

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL.



DESARROLLO DE MATERIALES FUNCIONALES DEL TIPO
 $A:\text{NaTaO}_3$ ($A = \text{La}, \text{Sm}$) Y SU APLICACION EN LA GENERACION
DE HIDROGENO Y DESCONTAMINACION DE AGUA RESIDUAL

Por

FRANCISCO JAVIER ALEJANDRE SANDOVAL

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en
Ingeniería Ambiental

JULIO DE 2009

T

TP361

A4

2009

c.1



1090020085



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEO

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL



DESARROLLO DE MATERIALES FUNCIONALES DEL TIPO
 $A:NaTaO_3$ ($A = La, Sm$) Y SU APLICACION EN LA GENERACION
DE HIDROGENO Y DESCONTAMINACION DE AGUA RESIDUAL

Por

FRANCISCO JAVIER ALEJANDRE SANDOVAL

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en
Ingeniería Ambiental

JULIO DE 2009

Dr. Pedro L. Valdez Tamez
Subdirector Estudios de Posgrado e Investigación
Facultad de Ingeniería Civil, UANL



T.
TP367
A4
2009
c-1

**DESARROLLO DE MATERIALES FUNCIONALES DEL TIPO A:NaTaO₃
(A = La, Sm) Y SU APLICACIÓN EN LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO Y
DESCONTAMINACIÓN DE AGUA RESIDUAL**

Por

FRANCISCO JAVIER ALEJANDRE SANDOVAL

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en
Ingeniería Ambiental

Dr. Arquimedes Cruz López
Director de Tesis

Dr. Leticia M. Torres Guerra
Co-Directora de Tesis

Julio, 2009



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. Pedro L. Valdez Tamez

Subdirector Estudios de Posgrado e Investigación

Facultad de Ingeniería Civil, UANL

PRESENTE.-

Estimado Dr. Valdez Tamez:

Por este medio le comunicamos a usted que el **L.Q.I. FRANCISCO JAVIER ALEJANDRE SANDOVAL**, pasante de la Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental, ha concluido satisfactoriamente su trabajo de tesis titulado: **“DESARROLLO DE MATERIALES FUNCIONALES DEL TIPO A:NATAO₃ (A = La, Sm) Y SU APLICACIÓN EN LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO Y DESCONTAMINACIÓN DE AGUA RESIDUAL”**, por lo que no tenemos inconveniente en solicitarle que dé las instrucciones necesarias para iniciar los trámites de solicitud de examen de grado del L.Q.I. Alejandro Sandoval, de acuerdo al Reglamento de Exámenes Profesionales de nuestra institución.

Agradeciendo de antemano su atención a la presente solicitud, y quedamos a sus apreciables órdenes para cualquier aclaración.

ATENTAMENTE
“ALERE FLAMMAM VERITATIS”
Cd. Universitaria, a 29 de Mayo de 2009.

Dr. Arquímedes Cruz López
Director de Tesis

Dra. Leticia M. Torres Guerra
Co-Directora de Tesis

c.c.p: Departamento de Eco-materiales y Energía

Cd. Universitaria Apto. Postal No. 17
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. CP 66450
Tels. 8352-4969 Fax: 8376-0477



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

OFICIO EM-51/2009

Dr. Pedro L. Valdez Tamez
Subdirector Estudios de Posgrado e Investigación
Facultad de Ingeniería Civil, UANL

Estimado Dr. Valdez Tamez:

Por medio de la presente, nos permitimos comunicarle que se ha concluido la tesis: **“Desarrollo de materiales funcionales del tipo $A:NaTaO_3$ ($A = La, Sm$) y su aplicación en la generación de hidrógeno y descontaminación de agua residual”**, la cual ha sido realizada por el estudiante de la Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental, L.Q.I. Francisco Javier Alejandro Sandoval y dirigida por un servidor y co-dirigida por la Dra. Leticia M. Torres Guerra. Por tal motivo, solicitamos de la manera más atenta la **EVALUACIÓN** de la misma a través del comité correspondiente.

Finalmente, de acuerdo con el protocolo oficial de nuestra institución, para la aprobación de Tesis de Maestría, se anexa a la presente dos ejemplares impresos para que sean turnados a los evaluadores que el comité designe.

Agradeciendo de antemano las atenciones prestadas, quedo a sus órdenes apreciables para cualquier aclaración y en espera de su respuesta, nos despedimos enviándole un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE
“ALERE FLAMMAM VERITATIS”
Cd. Universitaria, a 29 de Mayo de 2009.

Dr. Arquímedes Cruz López
Director de Tesis

Dra. Leticia M. Torres Guerra
Co-Directora de Tesis

RECIBI
R. M. TORRES
29/05/09

c.c.p: Departamento de Eco-materiales y Energía



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

Dr. José Ricardo Gómez Romero
Profesor Distinguido

Departamento de Química
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Junio 18 del 2009

Dr. Pedro L. Valdez Taméz
Subdirector de Estudios Posgrado e Investigación
Facultad de Ingeniería Civil Universidad Autónoma de Nuevo León

Apreciado Dr. Valdez;

En referencia a la tesis "Desarrollo de materiales funcionales del tipo $A:NaTaO_3$ ($A=La,Sm$) y su aplicación en la generación de hidrogeno y descontaminación ambiental" que presenta el alumno Francisco Javier Alejandro Sandoval para obtener el grado de Maestro en Ciencias con especialidad en Ingeniería ambiental, me permito comunicarle lo siguiente:

La tesis está bien estructurada y ha seguido un orden adecuado en la presentación. Cuenta con una introducción en la que se plantea el problema a resolver. Además cuenta con una parte experimental detallada, una adecuada descripción de las técnicas aplicadas para la caracterización de los materiales, y una gran cantidad de resultados tanto para la fotodegradación de moléculas orgánicas como para la producción de hidrógeno por descomposición fotocatalítica del agua.

La discusión de los resultados y las conclusiones vertidas en el texto son apropiadas y de las cuales sobresalen el análisis de los espectros de difracción de rayos-X, el cálculo de las E_g por medio de la espectroscopia UV-Vis, la información obtenida por FTIR y el análisis de las imágenes de microscopía de barrido.

Los resultados referentes a la fotodegradación del 2,4 diclorofenoxiacético muestran que los tantalatos sintetizados por el alumno Alejandro son activos para esta reacción, encontrándose más activos los tantalatos sintetizados vía sol-gel.

En la reacción de producción de hidrogeno vía fotocatalítica queda demostrado en la tesis que mediante la combinación de óxidos mixtos (NiO , RuO_2) y tantalatos la producción de hidrogeno se puede aumentar hasta en 25 veces en comparación con el tantalato puro.

Ambos estudios la fotodegradación y la producción de hidrogeno se encuentran en las líneas de investigación para la remediación del medio ambiente y para el uso de fuentes de energía limpia no contaminante como lo es la fotodescomposición del agua.

En mi opinión encuentro que al tesis reúne requisitos de calidad y originalidad para obtener el grado de Maestro en Ciencias.

Atentamente

Dr. José Ricardo Gómez Romero.

LA DIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
18 JUN 2009
RECIBIDO

Unidad Iztapalapa

San Rafael Atlixco #186, Col. Vicentina, México D.F., 09340, Apdo. Postal 55-534.

Tels.: (52-55)-58-04 4668, (52-55)-58-04-4669, Fax: (52-55)-58-04-4666, E-mail: gomr@xanum.uam.mx



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL
OFICIO EM-59/2009

Dr. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación
Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León

Presente.-

Estimado Dr. Valdez:

En atención a su oficio, en el que me informa que he sido designada como evaluador de la tesis **“DESARROLLO DE MATERIALES DEL TIPO $A:NaTaO_3$ ($A=La, Sm$) Y SU APLICACIÓN DEN LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO Y DESCONTAMINACIÓN DE AGUA RESIDUAL”** que presenta el **L.Q.I. FRANCISCO JAVIER ALEJANDRE SANDOVAL**, como requisito parcial para obtener el grado de **Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental**. Tengo a bien a informarle que he leído y evaluado la calidad de la tesis mencionada, y le he externado personalmente al LQI Alejandro Sandoval mis comentarios, sugerencias y correcciones de dicho documento, quien ha atendido todas y a cada una de ellas al pie de la letra. Por lo que, habiendo revisado nuevamente la tesis, le comunico que esta **cuenta con mi aprobación** para que el estudiante Alejandro Sandoval pueda seguir con los trámites necesarios para la defensa de la misma.

Sin otro particular por el momento, quedo a sus órdenes para cualquier aclaración que considere pertinente.

ATENTAMENTE
“ALERE FLAMMAM VERITATIS”
Cd. Universitaria, a 24 de Junio de 2009

Dra. Leticia M. Torres Guerra
Jefe del Departamento de Ecomateriales y Energía



Nynam Guel.



UANL



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Oficio SDEPI 288-09

ING. LÁZARO VARGAS GUERRA

Director del Departamento de Escolar y de
Archivo de la UANL

PRESENTE.-

Estimado Ing. Vargas:

Por este conducto me permito comunicarle que el **Ing. Francisco Javier Alejandro Sandoval**, pasante de la **Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental**, ha solicitado su examen de grado, para lo cual a cubierto la totalidad de los requisitos académicos y administrativos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales y el Reglamento General de Estudios de Posgrado de nuestra Institución. De la manera más atenta, le solicito su colaboración para que se de el trámite correspondiente en el Departamento a su digno cargo.

Sin más por el momento, quedo a sus apreciables órdenes para cualquier duda o aclaración.

ATENTAMENTE,
"ALERE FLAMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria a 01 de julio del 2009.



SUB DIRECCION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACION

DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ.
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación

C.c.p. Archivo.
Rtp.

**DESARROLLO DE MATERIALES FUNCIONALES DEL TIPO A:NaTaO₃
(A = La, Sm) Y SU APLICACIÓN EN LA GENERACIÓN DE
HIDRÓGENO Y DESCONTAMINACIÓN DE AGUA RESIDUAL**

Aprobación de la Tesis:



DR. ARQUÍMEDES CRUZ LÓPEZ
Director de Tesis

Leticia m. Torres

DRA. LETICIA M. TORRES GUERRA
Co-Directora de tesis



DR. JOSÉ RICARDO GÓMEZ ROMERO
Evaluador



DR. PEDRO LEOBALDO VALDEZ TAMEZ
Subdirector de Estudios de Postgrado, FIC, UANL

AGRADECIMIENTOS

Durante los últimos tres años de mi existir (en) sido muchas las experiencias acumuladas y tantos momentos mágicos, que sin duda y sin temor volvería a repetirlos uno por uno. Cada gente que he conocido y aprendido a estimar me ha dejado saber que cuento con su apoyo incondicional. En este momento de calma me encuentro maravillado todo, y me di cuenta que cada gota de sudor y cada esfuerzo brindado valieron la pena al ver hoy cristalizado una meta que en mi corta vida, cada página de este documento representa los juegos y momentos maravillosos que disfruté, aunque sin contar con experiencia, al comenzar este camino.

A mi familia:

Javier Alejandro y María de la Luz Sandoval

Es difícil poder expresar tanta gratitud a todas las personas que directa o indirectamente me ayudaron en este trabajo, ya que cuento con pocas líneas y mi deseo es eslovellos hasta el fin. Esperando no olvidar a nadie quiero expresar mi agradecimiento al:

➤ A Dios, por darme salud y la fuerza necesaria para hacer las cosas, por dejarme tomar mis decisiones y no abandonarme nunca, pero por sobre todo dejarme existir en esta época y tiempo.

➤ A mis padres, Javier Alejandro y María de la Luz Sandoval por brindarme un hogar cálido, porque nunca me faltó nada, más me enseñaron que la perseverancia y el esfuerzo son el camino para lograr objetivos, que disfrutar la familia y los amigos hacen que la vida sea mejor.

AGRADECIMIENTOS

Durante los últimos tres años de mi existir han sido muchas las experiencias acumuladas y tantos momentos mágicos, que sin duda y sin temor volvería a repetirlos uno por uno. Cada gente que he conocido y aprendido a estimar me ha dejado saber que cuento con su apoyo incondicional. En este momento de calma me encuentro revalorando todo, y me di cuenta que cada gota de sudor y cada esfuerzo brindado valieron la pena al ver hoy cristalizado una meta mas en mi corta vida, cada página de este documento representa las ganas y el esmero puesto en su desarrollo, aunque sin contar con experiencia, el deseo de hacerlo estuvo por delante.

Es difícil poder expresar tanta gratitud a todas las personas que directa o indirectamente apoyaron para la realización del presente trabajo, ya que cuento con pocas líneas y mi deseo no es llevarlos hasta el hastío. Esperando no olvidar a nadie quiero externar mi agradecimiento a:

- A Dios, por darme salud y la fuerza necesaria para hacer las cosas, por dejarme tomar mis decisiones y no abandonarme nunca, pero por sobre todo dejarme existir en esta época y tiempo.
- A mis padres, Javier Alejandro y María de la Luz Sandoval por brindarme un hogar cálido, porque nunca me faltó nada, ellos me enseñaron que la perseverancia y el esfuerzo son el camino para lograr objetivos, por ayudar a formarme y lograr convertirme en quien soy ahora.

- A mi hermano, Daniel Alejandro que a pesar de todo es mi mejor amigo, que con su carácter fuerte y decidido siempre es un ejemplo a seguir.
- También un agradecimiento muy especial al Dr. Abel Martínez por su apoyo y confianza.
- A esta institución y a sus dirigentes, Ing. Oscar Moreira y al M.I. Luis Manuel Aranda, quienes han demostrado ser hombres de bien y han apostado por apoyar la investigación, ellos me dieron un pequeño espacio en sus instalaciones y el soporte económico brindado durante mi estancia.
- También un enorme agradecimiento al personal del IIC, en especial a los señores de mantenimiento que siempre estuvieron ahí para cualquier necesidad.
- A la Dra. Leticia Torres, por darme la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo y por darme la oportunidad de desarrollar un proyecto tan novedoso e interesante, que a pesar de los tropiezos se logro sacar adelante, ella fomentó en mi un carácter y habilidades que no sabía que tenía, también me enseñó no solo a mí, que siempre se puede dar un mucho más si las cosas te apasionan. Quiero resaltar sus valiosas sugerencias y acertados aportes durante el desarrollo de este trabajo.
- A mi primera generación, A mis compañeros Sergio Ramos, Miguel Palla, Lito Bautista, Marco del Ángel, los chicos Moisés y Yvettas, por su paciencia y que en su tiempo todo hubiera sido más fácil.
- Al Dr. Arquímedes Cruz por ser mi director de tesis, por levantar la mano en el momento adecuado, por no abandonarme en toda esta aventura. Por su generosidad, paciencia y tiempo, por dejarme abusar de su capacidad y experiencia científica para la concreción de este trabajo, y sobre todo ofrecer la confianza para saber que puedo contar con él.

- Al Dr. Odilon Vázquez, por compartir sus conocimientos e ideas, y por su predisposición permanente e incondicional en aclarar mis dudas y por sus substanciales sugerencias durante la redacción de la Tesis.
- También un agradecimiento muy especial al Dr. Azael Martínez por su gran apoyo en los comienzos del proyecto hace casi tres años y también al Dr. Enrique López quien nos apoyo con su paciencia y tiempo en la realización de los análisis de TEM.
- También un enorme agradecimiento al personal que labora en el IIC, en especial a los chavos de mantenimiento que siempre estuvieron dispuestos a ayudarme.
- A mi amiga María Elena Meza, por ser una excelente persona y amiga, ya que sin ella todas estas experiencias y recuerdos jamás hubieran ocurrido.
- A la primera generación, A mis compañeros Sergio Ramos, Miguel Ruiz, Lilia Bautista, Karina del Ángel, por tantos momentos y vivencias, por su paciencia y que sin su apoyo todo hubiera sido más difícil.
- También al resto del cuerpo académico del departamento. A los doctores Antonio Zaldívar y Vicente Rodríguez por ser unos excelentes compañeros de cubículo. Al Dr. Francisco Vázquez porque en esta última parte sus aportes han sido muy importantes. Al Dr. Isaías Juárez por cada acertado comentario y observaciones hechas en cada seminario.

➤ Al resto de los compañeros del departamento, Astrid, Magda, Cecy, Adrian, Anthon, Pepe, Santiago. En especial a Adrian por el apoyo en los últimos meses.

➤ Algunos amigos muy cercanos y que son parte importante de mi vida, entre ellos Silverio, Mario, Lulu, Yaz, Mari Nohemí, Janeth, Elisa.

➤ También al personal de posgrado, desde las secretarías Miriam y Jesica hasta el subdirector el Dr. Pedro Valdez, sin olvidar al Sr. Ramiro, también un enorme reconocimiento a toda la planta de profesores de la maestría que tras cada semestre que pasó despertaron al Ingeniero que dormía en mí.

➤ A ti....Xio mi princesa que con tus palabras y acciones me demostraste que nunca estuve solo. Tus palabras de ánimo siempre fueron lo que yo necesitaba, tus atenciones y apoyo infinito me enseñaron que rendirse no es una opción, que a pesar de las adversidades al final de todo, la vida es maravillosa. Hoy contigo vivo una nueva oportunidad en la vida y cada paso que damos estamos más cerca de cumplir nuestras metas. Gracias por dejarme hacer realidad algunos de tus sueños, ya que al mismo tiempo he cumplido los míos. Tú eres sin duda mi otra mitad, te amo.

RESUMEN

Francisco J. Alejandro Sandoval **Fecha de Graduación: Julio, 2009**

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

**Título del Estudio: DESARROLLO DE MATERIALES
FUNCIONALES DEL TIPO A:NaTaO₃ (A = La,
Sm) Y SU APLICACIÓN EN LA GENERACIÓN
DE HIDRÓGENO Y DESCONTAMINACIÓN DE
AGUA RESIDUAL**

Número de páginas: 127

**Candidato para el grado de Maestría
en Ciencias con especialidad en
Ingeniería Ambiental**

Área de Estudio: Ingeniería Ambiental

Propósito y Método del Estudio: La problemática ambiental en el aire, en el agua y en el suelo es consecuencia de la explotación irracional de recursos naturales para la producción de bienes y servicios. La industria energética constituye un sector económico importante de la sociedad por lo que actualmente se buscan reducir la dependencia de los combustibles fósiles a través de soluciones innovadoras que permitan aprovechar la energía solar y obtener combustibles de manera limpia. En consecuencia, en este proyecto se propone a la tecnología de fotocatalisis como una alternativa a esta problemática, ya que emplea nanomateriales que al estar en contacto con la luz ultravioleta o visible tiene la sensibilidad de acelerar la reacción y obtener hidrógeno a partir de agua o la degradación de los contaminantes presentes en agua.

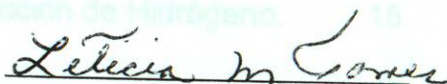
Para lograr tal propósito en este trabajo se estudiaron tres métodos de síntesis de síntesis (reacción de estado sólido, método de sol-gel y el método coloidal) del NaTaO₃ y del A:NaTaO₃ (donde A=La y Sm). Posteriormente se evaluaron sus propiedades fisicoquímicas, superficiales, estructurales y eléctricas con la finalidad de correlacionarlas con sus propiedades fotocatalíticas en la conversión de agua, así como la degradación del herbicida 2,4 Diclorofenoxiacético. Con la finalidad de potenciar la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de NaTaO₃ se preparó un composito al depositar nanopartículas de TiO₂ sobre la superficie del NaTaO₃ sintetizado por el método coloidal.

Contribuciones y Conclusiones: Se logró obtener la serie de compuestos del NaTaO_3 y A:NaTaO_3 (Donde $\text{A} = \text{La, Sm}$) con estructura perovskita mediante los métodos de síntesis de sol-gel (600°C) y estado sólido (850°C). Con el primer método resultaron partículas con tamaño de hasta 50nm mientras que por la segunda ruta las partículas fueron heterogéneas y tamaños mayores a 1 micra. Por el método de síntesis coloidal se logró obtener partículas esféricas de un tamaño de entre 150 y 500 nm, sin embargo la fase obtenida corresponde al $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ (670°C). Los resultados de espectroscopía UV/Visible indican que en todos los casos se obtuvieron energías de banda prohibida de 4.0 eV. Por microscopía electrónica de transmisión, se confirmó la formación de un material nanocomposito al depositar partículas de TiO_2 sobre su superficie del NaTaO_3 , con la finalidad de reducir la energía de banda prohibida hasta 3.5 eV.

Los resultados de eficiencia fotocatalítica realizados a las tres series de materiales en la degradación del 2,4 D, indican que los materiales sintetizados por sol gel fueron los más fotoactivos. En particular usando el La:NaTaO_3 sintetizado por sol gel seguido del mismo material pero obtenido por la ruta coloidal. Los semiconductores más prometedores fueron evaluados en la reacción de conversión de agua, observando nuevamente que el material La:NaTaO_3 es el más activo, el cual presentó una producción de alrededor de 500 μmoles de H_2 en 3 horas. En la última parte de este trabajo se impregnó este material con partículas metálicas de NiO y RuO_2 , logrando incrementar la producción de hidrógeno a cerca de 1000 μmoles y 12000 μmoles , respectivamente.



Dr. Arquímedes Cruz López
Director de Tesis



Dra. Leticia M. Torres Guerra
Co-Directora de Tesis

Parte	TABLA DE CONTENIDO	Página
Parte		Página
2 EXPERIMENTAL		35
1. INTRODUCCIÓN.....		2
2.1 Generalidades.....		36
1.1 Generalidades.....		2
1.2 Energías renovables.....		6
1.3 Hidrógeno.....		9
1.3.1 Propiedades del Hidrógeno.....		9
1.3.2 Métodos convencionales para la producción de Hidrógeno.....		10
1.3.2.1 Producción de Hidrógeno por Reformación de Metano.....		11
1.3.2.2 Electrolisis.....		12
1.3.2.3 Foelectrocatalisis y Fotocatalisis heterogénea		13
1.4 Fotocatalisis heterogénea para la producción de Hidrógeno.		15
1.4.1 Principio de la fotocatalisis.....		16
1.4.2 Materiales semiconductores empleados como fotocatalizadores.....		19
1.4.3 Nanocompositos.....		28
1.5 Hipótesis.....		31
2.4 Técnicas de caracterización.....		40
1.6 Objetivos.....		32
1.6.1 Objetivo general.....		32
1.6.2 Objetivo particulares.....		32

Parte	Página
2.4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	47
2. EXPERIMENTAL.....	35
2.4.5 Espectroscopía de Ultravioleta/Visible (UV-Vis).....	50
2.1 Generalidades.....	36
2.4.7 Espectroscopía de Infrarrojo (EITF).....	53
2.2 Síntesis de los materiales cerámicos.....	37
2.5 Pruebas fotocatalíticas.....	55
2.2.1 Preparación del NaTaO_3 por Reacción en Estado Sólido.....	37
2.2.2 Preparación del NaTaO_3 por Reacción sol gel.....	39
2.2.3 Preparación del NaTaO_3 por Reacción coloidal.....	40
2.2.4 Preparación del NaTaO_3 dopado con La y/o Sm.....	42
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	63
2.3 Técnicas de impregnación para el NaTaO_3 y A:NaTaO_3 (donde $\text{A}=\text{La}$, Sm).....	44
2.3.1 Impregnación de NiO	44
2.3.2 Impregnación de RuO_2	44
2.3.2 Impregnación de TiO_2	45
2.4 Técnicas de caracterización.....	46
2.4.1 Preparación del NaTaO_3 por Reacción sol gel.....	46
2.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis Elemental (MEB-MDE).....	47

Parte	Página
2.4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	47
2.4.4 Fisisorción de Nitrógeno.....	48
2.4.5 Espectroscopia de Ultravioleta/Visible (UV-Vis).....	50
2.4.6 Análisis Térmico Simultáneo (ATS).....	52
2.4.7 Espectroscopía de Infrarrojo (EITF).....	53
2.5 Pruebas fotocatalíticas.....	55
2.5.1 Degradaciones de Compuestos Orgánicos.....	55
2.5.2 Reactor fotocatalítico para la generación de hidrógeno y oxígeno a partir de agua.....	58
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	63
3.1 Generalidades.....	63
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	113
3.2 Caracterización de los materiales NaTaO_3 y A:NaTaO_3 (donde $\text{A} = \text{La}, \text{Sm}$).....	65
3.2.1 Difracción de Rayos X (XRD) del NaTaO_3 , La:NaTaO_3 y Sm:NaTaO_3	65
3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del NaTaO_3 , La:NaTaO_3 y Sm:NaTaO_3	71
3.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	74
3.2.4 Propiedades texturales.....	78

3.2.5 Espectroscopía de Ultravioleta Visible (UV-Vis).....	81
3.2.6 Análisis Térmicos Simultáneos (DTA-TGA).....	83
3.2.7 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR).....	86
3.3 Caracterización del NaTaO ₃ impregnado con TiO ₂	88
3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	88
3.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	91
3.3.3 Espectroscopía de Ultravioleta Visible.....	92
3.4 Pruebas fotocatalíticas.....	94
3.4.1 Degradación del 2,4 diclorofenoxiacético (2,4 D).....	94
3.4.2 Cinéticas de degradación del 2,4 diclorofenoxiacético.....	97
3.4.3 Conversión del Agua.....	101
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	113
4.1 Conclusiones.....	113
4.2 Recomendaciones.....	116
BIBLIOGRAFÍA.....	119

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1.1 Propiedades del Hidrógeno gaseoso.....	10
3.1. Área superficial del NaTaO_3 , La:NaTaO_3 y Sm:NaTaO_3 sintetizados por los métodos de estado sólido, sol gel y coloidal.	80
3.2 Energía de banda prohibida (eV) de los diferentes semiconductores NaTaO_3 y A:NaTaO_3 (A=La, Sm) calculadas por el método de Kubelka Munk.....	82
3.3 Parámetros cinéticos de los fotocatalizadores empleados en la degradación del 2,4 D.....	99
3.4 Constantes de velocidad de reacción de los tantalatos de Sodio impregnados con metales.....	111

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1.1 Ilustración de los principales procesos que transcurren en una partícula de un semiconductor tras la excitación electrónica.....	17
1.2 a) Representación de una partícula de un semiconductor irradiado con luz UV y b) Requisitos termodinámicos para la transferencia interfacial en la superficie iluminada de un semiconductor	18
1.3 Nanocomposito del tipo semiconductor-semiconductor	28
2.1 Esquema de síntesis de la reacción en estado sólido.....	38
2.2 Esquema de síntesis por reacción en sol gel.....	40
2.3 Esquema de síntesis por reacción coloidal.....	41
2.4 Estructura química del 2,4 Diclorofenoxiacético (2,4 D).....	55
2.5 Sistema de reacción para las pruebas de degradación de los compuestos orgánicos.....	56
2.6 Sistema de reacción para la generación de hidrógeno en un reactor de vidrio pyrex.....	59

Figura	Página
3.1 Patrón de difracción de rayos X a 850°C por estado sólido para las muestras de a) NaTaO ₃ , b) La:NaTaO ₃ y c) Sm:NaTaO ₃	66
3.2 Patrón de difracción de rayos X a 600°C por sol gel para las muestras de a) NaTaO ₃ , b) La:NaTaO ₃ y c) Sm:NaTaO ₃	68
3.3 Patrón de difracción de rayos X para NaTaO ₃ por el método coloidal a diferentes temperaturas de calcinación.....	69
3.4 Micrografías de SEM de tantalatos de sodio sintetizadas por reacción en estado sólido (850°C). a) NaTaO ₃ , b) La:NaTaO ₃ y c) Sm:NaTaO ₃	72
3.5 Micrografías de SEM de los tantalatos de sodio sintetizados el método de sol-gel (600°C) a) NaTaO ₃ , b) La:NaTaO ₃ y c) Sm:NaTaO ₃	73
3.6 Micrografías de SEM de tantalatos de sodio sintetizadas por el método coloidal (600°C). a) NaTaO ₃ , b) La:NaTaO ₃ y c) Sm:NaTaO ₃	75
3.7 Micrografías de SEM a 600°C para las muestra NaTaO ₃ de dos diferentes tamaños a) 500nm y b) 150-200nm.....	76

Figura	Página
3.8 Micrografías de TEM a 600°C para las muestra NaTaO ₃ a) Método de sol-gel, b) Método Coloidal, 500 nm y c) Método Coloidal 150nm.....	77
3.9 Cálculo de las energías de banda prohibida del NaTaO ₃ por el método de Kubelka Munk. a) estado sólido (850°), b) sol gel (600°) y c) coloidal (600°).....	82
3.10 Análisis térmicos bajo atmósfera de nitrógeno de la muestra fresca del NaTaO ₃ sintetizada por el método sol gel.....	84
3.11 Análisis térmicos bajo atmósfera de nitrógeno de la muestra fresca del NaTaO ₃ sintetizada por el método de coloidal.....	85
3.12 Espectros de Infrarrojo para las muestras NaTaO ₃ sintetizado por Sol Gel y por Coloidal.....	86
3.13 Espectros de rayos X para la muestra 5% TiO ₂ -NaTaO ₃ obtenidos por la ruta coloidal.....	89
3.14 Mapeos de la muestra del NaTaO ₃ por estado sólido impregnado con 5% de TiO ₂	90
3.15 a) Microfotografía de TiO ₂ sintetizado por ruta coloidal, b) Microfotografía de NaTaO ₃ sintetizada por estado solido c) Micrografía de la muestra 5%TiO ₂ :NaTaO ₃	91

Figura	Página
3.16 Valores de energía de banda prohibida calculados por el método de Kubelka Munk para las diferentes muestras: a) TiO_2 degusa, b) 1% $\text{TiO}_2/\text{NaTaO}_3$, c) 5% $\text{TiO}_2/\text{NaTaO}_3$ y d) NaTaO_3	92
3.17 Curvas de degradación del 2,4 D para la muestra del NaTaO_3 por los métodos de estado sólido, sol gel y coloidal.....	94
3.18 Curvas de degradación del 2,4 D para la muestra del NaTaO_3 dopado con La por los métodos de estado sólido, sol gel y coloidal.....	95
3.19 Curvas de degradación del 2,4 D para la muestra del NaTaO_3 dopado con Sm por los métodos de estado sólido, sol gel y coloidal.....	96
3.20 Curvas de degradación del 2,4 D para la muestra del NaTaO_3 impregnado con 5% de TiO_2 sintetizada por reacción coloidal.....	97
3.21 Cinéticas de degradación del 2,4 D para la muestra del NaTaO_3 sin dopar por los métodos de estado sólido, sol gel y coloidal.....	98
3.22 Cinéticas de degradación del 2,4 D para la muestra del NaTaO_3 impregnada con un 5% de TiO_2 sintetizada por el método coloidal.....	98

Figura	Página
3.23 Actividad fotocatalítica del tantalato de sodio por sol gel a 600°C donde a) 1-3h, b) 3-6h y c) 6-9h.....	102
3.24 Actividad fotocatalítica del tantalato de sodio dopado con Samario por sol gel a 600°C donde a) 1-3h, b) 3-6h y c) 6-9h.....	103
3.25 Actividad fotocatalítica del tantalato de sodio dopado con Lantano por sol gel a 600°C donde a) 1-3h, b) 3-6h y c) 6-9h.	104
3.26 Actividad fotocatalítica del tantalato de sodio dopado con Lantano por estado sólido a 850°C donde a) 1-3h, b) 3-6h y c) 6-9h.....	106
3.27 Actividad fotocatalítica del tantalato de sodio dopado con Lantano por sol gel a 600°C impregnado con a) 0.2% de NiO y b) 1% de NiO.....	108
3.28 Actividad fotocatalítica del tantalato de sodio dopado con Lantano por sol gel a 600°C impregnado con a) 0.2% de RuO ₂ y b) 1% de RuO ₂	108
3.29 Comparación de los valores de constante de velocidad.....	110
4.1 Actividad fotocatalítica de NaTaO ₃ y La:NaTaO ₃ impregnados con diferentes cargas de metales.....	115

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

Las diversas actividades demandantes de energía de los países industrializados han ocasionado un desequilibrio entre suministro y demanda de combustibles fósiles, ya que estos recursos no cuentan con la producción suficiente. Esto constituye un grave problema de abastecimiento de energía al cual ha evidenciado por primera vez en la década de los 70's cuando la Organización de los Países Exportadores de Petróleo (OPEP) detuvo temporalmente la producción de petróleo en los Estados Unidos y los países latinoamericanos para presionar económicamente a nivel mundial [1]. En consecuencia, la demanda de energía en los países industrializados creció considerablemente, así como el precio del petróleo que se produjo un aumento de los precios de los combustibles fósiles.

Capítulo 1

Introducción

En el caso de México en estos momentos, se han estimaciones para el 2010 indican que la demanda de energía (1.1 millones de barriles por día) podrá ser cubierta por la producción (0.6 millones de barriles por día), así como el intervalo entre demandas de consumo a reservas. Sin embargo países industrializados como Estados Unidos presentan un escenario diferente y alarmante. Se estima que para el mismo año, la demanda petrolera crezca 22 millones de barriles por día, más cuando la producción sólo alcanzará en este 7.1 millones de barriles por día [2]. Para igual situación la demanda Estados Unidos tendrá que ser cubierta al 30% del consumo de energía por el resto del mundo. Debido a la dependencia de un solo recurso energético, México no puede estar sujeto a los altos precios que se han observado y debe buscar alternativas para reducir el consumo de energía y mejorar la eficiencia energética, así como desarrollar

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

Las diversas actividades demandantes de energía de los países industrializados han ocasionado un desequilibrio entre suministro y demanda de combustibles fósiles, ya que estos usuarios no cuentan con la producción suficiente. Esto constituye un grave problema de abastecimiento de energía, el cual fue evidenciado por primera vez en la década de los 70's, cuando la Organización de los Países Exportadores de Petróleo Árabes (OAPEC) detuvo la producción de crudo y estableció un embargo principalmente hacia Estados Unidos y los países bajos, ocasionado graves estragos económicos a nivel mundial [1]. A pesar de lo anterior, la demanda de petróleo en los países industrializados y en desarrollo sigue incrementándose aún cuando está probado que la producción mundial de este energético está en descenso.

En el caso de México es todavía favorable, ya que estimaciones para el 2010 indican que la demanda de petróleo (1.9 millones de barriles por día) podrá ser cubierta por la oferta estimada (4.6 millones de barriles por día), aún cuando el intervalo entre demanda-oferta comienza a cerrarse. Sin embargo países industrializados como Estados Unidos enfrentan una situación diferente y alarmante. Se estima que para el mismo año, la demanda petrolera crecerá 23 millones de barriles por día, aún cuando su producción está calculada en sólo 7.4 millones de barriles por día [2,3]. Para lograr satisfacer la demanda, Estados Unidos tendrá que importar el equivalente al 32% del consumo de energía (base BTU) para el año 2025. Estados Unidos es un ejemplo de una economía muy desarrollada, la cual no puede ser soportada por sus propias reservas energéticas, y depende en gran medida de la importación de recursos.

También se hace evidente que la demanda de energéticos en países industrializados y/o economías en ascenso (China, India, América latina) han superado su oferta misma y a nivel mundial se pronostica que el consumo podría triplicarse para el año 2060. La oferta de petróleo de ninguna manera podrá ser suficiente, por lo que escenarios más optimistas prevén situaciones de escasez aguda alrededor del año 2030 [4, 5, 6].

Por lo anteriormente descrito, es necesaria la búsqueda de un combustible de uso masivo para este nuevo milenio, el cual además de tener una manipulación segura debe ser capaz de cubrir la demanda energética y no generar contaminantes. En este sentido el hidrógeno es uno de los más viables para sustituir a los combustibles convencionales. Por otro lado, cabe mencionar que la radiación solar nos proporciona un suministro energético abundante, constante y suficiente para mantener la población mundial dentro de los niveles constantes. La tarea de hoy de los investigadores e ingenieros es investigar la manera en cómo se puede aprovechar este recurso. La combinación de energías renovables e hidrógeno, las primeras como fuente y el segundo como vector de transporte, está recibiendo mucha atención; sin embargo, son pocas las tecnologías desarrolladas que prometan obtener hidrógeno limpio a un bajo costo. Debido a esto, es necesario recurrir a tecnologías emergentes que empleen procesos de bajo consumo de energía y que permitan disminuir considerablemente los costos de operación. Dentro de estos procesos emergentes se encuentra la fotocatalisis heterogénea, la cual es una tecnología de oxidación avanzada (TOA) que ha sido desarrollada en las últimas décadas. Las TOA's han sido ampliamente probadas a nivel microreactor para la obtención de hidrógeno a partir de agua o la degradación de compuestos orgánicos, ya que solo implica la interacción de un material semiconductor con luz UV o visible.

Por lo anterior, surgió el interés en este tipo de investigaciones y en este trabajo de tesis se propone la síntesis de nuevos materiales semiconductores

por diferentes rutas que permitan la manipulación de sus propiedades eléctricas, estructurales y morfológicas buscando que estos materiales sean capaces de activarse bajo la acción de luz ultravioleta o visible y actúen como agentes fotocatalizadores y generen hidrógeno gas y/o coadyuven a la completa purificación de agua contaminada con compuestos orgánicos recalcitrantes.

En el primer capítulo de esta tesis, se analiza la dependencia de las actividades industriales de los combustibles fósiles, la importancia del desarrollo de fuentes alternas de energías y su potencial económico. También se hace hincapié sobre las bondades que nos brinda la fotocatalisis heterogénea y la necesidad de diseñar mejores semiconductores que permitan alcanzar eficiencias competitivas en la generación de hidrógeno o en la descontaminación de aguas.

En la primera parte del segundo capítulo se describe la metodología experimental para la síntesis de los materiales NaTaO_3 y NaTaO_3 dopados con La y Sm por las rutas de estado sólido, sol-gel y el método coloidal. En la siguiente sección se detallan las diferentes técnicas de caracterización empleadas en la identificación de los materiales. En la tercera sección de este capítulo se describen los dos sistemas de microreacción diseñados para la evaluación fotocatalítica de los sólidos semiconductores en la fotodegradación de compuestos orgánicos (2,4-diclorofenoxiacético) y/o en la conversión de agua.

En el tercer capítulo se presentan los resultados de la caracterización microestructural de los sólidos sintetizados por las diferentes rutas, y se analizaron cada una de estas propiedades de manera simultánea con los resultados de la actividad fotocatalítica (conversión de agua y degradación de compuestos orgánicos) con la finalidad de encontrar correlaciones que nos

ayude a entender los fenómenos entre las propiedades y la eficiencia fotocatalítica.

1.2 Energías Renovables

En el cuarto capítulo se presentan las conclusiones del trabajo realizado y las recomendaciones pertinentes. es consecuencia de la gran dependencia energética de las sociedades actuales hacia los combustibles fósiles para obtener bienes o servicios. Hoy en día gobiernos y sociedad buscan soluciones para frenar y reducir hasta en un 50% las emisiones de los gases de efecto invernadero en las próximas décadas, debido a que estos gases son la principal causa del calentamiento de la atmósfera ya que absorben la radiación solar y evita que se disperse hacia el espacio. Los efectos de este fenómeno se ven reflejados en las variaciones climáticas además de fenómenos colaterales como el deshielo de las zonas polares, etc [7].

Como resultado del problema antes mencionado, hoy en día se desarrollan tecnologías que permiten aprovechar la energía del sol o del subsuelo, el aire o la fuerza del agua. Sin embargo, solamente algunos de estos procesos son económicamente viables bajo determinadas circunstancias pero resultan atractivos tanto para países desarrollados como para países en vías de desarrollo.

Con el empleo eficiente de la radiación solar incidente sobre la superficie de la tierra (1000 W m^{-2}), es posible obtener más energía de la que requerimos; sin embargo, hoy en día se tienen limitaciones tecnológicas en las celdas voltaicas o solares y no es posible captar más del 60% [8]. La energía eólica es una de las alternativas más desarrolladas, ya que su construcción toma menos tiempo. A nivel mundial se tiene una capacidad instalada de 75 GW y corresponde al 25% del total de la energía generada [8]. En México se ha cuantificado un potencial superior a 40,000 MW en las regiones del estado de Tabasco, las penínsulas de Yucatán y Baja California.

1.2 Energías Renovables

El aumento de la concentración de gases de efecto invernadero (CO_2 , CH_4 , SO_x y NO_x) en la atmósfera es consecuencia de la gran dependencia energética de las sociedades actuales hacia los combustibles fósiles para obtener bienes o servicios. Hoy en día gobiernos y sociedad buscan soluciones para frenar y reducir hasta en un 50% las emisiones de los gases de efecto invernadero en las próximas décadas, debido a que estos gases son la principal causa del calentamiento de la atmósfera ya que absorben la radiación solar y evita que se disperse hacia el espacio. Los efectos de este fenómeno se ven reflejados en las variaciones climáticas además de fenómenos colaterales como el deshielo de las zonas polares, etc [7].

Como resultado del problema antes mencionado, hoy en día se desarrollan tecnologías que permiten aprovechar la energía del sol o del subsuelo, el aire o la fuerza del agua. Sin embargo, solamente algunos de estos procesos son económicamente viables bajo determinadas circunstancias pero resultan atractivos tanto para países desarrollados como para países en vías de desarrollo.

Con el empleo eficiente de la radiación solar incidente sobre la superficie de la tierra ($1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), es posible obtener más energía de la que requerimos; sin embargo, hoy en día se tienen limitaciones tecnológicas en las celdas voltaicas o solares y no es posible captar más del 60% [6]. La energía eólica es una de las alternativas más desarrolladas, ya que su construcción toma menos tiempo. A nivel mundial se tiene una capacidad instada de 75 GW y corresponde al 25% del total de la energía generada [8]. En México se ha cuantificado un potencial superior a 40,000 MW en las regiones del Istmo de Tehuantepec, las penínsulas de Yucatán y Baja California.

La producción de energía a través de las centrales hidroeléctricas, representa otra opción que no emite gases de efecto invernadero ni otros contaminantes a la atmósfera. Pero los costos elevados en su construcción y el fuerte impacto ambiental la hacen menos competitiva.

La energía geotérmica siempre ha existido pero es en el último siglo cuando comenzó a explotarse comercialmente y su existencia se ha hecho notoria para contribuir a solucionar los requerimientos de energía con el incremento en el precio de los combustibles fósiles. A diferencia de otras fuentes alternas de energía, ésta no se considera como una esperanza para el futuro, pero es un recurso explotable y limpio. A nivel mundial, México ocupa el cuarto lugar en capacidad instalada con 1178 GWh/año [9].

La energía almacenada en los océanos es otra alternativa ya que el procedimiento de extracción es muy similar al utilizado en los cauces de ríos. La existencia de pocos emplazamientos se refleja en un bajo interés de explotación.

Como se ha mencionado anteriormente es posible utilizar la radiación solar. Para contar con un modelo energético completo y sustentable es necesaria la utilización de recursos renovables que provean tanto combustibles como electricidad. La biomasa (o materia orgánica) puede satisfacer estos requerimientos al ser utilizada en combustión directa o mediante su conversión en combustibles gaseosos (metano e hidrógeno) o líquidos (bioetanol o diesel). Los recursos utilizados como biomasa son derivados de madera, residuos agrícolas-forestales, residuos municipales o caña de azúcar. Los primeros dos tipos de biomasa tienen bajo contenido de humedad, y pueden ser quemados directamente para producir electricidad. Mientras que para convertir la biomasa en combustibles líquidos, el único proceso empleado en la actualidad es la fermentación de azúcar hacia etanol en Brasil o el empleo de maíz en Estados Unidos. Sin embargo, en este último el biocombustible se combina con gasolina

con la finalidad de proporcionar más oxígeno a la reacción y hacerla más eficiente [6].

Los residuos municipales por su parte tienen elevados porcentajes de humedad, por lo que su uso estaría enfocado a la generación de biocombustibles. En los últimos años, la generación total de residuos sólidos municipales se incrementó y para 2004 ascendió a 34.6 millones de toneladas [3]. Hoy en día el proyecto más importante de generación eléctrica a partir de biomasa es Bioenergía de Nuevo León, S.A., en Monterrey, N.L., empleando tecnología de la empresa Sistemas de Energía Internacional S.A. de C.V. (SEISA). Este proyecto es el primero en el país que aprovecha el biogás liberado por un relleno sanitario para generar energía eléctrica, con una capacidad de 7 MW. El proyecto se desarrolló con un apoyo parcial del *Global Enviromental Facility (GEF)*, a través del Banco Mundial. Al 2005, la Comisión Reguladora de Energía autorizó 19 MW para generar 120 GWh/año con biogás, 70 MW para generar 105 GWh/año con bagazo de caña de azúcar.

Como se ha mencionado anteriormente es posible utilizar la radiación solar (Uv-Vis), como medio activador de un fotocatalizador y bajo este principio es posible la generación de hidrógeno a partir de agua empleando Tecnologías de Oxidación Avanzada (TOA's), entre los que se encuentra la fotocatálisis. Para llevar este proceso a una escala mayor esta vía es necesario diseñar materiales semiconductores capaces de absorber fotones de baja energía que provoquen la transferencia de electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción y en este nivel energético favorecer la oxidación del agua y producir hidrógeno. Es en esta dirección hacia donde está proyectado este trabajo de investigación. Los fundamentos y principios se discuten en la sección 1.4.

1.3 Hidrógeno

1.3.1 Propiedades del Hidrógeno (H₂)

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, no obstante sobre la corteza terrestre no es común encontrarlo en forma gaseosa, sino combinado con otros elementos como el agua. La alta reactividad del H₂ hace que se oxide rápidamente formando compuestos más estables.

El H₂ es un gas inodoro, incoloro e insípido a los sentidos de los seres humanos. En la práctica industrial y durante los últimos 40 años, se han empleado sensores electrónicos que actúan mucho más rápido y de mejor manera ante una fuga. Las flamas que llega a producir son de poca intensidad luminosa, casi invisibles al ojo humano, su combustión solo produce calor en bajos niveles y agua, solo la flama está caliente, no su alrededor, por lo que el riesgo de producir fuegos secundarios es menor [10,11].

En la tabla 1.1 se resumen las propiedades más importantes del hidrógeno, se puede observar claramente que este elemento tiene el contenido energético más alto por unidad de masa, siendo casi tres veces mayor que el de la gasolina. Además su único producto de combustión es el agua y en ciertas condiciones óxidos de nitrógeno. Además tiene un poder calorífico inferior (PCI) alto por unidad de masa; sin embargo, su baja densidad hace que la densidad energética por unidad de volumen sea de aproximadamente 3 kWh. Nm⁻³, que es muy bajo en comparación con otras fuentes de energía. Esto hace que el desarrollo de técnicas de almacenamiento del H₂ sea una pieza clave a la hora de poder utilizarlo, sobre todo en el área automotriz. Es importante mencionar que el intervalo de explosividad es muy amplio, pudiendo generar una atmósfera potencialmente explosiva, siendo entonces necesaria una muy baja energía de ignición del orden de 20 μJ (al 21%) para provocar la explosión.

Tabla 1.1
Propiedades del hidrógeno gaseoso

Propiedad	Valor
Temperatura de autoignición (K)	858.0
Mínima energía para la ignición (MJ)	0.02
Límites de inflamabilidad en aire (% Vol.)	4.10 – 75.0
Límites de denotabilidad en el aire (% Vol.)	18.3 – 59
Temperatura de la llama (K)	2318.0
Velocidad de denotación (Km. ⁻¹)	1.5 – 2.2
Calor de combustión inferior (KJ.g ⁻¹)	120.0
Calor de combustión superior (KJ.g ⁻¹)	142.0
Flujo de calor emitido (KJ.cm ⁻² .s ⁻¹)	1.5E-2
Energía de explosión (Kg. TNT.m ⁻³)	2.0
Velocidad de difusión en el aire a NPT (cm.s ⁻¹)	2.0
Composición estequiométrica a NPT (cm ⁻² .s ⁻¹)	29.5
Viscosidad del gas a NPT (g.cm ⁻¹ .s ⁻¹)	8.9E-05
Densidad del gas NPT (Kg.cm ⁻³)	0.08
Peso Molecular (g.gmol ⁻¹)	2.0
Punto de ebullición (K)	20.3

NPT, Condiciones normales de Temperatura y Presión (273°K y 1 atm).

1.3.2 Métodos convencionales para la producción de Hidrógeno

Un modelo energético basado en el hidrógeno puede resolver la creciente preocupación en el abasto de energía, seguridad energética y contaminación atmosférica. El hidrógeno ofrece un gran potencial a largo plazo para sistemas de energía que generan prácticamente cero emisiones de contaminantes aunado a que es un recurso fácilmente disponible. Sin embargo, existen problemas de tipo técnico, económico e institucional que tienen que ser resueltos. Los componentes principales de un sistema de energía basado en

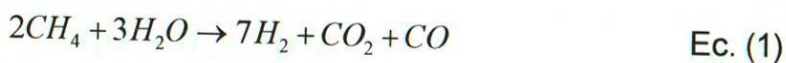
hidrógeno son: fuentes de energía primaria, producción, transporte, almacenamiento, conversión y aplicaciones finales, estos componentes están estrechamente interrelacionados y son interdependientes. El primer punto a resolver es la producción del hidrógeno alterna a los recursos fósiles.

Existen diversos métodos de generación de hidrógeno, fundamentalmente se basan en romper moléculas que contienen hidrógeno atómico, para formar el hidrógeno molecular. Entre las materias primas que se pueden emplear se encuentran el agua (H₂O), combustibles fósiles (sólido, líquido o gaseoso), biomasa o biogás. Sin embargo, cada uno de estos procesos requiere del aporte de energía, ya sea de forma térmica o eléctrica.

A continuación se describen algunos de los métodos de generación de hidrógeno que se emplean en la actualidad.

1.3.2.1 Producción de Hidrógeno por Reformación de Metano

El reformado con vapor es un método para la obtención de Hidrógeno a partir de hidrocarburos. Este proceso consiste en exponer en la primera etapa al gas natural, con alto contenido de metano, con el vapor de agua a alta temperatura (760 – 980°C) y alta presión (25 bar) usando un catalizador. El resultado de esta reacción química es principalmente hidrógeno (H₂) y dióxido de carbono (CO₂) además de monóxido de carbón (CO), Ec. (1). Este proceso es comúnmente conocido como *Water Gas Shift* y tiene una eficiencia de hasta un 90% [12]. En caso de que el gas natural contenga azufre, este último debe ser eliminado mediante el proceso de desulfuración.



La segunda etapa consiste en producir hidrógeno adicional y dióxido de carbono a partir del monóxido de carbono producido durante la primera etapa, Ec. (2). Esto es posible gracias a un gradiente de temperatura de 400 a 200°C.

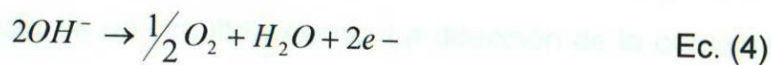
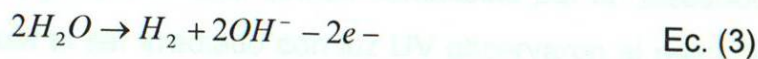


Después de esta etapa se realiza una última purificación, mediante el proceso *Pressure Swing Adsorption* (PSA), el cual permite obtener Hidrógeno puro al 99.99%, cuyo contenido energético es mayor que el del gas natural el cual es la materia prima.

1.3.2.2 Electrólisis

Se puede generar Hidrógeno a partir de la electrólisis del agua [6]. Este proceso consiste en pasar una corriente de energía eléctrica a través del agua, produciendo la disociación de la molécula en hidrógeno y oxígeno.

Los equipos más comúnmente empleados son los electrolizadores alcalinos, que emplean como electrolito una disolución alcalina, típicamente disoluciones de hidróxido de potasio. En las ecuaciones 3, 4 y 5 se describen las reacciones químicas que se llevan a cabo en el cátodo (H_2), en el ánodo (O_2) y en la celda, respectivamente.



El proceso es mucho más caro que el reformado con vapor, pero produce hidrógeno de gran pureza.

Los electrolizadores más usados son los alcalinos y los SPE (Solid Polymer Electrolyte). Estos electrolizadores son de baja temperatura (50 – 80 °C) lo que les permite tener tiempos de arranque relativamente pequeños, así como ser adaptables a los cambios de potencia de la fuente renovable. La energía necesaria para generar Hidrógeno es del orden de 5,4 kWh.Nm⁻³ (53,5 kWh.kg⁻¹), con eficiencias en la conversión del 85%, eficiencias energéticas del orden del 65 % y costo de 7,0 €/kg H₂ de inversión [6].

1.3.2.3 Foelectrocatalisis y Fotocatalisis heterogénea

Como se mencionó en los puntos anteriores el Hidrógeno puede ser obtenido a partir del agua, considerando que esta molécula es una fuente prácticamente “inagotable”; sin embargo, la reacción de disociación de esta molécula (véase Ec. 6) requiere de mucha energía debido a sus características termodinámicas [13], por lo que se están buscando por diversas tecnologías realizar esta reacción de manera eficiente a un costo razonable.



La obtención de Hidrógeno por la vía fotoelectroquímica llamó mucho la atención desde que Fujishima y Honda desarrollaron una celda capaz de descomponer el agua en H₂ y O₂. La celda estaba constituida por un electrodo de Pt, y otro de TiO₂, el cual al ser irradiado con luz UV observaron el paso de un flujo de corriente a través de un circuito externo. La dirección de la corriente reveló que la formación del Oxígeno ocurría en el electrodo de TiO₂, mientras que la formación de Hidrógeno ocurrió en el electrodo de Pt, a esta tecnología se le denomina fotoelectrocatalisis [14-18].

Como en la fabricación de celdas fotoelectroquímicas se presentan algunos problemas inherentes en cuanto a las técnicas de deposición de las partículas semiconductoras, se ha desarrollado una variante de esta técnica (fotoelectrocatalisis), la cual consiste en irradiar partículas semiconductoras, las cuales son capaces de absorber fotones a una energía definida cuando se encuentran en suspensión en un medio acuoso (véase más detalles en la sección 1.4.2). Cada partícula está constituida esencialmente por un fotoánodo y un fotocátodo sin la necesidad de adaptar un circuito externo, por lo cual las reacciones de reducción y oxidación ocurren en la misma partícula. A esta tecnología se le conoce como fotocatalisis heterogénea [19].

iluminación de las partículas semiconductoras podría potencializar una amplia gama de reacciones. Por otro lado, en las últimas décadas la fotocatalisis ha llamado mucho la atención ya que ha demostrado ser una tecnología prometedora para la remediación de aguas. A través de su aplicación se han abordado múltiples problemas ambientales tales como la eliminación de gases de invernadero (CO_2 y CH_4), la reducción de metales pesados y la degradación de contaminantes orgánicos. Así mismo, este tipo de reacciones son empleadas en la descomposición del agua para la generación de hidrógeno y oxígeno, principalmente para ser utilizados como fuente de energía en celdas de combustible. producir radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), especies altamente oxidantes, en cantidades suficientes para mineralizar materia orgánica a dióxido de carbono.

En la siguiente sección se discuten los principios y la etapa de desarrollo en que se encuentra actualmente la producción de Hidrógeno empleando la tecnología de la fotocatalisis. ozono [30,31], peróxido de hidrógeno [32], la combinación de peróxido de hidrógeno con iones hierro también conocido como agente Fenton [33-37] o la presencia de un semiconductor en el caso de la catalisis heterogénea [24, 18-23].

En este trabajo existe el interés especial en el desarrollo de materiales semiconductores para su aplicación en fotocatalisis heterogénea. En la siguiente sección se describe el principio de este fenómeno.

1.4 Fotocatálisis heterogénea para la producción de Hidrógeno

Como se mencionó en la anterior sección el estudio de la fotocatalisis heterogénea comenzó hace tres décadas, cuando Honda y Fujishima, descubren que haciendo irradiar luz ultravioleta sobre un electrodo de TiO_2 da como resultado la generación de H_2 a partir de agua [20-21]. Los primeros estudios se centraron en la utilización de la energía solar para la producción de hidrógeno como combustible limpio. Más tarde estas investigaciones se extendieron a otras aplicaciones, ya que se encontró que la iluminación de las partículas semiconductoras podría potencializar una amplia gama de interesantes y útiles reacciones redox con sustratos orgánicos e inorgánicos [22-25].

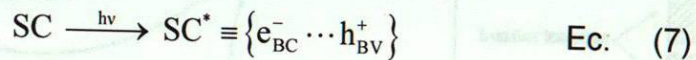
A partir de lo anterior y ante las limitaciones técnicas de los métodos convencionales para eliminar de manera eficaz contaminantes presentes en bajas concentraciones (partes por millón, ppm), se han incrementado investigaciones relacionados con las Tecnologías de Oxidación Avanzada (TOA's). Estas TOA's han potencializado su aplicación ya que tienen la capacidad de producir radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), especies altamente oxidantes, en cantidades suficientes para mineralizar materia orgánica a dióxido de carbono, iones inorgánicos y agua, generalmente con ayuda de radiación ultravioleta [26-29]. Estos radicales se producen a través de diferentes combinaciones como son: ozono [30,31], peróxido de hidrógeno [32], la combinación de peróxido de hidrógeno con iones fierro también conocido como agente Fenton [33-37] o la presencia de un semiconductor en el caso de la catálisis heterogénea [24,18-23].

En este trabajo existe el interés especial en el desarrollo de materiales semiconductores para su aplicación en fotocatalisis heterogénea. En la siguiente sección se describe el principio de este fenómeno.

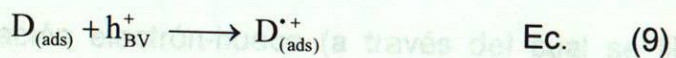
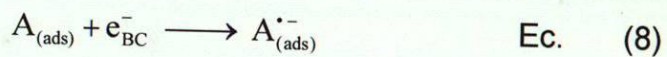
1.4.1 Principio de la Fotocatálisis

Los procesos fotocatalíticos son posibles gracias a las propiedades semiconductoras de algunos materiales, que al ser excitados con radiación de cierta longitud de onda promueven la generación de pares hueco-electrón que a su vez realizan reacciones de oxido-reducción en su superficie.

Cuando un catalizador del tipo semiconductor (SC) es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor que la brecha entre sus bandas, se produce la absorción de estos fotones y la consecuente generación de pares electrón-hueco, electrones libres en la banda de conducción (e^-_{BC}) y fotohuecos en la banda de valencia (h^+_{BV}) [37,38]:



Simultáneamente, en presencia de una fase adsorbida (reactivos líquidos o gaseosos), se produce una transferencia de electrones hacia las moléculasceptoras o desde las moléculas donadoras, de acuerdo a su potencial redox de cada especie:



Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Asimismo, también se desplazan los lugares vacíos que han dejado en la banda de valencia. Los electrones y los huecos fotogenerados pueden seguir diferentes caminos, como se muestra en la figura 1.2. Electrones y huecos pueden migrar a la superficie del semiconductor e involucrarse en una transferencia electrónica con especies

adsorbidas en la superficie de la partícula, ya sea de naturaleza orgánica, inorgánica o el mismo disolvente. Los electrones reducen a un aceptor de electrones A, adsorbido en la superficie del semiconductor (normalmente oxígeno en una solución aireada) tal como lo muestra la ruta (a). Al mismo tiempo, los huecos pueden aceptar un electrón de una especie D donadora de electrones, de manera que esta especie se oxida (ruta (b)) [39-42].

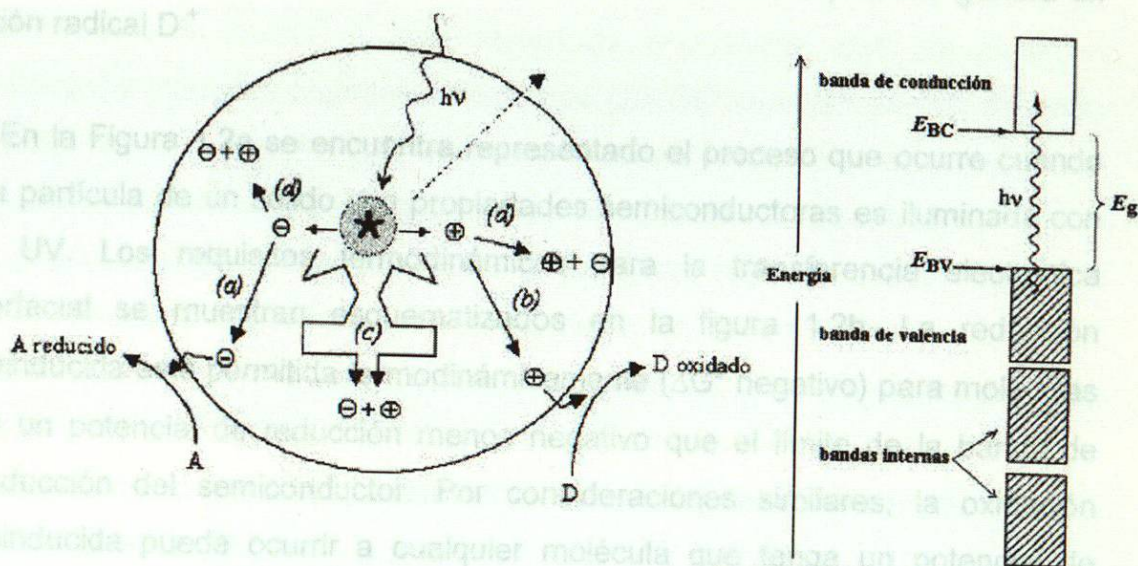


Figura 1.1. Ilustración de los principales procesos que transcurren en una partícula de un semiconductor tras la excitación electrónica. En la superficie, los electrones fotogenerados pueden reducir a un aceptor de electrones (a) y los huecos fotogenerados pueden oxidar a un donador de electrones (b). La recombinación electrón-hueco puede tener lugar en el interior de la partícula (c) o en su superficie (d).

El proceso de recombinación electrón-hueco (a través del cual se libera calor), puede ocurrir tanto en el interior de la partícula del semiconductor (ruta (c) de la figura 1.1) como en su superficie (ruta (d)) y se encuentra compitiendo con el proceso de transferencia electrónica interfacial. Es importante señalar que la recombinación no es deseable ya que disminuye la eficiencia del proceso fotocatalítico, al reducir el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor. Evitar este proceso constituye un área de investigación relevante tanto en fotocatalisis

heterogénea, como en otras funciones típicas de los semiconductores. Los iones radicales formados en la superficie del catalizador son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otros adsorbantes, e incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia el interior de la solución y participar en una reacción química en el seno de la fase acuosa. Por lo tanto, la captura de un electrón por parte de una especie A genera un anión radical $A^{\cdot-}$, mientras que la captura de un hueco por parte de una especie D genera un catión radical $D^{\cdot+}$.

En la Figura 1.2a se encuentra representado el proceso que ocurre cuando una partícula de un sólido con propiedades semiconductoras es iluminada con luz UV. Los requisitos termodinámicos para la transferencia electrónica interfacial se muestran esquematizados en la figura 1.2b. La reducción fotoinducida está permitida termodinámicamente (ΔG^0 negativo) para moléculas con un potencial de reducción menos negativo que el límite de la banda de conducción del semiconductor. Por consideraciones similares, la oxidación fotoinducida puede ocurrir a cualquier molécula que tenga un potencial de oxidación menos positivo que el límite de la banda de valencia del semiconductor, siempre y cuando la velocidad de formación del catión radical sea cinéticamente competitiva con los demás procesos mostrados en la figura 1.1 [42-44].

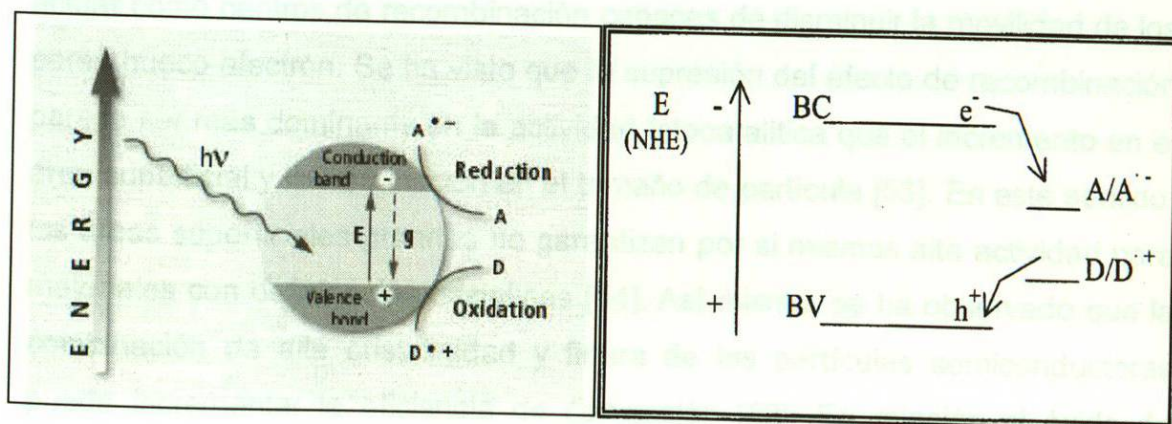


Figura 1.2. a) Representación de una partícula de un semiconductor irradiado con luz UV y b) Requisitos termodinámicos para la transferencia interfacial en la superficie iluminada de un semiconductor.

1.4.2 Materiales Semiconductores empleados como Fotocatalizadores

Una característica importante de los procesos fotoinducidos es la presencia de un catalizador (semiconductor) que absorba la luz. El catalizador por excelencia ha sido el TiO_2 , pero la búsqueda de nuevos compuestos con mejores propiedades fotocatalíticas no se ha hecho esperar [45-51]. De tal manera que en la actualidad existen muchas publicaciones donde se han usado semiconductores mixtos, o bien materiales soportados, con impurezas o sensitizados mediante colorantes orgánicos [20-23]. También existen diversos estudios de la influencia que ejerce la estructura cristalina, además de la estructura electrónica en la eficiencia de las reacciones fotoinducidas. Se ha observado que ligeras alteraciones en la estructura cristalina pueden modificar las propiedades fotofísicas y fotocatalíticas de los materiales. Tanto la sustitución de cationes multivalentes como el empleo de elementos con adecuadas combinaciones de radios iónicos, han contribuido a reducir el borde de absorción de ciertos compuestos e incrementar la movilidad de los portadores de carga.

La actividad fotocatalítica de los materiales altamente cristalinos prácticamente libres de defectos está gobernada principalmente por su área superficial [52]. Los defectos estructurales en los materiales cristalinos pueden actuar como centros de recombinación capaces de disminuir la movilidad de los pares hueco-electrón. Se ha visto que la supresión del efecto de recombinación parece ser más dominante en la actividad fotocatalítica que el incremento en el área superficial y la disminución en el tamaño de partícula [53]. En este sentido, las áreas superficiales grandes no garantizan por si mismas alta actividad para materiales con deficiencias cristalinas [54]. Así mismo, se ha observado que la combinación de alta cristalinidad y finura de las partículas semiconductoras puede incrementar la eficiencia de conversión [52]. En relación al óxido de titanio, el cual ha sido el semiconductor más ampliamente estudiado en procesos fotoinducidos, podemos señalar algunos aspectos importantes. 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 desde la década pasada [55]. Los estudios de fotoconductividad de una forma u 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.

Para relacionar la actividad fotocatalítica de los sólidos con las propiedades electrónicas, se admite que la historia térmica de la preparación del catalizador no debe ser ignorada. Éstos y otros trabajos desarrollados por diferentes grupos de investigadores [56-58], 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, la concentración de agentes de sacrificio, el ambiente del solvente, la velocidad de difusión en la solución y cerca de la superficie, etc. En la actualidad, sigue vigente el interés por el TiO_2 para su uso en diversas tecnologías, incluyendo la producción del hidrógeno y la oxidación inducida de compuestos orgánicos tóxicos presentes en aguas residuales, utilizando luz UV [58].

Se han reportado múltiples investigaciones refiriéndose a los compuestos con estructuras de túneles rectangulares y laminares como buenos materiales foto-catalíticos para la conversión del agua en hidrógeno y oxígeno [59,60]. Respecto a los materiales con la estructura de túneles rectangulares, la familia de titanatos con la fórmula general $\text{Ba}_{2(n-1)}\text{Ti}_{4n+1}\text{O}_{10n}$ ($n=2-4$) fue estudiada y

únicamente el BaTi_4O_9 impregnado con RuO_2 fue capaz de producir Hidrógeno y Oxígeno de manera estequiométrica (H_2 : 167 $\mu\text{mol/h}$; O_2 : 78 $\mu\text{mol/h}$). Otra familia isoestructural son los titanatos alcalinos con la fórmula $\text{M}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), los cuales dopados con RuO_2 , presentaron actividad en el siguiente orden $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb}$. En ambos casos las propiedades fotocatalíticas de los materiales fueron atribuidas a la presencia de momentos dipolares provocados por la formación de largos enlaces Ti-O y la consecuente distorsión de los octaedros TiO_6 . Los campos internos generados por los momentos dipolares, promueven la transferencia de las cargas fotoexcitadas que llevan a la formación de una superficie estable de radicales oxígeno.

Otra familia de óxidos empleados en las reacciones catalíticas y fotocatalíticas son los niobatos con fórmula general Bi_2MNbO_7 ($\text{M} = \text{Al}, \text{In}, \text{Ga}$), los cuales cristalizan en una estructura tipo pirocloro además de valores de energía de banda prohibida entre 2.7 y 2.9 eV [61]. El semiconductor $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ se ha reportado con alta eficiencia en la descomposición fotocatalítica del agua [62,63]. Mientras que $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ es igualmente activo en la misma reacción, pero bajo la acción de luz visible y empleando metanol como agente donador de electrones (710 $\mu\text{moles/h/g}$). [61].

Los tantalatos son otro gran grupo de catalizadores que se han estudiado para la producción de Hidrógeno vía fotocátalisis, siendo éstos hasta ahora los mejores en actividad bajo la acción de luz UV a pesar de que presentan valores de E_g superiores a 4 eV. Kudo estudió diversos óxidos con estructura perovskita y encontró que en el caso del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ los octaedros de estas capas (TaO_6 y NbO_6) están unidos por las esquinas y específicamente en el compuesto con tántalo. Los octaedros están conectados por las esquinas formando una estructura de perovskita casi ideal, mientras que en el compuesto correspondiente con niobio, los átomos están conectados también por las esquinas pero con distorsión de los octaedros. A través de los estudios de

propiedades luminiscentes de estos compuestos se ha llegado a la conclusión de que entre más cercano se encuentra el ángulo O-M-O a 180 grados mayor es la energía de excitación deslocalizada [62].

A partir de lo mencionado anteriormente se establece que los pares foto-degenerados hueco-electrón en $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ pueden moverse más fácilmente que los correspondientes en el $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Por otro lado, la separación de carga de los electrones y huecos foto-degenerados es más fuertemente requerida en el caso de la separación del agua en H_2 y O_2 para prevenir la recombinación. El momento dipolar causado por la distorsión en los octaedros es importante para la separación de cargas [62]. Esta separación local de cargas en los octaedros contribuye a un incremento en la actividad foto-catalítica. En el caso del $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ el momento dipolar a lo largo de las láminas parece que favorece la separación de cargas, con el resultado en una actividad mayor.

Lee y colaboradores [63] estudiaron a la perovskita laminar $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ que consiste en 4 placas de TiO_6 separadas por iones La^{3+} y que de acuerdo con la determinación de la energía de banda prohibida tienen un valor de 3.8 eV. Este óxido binario impregnado con NiO, mostró una conversión del agua de un 12%, en cambio cuando la perovskita se dopó con BaO y se añadió NaOH en la suspensión del catalizador, la eficiencia se incrementó alrededor de 50%. Otros titanatos con estructura perovskita que han demostrado ser fotocatalizadores muy interesantes son: La_2TiO_5 , $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ y el $\text{SmTi}_2\text{S}_2\text{O}_5$; pero su actividad nunca fue mayor al compuesto $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [63-65].

Kato y colaboradores hacen referencia a óxidos alcalinos y óxidos de transición a base de Tántalo preparados por estado sólido, observando que estos materiales con la fórmula ATaO_3 (donde $A=\text{Na}$, Li o K) presenta buenas

propiedades fotocatalíticas en la conversión de agua bajo la acción de luz UV, en el siguiente orden $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ [66]. Ellos atribuyen este comportamiento a la estructura ya que el KTaO_3 presenta una estructura ortorrómbica que permite una mejor absorción de fotones y en consecuencia una mejor conducción de electrones.

Este mismo grupo de investigadores japoneses probó la actividad de óxidos de metales de transición con orbitales d parcialmente desocupados, de los cuales únicamente el NiTa_2O_6 mostró actividad [66]. A partir de este resultado se comenzó a utilizar al óxido de níquel como cocatalizador en el intervalo $0.1\% < \text{NiO} < 0.5\%$ en peso, comprobando que es posible incrementar la actividad catalítica en la descomposición del agua bajo radiación UV empleando una carga metálica de $0.2\% \text{NiO}/\text{NaTaO}_3$ (H_2 : $2180 \mu\text{mol/h}$; O_2 : $1100 \mu\text{mol/h}$). Además se constató que el orden de actividad cambió a $\text{Na} > \text{Li} > \text{K}$. Este incremento en la actividad es debido a que las partículas de NiO proporcionan sitios activos que favorecen la generación de hidrógeno evitando de esta manera el fenómeno de recombinación de cargas [66].

Para el caso del BaTa_2O_6 , se ha reportado que la forma del cristal tiene una fuerte influencia en el desempeño fotocatalítico del material. Para el polimorfo BaTa_2O_6 el orden de actividad fue el siguiente: la fase ortorrómbica $>$ fase tetragonal $>$ fase hexagonal. Este orden se explica debido a que la fase ortorrómbica del BaTa_2O_6 necesita una energía de excitación más grande comparando con la fase tetragonal y hexagonal. En cambio otros óxidos mixtos como el MnTa_2O_6 , MgTa_2O_6 , CoTa_2O_6 , CrTaO_4 y FeTaO_4 solo producen trazas de H_2 y este comportamiento se explica debido a que los cationes de los metales actúan como centros de recombinación de cargas [66].

Para el semiconductor NaTaO_3 , también se ha estudiado el dopaje empleando tierras raras (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy y Yb), en la bibliografía se reporta que al intercambiar iones Ta por alguno de estos iones, en la

reacción de conversión de agua se produce H_2 y O_2 en cantidades estequiométricas. Kudo reportó que al sustituir 2% molar de iones Na^+ por iones La^{3+} en el sistema $NiO/NaTaO_3$ preparado por estado sólido, se alcanzó una producción de hidrógeno y oxígeno de 19800 $\mu\text{mol/h}$ y 9660 $\mu\text{mol/h}$ respectivamente. Este comportamiento fue atribuido principalmente al aumento en el área superficial de la perovskita debido a la disminución en el tamaño de la partícula (0.1-0.7 μm) como consecuencia de la presencia del agente dopante. Además la presencia de La^{3+} en el sistema $NaTaO_3$, favoreció la formación de partículas altamente cristalinas. Por Microscopía Electrónica de Barrido se observó que las partículas $Ln:NaTaO_3$ presentan estructuras cúbicas escalonadas a diferencia de las perovskitas simples las cuales son estructura cubicas perfectas; sin embargo, se piensa que la imperfección de las primeras influyen de manera determinante en la separación de cargas [67].

Hasta ahora los fotocatalizadores más activos que se han diseñado hasta ahora el fotocatalizador $La:NaTaO_3$, es el sistema más activo reportando bajo la acción de la luz UV; sin embargo, el hecho que su banda de valencia predominante este constituida de orbitales O 2p cuyo nivel de energía potencial se encuentran cerca de 3V con respecto al NHE (Electrodo Normal de Hidrógeno), provoca que el semiconductor se vea limitado a ser activo bajo este tipo de irradiación [68]. Por otro lado, Fu y colaboradores reportaron la activación del $NaTaO_3$ dopado con Nitrógeno (N) en la región visible, empleando como ruta de síntesis el método hidrotérmal a 200°C. Para estos materiales los análisis de Difracción de rayos X indicaron que la fase obtenida fue de forma ortorrómbica, misma que se probó en la fotodegradación de formaldehído a una longitud de onda de 400nm. Los resultados demostraron que la actividad fotocatalítica disminuyó conforme la concentración de N se incrementó ($NaTaO_{3-x}N_x$, donde $0 < X < 0.256$), y atribuyeron a la fase $NaTaO_{2.943}N_{0.047}$, las propiedades para degradar cerca del 80% de formaldehído en 12h [68].

En los últimos 5 años L. M. Torres Martínez y col. han publicado la síntesis perovskitas por la ruta de sol-gel en medio alcalino para obtener un alto grado de pureza, ella reporta también una disminución importante de la temperatura para la obtención de la fase NaTaO_3 en comparación con el método de estado sólido y un incremento sustancial del área específica que conlleva a una disminución de los tiempos de vida media hasta 60 minutos en la degradación de colorantes [24,25]. En su última investigación referente a las perovskitas dopadas con Lantano y Samario, L.M. Torres-Martínez y col. reportaron el refinamiento de la estructura por el método Rietveld, encontrándose que el tamaño promedio del cristalito se encuentra en la escala nanométrica. Sin embargo, no logró observar una contracción de la celda por la presencia del dopante [69].

Hasta ahora los diferentes sistemas catalíticos que se han diseñado presentan bajas eficiencias por lo que a través de diferentes métodos de síntesis de química suave se busca manipular sus propiedades fisicoquímicas para tener mejores resultados. En el caso de los materiales sintetizados por sol-gel en medio básico se reportó un mejor desempeño fotocatalítico en los sistemas estudiados. Esto se podría explicar por el menor grado de deshidroxilación de los materiales, lo cual favorecen la formación del sólido con áreas superficiales y porosidad mayores factores que influyen incrementando la eficiencia de la fotoactividad de los procesos óxido-reducción [24,25,70]. En este sentido se ha llevado a cabo la síntesis del sistema NaTaO_3 por otros métodos de síntesis, tal es el caso de Zhu [71] y colaboradores quienes reportaron la síntesis de la perovskita por el método hidrotermal a una temperatura de 120°C en 12h resultando en la cristalización de la fase ortorrómbica; de la caracterización morfológica observaron la formación de partículas cúbicas con tamaños en escala nanométrica (200nm) y se obtuvo un valor de $E_g=3.9$ eV. Estos estudios de caracterización determinaron que la reacción sigue el mecanismo de disolución-precipitación, primeramente el reactivo de inicio Ta_2O_5 se disuelve parcialmente en la solución y entonces

comienza a reaccionar con el NaOH formando núcleos de cristal, estos núcleos conforme pasa el tiempo de reacción comienza a crecer formando así el producto final.

En los tres últimos años se han publicado trabajos que explican la importancia de considerar parámetros estructurales, electrónicos y periódicos de los materiales involucrados en el diseño de un fotocatalizador y poder aprovecharlos de manera más eficiente la luz solar [72, 73,74]. Kudo analizó los resultados de la reacción de conversión del agua en hidrógeno y en oxígeno bajo la acción de luz visible de soluciones acuosas que contiene donadores o receptores de electrones (AgNO_3 , CH_3OH o $\text{Na}_2\text{S}+\text{K}_2\text{SO}_3$) [73,74]. Los 22 compuestos estudiados son a base de diferentes proporciones de W, V, Bi, Nb, Cd, Ti, In, Sr, Na, Cu, Ag y ZnS dopados con Pt, Ru o TiO_2 , estos óxidos mixtos tienen como característica energías de banda prohibida en el intervalo de 2.0 a 2.8 eV. De acuerdo con los resultados de actividad, el sistema $\text{Ru}/\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.25}\text{In}_{0.5}\text{ZnS}_2$, fue el más activo produciendo 2.3 mmoles de H_2 mientras que en el caso del oxígeno se produjeron 0.42 mmol en el sistema BiVO_4 . Si bien este último semiconductor no mostró actividad hacia el H_2 debido a su bajo nivel de conducción, debe hacerse notar que las bandas de valencia del Bi (6s), de la Ag (4d) y del Sn (5s) poseen un alto potencial para la oxidación del agua.

Igualmente Matsuoka y colaboradores estudiaron el dopaje de diferentes aniones y cationes sobre óxidos metálicos y su comportamiento fotocatalítico en la región visible. Ellos observaron que algunos óxidos metálicos no son capaces de lograr el rompimiento de la molécula de agua debido a que la incidencia de luz en el nivel energético más bajo de la banda prohibida se transforma en la energía mas positiva en la banda de conducción. Este fenómeno provoca que en la banda de conducción se forme el hueco muy próximo al potencial redox del H^+/H_2 . En el caso que el hueco sea más positivo que el potencial redox, el material pierde la capacidad de producir Hidrógeno. Para evitar este fenómeno,

los mismos autores proponen la impregnación de películas metálicas ($1.2\mu\text{m}$) empleando un dispositivo magnético bajo la presencia de atmósfera inerte. De acuerdo con las diferentes condiciones experimentales, ellos lograron que las películas de TiO_2 calcinadas a 873 K fueran capaces de absorber luz a longitudes de onda mayores a 600nm [75].

Otro de los sistemas que ha causado un gran impacto en la producción de Hidrógeno es el Ga-Zn-In-O-N, el cual ha sido reportado Domen y colaboradores [76,77]. De acuerdo con el método de preparación el sólido tiene una configuración electrónica d^{10} y su funcionalidad fue probada en la reacción de conversión del agua en la región visible ($60\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ para H_2 y $25\text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ para O_2). Los últimos resultados indican que a la misma relación atómica Zn/Ga, el semiconductor Ga-Zn-In-O-N tiene una banda de absorción muy cerca de 600 nm en comparación al sistema $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$. Por consecuencia, el primer material es capaz de romper la molécula de agua a $\lambda > 400\text{ nm}$ en presencia de un donante o receptor apropiado de electrones. Desafortunadamente el semiconductor Ga-Zn-In-O-N es inestable en la reacción de oxidación de agua, pero el sistema catalítico fue estabilizado y mejorado con la incorporación de óxido de cobalto como un promotor de evolución de oxígeno [78].

1.4.3 Nanocompositos

Como se mencionó a lo largo de todo este capítulo el hidrógeno es considerado como el combustible ideal para el futuro debido a que sus procesos de consumo solamente producen agua como subproducto. También se resaltó que el empleo de la fotocatalisis heterogénea es una alternativa muy prometedora para la producción de hidrógeno limpio a bajo costo.

Como se describe en la sección 1.4.2, la producción de Hidrógeno vía fotocatalisis heterogénea involucra un paso esencial: que es la fotogeneración de los pares hueco-electrón. Por lo tanto, la excitación de los electrones de la banda de conducción juega un papel importante para reducir los protones hacia hidrógeno molecular. A partir de lo anterior, se ha establecido que para que un catalizador pueda producir hidrógeno el nivel de su banda de conducción tiene que ser más negativo que el valor potencial de reducción del agua.

Como se ha mencionado una forma de incrementar la actividad del catalizador es mediante la incorporación de partículas metálicas para minimizar el fenómeno de recombinación de cargas, bajo una metodología similar se cree que a incorporación de otro semiconductor de un E_g menor ayudaría a mejorar su actividad. Esta reportado que ciertos materiales acoplados producen nuevas propiedades. Este tipo de materiales es muy prometedor para mejorar las diversas propiedades fotocatalíticas. Por lo tanto en este trabajo se procedió a la síntesis de una nanoestructura del tipo semiconductor-semiconductor. El propósito de la obtención de este tipo de catalizadores consiste en obtener un semiconductor que cuente con un valor importante de energía de banda prohibida (E_g) y que pueda ser acoplado a otro semiconductor con un valor de E_g menor pero con un nivel más negativo de la banda de conducción. Con este mecanismo se busca que los electrones que se encuentran en la banda anteriormente mencionada puedan ser excitados desde el semiconductor que tiene el valor de E_g más pequeño hacia el semiconductor con el valor de E_g

más alto mayor. De esta manera se logra una disminución en la energía necesaria para producir el par electrón-hueco, que se ilustra en la Figura 1.3.

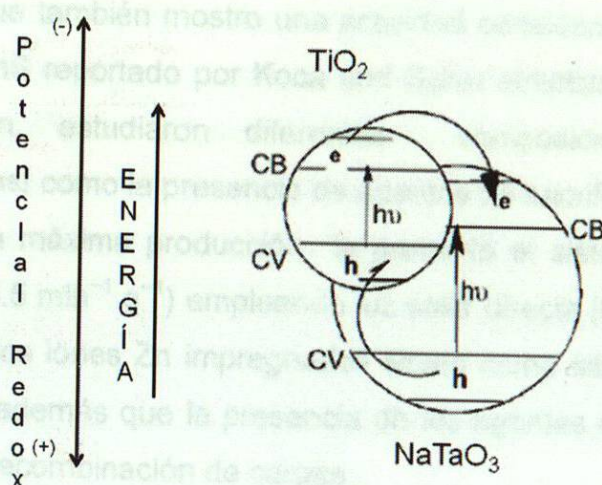


Figura 1.3 Nanocompuesto del tipo semiconductor-semiconductor

En la literatura existen reportes de este tipo de sistemas de semiconductores que han demostrado ser muy activos para diversas aplicaciones. Doong y colaboradores acoplaron los semiconductores CdS con TiO_2 para la degradación del 2-clorofenol bajo radiación ultravioleta. La combinación de los dos semiconductores mostraron una mejor actividad fotocatalítica debido a una mejor separación de cargas [79]. Por otra parte Kang y colaboradores retomaron este sistema aplicándolo a la degradación del 4-clorofenol encontrando que el sistema acoplado fue más efectivo que el CdS y TiO_2 usados separadamente [80].

El semiconductor acoplado CdS/ TiO_2 , también puede producir hidrógeno a partir de agua puesto que la banda de conducción del TiO_2 es más negativa que $E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$. So y colaboradores reportaron la síntesis del *composito* CdS- TiO_2 por reacción hidrotermal, el cual fue posteriormente recubierto en forma de película sobre vidrio por el método de fundición. Este sistema fue probado en la reacción de conversión de agua empleando una lámpara de Xe de $100\mu\text{watt}$, encontrándose una producción de cerca de 1 mL de hidrógeno. Lo cual es una

mayor actividad que la encontrada para ambos catalizadores individualmente [81].

Es posible incrementar la eficiencia fotocatalítica de los compuesto NaTaO_3 y ZnS . Otro sistema que también mostro una actividad considerable fue el sistema compuesto CdS-ZnS reportado por Koca and Sahin sintetizado por la técnica de coprecipitación, estudiaron diferentes composiciones de ambos semiconductores, así como la presencia de agentes de sacrificio (iones sulfuro), encontraron que la máxima producción la presentó el sistema CdS/ZnS/n-Si (2/1/1.4–1.6%). ($35.5 \text{ mlh}^{-1} \text{ g}^{-1}$) empleando luz solar directa [82], esta actividad se atribuye a que los iones Zn impregnados sirven como sitios activos para la producción de H_2 , además que la presencia de los agentes de sacrificio evitan el fenómeno de la recombinación de cargas.

En el presente trabajo se pretende llevar a cabo la deposición de partículas de TiO_2 con el propósito de disminuir su valor de E_g aumentando de esta manera su actividad y emplearlos en la degradación de compuestos orgánicos.

1.5 Hipótesis

Es posible incrementar la eficiencia fotocatalítica de los compuestos NaTaO_3 y A:NaTaO_3 (donde $\text{A}=\text{La, Sm}$) en la producción de Hidrógeno y/o degradación de contaminantes orgánicos a partir de la modificación de sus propiedades estructurales y morfológicas empleando diferentes métodos de química suave. Esta fotoactividad se verá potencializada al impregnarlas con óxido de níquel (NiO), óxido de rutenio (RuO_2) y óxido de titanio (TiO_2).

1.5.1 Objetivos Particulares

Realizar la síntesis de los compuestos con estructura tipo perovskita, NaTaO_3 dopados y sin dopar con 1% de La y Sm, a través de una reacción en estado sólido, sol-gel y coloidal.

Caracterizar los compuestos sintetizados mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de infrarrojo (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), adsorción de N_2 (método BET), análisis térmico (DTA/TGA), y espectrofotometría de UV-Visible (UV-Vis).

Depositar nanopartículas de metales TiO_2 sobre los materiales con estructura perovskita para lograr la formación de un material nanocompuesto.

Evaluar sus propiedades fotocatalíticas en las reacciones de degradación de contaminantes orgánicos (2,4-diclorofenol) en solución acuosa y la reacción de conversión de agua.

Determinar los parámetros cinéticos de las reacciones de degradación de contaminantes orgánicos y conversión de agua.

1.6 Objetivos

1.6.1 Objetivo General

Realizar un estudio comparativo entre tres métodos de síntesis para el NaTaO_3 y el NaTaO_3 dopado con La y Sm para controlar las propiedades estructurales y morfológicas con la finalidad de mejorar sus propiedades fotocatalíticas.

1.6.2 Objetivos Particulares

Realizar la síntesis de los compuestos con estructura tipo perovskita, NaTaO_3 dopados y sin dopar con 1% de La y Sm, a través de una reacción en estado sólido, sol-gel y coloidal.

Caracterizar los compuestos sintetizados mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de infrarrojo (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), fisisorción de N_2 (método BET), análisis térmico (DTA/TGA), y espectrofotometría de UV-Visible (UV-Vis).

Depositar nanopartículas de metales TiO_2 sobre los materiales con estructura perovskita para lograr la formación de un material nanocomposito.

Evaluar sus propiedades fotocatalíticas en las reacciones de degradación de contaminantes orgánicos (2,4 diclorofenoxiacético) en solución acuosa y la reacción de conversión de agua.

Determinar los parámetros cinéticos de las reacciones de degradación de contaminantes orgánicos y conversión del agua.

Impregnar con NiO las perovskitas mas eficientes en las reacciones de degradación de compuestos orgánicos.

Comparar la eficiencia fotocatalítica de los compuestos sintetizados por sol-gel por reacción en estado sólido y método coloidal.

Correlacionar las de propiedades superficiales, estructurales, morfológicas y eléctricas de los sólidos con la actividad fotocatalítica

Capítulo 2

Experimental

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTAL

2.1 Generalidades

Para el diseño de un material el método de síntesis juega un papel importante en sus propiedades finales. Para el caso de los materiales NaTaO_3 y NaTaO_3 dopados con 1% de Sm o 1% de La, existen en la literatura reportes de diferentes rutas de síntesis, bajo condiciones experimentales bien conocidas, que permitirán mejorar sus propiedades superficiales, texturales y morfológicas en función de las aplicaciones tecnológicas.

Capítulo 2

Experimental

En la primera parte de este capítulo se presenta una descripción general de los métodos de síntesis que se estudiaron: reacción en estado sólido, método sol gel y sol-gel. Se describen las condiciones experimentales desarrolladas para lograr un mejor control de las propiedades fisicoquímicas, superficiales y estructurales de los sólidos cerámicos para emplearse como fotocatalizadores. En la búsqueda de potenciar la eficiencia fotocatalítica de los materiales, se puso a punto la técnica de impregnación por vía húmeda en cada uno de los siguientes óxidos metálicos: NiO y TiO_2 . Las metodologías experimentales que se emplearon para conseguir este propósito se mencionan en esta misma sección.

Posteriormente se describen los procedimientos empleados para llevar a cabo los análisis de caracterización a través de las diferentes técnicas analíticas empleadas. Para conocer la estabilidad térmica y la estructura de los materiales se emplearon los análisis térmicos y la difracción de rayos X. Para conocer las propiedades superficiales de los sólidos se utilizó un equipo de

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTAL

2.1 Generalidades

Para el diseño de un material el método de síntesis juega un papel importante en sus propiedades finales. Para el caso de los materiales NaTaO_3 y NaTaO_3 dopados con 1% de Sm o 1% de La, existen en la literatura reportes de diferentes rutas de síntesis, bajo condiciones experimentales bien conocidas, que permiten mejorar sus propiedades superficiales, texturales y morfológicas en función de las aplicaciones tecnológicas.

En la primera parte de este capítulo se presenta una descripción general de los métodos de síntesis que se estudiaron: reacción en estado sólido, método sol gel y método coloidal. Así como las metodologías experimentales desarrolladas para lograr un mejor control de las propiedades fisicoquímicas, superficiales y estructurales de los sólidos cerámicos para emplearse como fotocatalizadores. En la búsqueda de potenciar la eficiencia fotocatalítica de los materiales, se puso a punto la técnica de impregnación por vía húmeda en cada uno de los siguientes óxidos metálicos: NiO y TiO_2 . Las metodologías experimentales que se emplearon para conseguir este propósito se mencionan en esta misma sección.

Posteriormente se describen los procedimientos empleados para llevar a cabo los análisis de caracterización a través de las diferentes técnicas analíticas empleadas. Para conocer la estabilidad térmica y la estructura de los materiales se emplearon los análisis térmicos y la difracción de rayos X. Para conocer las propiedades superficiales de los sólidos se utilizó un equipo de

análisis textural que se basa en el fenómeno de fisisorción de Nitrógeno. La morfología y el tamaño de las partículas se estudio con la ayuda de la microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión. Finalmente las propiedades ópticas de los materiales se midieron con un espectrofotómetro UV-Vis equipado con una esfera de integración.

En la última parte de este capítulo se describen las características de los sistemas de reacción empleados para evaluar la eficiencia fotocatalítica de los materiales en las reacciones de degradación de compuestos orgánicos y de conversión de agua. Para la reacción de conversión del agua se diseño, construyó y calibró un reactor con celda de inmersión, el cual se acopló al sistema de análisis a través de una línea de recirculación. El sistema antes mencionado está fundamentado en base a los principios termodinámicos y de ingeniería básicos. Una vez obtenidos los resultados preliminares se realizó un balance de materia para ajustarlos a una cinética de reacción de primer orden.

Finalmente es importante comentar que todo este trabajo se realizó en las instalaciones del Instituto de Ingeniería Civil donde hoy en día se tiene la infraestructura para realizar investigaciones de alto nivel. Bajo la responsabilidad de la Dra. Leticia M. Torres Martínez, quien durante su larga carrera científica y docente ha mostrado un alto compromiso con el desarrollo científico para el beneficio de la sociedad mexicana.

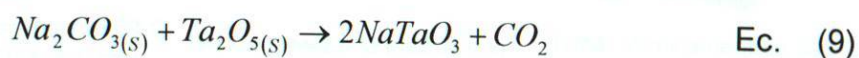
2.2 Síntesis de los materiales cerámicos

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de los compuestos NaTaO_3 , y A: NaTaO_3 (donde A = La, Sm) buscando mejorar sus propiedades fotocatalíticas. Para seleccionar el método más adecuado se han estudiado las siguientes tres rutas: reacción en estado sólido, el método de sol-gel y el método coloidal. Las primeras dos vías ya fueron reportados en un trabajo anterior [69]. En este trabajo se busca adaptar a esta familia de materiales estructuralmente estables a 600°C a una morfología y un tamaño bien definidos por medio del método coloidal. Se buscará determinar si el método de síntesis influirá en la mejora de las propiedades fotocatalíticas en las reacciones de degradación de contaminantes orgánicos.

2.2.1 Preparación del NaTaO_3 por Reacción en el Estado Sólido

La reacción en estado sólido es también conocida con el nombre del método cerámico tradicional, esta metodología de síntesis se emplea muy comúnmente para la obtención de sólidos cristalinos con propiedades semiconductoras. Desafortunadamente la naturaleza fisicoquímica de las materias primas requiere de una alta demanda energética ($\geq 1000^\circ\text{C}$) para llevarse a cabo, aunado a la lenta cinética de reacción promovida por la baja velocidad de difusión de los elementos involucrados [83].

La ecuación global de la reacción en estado sólido se describe como:



Para la síntesis del NaTaO_3 , véase Figura 2.1, el proceso comenzó con el

secado de los reactivos a 105°C durante 3 h. Un vez secos los reactivos, se pesaron 1.10 gr de carbonato de sodio (Sigma Aldrich, 99.0%) y 4.42 gr de óxido de tántalo (Sigma Aldrich, 99.9%). De acuerdo a la estequiometría de la reacción (véase ecuación 1), se agregó en exceso un 5% de Na_2CO_3 , para minimizar los efectos de la volatilización del sodio [69]. Enseguida se vació cada uno de los precursores en un mortero de ágata y se mezclaron por 15 minutos agregando acetona, moliéndose hasta la completa evaporación del solvente, para favorecer la homogenización de la mezcla de reacción. Posteriormente los polvos se colocaron en un crisol de alúmina y se llevaron a una mufla donde se programó un calentamiento de 1°C/min hasta 800°C. Ahí se mantuvo la temperatura por 12 h, provocando la descarbonatación de la mezcla de reacción. Se dejó enfriar la muestra y se vació al mortero para molerla de nuevo agregando acetona. Después la mezcla se sometió una vez más a un tratamiento térmico de 850°C durante 12 h, con una velocidad de calentamiento de 1°C/min, para completar la reacción.

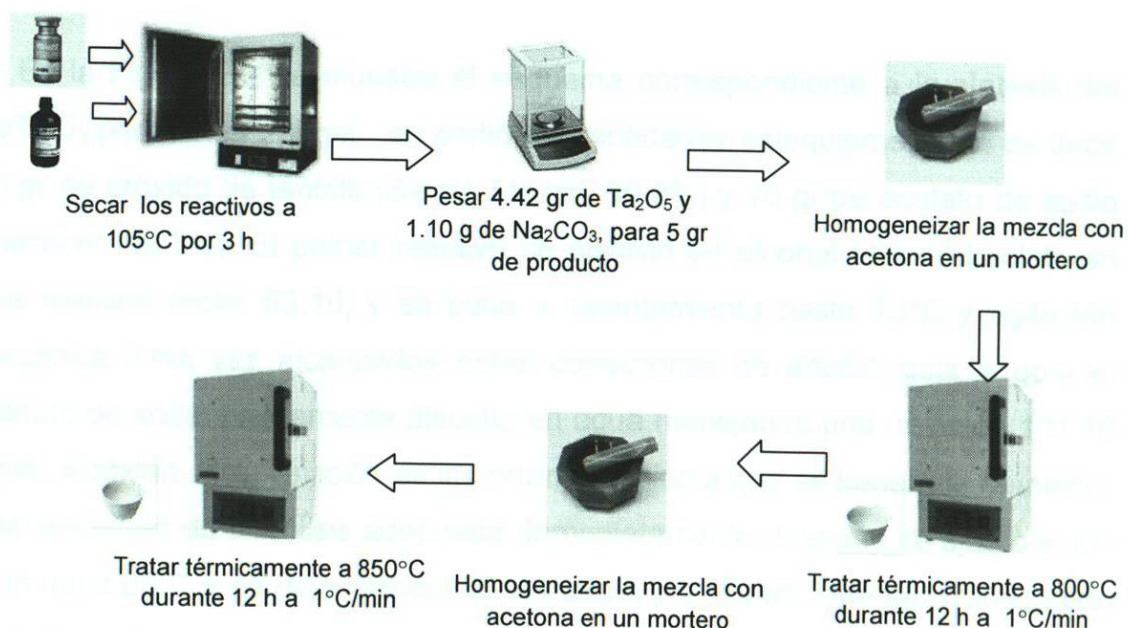
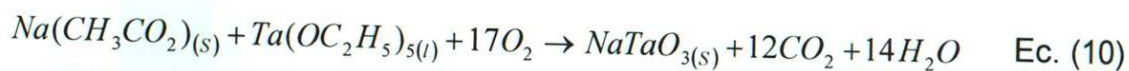


Figura 2.1 Esquema de síntesis de la reacción en estado sólido

2.2.2 Preparación del NaTaO_3 por reacción de Sol Gel

Este es un método que se encuentra dentro los métodos denominados en la literatura como métodos de química suave, este permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con propiedades superficiales y texturales especiales, gracias al control de las condiciones de síntesis (Temperatura, relación molar, etc). Desde el punto de vista químico el proceso de sol-gel involucra dos etapas. En la primera se genera un sol de los reactivos (suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido), para su posterior hidrólisis y condensación para formar el gel (un material sólido lleno de solvente), seguido de un periodo de envejecimiento, lo cual permite el reordenamiento de la estructura y favorece la cristalización del sólido [84].

Por medio de la siguiente ecuación se representa la reacción general para la síntesis de NaTaO_3 por la ruta de Sol Gel:



En la Figura 2.2 se muestra el esquema correspondiente a la síntesis del NaTaO_3 por la ruta sol gel, se partió de cantidades estequiométricas, es decir 25 gr de etóxido de tántalo (Sigma Aldrich, 99.8%) y 10 gr de acetato de sodio (Fermont, 99.3%). El primer reactivo se disolvió en alcohol etílico absoluto en una relación molar 83:10, y se puso a calentamiento hasta 70°C y agitación mecánica. Una vez alcanzadas estas condiciones se añadió gota a gota el acetato de sodio previamente disuelto en agua manejando una relación 101:10 agua: alcóxido. Esta relación es importante debido a que se tiene que mantener una velocidad de hidrólisis adecuada. Inmediatamente después se ajustó el pH a un valor de 7, y se dejó reaccionar la mezcla por 7 días. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se dejó reposar el gel por 24 h para que madure y posteriormente se evaporó el solvente a 90°C durante 2 días completos.

Finalmente el precursor hidratado del NaTaO_3 fue tratado térmicamente a 600°C .

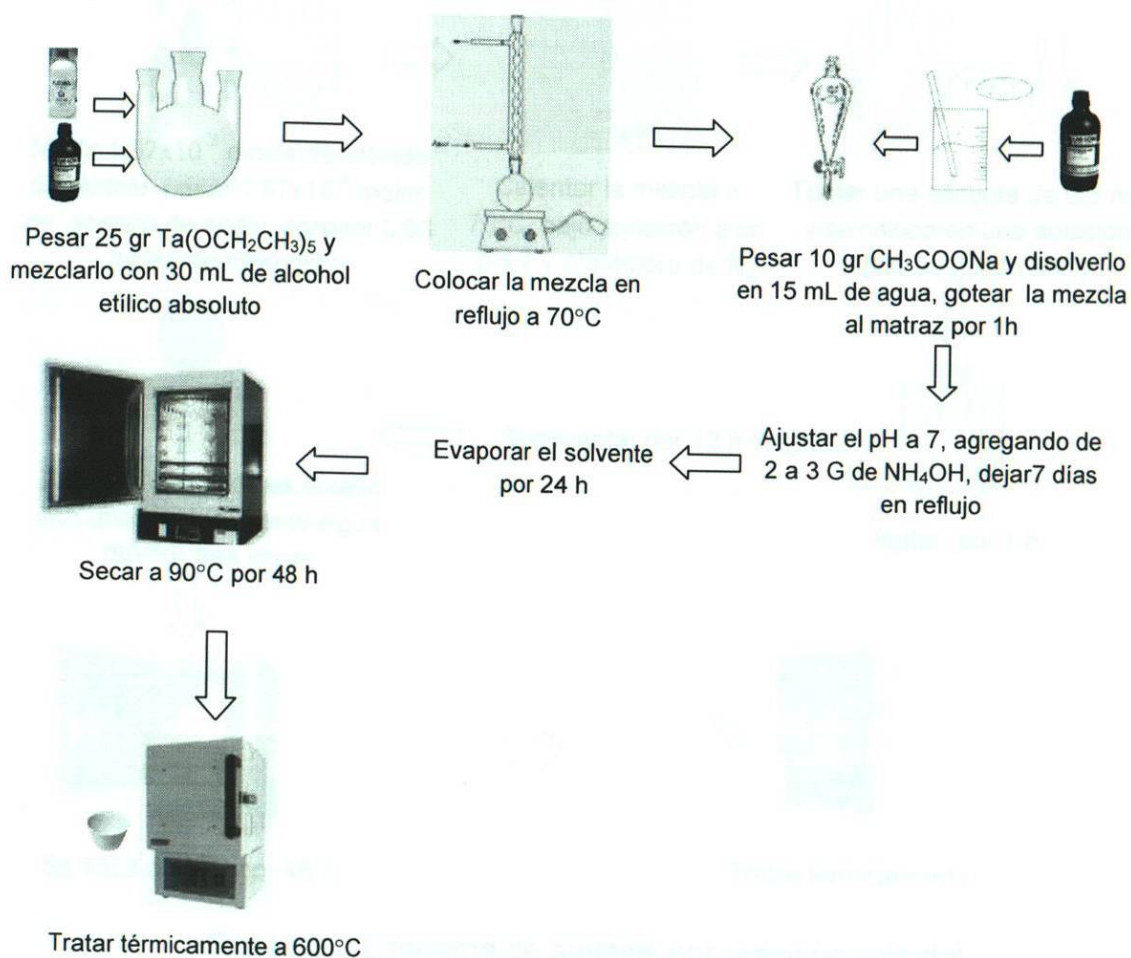


Figura 2.2 Esquema de síntesis por reacción en sol gel

2.2.3 Preparación del NaTaO_3 por Reacción Coloidal

El método coloidal es una modificación del método sol gel, donde se agrega un agente surfactante a la reacción. La función de dicho agente es formar un precursor con el alcóxido el cual fue posteriormente hidrolizado para permitir tener el control de forma y tamaño de las partículas [15,85].

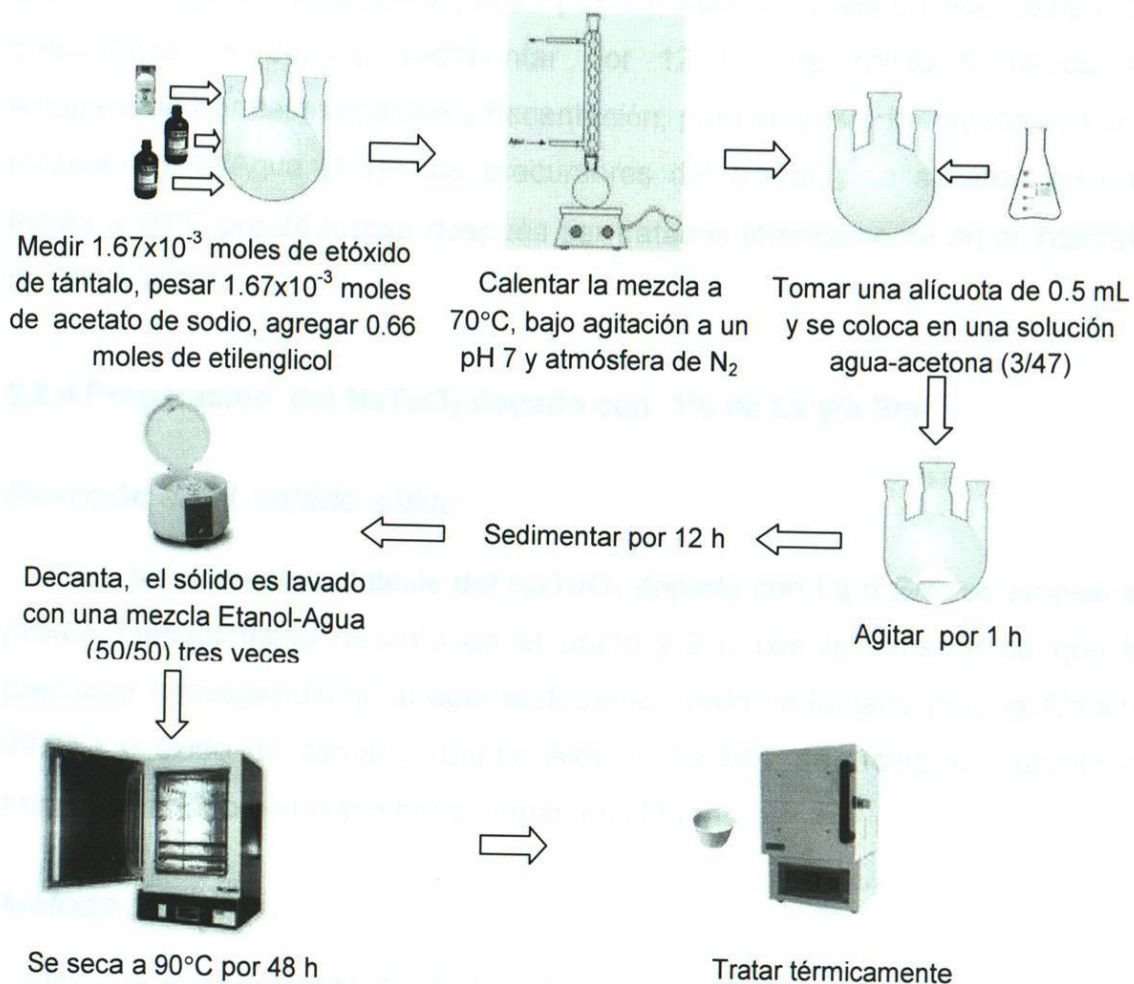


Figura 2.3 Esquema de síntesis por reacción coloidal

Para la síntesis del NaTaO_3 , se emplearon los mismos reactivos que en el método sol gel como se muestra en la Figura 2.3. De acuerdo con este diagrama la metodología experimental consistió en pesar las cantidades estequiométricas de etóxido de tántalo (1.67×10^{-3} moles) y el acetato de sodio (1.67×10^{-3} moles), mismas que son mezcladas con etilenglicol en una relación 1:100 alcóxido:surfactante. Enseguida la mezcla fue calentada hasta alcanzar una temperatura de 70°C bajo agitación vigorosa y un pH de 7. La reacción se dejó en estas condiciones por espacio de 8 h, se tomó una alícuota de 0.5 mL de la solución resultante y se añadió a una solución agua/acetona con relación

3/47 y se dejó en agitación vigorosa por 1 h más, después de ese tiempo los precursores se dejaron sedimentar por 12 h. Los sólidos formados se recuperaron por centrifugación y decantación, para su posterior lavado con una mezcla Etanol/Agua (1:1). Los precursores del NaTaO_3 se secaron en una estufa a 90°C por 24 h para después ser tratados térmicamente en el intervalo de 600 a 800°C .

2.2.4 Preparación del NaTaO_3 dopado con 1% de La y/o Sm

Reacción en el estado sólido

Para las diferentes síntesis del NaTaO_3 dopado con La o Sm, se empleó el mismo procedimiento descrito en el punto 2.2.1, con la variante de que el precursor correspondiente al agente dopante, óxido de lantano (Sigma Aldrich, 99.9%) u óxido de samario (Sigma Aldrich, 99.9%), se incorporó durante el primer mezclado de las materias primas en el mortero.

Método sol gel

Para la síntesis del NaTaO_3 dopado con La o Sm por el método de sol-gel, se siguió el procedimiento descrito en el punto 2.2.2, solo que en este caso se empleó como precursor del agente dopante, acetato de lantano (marca Sigma Aldrich, 99.9%) o acetato de samario (marca Sigma Aldrich, 99.9%) según sea el caso. El precursor se incorporó por goteo simultáneamente con la solución de acetato de sodio.

Método coloidal

Para la síntesis del NaTaO_3 dopado con La o Sm, se siguió el mismo procedimiento descrito en el punto 2.2.3, solo que en este caso se empleó el precursor correspondiente al agente dopante, estos se incorporan en el mismo instante que se agrega el acetato de sodio.

Las diferentes muestras obtenidas por los tres métodos fueron impregnadas con cada uno de los siguientes óxidos metálicos: óxido de níquel (NiO) y dióxido de titanio (TiO_2). En la siguiente sección se describen las metodologías que se siguieron para la incorporación del cocatalizador.

En el caso de la impregnación de NiO en materiales con estructura tipo perovskita por vía húmeda y con la eliminación del solvente, el reactivo del cocatalizador precipitó sobre la superficie del catalizador, y posteriormente con un tratamiento térmico en atmósfera de aire se obtuvo el material en forma de polvo. En esta sección se presenta la metodología para la deposición de nanopartículas de dióxido de titanio sobre la superficie del NaTaO_3 .

3.3.1 Impregnación de NiO

Para la impregnación de óxido de níquel en el NaTaO_3 se pesaron 0.30 g de NaTaO_3 , Ni_2O_3 y se diluyeron en un caso de precipitación. Después se agregaron 20 mL de agua destilada y se agitó hasta la completa disolución de 4 g de NaOH en un recipiente de 250 mL y se dejó la mezcla en reposo por 24 horas. Luego se elevó el solvente lentamente hasta 100 mL, el polvo se colocó en un crisol de alúmina para secarse en atmósfera de aire a 100°C por 1 h. Finalmente los sólidos se trataron en un reactor de agua para homogeneizar el tamaño de las partículas [85].

3.3.2 Impregnación de RuO_4

Para la impregnación de RuO_4 de óxido de níquel en los materiales, se usó el siguiente procedimiento. Se pesaron 0.1 g de RuO_4 , Ni_2O_3 , Al_2O_3 y se agregó un volumen de 20 mL de las soluciones que se describen en el laboratorio. Se usó un reactor de agua para homogeneizar el tamaño de las partículas. Después se colocó el polvo en un crisol de alúmina para secarse en atmósfera de aire a 100°C por 1 h. Finalmente los sólidos se trataron en un reactor de agua para homogeneizar el tamaño de las partículas [85].

2.3 Técnicas de impregnación para el NaTaO_3 y A:NaTaO_3 (donde $\text{A}=\text{La, Sm}$)

En este trabajo se incorporó un óxido metálico en materiales con estructura tipo perovskita por vía húmeda y tras la eliminación del solvente, el reactivo del cocatalizador precipitó sobre la superficie del catalizador, y posteriormente con un tratamiento térmico en atmósfera de aire se obtuvo el material en forma de óxido. En esta sección se presenta la metodología para la deposición de nanopartículas de dióxido de titanio sobre la superficie del NaTaO_3 .

2.3.1 Impregnación de NiO

Para impregnar 1% de óxido de níquel en el NaTaO_3 se pesaron 0.39 gr de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se colocaron en un vaso de precipitados. Después se adicionó de 2 a 3 mL de agua destilada y se agitó hasta la completa disolución de la sal. Posteriormente se agregó 1 gr de catalizador y se dejó la mezcla en agitación por 15 minutos. Enseguida se evaporó el solvente lentamente hasta sequedad, el polvo se colocó en un crisol de alúmina para calcinarse en atmósfera de aire a 300°C por 1 h. Finalmente los sólidos se molieron en un mortero de ágata para homogeneizar el tamaño de las partículas [86].

2.3.2 Impregnación de RuO_2

Para la impregnación de 1% de óxido de rutenio en los materiales, se empleó el siguiente procedimiento. Se colocaron 0.04 gr de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (Aldrich 99%) y 1 gr de catalizador en un matraz de tres bocas, enseguida se añadieron 7 mL de tetrahidrofurano y se colocó el matraz sobre una parrilla para calentar la mezcla a 60°C por 4 h bajo agitación magnética con la finalidad de asegurar la

disolución del metal. Posteriormente, se evaporó el disolvente en atmósfera de vacío. Para recolectar el material, los sólidos húmedos se introdujeron en una estufa a 50°C por 30 minutos. Finalmente el material resultante fue calcinado en un crisol de alúmina en atmósfera de aire a 400°C por 6 h y posteriormente molido en un mortero de ágata [59].

2.3.3 Impregnación de TiO₂

El procedimiento para realizar los análisis consistió en colocar una cantidad de En un tubo de ensaye se colocaron 0.015gr del precursor de TiO₂ y se le adicionaron 3 mL de agua desionizada, enseguida se procedió a dispersar las partículas de TiO₂ por medio de un baño de ultrasonido por 30 minutos. Por separado se pesaron 0.3 gr del NaTaO₃ y se procedió a agregar gota a gota una solución de HCl 1N sobre semiconductor hasta su completa humectación, la mezcla resultante se dejó reposar por 10 minutos, manteniendo el catalizador bajo condiciones ácidas permite homogeneizar las cargas de las partículas. Una vez preparados ambos materiales se procedió a mezclarlos en un vaso de precipitados y en ese momento se agregaron 20 mL de agua desionizada, se sometió la suspensión a agitación vigorosa por espacio de 2 h. Por último, el solvente se evaporó lentamente para recuperar los polvos. El material seco fue calcinado a una temperatura de 400°C por 4 h, con una rampa de calentamiento de 1°C / min.

2.4 Técnicas de caracterización

2.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Para el análisis de DRX de las muestras sintetizadas por los diferentes métodos se empleó un difractorómetro Bruker D8 Advance equipado con un detector de centelleo, utilizando radiación de $\text{CuK}\alpha$ 1.5418 Å.

El procedimiento para realizar los análisis consistió en colocar una cantidad de 0.3 gr de muestra sobre un porta-muestras cuidando que la superficie quede lo más pulida posible, con el fin de asegurarse que la difracciones del haz sea en un solo sentido. En seguida se montó el portamuestra sobre el equipo y se dio inicio a la programación del software "XRD Commander" de acuerdo con los parámetros de análisis (tamaño de paso y rango 2θ) establecidos para estas muestras y donde se garantizó la aparición de los picos característicos de las fases de interés. En este punto se dio inicio al análisis al hacer incidir el haz de rayos X sobre la superficie de la muestra, los rayos difractados son registrados por un detector, el cual traduce en señales eléctricas en forma de gráficas conocidas como difractogramas, las cuales son características de cada compuesto. Para interpretar los resultados obtenidos por esta técnica se hace uso de la base de datos "PDF Maint 2005" la cual por comparación permitió la plena identificación de las fases correspondientes.

2.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis Elemental (MEB-MDE)

Para este trabajo se empleó un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío JEOL JSM-6490LV equipado con una sonda de EDS (Energy Dispersion Scanning).

Para analizar las diferentes muestras del NaTaO_3 y del NaTaO_3 dopado con Sm o La, se empleó una pequeña cantidad de muestra (10 mg), las cuales se distribuyeron de manera homogénea sobre una cinta de grafito que está sujeta al portamuestras. Enseguida se introdujo en la cámara del microscopio y se programó el equipo por medio del software "SEM Main Setup" (corriente 20KV, tamaño de apertura 50). En este momento se comenzaron a generar imágenes de la morfología de las muestras. A través del sistema de control fue posible desplazarse en las diferentes zonas de estudio tomando imágenes de las zonas más atractivas. Además se realizó el análisis elemental para corroborar que las imágenes corresponden a la muestra de interés.

2.4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

A pesar que la técnica MET es normalmente empleada como herramienta para resolver la estructura cristalina de sólidos en este trabajo trataremos de obtener beneficio del aumento del tamaño de la imagen para analizar las muestras desde el punto de vista de morfología.

Para el estudio de la forma y el tamaño de las muestras preparadas por la ruta coloidal se empleó un Microscopio Electrónico de Transmisión TEM JEOL 2010 equipado con una sonda de análisis de dispersión de energía de rayos X.

El procedimiento para analizar las muestras por MET consiste en colocar la muestra en una rejilla de Cobre de 400 mesh (marca Electron Microscopy Science modelo 400 C-FC). Para lograr este propósito primeramente se dispersó una cantidad pequeña de la muestra en un tubo de ensaye, al cual se le agregaron 2 mL de acetona. Enseguida el tubo se colocó en un baño de ultrasonido por 30 minutos para dispersar la muestra. Una gota de esta dispersión fue suficiente para colocar la muestra en la rejilla, una vez evaporado el solvente, la rejilla se colocó en la cámara del microscopio y se procedió a realizar el análisis considerando las siguientes condiciones de análisis (200K). Una vez generado el haz de electrones se enfocó sobre diferentes áreas del portamuestra, ahí se constató la homogeneidad en forma y tamaño de las imágenes nanométricas. Para las imágenes mejor definidas se procedió a tomar una fotografía, la cual posteriormente fue revelada para obtener un negativo de la imagen.

2.4.4 Fisisorción de Nitrógeno

La técnica de fisisorción de Nitrógeno permitió determinar las propiedades superficiales (área específica, tamaño y forma de poro) de las muestras en estudio. Para este trabajo únicamente se determinó el área específica ya que el NaTaO_3 tiene un área específica por debajo de $30\text{m}^2\text{g}^{-1}$ lo cual implica que es un material de baja porosidad. Para la determinación de esta propiedad se empleó el método BET (Brunauer, Emmett y Teller), el cual se basa en la adsorción de un gas inerte, generalmente N_2 , en un intervalo de baja presión $0.05 < P/P^\circ < 0.35$, bajo estas condiciones se forma una monocapa sobre la superficie del sólido a una temperatura de 77 K [87]. Se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Ec. (11)}$$

La ecuación 11 se relaciona con el área superficial por medio del peso del adsorbato de la monocapa, cuyo valor se obtiene de la siguiente ecuación:

$$W_m = \frac{1}{s + i} \quad \text{Ec. (12)}$$

El valor de W_m fue empleado en el cálculo del área superficial a través de la siguiente ecuación:

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad \text{Ec. (13)}$$

Donde:

W = peso del gas adsorbido a presión relativa, P/P_0

W_m = peso del adsorbato de una monocapa de la superficie

C = constante BET

s e i = son los valores de la pendiente y la intersección respectivamente, obtenidos al graficar $1/[W(P_0/P)-1]$ vs P/P_0 (ec. 3),

N = Número de Avogadro (6.02×10^{23} moléculas/mol)

M = Peso molecular del adsorbato

A_{cs} = Sección transversal de la molécula de N_2

S_t = Área superficial

En este trabajo se empleó un analizador textural NOVA 2000e Quantachrome Instruments. El cual se encuentra en línea con una computadora, donde se definen las características del análisis (masa de catalizador, volumen de nitrógeno inyectado, tipo de celda y presión

atmosférica)

Las mediciones se realizaron pesando aproximadamente 0.15gr de muestra, enseguida la muestra se introdujo en una celda con la geometría adecuada de acuerdo a las especificaciones del equipo y se colocó en la estación de desgasificación donde se sometió a vacío y a una temperatura de 300°C por 1 h para eliminar al máximo las posibles impurezas. Una vez que la muestra esta libre de impurezas se pasó a la estación de análisis y se sometió nuevamente a vacío. Una vez que el equipo está hermético, de manera automática se cubre a la celda con un baño de nitrógeno líquido.

A partir de este momento se comienza a inyectar volúmenes conocidos de nitrógeno gas sobre la muestra para dar inicio a la formación de la monocapa. De acuerdo a las condiciones termodinámicas del sistema con los cambios presión es posible determinar el punto exacto de la formación de la monocapa $P/P^{\circ} \leq 0.35$. De estos datos se puede inferir el volumen de gas que compone la monocapa y, en consecuencia el número de moléculas existentes. Como se muestra en la ecuación 5.

2.4.5 Espectroscopia de Ultravioleta/Visible (UV-Vis)

A través de la técnica de espectroscopía de UV-Vis fue posible determinar el valor de la energía de banda prohibida (E_g) mediante la medición del % de energía reflectada ajustado por el algoritmo de Kubelka-Munk. Al hacer incidir radiación (Luz Ultravioleta y Visible) sobre el semiconductor, cuando este absorbe la energía suficiente para que los electrones migren desde la banda de valencia a la banda de conducción manifestándose este fenómeno en un decremento en la señal que el equipo registra (%Reflectancia), a la longitud de

onda correspondiente a la energía de la banda prohibida [88]. Se han propuesto muchos tratamientos matemáticos semiempíricos de los datos de reflectancia difusa, tales como la función Kubelka-Munk (KM), cuya expresión es la siguiente:

$$F(R_{\infty}') = \frac{(1 - R_{\infty}')^2}{R_{\infty}'} = \frac{\alpha}{S} \quad \text{Ec. (14)}$$

Donde:

$$R_{\infty}' = \frac{R_{\infty}(\text{muestra})}{R_{\infty}(\text{es tan dar})} \quad \text{Ec. (15)}$$

$R_{\infty} = (I/I_0)$ es la reflectancia difusa a una longitud de onda dada, de una capa de espesor infinito (> 2 mm) de material no transparente, y en el intervalo $0 < R_{\infty} < 1$, α es la absorbancia en unidades cm^{-1} y S , el factor de dispersión.

Para este trabajo las medidas de reflectancia difusa de las muestras se realizaron en un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible Perkin Elmer Lambda 35, equipado con una esfera de integración.

De acuerdo con la técnica experimental en el portamuestras especialmente diseñado para este propósito, se colocó una cantidad de semiconductor. Enseguida fue colocado en la esfera de integración en el interior del equipo y se programaron las condiciones de análisis utilizando el software "Lambda 35" para llevar a cabo un barrido espectral en un intervalo de longitud de onda entre 900 nm y 200 nm, con una velocidad de barrido de 120 nm/min. En las medidas realizadas se tomaron como datos el % de Reflectancia.

Mediante el software "Lambda 35" fue posible tratar los datos de las corridas con la ecuación Kubelka Munk (KM), de acuerdo a la ecuación 14. El resultado de aplicar la función KM sobre los datos de reflectancia difusa, fue obtener una nueva gráfica que se represente en función de la energía de la luz incidente. El valor fue de E_g fue obtenido extrapolando la parte lineal de la gráfica de la función KM al eje de las abscisas.

2.4.6 Análisis Térmico Simultáneo (ATS)

Aplicando esta técnica fue posible determinar la naturaleza de los cambios que sufre un material cuando se somete a un tratamiento térmico en atmósfera controlada. Estos cambios (fusión, solidificación, cristalización, oxidación, etc.) tienen un efecto sobre la estructura y/o composición química.

Para este trabajo, las muestras se analizaron simultáneamente por dos diferentes técnicas: la termogravimetría (TG) y el análisis térmico diferencial (ATD). La primera está basada en la medida de la variación del % de peso de la muestra y la segunda mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia cuando se presentó un cambio físico o químico en el material de estudio. Analizando la información de ambas técnicas es posible determinar las transformaciones que sufre el material [89].

Para este análisis se empleó un analizador térmico simultáneo SQT 600 TA Instruments.

El procedimiento experimental para este análisis comenzó abriendo la cámara del horno, enseguida se colocaron los crisoles de platino en las microbalanzas, y se pesaron 10 mg de muestra y 10 mg de alúmina, posteriormente se cerró el horno y con ayuda del software "Thermal

Advantage” se programaron las condiciones de análisis. El intervalo del análisis fue desde 25°C hasta 900°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, bajo un flujo de gas N₂ (100 mL/min). Las señales generadas durante el análisis fueron registradas por el software y mostradas en forma de graficas (termogramas).

2.4.7 Espectroscopía de Infrarrojo (EITF)

Esta técnica se basa en medir la interacción que tiene la radiación infrarroja sobre un material, este tipo de radiación abarca desde 4000 cm⁻¹ hasta 400 cm⁻¹ del espectro electromagnético. Este tipo de radiación tiene una energía suficiente para provocar vibraciones específicas en los enlaces de las moléculas del material. Estas vibraciones se manifiestan en forma de bandas en los espectros de infrarrojo, lo que permite la detección de ciertos grupos funcionales [90].

Los análisis se realizaron en un espectrofotómetro de Infrarrojo Nicolet 380 Thermo Electron, equipado con el accesorio de ATR (Attenuated Total Reflection).

El Software del equipo es el “OMNIC”, y de acuerdo con la sensibilidad del equipo se realizó un análisis del ambiente (fondo), con la finalidad de identificar los compuestos presentes en el ambiente (generalmente dióxido de carbono y humedad). Esta señal fue restada a la señal generada por la muestra para identificar únicamente sus compuestos. Este análisis se llevó a cabo empleando una velocidad de análisis de 32 ciclos en modo % de transmitancia.

Después de tomar el fondo, una cantidad de la muestra se colocó en la platina del ATR, se prensó la muestra con ayuda del tornillo, esta se analizó a las mismas condiciones con que se corrió el fondo.

Con ayuda del software fue posible llevar a cabo una interpretación espectral de las corridas obtenidas.

2.5.1 Degradaciones de Compuestos Orgánicos

El 2,4-diclorofenoxiacético (2,4 D) es una molécula orgánica que contiene en su estructura dos átomos de cloro y unidos a un anillo de benceno, véase Figura 2.4. Este compuesto tiene un tiempo de resistencia en cuerpos de agua superficial de 17-50 días, un embargo existe el riesgo que al estar en contacto con otros organismos reaccione para formar compuestos más peligrosos. Un ejemplo es que al mezclarse con el 2,4-triclorofenoxiacético (2,4,5 T) se convierte en el agente naranja, el cual fue empleado en la guerra de Vietnam para defoliar los bosques [81]. En México la normatividad establece 10 ppm como límite máximo permisible en descargas a los ríos pero diferentes estudios muestran una concentración mayor en los lugares cercanos a donde fue utilizado, de ahí que nosotros hayamos encontrado esta molécula atractiva para estudiar en este trabajo [87].



Fig. 2.4. Estructura química del 2,4-Diclorofenoxiacético [24-12]

2.5 Pruebas fotocatalíticas

Se probó la actividad fotocatalítica de las perovskitas sintetizadas en diferentes procesos fotoinducidos. Una de las reacciones a estudiar esta relacionada con la degradación de herbicidas presentes en efluentes y mantos freáticos como consecuencia de las actividades agrícolas. Mientras que la otra aplicación está relacionada con la generación de energías alternas como posible sustituto de los combustibles fósiles.

2.5.1 Degradaciones de Compuestos Orgánicos

El 2,4 diclorofenoxiacético (2,4 D) es una molécula orgánica que contiene en su estructura dos átomos de cloro y unidos a un anillo de benceno, véase Figura 2.4. Este compuesto tiene un tiempo de residencia en cuerpos de agua superficial de 12-50 días, sin embargo existe el riesgo que al entrar en contacto con otros contaminantes reaccione para formar compuestos más peligrosos. Un ejemplo es que al mezclarlo con el 2,4 tricolorofenoxiacético (2,4, 5 T) se convierte en el agente naranja, el cual fue empleado en la guerra de Vietnam para deforestar los bosques [91]. En México la normatividad establece 10 ppm como límite máximo permisible en descargas a los ríos pero diferentes estudios muestran una concentración mayor en los lugares cercanos a donde fue utilizado, de ahí que nosotros hayamos encontrado esta molécula atractiva para estudiar en este trabajo [92].

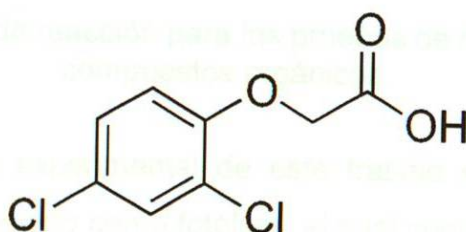


Fig. 2.4 Estructura química del 2,4 Diclorofenoxiacético (2,4 D)

Las pruebas fotocatalíticas del 2,4 D se llevaron a cabo a condiciones estándar de presión y temperatura. El sistema experimental consiste de un reactor de Pyrex tipo batch con agitación mecánica colocado al interior de una caja negra. Al interior del reactor se colocó una lámpara ultravioleta de tipo pluma (marca UVP Products modelo P/N 90-0012-01), que trabaja con una longitud de onda de 254 nm y con una intensidad de $4400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, cuyo esquema se muestra en la figura 2.5.

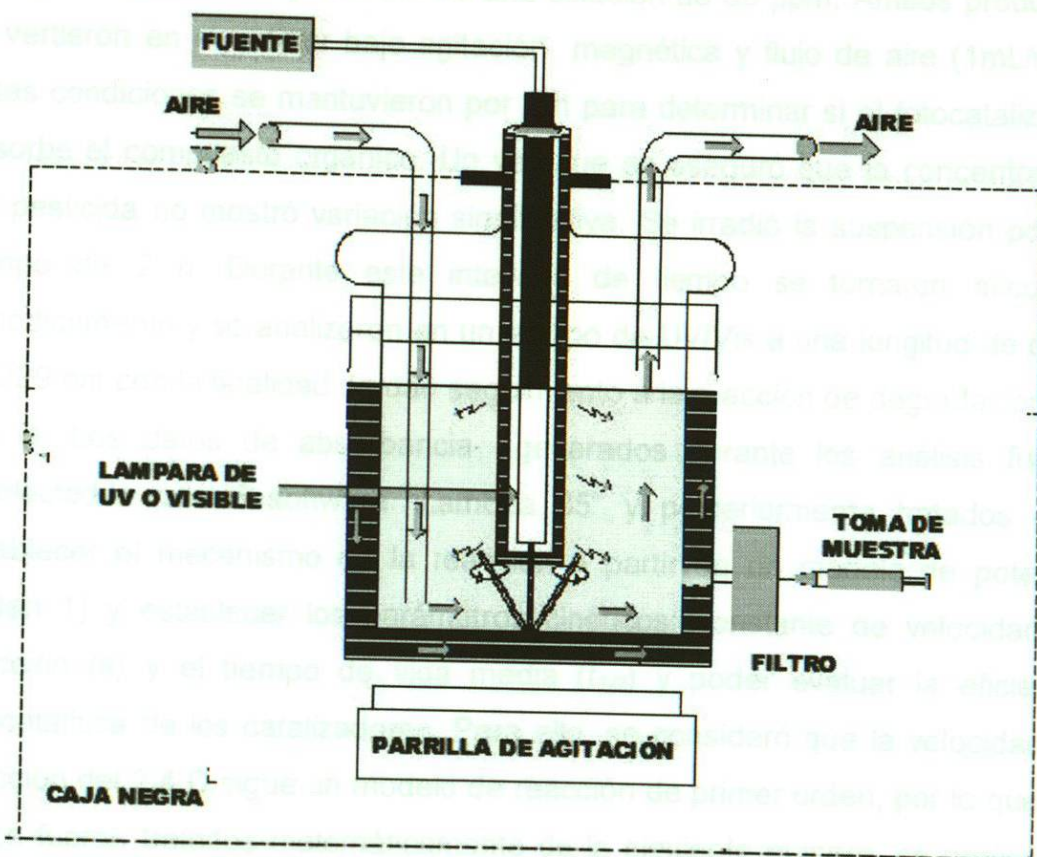


Figura 2.5 Sistema de reacción para las pruebas de degradación de los compuestos orgánicos

En la primera etapa experimental de este trabajo se determinó si había efecto del fenómeno conocido como fotólisis, el cual consiste en la degradación que sufre una sustancia por la acción de la luz. Para comprobar este hecho, se

colocaron 150 mL de la solución de 2,4 Diclorofenoxiacético a 30 ppm en el reactor y se hizo incidir luz ultravioleta durante 3 h. Durante este tiempo se tomaron periódicamente alícuotas mismas que se analizaron por espectrofotometría UV/Vis. Para comprobar que la solución no se vio afectada y posteriormente proceder a realizar las pruebas fotocatalíticas.

Para la evaluación fotocatalítica de los materiales cerámicos se utilizaron 0.15 gr de catalizador y 150 mL de una solución de 30 ppm. Ambos productos se vertieron en el reactor bajo agitación magnética y flujo de aire (1mL/min). Estas condiciones se mantuvieron por 1 h para determinar si el fotocatalizador adsorbe el compuesto orgánico. Un vez que se aseguró que la concentración del pesticida no mostró variación significativa. Se irradió la suspensión por un tiempo de 2 h. Durante este intervalo de tiempo se tomaron alícuotas periódicamente y se analizaron en un equipo de UV/Vis a una longitud de onda de 229 nm con la finalidad de dar seguimiento a la reacción de degradación del 2,4 D. Los datos de absorbancia generados durante los análisis fueron recolectados por el software "Lambda 35" y posteriormente tratados para establecer el mecanismo de la reacción a partir de un modelo de potencia (orden 1) y establecer los parámetros cinéticos: constante de velocidad de reacción (k) y el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) y poder evaluar la eficiencia fotocatalítica de los catalizadores. Para ello, se consideró que la velocidad de reacción del 2,4 D sigue un modelo de reacción de primer orden, por lo que los datos fueron tratados matemáticamente de la siguiente manera, se graficó la dependencia del $\ln(C_0/C)$ vs tiempo, del análisis de regresión, se obtiene el valor de k , cuyo valor corresponde a la pendiente obtenida de la recta de regresión, empleando este valor se obtiene el valor del tiempo de vida media aplicando la siguiente expresión:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Ec. (16)}$$

Donde:

$t_{1/2}$ = tiempo de vida media

k = constante de velocidad

2.5.2 Reactor fotocatalítico para la generación de hidrógeno y oxígeno a partir de agua

En la Figura 2.6 se presenta el esquema del sistema de reacción donde se llevaron a cabo las pruebas de la conversión del agua. Para su explicación este sistema se puede dividir en tres partes principales: el reactor fotocatalítico con celda de inmersión (A), la línea de circulación de vidrio y accesorios (B) y por último el sistema de análisis de los productos de reacción (C).

El reactor fotocatalítico es del tipo de celda de inmersión y consta de dos partes: el cuerpo del reactor (capacidad de 800 mL) donde se colocó el agua junto con el catalizador, la segunda parte es la celda de cuarzo, la cual sella herméticamente y permite aislar el reactor de la fuente de luz. El sistema de alimentación se encuentra unido a la línea de circulación, la cual permite incorporar el gas inerte antes del inicio de la reacción para evacuar el aire, además durante la reacción transporta los productos de la reacción al sistema de análisis por medio de una bomba de pistón de vidrio de (60 ciclos). Es importante mencionar que sobre la línea se colocaron de manera estratégica válvulas que permiten tener diferentes configuraciones, además también se cuenta con dos sensores de presión diferencial para monitorear la hermeticidad del sistema en el rango de 0 a 15 psia.

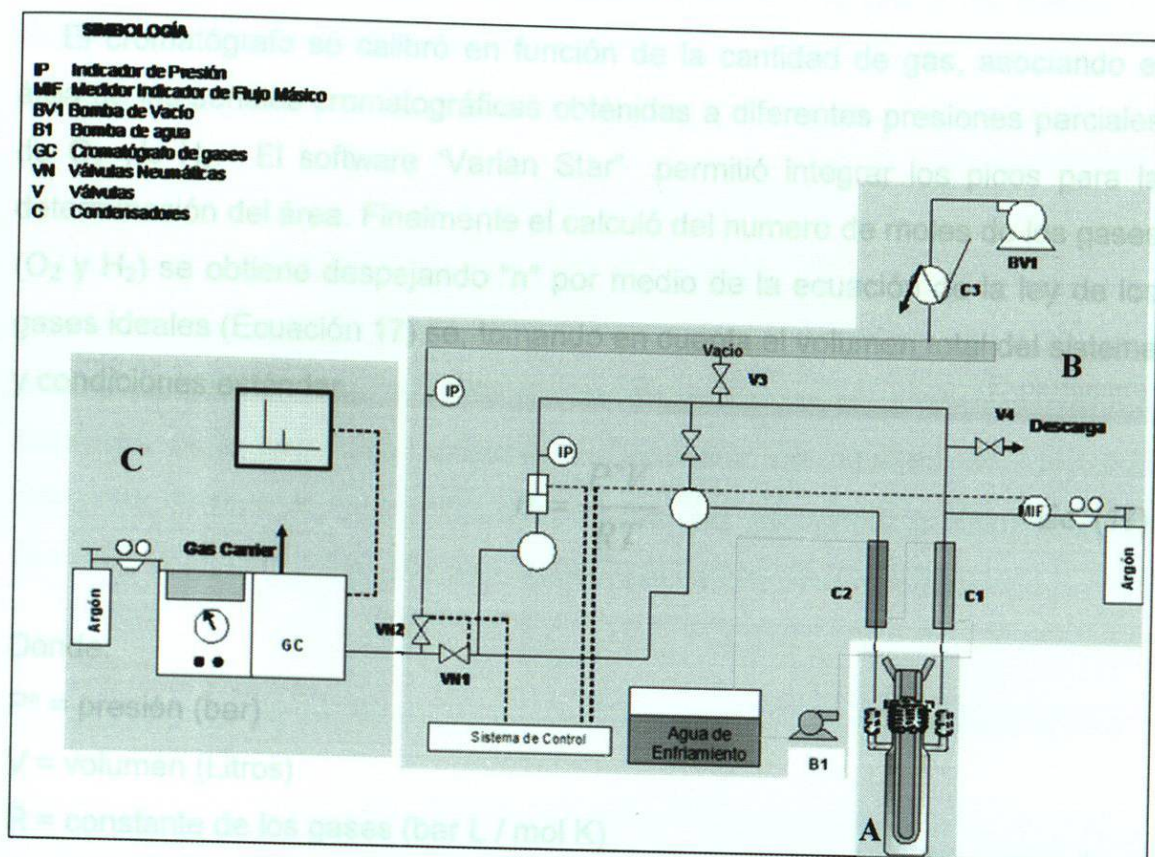


Figura 2.6 Sistema de reacción para la generación de hidrógeno en un reactor de vidrio pyrex

La última parte de sistema es la sección de análisis de H_2 y O_2 , esto se llevó a cabo mediante un muestreo automático de los productos de reacción en línea a través de una válvula de 6 vías con trampa de argón. Durante el proceso de muestreo se tomaron 5 mL de la atmósfera interna del reactor y fueron enviados a un cromatógrafo de gases (Varian CP380) utilizando argón a 150 kPa como gas portador. Tanto la temperatura del puerto de inyección como la del detector del cromatógrafo se programaron a $200^\circ C$, mientras que la temperatura del horno se mantuvo a $30^\circ C$. Para separar la mezcla de H_2 y O_2 , se utilizó una columna tipo Hayesep D, malla 100/120, con 10 m de longitud. Además se empleó un detector de conductividad térmica a 40 mA, con un período

aproximado de estabilización de 30 min.

El cromatógrafo se calibró en función de la cantidad de gas, asociando el área de las señales cromatográficas obtenidas a diferentes presiones parciales de O₂ y/o H₂. El software "Varian Star" permitió integrar los picos para la determinación del área. Finalmente el cálculo del número de moles de los gases (O₂ y H₂) se obtiene despejando "n" por medio de la ecuación de la ley de los gases ideales (Ecuación 17) se, tomando en cuenta el volumen total del sistema y condiciones estándar.

$$n = \frac{P^{\circ}V}{RT} \quad \text{Ec. (17)}$$

Donde:

P° = presión (bar)

V = volumen (Litros)

R = constante de los gases (bar L / mol K)

T = temperatura (K)

n = moles

Para llevar a cabo la reacción, se pesó 1gr de fotocatalizador y se adiciona a 300 mL de agua desionizada. Una vez acoplada la celda, el sistema fue sellado herméticamente y evacuado hasta aproximadamente 50 torr de presión absoluta. A continuación se burbujeó gas argón hasta alcanzar la presión atmosférica, donde permaneció 15 min, para su purga completa este proceso se repite 3 veces más. Finalmente, el sistema fue evacuado nuevamente hasta alcanzar 100 torr. Las muestras fueron irradiadas con luz UV empleando una lámpara de tipo pluma (marca SenLights modelo HL400EH-5), que trabaja con longitud de onda entre 200 y 600 nm con una intensidad de 400 watts, durante tres horas, con muestreos periódicos cada 30 min. Por las condiciones de

presión y temperatura ($T=25^{\circ}\text{C}$ y $P=100$ torr) a las cuales se lleva a cabo la reacción conversión del agua fue necesario colocar a la salida del reactor un sistema de refrigerantes en espiral a 10°C con la finalidad de condensar el vapor de H_2O y solo permitir el paso de H_2 y O_2 .

Una vez recuperados los datos de los análisis se procedió a darles el tratamiento matemático, para llevar a cabo esto se calculo el número de μmoles producidos de H_2 y O_2 a partir de las áreas de los picos cromatográficos obtenidos para cada gas aplicando la ecuación del análisis de regresión obtenidas durante al calibración del sistema. Se representó gráficamente la cantidad de μmoles para cada gas respecto al tiempo de reacción.

Resultados

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Generalidades

En el capítulo anterior se presentó la descripción de los tres métodos de síntesis (reacción en estado sólido, el método de sol-gel y el método coloidal) del NaTaO_3 y NaTaO_3 dopados con La estudiados en este trabajo. También se describió tanto el desarrollo experimental de las diferentes técnicas de caracterización estructural, superficial, textural y morfológica de las muestras como los resultados obtenidos para los materiales en la fotodegradación del 2,4-D y la reacción de conversión del agua.

Capítulo 3

Resultados

En la primera parte de este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los tantalatos dopados y no dopados sintetizados en este trabajo. A partir de las propiedades obtenidas para cada material se realizó un comparativo entre los mismos compuestos sintetizados por las diferentes rutas buscando obtener materiales estructuralmente definidos (perovskitas), además de favorecer la morfología y tamaño manométrico de las partículas. El interés de lograr un material con características bien específicas es potenciar su actividad en presencia de luz y del sustrato. Como resultado de la correlación de los diferentes parámetros estudiados en la segunda parte de este trabajo se seleccionó a las muestras sintetizadas por la ruta coloidal (NaTaO_3 y NaTaO_3 dopadas con La) y se impregnaron con 1 y 5% de óxido de titanio con el propósito de simular un recubrimiento y formar un estructura del tipo núcleo-cáscara. La presencia de ambas fases abre la posibilidad para modificar

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Generalidades

En el capítulo anterior se presentó la descripción de los tres métodos de síntesis (reacción en estado sólido, el método de sol-gel y el método coloidal) del NaTaO_3 y NaTaO_3 dopados con La o Sm empleados en este trabajo. También se describió tanto el desarrollo experimental de las diferentes técnicas de caracterización estructural, superficial, textural y morfológica de las muestras como del sistema para la evaluación de los materiales en la fotodegradación del 2,4-D y la reacción de conversión del agua.

En la primera parte de este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los tantalatos dopados y no dopados sintetizados en este trabajo. A partir de las propiedades obtenidas para cada material se realizó un comparativo entre los mismos compuestos sintetizados por las diferentes rutas buscando obtener materiales estructuralmente definidos (perovskitas), además de favorecer la morfología y tamaño manométrico de las partículas. El interés de lograr un material con características bien específicas es potenciar su actividad en presencia de luz y del sustrato. Como resultado de la correlación de los diferentes parámetros estudiados en la segunda parte de este trabajo se seleccionó a las muestras sintetizadas por la ruta coloidal (NaTaO_3 y NaTaO_3 dopadas con La) y se impregnaron con 1 y 5% de óxido de titanio con el propósito de simular un recubrimiento y formar una estructura del tipo *núcleo-núcleo*. La presencia de ambas fases abre la posibilidad para modificar

sustancialmente las propiedades ópticas como consecuencia de la formación de una interface que provoca la formación de sitios más activos que disminuyen la recombinación.

3.2.1 Difracción de Rayos X (XRD) del NaTaO_3 , La:NaTaO_3 y Sm:NaTaO_3

Finalmente, en este se presentan los resultados de la actividad fotocatalítica de los semiconductores arriba mencionados en la degradación del 2-4 D y la reacción de producción de hidrógeno a partir de agua bajo radiación ultravioleta además de sus respectivos estudios cinéticos.

➤ Reacción en el Estado Sólido

En la Figura 3.1 se observan los resultados de difracción de Rayos X en polvos de las muestras del NaTaO_3 y A:NaTaO_3 ($\text{A} = \text{La, Sm}$) preparados a 850°C por reacción en el estado sólido.

3.2 Caracterización de los materiales NaTaO_3 y A:NaTaO_3 (donde $\text{A}=\text{La, Sm}$)

3.2.1 Difracción de Rayos X (XRD) del NaTaO_3 , La:NaTaO_3 y Sm:NaTaO_3

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para los materiales NaTaO_3 y A:NaTaO_3 (La, Sm) preparados por los diferentes métodos de síntesis y tratados térmicamente.

➤ *Reacción en el Estado Sólido*

En la Figura 3.1 se observan los resultados de difracción de Rayos X en polvos de las muestras del NaTaO_3 y A:NaTaO_3 ($\text{A} = \text{La, Sm}$) preparados a 850°C por reacción en el estado sólido.

De acuerdo con el difractograma obtenido para el NaTaO_3 , se comprobó la obtención de un material con la estructura cristalina característica del tantalato estrovián. Se observó perfectamente a lo largo de todos los valores del ángulo de difracción de la paroválvula de acuerdo con la tarjeta JCPDS (International Center for Diffraction Data, 2005). El resultado anterior también se verificó en el difractograma de la muestra ya que no se logró observar la presencia de otras fases que correspondieran a otra fase. Es importante mencionar que la síntesis del NaTaO_3 fue viable gracias a la incorporación de un exceso de Na_2O en el precursor de sodio con la finalidad de compensar la pérdida de sodio durante el tratamiento térmico.

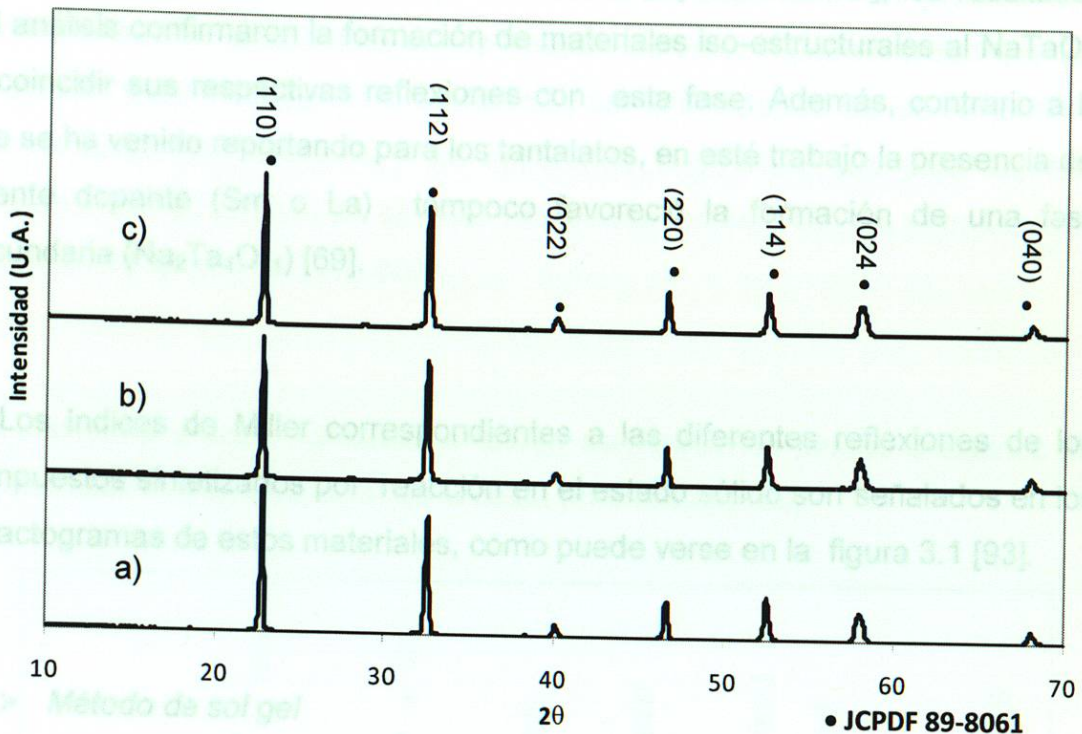


Figura 3.1 Patrón de difracción de rayos X a 850°C por estado sólido para las muestras de a) NaTaO_3 , b) $\text{La}:\text{NaTaO}_3$ y c) $\text{Sm}:\text{NaTaO}_3$.

De acuerdo con el difractograma obtenido para el NaTaO_3 , se comprobó la obtención de un material cristalino, ya que todas las reflexiones características del tantalato estuvieron bien definidas y coincidieron perfectamente a lo largo de todos los valores del eje 2θ con la fase ortorrómbica de la perovskita de acuerdo con la tarjeta JCPDF 89-8061 de la base de datos PDF Maint 2005. El resultado anterior también es indicativo de un alto grado de pureza ya que no se logró observar la presencia de algún pico adicional que pudiera corresponder a otra fase. Es importante destacar que la formación del NaTaO_3 fue favorable gracias a la incorporación de un exceso del 5% del precursor de sodio con la finalidad de compensar la volatilización del Na_2O y así mantener la relación estequiométrica [69].

Para el caso de los compuestos La:NaTaO_3 y Sm:NaTaO_3 , los resultados del análisis confirmaron la formación de materiales iso-estructurales al NaTaO_3 , al coincidir sus respectivas reflexiones con esta fase. Además, contrario a lo que se ha venido reportando para los tantalatos, en este trabajo la presencia del agente dopante (Sm o La) tampoco favoreció la formación de una fase secundaria ($\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$) [69].

Los índices de Miller correspondientes a las diferentes reflexiones de los compuestos sintetizados por reacción en el estado sólido son señalados en los difractogramas de estos materiales, como puede verse en la figura 3.1 [93].

➤ *Método de sol gel*

Para el estudio de los productos sintetizados por la ruta de sol-gel, se tomó una porción de cada material fresco y se secó a 100°C en una estufa por 8 horas. Enseguida se realizó el análisis y de acuerdo con los difractogramas obtenidos (no mostrados), se pudo observar que el conjunto de precursores son materiales amorfos ya que no se observó ninguna reflexión.

En la figura 3.2 se muestran los difractogramas correspondientes a las muestras del NaTaO_3 y A:NaTaO_3 ($\text{A}=\text{La}, \text{Sm}$) tratadas térmicamente a 600°C durante 6 h. Para el caso del tantalato de sodio no dopado, el difractograma mostró reflexiones características de un material cristalino. Estas señales generadas coincidieron con la fase ortorrómbica del NaTaO_3 según la tarjeta JCPDF 89-8061. Para el caso de los materiales dopados con La y Sm, las reflexiones también fueron semejantes a la fase del NaTaO_3 . Sin embargo, la

presencia de un bajo porcentaje del elemento dopante (1%) produjo una disminución en la cristalinidad de los materiales en el siguiente orden $\text{Sm} > \text{La}$. De hecho, para el compuesto $\text{La}:\text{NaTaO}_3$ las intensidades de las reflexiones disminuyeron más del 25%. Es importante mencionar que para las tres muestras las condiciones de síntesis empleadas en este trabajo permitieron la obtención de la fase NaTaO_3 pura.

Finalmente a cada reflexión le fueron asignados los planos cristalinos de h,k,l en base al grupo espacial de la celda ortorrómbica [93].

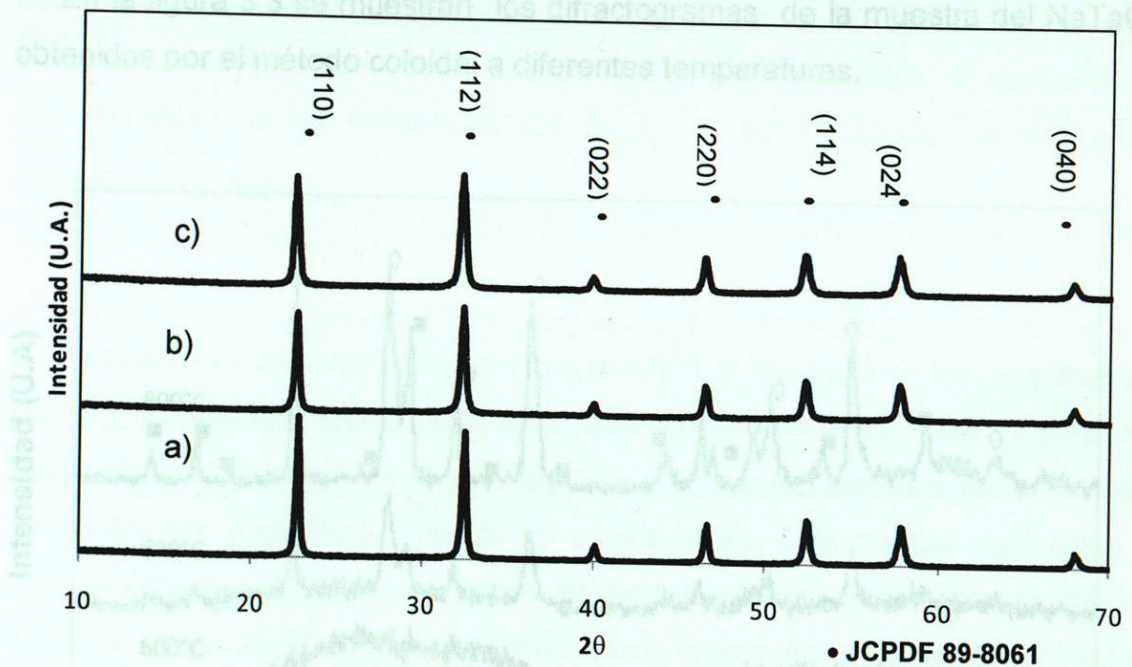


Figura 3.2 Patrón de difracción de rayos X a 600°C por sol gel para las muestras de a) NaTaO_3 , b) $\text{La}:\text{NaTaO}_3$ y c) $\text{Sm}:\text{NaTaO}_3$.

Figura 3.3 Patrón de difracción de rayos X para NaTaO_3 por el método coloidal a diferentes temperaturas de calcinación.

➤ *Método Coloidal*

El conjunto de muestras obtenidas por la ruta coloidal fueron secadas de forma individual a 100°C por 8 h y posteriormente analizadas de manera individual por difracción de rayos X. De acuerdo con los resultados obtenidos (no se muestran los difractogramas) se concluyó que los materiales son completamente amorfos a esta temperatura ya que no hay reflexiones características de algún precursor del NaTaO₃.

En la figura 3.3 se muestran los difractogramas de la muestra del NaTaO₃ obtenidos por el método coloidal a diferentes temperaturas.

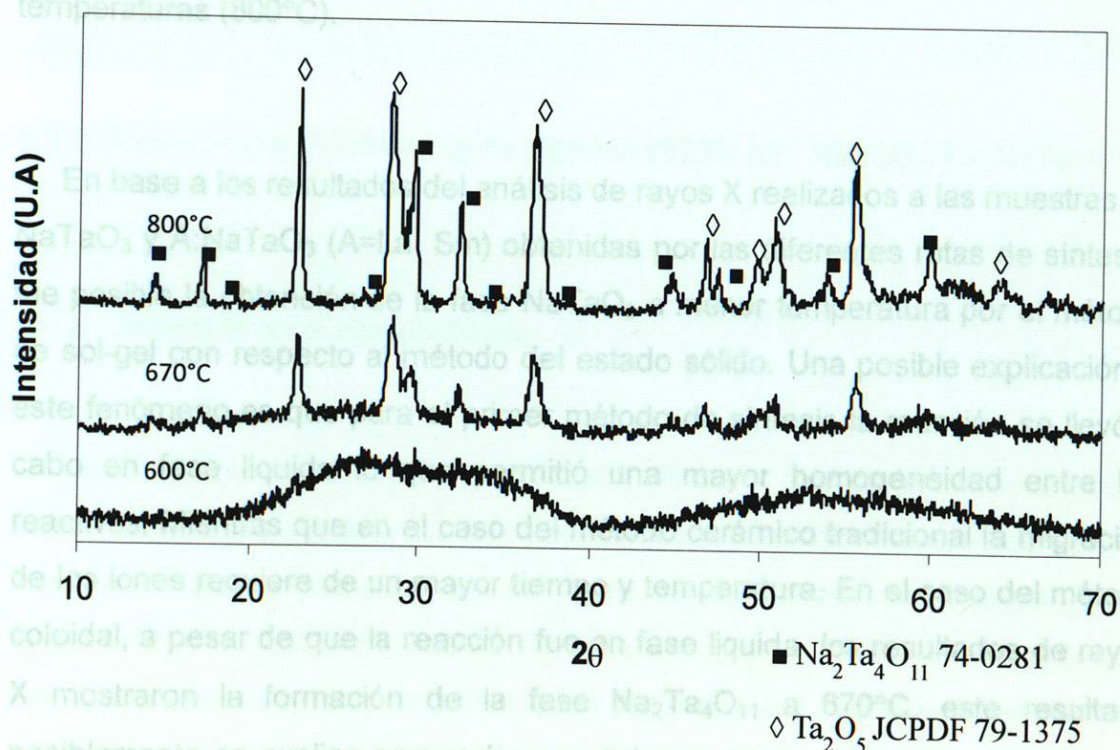


Figura 3.3 Patrón de difracción de rayos X para NaTaO₃ por el método coloidal a diferentes temperaturas de calcinación.

Para el caso del NaTaO_3 no dopado y calcinado a 600°C , el resultado del análisis mostró que a esta temperatura se tiene un material completamente amorfo. Por lo tanto, para completar la reacción y obtener fases cristalinas fue necesario tratar térmicamente a la muestra hasta 800°C con incrementos de 20°C por diferentes lapsos de tiempo. Los resultados mostraron que para temperaturas mayores a 670°C , las condiciones de calcinación (en aire) favorecieron la formación de una mezcla de las siguientes fases: Ta_2O_5 (JCPDF 79-1375) y $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ (JCPDF 74-0281). Esta última fase ha sido identificada como una fase meta-estable de menor simetría que la fase NaTaO_3 . Su presencia se atribuye a la deficiencia de sodio con respecto a la estequiometría como resultado de la volatilización del Na_2O a esta temperatura [69]. Lo anterior, coincide con los resultados de rayos X, en los cuales el aumento de la intensidad de las reflexiones del Ta_2O_5 y del $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ a muy altas temperaturas (800°C).

3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del NaTaO_3 , $\text{La}:\text{NaTaO}_3$ y $\text{Sm}:\text{NaTaO}_3$

En base a los resultados del análisis de rayos X realizados a las muestras de NaTaO_3 y $\text{A}:\text{NaTaO}_3$ ($\text{A}=\text{La}$, Sm) obtenidas por las diferentes rutas de síntesis, fue posible la obtención de la fase NaTaO_3 a menor temperatura por el método de sol-gel con respecto al método del estado sólido. Una posible explicación a este fenómeno es que para el primer método de síntesis la reacción se llevó a cabo en fase líquida lo que permitió una mayor homogeneidad entre los reactivos. Mientras que en el caso del método cerámico tradicional la migración de los iones requiere de un mayor tiempo y temperatura. En el caso del método coloidal, a pesar de que la reacción fue en fase líquida los resultados de rayos X mostraron la formación de la fase $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ a 670°C , este resultado posiblemente se explica porque las condiciones de reacción (en presencia de etilenglicol) favorecen la formación de esta fase secundaria como consecuencia que el precursor de sodio no logra reaccionar completamente con el alcóxido.

Con respecto a los materiales dopados, en este trabajo no se empleó algún método para conocer con mayor precisión si los iones La o Sm, se incorporaron a la red cristalina para sustituir ion Na o al ion Ta. *Figuras 3.4b y 3.4c.*

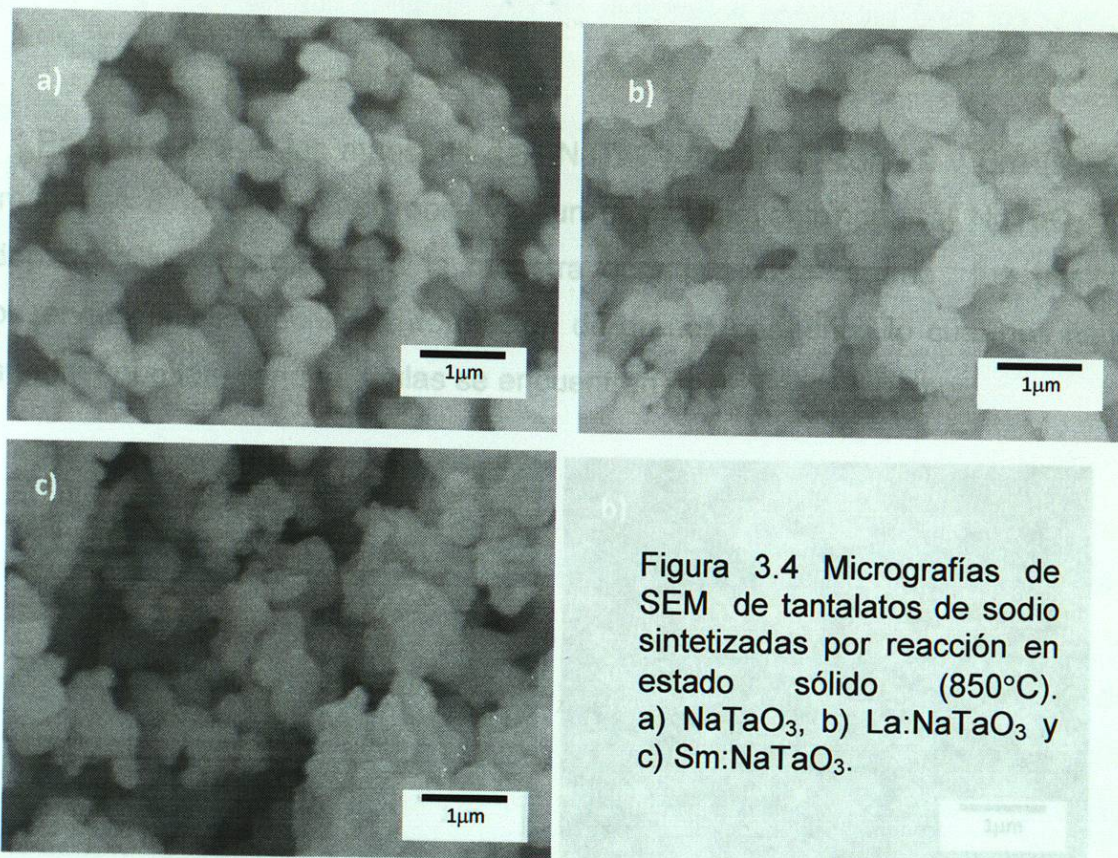
Recientemente L. M. Torres-Martínez y colaboradores publicaron el refinamiento de la estructura del NaTaO_3 y A:NaTaO_3 ($\text{A}=\text{La}, \text{Sm}$) por el método Rietveld buscando tener evidencia sobre este hecho[6]. Sin embargo, por el análisis de los parámetros de red no fue posible tener resultados contundentes sobre la contracción o expansión de la estructura por la presencia del agente dopante. No obstante varios investigadores dan por hecho que la incorporación del dopante provoca la distorsión de la estructura del NaTaO_3 y estas modificaciones se ve reflejada a través de la variación de las propiedades morfológicas, superficiales y catalíticas del sólido. [24,25]

3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del NaTaO_3 , La:NaTaO_3 y Sm:NaTaO_3

➤ *Reacción en el Estado Sólido*

Las muestras del NaTaO_3 y A:NaTaO_3 ($\text{A}=\text{La}$ o Sm) sintetizadas a 850°C fueron estudiadas por Microscopía Electrónica de Barrido. De acuerdo con las imágenes que se presentan en la Figura 3.4, el material no dopado (véase figura 3.4a) presentó partículas del NaTaO_3 en forma cúbica. Sin embargo, por las condiciones drásticas de síntesis las partículas del NaTaO_3 comenzaron a sinterizarse generando aglomerados en el intervalo de 0.5 a 5 micras. Estos resultados están en acuerdo con lo reportado por el grupo de A. Kudo. [94]

En el caso de materiales dopados, es muy probable que la presencia del Sm o del La en bajas concentraciones haya influido en la formación de partículas de menor tamaño como se puede apreciar en las micrográficas de SEM en las figuras 3.4b y 3.4c. La descripción anterior está en acuerdo con lo reportado por L.M. Torres-Martínez [25].



➤ Método de sol gel

En la figura 3.5 se presentan las micrográficas de los compuestos sintetizados por el método sol-gel y calcinados a 600°C. De acuerdo con la imagen 3.5a correspondiente al NaTaO_3 no dopado, se observaron partículas que presentan formas irregulares de muy diferentes tamaños, las cuales alcanzan valores de micras. Aunque en este trabajo no fue posible definir una

geometría por la sensibilidad del equipo, es importante mencionar que estas partículas del NaTaO_3 están unidas entre sí dando lugar a grandes aglomerados de forma irregular y con una distribución de tamaño que puede llegar a valores de micras. La descripción anterior está en acuerdo con lo reportado por L.M. Torres-Martínez [25].

Para el caso de las muestras del NaTaO_3 dopadas con La y Sm (véase imágenes 3.5b y 3.5c) se observó un comportamiento igual al NaTaO_3 no dopado. Sin embargo, para la muestra dopada con Samario fue posible observar por esta técnica la formación de granos pequeños lo cual nos hace suponer que las nanopartículas se encuentran en una escala menor.

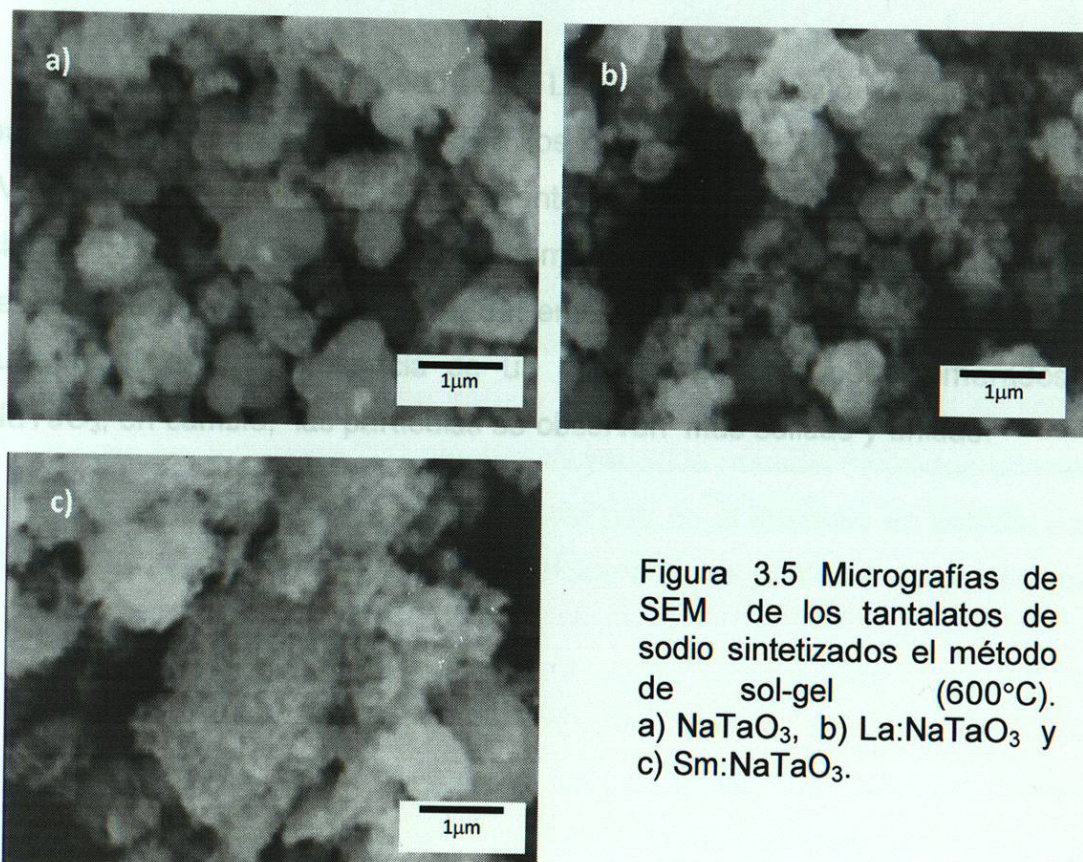


Figura 3.5 Micrografías de SEM de los tantalatos de sodio sintetizados el método de sol-gel (600°C). a) NaTaO_3 , b) La:NaTaO_3 y c) Sm:NaTaO_3 .

➤ *Método Coloidal.*

En las imágenes que se muestran en la figura 3.6 se presentan las micrografías de los compuestos NaTaO_3 y A:NaTaO_3 ($\text{A}=\text{La}, \text{Sm}$) preparados por la ruta coloidal. De acuerdo con los resultados obtenidos para los sólidos no dopados (véase imagen 3.6a), este método permitió un control significativo de la morfología ya que las partículas del NaTaO_3 fueron esféricas y con diámetros de alrededor 100 nm en forma homogénea. Sin embargo, por esta técnica no se observó si estas partículas esféricas están formadas por otras partículas de tamaños inferiores, como se ha observado en otros trabajos para el TiO_2 [85].

Para los materiales dopados con La y Sm, el tamaño y la forma de las partículas fueron muy similares a los obtenidos en el NaTaO_3 sin dopar. (Véase imágenes 3.6b y 3.6c). Lo anterior fue posible gracias al control de ciertos parámetros experimentales como: la cantidad de reactivos, tiempo de reacción, el pH y la temperatura. Sin embargo, hay que destacar que por esta ruta de síntesis la presencia de un dopante no produce aglomerados del NaTaO_3 , en cambio, las partículas se observan más sólidas y unidas.

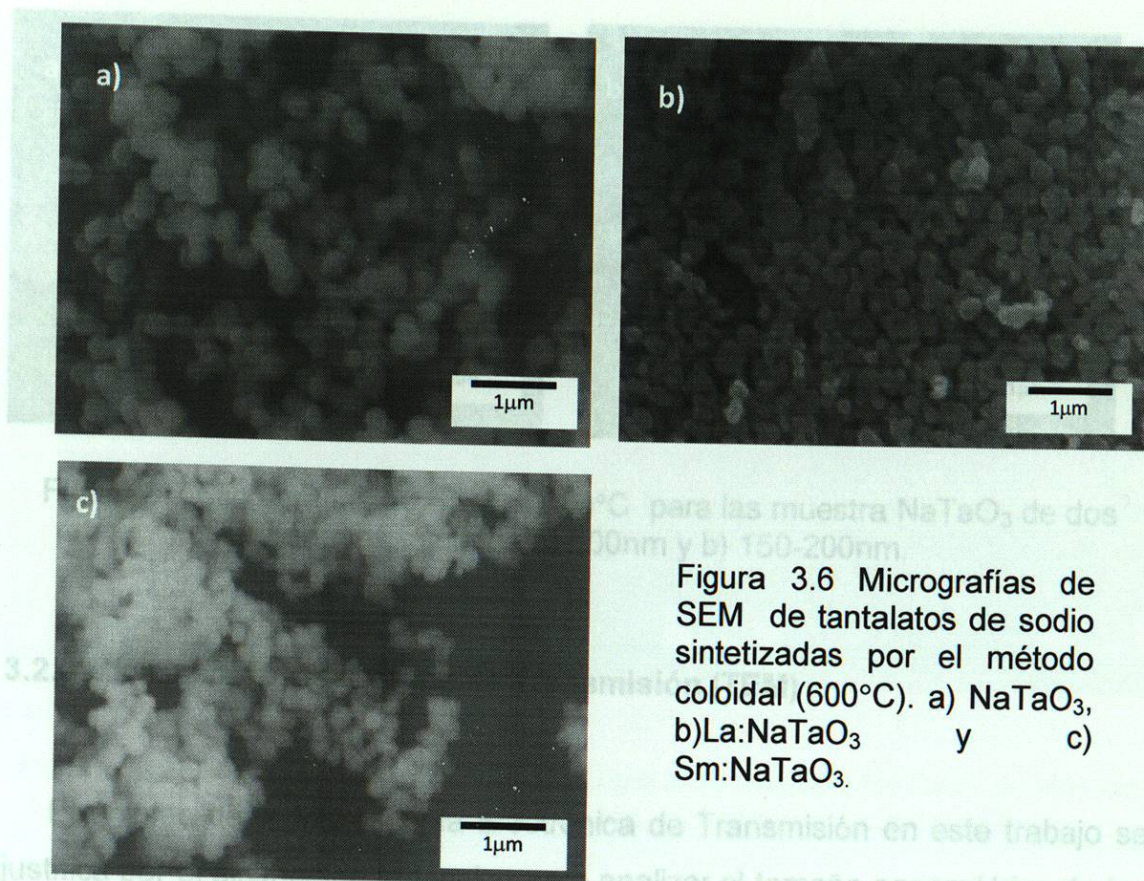


Figura 3.6 Micrografías de SEM de tantalatos de sodio sintetizadas por el método coloidal (600°C). a) NaTaO_3 , b) La:NaTaO_3 y c) Sm:NaTaO_3 .

Una ventaja de trabajar este método de síntesis es la posibilidad de controlar el tamaño de las partículas (véase las figuras 3.7) variando la relación alcóxido-surfactante. Para este trabajo se obtuvieron partículas del NaTaO_3 en el intervalo de 500 hasta 200 nm disminuyendo la relación alcóxido/surfactante de 1:100 a 1:200. Es importante destacar que en el intervalo en estudio no se observó modificación alguna en la morfología de las partículas nanométricas.

Con esta técnica se pudo apreciar mejor la forma casi perfecta de partículas esféricas y su uniformidad. Además, esta ruta de síntesis tiene como ventaja el control del tamaño de las partículas del NaTaO_3 a partir de relación alcóxido/surfactante. En este trabajo se obtuvieron partículas de 500nm y 150nm empleando las siguientes relaciones alcóxido surfactante 1:100 y 1/200 respectivamente. Con el apoyo de esta técnica también se pudo constatar que

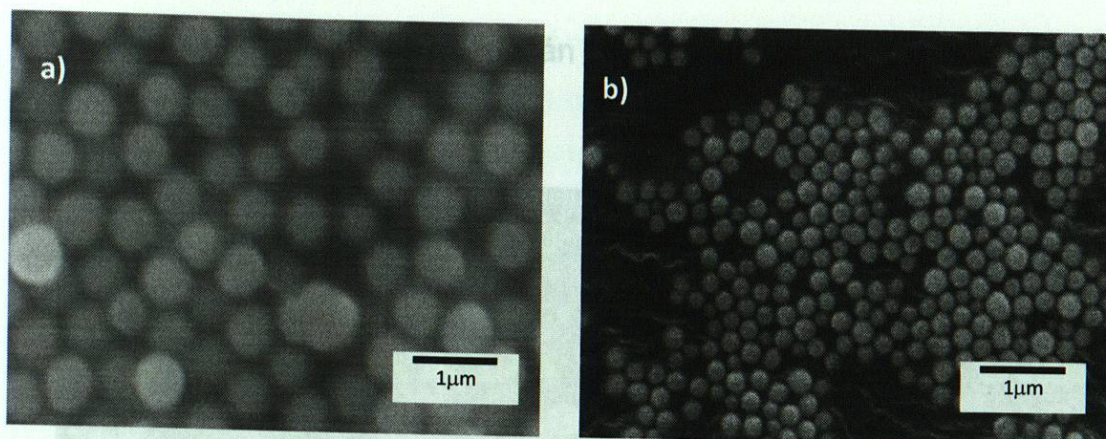


Figura 3.7 Micrografías de SEM a 600°C para las muestra NaTaO_3 de dos diferentes tamaños a) 500nm y b) 150-200nm.

3.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El empleo de la Microscopía Electrónica de Transmisión en este trabajo se justifica por el alcance de la técnica para analizar el tamaño nanométrico de las partículas del NaTaO_3 y su respectiva naturaleza. En la figura 3.8 se presentan las imágenes de las muestras del NaTaO_3 no dopado preparadas por los métodos de química suave. La primera imagen corresponde a los sólidos obtenida por el método de sol-gel (véase figura 3.8a), y donde se observó la formación de partículas cúbicas, de aproximadamente 50 nm y que están unidas entre sí formando aglomerados de hasta 5 micras. Para el caso de las muestras del NaTaO_3 obtenidas por la vía coloidal (Véase imagen 3.8b y 3.8c). Con esta técnica se pudo apreciar mejor la forma casi perfecta de partículas esféricas y su uniformidad. Además, esta ruta de síntesis tiene como ventaja el control del tamaño de las partículas del NaTaO_3 a partir de relación alcóxido/surfactante. En este trabajo se obtuvieron partículas de 500nm y 150nm empleando las siguientes relaciones alcóxido surfactante 1:100 y 1/200 respectivamente. Con el apoyo de esta técnica también se pudo constatar que

estas esferas son sólidas y que están constituidas por partículas esféricas de menor tamaño.

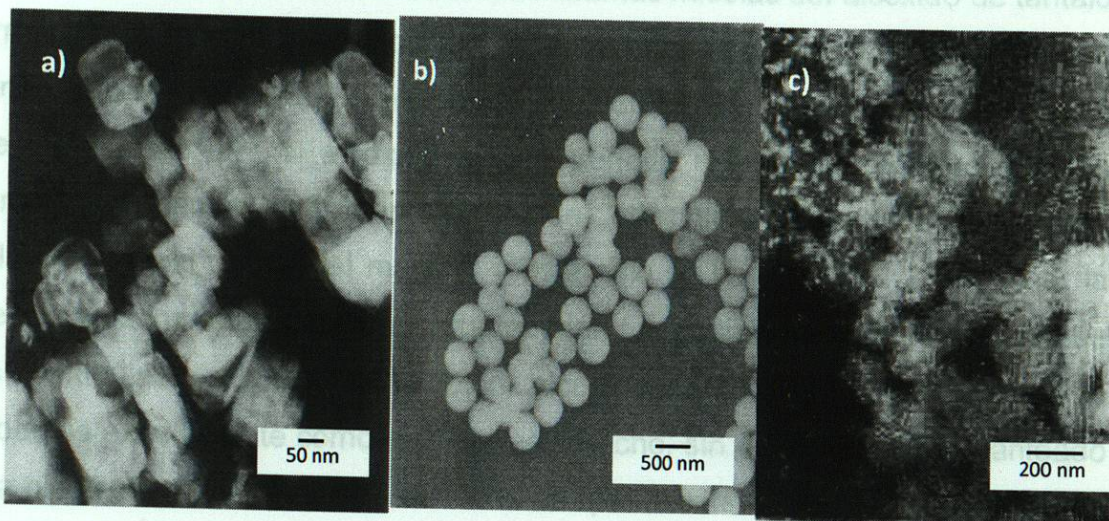


Figura 3.8 Micrografías de TEM a 600°C para las muestra NaTaO_3 a) Método de sol-gel, b) Método Coloidal, 500 nm y c) Método Coloidal 150nm.

Para el caso de las perovskitas obtenidas por el método de sol-gel fue posible comprobar por SEM y TEM diferentes formas en las propiedades morfológicas de las polvos A:NaTaO_3 ($\text{A}=\text{La}$, Sm). En ambos casos se confirmó una disminución del tamaño en las partículas a escala nanométrica como evidencia de la incorporación del agente dopante en la estructura, sin embargo, estas partículas estuvieron aglomeradas según las imágenes de microscopía electrónica de transmisión. Por esta ruta difícilmente se podrá obtener un control del tamaño de las partículas ya que no se tiene un control de la velocidad de hidrólisis lo que conlleva a obtener partículas de diferentes tamaños.

En el caso de las muestras sintetizadas por la ruta coloidal los resultados más sobresalientes son la obtención de partículas esféricas y homogéneas del

NaTaO_3 no dopado y A:NaTaO_3 ($\text{A}=\text{La}, \text{Sm}$). Sin embargo, en esta parte experimental el etilenglicol jugó un papel fundamental durante la reacción, ya que esta sustancia tiene la función de formar las micelas del alcóxido de tántalo formando un intermediario glicolado. De esta manera pudimos observar que se tiene un mejor control de la velocidad de hidrólisis, ya que el intermediario es menos reactivo que el alcóxido lo que permite una mejor definición de las partículas. Además que la presencia del etilenglicol nunca efectúa alguna hidrólisis parcial o total del material y esta solo se lleva a cabo al adicionar la mezcla acetona-agua. Por esta ruta también fue posible controlar el tamaño de las partículas variando la relación alcóxido-surfactante. Hasta ahora no sabemos exactamente como explicar este hecho, sin embargo se ha planteado una hipótesis relacionada con el hecho de que al existir una menor cantidad de moléculas de alcóxido, éste se encuentra más disperso en el medio, por consecuencia, no tendría oportunidad de que las moléculas se junten para formar micelas de mayor tamaño. los tantalatos preparado por el método de sol-gel. Mientras que el semiconductor Sm/NaTaO_3 perdió alrededor del 50% de área.

3.2.4 Propiedades texturales

Con la finalidad de conocer las propiedades texturales de los materiales NaTaO_3 y A:NaTaO_3 ($\text{A}=\text{La}, \text{Sm}$) preparados por las tres rutas de síntesis se realizaron las pruebas de fisorción de nitrógeno. En la Tabla 3.1 se presentan los resultados obtenidos para los diferentes materiales empleando la ecuación de BET, la cual se explicó en la sección 2.4.4 del capítulo experimental. Para las perovskitas sintetizadas por reacción del estado sólido se obtuvieron áreas específicas de alrededor de $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para el NaTaO_3 no dopado y no se observó ninguna variación en esta propiedad cuando se incorporó Lantano o Samario como dopante.

Para el caso de los semiconductores sintetizados por el método de sol-gel fue posible mejorar el área específica de los materiales más de dos veces con respecto a los sólidos preparados por reacción en estado sólido, ya que se logró obtener el NaTaO_3 no dopado con $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. En el caso de los polvos dopados con La y Sm, se mantuvo la misma tendencia en el área específica y para el caso del $\text{Sm}:\text{NaTaO}_3$ se alcanzaron $22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Los resultados obtenidos por estas dos rutas coinciden con los reportados por L. M. Torres-Martínez [23,24].

Para los tantalatos de sodio sintetizados por el método coloidal no se logró incrementar de manera sustancial el área específica de las perovskitas a pesar del excelente control en las nanopartículas. Por ejemplo, los materiales NaTaO_3 no dopados y el $\text{La}:\text{NaTaO}_3$ presentaron una disminución del área superficial menor a 28% con respecto con a los tantalatos preparado por el método de sol-gel. Mientras que el semiconductor Sm/NaTaO_3 perdió alrededor del 50% de área.

A partir de los resultados de área superficial obtenidos con la ecuación BET, se confirmó que las perovskitas sintetizadas por estado sólido fueron los materiales que presentaron los valores más bajos de área específica ($6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), sumado a que en esta propiedad no se observó ninguna influencia por parte del agente dopante. Este comportamiento muy posiblemente es consecuencia de las condiciones drásticas de calcinación lo que conlleva a que las partículas del compuesto se sintericen. En cambio, las muestras obtenidas por sol gel, incrementaron hasta 4 veces el área superficial, específicamente cuando el NaTaO_3 fue dopado con Sm. Este resultado está en acuerdo con las imágenes correspondientes de SEM y TEM, donde se observaron partículas en escala nanométrica. Finalmente, en el caso de los materiales sintetizados por la ruta coloidal no presentaron una mejora en esta propiedad muy posiblemente porque estas esferas son sólidas y con baja porosidad.

Tabla 3.1

Área superficial del NaTaO_3 , La:NaTaO_3 y Sm:NaTaO_3 sintetizados por los métodos de estado sólido, sol gel y coloidal.

Material	Métodos de Síntesis		
	Estado Sólido ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Sol Gel ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Coloidal ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
	850°C	600°C	600°C
NaTaO_3	5	14	10
La: NaTaO_3	5	14	11
Sm:NaTaO_3	5	22	12

A partir de los resultados de área superficial obtenidos con la ecuación BET, se confirmó que las perovskitas sintetizadas por estado sólido fueron los materiales que presentaron los valores más bajos de área específica ($5\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), sumado a que en esta propiedad no se observó ninguna influencia por parte del agente dopante. Este comportamiento muy posiblemente es consecuencia de las condiciones drásticas de calcinación lo que conlleva a que las partículas del compuesto se sintericen. En cambio, las muestras obtenidas por sol gel, incrementaron hasta 4 veces el área superficial, específicamente cuando el NaTaO_3 fue dopado con Sm. Este resultado está en acuerdo con las imágenes correspondientes de SEM y TEM, donde se observaron partículas en escala nanométrica. Finalmente, en el caso de los materiales sintetizados por la ruta coloidal no presentaron una mejoría en esta propiedad muy posiblemente porque estas esferas son sólidas y con baja porosidad.

3.2.5 Espectroscopía de Ultravioleta Visible (UV-Vis)

Para conocer si el intervalo de activación de las perovskitas simples y dopadas se encuentra en la región de luz visible o ultravioleta, se llevó a cabo la determinación de la energía de banda prohibida (E_g), la cual es una propiedad óptica importante en un semiconductor. En la figura 3.9 se presentan las curvas resultantes de los espectros de reflectancia difusa procesados con la ecuación de Kubelka Munk para el tantalato de sodio sin dopar obtenido por los diferentes métodos de preparación. De acuerdo con las pendientes generadas se determinó que los valores de E_g se encuentran muy próximos a 4.0 eV.

En la tabla 3.2 se presentan las energías de banda prohibida de los tantalatos dopados y no dopados. De acuerdo con los resultados obtenidos es evidente que estos materiales no presentaron alguna variación significativa del E_g como consecuencia del método de síntesis o la incorporación de algún dopante (La o Sm) ya que por que todos los casos se presentaron valores de energía de banda prohibida de alrededor de 4.0 eV

Energía de banda prohibida de los tantalatos de sodio dopados con La y Sm. A: NaTaO_3 ; B: LaNaTaO_7 ; C: SmNaTaO_7 .

Muestra	Método de síntesis	E_g (eV)	E_g (eV)
NaTaO_3	Síntesis por sólido	4.00	4.00
LaNaTaO_7	Síntesis por sólido	4.00	4.00
SmNaTaO_7	Síntesis por sólido	4.00	4.00

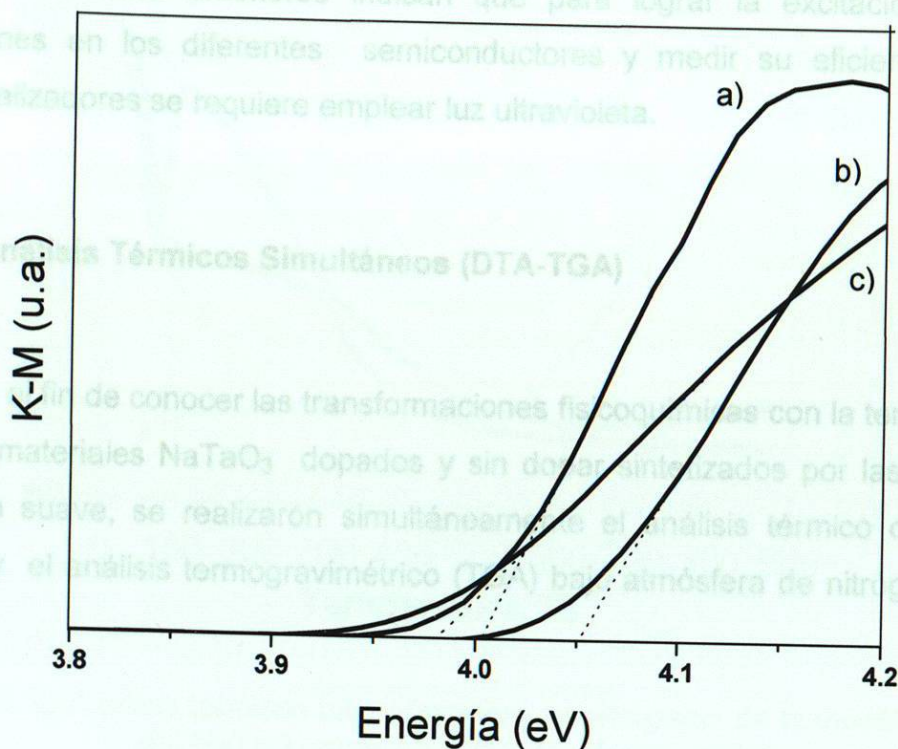


Figura 3.9 Cálculo de las energías de banda prohibida del NaTaO₃ por el método de Kubelka Munk. a) estado sólido (850°), b) sol gel (600°) y c) coloidal (600°).

Tabla 3.2

Energía de banda prohibida (eV) de los diferentes semiconductores NaTaO₃ y A:NaTaO₃ (A=La, Sm) calculadas por el método de Kubelka Munk.

Material	Estado Sólido	Sol Gel	Coloidal
	850°C	600°C	600°C
NaTaO ₃	4.00	4.05	4.00
La: NaTaO ₃	4.00	4.10	4.00
Sm: NaTaO ₃	3.90	4.00	4.00

Los resultados anteriores indican que para lograr la excitación de los electrones en los diferentes semiconductores y medir su eficiencia como fotocatalizadores se requiere emplear luz ultravioleta.

3.2.6 Análisis Térmicos Simultáneos (DTA-TGA)

Con el fin de conocer las transformaciones fisicoquímicas con la temperatura de los materiales NaTaO_3 dopados y sin dopar sintetizados por las rutas de química suave, se realizaron simultáneamente el análisis térmico diferencial (DTA) y el análisis termogravimétrico (TGA) bajo atmósfera de nitrógeno y de aire.

Figura 3.10 Análisis térmicos bajo atmósfera de nitrógeno de la muestra fresca del NaTaO_3 sintetizada por el método sol gel.

En la figura 3.10 se muestra el termograma de la muestra fresca del NaTaO_3 sintetizada por el método sol gel bajo atmósfera inerte. De acuerdo con este resultado se observó la presencia de un pico endotérmico (1) a una baja temperatura (76°C), el cual se atribuyó a la pérdida de etanol y agua por parte de la muestra. A 550°C se observó la presencia de un segundo pico exotérmico, el cual ha sido atribuido en trabajos anteriores a la cristalización de la fase del NaTaO_3 .

Cuando el NaTaO_3 fue sintetizado por el método coloidal, la evolución de los materiales en función de la temperatura fue diferente, ya que solamente se presentaron dos señales como se muestra en la figura 3.11.

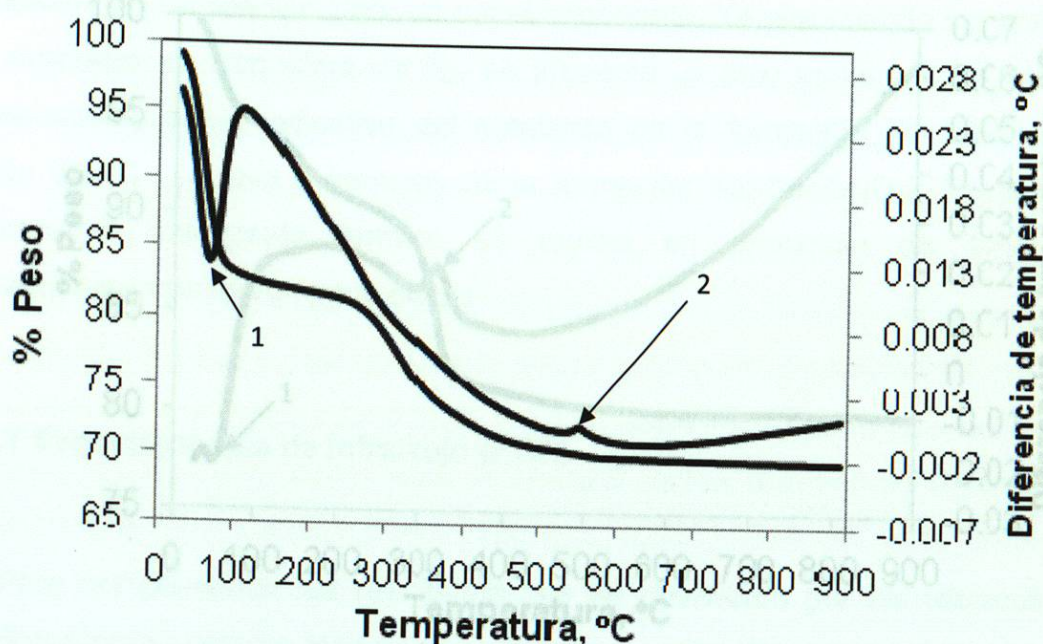


Figura 3.10 Análisis térmicos bajo atmósfera de nitrógeno de la muestra fresca del NaTaO_3 sintetizada por el método sol gel.

La primera señal correspondió a un pico exotérmico (1) de poca intensidad a 76°C. Para el caso del análisis termogravimétrico se observó la pérdida de un 20% en peso de la muestra en el intervalo de 25 a 110°C, este resultado se corroboró con lo observado en la primera señal mostrada en el análisis anterior. La segunda zona de pérdida en peso (10% aproximadamente) fue en el intervalo de 260 a 550°C y se atribuye a la eliminación de materia orgánica y de agua estructural. A temperaturas superiores a los 550°C el material no presentó ningún cambio lo cual confirma la estabilidad del material. Para el caso de los tantalatos de sodio dopados con La y/o Sm sintetizados por esta misma ruta presentaron comportamientos muy similares. Cuando el NaTaO_3 , fue sintetizado por el método coloidal, la evolución de los materiales en función de la temperatura fue diferente, ya que solamente se presentaron dos señales como se muestra en la figura 3.11.

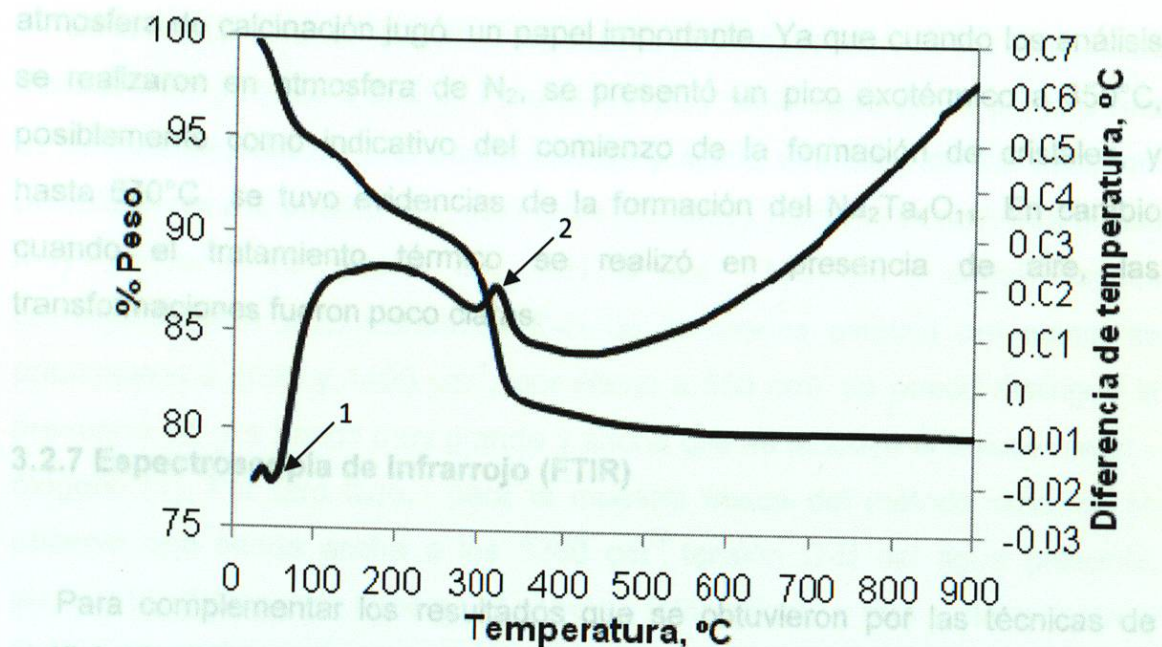


Figura 3.11 Análisis térmicos bajo atmósfera de nitrógeno de la muestra fresca del NaTaO_3 sintetizada por el método de coloidal.

La primera señal correspondió a un pico exotérmico (1) de poca intensidad a 76°C , el cual se atribuyó a la eliminación de solvente y agua. La segunda señal (2) tuvo un comportamiento exotérmico y se presentó alrededor de 370°C . Esta última señal posiblemente corresponde a la formación de la fase NaTaO_3 favorecida por la presencia de atmósfera inerte. El análisis gravimétrico mostró correspondencia con la descripción anterior y la pérdida de peso fue menor al 20%.

Para el caso de los materiales preparados por el método de sol-gel, los resultados del análisis térmico confirmaron lo observado por Difracción de Rayos X. Es decir, los tantalatos de sodio calcinadas a 600°C presentaron la fase NaTaO_3 mientras que el comportamiento térmico de los materiales obtenidos por el método coloidal no tuvo correspondencia con el resultado de DRX. Probablemente se podría asociar este fenómeno con el hecho de que la

atmósfera de calcinación jugó un papel importante. Ya que cuando los análisis se realizaron en atmósfera de N_2 , se presentó un pico exotérmico a $350^\circ C$, posiblemente como indicativo del comienzo de la formación de cristales, y hasta $670^\circ C$ se tuvo evidencias de la formación del $Na_2Ta_4O_{11}$. En cambio cuando el tratamiento térmico se realizó en presencia de aire, las transformaciones fueron poco claras.

3.2.7 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)

Para complementar los resultados que se obtuvieron por las técnicas de análisis térmico para los materiales obtenidos por sol gel y coloidal, éstos fueron analizados por la técnica de espectroscopía de infrarrojo para observar los grupos funcionales orgánicos presentes en los frescos de las muestras y ver su comportamiento conforme se incrementó la temperatura de calcinación.

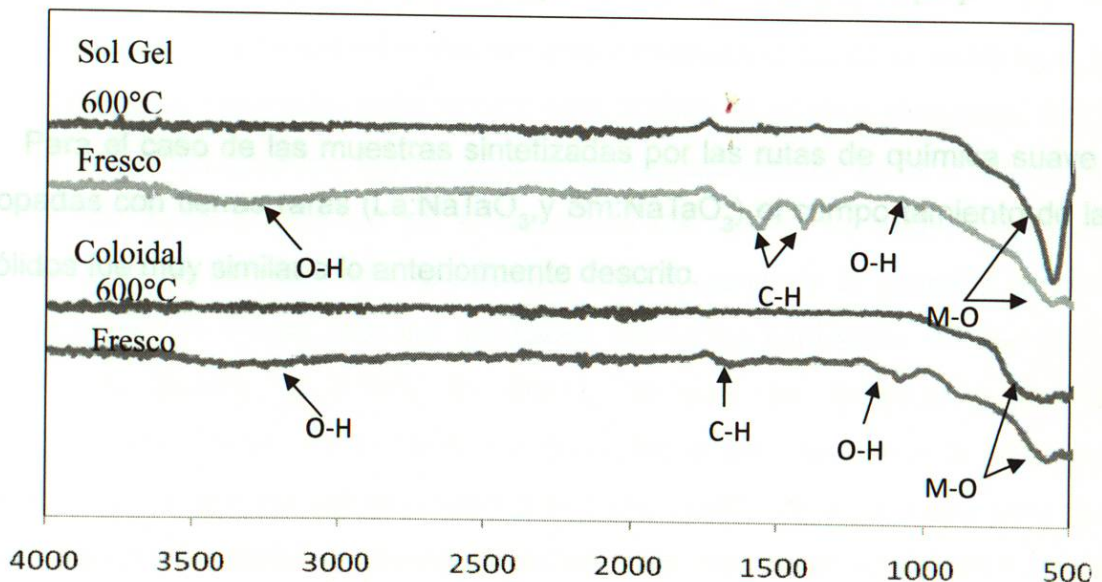


Figura 3.12 Espectros de Infrarrojo para las muestras $NaTaO_3$ sintetizado por Sol Gel y por Coloidal

En la Figura 3.12 se muestran los espectros de absorción de los materiales frescos y los tratados a 600°C. Para el NaTaO₃ sintetizado por la primera ruta de síntesis se observa una banda intensa y ancha alrededor de los 3300cm⁻¹ perteneciente a la tensión O-H del etanol (solvente), también se notó otra banda muy pequeña de flexión del O-H a los 1100 cm⁻¹. Otras bandas correspondientes a tensiones de C-H de la cadena alifática del etanol se presentaron a 1550 y 1400 cm⁻¹, por último a 550 cm⁻¹ se pudo distinguir la presencia de una banda muy grande y ancha que se atribuye al enlace metal – oxígeno [1]. Por otro lado, para la muestra fresca del método coloidal, se observó una banda ancha a los 3300 cm⁻¹ tensión O-H del agua presente, aunque también puede deberse al solvente (etilenglicol), y otra perteneciente al O-H a los 1100 cm⁻¹. Además se presentaron dos bandas de flexiones de cadena alifática alrededor de los 1000 y 1120 cm⁻¹. Para las muestras calcinadas para ambos métodos se observó únicamente la tensión del enlace metal-oxígeno alrededor de los 500 cm⁻¹. Los resultados obtenidos por estas dos rutas coinciden con los reportados por L. M. Torres-Martínez [25].

Para el caso de las muestras sintetizadas por las rutas de química suave y dopadas con tierras raras (La:NaTaO₃, y Sm:NaTaO₃) el comportamiento de los sólidos fue muy similar a lo anteriormente descrito.

3.3 Caracterización del NaTaO₃ impregnado con TiO₂

En la segunda parte de este trabajo se presenta la caracterización del NaTaO₃ con morfología bien definida e impregnados con diferentes relaciones de TiO₂. Con esta acción se busca simular una capa que permita la formación de una nueva fase en la frontera de la superficie de ambos compuestos de manera a que se generen sitios activos para mejorar la actividad fotocatalítica del NaTaO₃.

3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Los semiconductores NaTaO₃ y NaTaO₃ dopados con Sm sintetizados por reacción en el estado sólido y por el método coloidal fueron impregnados con 5 y 1% de TiO₂ para simular un compuesto núcleo-núcleo en la superficie del tantalato de sodio. Si bien con esta técnica no fue posible observar los depósitos del óxido metálicos con tamaño nanométrico sobre la superficie del catalizador, se aprovechó esta técnica para realizar el análisis elemental (EDS-rayos X). De acuerdo con los resultados del análisis (véase figura 3.13) que se realizó de manera aleatoria en la superficie del sólido, se determinaron los porcentajes de los elementos presentes. Para el caso de la muestra NaTaO₃ impregnada con 5% de TiO₂ los resultados fueron los siguientes: 6% de sodio, 66.5% de tántalo, y 3.18% de titanio, lo cual es congruente con la estequiometría inicial. Adicional a lo anterior, los análisis revelaron la presencia de otros picos que no corresponden a la composición de la muestra pero que coinciden con las señales correspondientes a los materiales que constituyen el soporte donde se fijó la muestra (recubrimiento de oro).

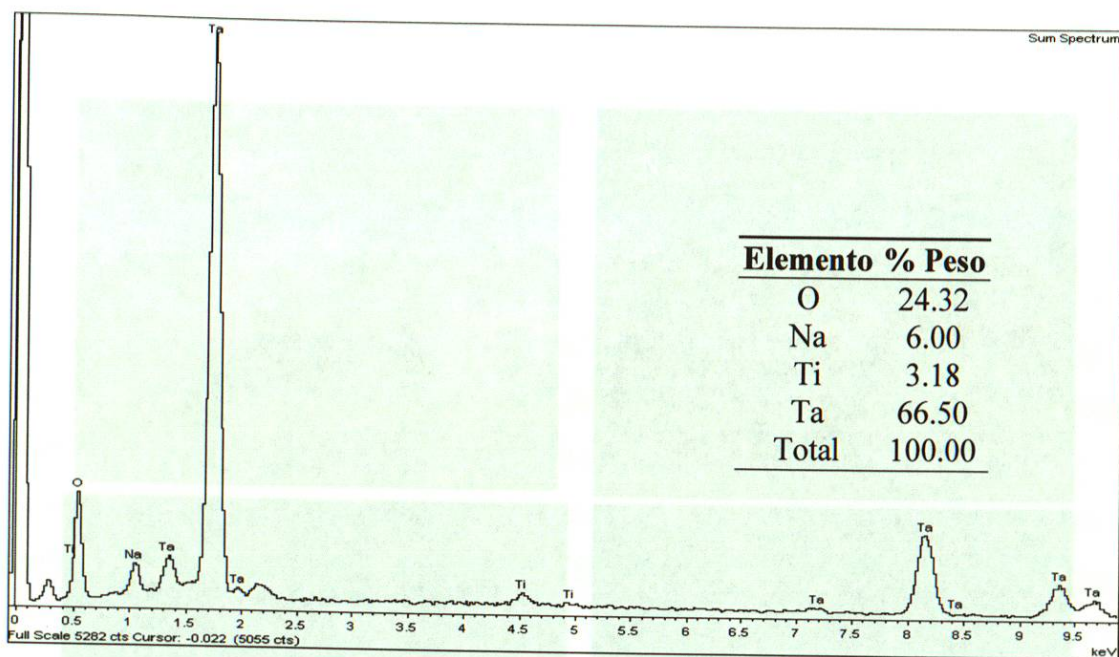


Figura 3.13. Espectros de rayos X para la muestra 5% TiO₂-NaTaO₃ obtenidos por la ruta coloidal.

En la figura 3.14 se presentan imágenes del mapeo del óxido de titanio impregnado sobre la superficie de la perovskita. Como ya se mencionó en el párrafo anterior, se examinaron de manera aleatoria diferentes zonas de la muestra y se logró apreciar que los elementos contenidos en el semiconductor están distribuidos de manera uniforme sobre la superficie.

3.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

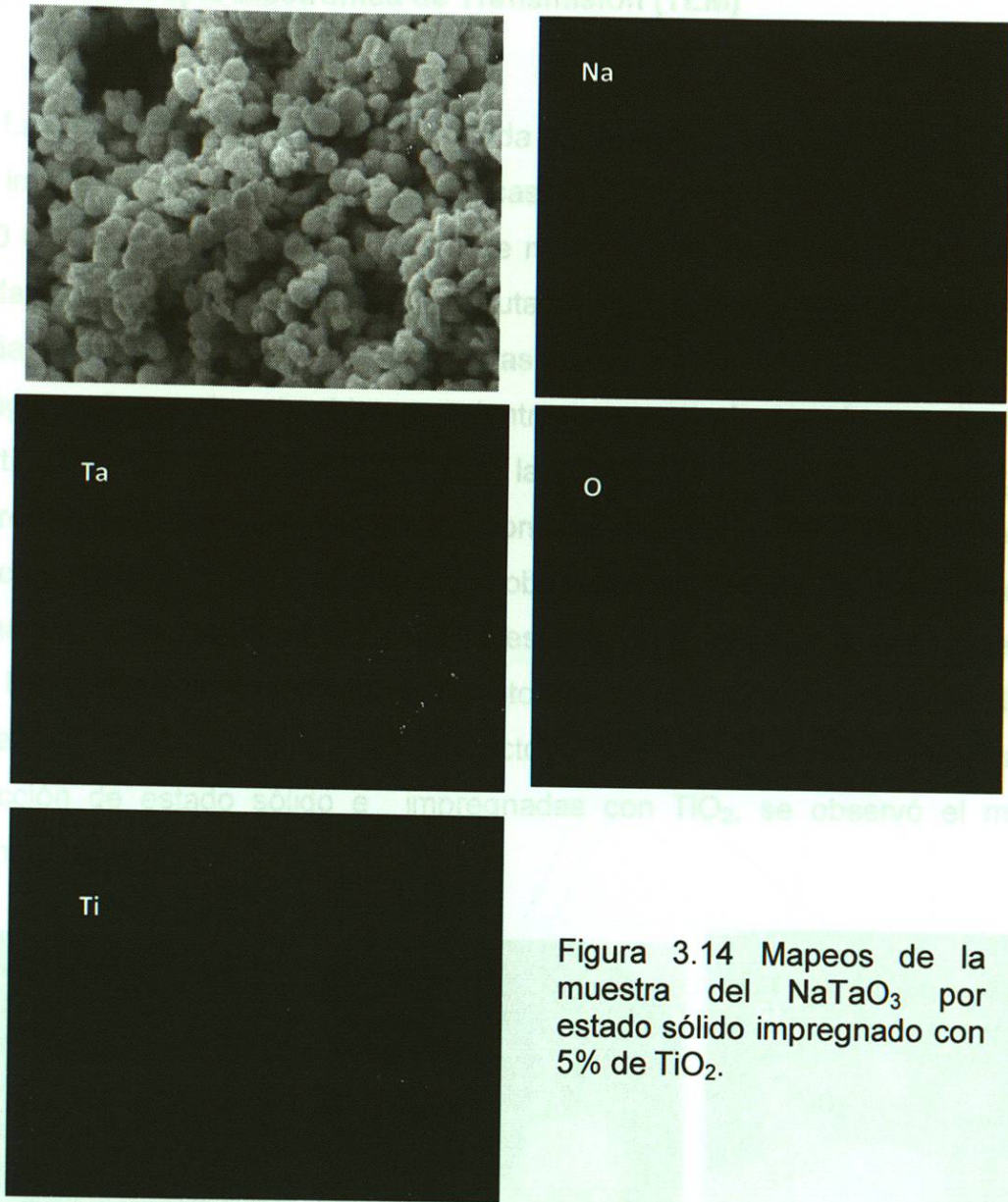


Figura 3.14 Mapeos de la muestra del NaTaO_3 por estado sólido impregnado con 5% de TiO_2 .

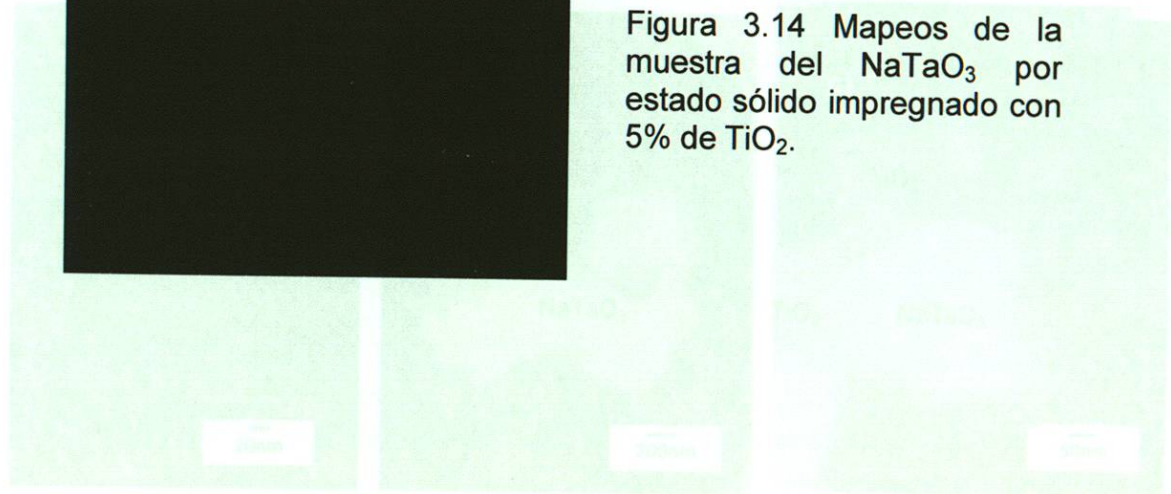


Fig. 3.15 a) Microfotografía de TiO_2 sintetizado por ruta coloidal. b) Microfotografía de NaTaO_3 sintetizada por estado sólido. c) Micrografía de la muestra 5% $\text{TiO}_2/\text{NaTaO}_3$.

3.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las muestras del NaTaO_3 sintetizada por estado sólido y por la ruta coloidal se impregnaron con partículas esféricas de TiO_2 con tamaño de partícula de 150 nm. En la figura 3.15a y 3.15b se muestran las imágenes individuales de cada compuesto sintetizados por la ruta coloidal con la finalidad de distinguir cada compuesto. Para el caso de las partículas del NaTaO_3 (500nm), las imágenes fueron de color blancas mientras que para el segundo compuesto las partículas se caracterizaron por la coloración gris. La micrografía correspondiente a la figura 3.15c, pone en evidencia la adhesión de las macropartículas de óxido de titanio sobre la superficie del tantalato de sodio aunado a la formación de una capa de espesor irregular sobre toda la superficie del NaTaO_3 . Este último comportamiento posiblemente es consecuencia de las características del primer semiconductor. Para las muestras obtenidas por reacción de estado sólido e impregnadas con TiO_2 , se observó el mismo comportamiento.

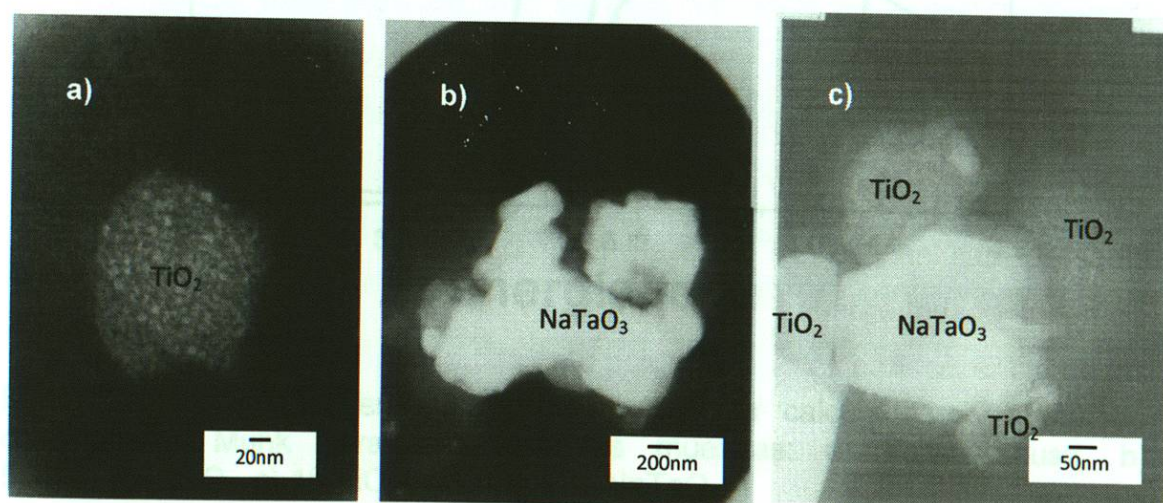


Fig. 3.15 a) Microfotografía de TiO_2 sintetizado por ruta coloidal, b) Microfotografía de NaTaO_3 sintetizada por estado sólido c) Micrografía de la muestra 5% TiO_2 : NaTaO_3 .

3.3.3 Espectroscopía de Ultravioleta Visible

Con los análisis de espectroscopía ultravioleta se determinó la banda de energía de prohibida (E_g) para las muestras de NaTaO_3 impregnadas con 1 y 5% de TiO_2 , respectivamente. A partir de los resultados que se muestran en la Figura 3.16, se evidenció que la presencia del TiO_2 logró disminuir aproximadamente en 1eV la energía con respecto al NaTaO_3 .

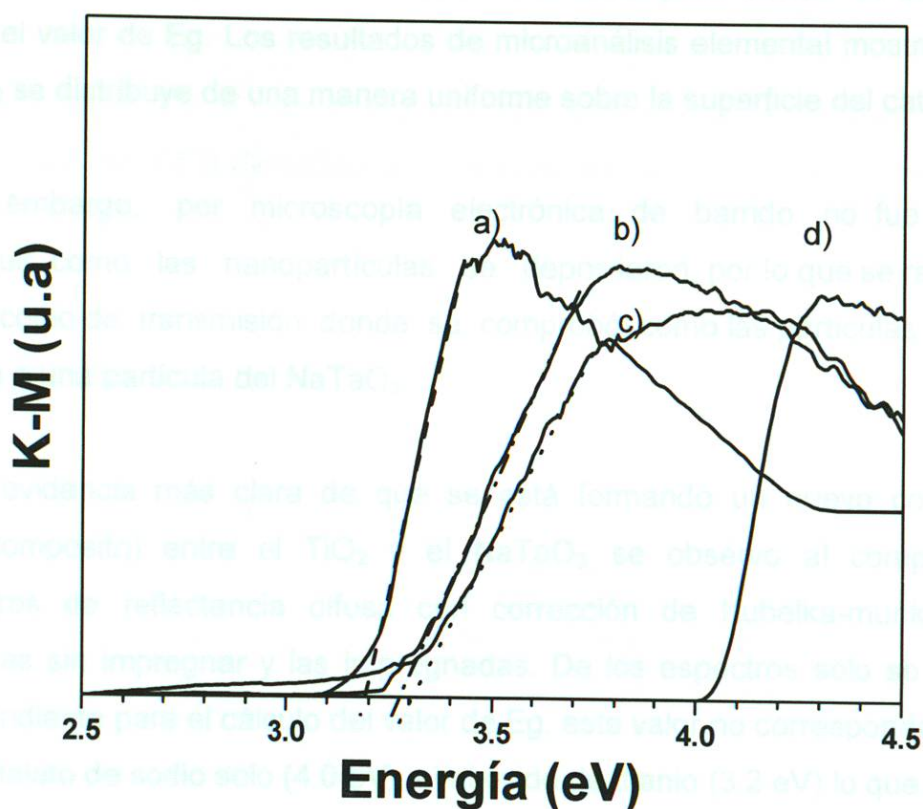


Figura 3.16 Valores de energía de banda prohibida calculados por el método de Kubelka Munk para las diferentes muestras: a) TiO_2 degusa, b) 5% $\text{TiO}_2/\text{NaTaO}_3$, c) 1% $\text{TiO}_2/\text{NaTaO}_3$ y d) NaTaO_3

Este resultado es significativo para este trabajo, ya que el TiO_2 tiene un E_g de 3.2 eV y el NaTaO_3 de 4.0 eV, entonces la impregnación del primer

compuesto provoca una disminución del E_g posiblemente por la formación de compositos con un valor de 3.3 eV. Este fenómeno, posiblemente es indicativo de la formación de una especie adicional en la interfase $\text{TiO}_2\text{-NaTaO}_3$ que puede aportar la funcionalidad que buscamos a menor longitud de onda como ha sido reportado por algunos autores en sistemas equivalentes [80]. Además se muestra que la técnica de impregnación propuesta resulto satisfactoria.

La impregnación de nanopartículas de TiO_2 sobre la superficie del NaTaO_3 sintetizado por la vía coloidal se realizó buscando potencializar su actividad y bajar el valor de E_g . Los resultados de microanálisis elemental mostraron que el TiO_2 se distribuye de una manera uniforme sobre la superficie del catalizador.

Sin embargo, por microscopía electrónica de barrido no fue posible distinguir como las nanopartículas se depositaron, por lo que se recurrió al microscopio de transmisión donde se comprobó como las partículas del TiO_2 rodean a una partícula del NaTaO_3 .

La evidencia más clara de que se está formando un nuevo compuesto (nanocomposito) entre el TiO_2 y el NaTaO_3 , se observo al comparar los espectros de reflectancia difusa con corrección de Kubelka-munk de las muestras sin impregnar y las impregnadas. De los espectros solo se observa una pendiente para el cálculo del valor de E_g , este valor no corresponde al valor del tantalato de sodio solo (4.0 eV), ni al óxido de titanio (3.2 eV) lo que indica la existencia de un nuevo material formado en la interfase, lográndose la reducción de casi 1eV en este valor lo que podría potencializar su actividad fotocatalítica del nanocomposito formado. Cabe señalar que es necesario impregnar con partículas más pequeñas para hacer más efectivo el material en la degradación fotocatalítica al lograr una mayor área de contacto entre el TiO_2 y el NaTaO_3 .

3.4 Pruebas fotocatalíticas

En esta sección se muestran los resultados de las pruebas fotocatalíticas en función del método de síntesis y posteriormente la naturaleza de las muestras (NaTaO_3 , La:NaTaO_3 y Sm:NaTaO_3).

3.4.1 Degradación del 2,4 diclorofenoxiacético (2,4 D)

En la figura 3.17 se presentan las gráficas correspondientes a la degradación del 2,4 D utilizando las muestras del NaTaO_3 sin dopar preparadas por los tres métodos de síntesis.

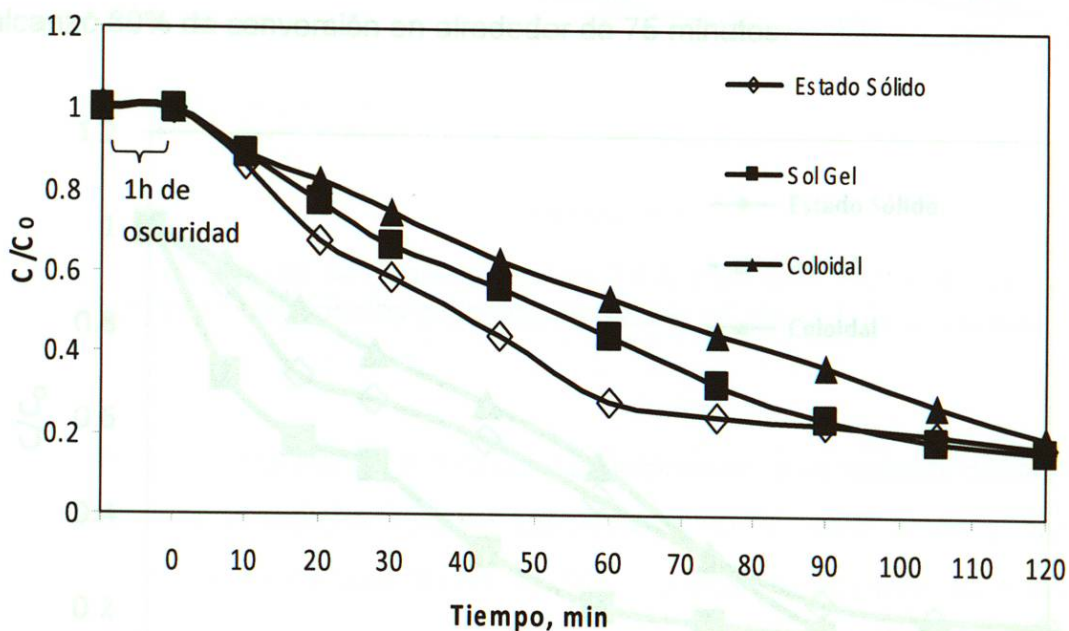


Figura 3.17 Curvas de degradación del 2,4 D para la muestra del NaTaO_3 por los métodos de estado sólido, sol gel y coloidal.

Es importante mencionar que la concentración del herbicida no sufrió modificación después de permanecer en condiciones de oscuridad para

alcanzar el equilibrio adsorción-desorción, presentándose el mismo comportamiento para todas las pruebas realizadas. Para toda la serie de materiales se observó que la actividad fotocatalítica fue cercana al 80%. Sin embargo, el semiconductor sintetizado por reacción en estado sólido alcanzó el nivel de conversión arriba mencionado en aproximadamente 60 minutos mientras que los perovskitas sintetizadas por rutas de química suave (sol gel y coloidal) alcanzaron la misma conversión en 90 minutos.

Para las muestras dopadas con tierras raras (La o Sm) no se observó una mejora importante en la degradación del 2,4 D con respecto al NaTaO_3 (véase figura 3.18). No obstante, para este conjunto de materiales el semiconductor más activo fue el $\text{La}:\text{NaTaO}_3$ sintetizado por el método de sol-gel, el cual alcanzó 80% de conversión en alrededor de 75 minutos.

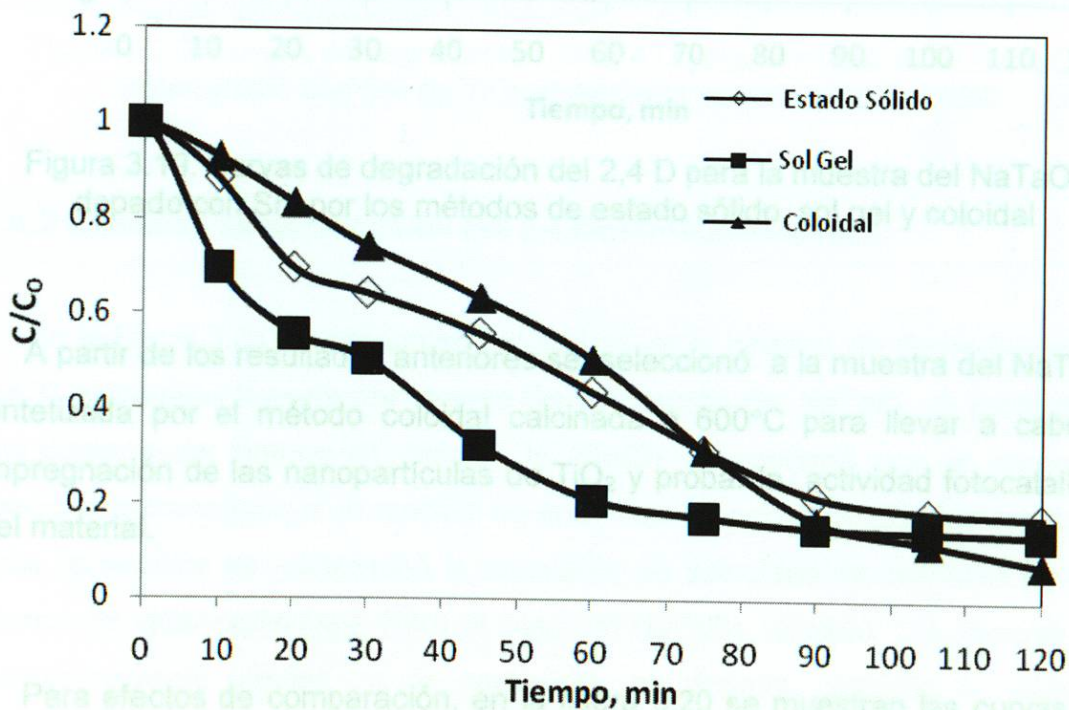


Figura 3.18. Curvas de degradación del 2,4 D para la muestra del NaTaO_3 dopado con La por los métodos de estado sólido, sol gel y coloidal.

Finalmente para el semiconductor $\text{Sm}:\text{NaTaO}_3$ se presentó la misma tendencia que con el $\text{La}:\text{NaTaO}_3$, pero el mayor nivel de conversión (80%) se alcanzó en 60 minutos como se muestra en la figura 3.19.

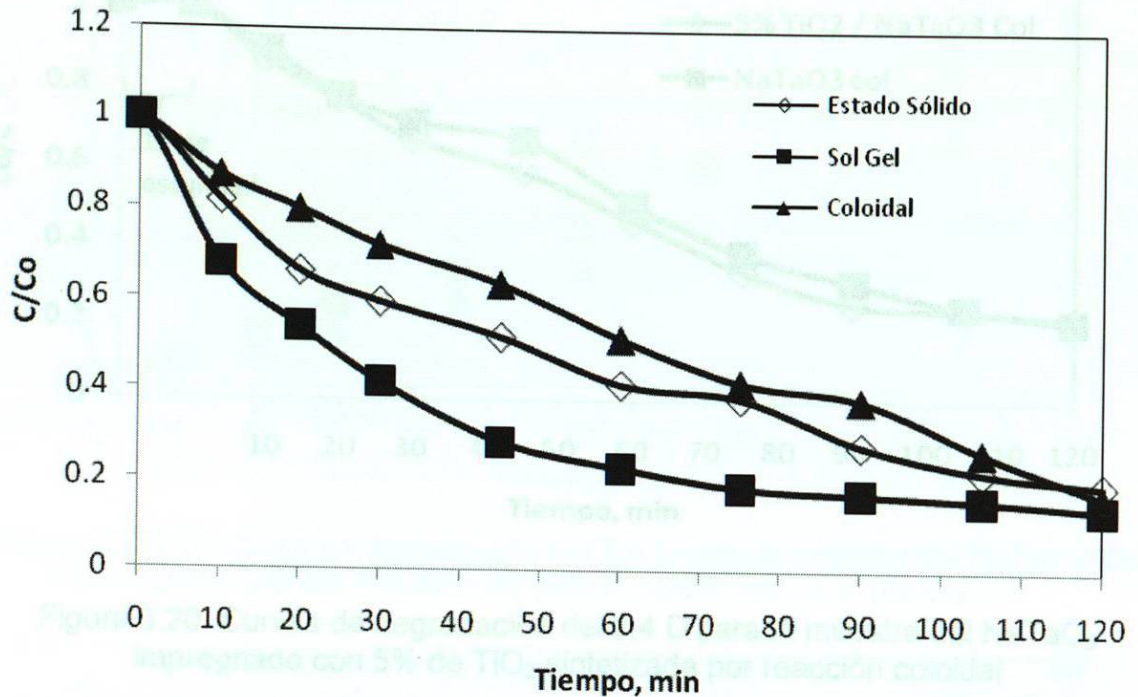


Figura 3.19. Curvas de degradación del 2,4 D para la muestra del NaTaO_3 dopado con Sm por los métodos de estado sólido, sol gel y coloidal

A partir de los resultados anteriores se seleccionó a la muestra del NaTaO_3 sintetizada por el método coloidal calcinada a 600°C para llevar a cabo la impregnación de las nanopartículas de TiO_2 y probar la actividad fotocatalítica del material.

Para efectos de comparación, en la figura 3.20 se muestran las curvas del NaTaO_3 y del $5\%\text{TiO}_2\text{-NaTaO}_3$. A lo largo del tiempo del experimento se

observó un comportamiento muy similar, y ambos semiconductores alcanzaron a degradar 80% del 2,4-D en aproximadamente 80 minutos.

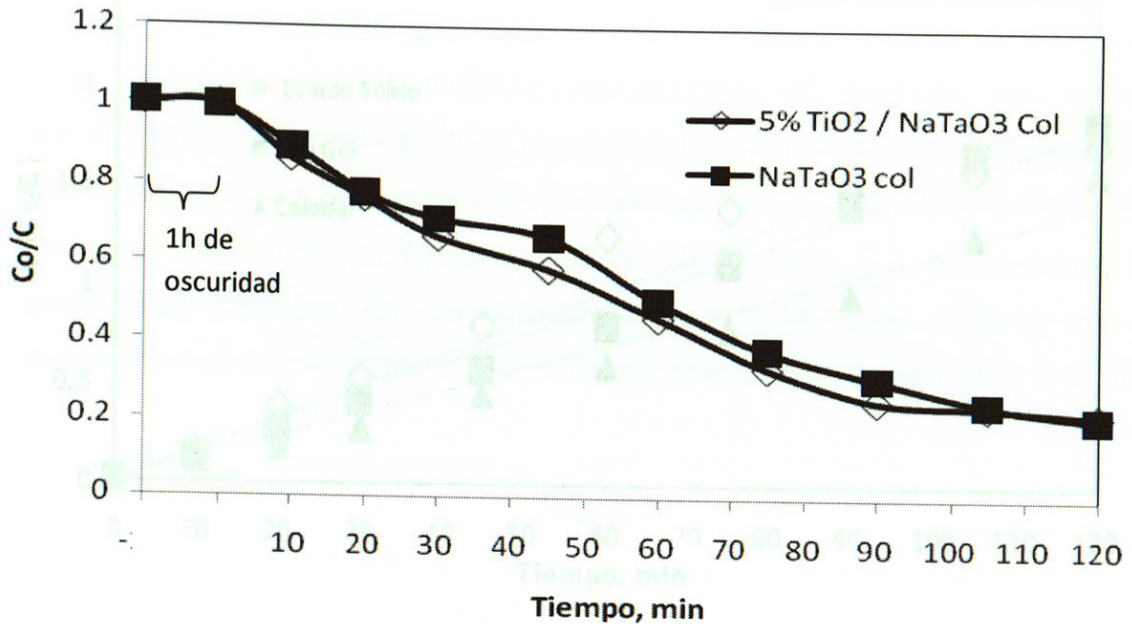


Figura 3.20. Curvas de degradación del 2,4 D para la muestra del NaTaO₃ impregnado con 5% de TiO₂ sintetizada por reacción coloidal

3.4.2 Cinéticas de degradación del 2,4 diclorofenoxiacético

En la figura 3.21 se presentan las curvas de la cinética de degradación del 2,4 D calculadas a partir del avance de la reacción del NaTaO₃. A partir de la linealización del tiempo (t) contra $\ln(Co/C)$ se confirmó que el orden de reacción corresponde a un modelo de potencias de primer orden. Por medio de esta correlación se determinó la constante de velocidad de reacción (k) y el tiempo de vida media ($t_{1/2}$). Para el caso del NaTaO₃ dopado se observó un comportamiento similar a la perovskita no dopada, además la muestra impregnada con TiO₂, (véase la figura 3.22), este semiconductor también se ajustó sin problema al mecanismo de primer orden sin embargo, el tiempo de

vida media esta está muy alejado con respecto al mejor prototipo obtenido por la ruta de sol-gel.

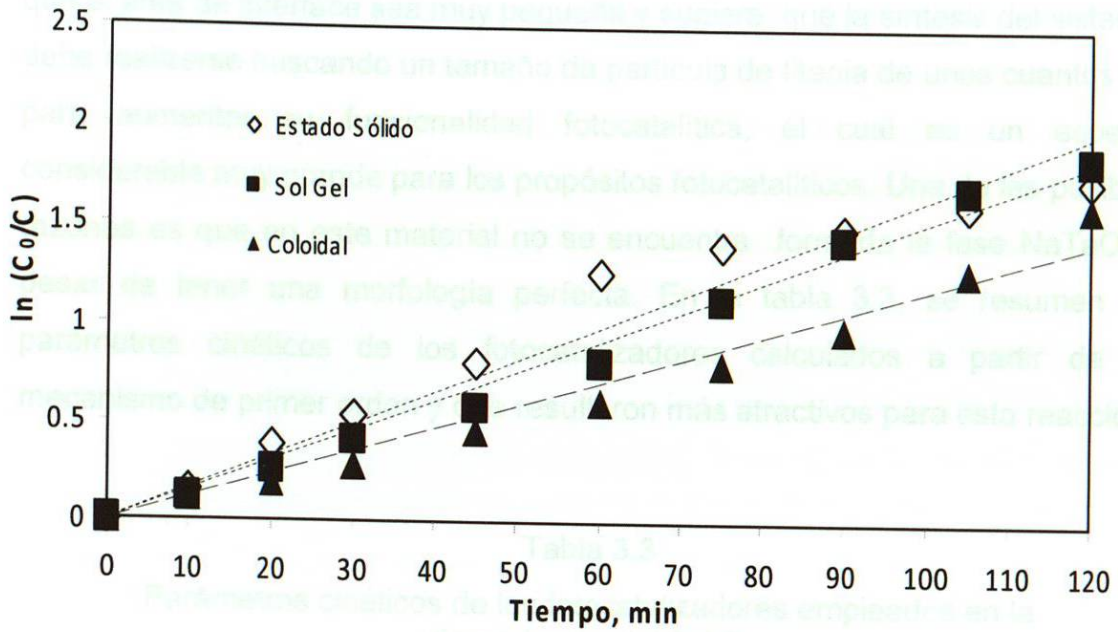


Figura 3.21 Cinéticas de degradación del 2,4 D para la muestra del NaTaO_3 sin dopar por los métodos de estado sólido, sol gel y coloidal.

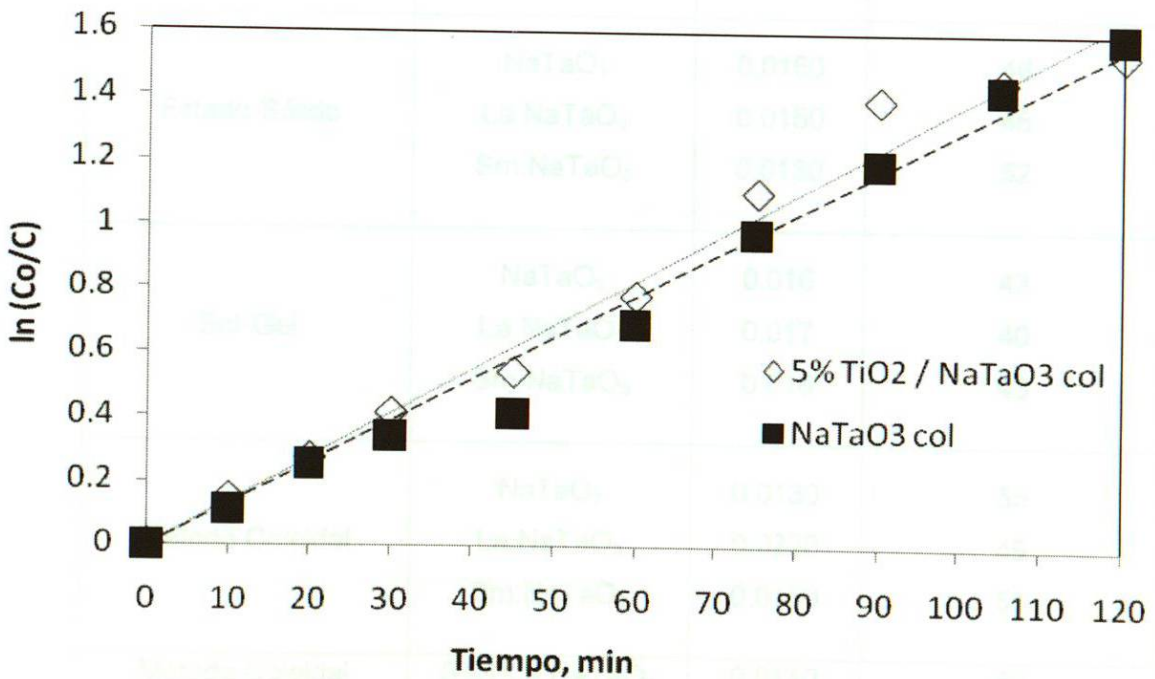


Figura 3.22 Cinéticas de degradación del 2,4 D para la muestra del NaTaO_3 impregnada con un 5% de TiO_2 sintetizada por el método coloidal.

Esta baja eficiencia se podría explicar muy posiblemente como consecuencia del tamaño de las partículas de TiO_2 (200nm), lo cual provoca que el área de interface sea muy pequeña y sugiere que la síntesis del sistema, debe realizarse buscando un tamaño de partícula de titania de unos cuantos nm para aumentar su funcionalidad fotocatalítica, el cual es un espesor considerable muy grande para los propósitos fotocatalíticos. Una de las posibles razones es que en este material no se encuentra formada la fase NaTaO_3 a pesar de tener una morfología perfecta. En la tabla 3.3, se resumen los parámetros cinéticos de los fotocatalizadores calculados a partir de un mecanismo de primer orden y que resultaron más atractivos para esta reacción.

Tabla 3.3

Parámetros cinéticos de los fotocatalizadores empleados en la degradación del 2,4 D

Método de Síntesis	Compuesto	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
Estado Sólido	NaTaO_3	0.0150	46
	La: NaTaO_3	0.0150	45
	Sm: NaTaO_3	0.0130	52
Sol-Gel	NaTaO_3	0.016	43
	La: NaTaO_3	0.017	40
	Sm: NaTaO_3	0.016	43
Método Coloidal	NaTaO_3	0.0130	55
	La: NaTaO_3	0.0220	49
	Sm: NaTaO_3	0.0130	51
Método Coloidal	5% TiO_2 : NaTaO_3	0.0140	50

De acuerdo con los resultados obtenidos para el NaTaO_3 , el semiconductor más activo fue el obtenido por sol-gel con un tiempo de vida media de 43 minutos. Esta actividad se mejoró en todos los casos cuando se incorporó 1% de La en la estructura del NaTaO_3 . Sin embargo, el fotocatalizador más activo fue el obtenido por la ruta coloidal con un tiempo de vida media de 31 minutos. Con este resultado se evidenció que la presencia del dopante provoca una modificación a nivel estructural que posiblemente hace que a nivel electrónico el fotocatalizador actué de manera más eficiente.

En esta sección se presentan los resultados experimentales del desempeño fotocatalítico de los materiales obtenidos por sol-gel en la reacción de conversión del agua para producir hidrógeno. En la figura 3.23a se presentan los resultados de la energía consumida por NaTaO_3 durante las 3 primeras horas, observándose que el material obtenido por sol-gel con un tiempo de vida media de 43 minutos consume 1.25 kWh por m³ de hidrógeno producido. Este valor es menor que el obtenido por el material obtenido por la ruta coloidal con un tiempo de vida media de 31 minutos, que consume 1.35 kWh por m³ de hidrógeno producido.

El cálculo de los costos de producción de hidrógeno se realizó relacionando el valor de la energía consumida por el material obtenido por sol-gel con un tiempo de vida media de 43 minutos, considerando que cada 15 minutos de vida media se requiere un cambio de las celdas de calibración definidas por Haber et al. (1999), ya que los sensores de hidrógeno y oxígeno reducidos en el sistema de medición de hidrógeno se saturan con el tiempo (ver protocolo de medición de hidrógeno en el anexo E, página 58).

Durante las 3 primeras horas de producción de hidrógeno se utilizó una distribución mensual de energía eléctrica de 100 kWh. Este comportamiento posiblemente se deba a la presencia de algún tipo de contaminación de alguno de los gases de entrada al sistema de medición de hidrógeno. La actividad de los fotocatalizadores se evaluó considerando el consumo de energía eléctrica (ver figura 3.23b).

3.4.2 Conversión del Agua

3.4.2.1 Actividad Fotocatalítica de las Perovskitas

➤ *Materiales preparados por sol gel*

En esta sección se presentan los resultados preliminares del desempeño fotocatalítico del tantalato de sodio preparado por sol gel en la reacción de conversión del agua bajo radiación ultravioleta. En la figura 3.23a se presentan los resultados de la actividad fotocatalítica del NaTaO_3 durante las 3 primeras horas, observando que el material presenta una producción lineal de hidrógeno correspondiente a $110 \mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}$, además de la producción estequiométrica del oxígeno.

El cálculo de los μmoles de hidrógeno y oxígeno producidos se determinó relacionando el área bajo la curva de las señales cromatográficas generadas cada 15 minutos durante el tiempo de reacción con las curvas de calibración definidas por medio de las presiones parciales de hidrógeno y oxígeno conocidas en el intervalo de 0 a 10 torr. La presión de cada gas se asoció con los μmoles por medio de la ecuación de gases ideales (véase Ec. 17, página 58).

Durante las siguientes horas de reacción (3.23b y 3.23c) se observó una disminución mayor al 50% de la producción de hidrógeno. Este comportamiento posiblemente es consecuencia de la adsorción preferencial de alguno de los productos de reacción sobre la superficie del fotocatalizador. Lo anterior se dedujo observando el comportamiento de la reacción durante 3 secuencias de 3

horas de reacción. Es decir, al término de las 3 primeras horas de análisis se evacuaron los gases del sistema de reacción, lo cual representa incrementar la presión desde 100 torr hasta 760 torr y después volver a la presión de 100 torr. Esta operación posiblemente facilitó la desorción de las moléculas fisisorbidas en la superficie del semiconductor y de esta forma se liberó un porcentaje de sitios activos para dar nuevamente lugar a la reacción. También se debe tomar en cuenta que durante la reacción se forma el radical $H\cdot$, el cual, no solamente tiene posibilidades de enlazarse con otro radical del mismo tipo sino además reaccionar con el $NaTaO_3$, pudiendo causar una modificación en la estructura. Sin embargo para tener certeza en lo descrito anteriormente es necesaria la caracterización de los materiales desactivados.

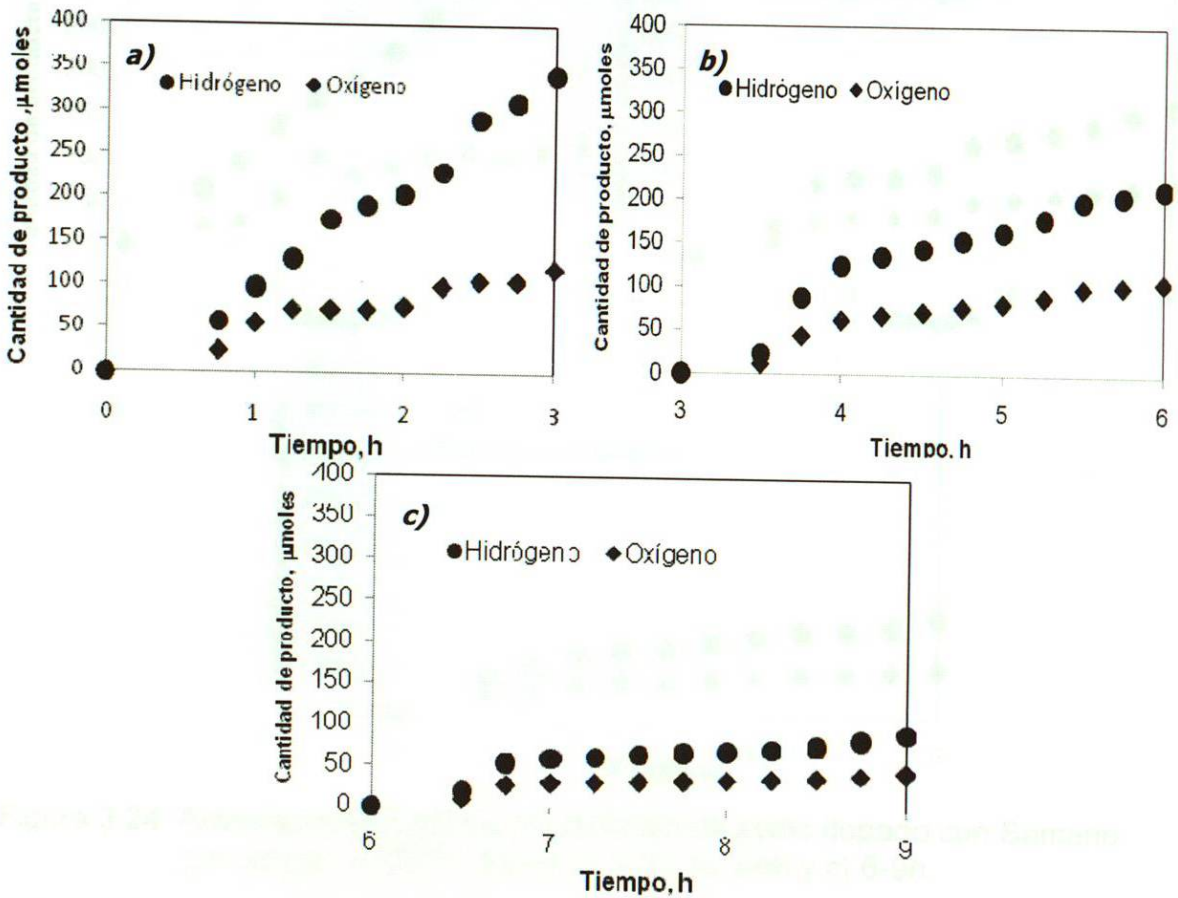


Figura 3.23 Actividad fotocatalítica del tantalato de sodio por sol gel a 600°C donde a) 1-3h, b) 3-6h y c) 6-9h

En las figuras 3.24a y 3.25a se muestran los resultados de actividad del $\text{Sm}:\text{NaTaO}_3$ y $\text{La}:\text{NaTaO}_3$ preparados por la misma ruta de síntesis. Estos materiales igualmente tuvieron una tendencia lineal en la generación de productos. Sin embargo, la producción de hidrógeno con el primer semiconductor fue mayor con respecto al NaTaO_3 no dopado logrando producir aproximadamente $130 \mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}$. Después de las 3 primeras horas de reacción la muestra se desactivó (figura 3.24b) cerca de un 50% y en las tres últimas horas hasta 75% de la actividad inicial (figura 3.24c).

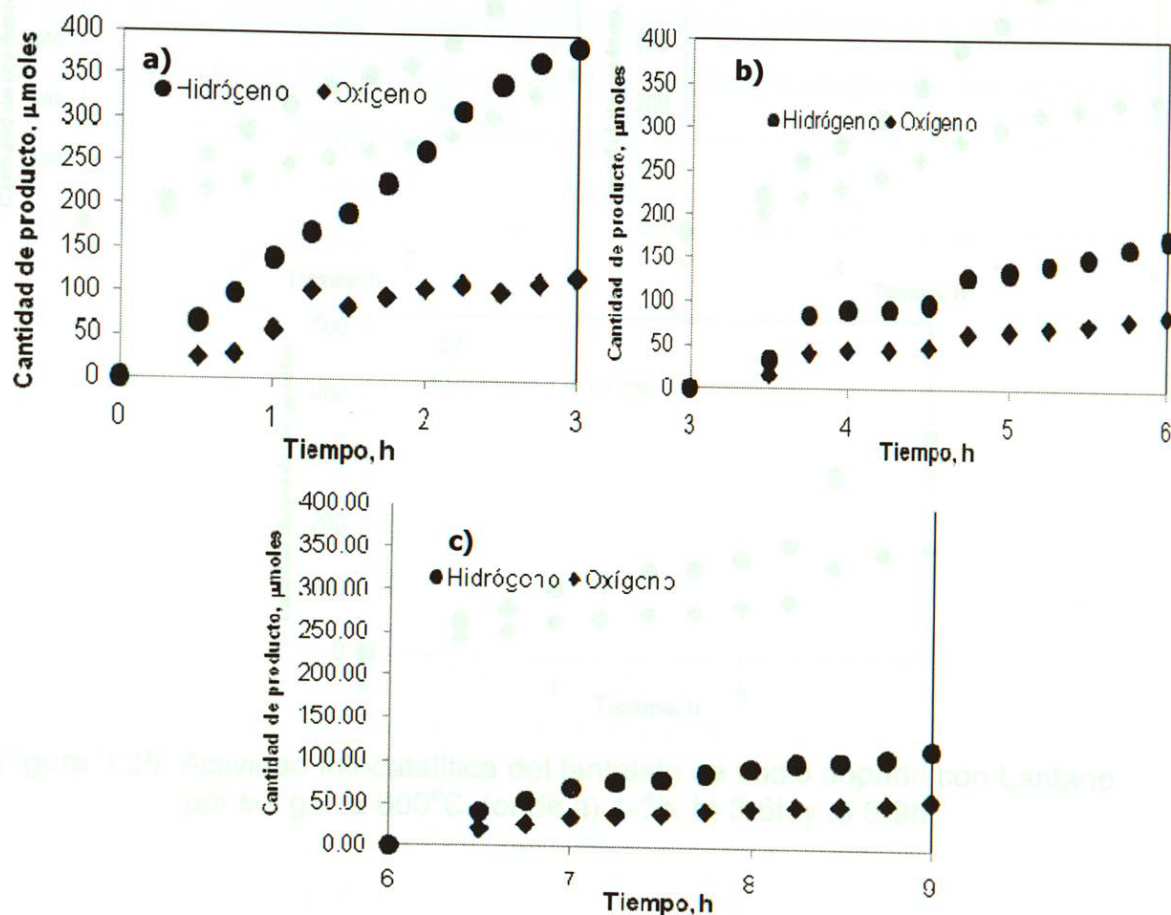


Figura 3.24 Actividad fotocatalítica del tantalato de sodio dopado con Samario por sol gel a 600°C donde a) 1-3h, b) 3-6h y c) 6-9h.

En el caso de la perovskita La:NaTaO_3 también se confirmó un comportamiento lineal de la producción de hidrógeno ($155 \mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}$), además de la generación estequiométrica de oxígeno ($76 \mu\text{moles}\cdot\text{h}^{-1}$); pero contrario a lo observado para la muestra dopada con samario, la presencia de lantano logró mantener la actividad fotocatalítica del material en un 70% respecto a la actividad inicial durante las siguientes 6 horas de reacción (figura 3.25b y c).

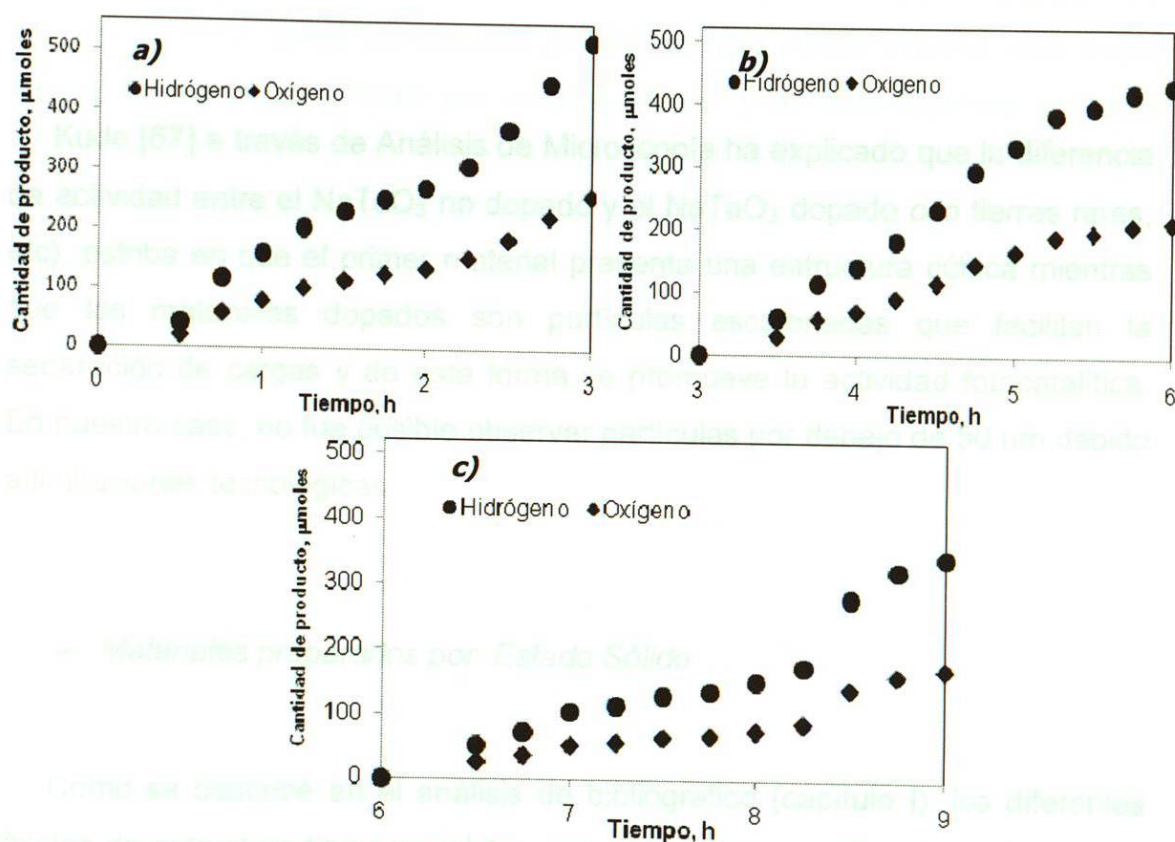


Figura 3.25 Actividad fotocatalítica del tantalato de sodio dopado con Lantano por sol gel a 600°C donde a) 1-3h, b) 3-6h y c) 6-9h

A partir de los resultados de actividad fotocatalítica obtenidos se puede afirmar que la familia de NaTaO_3 y NaTaO_3 dopados con tierras raras, sintetizados por sol-gel son activos en la reacción de conversión del agua, remarcando que los mejores resultados los presentaron las muestras dopadas.

Para explicar esta mejora en la actividad fotocatalítica nos apoyamos en los resultados de microscopía electrónica de barrido, donde se pudo verificar una diferencia en las propiedades morfológicas de esta familia de tantalatos de sodio. Los semiconductores dopados presentaron tamaños de partícula menores (intervalo de nanómetros) respecto a la muestra no dopada, además de un ligero incremento en el área superficial. Es probable que la unión de estas propiedades causa una mejora la actividad fotocatalítica.

Kudo [67] a través de Análisis de Microscopía ha explicado que la diferencia de actividad entre el NaTaO_3 no dopado y el NaTaO_3 dopado con tierras raras, etc), estriba en que el primer material presenta una estructura cúbica mientras que los materiales dopados son partículas escalonadas que facilitan la separación de cargas y de esta forma se promueve la actividad fotocatalítica. En nuestro caso, no fue posible observar partículas por debajo de 50 nm debido a limitaciones tecnológicas.

➤ *Materiales preparados por Estado Sólido*

Como se describe en el análisis de bibliográfico (capítulo I), los diferentes óxidos de estructura tipo perovskita y sus respectivas modificaciones han sido ampliamente sintetizados por el método cerámico tradicional y evaluados bajo las mismas condiciones en la reacción de conversión de agua. De ahí, que para efectos de comparación únicamente se probó la actividad fotocatalítica del La:NaTaO_3 , el cual por el método de sol-gel resultó el más activo.

A partir de los resultados obtenidos (véase Figura 3.26), podemos observar que el semiconductor presentó un comportamiento lineal en la producción de H_2 además de su respectiva producción estequiométrica de oxígeno. Además hay que remarcar que este material resultó aproximadamente 40% más activo con respecto al $La:NaTaO_3$ preparado por el método de sol-gel. Una posible explicación de este comportamiento se podría atribuir a que el semiconductor obtenido por reacción de estado sólido tiene una mayor cristalinidad debido a su historial térmico, estas condiciones probablemente podría permitir una mejor sustitución de iones Tántalo por iones Lantano y en consecuencia provocar una mayor distorsión de los octaedros. Lo que conllevara a una mayor energía de excitación en presencia de luz.

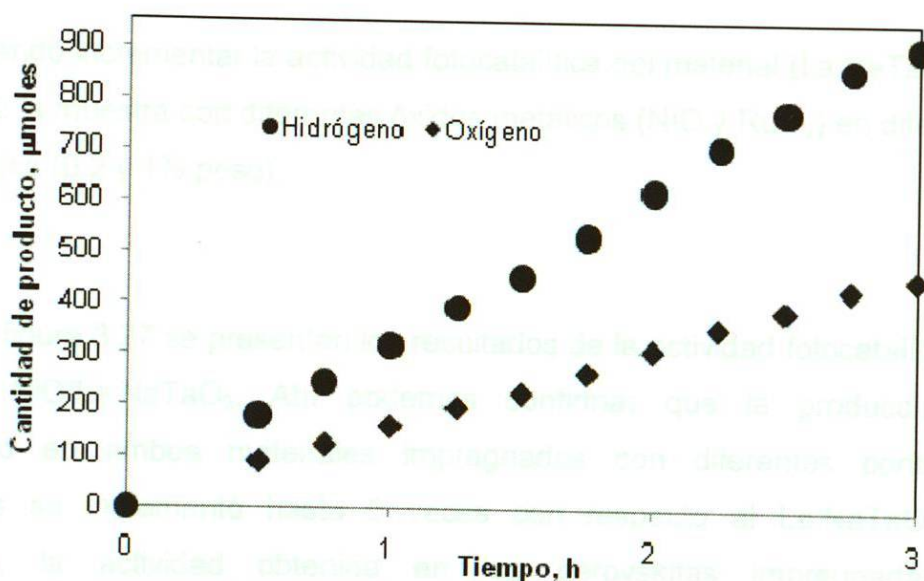


Figura 3.26 Actividad fotocatalítica del tantalato de sodio dopado con Lantano por estado sólido a $850^{\circ}C$

Otro posible parámetro que podría estar involucrado en la actividad fotocatalítica de los tantalatos es el hecho de que estos pueden presentar diferentes formas de cristal, aunque en este trabajo los resultados de difracción de rayos X, permitieron establecer que en ambas familias de

perovskitas se obtuvo la estructura ortorrómbica. Existen trabajos reportados donde se ha demostrado que los materiales preparados por estado sólido presenten sub-reflexiones en el pico principal ($2\theta=32$), como un indicio de la transición de la fase monoclinica a ortorrómbica a la temperatura de síntesis [95]. Por consecuencia, esta propiedad debe estar fuertemente enlazada con las propiedades electrónicas del sistema NaTaO_3 o NaTaO_3 dopado con tierras raras, provocando diferencias importantes en la actividad fotocatalítica de los materiales con respecto al método de sol-gel.

➤ Materiales impregnados con óxidos metálicos

Buscando incrementar la actividad fotocatalítica del material (La:NaTaO_3), se impregnó la muestra con diferentes óxidos metálicos (NiO y RuO_2) en diferentes porcentajes (0.2 y 1% peso).

En la figura 3.27 se presentan los resultados de la actividad fotocatalítica del sistema NiO/La:NaTaO_3 . Ahí podemos confirmar que la producción de hidrógeno en ambos materiales impregnados con diferentes contenidos metálicos se incrementó hasta 5 veces con respecto al La:NaTaO_3 . Sin embargo, la actividad obtenida en las perovskitas impregnadas fue inversamente proporcional a la carga metálica. Es decir, el semiconductor impregnado con 1% NiO produjo $375 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ de Hidrógeno, mientras que el fotocatalizador se impregnado con 0.2% NiO , la cantidad de hidrógeno generado fue de $863 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$.

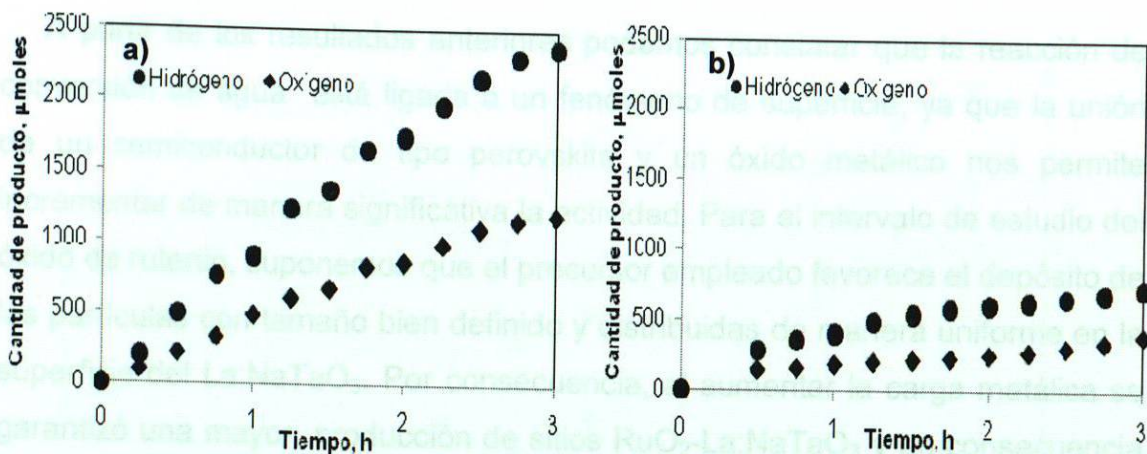


Figura 3.27 Actividad fotocatalítica del tantalato de sodio dopado con Lantano por sol gel a 600°C impregnado con a) 0.2% de NiO y b) 1% de NiO.

Para el caso del sistema La:NaTaO₃, la impregnación con óxido de rutenio (veáse figura 3.28) demostró que la actividad fotocatalítica para la conversión de agua fue más eficiente y que ésta fue directamente proporcional al contenido metálico. Para el semiconductor 1% RuO₂/La:NaTaO₃, la cantidad de hidrógeno generado se incrementó hasta 4108.9 µmol.h⁻¹. Mientras que el mismo fotocatalizador impregnado con 0.2%RuO₂ resultó menos fotoactivo (660 µmol.h⁻¹).

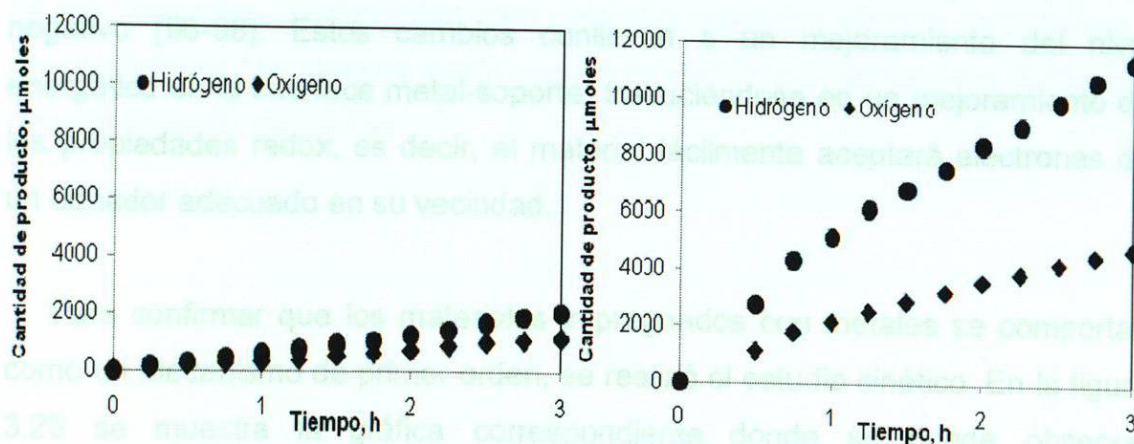


Figura 3.28 Actividad fotocatalítica del tantalato de sodio dopado con Lantano por sol gel a 600°C donde impregnado con a) 0.2% de RuO₂, b) 1% de RuO₂.

A partir de los resultados anteriores podemos constatar que la reacción de conversión de agua está ligada a un fenómeno de superficie, ya que la unión de un semiconductor de tipo perovskita y un óxido metálico nos permite incrementar de manera significativa la actividad. Para el intervalo de estudio del óxido de rutenio, suponemos que el precursor empleado favorece el depósito de las partículas con tamaño bien definido y distribuidas de manera uniforme en la superficie del La:NaTaO_3 . Por consecuencia, al aumentar la carga metálica se garantizó una mayor producción de sitios $\text{RuO}_2\text{-La:NaTaO}_3$ y en consecuencia un incremento de la actividad fotocatalítica ya que suponemos que el tamaño promedio de partícula se conservó. Cuando la impregnación se realizó con óxido de níquel, suponemos que la sal precursora no favoreció un tamaño homogéneo de las partículas, por consecuencia la mejor dispersión de sitios se obtuvo con el fotocatalizador impregnado con 0.2% peso de NiO . Mientras que en el caso del 1% NiO , la heterogeneidad de las partículas aunado a un mayor contenido metálico por unidad de área quizás conlleve a la aglomeración de las mismas provocando una disminución de la actividad del semiconductor.

Varios autores explican que en la interface de un sistema nanocomposito, se produce un cambio en el nivel de Fermi hacia un valor de potencial más negativo [96-98]. Estos cambios conllevan a un mejoramiento del nivel energético en la interface metal-soporte traduciéndose en un mejoramiento de las propiedades redox, es decir, el material fácilmente aceptará electrones de un donador adecuado en su vecindad.

Para confirmar que los materiales impregnados con metales se comportan como un mecanismo de primer orden, se realizó el estudio cinético. En la figura 3.29 se muestra la gráfica correspondiente donde se puede observar claramente el comportamiento lineal.

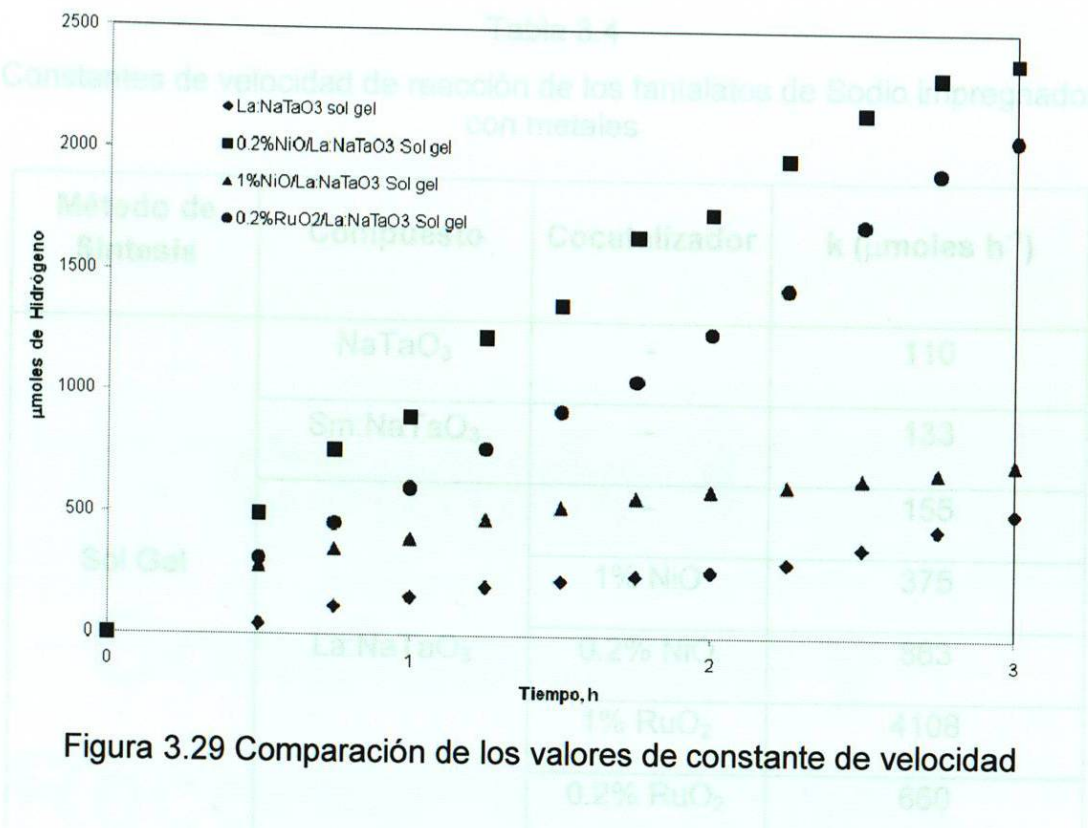


Figura 3.29 Comparación de los valores de constante de velocidad

En la tabla 3.5 se resumen los valores de las constantes de velocidad (k) obtenidas. A partir de los resultados podemos establecer que la familia de perovskitas son materiales prometedores en la reacción de conversión de agua. Sin embargo es necesario realizar la caracterización electroquímica y superficial de los materiales impregnados para entender como los efectos electrónicos y energéticos de los metales están actuando con la perovskita para facilitar la transferencia de electrones.

Tabla 3.4

Constantes de velocidad de reacción de los tantalatos de Sodio impregnados con metales

Método de Síntesis	Compuesto	Cocatalizador	k ($\mu\text{moles h}^{-1}$)	
Sol Gel	NaTaO ₃	-	110	
	Sm:NaTaO ₃	-	133	
	La:NaTaO ₃	-	-	155
		1% NiO	-	375
		0.2% NiO	-	863
		1% RuO ₂	-	4108
	0.2% RuO ₂	-	660	
Estado Sólido	La:NaTaO ₃	Sin	309	

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

4.1 Conclusiones

Con base en la discusión de los resultados presentados en el capítulo anterior, se puede concluir lo siguiente:

1. Mediante los métodos de síntesis en estado sólido se logró obtener los materiales NaTaO_3 y A:NaTaO_3 (Donde A = La, Sm).
2. A través de la comparación de la temperatura de la serie de materiales NaTaO_3 y A:NaTaO_3 (Donde A = La, Sm), comparados en el sol-gel con la finalidad de conocer la temperatura de síntesis en el sol-gel con la finalidad de conocer la temperatura de síntesis en el sol-gel. Los resultados indican que a 600°C , es posible tener la fase de interés con respecto a las condiciones del método tradicional (850°C).
3. Por difracción de Rayos X se confirmó que ambas familias de materiales formaron sólidos con estructura tipo perovskita y fase ortorrómbica. Sin embargo, los materiales (NaTaO_3 y A:NaTaO_3 (Donde A = La, Sm)) obtenidos por reacción de estado sólido son más cristalinos en comparación a los semicristalinos obtenidos por sol-gel.
4. Por Microscopía Electrónica de Transmisión se comprobó que con el método de sol-gel es posible la obtención de las perovskitas como nanopartículas con morfología cúbica. Pero la incorporación del agente dopante causó una disminución del tamaño de las partículas hasta 50nm . En cambio para los materiales preparados por reacción en estado sólido, la alta temperatura de síntesis promueve la formación de partículas sincretizadas de hasta $1\ \mu\text{m}$.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

4.1 Conclusiones

Con base en la discusión de los resultados presentados en el capítulo anterior, se puede concluir lo siguiente:

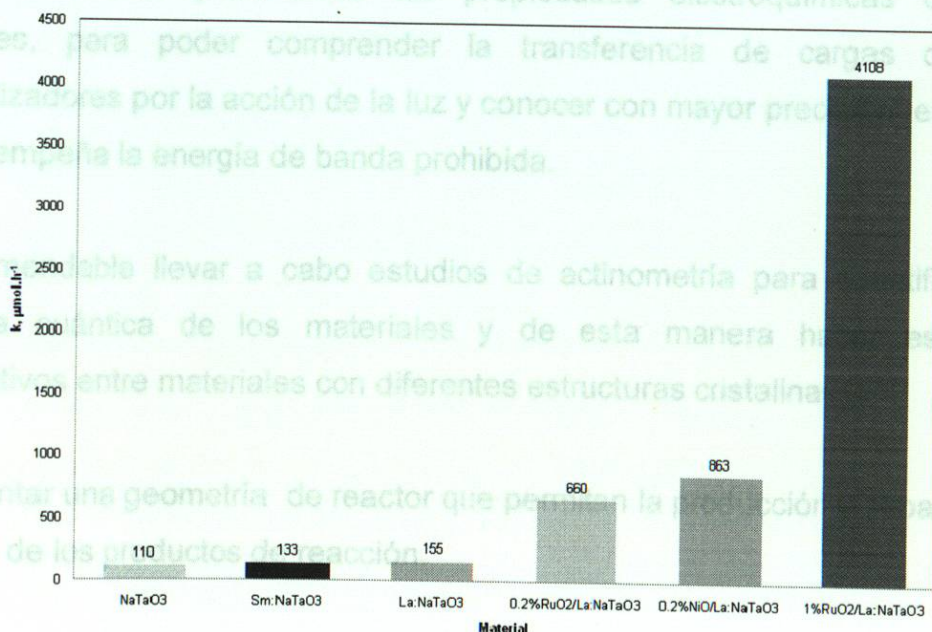
1. Mediante los métodos de síntesis de sol-gel y estado sólido se logró obtener la serie de compuestos del NaTaO_3 y A:NaTaO_3 (Donde $\text{A} = \text{La}$, Sm).
2. A través de los análisis térmicos se exploró el perfil de temperatura de la serie de materiales NaTaO_3 y A:NaTaO_3 (Donde $\text{A} = \text{La}$, Sm), preparados por sol-gel con la finalidad de conocer la temperatura de transición de los precursores hacia la estructura de tipo perovskita. Los resultados indican que a 600°C , es posible tener la fase de interés con respecto a las condiciones del método tradicional (850°C).
3. Por difracción de Rayos X se confirmó que ambas familias de materiales formaron sólidos con estructura tipo perovskita y fase ortorrómbica. Sin embargo, los materiales (NaTaO_3 y A:NaTaO_3 (Donde $\text{A} = \text{La}$, Sm)) obtenidos por reacción de estado sólido son mas cristalinos en comparación a los semiconductores obtenidos por sol-gel.
4. Por Microscopía Electrónica de Transmisión se comprobó que con el método de sol-gel es posible la obtención de las perovskitas como nanopartículas con morfología cúbica. Pero la incorporación del agente dopante causó una disminución del tamaño de las partículas hasta 50nm . En cambio para los materiales preparados por reacción en estado sólido, la alta temperatura de síntesis promueve la formación de partículas sinterizadas de hasta 1micra .

- las cuales son mayores a 50 nm y no logran cubrir completamente la superficie de NaTaO_3 . Por consecuencia la interfase formada entre
5. Mediante el método coloidal se logró obtener la familia de compuestos NaTaO_3 y A:NaTaO_3 (donde $\text{A}=\text{La}$ o Sm) en forma de partículas esféricas. Sin embargo, la modificación de la relación alcóxido/etilenglicol permitió controlar el tamaño de las esferas en el intervalo de 150 a 500nm. Desde el punto de vista estructural, la fase obtenida fue la del $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$, la cual es una fase alterna al NaTaO_3 .
 6. A partir de la caracterización por microscopía electrónica de transmisión se comprobó la deposición de nanopartículas de TiO_2 , sobre la superficie del NaTaO_3 obtenido por la ruta coloidal, de esta manera se logró una disminución del valor de E_g en casi 1 eV en este material. Lo anterior permitió evidenciar la formación de un material nanocomposito.
 7. Todos los óxidos preparados por sol-gel, dopados ($22\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) y sin dopar, presentaron valores de área superficial hasta 4 veces mayores a los presentados por los óxidos preparados por reacción en estado sólido ($5\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) y dos veces mayores a los presentados por reacción coloidal ($12\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).
 8. En la degradación del 2,4 Diclorofeoxiacético (2,4 D) bajo la acción de luz UV, la mejor eficiencia fotocatalítica la presentó el semiconductor La:NaTaO_3 , preparado por sol gel (600°C) con un tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de 40 min, seguido por el semiconductor Sm:NaTaO_3 con un $t_{1/2}$ de 43 minutos. Finalmente el NaTaO_3 presentó un $t_{1/2}= 45$ min. Los materiales obtenidos por estado sólido mantuvieron la misma tendencia pero con tiempos de vida en el intervalo de 45 a 52 min. Finalmente los sólidos preparados por la ruta coloidal fueron los menos activos, posiblemente por no tener la fase pura del NaTaO_3 .
 9. El nanocomposito $\text{TiO}_2\text{-NaTaO}_3$, presentó la misma actividad fotocatalítica en la degradación del 2,4 D con respecto a la muestra sin impregnar. Este resultado se atribuyó al tamaño de las partículas de TiO_2 ,

las cuales son mayores a 50 nm y no logran cubrir completamente la superficie de NaTaO_3 . Por consecuencia la interfase formada entre ambas partículas no es completa y los fenómenos relacionados a con la fotocatalisis no son eficientes.

10. Se logró llevar a cabo la adaptación, funcionalización y optimización del reactor fotocatalítico con celda de inmersión para realizar las pruebas de producción de hidrógeno a partir de agua.

11. De los materiales preparados por sol-gel y evaluados en la reacción de conversión del agua bajo radiación UV, se determinó que el sistema La:NaTaO_3 fue el semiconductor que presentó mayor actividad fotocatalítica ($155 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$). Sin embargo, estos materiales no fueron los mas activos con respecto a los semiconductores obtenidos por reacción de estado sólido, donde el sistema La:NaTaO_3 logró producir el doble de μmoles de Hidrógeno ($309 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$). Con la incorporación de un óxido metálico ($1\%\text{RuO}_2$) en la superficie del sistema La:NaTaO_3 sintetizado por sol gel, fue posible incrementar la actividad fotocatalítica hasta 25 veces. De esta manera, se logró demostrar que la interfase $1\%\text{RuO}_2/\text{La:NaTaO}_3$ juega un papel importante en la generación de sitios activos.



4.2 Recomendaciones

De acuerdo a los resultados de los análisis térmicos para el sistema NaTaO_3 y A:NaTaO_3 (A: La y Sm) por la ruta coloidal, se identificó a 380°C una transición que posiblemente corresponda a la fase NaTaO_3 , dado que por esta ruta de síntesis no se logró la obtención de la fase perovskita bajo atmósfera de aire, por consecuencia se recomienda que estos materiales sean calcinados bajo atmósfera inerte (nitrógeno) para asegurar la obtención de la fase .

Estudiar por microscopía de alta resolución la dispersión y el tamaño de las partículas metálicas de NiO y RuO_2 con las diferentes cargas metálicas, con la finalidad de relacionar estas características con la generación de sitios activos.

Se recomienda emplear la técnica de la espectroscopía de Raman para poder determinar si los agentes dopantes (La y Sm) llegan a formar parte de la estructura cristalina. O bien llevar a cabo estudios de rayos X que permitan resolver la estructura cristalina de los materiales.

Estudiar con más profundidad las propiedades electroquímicas de los materiales, para poder comprender la transferencia de cargas de los fotocatalizadores por la acción de la luz y conocer con mayor precisión el papel que desempeña la energía de banda prohibida.

Es recomendable llevar a cabo estudios de actinometría para cuantificar la eficiencia cuántica de los materiales y de esta manera hacer estudios comparativos entre materiales con diferentes estructuras cristalinas.

Implementar una geometría de reactor que permitan la producción y separación selectiva de los productos de reacción.

Desde el punto de vista ingenieril se propone una entrada de gas Argón directa al reactor, de esta manera se evita burbujear con este gas a la suspensión sin estar desconectado de la línea de circulación.

Se debe instalar un par de llaves de paso en las conexiones de acero inoxidable las cuales conectan el cuerpo del reactor a la línea de circulación, cubriendo de esta forma la necesidad de abrir completamente el sistema a la atmósfera con el fin de conectarlo o desconectarlo.

Bibliografía

Bibliografía

1. E.L. Tamm, R.H. Rogue, *Oil and natural gas: Past, present, and future*, Energy Economics 18^o (1996) 1-20.
2. Secretaría de Energía (SENER), 2012, *Perfil energético de América del Norte*, Primera edición México.
3. Secretaría de Energía (SENER), 2010, *Energías Renovables para el Desarrollo Sustentable en México*, México.
4. D. Root, E. Albritton, *Oil*, The American Association of Petroleum Geologists Bulletin (1978).
5. J. D. Parent, *A review of the United States and total world production, proven reserves, and resources of fossil fuels and uranium*, Energy Technology, Chicago, March (1979).
6. Thomas G. Speer y Brian M. Wigton, *Química Medioambiental*, 2^{da} Edición, Prentice Hall (2006) 76.
7. http://www.semestre.gob.mx/temas/temas/temas_ambiental/cambios_climaticos/Paginas/ambio2008.aspx
8. http://www.se.energetika.org.mx/energia_solar
9. Secretaría de Energía (SENER), 2005, *Encuesta Nacional de Energía*, 2001 y 2003 México, C. F.
10. I. Valdez Vázquez, *Caracterización bioquímica y microbiológica de sistemas anóxicos y anaerobios para la producción de Hidrógeno vía fermentativa de residuos sólidos orgánicos*, Tesis Doctoral, CINVESTAV, (2005) 205.
11. Kirk, Othmar, *Encyclopedia of Chemical Technology* (Kirk-Othmar Encyclopedia of Chemical Technology), 5th Edition, John Wiley & Sons, (2007) 1040.
12. Bruce C. Gerber, *Chemistry of Cellulose Products*, 1st Edition, 1979.

Bibliografía

1. E.L. Toth, H.H. Rogner, Oil and nuclear power: Past, present, and future, *Energy Economics*, **28**(1) (2006) 1 – 25.
2. Secretaría de Energía (SENER). 2002. *Perfil energético de América del Norte*. Primera edición. México.
3. Secretaría de Energía (SENER). 2006. *Energías Renovables para el Desarrollo Sustentable en México*. México.
4. D. Root, E. Attanasi, En *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* (1978).
5. J. D. Parent, A survey of the United States and total world production, proves reserves, and remaining recoverable resources of fossil fuels and uranium as of December 31, 1977. Institute of Gas Technology, Chicago, March (1979).
6. Thomas G. Spiro y William M. Stigliani, *Química Medioambiental*, 2^{ed}, Prentice hall (2008) 76.
7. http://www.semarnat.gob.mx/queessearnat/politica_ambiental/cambioclimatico/Pages/cambioclimatico.aspx
8. http://www.es.wikipedia.org/wiki/Energía_eólica
9. Secretaría de Energía (SENER). 2003. *Balance Nacional de Energía, 2001 y 2003*. México, D. F.
10. I. Valdez Vázquez, *Caracterización bioquímica y microbiológica de sistemas en lote y semi-continuo para la producción de Hidrógeno vía fermentativa de residuos sólidos orgánicos*, Tesis Doctoral, CINVESTAV, (2007) 202.
11. Kirk, Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)*, 5th Edition John Wiley & Sons, (2007) 1040.
12. Bruce C. Gates, *Chemistry of Catalytic Process*, Mc Graw-Hill, 1979.

13. R. David, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 71st ed., (1990), 8-35.
14. A. Fujishima and K. Honda, Nature, 238, 37 (1972).
15. A. Fujishima, N. T. Rao, D. A. Tryk, *Titanium Dioxide Photocatalysis*, J. of Photochem. Photobiol. A 1 (2000) 1-21.
16. D Tryk, A. Fujishima, K. Honda, Recent Topics in Photoelectrochemistry: Achievements and Future Prospects, Electrochimica Acta, 45 (2000), 2363-2376.
17. B. Levy, Photochemistry of Nanostructured Materials for Energy Applications, J. Electroceramics 1:3 (1997), 239-272,
18. A Sinha, Photoelectrochemical devices—a multipurpose system, Bull. Mater. Sci., 10 (1988), 277-281
19. K. Domen, M. Hara, J. Kondo, T. Takata, A. Kudo, K. Kobayashi, Y. Inoue, New Aspects of Heterogeneous Photocatalysts for Water Decomposition, Korean J. Chem. Eng., 18(6) (2001), 862-866.
20. A. Kudo and Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, Chem. Soc. Rev., 38 (2009) 253-278.
21. H. Kato and A. Kudo, Energy structure and photocatalytic activity for water splitting of $\text{Sr}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ solid solution, J. Photochem. Photobiol. A, 145 (2001) 129-133.
22. A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk, Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup, Int. J. Hydrogen Energy, 32(14) (2007) 2664-2672.
23. C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J. -M. Hermman, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO_2 comparison of the efficiency of powder and supported TiO_2 , J. Photochem. Photobiol. A, 158 (2003) 27-36.
24. A. Cruz López, L. M. Torres-Martínez, O. Vázquez Cuchillo, I. Juárez Ramírez y M. E. Meza de la Rosa, Actividad fotocatalítica de NaTaO_3 dopado con tierras raras en la degradación de Rodamina B bajo acción

- 35 ultravioleta: Efecto del pH, *XXI Simposium Iberoamericano de Catálisis*. Malaga, España. **6** (2008) 892-899,
25. L. M. Torres-Martínez, L. L. Garza-Tovar, M. E. Meza-de la Rosa, A. Martínez de la Cruz and A. Cruz-López, Photocatalytic Activity of doped
37 NaTaO_3 and NaNbO_3 : (Y, La, Nd, Sm) Sol Gel on degradation of
Rhodamine B by UV Irradiation., *Materials Science Forum*, **544-545**
38 (2007) 103-106.
26. R. van De Krol, Y. Liang and J. Schoonman, Solar hydrogen production
39 with nanostructured metal oxides, *Journal of Materials Chemistry*, **18**
(2008) 2311-2320.
27. A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductors photocatalysis, *J.*
40 *Photochem. Photobiol. A*, **108** (1997) 1-35.
28. M. Matsuoka, M. Kitano, M. Takeuchi, K. Tsujimaru, M. Anpo and J.
Thomas, Photocatalysis for new energy production Recents advances in
42 photocatalytic water splitting reaction for hydrogen production, *Cat.*
Today, **122** (2007) 51-61.
29. L. M. Bautista Carrillo, Degradación fotocatalítica del ácido 2,4-
44 Diclorofenoxiacético en medio acuoso empleando semiconductores del
45 tipo A-TiO₂ (A=ZnO, Ga₂O₃ o GeO₂), *Tesis de Maestría*, Universidad
Autónoma de Nuevo León (2009) 120.
30. R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola and R. Marotta, *Catal. Today*, **53**
(1999) 51-59.
31. O. Legrini, E. Oliveros and A. M. Braun, *Chem. Rev.*, **93** (1993) 671-698.
32. S.P. Parra Cardona, Coupling of photocatalytic and biological processes
as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological
48 aspects, These doctorale, Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne,
These **2470**, (2001), 1-169.
33. H. Fallmann, T. Krutzler, R. Bauer, S. Malato y J. Blanco, *Catal. Today*,
54 (1999) 309-319.
34. L. Palmisano, V. Augugliaro, M. Schiavello and A. Sclafani, *J. Molec.*
Catal., **56** (1989) 284-295.

35. B. Utset, J. Garcia, J. Casado, X. Domènech, J. Peral, *Chemosphere*, **41** (2000) 1187-1192.
36. E. C. Butler, A. P. Davis, J., *Photochem. Photobiology A*, **70** (1993) 273-283.
37. S. M. Kim, S. U. Geissen y A. Vogelpohl, *Water Science Technologie*, **35** (1996) 239-249.
38. Y. Sun and J. J. Pignatello, *Environmental Science Technology*, **27** (1993) 304-310.
39. J. Blanco, S. Malato, "Tecnología de fotocatalisis solar, utilización de la radiación solar para el tratamiento de contaminantes industriales, *CIEMAT*, **3** (1996).
40. O. Legrini, E. Oliveros and A. M. Braun, *Chem. Rev.*, **93** (1993) 671-698.
41. D. Lawless, N. Serpone and D. Meisel, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 5166-5170.
42. M. A. Fox, Charge injection into semiconductor particles. Importance in photocatalysis". *La Chimica e L'industria*, **68 (10)** (1986) 59-64.
43. F. Locking, M. Jank, A. Ritter, *Water Research*, **32 (9)** (1998) 2607-2614.
44. J. Giménez, D. Curca, M. A. Queral, *Catal. Today*, **54** (1999) 229-243.
45. F. E. Osterloh, Inorganic Materials as catalysts for Photochemical Splitting of Water, *Chem. Mater.*, **20(1)**, (2008) 35-54,
46. X. Chen and S. S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, Modifications and Applications, American Chemical Society, *Chem. Rev.*, **107(7)** (2007) 2891-2959.
47. A. Mills , S. Le Hunte, An overview of Semiconductors photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*, **108** (1997) 1-35.
48. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in solid State Chemistry*, **32** (2004) 33-177.
49. U. I. Gaya, A. H. Abdullah, heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *J. Photochem. Photobiol. C:Photoche. Rev.*, **9** (2008) 1-12 TiO₂

50. O. Vázquez Cuchillo, A. Cruz-López, L. M. Bautista-Carillo, L. M. Torres Martínez and S. W. Lee, Preparation and Characterization of TiO₂ and TiO₂ doped with Zn for Efficient degradation of Aqueous Phase Pollutants under UV Light, *Manuscript* (2009)..
51. Y. Yamashita, K. Yoshida, M. Kakihana, S. Ushida, T. Sato, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 61.
52. Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa; *J. Phys. Chem. B.*, **106** (2002) 13098-13101.
53. M. Yoshino, M. Kakihana, W. S. Cho, H. Kato, A. Kudo; *Chem. Mater.*, **14** (2002) 3369.
54. A. Sclafani, J.M. Herrmann, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 13655.
55. Ding Z., G.Q. LU and P.F. Greenfield, *J. Phys. Chem. B.*, **104** (2000) 4815, 2000.
56. Voronstov A.V., Altynnikov A.A., Savinov E.N., Kurkin E.N., *J. Photochem. Photobiol. A*, **144** (2001) 193-196.
57. Nowotny, J.; Sorrell, C. C.; Bak, T.; Sheppard, L. R. *Sol. Energy*, **78** (2005) 593.
58. Bahnemann, D. *Sol. Energy*, **77** (2004) 445.
59. M. Kohno, T. Kaneko, S. Ogura, K. Sato, Y. Inoue; Dispersion of Ruthenium Oxide on Barium Titanates (Ba₆Ti₁₇O₄₀, Ba₄Ti₁₃O₃₀, BaTi₄O₉, Ba₂Ti₉O₂₀) and Photocatalytic Activity for Water Decomposition, *J. Chem. Soc.*, **94(1)** (1998) 89-94.
60. S. Ogura, M. Kohno, K. Sato, Y. Inoue, Photocatalytic Properties of (M = Na, K, Rb, Cs) with M₂Ti₆O₁₃ Rectangular Tunnel and Layer Structures: Behavior of a Surface Radical Produced by UV Irradiation and Photocatalytic Activity for Water Decomposition, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** (1999) 179-183.
61. J. S. Ramos Garza, Desarrollo de materiales avanzados para su aplicación en nuevas tecnologías para el tratamiento de agua, *Tesis de Maestría*, Universidad Autónoma de Nuevo León (2008) 90.
62. A. Kudo, H. Kato, S. Nakagawa, Water Splitting into H₂ and O₂ on New Sr₂M₂O₇ (M = Nb and Ta) Photocatalysts with Layered Perovskite

- Structures: Factors Affecting the Photocatalytic Activity, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000), 571-575.
63. J. Kim, D. W. Hwang, H. G. Kim, S. W. Bae, J. S. Lee, W. Li, *Top. Catal.* **35** (3-4) (2005) 295-303.
64. H. Jeong, T. Kim, D. Kim, K. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy* **31** (9) (2006) 1142-1146.
65. A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (45) (2002) 13547-13553.
66. H. Kato y A. Kudo, New Tantalate photocatalysts for water decompositions into H₂ and O₂, *Chem. Phys. Lett.*, **295** (1998) 487-492.
67. H. Kato, K. Asakura, A. Kudo, Highly Efficient Water Splitting into H₂ and O₂ over Lanthanum-Doped NaTaO₃ Photocatalysts with High Crystallinity and Surface Nanostructure, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003), 125, 3082-3089.
68. Fu Hongbo, Shicheng Zhang, Liwu Zhang, Yongfa Zhu, Visible-light-driven NaTaO_{3-x}N_x catalyst prepared by a hydrothermal process, *Materials Research Bulletin*, *Materials research bulletin* **43** (2008), 864-872.
69. M. E. Meza, Degradación fotoasistida de colorantes orgánicos presentes en agua residual usando materiales cerámicos avanzados, *Tesis de Maestría*, Universidad Autónoma de Nuevo León (2008) 80.
70. W. Wunderlich, NaTaO₃ composite ceramics- A new thermoelectric material for energy generation, *J. Nuclear Materials*, (2009)
71. H. Yu, Y. Zhu, N. Wu, Synthesis of nanosized NaTaO₃ in low temperature and its photocatalytic performance, *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 3868-3872
72. N. Meng, K.H. Michael Leung, Y.C. Dennis Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11** (2007) 401-425.

73. A. Kudo, Development of photocatalyst materials for water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy*, **31** (2006) 197-202.
74. A. Kudo, Recent progress in the development of visible Light-driven powdered photocatalyst for water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32** (2007) 2673-2678.
75. M. Matsuoka, M. Kitano, M. Takeuchi, K. Tsujimaru, M. Anpo y John M. Thomas, *Catal. Today*, **122** (2007) 51-61.
76. K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi y K. Domen, GaN:ZnO solid solution as a photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 8286-8287.
77. K. Maeda, K. Teramura, T. Takata, M. Hara, N. Saito, K. Toda, Y. Inoue, H. Kobayashi and K. Domen, Overall water splitting on $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ solid solution photocatalyst: relationship between physical properties and photocatalytic activity, *J. Physical Chem. B.*, **109** (2005) 20504-20510.
78. K. Kamata, K. Maeda, D. Lu, Y. Kako, K. Domen, Synthesis and photocatalytic activity of gallium-zinc-indium mixed oxynitride for hydrogen and oxygen evolution under visible light, *Chem. Physics Lett.*, **470** (2009) 90-94.
79. R.A Doong , C.H. Chen, R.A. Maithreepala, S.M. Chang, The influence of pH and cadmium sulfide on the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in titanium dioxide suspensions, *Water Res.* **35** (2001) 2873-2880.
80. MG. Kang, H.E. Han, K.J. Kim, Enhanced photodecomposition of 4-chlorophenol in aqueous solution by deposition of CdS on TiO₂. *J Photochem Photobiol A: Chem* **125** (1999) 119-25.
81. W.W. So, K. J. Kim, S.J. Moon, Photo-production of hydrogen over the CdS-TiO₂ nano-composite particulate films treated with TiCl₄, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29** (2004) 229-34.

82. A. Koca, M. Sahin, Photocatalytic hydrogen production by direct sun light from sulfide/sulfite solution, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **27** (2002) 363–367.
83. A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Norwich, John Wiley & Sons, (1984).
84. L.C. Klein, *Sol Gel Technology for films, fibers, performs, electronics and specialty shapes*, Estados Unidos, Noyes Publications, (1988).
85. Mou Pal, Size-Controlled Synthesis of Spherical TiO₂ Nanoparticles: Morphology, Crystallization, and Phase Transition *J. Phys. Chem*, 2007, **111**, 96-102.
86. Shigeru Ikeda, Minoru Fubuki; Photocatalytic activity of hydrothermally synthesized tantalate pyrochlores for overall water splitting, *Applied Catalysis A: General* **300** (2006) 186–190.
87. Quantachrome, Manual de equipo, capítulo 8, p.p 100-102.
88. C. Vera, Evidencia óptica de semiconducción directa en γ -Bi₂MoO₆, ISSN:1850-1158.
89. http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/analisis_termico/at.html
90. Morrison y Boyd, *Fundamentos de Química Orgánica*, capítulo 15, cuarta edición 350-360.
91. Erick R. Bandala, Miguel A. Peláez, Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 2006.
92. NOM-052-SEMARNAT-1993, Norma oficial mexicana, que establece las características de los residuos peligrosos y los límites que hacen a un residuo peligrosos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.
93. Base de datos del difractor de Rayos X. PDF 2005
94. H. Kato, A. Kudo, Water Splitting into H₂ and O₂ on Alkali Tantalate Photocatalysts ATaO₃ (A= Li, Na, and K), *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 4285-4292.

95. C. Hu, H. Teng, W. Lin, NaTaO₃ photocatalysts of different crystalline structures for water splitting into H₂ and O₂, *A. Phy. Let.* **89** (2006) 211904.
96. V. Subramanian, E. E. Wolf and P. V. Kamant, catalysis with TiO₂/Gold nanocomposite, Effect of metal particle size on the fermi level equilibration, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 4943-4950.
97. B. Tian, C. Li, F. Gu and H. Jiang, Synergetic effect of nitrogen doping and Au loading on enhancing the visible light photocatalytic activity of nano-TiO₂, *Catalysis Communications*, **10** (2009) 925-929.
98. M. Pelaez, A. A. de la Cruz, E. Stathatos, P. Falaras, D. D. Dionysiou, Visible light activated N-Fcodoped TiO₂ nanoperticles for the photocatalytic degradation of microcystin-LR in water, *Catal. Today*, In press **2009**.

Campo o ramo profesional: Química-Ingeniería Ambiental

Lugar y fecha de nacimiento: Monterrey, N.L. 18 de mayo de 1983

Nombre de los padres: Javier Argenteo Ceballos y María de la Luz Sandoval

Estudios:

2000-2005 Licenciado en Química Industrial

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Autónoma de Nuevo León

Título

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Francisco Javier Alejandro Sandoval

Candidato al grado de Maestría en Ciencias con
Especialidad en Ingeniería Ambiental

Título de tesis: "DESARROLLO DE MATERIALES FUNCIONALES DEL TIPO
A:NaTaO₃ (A = La, Sm) Y SU APLICACIÓN EN LA GENERACIÓN DE
HIDRÓGENO Y DESCONTAMINACIÓN DE AGUA RESIDUAL"

Campo o ramo profesional: Química/Ingeniería Ambiental

Lugar y fecha de nacimiento: Monterrey, N.L., 18 de mayo de 1983

Nombre de los padres: Javier Alejandro Gallegos y María de la Luz Sandoval

Estudios:

2000-2005 Licenciado en Química Industrial,
Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Autónoma de Nuevo León.
Titulado

Experiencia profesional:

Asistente de investigación (Becario), (Abril de 2006 – actual)

Departamento de Ecomateriales y Energía, Instituto de Ingeniería Civil,
Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Autónoma de Nuevo León.

Jefe directo: Dr. Isaías Juárez Ramírez.

Especialista de campo, (Octubre de 2005 – Febrero de 2006)

Laboratorios de prueba Gamatek, S.A. de C.V.

Jefe directo: LQI Erick Alan García

Prácticas profesionales (control de calidad), (Julio de 2004 – Septiembre de 2004)

Industrias Químicas Sepmont, S.A. de C.V.

Jefe directo: Sr. Sergio Serna Perez

Servicio social, (Enero de 2004 – Junio de 2004)

Laboratorio de Biotecnología de la Facultad de Ciencias Biológicas,

Universidad Autónoma de Nuevo León.

Jefe directo: Dr. José María Viade

Trabajos presentados en congresos:

Hydrogen production by using alkaline tantalates (A:NaTaO₃, A = La and Sm) prepared by sol-gel method, IX Congreso de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno, Saltillo; (2009)

Effect of the method of preparation of NaTaO₃ and NaTaO₃ doped with La and Sm on the morphology and activity over ultraviolet light, International Materials Researchs Congress; (2008)

Photocatalytic activity of perovskites spheres obtained by low temperature for hydrothermal method, 3rd Mexican Workshop on Nanostructured Materials, (2008).

Photodegradation of alizarin dye by using TiO₂-In₂O₃ nanostructured semiconductors, Congreso de ciencia y nanotecnología Nanotech (2007).

Adaptation of photocatalytic reactor with immersion cell for water conversion, 3th Symposium Japan-Mexico an hybridized Materials with Super.Functions; (2006).

