8O_{20-x}$ pH 3	800	1.51647(6)	0.38955(1)	0.91034(3)	98.694(3)	110(7)
	600	1.599(5)	0.406(1)	0.862(4)	101.8(3)	2.8(3)

El método para refinamiento de estructuras **amorfas** requiere de una adecuada calibración del instrumento, así como de referencias previas para sentar bases sólidas al refinamiento. Esto es debido a la mayor incertidumbre a la hora de obtener las reflexiones de la muestra, las que por supuesto se observan amplificadas dentro del orden de varios grados 2θ . Esto produce FWHM (del inglés full width at half-maximum, anchura a mitad de la altura) enormes, las que difícilmente pueden ser resueltas para refinarse sin una correlación importante.

Recientemente, los métodos para realizar esta tarea han avanzado mucho, a partir de los trabajos de Le Bail [Le Bail 1995]. En este caso, la estructura es refinada tomando en cuenta parámetros morfológicos (microtensiones principalmente, y tamaños de cristal), los cuales son deconvolucionados a partir de la información del perfil. En estos primeros trabajos, el acercamiento con los datos experimentales suponía que el ensanchamiento se debía primordialmente a las microtensiones presentes en la muestra.

Otro punto de vista es utilizado y puede arrojar información más útil en casos como éste (el presente), y puede clasificarse como la contraparte del método mencionado anteriormente. En éste, se supone que el ensanchamiento de las reflexiones se produce gracias a un tamaño muy pequeño de los cristales presentes en la muestra (**cristalitos**), el cual puede igualmente

deconvolucionarse de la información del perfil. Gracias a que las reflexiones son muy anchas, el tamaño de cristal resultante ronda el intervalo de los nanómetros, lo cual puede dar una idea del "alcance" de la cristalinidad de la muestra amorfa.

En este punto cabe aclarar el papel del fondo en el difractograma. Es común que la intensidad relativa del fondo en este tipo de muestras sea muy elevada, lo cual puede interferir con algunos parámetros refinados que contribuyen a la intensidad (léase atómicos). Por otro lado, el investigador experimentado, debe saber acerca del problema que esto implica, además de las posibles contribuciones a algunas reflexiones, por lo que debe evitar refinarse el fondo con una función polinómica; esto es básico. Lo más común, y así se realizó en este trabajo, es refinarlo como una línea recta que aumenta con el ángulo 2θ medido. Esto hará la función de línea base, sin contribuciones a las reflexiones presentes.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3.2.5 *Análisis Térmico*

En el termograma mostrado en la Figura 3.20 obtenido al calcinar el gel fresco preparado a pH 3, se observa una primera pérdida en peso en la curva TGA de aproximadamente el 12 % entre 80-300°C, la cual está asociada a la pérdida de etanol y agua físicamente adsorbida en el sólido, además de que se

observa un pico endotérmico a 104°C en la curva correspondiente al DTA relacionado con dicha pérdida.

Un pico endotérmico muy notable puede observarse en la curva del DTA a una temperatura aproximada de 325°C que es atribuido a la desorción de grupos alcoxi residuales de los isopropóxidos de titanio y bario al inicio de la deshidroxilación del sólido. Esta atribución es en base a los resultados FTIR donde se pudo ver que en la muestra tratada a 400°C ya no se observa la banda correspondiente al enlace C-O presente en el alcóxido.

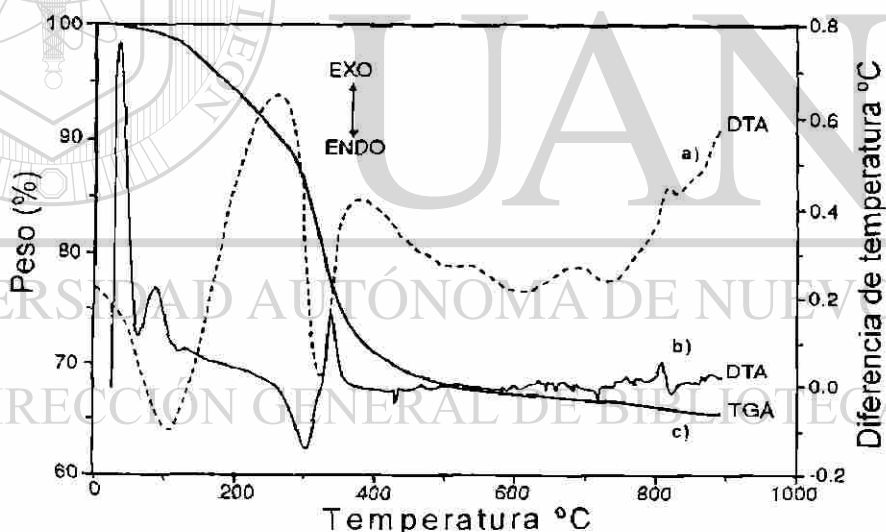


Figura 3.20 Termograma del gel obtenido a pH 3: a) Curva DTA, b) Derivada de la curva DTA, c) Curva TGA.

De acuerdo a las etapas del método sol-gel ya descritas, se lleva a cabo la formación de enlaces M-OH durante el proceso, lo que indica que los grupos hidroxilo se encuentran enlazados químicamente a la red del sólido y por lo

tanto no se desorben a las temperaturas que normalmente se observan en otros compuestos (100-130°C). Es característica de la mayoría de los sólidos preparados por el proceso sol-gel, el retener a los grupos OH hasta muy altas temperaturas. De hecho, podemos observar que la curva del TGA muestra todavía una tendencia a ligeras pérdidas de peso aún después de los 800°C. Esto está en concordancia con la evolución ya mencionada de las bandas correspondientes a estos grupos en los espectros FTIR.

El pequeño pico exotérmico (Figura 3.20) observado a poco más de 800°C tanto en la curva del DTA (a) como en la derivada de esta curva (b), está relacionado con el proceso de cristalización de la fase, lo cual fue confirmado en el difractograma obtenido cuando el gel se calcinó a 800°C. A esta temperatura el material se transformó totalmente para dar lugar al compuesto cristalino $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ por lo que se libera energía al llevar a cabo dicha transformación.

La gráfica del termograma del gel preparado a pH 9 se muestra en la Figura 3.21. Una variación de peso del 24% se observa desde la temperatura inicial hasta los 700°C lo cual está asociado a la pérdida de agua y etanol ocultos en el gel, así como también al proceso de deshidroxilación. El primer pico endotérmico observado a 80°C en la curva del DTA es indicativo de que el etanol es desorbido del sólido.

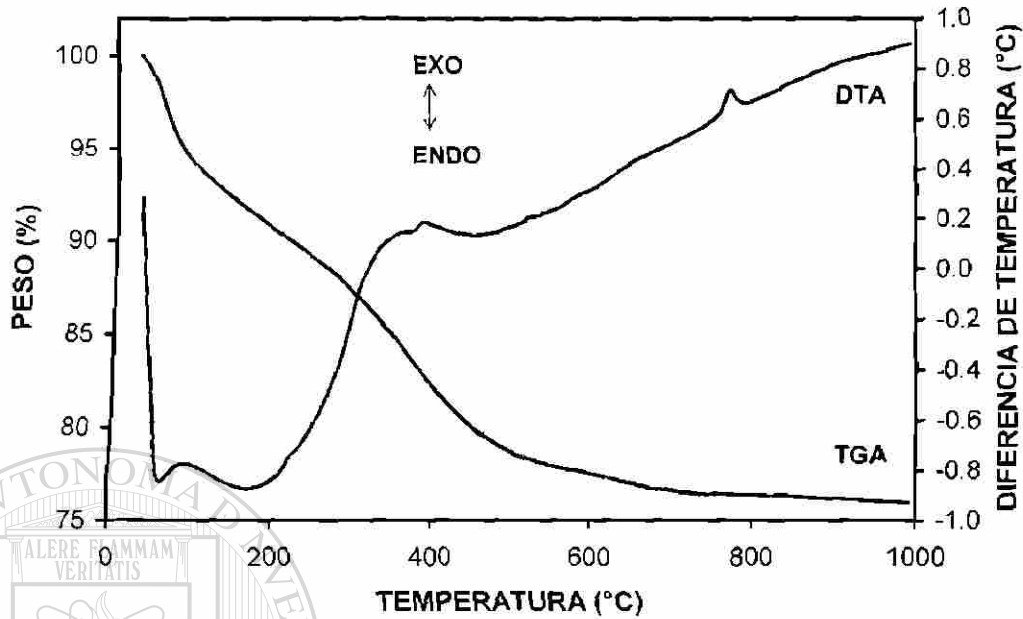
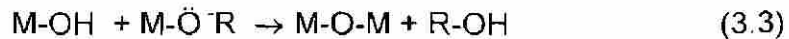
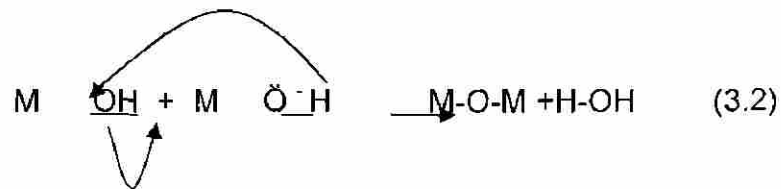


Figura 3.21 Termograma del gel obtenido a pH 9 donde se muestran las curvas DTA-TGA.

El mecanismo de sustitución nucleofílica que ocurre a pH 9 durante la hidrólisis, en el proceso sol-gel, da como resultado la formación de etanol de acuerdo a la reacción [Hubert-Pfalzgraf, 1994; Hur ,1998; Murakami, 1999]:



Condensación



En este caso, la mayoría de los reactivos han reaccionado y muy pocos grupos alcóxido son desorbidos a 175°C como lo muestra el pequeño pico observado a esta temperatura. El último pico endotérmico observado a aproximadamente 480°C es característico del proceso de deshidroxilación, que en este caso (pH 9) es casi total, de acuerdo con los estudios FTIR, y en la curva TGA se manifiesta por la permanencia del peso casi constante después de los 700°C.

Cuando el gel fresco fue obtenido a pH 3, con ácido acético, la señal atribuida a la desorción de los grupos residuales alcóxido, en la figura 3.20, fue observada como un gran pico endotérmico, lo cual es indicativo de que a condiciones ácidas, grandes cantidades de estos grupos residuales están ocluidos en el gel. La pérdida total de peso para el gel sintetizado a pH ácido (35%) fue un 11% mayor que en la del gel preparado a pH 9 con hidróxido de amonio. Es importante hacer notar el pico exotérmico bien definido que se observa en la curva DTA (Figura 3.21) a temperatura menor a los 800°C (767°C) indica que el compuesto cristalino se ha formado completamente.

En la curva DTA de la muestra obtenida a pH 3 dicha transición se presentó hasta que la temperatura se eleva a 800°C; de aquí que, podemos decir que el compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ es obtenido a menor temperatura cuando la muestra ha sido sintetizada a pH 9.

Tal consideración fue confirmada mediante el estudio por DRX cuando se observaron en el difractograma de la muestra tratada a 600°C (pH 9) picos muy pequeños, lo que hacía suponer que la mayor parte del material era anatasa, con pequeñas cantidades del compuesto, sin embargo, por el tamaño de cristal calculado (nanocristales), mediante los refinamientos por el método Rietveld, pudo afirmarse que el compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ se ha formado desde los 600°C y no puede ser detectado por el equipo DRX usado, debido a que los nanocristales presentan un comportamiento de material amorfo.

3.2.6 Espectroscopía UV-Vis (reflectancia difusa) y cálculo de la E_g .

En las Figuras 3.22 y 3.23 se muestran los espectros UV-Vis (reflectancia difusa) de las muestras preparadas a pH 3 y 9 respectivamente. En

el espectro de las muestras preparadas a pH 3 se observa que éstas absorben a energías menores (mayor longitud de onda) que las preparadas a pH 9. El ascenso en la absorción inicia aproximadamente a los 450 nm (2.75eV) y se mantiene luego constante a aproximadamente 300 nm (4.13 eV).

Sin embargo, en el espectro de la muestra tratada a 400°C (Figura 3.22 A), se puede apreciar que se alcanza un primer máximo a 300 nm y luego otro máximo alrededor de 210 nm. Esto puede explicarse en base a los resultados de los estudios por DRX en polvos, ya que éste reveló la presencia de anatasa que no ha reaccionado a esta temperatura (400°C) con los otros óxidos binarios

(amorfos) para formar la fase ternaria, los cuales pueden ser los responsables del segundo máximo presentado en el espectro.

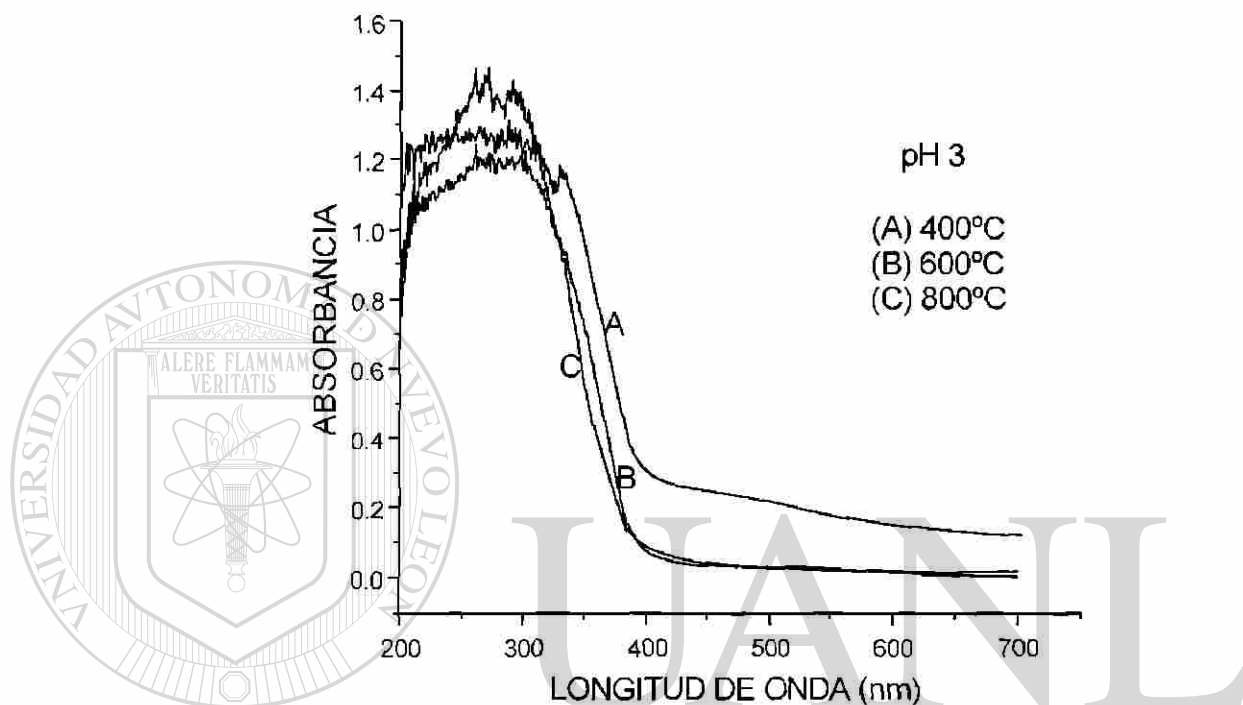


Figura 3.22 Espectros UV-Vis de titanato de bario y litio sol-gel sintetizado a pH 3 y tratado a diferentes temperaturas.

En la Figura 3.23, de las muestras a pH9, el ascenso en la absorción inicia aproximadamente a los 400 nm y se mantiene luego constante a 300 nm, este comportamiento es característico de los semiconductores con estructura de banda directa y va desde el máximo de la banda de valencia al máximo de la banda de conducción. En el caso de este compuesto ternario se hace la suposición de una estructura de bandas directa en base a que presenta espectros similares a los del TiO_2 , del cual está comprobado que presenta una estructura de bandas directa [Glassford 1990]. Sin embargo, esta suposición

estaría sujeta a llevar a cabo posteriormente estudios espectroscópicos de las réplicas fonónicas del material, que normalmente se presenta en regiones del infrarrojo cercano.

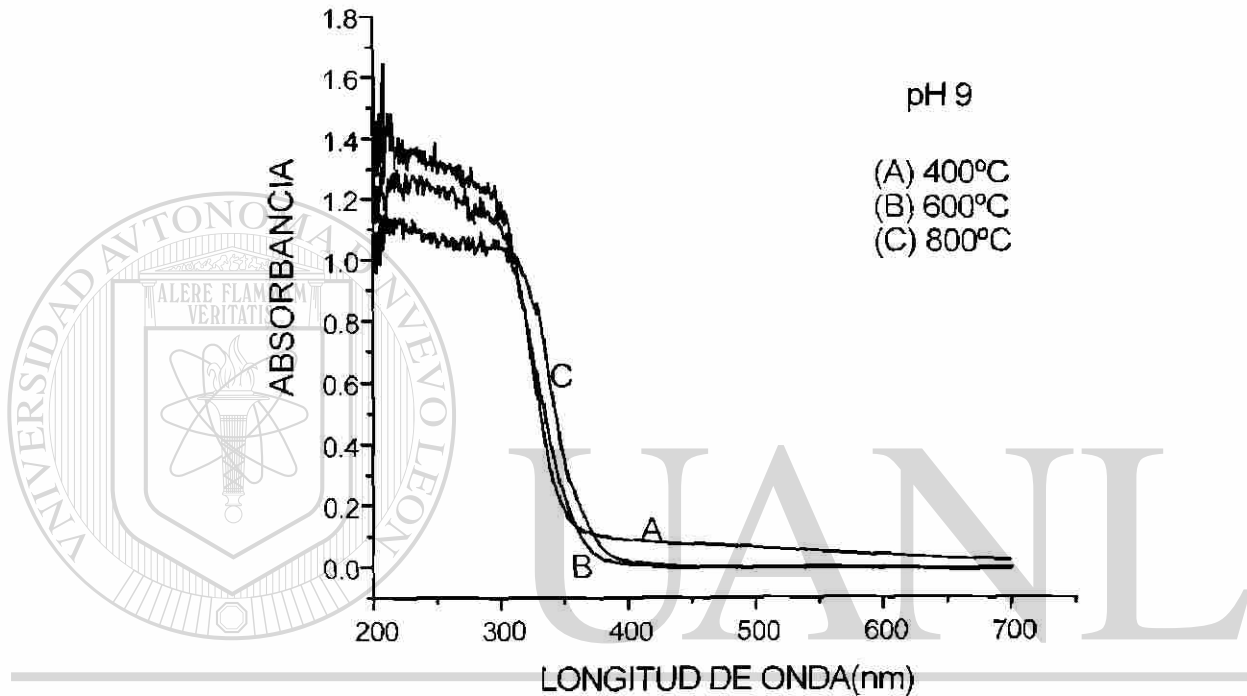


Figura 3.23 Espectros UV-Vis de titanato de bario y litio sol-gel sintetizado a pH 9 y tratado a diferentes temperaturas.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Los valores de E_g calculados para cada muestra son reportados en la Tabla 8. Cuando las muestras fueron sintetizadas a pH 9, usando NH_4OH como catalizador de hidrólisis en la reacción de gelación, los valores de E_g son mayores que en las muestras sintetizadas a pH 3.

Con el incremento del pH en la solución, la reacción de condensación es predominante. Cuando el gel fue preparado a pH 9, es menos hidroxilado y la formación de defectos por deshidroxilación (en los tratamientos térmicos) es baja [Sánchez, 1995].

TABLA 8

Valores de E_g de las muestras de titanato de bario y litio, sintetizadas a diferentes pH y tratadas térmicamente a 400,600 y 800°C ^a

pH de Síntesis	Temperatura		
	400°C	600°C	800°C
3	3.09	3.14	3.18
9	3.48	3.44	3.37

^aUnidades: $E_g = eV$

Los valores de E_g de los materiales sintetizados a pH 3 son casi del mismo orden conforme la temperatura de tratamiento aumenta. Estos valores son cercanos a los reportados para TiO_2 3.1-3.2 eV [Rominder, 1993]. Sin embargo, en las muestras preparadas a pH 9 dichos valores disminuyen con el aumento de temperatura, debido a la eliminación, casi total, de los grupos OH ligados al material.

3.2.7 Características Texturales

Las isotermas de adsorción de N_2 , de los sólidos preparados a diferentes condiciones de síntesis, proporcionan información de las características texturales de estos materiales (Apéndice F).

Las Figuras 3.24 y 3.25 muestran las isotermas de adsorción de Nitrógeno correspondientes a las muestras sintetizadas a pH 3 y pH 9 respectivamente. La isoterma ilustrada en la Fig. 3.24 a) pertenece a una isoterma tipo IV la cual es característica de adsorbentes porosos con poros en el rango de los mesoporos (20-500Å). El tipo de histéresis esta co-relacionado con la forma del poro. En este caso la histéresis observada corresponde a la tipo B, de acuerdo a la clasificación de Boer [Lowell,1991] y está asociada a poros con forma de ranura o rejilla.

En las muestras tratadas a altas temperaturas (Figuras 3.24 b, c y d) las isotermas son similares a las del tipo III caracterizadas por bajas interacciones adsorbato-adsorbente. La desaparición de la histéresis en el camino de desorción, cuando aumenta la temperatura de tratamiento, es debido a la disminución de la porosidad [Brinker, 1990]

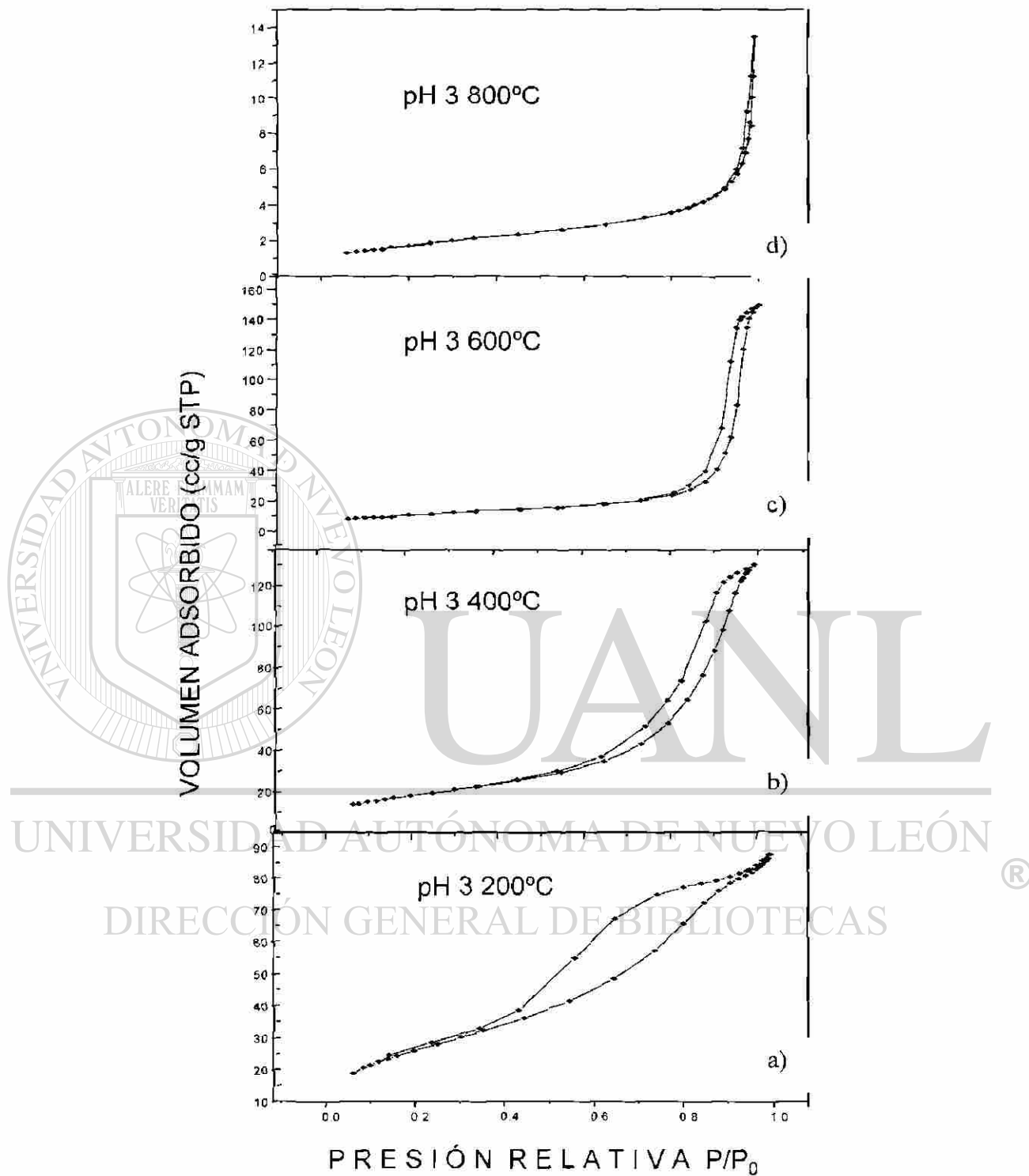


Figura 3.24 Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores de titanato de bario y litio sol-gel sintetizados a pH 3 y tratados a diferentes temperaturas.

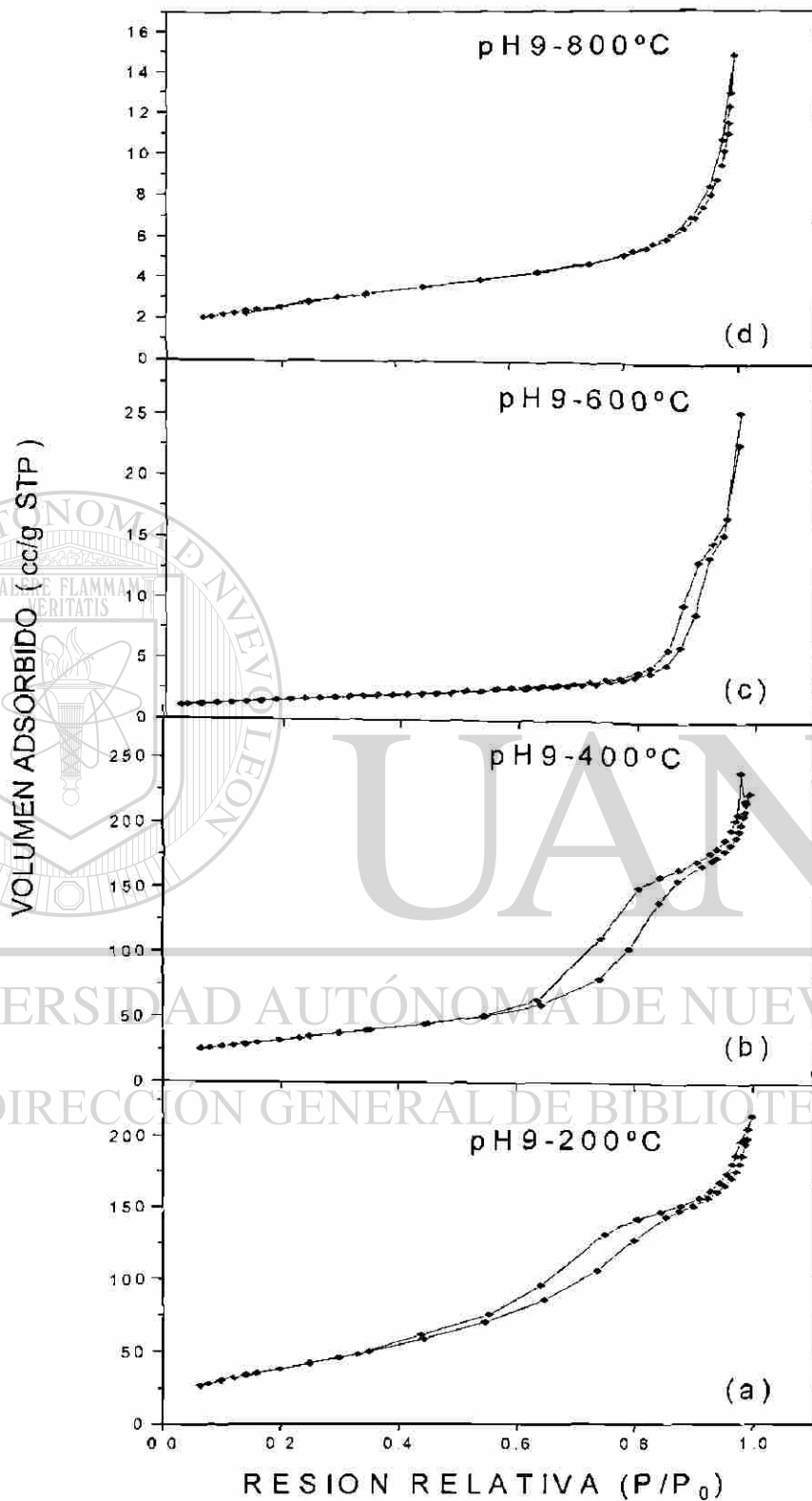


Figura 3.25 Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores de titanato de bario y litio sol-gel sintetizados a pH 9 y tratados a diferentes temperaturas.

Para las muestras preparadas a pH 9, las isothermas tipo V que se presentan en las Figuras. 3.25a) y 3.25b) son el resultado también de poca interacción adsorbato-adsorbente similar a las isothermas del tipo III. La pequeña histéresis exhibida en estas curvas denota una baja porosidad en estas muestras. Las isothermas resultantes de la adsorción de Nitrógeno con los sólidos tratados a 600 y 800°C (Figuras. 3.25c y 3.25d) son también del tipo III [Gregg 1982].

La porosidad, vista como la relación del volumen de los poros abiertos con el volumen total del sólido, se desarrolla debido al aumento del entrecruzamiento y la formación de los cuellos de botella, cuando la estructura reticular del gel se endurece lo suficiente para resistir las fuerzas compresivas de la tensión superficial [Ramsay 1986].

La clasificación de poros propuesta y oficialmente aceptada por la IUPAC [Sonwane, 2000], es la siguiente:

- Microporos poros menores a 20 Å
- Mesoporos poros entre 20 y 500 Å
- Macroporos poros mayores a 500 Å

En la Tabla 9 se muestran los datos del área específica y el tamaño promedio de poro de las muestras calcinadas a 400, 600 y 800°C. El área específica disminuye gradualmente con el aumento de temperatura, mientras

que el tamaño de poro aumenta en las muestras tratadas a 600°C debido a la desorción de las sustancias fisisorbidas en el gel durante el proceso de secado. Sin embargo, en las muestras tratadas a 800°C el tamaño de poro disminuye debido a la contracción de la red, lo cual es confirmado por el tamaño de poro medido. Cuando las muestras fueron sintetizadas a pH básico el área específica fue relativamente mayor que el de los materiales sintetizados a condiciones ácidas: la muestra preparada a pH 9 y tratada térmicamente a 400°C presenta una mayor área específica de 117 m²/g.

TABLA 9

Área específica y tamaño promedio de poro de las muestras sol-gel de titanato de bario y litio obtenidas a diferentes pH y tratadas térmicamente.

Temperatura °C	PH	área específica BET (m ² /g)	Diámetro promedio de poro (Å)
400	3	66.51	121.55
600	3	38.08	240.15
800	3	6.17	93.98
400	9	117.83	109.03
600	9	49.30	-
800	9	9.37	76.75

Comparando los valores de tamaño promedio de poro de las muestras preparadas a diferentes pH, parece ser que la síntesis a condiciones ácidas

facilita la formación de poros grandes. Sin embargo, el análisis de la distribución de tamaño de poro, por medio del método BJH (Apéndice F), indica que las muestras sintetizadas a condiciones básicas exhiben distribuciones bimodales (Figura 3.26), una de las cuales tiende hacia el rango de los macroporos (mayores a 500 Å), es decir, hay un buen número de poros grandes en esta muestra que con el método empleado (BJH) ya no es posible medir y que harían cambiar los valores de tamaño promedio de poro a un número mayor. De hecho, esta es la razón por la cual el valor del diámetro promedio de poro del sólido tratado a 600°C-pH9 no se reporta en la Tabla 2, sin embargo el valor aproximado, calculado visualmente a partir de la Figura (3.26), sería alrededor de 200 Å pero no es confiable.

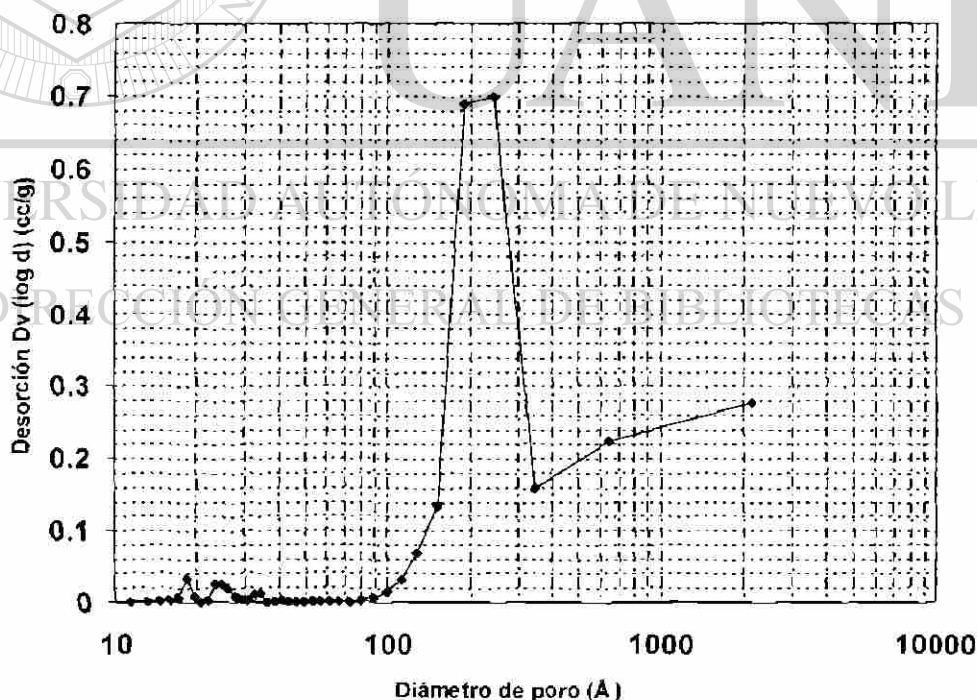


Figura 3.26 Distribución de tamaño de poro del titanato de bario y litio sintetizado a pH 9 y tratado a 600°C.

En las muestras preparadas a pH ácido la distribución permanece en el rango de los mesoporos (menor tamaño) exhibiendo una distribución monomodal (Figura 3.27), lo que indica que en general todos los poros de estas muestras caen dentro del mismo rango y el tamaño promedio es representativo de mesoporos. Este comportamiento es atribuido al hecho de que la hidrólisis ácida en el método Sol-gel facilita la formación de poros pequeños y las condiciones básicas la de poros grandes [González, 1997].

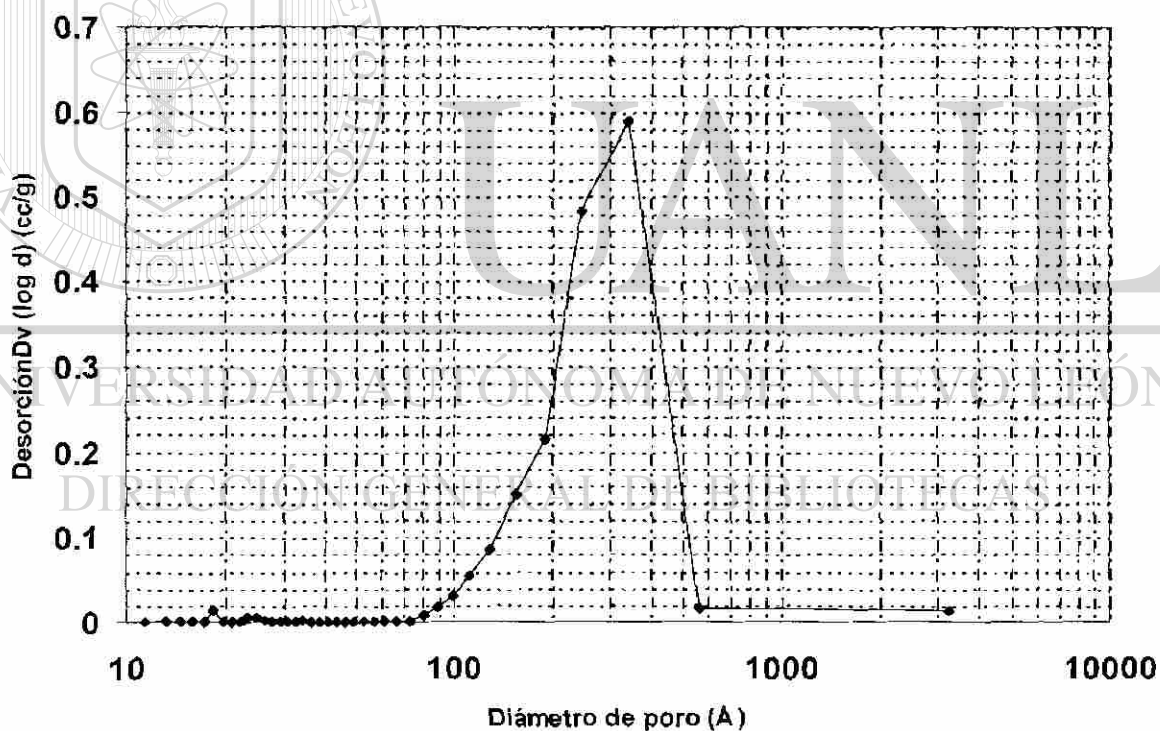


Figura 3.27 Distribución de tamaño de poro del titanato de bario y litio sintetizado a pH 3 y calcinado a 600°C.

3.3 ESTUDIOS CATALÍTICOS Y FOTOCATALÍTICOS

3.3.1 *Descomposición de 2-Propanol. Estudio catalítico para la determinación de sitios ácidos/básicos en los sólidos.*

Además de sus propiedades texturales y morfológicas, las características de un catalizador dependen también de los sitios ácidos o básicos de su superficie. Las propiedades ácido-básicas de un sólido juegan un papel muy importante en el fenómeno adsorción-desorción dentro del campo de la catálisis; particularmente en la fotocatalisis donde un compuesto semiconductor es usado en un sistema líquido-sólido y el fenómeno de adsorción así como las propiedades ácido base del catalizador son muy importantes.

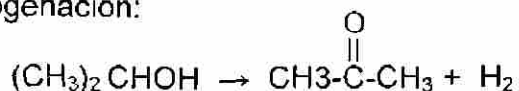
Una de las técnicas más útiles para caracterizar los sitios ácido-básicos en un sólido, es la desorción a temperatura programada (TPD) de CO_2 y NH_3 .

Sin embargo, el uso de la reacción de descomposición de 2-propanol y otros alcoholes como prueba de sitios ácido-básicos es ampliamente reportada [Wang J.A.^{a)} 1999, Wang J.A.^{b)} 1999, Luy 1986, Gervasini 1991, López^{a)}1992, Portillo,1996]. La **deshidratación** del 2-propanol a propeno es proporcional a los sitios ácidos del catalizador, mientras que la **deshidrogenación** hacia acetona indica la naturaleza básica del sólido [Tanabe,1989].

Reacción de deshidratación:



Reacción de deshidrogenación:



Cálculo de Actividad Específica

La actividad específica es llamada también velocidad de la reacción (V) y se define como los moles de reactivo transformados por segundo y por gramo de catalizador. La velocidad de la reacción está determinada por el porcentaje de conversión total de la reacción ($\%C_T$), definido como la concentración total del reactivo que pasa por la superficie del catalizador menos la concentración

de los productos formados en la reacción; y por los parámetros experimentales de trabajo como el flujo (F), la presión de vapor del reactivo (P_V), la masa del catalizador (m) y la temperatura de reacción (T). Los resultados son expresados a condiciones normales de presión y temperatura ($P= 760 \text{ mmHg}$, $T=273 \text{ K}$). La siguiente ecuación es utilizada para calcular la actividad específica:

$$V = \frac{F}{22400} \cdot \frac{P_V}{760} \cdot \frac{1000}{m} \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{\%C_T}{100} \quad (3.4)$$

Cálculo de Selectividad (Se)

La determinación de la selectividad es uno de los parámetros de mayor importancia que se consideran para un catalizador. Su determinación permite hacer hipótesis sobre el mecanismo de reacción del sistema catalítico. Termodinámicamente una reacción química tiene la posibilidad de seguir varias direcciones y el catalizador posee la capacidad de activar y orientar la reacción química hacia la formación de un producto en particular. La selectividad se calcula a partir de la cantidad de un producto determinado en relación al total de reactivo transformado, es decir:

$$\%Se_i = \frac{\%C_i}{\%C_T} \times 100 \quad (3.5)$$

Donde:

$\%C_i$ = porcentaje de conversión del producto i obtenido del cromatograma

$\%C_T$ = porcentaje de conversión total

$\%Se_i$ = porcentaje de selectividad del compuesto i

Cálculo de la Constante de Autodesactivación (K_d)

La desactivación de los catalizadores, o disminución de su actividad catalítica, se presenta cuando se depositan sobre los sitios activos del catalizador partículas extrañas inhibidoras. De acuerdo a su procedencia,

podemos clasificar a los venenos como: impurezas envenenates, las cuales pueden estar presentes en los reactivos o en el catalizador mismo; y autodesactivadores. La ecuación para calcular la autodesactivación del catalizador está dada por:

$$\frac{C_0}{C_i} = 1 + K_d t \quad (3.6)$$

Donde: C_0 = Conversión inicial

C_i = Conversión al tiempo t

K_d = Constante de autodesactivación

t = tiempo

Al trazar un gráfico de C_0/C_i vs. t , se obtiene una recta cuya pendiente es igual a K_d , lo cual nos permite visualizar las diferencias en cuanto a la resistencia a la autodesactivación de los diferentes catalizadores. A

continuación se presentan los resultados de estos cálculos.

Las Tabla 10 muestra la selectividad de la descomposición del 2-propanol llevada a cabo a 200°C sobre las muestras obtenidas a pH 3 y pH 9 y tratadas a 200, 400, 600 y 800°C.

De acuerdo a los resultados presentados en la tabla 9, las muestras obtenidas a **pH 3** muestran una velocidad de reacción que va de 5.1 a 3.9 (10^7 mol/g x s) a medida que aumenta la temperatura de calcinación, mientras que la selectividad hacia los productos es mantenida en el mismo orden (89-85% vs.

11-15% propeno y acetona, respectivamente). La velocidad de la reacción disminuye cuando los catalizadores a pH 3 son tratados a altas temperaturas debido al área específica baja.

TABLA 10

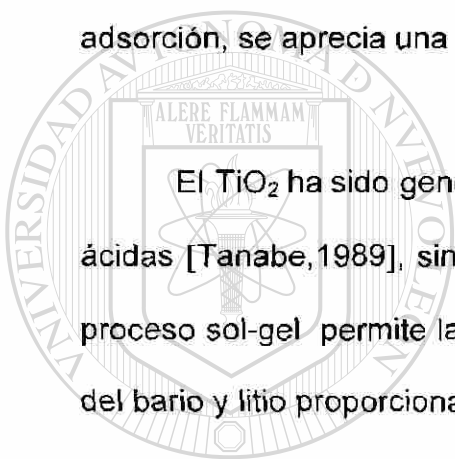
Conversión y selectividad en la descomposición de 2-propanol a 200°C con catalizadores de Titanato de bario y litio sol-gel preparados a pH 3 y pH 9.

Temperatura de calcinación °C	% Selectividad a propeno		% Selectividad a acetona		Velocidad (mol/g x s) 10 ⁷		Constante de Autodesactivación Kd (10 ⁴)	
	pH 3	pH 9	pH 3	pH 9	pH 3	pH 9	pH 3	pH 9
200	87.17	85.42	12.82	14.57	5.10	3.06	4.7	1.6
400	88.98	88.25	11.01	11.74	4.75	3.23	2.0	2.0
600	91.42	86.42	8.57	13.57	3.97	8.47	2.7	8.2
800	85.21	94.47	14.76	5.52	3.95	2.01	1.3	1.7

En cuanto a los valores obtenidos con las muestras preparadas a pH 9, la selectividad es similar a la de las muestras sintetizadas a pH 3, con velocidades ligeramente menores, sin embargo, la muestra tratada a 600°C presenta la más alta velocidad (8.47 mol/gxs) debido a la presencia nanocrystalina del compuesto, pero el valor elevado de Kd (8.2 x 10⁴) indica que este sólido es menos estable a la autodesactivación. Esta desactivación del catalizador se presenta por envenenamiento debido a residuos de carbón que se depositan en los sitios activos del catalizador.

La disminución de la selectividad hacia acetona, con la muestra pH9-800°C es consecuencia del bajo grado de hidroxilación de este sólido. La reacción de descomposición del 2-propanol forma moléculas de agua como producto de la deshidratación y reportes previos indican que el agua inhibe esta reacción [Portillo 1996]. El agua formada durante la deshidratación si es adsorbida en la superficie del catalizador, favorece la selectividad hacia acetona (Wang J.A.^{a)} 1999), por lo que en el sólido con pocos hidroxilos como centros de adsorción, se aprecia una disminución en la reacción de deshidrogenación.

El TiO_2 ha sido generalmente reportado como un sólido con propiedades ácidas [Tanabe, 1989], sin embargo, en el caso de este compuesto ternario, el proceso sol-gel permite la permanencia de grupos OH en la red, y la presencia del bario y litio proporcionan propiedades ácido-básicas al material.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

3.3.2 Degradación de 2,4-Dinitroanilina

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



La actividad fotocatalítica de las muestras fue estudiada usando como reacción de prueba la descomposición de 2,4-dinitroanilina en presencia de peróxido de hidrógeno como iniciador de radicales OH^\bullet a temperatura ambiente. Este compuesto orgánico tóxico es utilizado en la industria textil y es peligroso para el ambiente acuático [Kemi, 1997]. Pocos estudios de la degradación

fotocatalítica de este compuesto han sido realizados [López 2001^(a), López 2001^(b)].

La 2,4-dinitroanilina es una base muy débil, y al igual que todas las aminas, en medios ácidos está en forma de sales (Fig.3.28), y en medios básicos se reconvierten con facilidad a aminas libres.

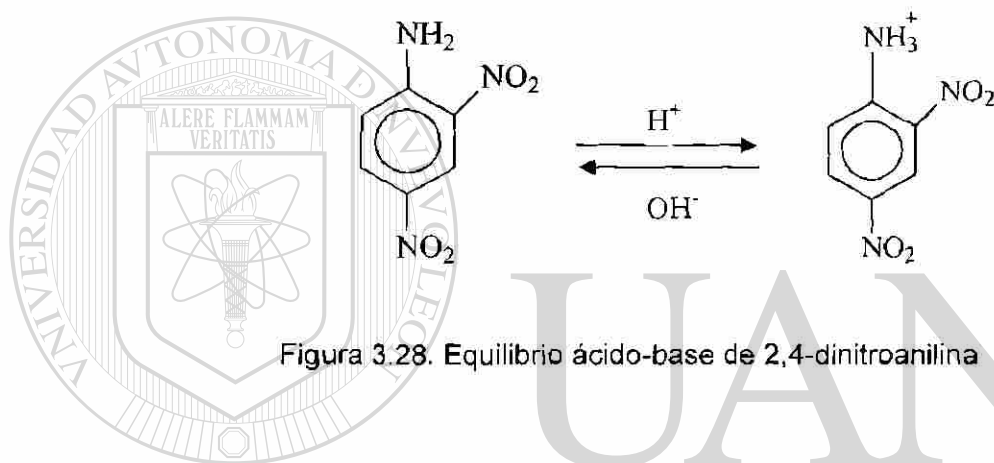


Figura 3.28. Equilibrio ácido-base de 2,4-dinitroanilina

En la Figura 3.29 se presenta el espectro de absorción UV-Vis de 2,4-dinitroanilina a diferentes tiempos de reacción. En esta gráfica se puede observar una disminución en la intensidad de las bandas de absorción a 346nm y 262nm, dichas bandas disminuyen gradualmente con el tiempo hasta que desaparecen completamente, lo cual es indicativo de que la descomposición del compuesto orgánico es completa.

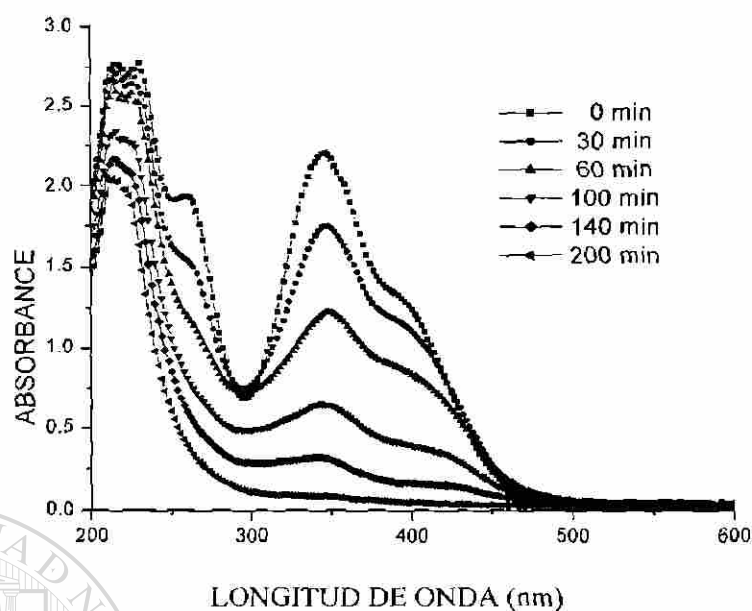


Figura 3.29 Espectro UV-Vis de la evolución de la banda de absorción a 346 nm de 2,4-dinitroanilina.

La evolución de la concentración del sustrato en función del tiempo con los catalizadores preparados a diferentes pH y tratados térmicamente es mostrada en las Figuras. 3.30 y 3.31.

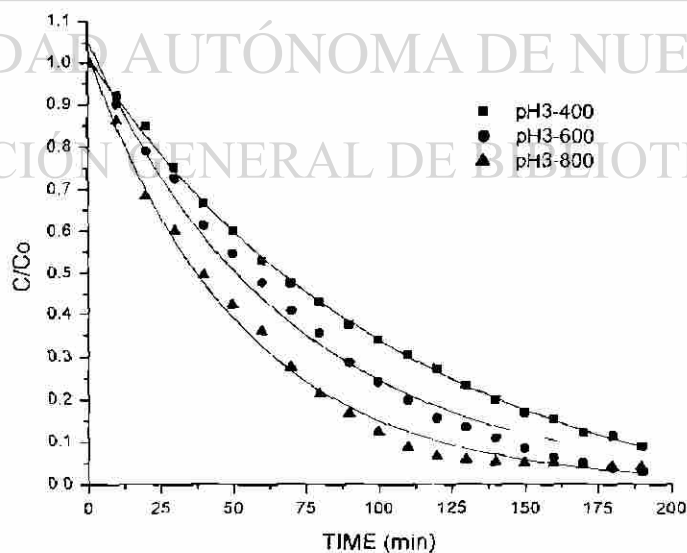


Figura 3.30 Evolución en función del tiempo de la degradación de 2,4 dinitroanilina con catalizadores de titanato de bario y litio sol-gel sintetizados a pH 3 y tratados a diferentes temperaturas.

En la Figura 3.30 se puede apreciar que la eficiencia fotocatalítica es mayor con el catalizador obtenido a 800°C, mientras que el sólido tratado a 400°C es menos eficiente. Debe considerarse que a 400°C, según los estudios de DRX, todavía no se ha formado la estructura del compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$.

Un comportamiento semejante se puede observar en la Figura 3.31, sin embargo, de acuerdo a las gráficas obtenidas, la eficiencia fotocatalítica parece ser ligeramente mejor con las muestras preparadas a pH 9 tratadas a 600 y 800°C, lo cual será confirmado a continuación, con el cálculo de los parámetros cinéticos.

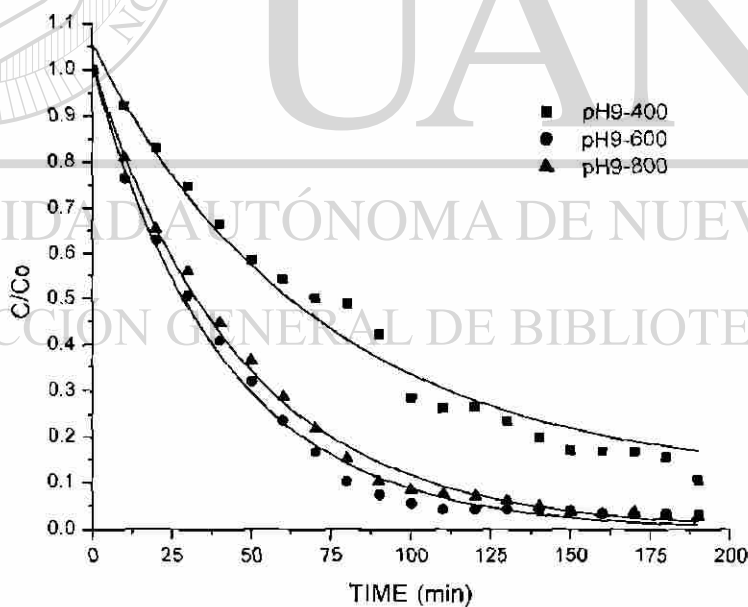


Figura 3.31 Evolución en función del tiempo de la degradación de 2,4 dinitroanilina con catalizadores de titanato de bario y litio sol-gel sintetizados a pH 9 y tratados a diferentes temperaturas .

Para evaluar los parámetros cinéticos de la reacción se aplicó el modelo de Langmuir-Hinshelwood usando la ecuación para reacciones fotocatalíticas heterogéneas llevadas a cabo en un reactor batch [Serpone1989]:

$$-V \frac{dC}{dt} = \frac{mAk_1k_2C}{1+k_2C} \quad (3.7)$$

donde V es el volumen del líquido, C la concentración del sustrato, t el tiempo, m la masa del catalizador, A los sitios de adsorción por g/cat, k_1 la constante de velocidad aparente y k_2 la constante de adsorción aparente. Integrando desde $t = 0$ a $t = t$ y para la concentración inicial C_0 a la C_t concentración a un determinado tiempo, tenemos:

$$\ln \frac{C_0}{C_0 - C} = -k_2 + \frac{mAk_1k_2}{V(C_0 - C)} t \quad (3.8)$$

Finalmente, para estimar el tiempo en cual $C = C_0/2$ se usó:

$$t_{1/2} = \frac{0.693 + \frac{C_0}{2k_1}}{k_1k_2 + \frac{mA}{V}} \quad (3.9)$$

Los valores de k_1 , k_2 , k_1k_2 (reactividad aparente) y $t_{1/2}$ (tiempo de vida media aparente) con los catalizadores obtenidos a diferentes temperaturas en la descomposición de 2,4-dinitroanilina fueron estimados a partir de los datos ilustrados en las Figuras. 3.32 y 3.33 y se muestran tabulados en la Tabla 11. La reactividad aparente y el tiempo de vida media indican la actividad del sólido:

a mayor valor de k_1k_2 y consecuentemente, menor $t_{1/2}$, mejor es la eficiencia del catalizador en la reacción de degradación.

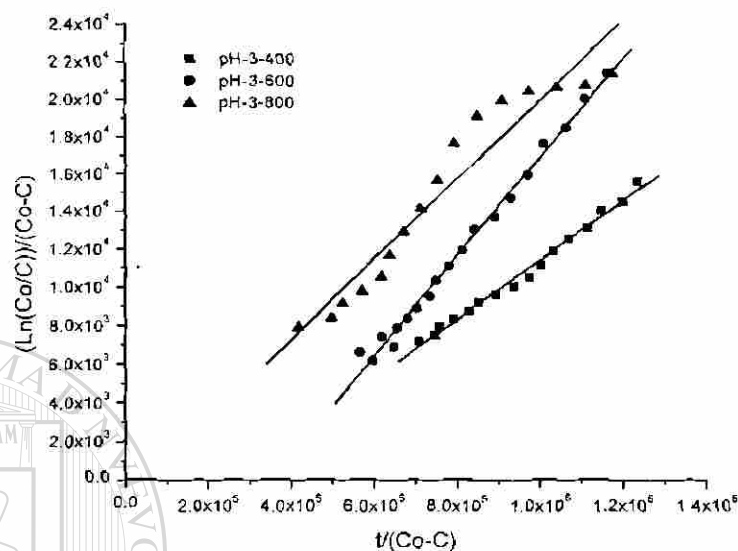


Figura 3.32 Modelo de Langmuir-Hinshelwood para la determinación de los parámetros cinéticos en la descomposición de 2,4 dinitroanilina con catalizadores de titanato de bario y litio sol-gel sintetizados a pH 3.

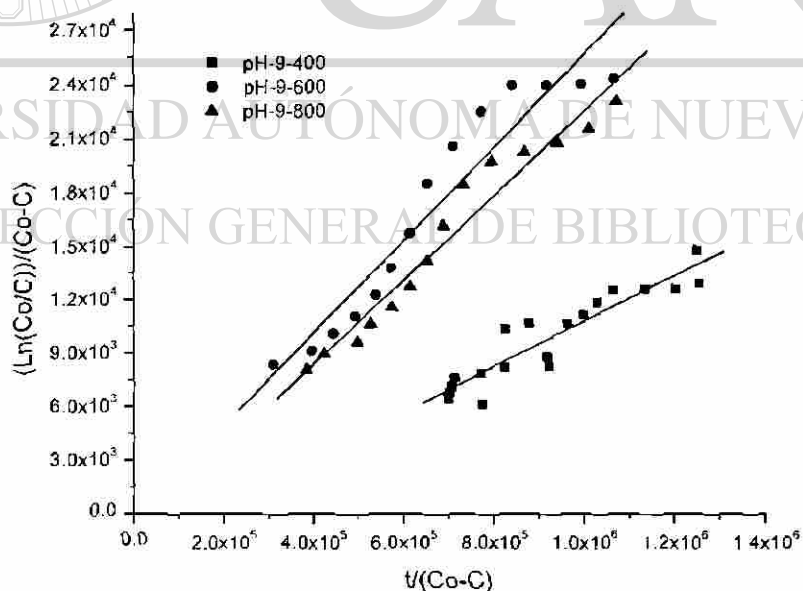


Figura 3.33 Modelo de Langmuir-Hinshelwood para reacciones fotocatalíticas heterogéneas en la descomposición de 2,4 dinitroanilina con catalizadores de titanato de bario y litio sol-gel sintetizados a pH 9.

TABLA 11

Resultados del modelo Langmuir-Hinshelwood para la degradación de 2,4-dinitroanilina con los catalizadores de titanato de bario y litio sol-gel.

pH de síntesis	Temperatura de calcinación (°C)	Constante de velocidad aparente $k_1 (10^6 \text{ min}^{-1})$	Constante de adsorción $k_2 \text{ M}^{-1}$	Reactividad aparente $k_1 k_2 \text{ min}^{-1} \text{ M}^{-1}$	$t_{1/2}$ (min)
3	400	9.4	4115	0.039	44
3	600	43.4	1220	0.053	33
3	800	7.1	9300	0.066	26
9	400	15.2	2117	0.032	54
9	600	40.7	1762	0.072	24
9	800	35.4	1744	0.062	28

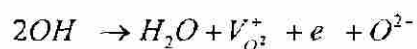
La actividad expresada como $t_{1/2}$ para los catalizadores preparados a pH 3 indican que la degradación es favorecida con la muestra tratada a 800°C ($t_{1/2}$

=26 min). De acuerdo al elevado valor de k_2 se puede decir que la capacidad de adsorción de este catalizador es favorecida debido al grado de hidroxilación del sólido. Esta muestra es hidroxilada, por lo cual los grupos OH se comportan como centros de adsorción. A esta temperatura (800°C), según los estudios de difracción de rayos X, la estructura cristalina del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ ya se formó.

Para los catalizadores a pH 9 la fotodegradación es mejor con las muestras calcinadas a 600 y 800 °C ($t_{1/2}$ = 24 y 28 minutos, respectivamente). A condiciones básicas, la muestra tratada a 800°C tiene la misma estructura cristalina que a condiciones ácidas, sin embargo, ésta ha perdido casi todos los

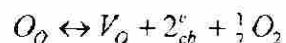
grupos hidroxilo causando un diferente grado de formación de defectos tipo vacancias de oxígeno. En esta muestra la formación de defectos puede ocurrir por dos diferentes mecanismos:

a) Uno de ellos debido al proceso de deshidroxilación :



b) y el otro, es debido a la desorción de oxígeno de la superficie; la formación de vacancias de oxígeno es dada por la notación de Kroger-Vink

[Serpone, 1989]



Los defectos en un óxido semiconductor están íntimamente asociados a las propiedades electrónicas y fotocatalíticas. De acuerdo al valor calculado para k_f , en esta muestra (pH9-800°C) la transferencia electrónica es favorecida y de aquí que muestre una buena actividad en la descomposición de la molécula aromática. Sin embargo, la capacidad de adsorción es baja debido a la sinterización del material que se ha llevado a cabo por el tratamiento térmico. Por lo tanto, la combinación de la constante de velocidad aparente (k_1) y la constante de adsorción aparente (k_2), da como resultado una reactividad aparente similar (0.066 y 0.062) para el compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ obtenido a 800°C en las dos condiciones de síntesis.

Es notable que en la muestra preparada a pH 9 y tratada térmicamente a 600°C, la actividad expresada como $t_{1/2}$ es cercana a la calculada para las

muestras tratadas a 800°C. Trabajos previos en la síntesis por sol-gel de TiO₂ [Bokhimi, 1995] señalaron que a pH3 y pH 9 la anatasa está presente con pequeños porcentajes de rutilo cuando las muestras son calcinadas a bajas temperaturas (200-600°C). A temperaturas superiores a 600°C el pH ácido estabiliza el rutilo, mientras que a pH 9 se estabiliza la anatasa. En este trabajo, al aumentar la temperatura, se forma anatasa y titanato de bario y finalmente Ba₃Li₂Ti₈O₂₀. Investigaciones reportadas en la fotodegradación catalítica de diferentes compuestos orgánicos en agua, mostraron que la anatasa es más activa que la fase de rutilo [Ding,2000]. A 600°C (pH 9) hay una formación incipiente del compuesto Ba₃Li₂Ti₈O₂₀. A esta temperatura la fase está dispersa en pequeñas cantidades de anatasa y la actividad catalítica se favorece.

Bajo las mismas condiciones experimentales, fue llevada a cabo la degradación de 2,4 dinitroanilina usando como catalizador el TiO₂ Degussa P-25, el cual posee un área específica de 60 m²/g y una *E_g* de 3.2eV. Los parámetros cinéticos calculados en esta reacción se muestran en la Tabla 12.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

TABLA 12

Resultados del modelo Langmuir-Hinshelwood para la degradación de 2,4-dinitroanilina con TiO₂-Degussa-P25

Catalizador	Constante de velocidad aparente $k_1 (10^{-6}) \text{ min}^{-1}$	Constante de adsorción $k_2 \text{ M}^{-1}$	Reactividad aparente $k_1 k_2 \text{ min}^{-1} \text{ M}^{-1}$	$t_{1/2}$ (min)
TiO ₂ -Deg-P25	4.32	8807.8	0.038	45.6

De acuerdo a estos resultados podemos decir que la actividad de la titania Degussa (80% anatasa-20% rutilo) con un tiempo de vida media de 45.6 min, es muy semejante a la de las muestras preparadas por sol-gel y tratadas a 400°C en la síntesis a pH 3, donde según los estudios DRX, se presentaron las principales reflexiones de la anatasa. Esto quiere decir que la actividad de las muestras sol-gel a 400°C ($t_{1/2} = 44$ min) se debe a la presencia de la anatasa que no ha reaccionado a esta temperatura para formar el compuesto ternario.

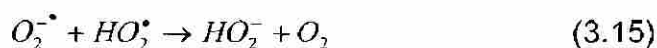
Una vez que se ha formado la estructura cristalina de la fase ternaria, dispersa en titania a 600°C a nivel nanométrico, y completamente cristalina a 800°C, ésta presenta mayor actividad ($t_{1/2} = 26-28$ min) que el TiO_2 .

La explicación para el mejor comportamiento del compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$, respecto al de la titania, la podemos encontrar haciendo la relación estructura-propiedad en base al proceso fotocatalítico. Ha sido muy bien establecido, por diferentes métodos (Resonancia electrónica de espín, Fotólisis con reflectancia difusa) que los pares electrón-hueco producidos por excitación de los óxidos semiconductores da como resultado la formación de radicales hidroxilo (HO^\bullet) y superóxido (O_2^\bullet) en presencia de oxígeno, además de superóxido protonado (HO_2^-) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), en presencia de agua líquida. [Pichat, 1997], de acuerdo a las siguientes reacciones:

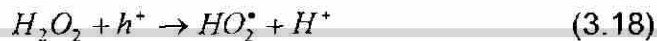
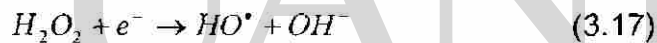
Reacciones primarias



Reacciones secundarias



Reacciones terciarias



Debido a que en estos experimentos se añadió H_2O_2 a la solución de 2,4 dinitroanilina como iniciadora de los radicales hidroxilo, las reacciones más probables son la 3.13 y 3.18, además de las que se llevan a cabo por la interacción del hueco y el electrón con el agua de la solución, tales como las ecuaciones 3.10 y 3.11. El agua, de naturaleza polar y el peróxido de hidrógeno

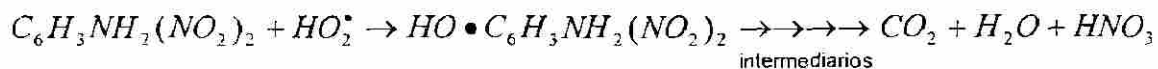
muy polar con fuertes puentes de hidrógeno, son fácilmente adsorbidos en la superficie del sólido.

El efecto del peróxido de hidrógeno en la eficiencia de la degradación fotocatalítica de sustratos orgánicos en partículas suspendidas de un catalizador en agua, ha sido ambiguo y datos contradictorios acerca de sus efectos han sido reportados en la literatura (Fox 1993, Malato 2002, Wang G. 2000].

Los octaedros del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ están muy distorsionados debido a la presencia del bario, las longitudes del enlace Ti-O son muy grandes (1.805 a 2.207 Å), lo cual ocasiona un momento dipolar mayor que es favorable para la eficiencia de la separación de las cargas fotoexcitadas [Kohno 1998]. Además, este momento dipolar favorece también la atracción de las sustancias polares

que rodean al sólido para ser adsorbidas. En el caso del TiO_2 los octaedros sólo están ligeramente distorsionados y puede haber recombinación hueco-electrón lo cual afecta el proceso fotocatalítico.

La degradación del compuesto orgánico sucede, en este caso, indirectamente, mediante la acción de los radicales HO_2^* y HO^* producidos.



3.3.2.1 Efecto del pH de la solución en la degradación fotocatalítica de 2,4-dinitroanilina.

Una característica común de las reacciones fotocatalíticas con polvos semiconductores, es la dependencia de la velocidad de la reacción con el pH de la solución. En la Figura 3.34 se presenta una gráfica del cambio en la concentración de 2, 4-dinitroanilina respecto al tiempo a 3 diferentes pH de la solución, usando como catalizador el compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$. Para esta prueba se eligió el compuesto sintetizado a pH 9 ya que la relación de sitios ácidos y básicos es muy semejante a la del sólido obtenido a pH 3.

De aquí, se puede observar que a pH ácido y neutro (3 y 7), el comportamiento del catalizador es muy semejante, mientras que a un pH más elevado es un poco más lenta la reacción.

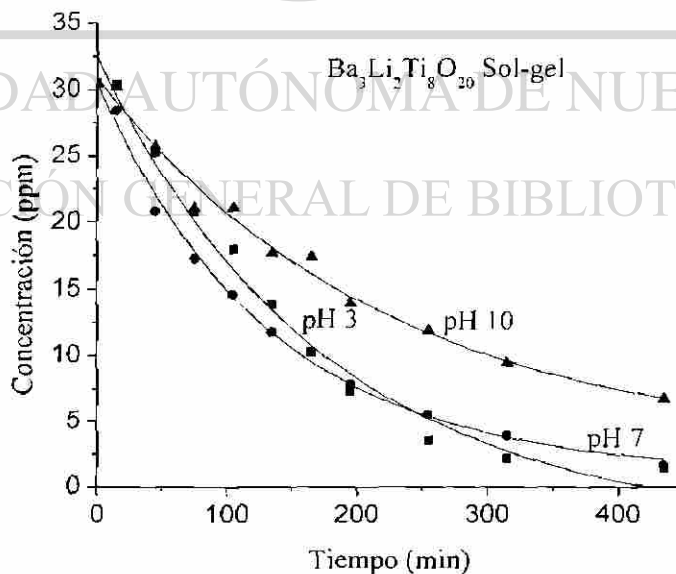


Figura 3.34 Evolución de la concentración en función del tiempo en la descomposición de 2,4 dinitroanilina a diferentes pH de la solución con el catalizador $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$.

Los cambios de pH en la solución con respecto a este catalizador causan un menor efecto en la velocidad de degradación. Por otra parte, al realizar los experimentos, bajo las mismas condiciones de reacción, pero usando como catalizador el TiO_2 Degussa P-25, podemos observar (Figura 3.35) que el pH básico de la solución retarda enormemente la velocidad de degradación ya que a los 350 minutos ha sido degradado menos del 50% de la concentración de 2,4-dinitroanilina.

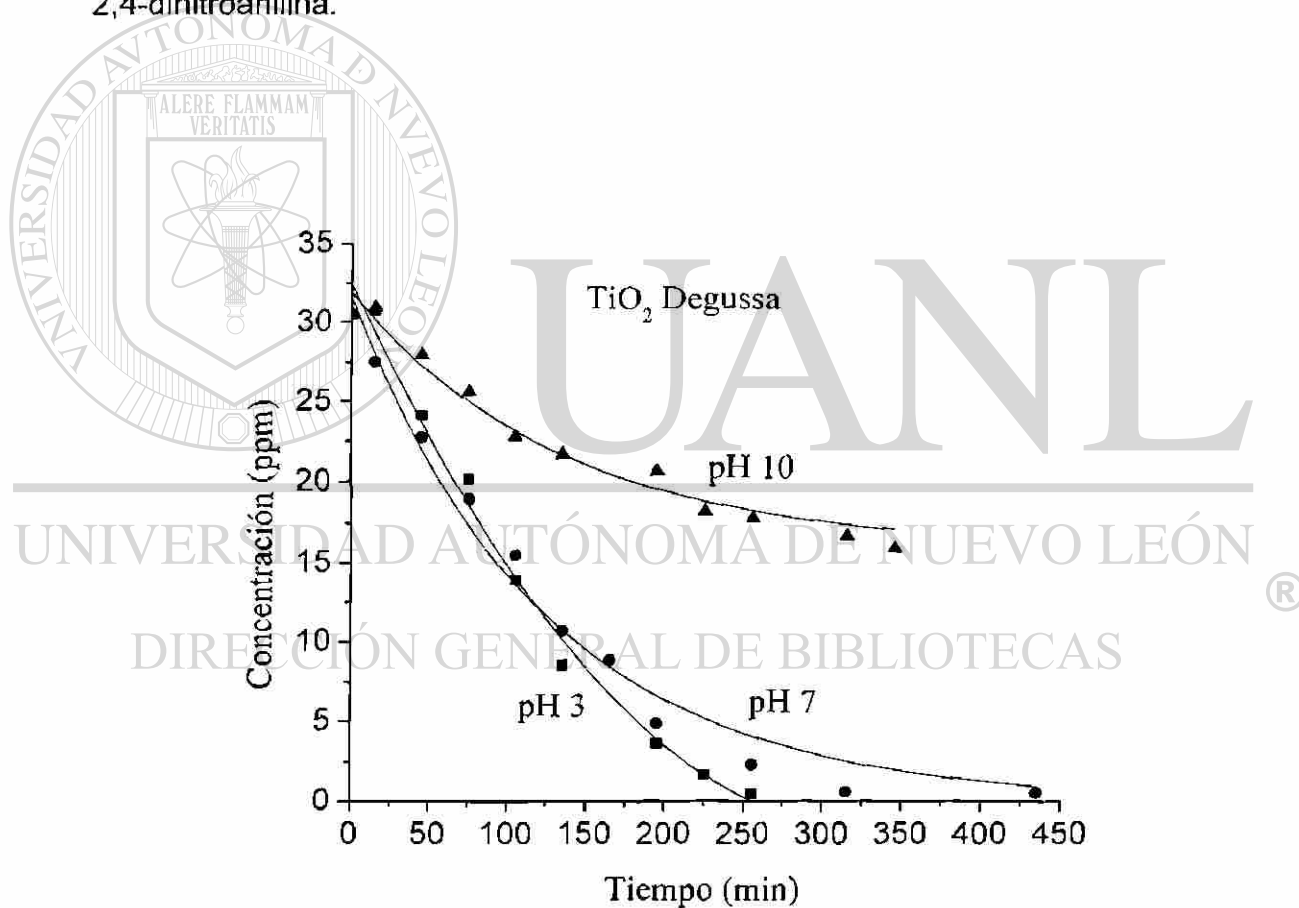


Figura 3.35 Evolución de la concentración en función del tiempo en la descomposición de 2,4 dinitroanilina a diferente pH de la solución con el catalizador TiO_2 Degussa.

Investigaciones previas sobre el efecto del pH de la solución en la actividad fotocatalítica del TiO_2 indican que el proceso fotocatalítico es fuertemente dependiente del pH. El punto isoeléctrico de este compuesto en agua es aproximadamente a $\text{pH}=6$, por lo cual es de esperarse que a un pH menor la superficie del sólido esté cargada positivamente y a un pH elevado esté cargada negativamente [Fox 1993, Augugliaro1988]. Por lo tanto, el medio ácido favorece la adsorción del sustrato, mientras que el medio básico provoca una repulsión entre la amina y la superficie del catalizador para el TiO_2 . También hay que recordar que el TiO_2 posee una mayor concentración de sitios ácidos, que pueden interactuar con los grupos hidroxilo de la solución básica, lo cual provoca un bloqueo de éstos sitios para llevar a cabo la adsorción de los compuestos a degradar.

Respecto al comportamiento ácido-base del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ se debe tomar

en cuenta que posee tanto sitios ácidos como básicos, de acuerdo a los estudios realizados en este mismo trabajo (descomposición del 2-propanol), lo que posiblemente permita que las variaciones de pH en la solución y el consecuente efecto en la carga de la superficie del sólido no afecte tanto la velocidad de la reacción y que sitios ácidos y/o básicos estén libres para adsorber a la amina ya sea que ésta se encuentre en forma protonada o como amina libre.

3.3.3.- Degradación de fenol

El fenol es uno de los contaminantes más comunes y refractarios presentes en aguas residuales industriales. Su elevada estabilidad y solubilidad en agua son la principal razón del por qué la degradación de este compuesto a niveles no peligrosos (0.5-1.0 mg/L) es un proceso muy difícil. En este trabajo se llevó a cabo la degradación fotocatalítica de fenol con el compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ por sol-gel y el sintetizado por reacción del estado sólido.

De las muestras sintetizadas por sol-gel se eligieron como catalizadores los materiales obtenidos a 600 y 800°C debido a que son los que presentan la formación de la fase ternaria, de acuerdo a los estudios de difracción de rayos X. Para comparar los resultados de la actividad fotocatalítica de estos materiales, también se usó el TiO_2 Degussa P-25 como catalizador.

En la Figura 3.36 se muestra la evolución de la concentración del fenol degradado en función del tiempo con los catalizadores preparados por sol gel a diferentes condiciones de pH (3 y 9) y tratados térmicamente a 600 y 800°C , así como también con el catalizador sintetizado por reacción del estado sólido.

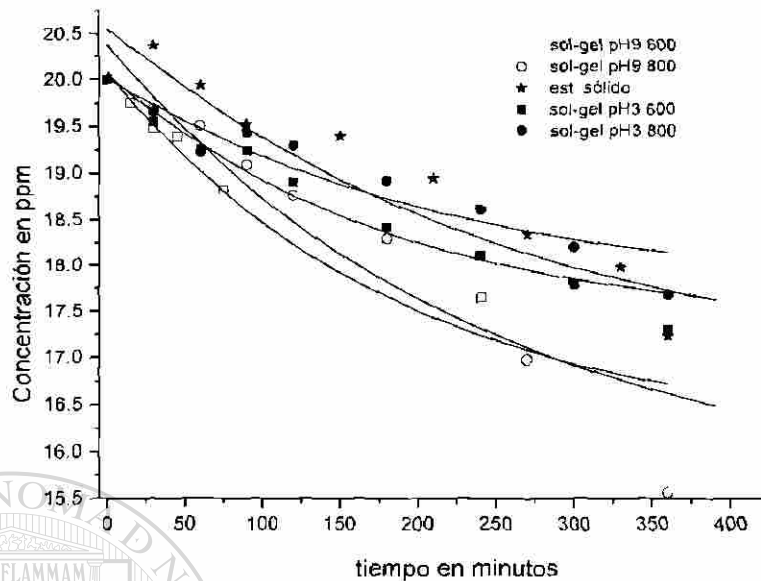


Figura 3.36 Evolución de la concentración en función del tiempo en la descomposición de fenol con $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ obtenido por sol-gel a diferentes condiciones de pH y por estado sólido.

El proceso de degradación, presenta una cinética de primer orden respecto a la concentración de fenol expresada por la ecuación [Okamoto1985,

Augugliaro 1988, Matos 1998]:

$$-dC/dt = k \cdot C \quad (3.20)$$

donde k es la constante de descomposición de primer orden y C es la concentración del soluto.

Por integración, la expresión se convierte en:

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (3.21)$$

donde C y C_0 es la concentración de soluto al tiempo t y 0 respectivamente.

El tiempo de vida media para la reacción, está dado por:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad (3.22)$$

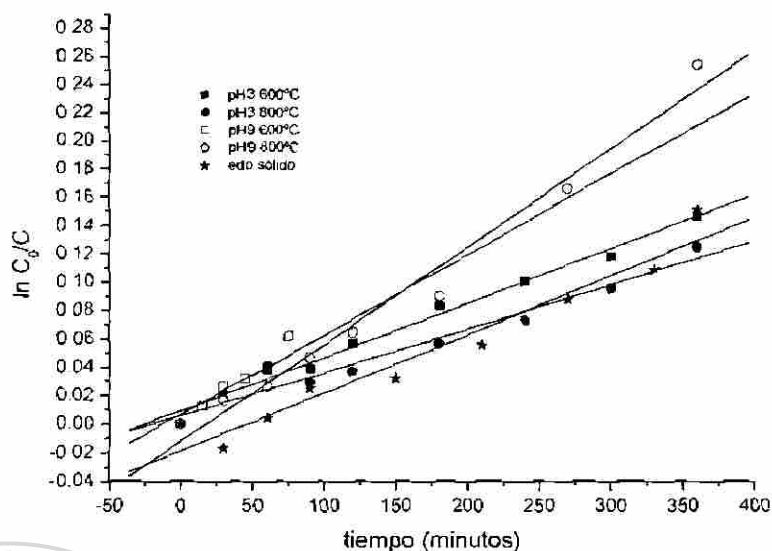


Figura 3.37. Gráfica para determinar los parámetros cinéticos en la Reacción de degradación de fenol con los diferentes catalizadores de titanato de bario y litio.

La Tabla 13 muestra los valores de la constante de velocidad k_1 y tiempo de vida media calculados a partir de los datos ilustrados en la Figura 3.37

TABLA 13

Parámetros cinéticos de la degradación de fenol con los diferentes catalizadores

Muestra	Temperatura °C	Area Especifica m ² /g	K_1 min ⁻¹	$t_{1/2}$ (hrs)
Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀ pH9	600	38.08	5.59E-04	20.66
Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀ pH9	800	6.17	6.44E-04	17.93
Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀ pH3	600	49.30	3.77E-04	30.64
Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀ pH3	800	9.37	3.04E-04	38.0
Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀ Estado Sólido	1100	0.5	4.07E-04	28.38
TiO ₂ Degussa P-25	-	60.0	2.88E-02	0.40

De los resultados mostrados en la Tabla 12 podemos observar que, bajo las condiciones establecidas, la titania Degussa presenta una actividad fotocatalítica mayor. Los parámetros de estos experimentos para la reacción de degradación (pH de la solución, cantidad de catalizador, concentración de fenol, intensidad de la radiación, etc) fueron establecidos en base al comportamiento del TiO_2 frente al fenol [Herrmann,1999], sin embargo, no se han realizado estudios que demuestren que éstos mismos parámetros son los óptimos para el titanato de bario y litio. Lo que se puede observar, en cuanto a la actividad de las muestras de $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{TigO}_{20}$, es que el método de obtención y la temperatura de tratamiento de los sólidos afectan el comportamiento de estos materiales como catalizadores; de hecho, la muestra sintetizada a pH 9 presenta mejor actividad catalítica respecto a la sintetizada a pH 3. La actividad del catalizador obtenido por reacción del estado sólido es menor que la de las muestras preparadas por sol-gel a pH 9 pero ligeramente mayor a las preparadas a pH 3.

El método de obtención por reacción del estado sólido requiere de temperaturas muy elevadas que producen en el material un alto grado de sinterización y una consecuente área superficial baja ($0.47 \text{ m}^2/\text{g}$), sin embargo, el valor calculado de E_g para este sólido es mucho menor lo que indica que éste material puede ser activado con relativamente menor energía. Podemos asumir que el método de síntesis causa diferente número, tipo y fuerza de los sitios activos del material.

3.3.3.1 Estudio de los intermediarios de reacción

Debido a que las reacciones fotocatalíticas, generalmente son llevadas a cabo en solución acuosa, el agua puede ser oxidada para formar radicales $\cdot\text{OH}$ por los huecos positivos fotogenerados en el catalizador y entonces reaccionar con los compuestos orgánicos para formar especies oxidadas o los productos de la descomposición, por lo cual, la degradación del compuesto orgánico sucede indirectamente. Otro posible proceso es la oxidación directa de los compuestos orgánicos en la superficie del sólido por los huecos fotoproducidos. El resultado del análisis de los productos de reacción puede dar información sobre si los procesos de oxidación suceden directa o indirectamente [Nosaka, 1998, Chiron 2000].

Por otro lado, la oxidación parcial de los compuestos orgánicos a degradar, es de gran importancia en el campo de la fotocatalisis si éste método se va a usar en el tratamiento de agua, ya que algunos compuestos parcialmente oxidados pueden resultar más tóxicos que los contaminantes iniciales [Matthews 1986]. De aquí, la importancia de monitorear los intermediarios formados durante la reacción. De acuerdo a reportes previos en la degradación de Fenol con TiO_2 [Okamoto 1985, Augugliaro 1988, Matos 1998, Leyva 1998,], los intermediarios que se pueden formar son quinonas y ácidos carboxílicos; sin embargo, la formación de estos productos depende de las condiciones experimentales a las que se lleva a cabo la reacción.

En el caso del compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$, quedó de manifiesto que la adsorción por el fenol es baja, cuando se puso en contacto el sólido con la solución y se dejó en agitación en la oscuridad por un tiempo de 90 minutos. Se midió la concentración de fenol después de dicho tiempo y ésta disminuyó sólo un 0.5%. Cuando se realizó la misma prueba con el TiO_2 el porcentaje que disminuyó por adsorción fue del 6%.

Los productos de la reacción de descomposición de fenol varían según el catalizador utilizado. De los posibles intermediarios formados durante esta reacción (Kawai, en Serpone 1989) se inyectaron 3 estándares (Ac. Mucónico, Hidroquinona y Catecol) en el cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC). Se obtuvieron los cromatogramas que se muestran en la Figura 3.38 donde se indica el tiempo de retención correspondiente a cada uno de ellos.

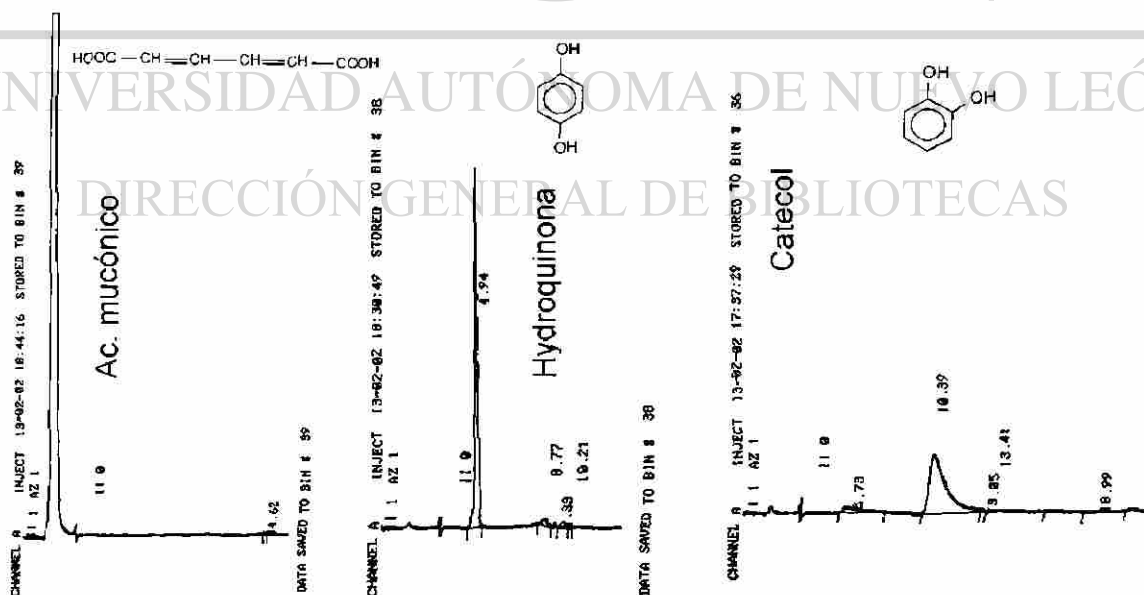


Figura 3.38 Cromatogramas de los estándares usados para la detección de intermediarios, durante la degradación de fenol.

Cuando la degradación se llevó a cabo con el titanato de bario y litio, los intermediarios formados fueron principalmente hidroquinona y ácido mucónico. Otros picos a tiempos de retención muy cortos que pueden ser atribuidos a productos muy polares, como aldehídos o ácidos carboxílicos, fueron obtenidos pero no fueron identificados.

En las figuras 3.39 y 3.40 se muestra la evolución del fenol y los intermediarios formados a diferentes tiempos cuando la degradación se llevó a cabo con los catalizadores preparados a pH3 y pH9 tratados térmicamente a 600°C. Estos datos fueron obtenidos a partir de los cromatogramas registrados en la cromatografía de líquidos de alta resolución de muestras de la solución tomadas a diferentes tiempos de reacción. Un filtro Millipore (Millar 0.45 μm) fue utilizado para separar el catalizador de la solución antes de inyectarlo en el cromatógrafo.

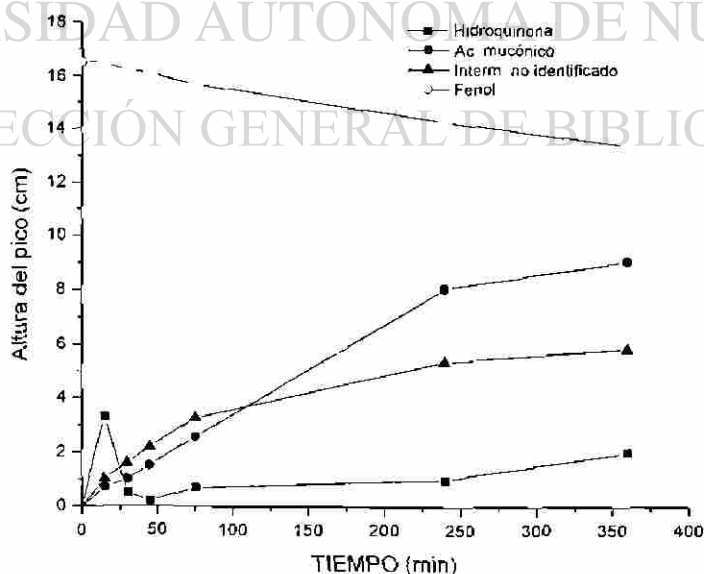


Figura 3.39 Variación de los productos de la reacción de descomposición de fenol con el catalizador obtenido a pH 3 y tratado a 600°C.

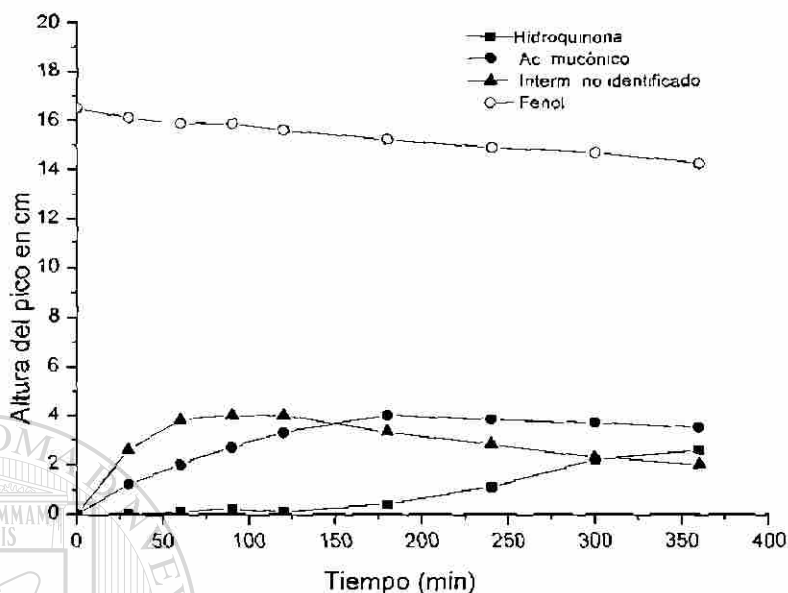


Figura 3.40 Variación de los productos de la reacción de descomposición de fenol con el catalizador obtenido a pH 9 y tratado a 600°C.

En estas gráficas podemos observar que conforme disminuye la concentración de fenol se presentan, en principio, pequeñas cantidades de hidroquinona y mayores concentraciones del ácido carboxílico, lo que hace suponer que se forma la quinona y ésta inmediatamente es degradada a la formación del ácido.

Con los catalizadores tratados a 800°C (Figuras 3.41 y 3.42) podemos observar un comportamiento similar. Sin embargo, en la degradación con el catalizador tratado a pH 3 se puede apreciar la presencia de catecol en pequeñas cantidades que no se observa con el catalizador obtenido a pH 9.

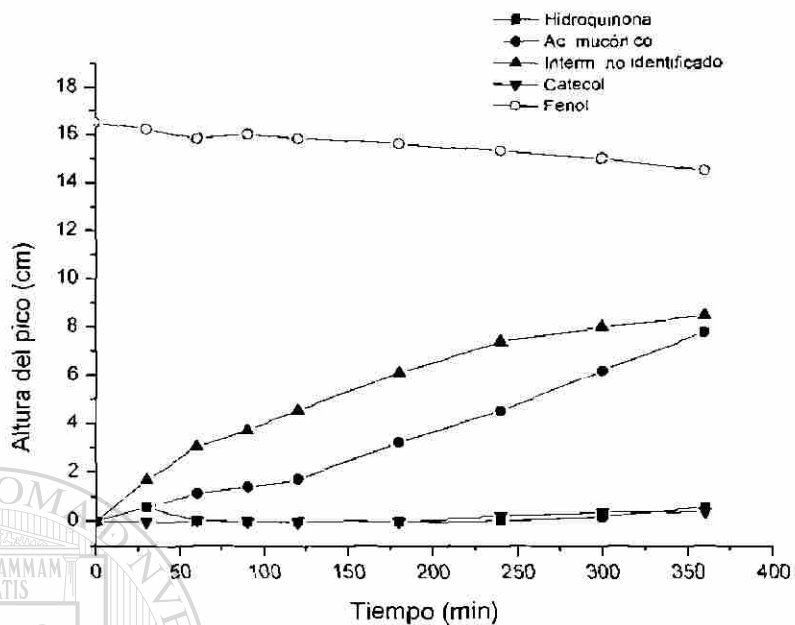


Figura 3.41 Variación de los productos de la reacción de descomposición de fenol con el catalizador obtenido a pH 3 y tratado a 800°C

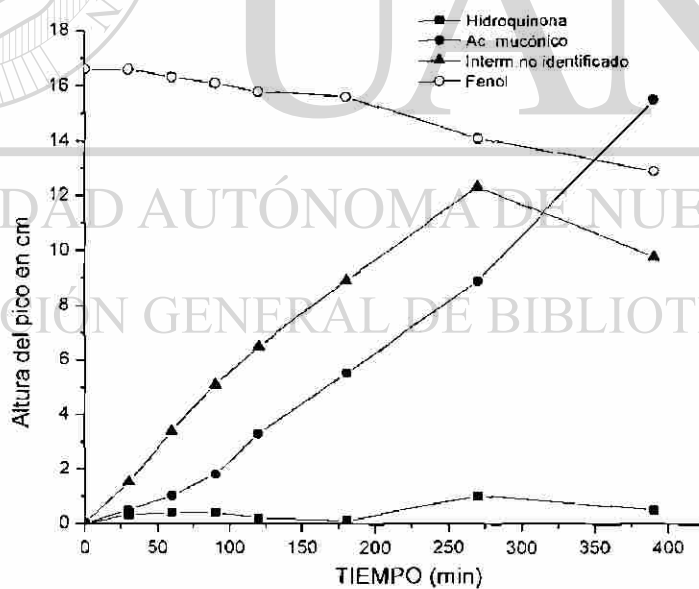
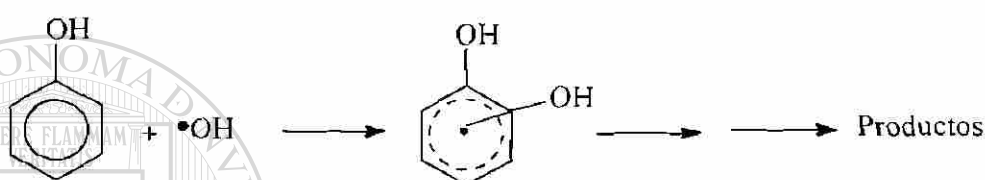


Figura 3.42 Variación de los productos de la reacción de descomposición de fenol con el catalizador obtenido a pH 9 y tratado a 800°C.

La formación de estos intermediarios nos indica que la degradación en este caso, sucede **indirectamente** por los radicales $\bullet\text{OH}$ formados únicamente de la interacción del hueco y el electrón con el agua adsorbida. Ha sido demostrado que los radicales $\bullet\text{OH}$ son especialmente eficientes en la destrucción de contaminantes aromáticos (Herrmann 2001), como a continuación se indica:



Sin embargo, la transformación de los intermediarios, y en general la degradación del fenol con estos catalizadores, es lenta. La producción de radicales $\bullet\text{OH}$ no es lo suficientemente rápida para llevar a cabo dichas transformaciones.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

La Figura 3.43 muestra la evolución del fenol y los intermediarios formados a diferentes tiempos durante la reacción de degradación cuando ésta se llevó a cabo con el catalizador sintetizado por Reacción del estado sólido. Puede observarse que la transformación es muy semejante a la que sucede con las muestras obtenidas por sol-gel ya que el catalizador posee la misma estructura, la diferencia está en la velocidad con que sucede la reacción la cual ya fue discutida en la sección anterior (3.3.3 tabla 12).

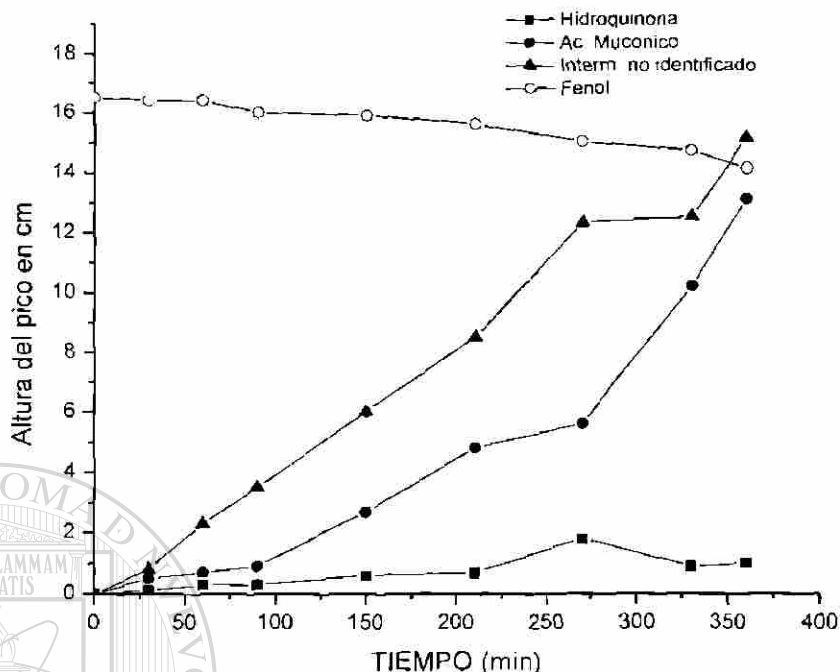


Figura 3.43 Variación de los productos de la reacción de descomposición de fenol con el catalizador obtenido por Reacción del estado sólido.

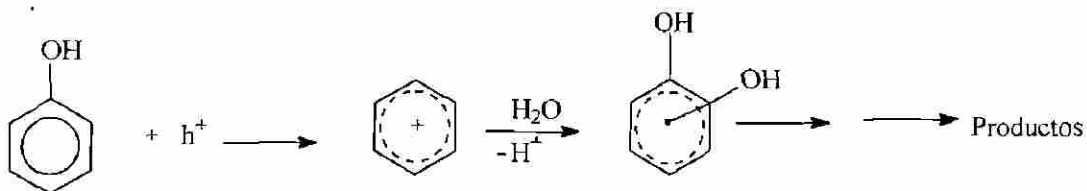
En la degradación de fenol con el TiO_2 (Figura 3.44) sólo fue detectada la

hidroquinona como intermediario por lo cual se asume que el proceso de

degradación es la oxidación **directa** del compuesto orgánico en la superficie

por los huecos fotoproducidos y la subsecuente y rápida oxidación de los

intermediarios por los radicales $\cdot\text{OH}$ formados. [Okamoto 1985].



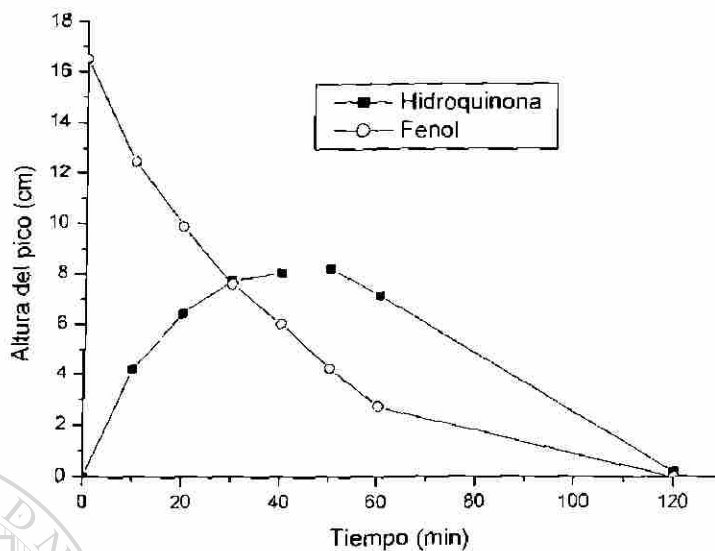


Figura 3.44 Variación de los productos de la reacción de descomposición de fenol con el TiO_2 Degussa-P25 como catalizador.

3.3.4 Combustión De Metano

La combustión catalítica (Apéndice A), es uno de los procesos industriales más utilizado para el abatimiento de la contaminación. Este proceso catalítico puede reducir drásticamente la temperatura requerida para una completa combustión comparada con los procesos térmicos [Pecchi1998]. Mientras la combustión térmica procede a temperaturas mayores a los 1000°C , en el proceso catalítico la temperatura para una completa descomposición de compuestos orgánicos, es menor a los 800°C .

Las actividades de los catalizadores sol-gel, para la oxidación de metano bajo condiciones estequiométricas ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$ molar), fueron medidas en función de la temperatura hasta la combustión completa. Los resultados se muestran en la Figura 3.45 donde se obtienen las típicas curvas sigmoidales.

Puede observarse que la actividad de las muestras calcinadas a 800°C es muy baja. Para el compuesto calcinado a 600°C , la reacción comienza a los 500°C aproximadamente, luego la conversión se incrementa conforme se aumenta la temperatura y a elevadas temperaturas la pendiente de la curva disminuye hasta alcanzar la conversión completa.

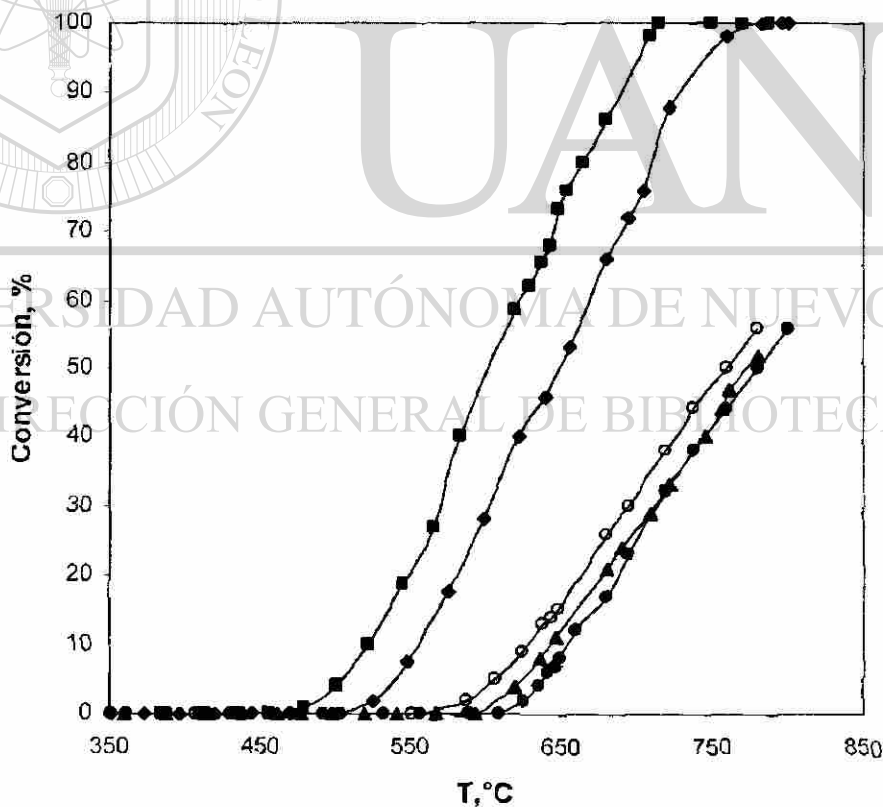


Figura 3.45 Actividad catalítica en la combustión de metano, de los catalizadores: (○) TiO_2 Degussa, (◆) $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$, pH3 600°C (■) $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$, pH9 600°C (▲) $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$, pH3 800°C (●) $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$, pH9 800°C .

La temperatura de ignición (T_i^{50}), definida como la temperatura requerida para obtener el 50% de conversión de metano, es mostrada en la Tabla 14. Aquí se pueden apreciar significativas diferencias. La alta actividad del catalizador preparado a pH 9-600°C puede ser explicada considerando el área específica mayor, y el tamaño de cristalito de la fase ternaria en el intervalo de los nanocristales.

TABLA 14

Área específica, tamaño promedio de poro y actividad catalítica en la combustión de metano expresada como Temperatura de ignición (T_i^{50})

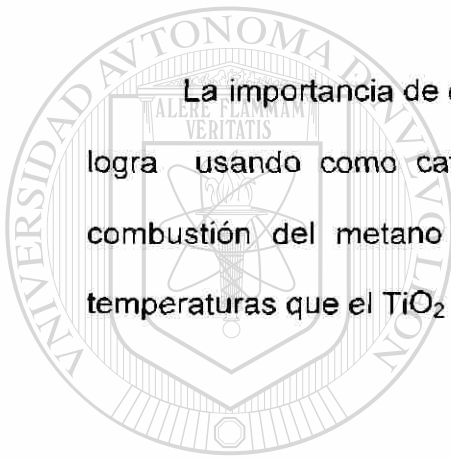
Catalizador	S_{BET} m^2g^{-1}	Tamaño promedio de poro, nm	T_i^{50} , °C
$Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$, pH 3 600°C	38	24	650
$Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$, pH 9 600°C	49	---	576
$Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$, pH 3 800°C	6	9.3	762
$Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$, pH 9 800°C	9	7.6	764
TiO_2 , Degussa P-25	60	4.5	752

El hecho de que el TiO_2 Degussa presente una temperatura de ignición más alta, y por lo tanto, una menor actividad, que las muestras tratadas a 600°C del compuesto ternario, aún cuando la titania Degussa tiene un área específica mayor, es indicativo de que la fase más activa para esta reacción es el titanato de bario y litio. Los estudios por Rietveld, indicaron que en las muestras a 600

°C ya está presente un ordenamiento cristalino con la misma estructura que cristaliza a 800°C, es decir con la misma estructura del compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$.

La actividad catalítica se ve favorecida por la presencia de la fase a nivel nanométrico a 600°C de acuerdo a la baja temperatura de ignición, es decir, la actividad catalítica es mayor con el sólido ternario comparado con TiO_2 Degussa.

La importancia de estos resultados radica en el ahorro de energía que se logra usando como catalizador el compuesto ternario, al llevar a cabo la combustión del metano con el sólido obtenido a pH 9-600°C a menores temperaturas que el TiO_2 Degussa.



UANL

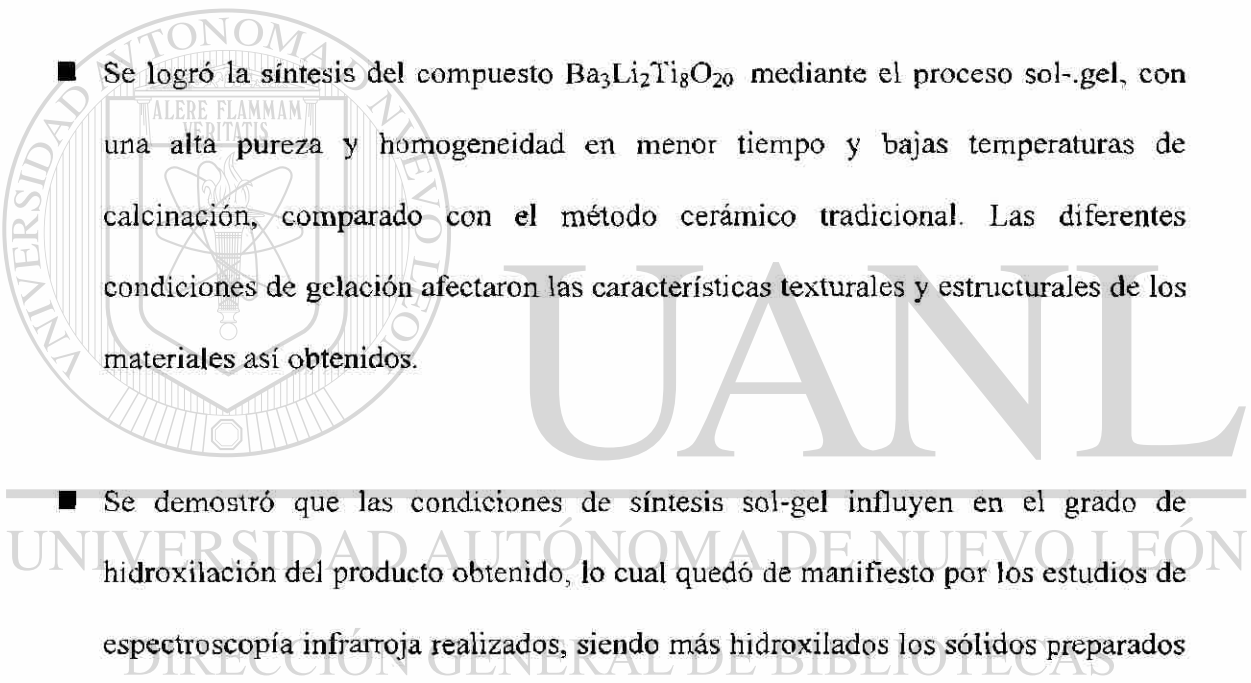
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



■ Se logró la síntesis del compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ mediante el proceso sol-gel, con una alta pureza y homogeneidad en menor tiempo y bajas temperaturas de calcinación, comparado con el método cerámico tradicional. Las diferentes condiciones de gelación afectaron las características texturales y estructurales de los materiales así obtenidos.

■ Se demostró que las condiciones de síntesis sol-gel influyen en el grado de hidroxilación del producto obtenido, lo cual quedó de manifiesto por los estudios de espectroscopía infrarroja realizados, siendo más hidroxilados los sólidos preparados en condiciones ácidas de hidrólisis.

■ De acuerdo a los refinamientos con el método Rietveld, se determinó que el tamaño de cristalito en las muestras sol-gel pH 9-600°C es menor que las de pH 3-600°C, lo cual es favorable en la eficiencia fotocatalítica y catalítica, además que en la muestra a pH 3 se presenta una mezcla de fases. Pudo establecerse la presencia de la fase en régimen nanométrico a esta temperatura dispersa en pequeñas cantidades

de titania. También se determinó que el compuesto ternario se forma con mayor porcentaje de pureza (95%) en la muestra sintetizada por sol-gel a pH 9 cuando es tratada a 800°C. Esto indica que la síntesis bajo condiciones básicas dio como resultado un mayor rendimiento del compuesto comparada con la síntesis a pH ácido, lo cual favoreció la actividad fotocatalítica del material obtenido a pH 9.

- De acuerdo a los resultados de la prueba de descomposición del 2-propanol, se encontró que en los sólidos coexisten sitios ácidos y básicos, y la relación de estos sitios se mantiene constante a pesar del tratamiento térmico.
- Mediante espectroscopía UV-Vis se evaluaron las propiedades semiconductoras de los sólidos. Los valores de E_g calculados fueron mayores en los sólidos sintetizados en condiciones básicas, debido al menor grado de deshidroxilación y por lo tanto, a la formación de diferente tipo de defectos.

-
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
- Las condiciones ácidas propiciaron la formación del compuesto con menor área superficial y menor porosidad, dando como resultado una actividad catalítica menor.
 - El proceso de deshidroxilación durante el tratamiento térmico tuvo gran influencia en la fotoactividad de los catalizadores cuando se degradó la 2,4 dinitroanilina, ya que se demostró que el mismo compuesto, con distinto grado de hidroxilación, presentó diferente actividad.

Conclusiones

- Bajo las condiciones establecidas para la degradación de 2,4 dinitroanilina, el compuesto ternario mostró una actividad catalítica superior a la del TiO_2 -Degussa. La mejor actividad fotocatalítica la presentó el catalizador obtenido a pH 9 y tratado a 600 y 800°C cuando la fase cristalina del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ se ha formado, aun cuando los valores de E_g son mayores. Esto indica que la estructura cristalina es un factor importante que debe ser considerado en el proceso catalítico.

- De acuerdo a los resultados, el estudio de los intermediarios formados durante la reacción de degradación del fenol, indicó que el catalizador es muy selectivo hacia ácidos carboxílicos, reacción de gran utilidad en la petroquímica secundaria. Por lo cual, podría recomendarse este catalizador para llevar a cabo estudios catalíticos en ese campo.

- La actividad catalítica del compuesto ternario sintetizado por reacción del estado sólido, en la reacción de degradación del fenol, es menor que la del material sol-gel debido a su baja área específica causada por el proceso de calcinación a altas temperaturas.

- En la descomposición de metano el área específica fue determinante en la actividad catalítica presentada por los catalizadores, ya que los de mayor área presentaron mejor actividad. El hecho de que el TiO_2 Degussa presentó una temperatura de ignición más alta y por lo tanto menor actividad que las dos muestras del titanato de bario y litio calcinado a 600°C aún cuando la titania Degussa posee mayor área

superficial, indica que la fase más activa para esta reacción es el compuesto ternario $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$.

- El método y las condiciones de síntesis afectan las propiedades catalíticas del compuesto $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$. En todas las reacciones probadas se encontró que la síntesis del sólido por sol-gel en condiciones básicas favorece el comportamiento catalítico del material debido a la formación de la estructura con un diferente tipo y grado de defectos formados durante el proceso de deshidroxilación.

- Con este trabajo, quedó demostrado que el compuesto $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ posee propiedades catalíticas y fotocatalíticas. Dichas propiedades pueden ser mejoradas realizando estudios con este catalizador cambiando las variables que afectan el proceso fotocatalítico, tales como: longitud de onda e intensidad de la radiación, cantidad del catalizador, pH de la solución, concentración de la sustancia a

degradar, adición de oxígeno, etc. Así mismo, es recomendable llevar a cabo estudios fotocatalíticos con muestras reales, efluentes industriales por ejemplo, para valorar el efecto que otras sustancias presentes en la solución, puedan tener sobre la actividad del catalizador.

BIBLIOGRAFÍA

Abrams Charles B., Perkin Elmer. IR Tutor. Copyright (1993).

Albinati, A., Willis, B.T.M. The Rietveld method in neutron and X-Ray powder diffraction. *J.Appl. Cryst.* 15: 361-374. (1982).

Al-Ekabi, H., De Mayo, P. Surface photochemistry. The cadmium sulfide photoinduced dimerization of N-vinylcarbazole. *Tetrahedron.* 42: 6277. (1986).

Augugliaro, V., Palmisano, L., Sclafani, A., Minero, C., Pellizeti E., Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersions, *Toxicological and Environment Chemistry.* 16: 89-109. (1988).

Ballard, C.P. and Fanelli, A. J. *Sol-gel Route for Materials Synthesis*, in: Rao C.N.R. *Chemistry of Advanced Materials*, Blackwell Scientific Publications. (1993).

Barret, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances I. Computations from Nitrogen isotherms. *Am. Chem. Soc.* 73: 373-380. (1951).

Bersani, D., Antonioli, G., Lottici, P.P., López T. Raman study of nanosized titania Prepared by Sol-Gel Route. *J. Non-Cryst. Solids.*, 232: 175. (1998)

Bish, D.L., Howard, S.A., Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *J.Appl. Cryst.* 21: 86-91 (1988).

Bibliografía

Blanco_Lopez, M.C., Rand, B., Riley, F.L. The properties of aqueous phase suspensions of barium titanate. *Journal of the European Ceramic Society*. 17: 2-3 (1997).

Bokhimi, Morales A., Novaro O., Lopez T., Sánchez E. and Gomez R. *J. Mater. Res.* 10 : 2788-2796. (1995).

Brinker C. Jeffrey and W. Scherer George, *Sol-gel Science*, Academic Press, New York, N.Y., USA. (1990).

Brinker, C. J., Sehgal, R., Raman, N.K., Prakash, S.S., and Delattre, L., Sol-gel strategies for controlled porosity ceramic materials: thin film and bulk. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 368: 329. (1995).

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. *Am. Chem. Soc.* 60: 309-319. (1938).

Buchdahl, J., Hare, S. Encyclopedia of the Atmospheric Environment by The Atmosphere, Climate & Environment Information Programme. http://www.doc.mmu.ac.uk/arie/eac/Air_Quality/Older/VOCs.html.

Castro, A., Millan, P., Enjalbert, R., *Mat. Res. Bull.* 30: No. 7. (1995).

Chan, Chak K., Porter, John F., Yu-Guang, Li; Guo, Wei; Chan Chi-Ming. Effects of calcinations on the microstructures and photocatalytic properties of nanosized titanium dioxide powders prepared by vapour hydrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.* 82: 566. (1999).

Chen, J., Ollis, D.F., Rulkens, W.H., Bruning, H., Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. part (I): photocatalytic activity and pH influence. *Wat. Res.* 33: 661. (1999).

Bibliografía

Chen, J., Ollis, D.F., Rulkens, W.H., Bruning, H., Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. part (II): photocatalytic mechanisms., *Wat. Res.* 33: 669. (1999).

Chiron, Serge, Fernández-Alba, A., Rodríguez, A., García-Calvo, E., Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Wat.Res.* 34: 366-377. (2000).

Cho, W.-S., Hamada, E., Synthesis of ultrafine batio₃ particles from polymeric precursor: their structure and surface property. *Journal of Alloys and Compounds.* 266: 20. (1998).

Ding, Z., Lu, G.Q., and Greenfield, P.F. Role of the crystallite phase of TiO₂ in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water. *J. Phys. Chem. B.* 104: 4815. (2000).

Dusarrat, C., Howie, R.A, Mather, C., Torres-Martínez, L.M. and West A.R. Crystal structure of Ba₂Li_{2/3}Ti_{16/3}O₁₃. *J. Mater. Chem.* 7: 2103-2106. (1997).

Fox Marye Anne and Dulay Maria T. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.* 93: 341-357. (1993).

Gervasini, A., Auroux, A. Acidity and basicity of metal oxide surfaces. II. Determination by catalytic decomposition of isopropanol. *J. of Catalysis.* 131: 190. (1991).

Glassford, K.M., Troullier, N., Martins, J.L., Chelikowski, J.R. *Solid State Comm.*, 76: 635. (1990).

Gonzalez, R.D., Lopez, T., and Gomez, R. Sol-gel preparation of supported metal catalysts. *Cat. Today.* 35: 293. (1997).

Graetzel, M., Howe, R.F., Electron paramagnetic resonance studies of doped titanium dioxide colloids. *J. Phys. Chem.* 94: 2566. (1990).

Gregg, S.J., Sing, K.S.W. *Adsorption surface area and porosity*. Academic Press. (1982).

Grunes, L.A., Leapman, R.D., Wilker, C.N., Hoffmann, R., Kuns, A.B., Oxygen K near-edge fine structure: An electron-energy-loss investigation with comparisons to new theory for selected 3d transition-metal oxides. *Phys Rev.* B25: 7157. (1982).

Herrmann, J.M. Heterogeneous Photocatalysis: fundamentals applications to the removal of various types of aqueous pollutants., *Catalysis Today*. 53: 115-129. (1999).

Herrmann, J.M. *Helvetica Chimica Acta*, Active agents in heterogeneous photocatalysis: atomic oxygen species vs. OH radicals: related quantum yields. 84: 2731. (2001).

Hoffman, S., Waser, R. Control of the morphology of CSD-prepared (Ba, Sr) TiO₃ thin films. *Journal of the European Ceramic Society*. 19: 6-7. (1999).

Hubert-Pfalzgraf L.G., Daniele S., Boulmaaz S., Papiernik R., Controlling the properties of bulk metal oxides at a molecular level: alkoxides vs. carboxylates-alkoxides routes. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 346, 21 (1994)

Hur, S.H., Lee, J.-K., Park, K.-W., Hong, K.-S., Park, S.-J. Relationship between microstructure and properties of semiconducting barium titanate prepared by a semi-alkoxide route. *Materials Letters*. 35: 1- 2. (1998).

Inoue, Y., Kubokawa, T. and Sato. K. Photocatalytic activity of alkali-metal titanates combined with ru in the decomposition of water. *J.Phys.Chem.* 95: 4059-4063. (1991).

Inoue, Y., Asai, Y., Sato, K. Photocatalysts with tunnel structures for decomposition of water. part 1. BaTi₄O₉, a pentagonal prism tunnel structure, and its combination with various promoters. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90: 797-802. (1994).

Bibliografía

- Jackson, J. D. Classical Electrodynamics. Wiley and Sons. New York, N.Y. (1975).
- Jansen, E., Schafer, W., Will, G. R-values in analysis of powder diffractions data using Rietveld Refinement. *J. Appl. Cryst.* 27: 492-496.(1994).
- Kawai, T., Sakata T., Nature (London) , 282,283 (1979) en Serpone N., Pelizzetti E., *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, Wiley Interscience, (1989).
- KEMI 2/97, Kemikalieinspektionen, Solna, Sweden. February, Swedish, (1997).
- Khan S., Huang C., Bozzelli J., Oxidation of 2-chlorophenol using ozone and ultraviolet radiation. *Environmental Progress*, 4, 229, (1995).
- Khono, M., Ogura, K., Sato K., Inoue, Y. Effect of Tunnel Structures of BaTi₄O₉ And Na₂Ti₆O₁₃ on Photocatalytic Activity And Photoexcited Charge Separation. *Studies in Surface Science and Catal.*, 101: 143-152 (1996).
- Kohno M., Kaneko T., Ogura S., Sato K., Inoue Y., Dispersion of Ruthenium Oxide on Barium Titanates (Ba₆Ti₁₇O₄₀, Ba₄Ti₁₃O₃₀, BaTi₄O₉ And Ba₂Ti₉O₂₀) And Photocatalytic Activity For Water Decomposition. *J. Chem.Soc.Faraday Trans.*, 94(1) 89-94, (1998).
- Kim, H.M., Miyaji, F., Kokubo, T. Effect of heat treatment on apatite-forming ability of Ti metal induced by alkali treatment. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine.* 8: 341-347. (1997).
- Le Bail A., Modelling the silica glass structure by the Rietveld method. *J. Non. Cryst. Solids.* 183: 39-42. (1995).
- Lee E., William D. Phil and Rainforth W.Mark, *Ceramic Microstructures*, Chapman & Hall, London U K , (1994).

Leyva E., Moctezuma E., Ruiz M.G. and Torres-Martínez L.M., Photodegradation Of Phenol And 4-Chlorophenol By BaO-Li₂O-TiO₂ Catalysts., *Catalysis Today*. 40 367-376, (1998).

Lifshin E., X-Ray Characterization of Materials, Wiley-VCH. (1999).

Linsebigler, A.L., Lu G., Yates J.T. Jr., *Chem. Rev.*, 95: 735 (1995).

Lopez T. ^(a), Garcia-Cruz I, Gomez R., Synthesis of magnesium oxide by the sol-gel method: effect of the pH on the surface hydroxylation. *Journal of Catalysis* 127: 75-85, (1991).

López T. ^(b), Romero A., Gómez R., Metal-support interaction in platinum/silica catalysts prepared by the sol-gel method. *J. Non-Cryst. Solids*, 127: 105-113. (1991).

López T. ^(a), Asomoza M., Gómez R., *J. Non-Cryst. Solids*, 147, 769 (1992).

López T. ^(b), Sánchez E., Bosch P., Meas Y. and Gomez R., FTIR and UV-visible (diffuse reflectance) spectroscopic characterization of titania sol-gel. *Materials Chemistry and Physics* 32: 141-152. (1992)

López T. ^(a), Gómez R., Sánchez E., Tzompantzi F., Vera L., Photocatalytic Activity In The 2, 4-Dinitroaniline Decomposition Over TiO₂ Sol-Gel Derived Catalysts., *J. of Sol-Gel Science and Technology* 22: 99-107., (2001).

Lopez T. ^(b), Hernández-Ventura J., Gomez R., Tzompantzi F., Sánchez E., Bokhimi X. and Garcia A., Photodecomposition Of 2, 4-Dinitroaniline On Li/TiO₂ And Rb/TiO₂ Nanocrystallite Sol-Gel Derived Catalysts. *J. Molec. Catal.*, 2001: 1-7, (2001).

Lowell S. and Shields Joane E., *Powder Surface Area and Porosity*, Chapman & Hall, 3^o ed., (1991).

Malato Rodriguez Sixto, Richter Christoph, Blanco Galvez Julian, *Solar Energy*, May, 56: 401. (1996).

Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C., Photocatalysis With Solar Energy At a Pilot-Plant Scale: an Overview., *Applied Catalysis B, Environmental* 37: 1-15. (2002).

Matos J., Laine J., Herrmann J.M., Synergy Effect in The Photocatalytic Degradation of Phenol on a Suspended Mixture of Titania And Activated Carbon. *Applied Catalysis B:Environmental*, 18: 281. (1998).

Matthews R.W., *Wat. Res.*, 20: 569-578. (1986).

Matthews R.W., Photocatalytic Oxidation Of Organic Contaminants In Water: An Aid To Environmental Preservation., *Pure and Appl. Chem.*, 64 (9): 1285-1290.(1992).

Mau A.,W-H., Huang, C.-B., Kakuta, N., Bard, A.J., Campion, A., Fox, M.A., White, J.M., Webber, S.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 106: 6537. (1984).

McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox D. E., Louër D., Scardi P., *J. Appl. Cryst.* 32: 36-50. (1999).

Mestl G., Rosynek M. P., Lunsford J.H., Decomposition of Nitric Oxide Over Barium Oxide Supported on Magnesium Oxide. 2. In Situ Raman Characterization of Phases Present During The Catalytic Reaction., *J. Phys. Chem. B.*, 101: 9321-9328. (1997)

Murakami Y., Matsumoto T., Takasu Y., Salt catalysts containing basic anions and acidic cations for the sol-gel process of titanium alkoxide: controlling the kinetics and dimensionality of the resultant titanium oxide. *J.Phys.Chem.* 103: 1836-1840. (1999)

Bibliografía

Nakamoto Kazuo, Infrared And Raman Spectra Of Inorganic and Coordination Compounds. John Wiley & Sons. New York, N.Y.(1978).

Natl. Bur. Stand (U.S.) Monogr. 25,7 82, (1969).

Nave, HyperPhysics (©C.R. Nave, 2002). Department of Physics and Astronomy Georgia State University Atlanta, Georgia 30303-3083 Email: RodNave@gsu.edu

Nosaka Y., Kishimoto M., Nishino J., Factors Governing The Initial Process of TiO₂ Photocatalysis Studied by Means of In-Situ Electron Spin Resonance Measurements., *Phys. Chem. B*, 102: 10279-1028. (1998) .

Nozik, A.J. *Ann. Rev. Phys.Chem.*,29: 189. (1978).

Ogura S., Kohno M., Sato K. and Inoue Y., Effects of RuO₂ on Activity For Water Decomposition of a RuO₂/Na₂Ti₃O₇ Photocatalyst With a Zigzag Layer Structure., *J. Mater. Chem.*, 8 (11): 2335-2337. (1998).

Okamoto K., Yamamoto Y., Tanaka H., Tanaka M., Itaya A., Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂ Powder., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58: 2015.(1985).

Ortiz A.L., Cumbreira F.L., Sánchez-Bajo, Guiberteau F., Xu H., Padure N.P., Aplicación del Método de Rietveld al Análisis Cuantitativo SiC Sinterizado en Fase Líquida., *Bol. Soc., Esp. Ceram., Vidrio*, 39 (3): 347-350 (2000).

Pankove J.I., Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications, Inc., New York, N.Y.,p. 34, (1971).

Pecchi G., Reyes P., Concha I., Fierro J.L.G. Methane combustion on Pd/SiO₂ sol-gel catalysts. *J. Catal.* 179: 309-314.(1998).

Bibliografía

Pecchi, G., Reyes, P., Orellana, F., López, T., Gómez, R., Fierro, JLG. Methane combustion on sol-gel Rh/ZrO₂-SiO₂ catalysts. *J.Chem. Technol. Biotechnol.* 74: 897-903. (1999).

Pichat P., Heterogeneous Photocatalysis, in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., Wiley-VCH, Vol. 4, (1997).

Portillo, R.; Lopez, T.; Gomez, R.; Morales, Bokhimi A.; Novaro, O. Magnesia Synthesis via Sol-Gel: Structure and Reactivity. *Langmuir*, 12: 40,(1996).

Prasad R., Kennedy L., Ruckenstein E., Catalytic combustion. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 26: 1-57,(1984).

Prince E., Comparison of profile and integrated-intensity methods in powder refinement. *J.Appl. Cryst.*, 14: 157 (1981).

Ramsay J.D., Avery R.G., Oxides with controlled surface and porous properties from sol-gel techniques. *Br. Ceram. Proc.*, 38: 275-283 (1986).

Rietveld H.M. A Profile Refinement Method For Nuclear And Magnetic Structures. *J.Appl. Cryst.*, 2: 65-71 (1969).

Rominder P., Suri S., et. Al. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water., *Water Environ. Res.*, 65: 665. (1993).

Sadeghi M. , Liu W., Zhang T-G., Stavropoulos P., Levy B., Role of Photoinduced Charge Carrier Separation Distance in Heterogeneous Photocatalysis: Oxidative Degradation of CH₃OH Vapor in Contact With Pt/TiO₂ and Cofumed TiO₂-Fe₂O₃., *Phys. Chem.*, 100: 19466-19474. (1996).

Sánchez E., López T., Effect of The Preparation Method on The Band Gap of Titania And Platinum-Titania Sol-Gel Materials. *Materials Letters.* 25 : 271(1995).

Bibliografía

Sato, S., White, J., Photodecomposition of water over platinum/titanium dioxide catalysts.

White J., *J. Chem. Phys. Lett.*, 72: 83-86, (1980).

Schiavello M., *Photocatalysis and Environment, Trends and Applications*, Kluwer

Academic Publishers, U.S.A. (1987).

Schneider Margarita EDV-Vertrieb, Starnbergweg 18, D-8134 Pöcking, Germany, 1992.

Tel. 0049-8157-8727.

Schrader, B. *Infrared and Raman Spectroscopy*; VCH Publishers Inc.: New York.; Chapter

4, (1995).

Sclafani A., Palmisano L., Schiavello M., Influence Of The Preparation Methods Of TiO₂

On The Photocatalytic Degradation Of Phenol In Aqueous Dispersion. *J. Phys.*

Chem. 94: 829-832.(1990).

Sclafani A., Herrmann J.M., Comparison of The Photoelectronic And Photocatalytic

Activities of Various Anatase And Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic

Phases And in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.*, 100: 13655. (1996).

Serpone N., Pelizzetti E., *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, Wiley

Interscience, (1989).

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Serway Raymond A., *Física Tomo II*, Mc Graw-Hill, México, D.F., (1997).

Skogg D.A., Leary J.J. *Análisis Instrumental*, 4a. ed. McGraw-Hill, (1999).

Sonwane C.G., Bhatia S.K., Characterization of Pore Size Distributions of Mesoporous

Materials From Adsorption Isotherms., *J. Phys. Chem., B* 104: 9099-9110, (2000)

Suckut C., Howie R.A., West A.R. and. Torres-Martínez L.M., Synthesis and properties of

hollandite-Like Ba_{3x}Li_(2x+4y)Ti_(8-2x-y)O₁₆., *J. Mater. Chem.*, 2(10): 993, (1992).

Bibliografía

Tanabe K., Misono M., Ono Y., Hattori H., New Solid acids and bases, Elsevier Science Publishers, (1989).

Thompson, P., Cox, D.E., Hastings, J.B., Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data From Alumina. *J. App. Crystall.* 20: 79-83 (1987).

Torres-Martínez L.M., Suckut C, Jimenez R. and West A.R, Phase Formation and Electrical Properties in The System BaO-Li₂O-TiO₂., *J. Mater. Chem.* 4(1): 5-8, (1994).

Vera Pérez Leticia, Síntesis, Caracterización y Aplicación de Catalizadores de TiO₂, Fe₂O₃ y TiO₂-Fe₂O₃, Tesis Profesional, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, (2000).

Vorontsov A.V., Altyunikov A.A., Savinov E.N., Kurkin E.N., Correlation of TiO₂ Photocatalytic Activity and Diffuse Reflectance Spectra., *J. of Photochemistry and Photobiology, A.Chemistry*, 144:193-196, (2001).

Wang G., Hsieh S., Hong C., Destruction of Humic Acid in Water by UV Light-catalyzed Oxidation With Hydrogen Peroxide., *Wat. Res.*, 34: 3882-3887, (2000).

Wang J.A., Bokhimi X., Novaro O., López T., Gómez R. Effects of the surface structure and experimental parameters on the isopropanol decomposition catalyzed with sol-gel MgO. *J. of Molecular Catalysis* 145: 291-300. (1999).

Wang, J.A., Bokhimi. X., Novaro. O., López, T., Tzompanzi F., Gómez R., Navarrete J., Llanos M.E., López-Salinas E. Effects of Structural Defects And Acid-Basic Properties on The Activity And Selectivity of Isopropanol Decomposition on Nanocrystallite Sol-Gel Alumina Catalyst., *J. of Molecular Catalysis* 137: 239 (1999).

Bibliografía

Webb P.A., Orr C., *Analytical Methods in fine Particle technology*, Micromeritics Instrument Corp., (1997).

Wyckoff Ralph W. G. *Crystal Structures*. 2nd. Edition. Vol 2. *Interscience Publishers*. John Wiley & Sons. N. York. (1964).

Yanagida, S., Kawakami, H., Hashimoto, K., Sakata, T., Pac, C., Sakurai, H., Photocatalysis of zinc sulfide microcrystals in reductive hydrogen evolution in water/methanol systems. *Chem. Lett.* 8: 1449-1452 (1984).

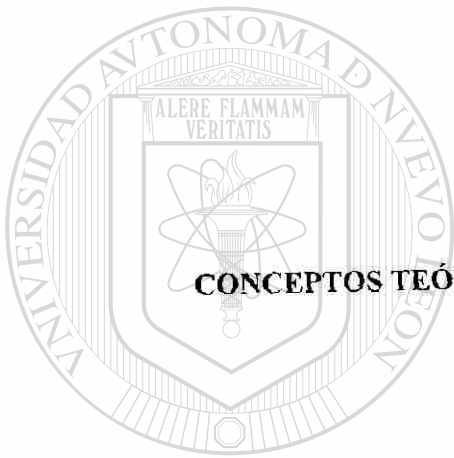
Young, Ku., Ching-Bin, Hsieh. Photocatalytic Decomposition of 2,4-dichlorophenol In Aqueous TiO₂ Suspensions., *Wat. Res.* 26: 1451-1456. (1992).

Young R.A. The Rietveld Method, IUCr Monographs on Crystallography, No. 5. International Union of Crystallography, Oxford. Science Publications. (1993).

Young, R.A., Sakthivel, A., Moss, T.S., Paiva-Santos C.O. DBWS-9411 an upgrade of the DBWS, programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers. *J. App. Crystall.* 28: 366. (1995).

Zhao, J., Wang, Z., Wang, L., Yang, H., Zhao, M. The preparation and mechanism studies of porous titania. *Mat. Chem. And Phys.* 63: 9-12. (2000).

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



APÉNDICES

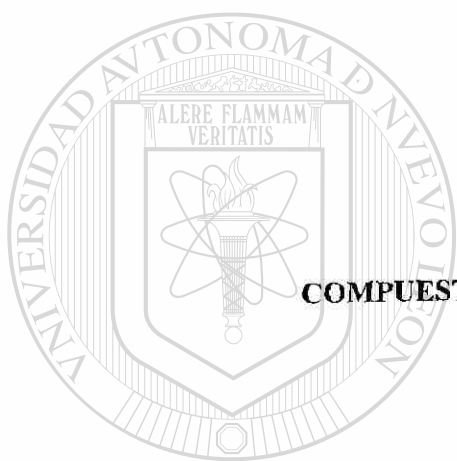
CONCEPTOS TEÓRICOS RELACIONADOS CON ESTE TRABAJO

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



APÉNDICE A

COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs)

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

APENDICE A

A. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs)

Los compuestos orgánicos volátiles o COVs son compuestos orgánicos que se vaporizan fácilmente a temperatura ambiente. La definición más aceptada para los COVs, es la de la Comisión Económica de las Naciones Unidas (1991) que los define textualmente como “compuestos orgánicos volátiles, de naturaleza antropogénica capaces de producir oxidantes fotoquímicos en presencia de luz solar por reacción con óxidos de Nitrógeno”.

Las principales fuentes de emisión de los VOCs están relacionados directa o indirectamente con el petróleo y sus derivados: vapores de automóviles por combustión incompleta (aromáticos, olefinas y parafinas), industria de pinturas, lacas y esmaltes (alcanos y cicloalcanos), vapores de gasolinas emitidos desde los tanques de almacenamiento, disolventes empleados en pinturas y operaciones de desengrasado y limpieza (hexano, ciclohexano y aromáticos derivados del tolueno y xileno), adhesivos, aerosoles y también los compuestos clorados de las industrias de plásticos [Buchdahl 2002].

Entre la amplia variedad de COVs emitidos a la atmósfera, se pueden reconocer dos grandes grupos: 1) los hidrocarburos encabezados principalmente por el metano,

incluyendo compuestos oxigenados como los alcoholes, y 2) los COVs clorados de uno y dos átomos de carbono. Estos compuestos, al reaccionar con los NOx en presencia de luz solar, son precursores en la formación de smog fotoquímico, el cual contribuye al calentamiento global del planeta y/o a la degradación de la capa de ozono estratosférico.

Se han desarrollado diversos métodos para la eliminación de los COVs que se pueden clasificar en dos grupos: destructivos y no destructivos. En los métodos destructivos (incineración o combustión térmica y la combustión catalítica), los COVs se transforman en compuestos inertes o menos tóxicos que los de partida, y en los métodos no destructivos (adsorción sobre carbón activado, condensación, absorción sobre agua, etc), los COVs presentes en las corrientes gaseosas son retenidos pero no transformados.

En algunas industrias se ha intentado dar solución al problema a través de una combustión de los compuestos orgánicos volátiles quemándolos en una caldera, proceso en el que se alcanzan temperaturas mayores a 1000°C (hasta 1800°C), y a pesar de esto su eficiencia no supera el 90%. Durante este proceso se presenta un problema adicional, pues como la combustión se efectúa con aire, a esas temperaturas se induce la reacción entre el O₂ y el N₂ provenientes del aire formándose los óxidos de Nitrógeno (NOx).

La **combustión catalítica**, proceso altamente atractivo para la destrucción de los COVs especialmente del metano. consiste en quemar la materia orgánica volátil con aire en presencia de un catalizador y tiene las ventajas de: a) ser un proceso de mayor eficiencia, b) presentar una reducción notable de costos energéticos debido a la disminución de las temperaturas de operación (300-500°C) y c) evitar la formación de

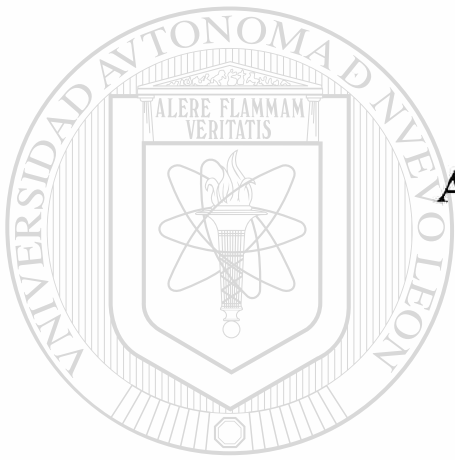
óxidos de nitrógeno. La combustión catalítica es difícil de llevar a cabo debido a la baja reactividad de los hidrocarburos.

La reacción que representa el proceso de combustión catalítica de los COVs es la siguiente:



Por otra parte, los catalizadores capaces de llevar a cabo la combustión de compuestos orgánicos volátiles son divididos en dos grupos: 1) el de los metales nobles [Prasad, 1984, Pecchi, 1998], como Pt y Pd, con los cuales las reacciones pueden iniciar a menores temperaturas como la temperatura ambiente y presentan mayor actividad específica, pero se desactivan fácilmente por envenenamiento y 2) los óxidos de metales de transición, que son menos activos pero más resistentes a las temperaturas elevadas y al envenenamiento por azufre y halógenos [Pecchi, 1999]. Las emisiones industriales generalmente son llevadas a cabo en condiciones en las cuales el

catalizador está expuesto a altas temperaturas, vapor de agua y compuestos azufrados, por esta razón, es importante seleccionar un catalizador que presente buena actividad, resista altas temperaturas y que no se desactive ante la presencia de halógenos y azufre.



APÉNDICE B

Semiconductores

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

APÉNDICE B

B. SEMICONDUCTORES

B.1 Teoría de bandas de los sólidos

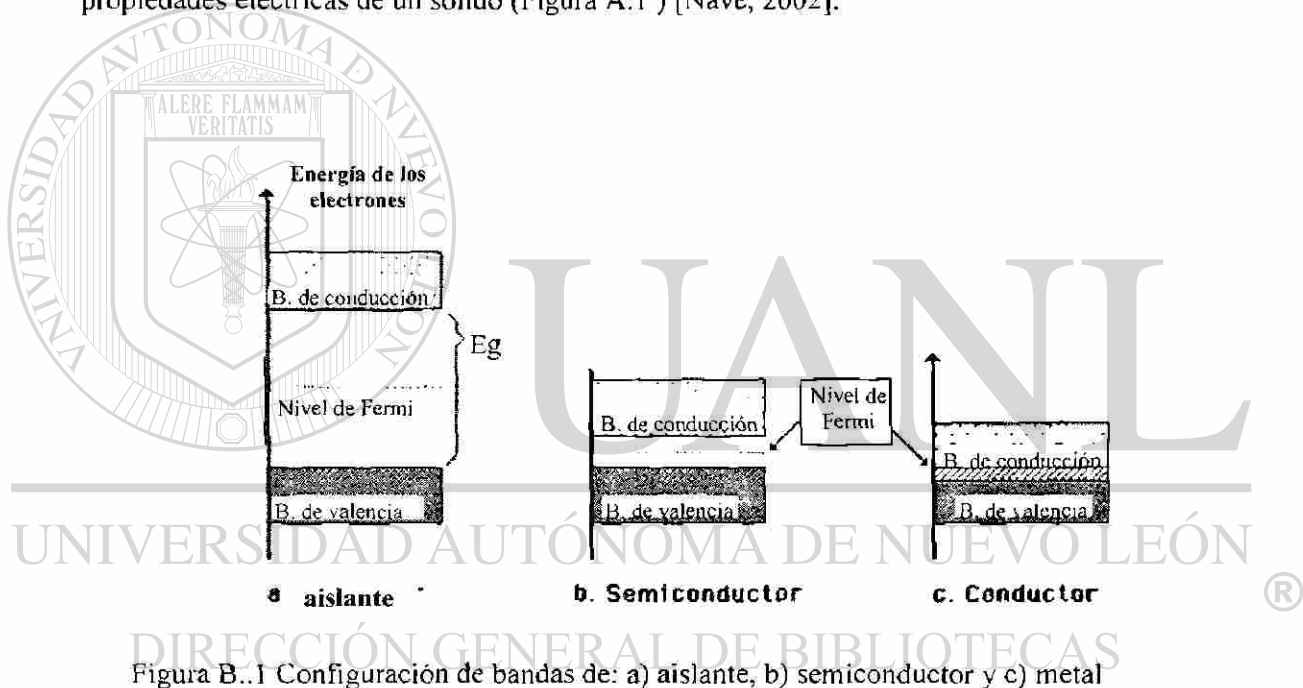
Cuando un gran número de átomos se juntan para formar un sólido, sus orbitales exteriores empiezan a traslaparse, de tal manera que se obtiene un gran número de niveles con un espaciamiento tan próximo que es posible considerarlo como una banda continua de niveles de energía. El ancho de una banda de energía depende sólo de las interacciones de vecinos cercanos, en tanto que el número de niveles dentro de la banda depende del número total de partículas interactuando (por lo tanto del número de átomos en un cristal). En general, un sólido tiene un número considerable de bandas de energía permitidas que proviene de diferentes niveles de energía atómicos. Las brechas entre las bandas permitidas se denomina *bandas de energía prohibida* debido a que no se permite a los electrones entrar en ellas [Serway 1997].

B.2 Conductividad en los semiconductores

Los semiconductores son una clase de materiales tecnológicamente importantes en los cuales las densidades de portadores de carga son intermedias entre las de los aislantes y las de los conductores. Un **semiconductor** es una sustancia sólida, cristalina o amorfa, que tiene una estructura de bandas de energía en la que la banda llena de electrones llamada banda de valencia, a la temperatura de 0 K, se separa de la banda de conducción que está totalmente vacía, por medio de una brecha prohibida angosta. Estos materiales tienen una banda de energía prohibida (E_g) de aproximadamente 1 eV.

En los metales, la banda de valencia y la banda de conducción están superpuestas, de tal forma que los electrones pueden moverse libremente, mientras que en un aislante la separación entre la banda llena y la vacía es muy grande y la brecha de energía es del orden de aproximadamente 10 eV [Serway 1997].

Un parámetro importante en la teoría de bandas es el *Nivel de Fermi*, el máximo nivel de energía de los electrones disponibles a bajas temperaturas. La posición del nivel de Fermi en relación a la banda de conducción es un factor crucial que determina las propiedades eléctricas de un sólido (Figura A.1) [Nave, 2002].



La estructura de bandas de un semiconductor representada en el diagrama de la Figura A.1. b) indica que el nivel de Fermi se localiza cerca de la parte media de la E_g . Un pequeño potencial aplicado puede incrementar la energía de los electrones en la banda de conducción, originando una corriente moderada. La excitación térmica a través de la brecha angosta es muy probable a temperaturas elevadas, es por esto que la conductividad de los semiconductores aumenta rápidamente con la temperatura.

Los portadores de carga en un semiconductor pueden ser negativos y/o positivos. Cuando un electrón se mueve de una banda de valencia dentro de la banda de conducción, deja atrás un sitio vacío, que recibe el nombre de **hoyo** o **hueco** en la de otro modo banda de valencia llena. Este hueco (sitio deficiente de electrones) aparece como una carga positiva (h^+), y actúa como un portador de carga en el sentido de que un electrón de valencia de un sitio cercano puede transferirlo dentro de un hueco. Siempre que un electrón se comporta así, crea un nuevo hueco. De este modo el efecto neto puede verse como el hueco que emigra a través del material.

En un sólido puro que contiene sólo un elemento o un compuesto, hay igual número de electrones y huecos de conducción. Estas combinaciones de cargas reciben el nombre de pares **electrón-hueco**, y un semiconductor puro que contiene dichos pares se denomina **semiconductor intrínseco** (Figura A.2).

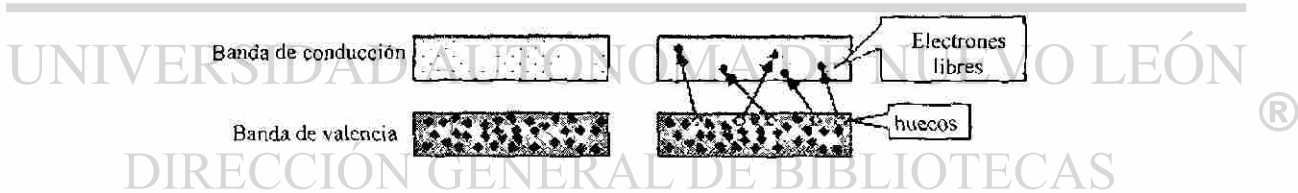


Figura B..2 Esquema de un semiconductor intrínseco

Cuando se añaden impurezas a semiconductores, su estructura de bandas se modifica, a este proceso se le denomina *dopaje*. Cuando un semiconductor es dopado con átomos con menor número de electrones de valencia (aceptor) se conoce como un *semiconductor tipo p* debido a que los portadores de carga son huecos cargados positivamente. Los semiconductores dopados con átomos donadores se llaman

semiconductores tipo n debido a que la mayoría de los portadores de carga son electrones.

La presencia de impurezas donadoras origina en el semiconductor que en su banda prohibida se generen niveles de energía cerca de la banda de conducción, mientras que las impurezas aceptoras generan niveles de energía cerca de la banda de valencia. Cuando la conducción es dominada por impurezas de aceptor o donador, el material se denomina **semiconductor extrínseco** [Serway 1997].

B.3 Semiconductores con estructura de bandas directa e indirecta

De acuerdo a la configuración de las bandas, los semiconductores se dividen en dos tipos fundamentales. En el primero de ellos, la disposición de los átomos que se encuentran dentro de la red cristalina de los semiconductores es periódica en las diferentes direcciones, y por lo tanto, la energía con que interaccionan entre sí es constante. Debido a esto, el máximo del valle de la banda de valencia (k) coincide con el mínimo de la banda de conducción (k') (Figura B.3a), en el espacio de las k (k es el vector de onda del electrón).

En el segundo tipo, la separación entre los átomos más cercanos y la energía con que interaccionan entre ellos es diferente, por lo tanto, los extremos de la banda de valencia (B.V) y de la banda de conducción (B.C) se encuentran a distintos k , es decir, en diferente dirección de momentum k , por ejemplo en las direcciones $\langle 0,0,0 \rangle$ y $\langle 1,1,1 \rangle$ respectivamente (Figura B.3b). La mayoría de los semiconductores corresponde a este tipo de estructura de bandas. Es posible combinar semiconductores con estructura

de bandas directa e indirecta (*semiconductores mixtos*) con lo que es posible la creación de transiciones directa-indirecta.

El método más directo y tal vez el más simple para medir la estructura de bandas de un semiconductor es la medición de su espectro de absorción. En el proceso de absorción, un fotón de energía conocida excita a un electrón de un estado de baja energía a uno de alta energía. De tal forma que estudiando los cambios en la radiación transmitida, se puede saber las posibles transiciones que un electrón puede llevar a cabo [Pankove 1971].

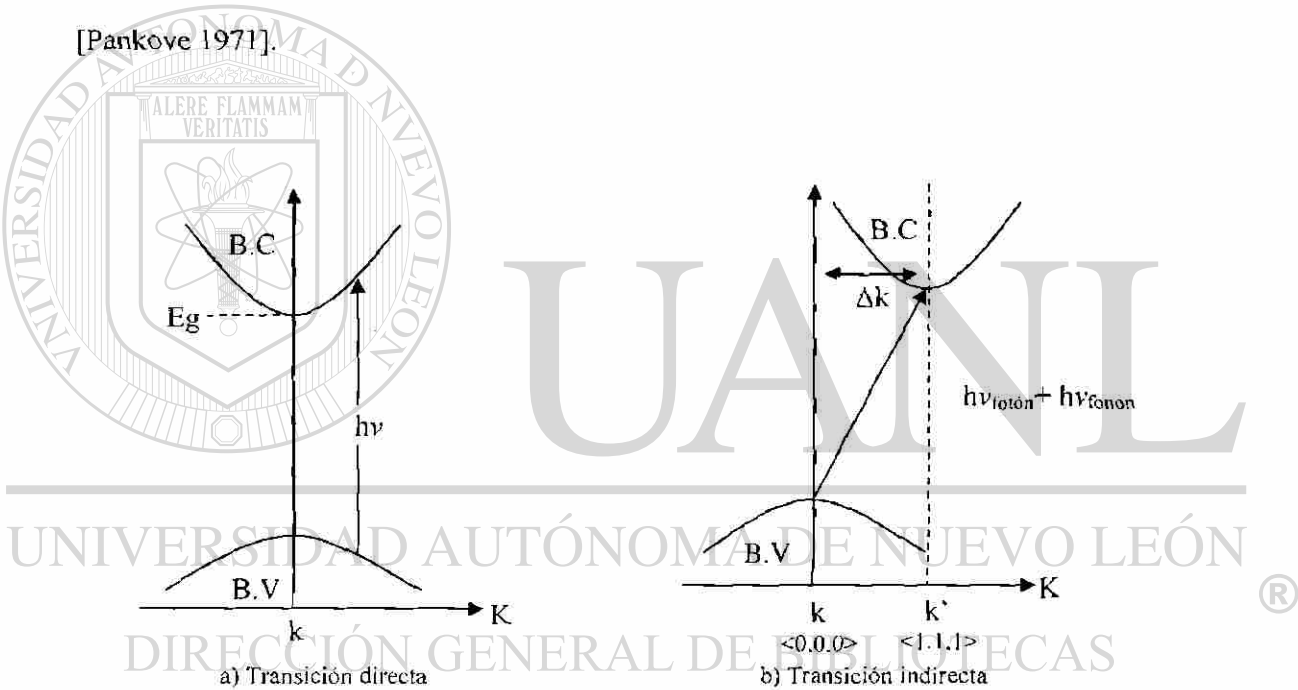
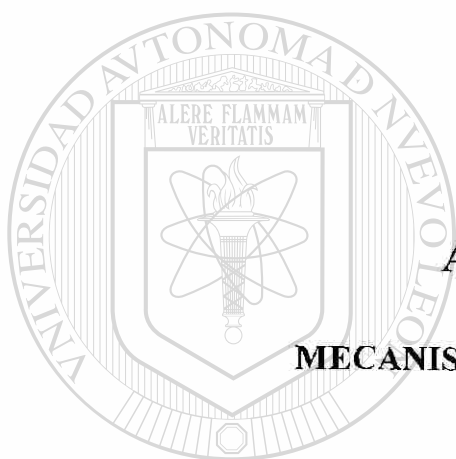


Figura B.3 Estructura de bandas directa e indirecta



APÉNDICE C
MECANISMO DE LA FOTOCATÁLISIS

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

APÉNDICE C

C. MECANISMO DE LA FOTOCATÁLISIS

En un semiconductor la magnitud de la banda de energía prohibida, determina la extensión de la población electrónica de la banda de conducción y por lo tanto, la magnitud de la conductividad eléctrica de la partícula [Nozik 1978]. La energía de banda prohibida E_g también permite precisar la longitud de onda de la radiación necesaria para que el semiconductor comience a presentar dicha conductividad.

La fotoexcitación con luz de una energía mayor que la energía de banda prohibida E_g , promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción,

creando una vacancia electrónica o hueco (h^+). Este hueco puede ser también identificado como una entidad química: por ejemplo, un enlace O^- radical o radicales

$\cdot OH$ asociados a la superficie en un óxido metálico o un radical S^- o $\cdot SH$ en la superficie de un calcogenuro metálico. Una vez formados, estos huecos pueden iniciar posteriores transferencias electrónicas interfaciales u otras reacciones químicas con un adsorbato, o con el radical OH adsorbido en la superficie.

Cuando un semiconductor está en contacto con un electrolito conteniendo un par redox, el nivel de Fermi (E_F) del semiconductor se mueve para equilibrarse con el potencial del par redox. El contacto entre el semiconductor y el electrolito establece una

barrera Schotky. El campo eléctrico de esta barrera induce a separaciones espaciales entre e^- y h^+ mediante el movimiento de las especies fotogeneradas en direcciones opuestas, causando el encurvamiento de las bandas hacia la interfase sólido-líquido (Fig. 1.4). Los portadores de carga son dirigidos hacia la superficie atrapando sitios ya sea por difusión o por migración inducida por el gradiente espacio-carga.

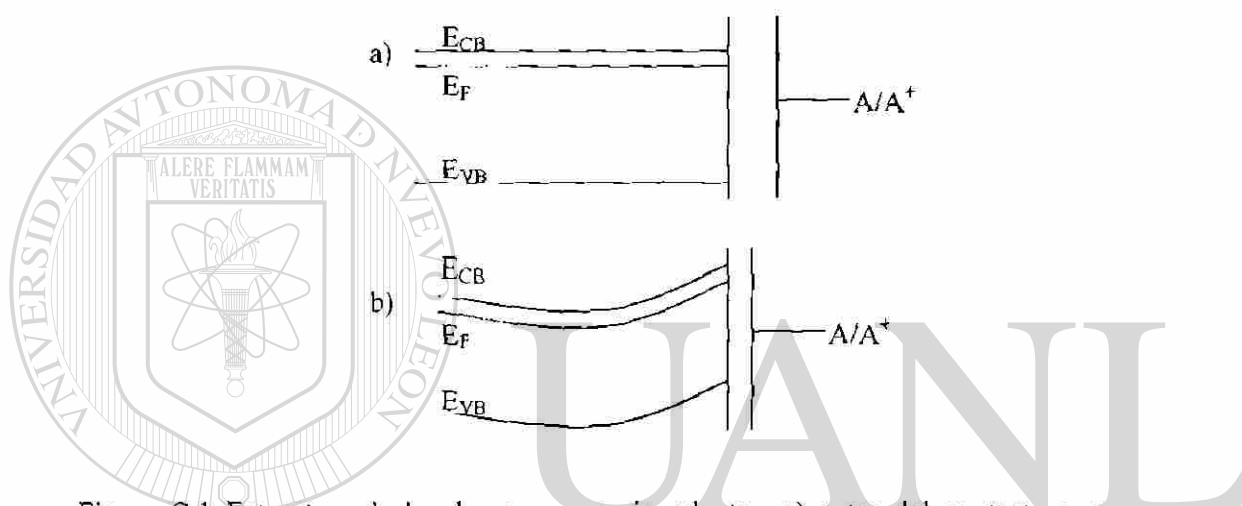


Figura C.1 Estructura de bandas en un semiconductor: a) antes del contacto con un electrolito y b) en contacto con un electrolito.

Si un hueco alcanza la superficie del semiconductor, puede éste reaccionar con un sustrato adsorbido por transferencia electrónica interfacial, asumiendo que el adsorbato (A) posee un potencial redox apropiado para una reacción termodinámicamente permitida. Entonces, un donador de electrones adsorbido, puede ser oxidado por transferencia de un electrón hacia el hueco fotogenerado en la superficie y una especie aceptora adsorbida puede reducirse aceptando un electrón de la superficie.

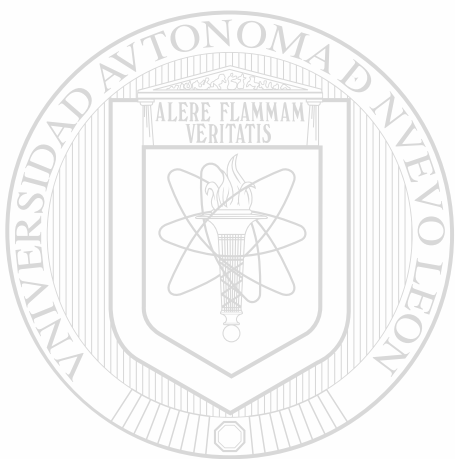
En el hueco se genera el radical catiónico D^+ y con el electrón se genera el radical aniónico A^- . Estos radicales pueden participar en diferentes procesos: (1) pueden reaccionar químicamente consigo mismos o con otros adsorbatos, (2) pueden recombinarse por transferencia electrónica inversa para formar el estado excitado de uno de los reactivos o para perder la energía de excitación en forma de calor y (3) pueden difundirse de la superficie del semiconductor y participar en reacciones químicas en el volumen de la solución [Fox, 1993].

La recombinación de los electrones y los huecos disminuye la eficiencia del proceso fotocatalítico. La modificación de la superficie del semiconductor como la adición de metales o las combinaciones con otros semiconductores disminuyen la velocidad de recombinación de los huecos y los electrones, y por lo tanto, aumenta el rendimiento cuántico del proceso.

En la preparación de fotocatalizadores coloidales y policristalinos no se forman redes cristalinas ideales, en su lugar, se forman irregularidades o defectos en el volumen (bulk) y en la superficie del sólido. Estas irregularidades están asociadas con los estados electrónicos superficiales los cuales tienen energías que difieren de las bandas de energía del semiconductor. Estos estados electrónicos sirven como trampas de portadores de carga y ayudan a suprimir la recombinación hueco-electrón.

Por otra parte, la catálisis heterogénea incluye partículas coloidales, polvos con elevada área específica y nanocristales. La complejidad de la interfase líquido-sólido presenta muchas variables comparada con el sistema gas-sólido en los estudios cinéticos. Tales parámetros incluyen composición de la superficie, área superficial,

procedimiento de preparación y concentración del catalizador; pH de la solución y su efecto sobre la estructura de la superficie; la concentración de los reactivos, la velocidad de difusión en la solución y cerca de la superficie, etc.

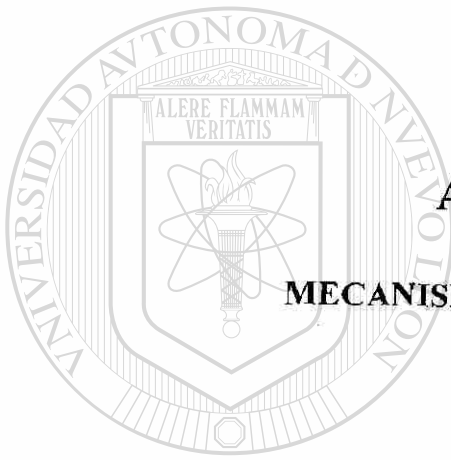


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



APÉNDICE D

MECANISMO DEL PROCESO SOL-GEL

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

APÉNDICE D

D. MECANISMO DEL PROCESO SOL-GEL

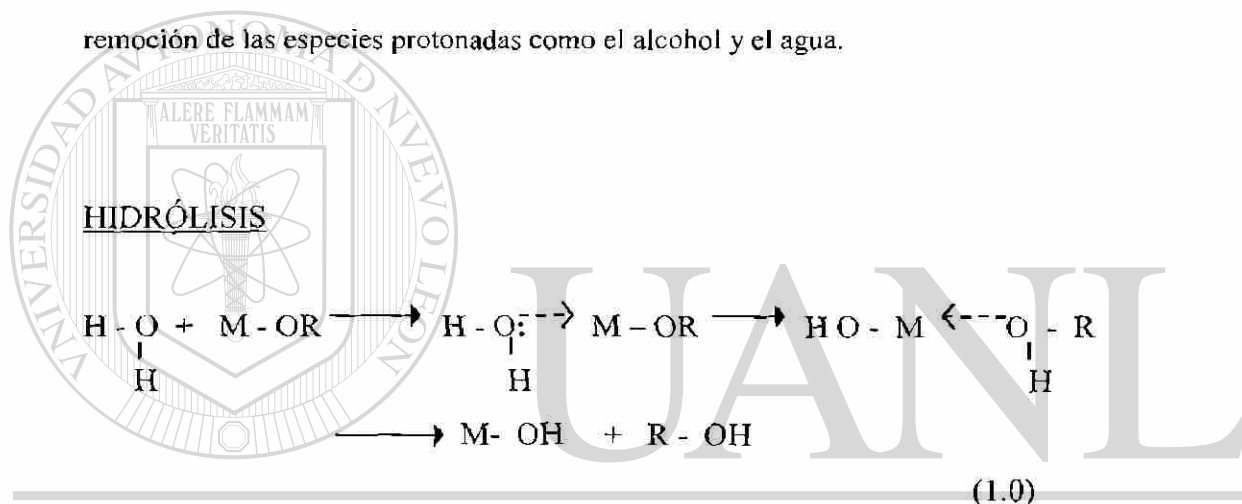
Cuando el método sol-gel se realiza usando como precursores alcóxidos metálicos, la reacción de hidrólisis sucede porque un ion hidroxilo se une al átomo metálico cuando el alcóxido reacciona con el agua. Dependiendo de la cantidad de agua y del catalizador presente, la hidrólisis puede ser completa (donde todos los grupos •OR son reemplazados por OH) o detenerse mientras el metal es sólo parcialmente hidrolizado [Brinker 1995]

Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse en una reacción de condensación. Este tipo de reacción puede continuar por el proceso de polimerización dando lugar a la formación de un polímero inorgánico cuya estructura es una cadena del óxido correspondiente. Las reacciones de hidrólisis y condensación generalmente proceden concurrentemente, por ej. la polimerización comienza antes de que el alcóxido metálico esté completamente hidrolizado.

Por otra parte, los alcóxidos de metales de transición $M(OR)_z$, especialmente aquellos de metales d^0 (Ti, Zr, Nb, W, etc.) son sistemas con una gran reactividad química resultante de la baja electronegatividad del metal y su habilidad para exhibir

varios estados de coordinación, así que la expansión de la coordinación ocurre espontáneamente debido a la reacción con agua u otro reactivo nucleofílico [Brinker,1990].

Para metales coordinativamente saturados, en ausencia de un catalizador, hidrólisis y condensación ocurren por medio de sustitución nucleofílica (S_N) involucrando adición nucleofílica (A_N) seguida por transferencia de protones desde la molécula atacante a un alcoxi o hidroxilo ligando dentro del estado de transición; y remoción de las especies protonadas como el alcohol y el agua.

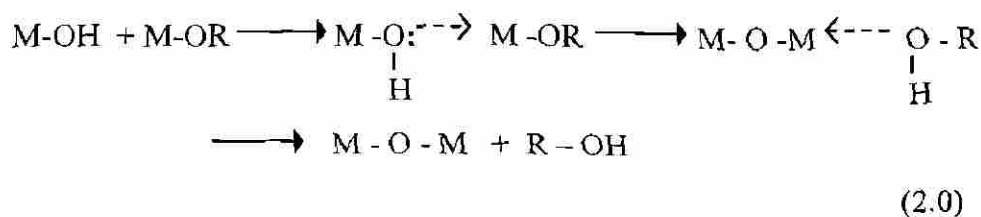


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

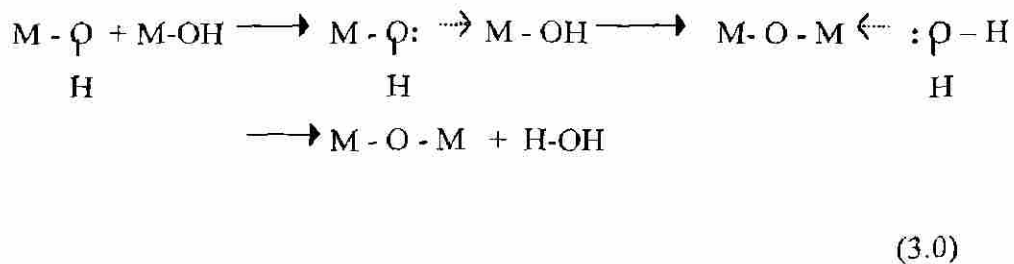


PROCESOS DE CONDENSACIÓN

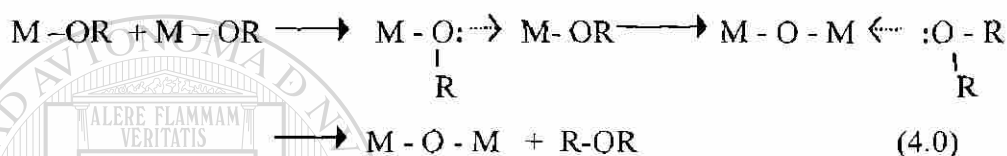
a) Formación de alcohol



b) Formación de agua



c) Formación de éter



La termodinámica de la hidrólisis, y de las diferentes reacciones de condensación son gobernados por la fuerza del nucleófilo, lo electrofílico del metal y la carga parcial y la estabilidad del grupo saliente. Además, estas reacciones son muy sensibles a las siguientes variables: a) pH de reacción, b) temperatura de reflujo, c)

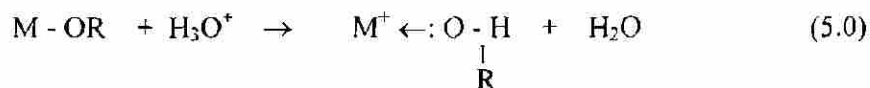
concentración de agua, d) tiempo de reacción y d) naturaleza del solvente [Brinker,1990].

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

D.1 El Papel Del Catalizador

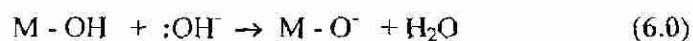
Los ácidos y bases pueden catalizar e influenciar la hidrólisis y condensación (en velocidad) y la estructura del producto condensado.

Los ácidos sirven para protonar los grupos alcóxido cargados negativamente, mejorando la cinética de la reacción mediante la producción de buenos grupos salientes.



Eliminando el requerimiento por transferencia del protón dentro del estado de transición. La hidrólisis es completa cuando se añade suficiente agua. La relativa facilidad de protonación de diferentes alcóxidos ligandos puede influenciar el paso de la condensación.

Las condiciones alcalinas producen fuertes nucleófilos vía desprotonación de los hidroxiligandos.



En medio básico se favorece la condensación, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando la condensación.

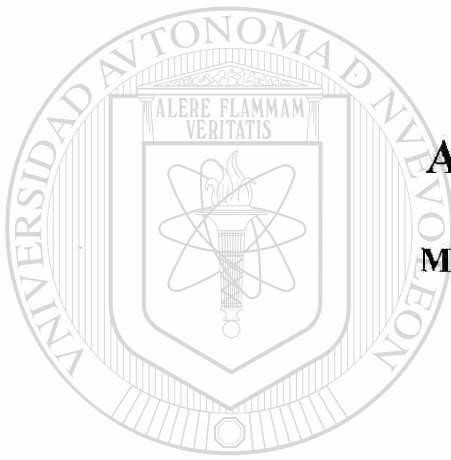


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



APÉNDICE E

MÉTODO RIETVELD

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

APÉNDICE E

E. MÉTODO RIETVELD

En 1996 el Dr. Hugo Rietveld presentó un método matemático desarrollado para analizar los datos de un patrón de difracción experimental obtenido por el método de difracción de rayos X en polvos, logrando identificar con un elevado grado de precisión la estructura atómica de las fases sólidas.

Ha sido tal el desarrollo de los programas usando los principios científicos del método Rietveld que en la actualidad existen numerosas variantes con distintas aplicaciones para la separación efectiva de los datos colectados por DRX de polvos permitiendo una exacta determinación de la estructura atómica, y siendo aplicados de forma diversa a cualquier material que posea fases amorfas como cristalinas.

Por definición, el método Rietveld es un sistema de ecuaciones que combinado con un sistema de ecuaciones de mínimos cuadrados no lineales funciona para calcular un patrón teórico tomando en cuenta los parámetros cristalográficos de la(s) fase(s) involucrada(s).

En la actualidad se han desarrollado análisis estructurales con programas de aplicaciones específicas usando datos digitalizados y su operatividad conserva como base el principio matemático del método Rietveld [Castro 1995].

El método requiere inicialmente para su ejecución el conocimiento aproximado de la estructura cristalina de las fases de interés en la mezcla. Los datos iniciales necesarios para el procesamiento y análisis mediante las ecuaciones del método Rietveld son: el grupo espacial, posiciones y fracción ocupada de cada átomo, parámetros de celda y el histograma de difracción experimental de la mezcla. Los parámetros que pueden ser refinados son los siguientes:

- Parámetros de celda.
- Posiciones de los átomos.
- Los factores de temperatura asociados con la vibración de los átomos.
- Promedio del microestiramiento.
- Concentraciones de fase.
- Ocupación del átomo, la cual se obtiene mediante el cálculo de la deficiencia catiónica o aniónica.

Dentro del proceso de refinamiento estructural cada uno de los parámetros individuales correspondientes al factor de escala, intensidad del fondo, factor Lorentziano (polarización), perfil, asimetría, orientación preferencial, transmisión de la muestra y el factor estructural es afinado hasta reproducir el difractograma experimental a partir del calculado y estos factores varían de acuerdo a la fase involucrada en la mezcla. La siguiente ecuación nos muestra las funciones involucradas para el cálculo del patrón teórico [Lifshin 1999]

$$I_{\theta(n)} = S \sum T_n L_n P_n \Omega_n A_n |F_n|^2 + I_{b(n)}$$

Donde:

L_n = Factor Lorentziano (polarizaciones)

F_n = Factor estructural

A_n = Función de asimetría

Ω_n = Función de forma del perfil (Gausiano, pseudo-voight, Lorentziano y Pearson VII)

T_n = Factor de transmisión- (penetración de los r-X en la muestra)

P_n = Función de orientación preferencial

S = Factor de escala

I_b = Intensidad de fondo

En los sólidos con tamaños del cristal del orden de los nanómetros, se obtienen picos de difracción muy amplios además de que el estiramiento produce un ensanchamiento del pico y provoca un traslape de los mismos, por lo que dificulta el cálculo.

Algunos programas de cómputo que se utilizan para el refinamiento de la estructura cristalina por la técnica de Rietveld incorporan el cálculo del tamaño promedio del cristalito y del estiramiento. Por lo tanto, estos programas nos permiten refinar las estructuras cristalinas de las nanofases, así como en muestras cristalinas con tamaño de cristal de algunos micrómetros.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

E.1 Background

El background es normalmente una función de suavizado que varía muy poco con S en el patrón de difracción. Sin embargo puede contener patrones de difracción de fases cristalinas conocidas. La parte del suavizado puede representarse por un polinomio o una suma de polinomios donde cada término contiene un factor de escala. La fase cristalina como impureza es mejor representada por un patrón de difracción medido a partir de una muestra pura que contiene la fase, o calculado a partir de su estructura como si esta fuera medida bajo las condiciones en que se realiza el experimento, multiplicado por el factor de escala. El refinamiento simultáneo de las estructuras de las dos o mas fases está en controversia.

E.2 Forma de los picos

La forma de los picos que se obtienen durante la recolección de los datos con las diferentes técnicas experimentales se ajusta a una ecuación matemática. Debido a que estas son el resultados de un número de diferentes contribuciones y porque el resultado de la convolución de las funciones con múltiples resoluciones tienden a ser funciones Gaussianas, estas son las representaciones más adecuadas aunque algunos programas de computo incluyen la funciones de Lorentz, Pearson VII y las pseudo funciones de Voigt, las cuales se listan a continuación [Young R.A. 1993]:

$$\frac{C_0^{1/2}}{H_K \Pi^{1/2}} \exp(-C_0(2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2)$$

Función Gausiana

donde $C_0 = 4 \ln 2$

$$\frac{C_1^{1/2}}{H_K \Pi} \left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]$$

Función de Lorentz

donde $C_1 = 4$

$$\frac{C_4}{H_K} \left[1 + 4 * (2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]^{-m}$$

Función de Pearson VII

donde $C_4 = (2m^{1/2}(2^{1/m} - 1)^{1/2}) / ((m-0.5)^{1/2} * \pi^{1/2})$

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

m puede ser refinado como una función de 2θ

$$m = NA + NB/2\theta + NC/(2\theta)^2$$

donde las variables que se pueden refinar son NA, NB y NC

$$\eta L + (1-\eta)G$$

Pseudo función de Voigt

donde G es la función gaussiana y L es la función de Lorentz.

El parámetro η puede ser refinado como una función lineal de 2θ con variables refinables NA y NB

$$\eta = NA + NB*(2\theta)$$

para los datos de ángulos dispersivos, la dependencia de la anchura H de los perfiles de reflexión (medidos como la anchura media del pico de la k-ésima reflexión de Bragg), han sido modelados por la siguiente ecuación:

$$H^2 = U \tan^2\theta + V \tan \theta + W$$

Donde U, V y W son parámetros refinables.

E.3 Algunos programas de computo del refinamiento de Rietveld.

Últimamente se ha popularizado el Método de Rietveld para el refinamiento de las estructuras cristalinas. Algunos programas son los siguientes:

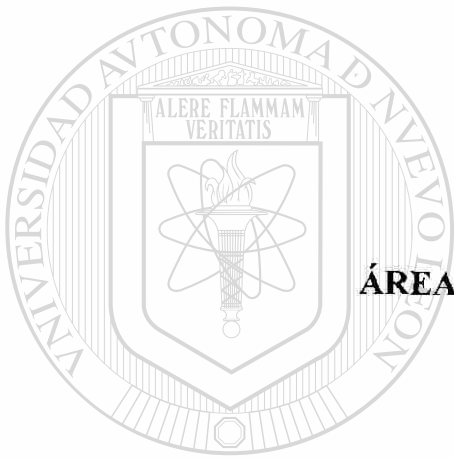
a) Sistema Generalizado de Análisis de Estructura (GSAS). Autores: A.C. Larson y R.B. Von Dreele, LANCE, MS-H805, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, USA.

b) DBWS, Autores: Wilms, Sakthivel y Young. School of Physic, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, 30332, USA. Una característica especial es que se utiliza la pseudo función de Voigt, modificada por Young y Desai, que permite separar los efectos debidos al tamaño y del microestiramiento del cristal.

c) RIETAN, autor: F. Izumí, National Institut for Research in Inorganic Materials, 1-1 Namiki, Tsukuba-shi, Ibariki 305, Japan.

d) XRS-82: The X-Ray Rietved System, autor: Ch. Baerlocher, Institut fuer Kristallographie und Petrographie, ETH, Zurich, Switzerland.

El uso de este método se encuentra hasta el momento restringido a nivel de investigación, ya que el dominio está limitado a la habilidad y conocimiento especializado.



APÉNDICE F

ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

APÉNDICE F

F. ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

Cuando se tiene un sólido poroso se lleva a cabo una adsorción en multicapas, si se mide el volumen del gas adsorbido en el equilibrio (V_{ads}) como una función de la presión relativa (P/P_0) donde P es la presión del adsorbato en el equilibrio y P_0 es la presión de saturación del adsorbato, a temperatura constante, se obtiene una isoterma de adsorción.

El método Brauneuer-Emmet-Teller (BET), [Brunauer1938], es el procedimiento

más ampliamente utilizado para la determinación del área superficial de los materiales sólidos a partir de las isotermas de adsorción e implica el uso de la ecuación BET:

$$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

en la cual W es el peso del gas adsorbido a la presión relativa P/P_0 , y W_m es el peso de adsorbato en la monocapa de superficie cubierta. El término C , la constante BET, está relacionada con la energía de adsorción en la primer capa adsorbida y consecuentemente su valor es un indicio de la magnitud de las interacciones adsorbente/adsorbato.

La ecuación se comprueba al graficar $\left[\frac{1}{W_m(P_0/P - 1)} \right]$ vs $\frac{P}{P_0}$. La gráfica debe ser una línea recta con una pendiente igual que $\frac{C-1}{W_m C}$ y una intersección de $\frac{1}{W_m C}$. A partir de estos datos, se puede calcular W_m y también C . El método BET concuerda moderadamente bien con las observaciones experimentales en intervalos restringidos de P/P_0 (0.05-0.5), pero subestima la cantidad de adsorción a presiones bajas y la sobreestima a presiones altas.

El cálculo del área superficial requiere del conocimiento del área de la molécula del adsorbato. El área superficial total S_t de la muestra se expresa como:

$$S_t = \frac{W_m N A}{M}$$

donde N es el número de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas/mol) y M es el peso molecular del adsorbato. El nitrógeno es el gas más utilizado para la determinación de áreas superficiales, en su punto normal de ebullición (-195.8°C). A esta temperatura el área de la molécula del nitrógeno es 16.2 \AA^2 .

El área superficial específica S del sólido puede ser calculada a partir del área superficial total S_t y el peso de la muestra (w):

$$S = S_t/w$$

F.1 Porosidad

La porosidad de los polvos y otros sólidos porosos, puede ser caracterizada a partir de las isotermas de adsorción. Estas pueden ser agrupadas en cinco tipos mostrados en la figura 1.

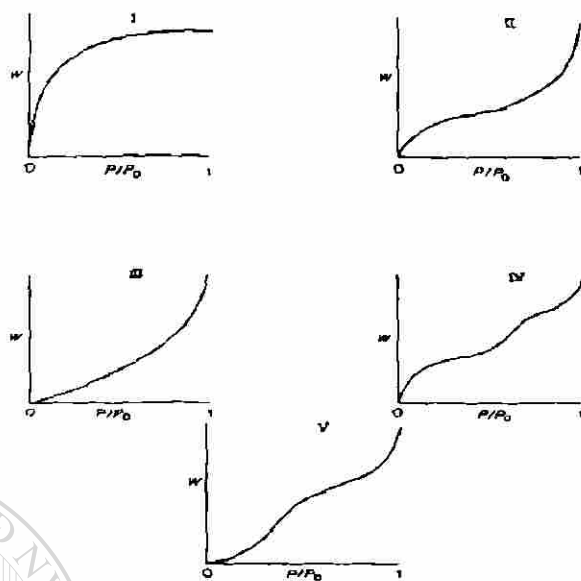


Figura F.1. Tipos de isothermas de adsorción física.

- El tipo I es la isoterma de Langmuir y la presentan sólidos microporosos. La parte plana representa el llenado completo de estos poros por el gas condensado.

- El tipo II se presenta cuando la adsorción ocurre en sólidos no porosos o con poros grandes. La parte plana de la curva se toma generalmente como la presión relativa a la cual se forma una monocapa del gas sobre la superficie, el resto de la isoterma indica la formación de más capas.

- El tipo III implica que los calores de adsorción son menores que el calor de licuefacción del adsorbato lo que causa interacción del adsorbato con la primer capa adsorbida, es decir, se da una fuerte interacción adsorbato-adsorbato en lugar de adsorbato-adsorbente.

- El tipo IV está asociado a la condensación capilar en los mesoporos, indicada por la parte plana de la curva a presiones relativamente altas. La parte inicial de la isoterma sigue el mismo comportamiento de la isoterma tipo II. Al aumentar la presión, el adsorbato se condensa en los mesoporos. El proceso de adsorción física en un material con una isoterma del tipo IV se muestra en la Figura F.2.

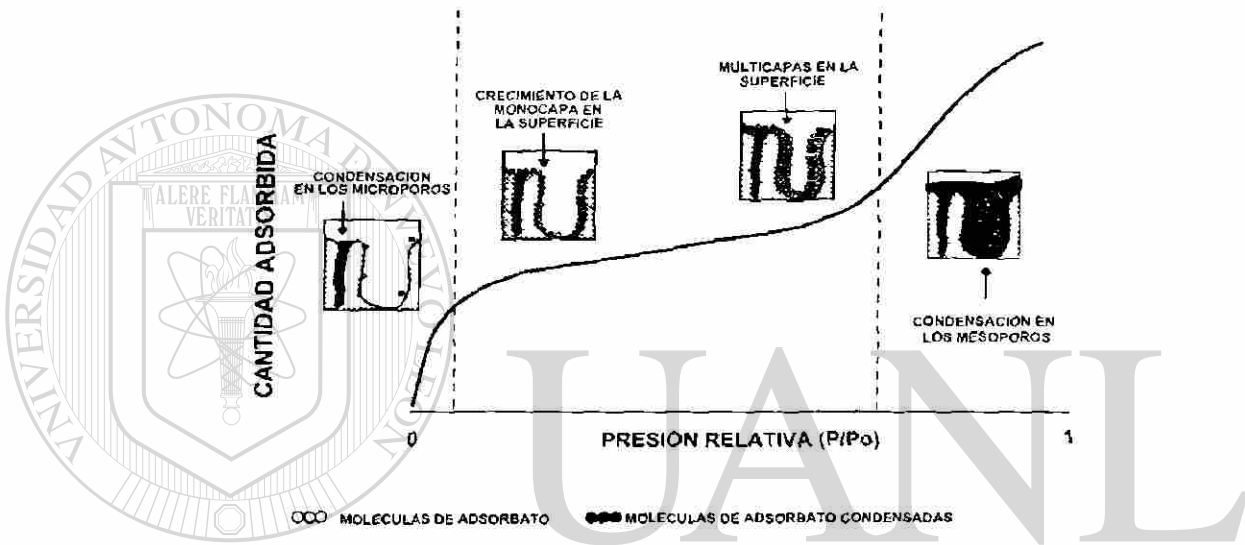


Figura F.2 Adsorción física en un material con una isoterma del tipo IV

El tipo V resulta de una interacción adsorbato-adsorbente débil y se presenta en poros en el intervalo de los mesoporos.

Algunas isothermas presentan diferencias entre la trayectoria de adsorción y desorción dando lugar a la formación de *lazos de histéresis*. En los lazos de histéresis se presentan dos valores distintos de presión relativa (P_0) para una determinada cantidad de gas adsorbido, siendo siempre menor el valor de P_0 en la desorción que en la adsorción, el cambio en la energía libre es menor lo que indica que la isoterma de la

desorción es termodinámicamente más estable, por lo tanto, con ciertas excepciones, la isoterma de desorción es usada para el análisis de porosidad [Lowell 1991].

De Boer ha identificado 5 tipos de lazos de histéresis (Figura F.3), relacionándolos con varias formas de los poros.

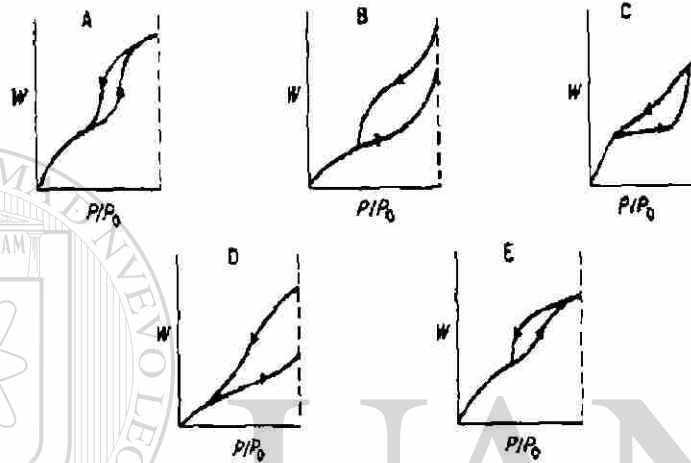


Figura F.3. Tipos de histéresis según de Boer

El tipo A se presenta en poros cilíndricos abierto en los extremos.

El tipo B es característico de los poros en forma de rejilla o poros interplanares.

El tipo C es producido por poros cuneiformes con los extremos abiertos

El tipo D resulta de poros cuneiformes con cuello estrecho en uno o en ambos extremos.

El tipo E se forma por los poros tipo cuello de botella.

F.2 Método BJH

Los estudios de adsorción que permiten mediciones del tamaño de poro y de la distribución de tamaño de poro, generalmente se basan en la ecuación de Kelvin.

Esta ecuación permite calcular tamaños de poro del rango de los mesoporos, asumiendo una geometría del poro cilíndrica.

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(P/P_0)}$$

γ = tensión superficial del nitrógeno a su punto de ebullición (8.85ergs/cm² a -195.8°C)

V_m = volumen molar del nitrógeno líquido (34.7 cm³/mol)

R = constante de los gases (8.314 x 10⁷ ergs/deg/mol)

T = temperatura de ebullición del nitrógeno

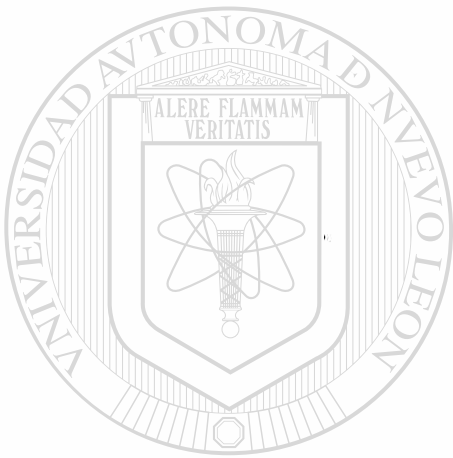
P/P_0 = presión relativa del nitrógeno

r_k = radio Kelvin del poro (radio del poro en el cual ocurre la condensación a una presión relativa P/P_0).

El método desarrollado por Barret, Joyner y Halenda [Barret 1951], permite calcular la distribución de tamaño de poro, basándose en los radios calculados mediante la ecuación de Kelvin, y en el espesor de las capas adsorbidas en las paredes del poro,

suponiendo que todos los poros están llenos con líquido cuando la presión relativa es cercana a la unidad [Webb 1997].

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



ANEXO 1
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ANEXO 1

Curva de Calibración con estándares de 2,4-dinitroanilina

Se prepararon estándares de de 2,4-dinitroanilina a 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 y 30.0 ppm, ajustando las soluciones a pH 7 . Las absorbancias de estos estándares, fueron medidas a una longitud de onda de 346 nm en un espectrofotómetro UV-Vis Hewlett-Packard con arreglo de diodos Modelo 8452 A. La gráfica de la curva de calibración se muestra en la Figura 1.

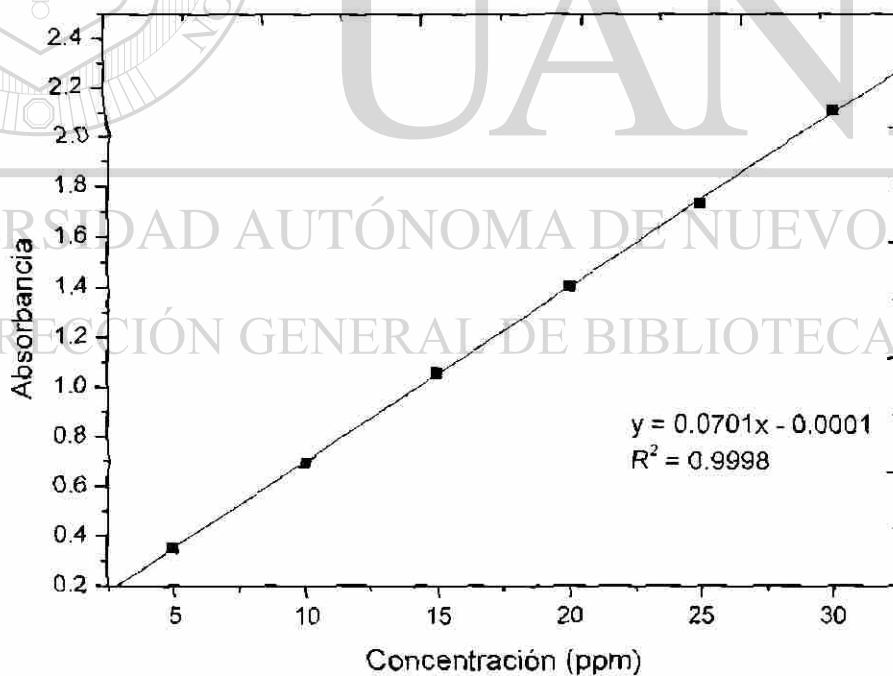
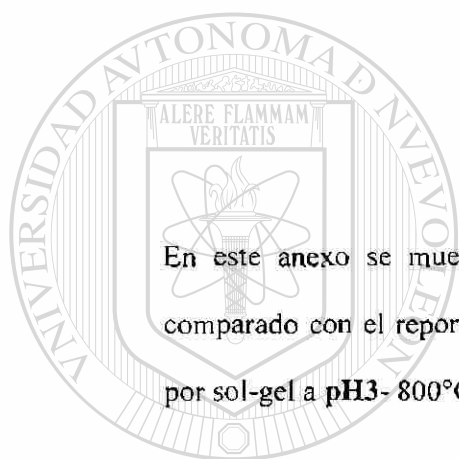


Figura 1. Curva de calibración de 2,4-dinitroanilina

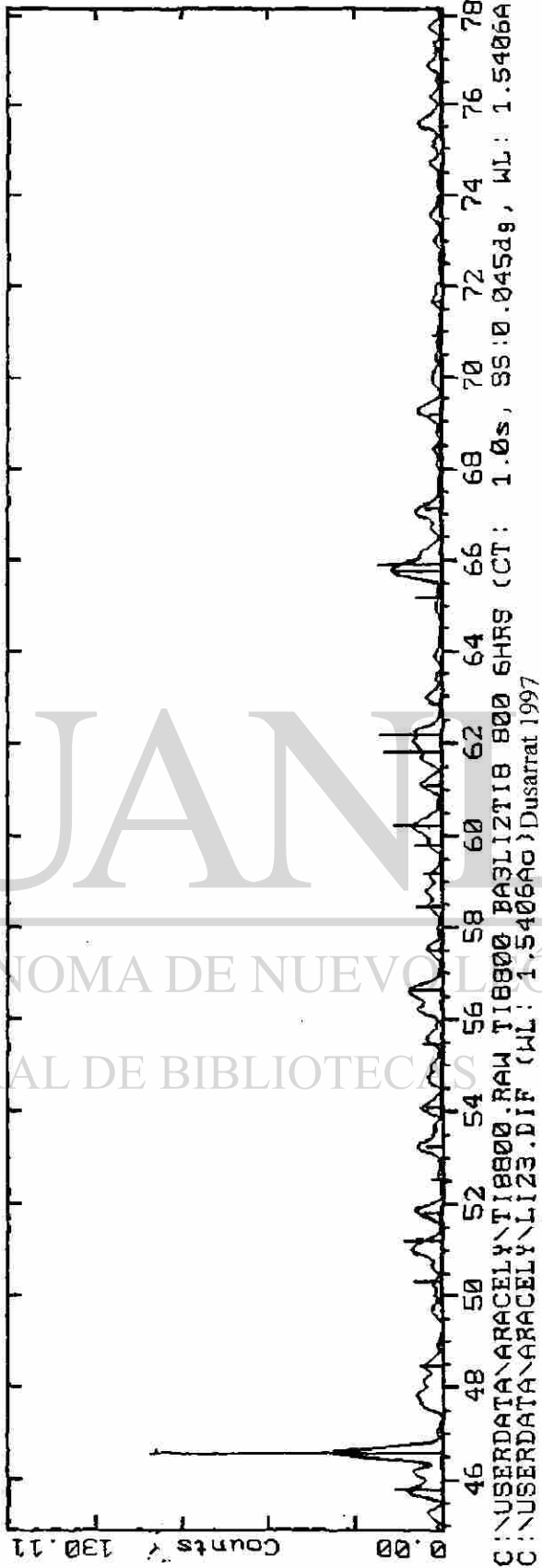
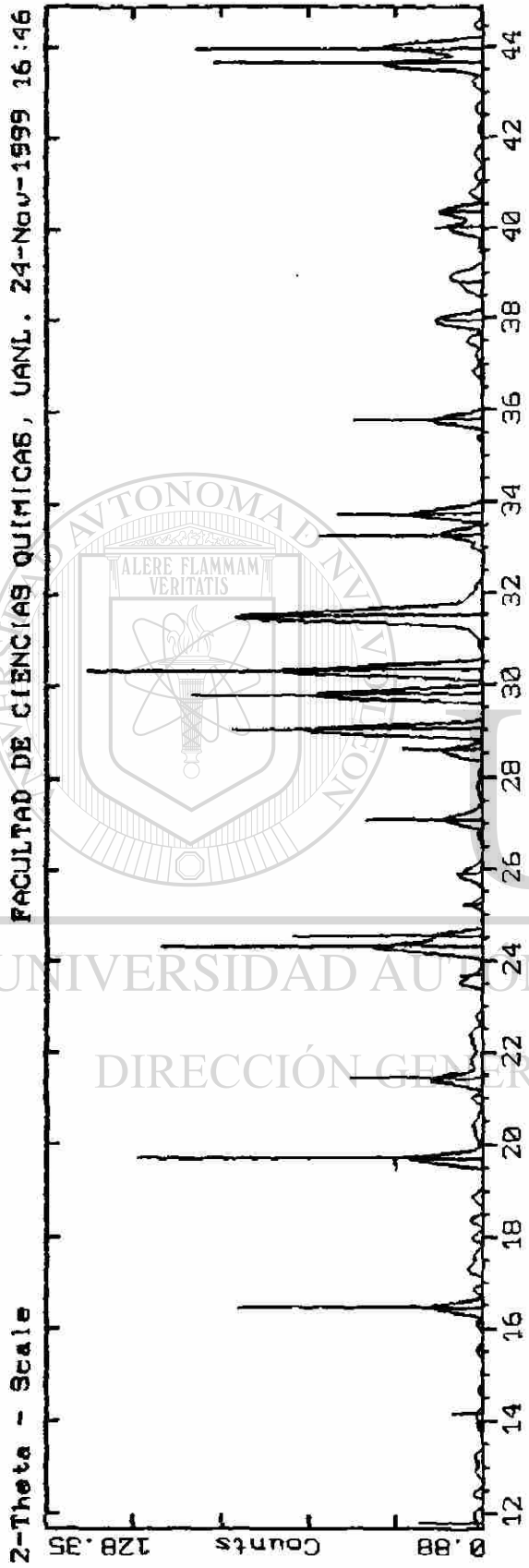
ANEXO 2



En este anexo se muestra el difractograma original, a una escala más amplia, comparado con el reportado (Dusarrat 1997), del compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ obtenido por sol-gel a pH3- 800°C.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN[®]
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Ba₃Li₂Ti₈O₂₀ sol-gel pH 3 a 800°C



C:\USERDATA\ARACELY\TI8800.BA3LI2T18 800 6HRS (CT: 1.0s, SS:0.045dg, WL: 1.5406A
C:\USERDATA\ARACELY\LI23.DIF (WL: 1.5406A) Dusarrat 1997

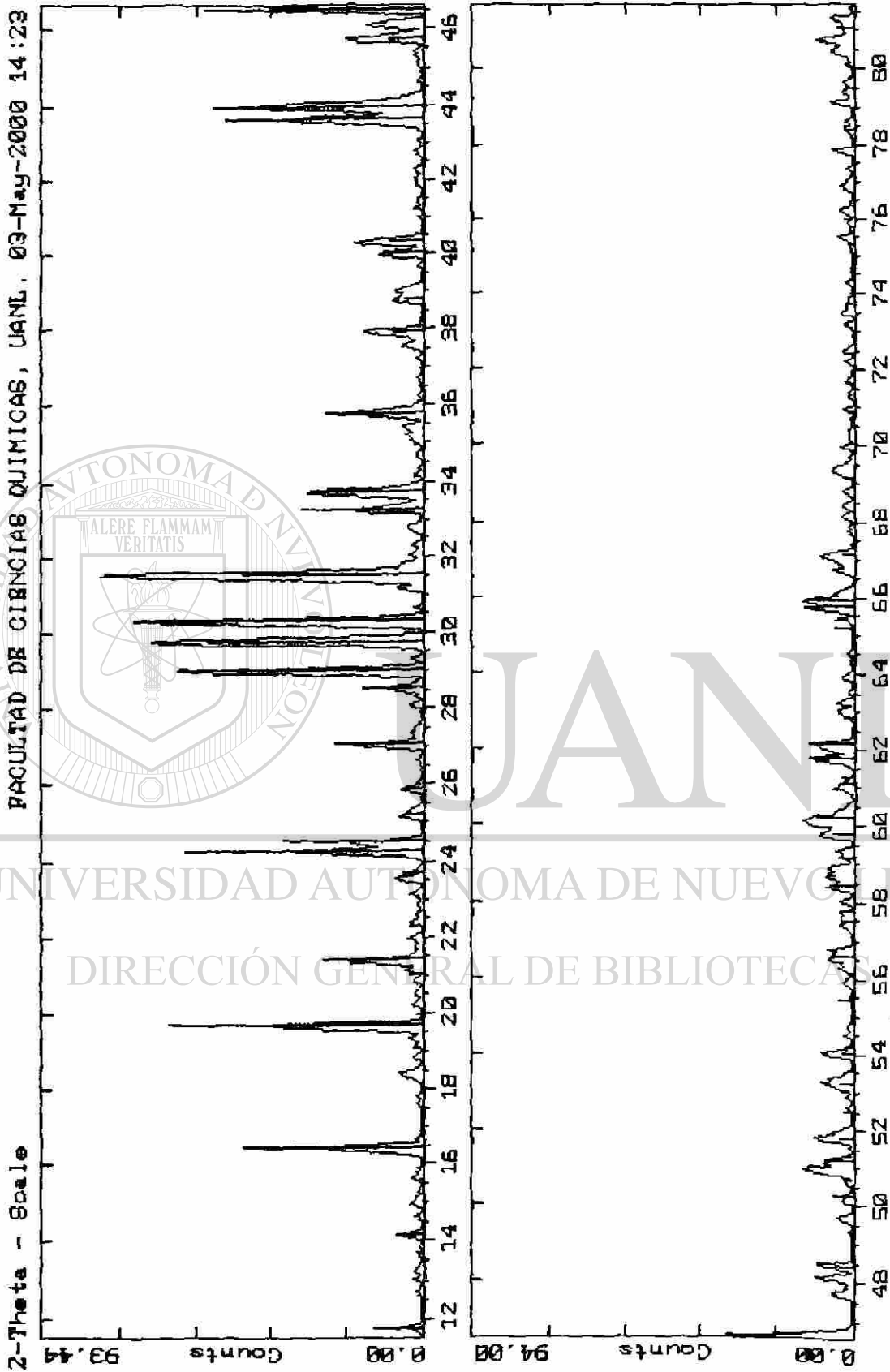
ANEXO 3



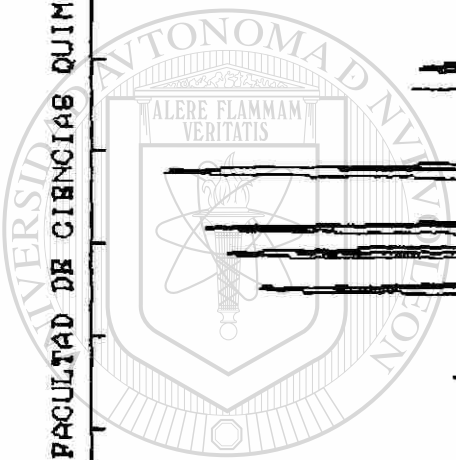
En este anexo se muestra el difractograma original, a una escala más amplia, comparado con el reportado (Dusarrat 1997), del compuesto $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ obtenido por sol-gel a pH9- 800°C.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN[®]
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Ba₃Li₂Ti₈O₂₀ sol-gel pH 9 a 800°C



FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS, UANL, 03-May-2000 14:23



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80
C:\USERDATA\ARACELY\TIBP9800.RAW TIBP9800.BA3LI2TI8PH9 A B00 (CT: 1.0s, SS:0.045dg, WL: 1.5
C:\USERDATA\ARACELY\LI23.DIF (MC: 1.5406Ao) Diffract.1997.

®

