

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



“ESTUDIO DE LA DEGRADACION DE CONTAMINANTES PRESENTES EN AGUA
EMPLEANDO UN SISTEMA $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”

Trabajo especial de grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela por la **Br. Endrina
Gómez**, para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, mayo 2012

Yo, Profesor Paulino Betancourt- Figueroa, Investigador del Laboratorio o Centro de Investigación de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“ESTUDIO DE LA DEGRADACION DE CONTAMINANTES PRESENTES EN AGUA
EMPLEANDO UN SISTEMA $\text{NiO/La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”.**

Que presenta la Br. Endrina Gómez, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, durante los años 2011- 2012, y con esta fecha autorizo a su presentación.

Caracas, mayo de 2012

Profesor Paulino Betancourt- Figueroa

RESUMEN

Una parte de los vertidos residuales que generan las industrias químicas se encuentran en forma de corrientes acuosas, que en muchos casos contienen compuestos orgánicos en una concentración demasiado baja para que su recuperación sea rentable pero lo suficientemente elevada para constituir una fuente de contaminación importante. En el presente trabajo, se estudió la degradación de contaminantes orgánicos como el azul de metileno y el fenol, empleando oxidación fotocatalítica heterogénea con óxidos tipo perovskitas dopadas con níquel como sólidos catalíticos. Se utilizó el método de reacción en estado sólido para la síntesis de la perovskita de tipo Ruddelsden-Popper: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, siendo la misma impregnada con una solución de nitrato de níquel (II) y posteriormente sometida a diferentes procesos de reducción y oxidación, para obtener un cátodo y ánodo dentro de la perovskita, además de un conductor de electrones lo que permitiría una mayor actividad fotocatalítica. Los sistemas obtenidos fueron caracterizados mediante Área Específica B.E.T., DRX, XPS y Absorción en el UV-Vis de suspensiones acuosas. La caracterización por DRX y XPS, confirmaron la obtención de la perovskita deseada. La especie de níquel determinada se corresponde con el óxido NiO. Se observó una dependencia lineal entre la intensidad de absorción en el Uv-visible y la fotoactividad de los sólidos. En vista de que el objetivo principal del trabajo de investigación fue estudiar la factibilidad de los óxidos hacia la degradación y los resultados obtenidos, se concluye que para el azul de metileno los sólidos sintetizados no son apropiados para su degradación. En el caso del fenol, el mejor fotocatalizador fue aquel que se dopó con níquel, se redujo (en atmósfera de H_2) a 500°C y se re-oxidó a 200°C (en atmósfera de O_2), duplicando la actividad de la perovskita.

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: “**ESTUDIO DE LA DEGRADACION DE CONTAMINANTES PRESENTES EN AGUA EMPLEANDO UN SISTEMA $\text{NiO/La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$** ”. Presentado por la Br. Endrina Gómez, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Paulino J. Betancourt-Figueroa
(Director)

Mary Lorena Araujo
(Jurado)

Pedro Sojo
(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a mis padres Elizabeth Calle y José Gómez por el apoyo brindado a lo largo de mi vida, mi carrera y durante la realización de mi trabajo de investigación. Por todo su amor, su cariño y comprensión y por estar presentes en cada momento y logro de mi vida.

Así como a mi tutor Paulino Betancourt por su apoyo incondicional en la elaboración de mi trabajo de investigación y por haber transmitido gran parte de sus valiosos conocimientos. A Keyla Fuentes por estar ahí en todo momento y ayudarme a salir adelante cuando en algún momento lo necesite.

A mis amigas, que son pocas pero tienen las mejores cualidades para una sincera amistad, Irandy Leal y María Centeno por acompañarme a lo largo de la carrera y compartir tantos momentos de estudio y diversión. Joslin Villegas por representar una amistad incondicional de tantos años. Eduardo Rivas, gracias por enseñarme que no importa el tiempo que estés en la vida de una persona lo importante es la huella que dejas en ella, y gracias por darme el impulso que en algún momento necesite para culminar.

A toda mi familia, que aunque hemos tenido momentos difíciles, nos ha servido para unirnos mucho mas... gracias por estar siempre pendiente de mis logros.

Por último, agradezco a la Universidad Central de Venezuela por permitirme crecer profesionalmente y como persona. De más esta decir que me siento orgullosa de formar parte de tan importante magna casa de estudios.

INDICE

I. INTRODUCCION	1
II. REVISION BIBLIOGRAFICA	
2.1. Antecedentes	3
2.2. Fenol y Azul de metileno como contaminantes de aguas residuales	6
2.3. Catálisis heterogénea	8
2.4. Fotocatálisis heterogénea	10
2.5. Ventajas del proceso fotocatalítico	15
2.6. Semiconductores	15
2.7. Perovskitas	17
2.7.1. Propiedades de las perovskitas	23
2.7.2. Principales usos de las perovskitas	23
2.7.3. Preparación de perovskitas	24
2.8. Reactores	26
2.9. Fuentes de Irradiación	29
III. OBJETIVOS	32
IV. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	33
4.1. Reactivos	33
4.2. Síntesis del sistema $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	34
4.3. Síntesis del sistema promovido $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	34

4.4. Tratamiento de muestras del fotocatalizador NiO/La ₂ Ti ₂ O ₇	35
4.5. Caracterización de los fotocatalizadores	37
4.6. Reacciones fotocatalíticas	39
V. RESULTADOS Y DISCUSION	43
5.1. Síntesis y caracterización de los catalizadores	43
5.2. Reacciones fotocatalíticas	56
V. CONCLUSIONES	67
VI. RECOMENDACIONES	68
VII. BIBLIOGRAFIA	69

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras pertenecientes a los contaminantes fenol y azul de metileno	7
Figura 2. Representación de una superficie y balance de fuerzas en la superficie y el interior del sólido	9
Figura 3. Diagrama simplificado de los procesos que ocurren en la fotocatalisis heterogénea	13
Figura 4. Estructuras cristalinas del TiO_2	16
Figura 5. Estructura ideal de una perovskita	18
Figura 6: Estructura cristalina del compuesto de fase Ruddlesden-Popper para $n=2$. Formula general $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$	21
Figura 7. Estructuras cristalinas para la fase Ruddlesden-Popper para diferentes valores de n hasta llegar a la estructura ideal	22
Figura 8. Reactor de placa plana	27
Figura 9. Reactor monolítico	27
Figura 10. Reactor multianular	28
Figura 11. Flujo ultravioleta global medidos con un radiómetro Ultravioleta de banda ancha (Kipp & Zonen, modelo CUV3).	30
Figura 12. Empaquetamiento del reactor de cerámica utilizado en el equipo de síntesis y tratamiento de reducción/ oxidación	35
Figura 13. Diagrama de la unidad de síntesis y reducción/ oxidación	36
Figura 14. Fotografía de la unidad de síntesis y reducción/ oxidación	36
Figura 15. Equipo utilizado para la determinación de área específica de los sólidos sintetizados	37

Figura 16. Equipo utilizado para la determinación de los patrones de difracción de Rayos X de los sólidos obtenidos.	38
Figura 17. Equipo utilizado para el análisis de las dispersiones acuosas y para las muestras tomadas en las reacciones fotocatalíticas	38
Figura 18. Diagrama del reactor empleado en las reacciones fotocatalíticas	39
Figura 19. Fotografía del reactor empleado en las reacciones fotocatalíticas	40
Figura 20. Representación propuesta del sólido fotocatalítico $\text{NiO/La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	44
Figura 21. Patrón de difracción de Rayos X para el Sólido A: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.	46
Figura 22. Patrones de difracción de Rayos X para los sólidos obtenidos con tratamientos de oxidación/ reducción a las muestras.	47
Figura 23. Patrones de difracción de Rayos X para los sólidos A ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) y B ($\text{NiO/La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$).	48
Figura 24. Dispersiones realizadas para los sólidos obtenidos y el catalizador comercial Degussa P25	49
Figura 25. Perfiles de XPS utilizados para la cuantificación de níquel.	51
Figura 26. Espectro de XPS para el La $3d_{5/2}$ para todos los sólidos obtenidos	52
Figura 27. Espectro de XPS para el Ti $2p_{3/2}$ para todos los sólidos obtenidos	53
Figura 28. Espectro de XPS para el O 1s para todos los sólidos obtenidos	54
Figura 29. Espectro de XPS para el C 1s para todos los sólidos obtenidos	55
Figura 30. Cromatograma de Hidrógeno producido por ruptura de la molécula de agua, empleando 1000 ppm de TiO_2 (5 minutos de reacción)	57
Figura 31. Variación de la conversión de azul de metileno para distintas concentraciones de catalizador (Degussa P25) en función del tiempo	58

- Figura 32. Variación de la conversión de azul de metileno en distintas concentraciones en función del tiempo utilizando una masa de 0,25 gr de catalizador Degussa P25. 59
- Figura 33. Variación de la conversión de azul de metileno (10 ppm) en función del tiempo utilizando los óxidos tipo perovskitas sintetizados 60
- Figura 34. Conversión final de azul de metileno para cada uno de los óxidos tipo perovskitas sintetizados. 61
- Figura 35. Variación de la conversión del fenol en distintas concentraciones en función del tiempo 63
- Figura 36. Variación de la conversión de fenol (60 ppm) en función del tiempo utilizando los óxidos tipo perovskitas 64
- Figura 37. Conversión final del fenol para cada uno de los óxidos tipo perovskitas sintetizados. 65

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Lista de lámparas que emiten en el UV	31
Tabla 2. Resumen de los óxidos tipo perovskita obtenidos.	43
Tabla 3. Resultados de área específica B.E.T para los sólidos sintetizados	45
Tabla 4. Análisis de la composición atómica superficial de los distintos sólidos preparados realizado con los resultados de XPS	50
Tabla 5. Resumen de las especies asignadas para cada uno de los niveles de energía correspondientes	56

I. INTRODUCCION

Desde un punto de vista histórico, la sociedad y la industria en particular, se han desarrollado sin mayor preocupación por las consecuencias ambientales. La conciencia social sobre temas ambientales ha despertado gran interés en las ultimas décadas y esto ha sucedido, fundamentalmente como consecuencia de la aparición de problemas globales como son la disminución de la capa de ozono, el calentamiento global del planeta, la disminución de las fuentes de energía no renovables y los elevados niveles de contaminación presentes en la atmosfera, los suelos y el agua [1]. Es por esto, que gran parte de la investigación se centra en la búsqueda de nuevas tecnologías para la generación de fuentes alternas de energía renovables, de dispositivos energéticamente más eficientes y materiales reciclables, además del desarrollo de tratamientos avanzados de remediación de suelos, agua y aire, entre otras.

Muchos de los compuestos que se generan en la Industria Química y otras industrias relacionadas con ella se encuentran en forma de efluentes acuosos y son altamente tóxicos. Por ejemplo, las aguas residuales generadas por la industria textil contienen considerables cantidades de colorantes, la descarga de este tipo de efluentes en los mantos freáticos ha traído considerables daños a la flora y fauna silvestre debido a la toxicidad y gran resistencia a la biodegradabilidad. De la misma manera ocurre con el fenol, el cual es un contaminante de las aguas residuales debido a su alta toxicidad y una alta demanda de oxígeno.

Se han desarrollado numerosas tecnologías de tratamiento para el ambiente y en especial para el agua, como: métodos de adsorción, métodos de intercambio iónico, y separación por membranas [2]. La principal desventaja de estos métodos tradicionales está asociada con su carácter no destructivo por lo cual su acción se limita a transferir los contaminantes de una fase a otra.

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) han sido propuestos como métodos alternativos para la purificación de agua [3]. El entendimiento de los principios fisicoquímicos de la fotocatálisis heterogénea, clasificada en los procesos avanzados de oxidación (PAO), ha permitido el desarrollo de investigaciones de nuevos materiales semiconductores para su aplicación en la oxidación completa de diversos compuestos orgánicos aromáticos presentes en agua residual, degradación de gases de invernadero y reducción/oxidación de metales pesados, presentes en suelos y aguas. El interés que ha despertado la fotocatálisis heterogénea usando TiO_2 está relacionada con el hecho de que el proceso de degradación de compuestos orgánicos se puede llevar a cabo a condiciones “suaves” de reacción, no requiere oxidantes costosos y el catalizador es económico, no es tóxico y se activa con la luz.

Otros óxidos semiconductores que han mostrado alta actividad fotocatalítica en las reacciones de degradación, son aquellos con estructura tipo perovskita simple, ABO_3 , y doble laminar (Ruddlesden- Popper) $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_7$, los cuales han llamado considerablemente la atención debido a sus características estructurales, que les permiten incluso incorporar iones dentro de su estructura, lo que ayuda a mejorar considerablemente sus propiedades fotocatalíticas [4].

Este proyecto buscó desarrollar un nuevo fotocatalizador con estructura tipo perovskita específicamente del tipo Ruddlesden- Popper, a base de titanio y lantano, utilizando como reactivo de sacrificio el óxido de níquel.

II. REVISION BIBLIOGRAFICA

2.1 Antecedentes

La primera publicación sobre el proceso de degradación de contaminantes en fases tanto acuosa como gaseosa, se debe a Carey y aparece en 1976. Desde entonces, un análisis histórico de la evolución del desarrollo del proceso fotocatalítico para la purificación de aguas permite identificar cuatro etapas claramente diferentes.

En una primera etapa con escasas publicaciones, aproximadamente entre 1976 y 1985, sólo unos pocos grupos científicos trabajan en el tema; no se vislumbra todavía una aplicación concreta.

La segunda etapa, de mediados de la década de los 80 y hasta los primeros años de la década de los 90, coincide con una creciente preocupación e inquietud de la comunidad científica internacional sobre temas medioambientales; en ella se plantea la posibilidad de aplicar este proceso al tratamiento de contaminantes en agua. El éxito de las primeras experiencias da lugar a una masiva incorporación de grupos de investigación al estudio del tema. En esta situación, a finales de los 80, como resultados de extrapolaciones muy optimistas de los resultados obtenidos hasta entonces, llegó a considerarse al proceso fotocatalítico como un posible método universal para la degradación de contaminantes orgánicos.

La tercera etapa, que se puede enmarcar entre mediados y finales de la década de los 90, es una especie de antítesis de la etapa anterior. Se registra una profusión de resultados contradictorios, y los estudios de investigación básica y de sus aplicaciones generaron un debate sobre las posibilidades reales de aplicación del proceso. Se enfatizaron los inconvenientes provenientes de las limitaciones para producir grandes cantidades de radicales hidroxilo y de la lentitud del proceso de degradación global. Se obtienen resultados alentadores al estudiar sistemas casi reales, simultáneamente con

otros resultados negativos o dudosos, y se genera así mucha confusión en la percepción del público no científico.

La cuarta etapa, en la que nos encontramos actualmente, se caracteriza por una visión más conservadora y realista de las posibilidades de la tecnología asociada, enfocada en aquellas aplicaciones iniciales que parecen más prometedoras. Ya no se cree que el proceso de fotocátalisis, tal y como se conoce y se define en la actualidad, pueda ser algo universal, pero en cambio se han identificado aplicaciones específicas y concretas en las que la tecnología, desarrollada adecuadamente, puede resultar viable y competitiva. [5]

Por otra parte, debido a que los colorantes y las pinturas son parte de los principales contaminantes presentes en los efluentes industriales, la eliminación del color del agua residual de textiles ha sido objeto de estudio por la potencial toxicidad de los colorantes y por los grandes problemas de visibilidad que se pueden presentar. La mayoría de los colorantes son compuestos orgánicos u organometálicos, cuya estructura se forma principalmente de grupos de anillos aromáticos [4]. En un estudio realizado por Lachheb y colaboradores, 2002 [6] se ha reportado la degradación y mineralización total de soluciones acuosas de azul de metileno (5 a 30 ppm), rojo congo, alizarin S, naranja G, y rojo de metilo empleando 0.5 g/L de TiO_2 Degussa P25 como fotocatalizador y luz ultravioleta (1 lámpara de 125 W); en todos los casos se observó la transformación de la parte orgánica de las moléculas colorantes en CO_2 , en el caso del azul de metileno, el azufre ligado a su estructura se eliminó como sulfato y el nitrógeno se transformó lentamente en un nitrato.

En el caso de las perovskitas por capas, Torres, L y colaboradores, 2010 [4] llevaron a cabo la preparación a través del método sol-gel y el método de reacción en estado sólido los óxidos semiconductores pertenecientes a las familias del tipo perovskita simple, ABO_3 y doble laminar, $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_7$, como el NaTaO_3 , $\text{NaTaO}_3 : \text{A}$ ($\text{A} = \text{La}$, Sm), y $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ta}$, Nb), respectivamente. Éstos fueron probados en la reacción

de degradación fotocatalítica de azul de metileno, cristal violeta y rojo alizarín S. En particular, la perovskita simple, $\text{NaTaO}_3\text{:Sm}$, mostró la mejor eficiencia para la degradación de azul de metileno ($t_{1/2} = 65$ min), mientras que la perovskita doble laminar, $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, fue eficiente para degradar tanto el cristal violeta ($t_{1/2} = 5$ min), como el rojo alizarína S ($t_{1/2} = 25$ min)

Una de las formas de aumentar la actividad fotocatalítica de los sólidos es el dopaje con ciertos óxidos o metales. Aizhong Jia y colaboradores, 2010 [7] en su estudio demostraron que el dopaje de iones La o Ni a la perovskita SrTiO_3 no afecta la estructura cristalina y la actividad fotocatalítica hacia la degradación del azul de metileno puede ser reforzada aumentando el área de la superficie. En particular el dopaje con Ni aumenta el intervalo de absorción de 300 a 700 nm.

Otro de los contaminantes más comunes presentes en las aguas residuales es el fenol. El empleo de dióxido de titanio P-25 Degussa como catalizador permite obtener excelentes resultados en la degradación fotocatalítica de este compuesto orgánico, según el trabajo realizado por Yuste, R, 2003 [8]. Se encontró en las condiciones óptimas (0.05 g/L de catalizador, pH 3.5, agitación a velocidad media y aire como fuente de oxígeno) tras tres horas de reacción, una eliminación de fenol del 43%.

Además del dopaje con óxidos o metales, se pueden cambiar ciertas variables para aumentar la actividad fotocatalítica de un sólido. Hsin Yu Lin y colaboradores, 2007 [9] en su investigación, encontraron que un determinado pre-tratamiento en las muestras del fotocatalizador influye de manera positiva en la actividad fotocatalítica del sólido utilizado NiO/InVO_4 en el cual el sólido se sometió a tratamientos de reducción con una corriente de hidrogeno y oxidación en un caso con una corriente de oxígeno y otra a condiciones ambientales para lograr la formación del óxido de níquel.

2.2. Fenol y Azul de metileno como contaminantes de aguas residuales

2.2.1 Fenol

El fenol en forma pura es un sólido cristalino de color blanco-incoloro a temperatura ambiente. Su fórmula química es C_6H_5OH y su estructura se muestra en la figura 1. Tiene un punto de fusión de $43\text{ }^{\circ}C$ y un punto de ebullición de $182\text{ }^{\circ}C$.

Los compuestos fenólicos se emplean en una gran variedad de industrias, como es la producción de resinas, nylon, plastificantes, antioxidantes, aditivos del aceite, pesticidas, colorantes, explosivos, desinfectantes, biocidas, etc. Estas corrientes son especialmente dañinas, pues repercuten sobre la flora de las plantas tradicionales de tratamiento biológico de las aguas, afectando a su funcionamiento.

Si el agua que contiene fenol se clora, aumenta su potencial tóxico ya que se forman clorofenoles (mono-, di- o triclorofenol) cuyos niveles permitidos son mucho menores, más de un orden de magnitud, que los del fenol puesto que se degradan más lentamente que éste. Estos compuestos dan olor y sabor a las aguas y son detectados a menudo en aguas residuales tratadas. Además son muy solubles y citotóxicos por su facilidad para atravesar membranas celulares.

El fenol es un contaminante potencial de las aguas residuales debido a su alta toxicidad, alta demanda de oxígeno ($2.4\text{ mg O}_2/\text{mg}$ de fenol) y lenta biodegradabilidad. Concentraciones de fenol de 2 mg/l son tóxicas para los peces y concentraciones entre 10 y 100 mg/l producen la muerte de la vida acuática en 96 horas. [8]

2.2.2 Azul de metileno

El azul de metileno es un heterocíclico aromático compuesto del producto químico con fórmula molecular: $C_{16}H_{18}ClN_3S$ y su estructura se muestra en la figura 1. A temperatura ambiente aparece como polvo sólido verde oscuro, y en las soluciones

acuosas da un color azul. El azul de metileno es ampliamente utilizado como a indicador redox en química analítica.

También se usa en la industria textil; la coloración que presentan las aguas residuales de esta industria es un indicador de la contaminación de las mismas a causa de la presencia de azocompuestos tales como tintas, incluso coloraciones muy bajas muestran coloración notoria del medio acuoso en que se encuentran. Algunas estimaciones recientes indican que aproximadamente 12% de los colorantes sintéticos textiles empleados cada año se pierden durante la manufactura y los procesos de operación, y 20% de estos colorantes entran en contacto con el ecosistema, a través de los efluentes generados en los tratamientos de agua residual industrial. [4]

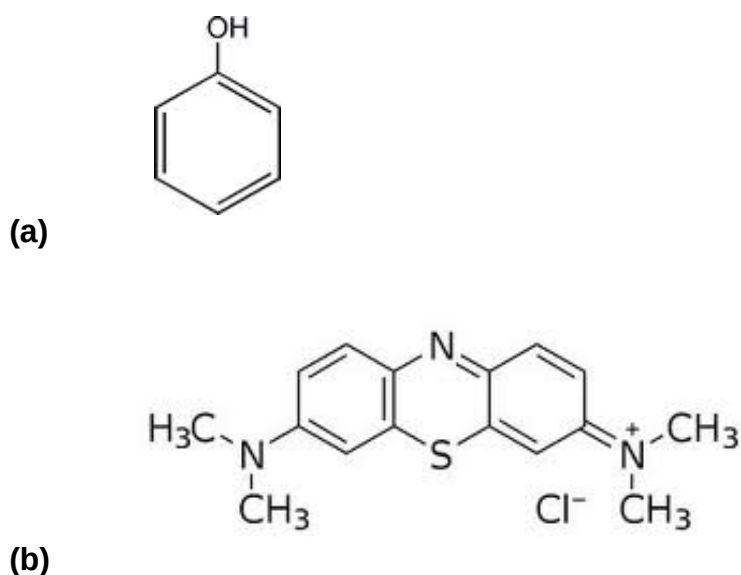


Figura 1. Estructuras pertenecientes a los contaminantes (a) Fenol
(b) Azul de metileno

2.3 Catálisis heterogénea

Un catalizador fue definido por Berzelius en 1836 como un compuesto, que aumenta la velocidad de una reacción química, pero que no es consumido en la reacción. Esta definición permite la posibilidad de que pequeñas cantidades del catalizador se pierden en la reacción, o que la actividad catalítica se va perdiendo lentamente. Sin embargo, el catalizador sólo afecta a la velocidad de la reacción, no cambia ni la termodinámica de la reacción, ni la composición de equilibrio. La catálisis es de vital importancia para la industria química, el número de catalizadores aplicados en la industria es muy grande, los catalizadores vienen en muchas formas diferentes, desde catalizadores heterogéneos en forma de sólidos porosos, catalizadores homogéneos disueltos en la mezcla líquida de la reacción hasta los catalizadores biológicos en forma de enzimas.

La termodinámica con frecuencia limita la concentración del producto deseado. Como el catalizador no afecta la termodinámica de la reacción, es inútil buscar un catalizador para mejorar la concentración del producto deseado. En cambio las condiciones de reacción (temperatura, presión y composición de reactivo) deben ser optimizadas para maximizar la concentración de equilibrio del producto deseado. Una vez que las condiciones adecuadas de reacción han sido identificadas, la velocidad de reacción resulta ser demasiado bajo, con frecuencia en varios órdenes de magnitud. Es entonces cuando la búsqueda de un catalizador adecuado comienza. [10]

Existe cierta compatibilidad entre catalizador, reactivos y productos. Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción (adsorción) entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido.

La adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea. Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor. Una superficie puede formarse por la ruptura de un cristal perteneciente a un sólido covalente, como por ejemplo el diamante o cualquier metal. En el proceso de ruptura del cristal, algunos enlaces covalentes entre átomos se rompen, lo que origina que cada átomo en la superficie posea una o más valencias libres. El número y tipo de estas valencias depende de la estructura del sólido y del ángulo que haya sido utilizado para provocar la fractura. Cualquier átomo que se localice en la superficie creada se encuentra en una posición poco usual, el número de vecinos que poseía antes de la formación de la superficie ha disminuido y experimenta un conjunto de fuerzas no balanceadas (Figura 2). Esta situación conduce al fenómeno de energía libre superficial.

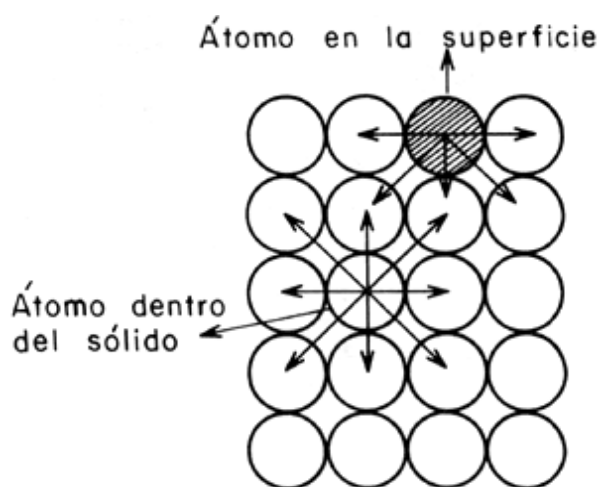


Figura 2. Representación de una superficie y balance de fuerzas en la superficie y el interior del sólido

Si una molécula con afinidad hacia estas valencias libres se acerca lo suficiente, se producirá un rearrreglo electrónico con el sistema tal como se observa en una

reacción química. El resultado es la fijación de la molécula en la superficie a través de una *adsorción química* o **quimisorción**.

Algunas características de la quimisorción son:

1. Hay especificidad, sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
2. Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.
3. Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlace) se desprende una cantidad elevada de calor.
4. La quimisorción requiere del suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación). Proceso activado no espontáneo.

La otra forma de adsorción reconocida es la que ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre un átomo o una molécula y la superficie. En este caso no existe rearrreglo electrónico en el sistema y sólo las fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares son puestas en juego. A este tipo de interacción que ocurre sin modificación alguna de la molécula se le ha llamado *adsorción física* o menos frecuentemente, **fisisorción**. [11]

2.4. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis implica la combinación de la fotoquímica con la catálisis. Ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Así, la fotocatálisis puede ser definida como la aceleración de una fotorreacción mediante un catalizador. Un sistema fotocatalítico consiste en partículas del catalizador que,

suspendidas en un disolvente, se encuentran iluminadas por radiación solar, UV o visible.

La fotocátalisis heterogénea se encuentra dentro de los procesos avanzados de oxidación (PAO) que han sido propuestos como métodos alternativos para la purificación de agua. Dichos procesos son definidos como procesos de oxidación en fase acuosa en los que las especies oxidantes son los radicales hidroxilos y permiten tratar aguas residuales municipales e industriales y aguas subterráneas contaminadas. También se emplean en la potabilización de agua.

La fotocátalisis heterogénea ofrece ventajas significativas frente a otras por su mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy elevada por la participación de radicales libres, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), y por sus propiedades adecuadas para degradar cualquier compuesto orgánico en concentraciones bajas. Este método para purificar agua puede usarse solo o combinado con los métodos convencionales. [4]

Se plantea la intervención de un fotoconvertidor que sea capaz de convertir la energía de la radiación en forma de energía química (electroquímica) y que proporcione la formación de electrones/huecos necesarios para llevar a cabo la reducción/oxidación de las especies.

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón – hueco debido a que no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódica (reducción por electrones). Por otro lado, la baja eficiencia que se obtiene con luz visible es una de las limitaciones más severas de la fotocátalisis heterogénea. Para los fines y objetivos de la fotocátalisis, las bandas de interés son las que limitan el gap o salto de energía entre la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado

de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos. Cuando el esquema se da por un semiconductor fotocatalizador, se requiere que los niveles de la banda de conducción tengan potencial de reducción más negativo que el potencial de la banda de valencia y que el potencial de oxidación sea más positivo que el potencial de la banda de conducción.

En la Figura 3 se presenta el esquema comúnmente aceptado para la fotocatálisis heterogénea. El método consiste en la irradiación con luz ultravioleta de un sistema acuoso de un semiconductor como el dióxido de titanio (TiO_2) - conteniendo el sustrato. Si la irradiación se realiza con luz de energía mayor que el "bandgap" (ancho de banda) del semiconductor, la energía producida es suficiente para promover un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC).

Los pares electrón-hueco (e/h) generados migran hacia la interfaz óxido/solución donde llevan a cabo reacciones de óxido-reducción con especies donoras o aceptoras adsorbidas o cercanas a la superficie de la partícula, siempre y cuando sus potenciales redox sean termodinámicamente adecuados. De esta manera, se puede provocar la transformación y/o degradación de especies orgánicas e inorgánicas

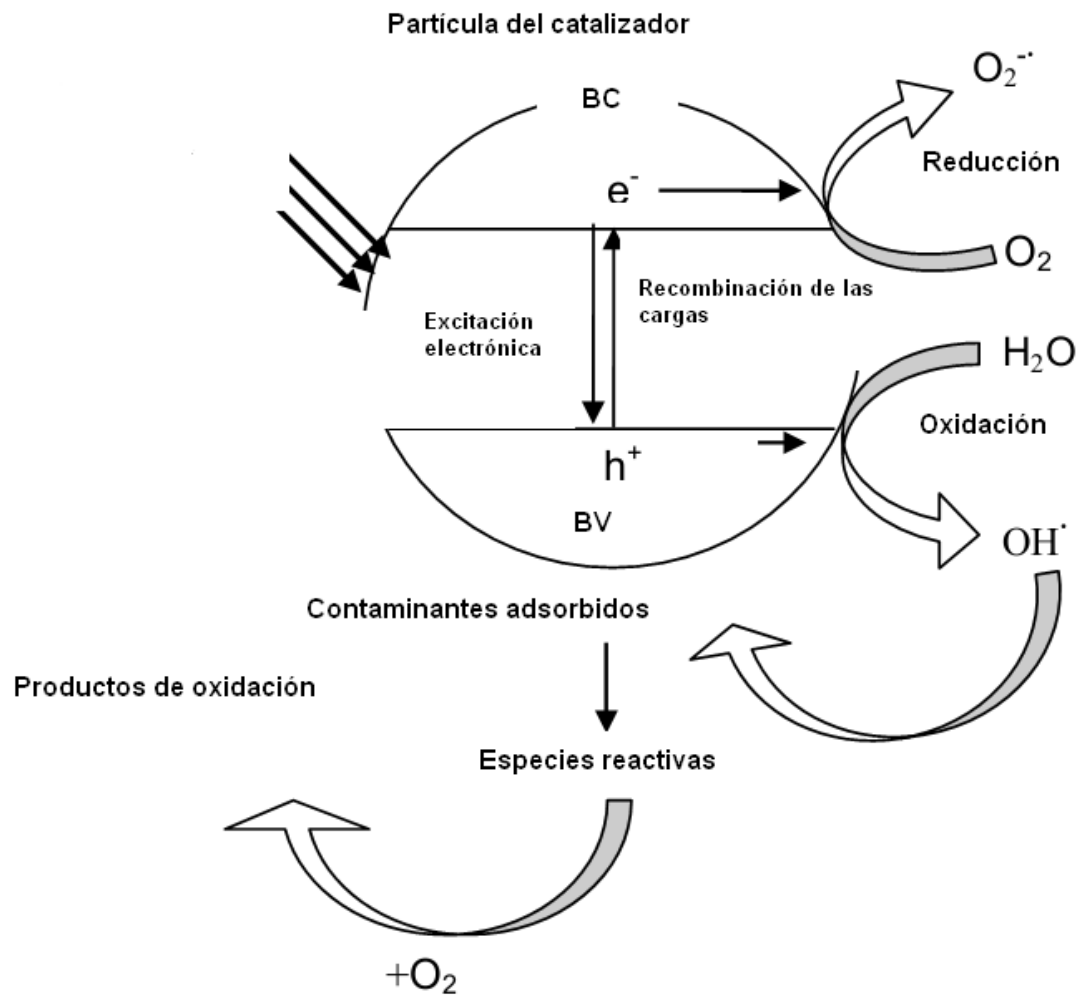
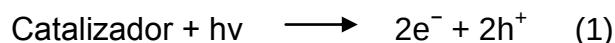


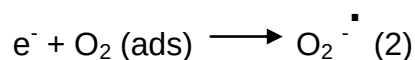
Figura 3. Diagrama simplificado de los procesos que ocurren en la fotocatalisis heterogénea

Esto se resume de la siguiente manera: [12]

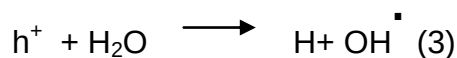
- Ionización del material del oxido semiconductor inducida por la luz por encima de la brecha interbanda, lo que resulta en la formación de un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia



- Los electrones generados interactúan con el oxígeno molecular adsorbido sobre la superficie para producir el radical aniónico superóxido.



- Los huecos generados interactúan con el agua para producir los radicales OH que son altamente reactivos.



- Los radicales generados dan los productos de oxidación de las sustancias orgánicas



Para elegir las condiciones experimentales favorables deben tenerse en cuenta los factores termodinámicos y cinéticos de los procesos de degradación fotocatalítica. La cinética del proceso está condicionada por:

- El grado de recombinación de los pares (e-h) fotoproducidos.
- La adsorción-desorción del compuesto que reacciona en la superficie del catalizador.

- La transferencia de carga entre la superficie del sólido y el compuesto a degradar.

2.5 Ventajas del proceso fotocatalítico

- Opera a temperatura ambiente y presión atmosférica, lo que simplifica la operación y abarata los costes energéticos.
- La activación es fotónica y puede realizarse mediante radiación solar o lámparas de mínima potencia, lo que minimiza el consumo energético
- Es una técnica de fácil adaptación a condiciones operativas variables, dentro del rango adecuado para el tratamiento fotocatalítico
- Tiene alto poder oxidativo y baja selectividad, lo que permite degradar gran cantidad de compuestos [13]

2.6 Semiconductores

Los semiconductores se clasifican en intrínsecos y extrínsecos. En los primeros la estructura electrónica del material, por sí misma, da lugar a la semiconductividad, mientras que en los segundos ésta se consigue por la sustitución de átomos del sólido, con distinta configuración electrónica, de manera que se introducen niveles electrónicos ocupados (semiconductores de tipo n) o vacíos (semiconductores de tipo p) cuya energía queda dentro del band gap. El TiO_2 es un semiconductor de tipo n, debido a la presencia de una pequeña cantidad de vacantes de oxígeno que son compensadas por la presencia de centros Ti^{3+} .

El TiO_2 además, puede presentarse en forma básicamente amorfa o formar diversos polimorfos, cada uno de ellos con estructuras cristalinas y electrónicas claramente distinguibles. Las fases de TiO_2 están constituidas por octaedros TiO_6

ligeramente deformados que se unen por vértices o aristas; la manera en la que estos grupos se disponen en la red es lo que diferencia a ambas formas cristalinas. Así es que el dióxido de titanio se puede encontrar de tres formas cristalinas diferentes: brookita, rutilo y anatasa. La anatasa y el rutilo pertenecen al sistema tetragonal, y se diferencian en la disposición de los octaedros, que en el caso del rutilo comparten aristas a lo largo del eje c , mientras que en el caso de la anatasa presentan una disposición más compleja de octaedros conectados por lados y vértices comunes. La forma anatasa del dióxido de titanio tiene las atractivas propiedades de ser químicamente estable, siendo considerada la forma más activa como catalizador para procesos de fotocatalisis

La Figura 4 muestra las estructuras de anatasa y rutilo, donde se aprecia con detalle la celda unidad de cristalización que presentan estas fases.

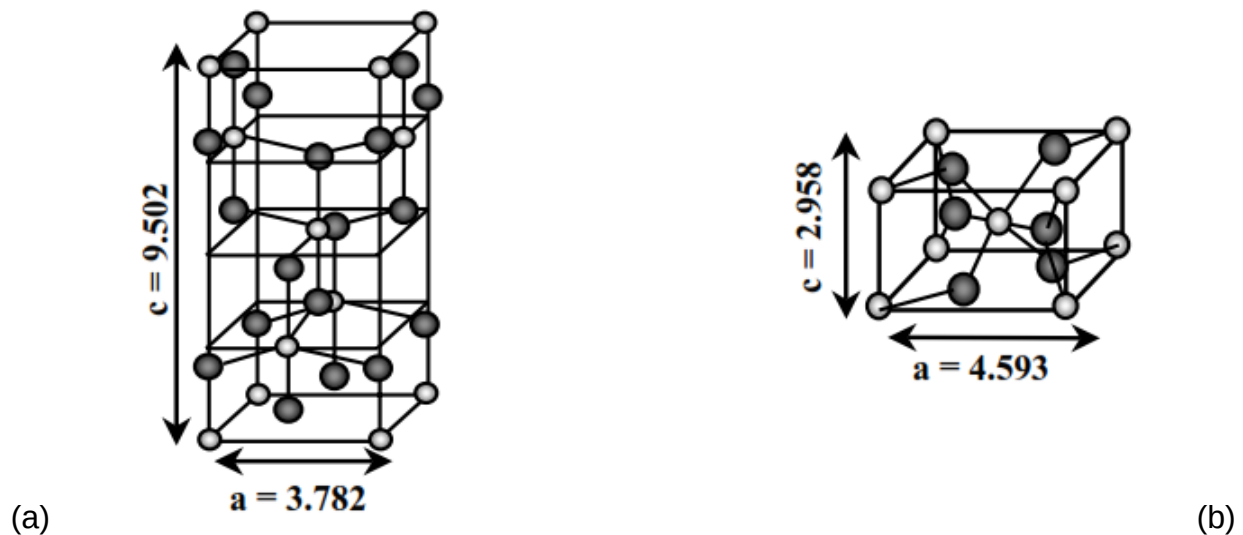


Figura 4. Estructuras cristalinas del TiO_2 . a) Anatasa. b) Rutilo

Así mismo, la utilización de nanopartículas cristalinas de dióxido de titanio, consideradas éstas en el campo de las decenas de los nanómetros o menores, ha adquirido un renovado interés en la última década. Desde el punto de vista de la

fotocatálisis, la utilización de nanopartículas cristalinas aporta numerosas ventajas, y prueba de ello es que varios de los dióxidos de titanio disponibles comercialmente, como el clásico P25 de la compañía alemana Degussa, están constituidos por cristales de tamaño nanométrico con un tamaño de cristal entre los 30 y 90 nm, que forman agregados de cristales de alrededor de 700 nm y un área BET de 50 m/g [11]. Esto es debido a que sus propiedades electrónicas y estructurales pueden ser diferentes de los sólidos con idéntica composición pero con dimensiones micrométricas

Una de las ventajas que presentan los materiales nanocristalinos es que, por razones puramente geométricas, una mayor porción de los átomos que componen el sólido se encuentran en posiciones superficiales. Teniendo en cuenta que los sitios catalíticamente activos se encuentran en la superficie, esta característica convierte a los materiales nanoestructurados en atractivos desde el punto de vista de la catálisis [14]

2.7 Perovskitas

Los óxidos tipo perovskitas tienen una formula general ideal ABO_3 , y debido a su gran estabilidad son muy abundantes en la naturaleza. Su nombre procede del mineral $CaTiO_3$, que posee una estructura cúbica perteneciente al grupo puntual $Pm3m$. El nombre se conservó para la estructura cúbica ideal. En las perovskitas el sitio A es un catión de tierras raras o metales alcalinos y el sitio B es un catión de un metal de transición. La estructura ideal es cúbica (figura 5), en la cual el sitio A es el más voluminoso y está rodeado por 12 oxígenos y el sitio B es el más pequeño y está rodeado por 6.

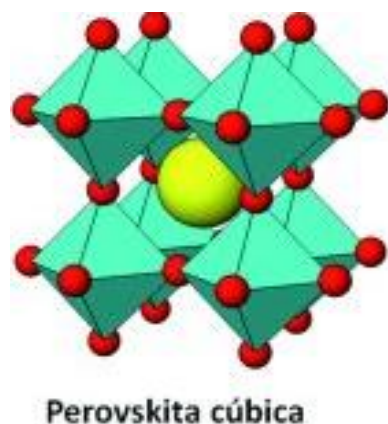


Figura 5. Estructura ideal de una perovskita

Según los estudios realizados, los óxidos de metales de transición con la estructura y composición tipo perovskita han presentado propiedades de estado sólido interesantes que los han calificados como catalizadores modelos. Inicialmente, los óxidos de metales de transición se limitaban a aquellos de la capa $3d$. Sin embargo, con el avance de las investigaciones, éstos se extendieron a las capas $4d$ y $5d$. Su principal característica es el tamaño del orbital d de los iones de los metales, el cual es más grande en comparación con los iones de los metales de la capa $3d$, lo cual trae como consecuencia que los electrones sientan en menor magnitud la repulsión de Coulomb y que los orbitales tengan una hibridación mayor con sus orbitales vecinos. [15]

El interés por los materiales como las perovskitas por capas para la descomposición fotocatalítica del agua y de la degradación de sustancias orgánicas deriva de la posibilidad de utilizar su espacio de la capa intermediaria para los sitios de la reacción, en donde los procesos de la recombinación electrón-hueco se pueden retardar por separación física de los pares del electrón-hueco generados por la fotoabsorción. Los primeros estudios de esta clase de materiales fueron centrados en el niobato por capas, los cuales se caracterizan por la presencia de placas con estructura tipo- perovskita, que son separadas por planos con oxígeno adicional. Más adelante se desarrollaron el titanato y el tantalato por capas. El titanato por capas ($\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, por

ejemplo) y el tantalato por capas ($\text{H}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$, por ejemplo) pertenecen a las fases de Ruddlesden-Popper que son perovskitas en capas teniendo como fórmula general $\text{AO}(\text{ABO}_3)_N$. Por lo general, se añadía NiO como co-catalizador [16]

Las características de las capas determinan la capacidad del catalizador. Shimizu [17] indicó que la disponibilidad del espacio intercapa en el tantalato como sitio de reacción era un factor importante para mejorar la actividad fotocatalítica de los materiales semiconductores.

Una reciente investigación sobre esta clase de materiales se concentra en la posibilidad de mejorar el comportamiento fotocatalítico bajo irradiación de luz visible. Kim [18] demostró que la sustitución casi total del plomo en perovskitas de capas es un método eficaz para la utilización de la luz visible en la sensibilización de estos materiales. Se demostró que $\text{CaBi}_{4-x}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (fase Aurivillius), $\text{K}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (fase Dion–Jacobson) y $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (fase Ruddlesden–Popper fase) son fotocatalizadores, todos trabajando bajo la luz ultravioleta, pero sus análogos que contienen plomo ($\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{K}_{0.5}\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{Pb}_{0.75}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ y PbTiO_3) absorben la luz visible y exhiben actividad fotocatalítica para la descomposición del agua bajo la luz visible, una meta muy importante.

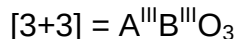
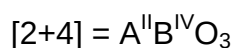
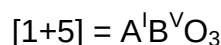
Para la formación de ésta estructura es necesario que se cumplan varios requisitos:

- La relación de radios debe cumplir la siguiente ecuación igual al factor de tolerancia expuesto por Goldschmidt [19]

$$\frac{ra + ro}{\sqrt{2(rb + ro)}} = t \quad (5)$$

Para la estructura ideal t es la unidad y para las estructuras distorsionadas t se sitúa en valores de 0,75 a 1.

- Estequiométricamente, las perovskitas deben cumplir con el principio de electroneutralidad. Para la estructura ABO_3 , la valencia total de $(A+B)$ deberá ser 6, por lo que existen tres posibilidades, lo que cubre un amplio rango de compuestos:



Una de las características más interesantes en este tipo de óxidos es que su actividad catalítica puede ser mejorada en un alto grado por sustituciones parciales de A o B, con solo pequeños cambios en su estructura obteniéndose compuestos sustituidos con fórmula: $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$. Sin embargo, las sustituciones se deben realizar por otros cationes que posean radios iónicos similares para proporcionarle estabilidad a la estructura resultante. Por ejemplo: $AB_{1-x}B'_x O_3$, en donde B y B' son metales de transición diferentes o $A_{1-x}A'_x O_3$, siendo A un metal de la serie lantánida y A' un metal alcalino o alcalinotérreo de radio iónico similar.

En las perovskitas, la presencia de un defecto en su estructura y la no-estequiometría son muy comunes. Vacancias en las posiciones de A, B ó O y excesos aniónicos son permitidos. En la superficie de éste tipo de sólidos, los iones B pueden perder uno o más ligandos de oxígenos, constituyéndose en orbitales insaturados o sitios a la quimiadsorción y transferencia de carga.

También existen estructuras relacionadas con las perovskitas, es decir: estructuras del tipo Aurivillius $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-}$, Dion-Jacobson $M(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$ y Ruddlesden-Popper $(A_{n+1}B_nO_{3n+1})$.

En la fase Ruddlesden-Popper, los bloques perovskita, constituidos por n capas de octaedros (BO_6) ven interrumpida su conectividad a lo largo del eje c por la presencia de capas (AO) con estructura cloruro sódico. En la figura 6 se observa como los mismos presentan una estructura de láminas donde bloques tipo “rock-salt” alternan con capas perovskitas. Estas estructuras al ser reducidas de manera controlada producen catalizadores con partículas metálicas altamente dispersas, las cuales resultan muy reactivas. [20]

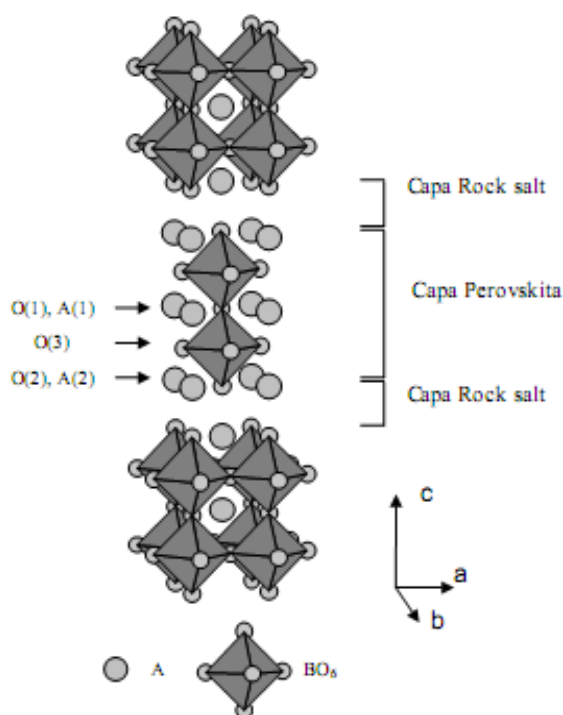


Figura 6. Estructura cristalina Ruddlesden-Popper para $n=2$. Fórmula general $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$

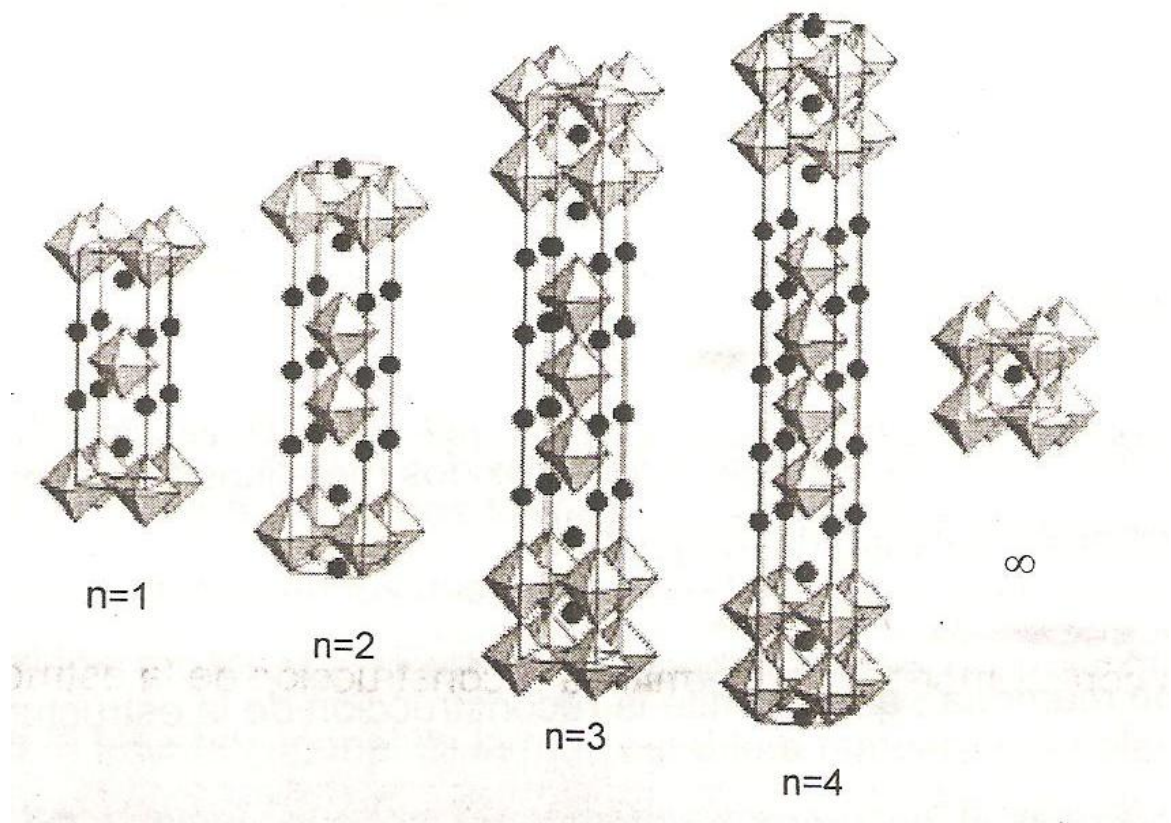


Figura 7. Estructuras cristalinas para la fase Ruddlesden-Popper para diferentes valores de n hasta llegar a la estructura ideal

2.7.1. Propiedades de las perovskitas

Las perovskitas presentan un gran número de propiedades tales como:

- Tienen altas resistencias mecánicas, además de altas resistencias, además de alta resistencia térmicas. Pueden ser calcinados a muy altas temperaturas, sin perder sus propiedades
- Poseen propiedades dieléctricas, ferromagnéticas, fluorescencia y son superconductoras
- Algunos óxidos presentan magnetorresistencia, es decir, no cambia su resistencia eléctrica frente a un campo magnético.
- También puede observarse en algunos óxidos tipo perovskitas, que a bajas temperaturas, su comportamiento ferromagnético cambia a paramagnético, y de conductor pasa a aislantes.
- Posibilidad de sintetizar otras perovskitas con más de dos componentes mediante la sustitución parcial de uno de sus cationes por otros iones metálicos de radio iónico similar.

2.7.2. Principales usos de las perovskitas.

De acuerdo a las propiedades mencionadas, éstos materiales pueden ser utilizados en:

- Catálisis: éstos materiales han sido empleados en reacciones de oxidación de hidrocarburos, tanto como total como parcial. En reducción de NO_x , hidrogenación de hidrocarburos. Son usadas como precursores para obtener catalizadores de metales.
- Fabricación de electrodos (cátodos o ánodos) de celdas de combustibles de electrolitos sólidos.

- En la fabricación de sensores de oxígeno
- Se aplican en medidores de campo magnético, cabezales para la lectura de disco magnéticos o micrófonos magnetos resistivo. [21]

2.7.3. Preparación de perovskitas

Existen diversos métodos convencionales y no convencionales, algunos de ellos muy conocidos para la síntesis de materiales sólidos, todos ellos pueden ser aplicados para la preparación d materiales cerámicos, entre los que se encuentran los óxidos tipos perovskitas. Cada método de síntesis posee sus ventajas y desventajas.

Los sólidos que presentan estructuras relacionadas con las perovskitas se sintetizan empleando altas temperaturas, o bien mediante métodos de química suave utilizando temperaturas más bajas. Otro de los métodos utilizados es el intercambio iónico, mediante el cual pueden prepararse fases termodinámicamente inestables.

- **Impregnación:** consiste en impregnar el soporte con la solución de algún compuesto de la especie catalítica. Se prepara primero una solución del compuesto de una concentración apropiada para lograr granos o cristalitas del tamaño deseado en la superficie. También se disuelve en la solución la proporción adecuada del promotor. Tanto el compuesto que genera la especie activa como el del promotor deben ser fáciles de descomponer a temperaturas no muy elevadas. Enseguida, se agrega el soporte formando una suspensión “slurry” que se agita y evapora suavemente (60-80 °C) hasta lograr la deposición de los solutos sobre el soporte. El resto del líquido se separa por filtración y el sólido se seca y calcina. A veces la evaporación se extiende hasta sequedad, obteniendo la precipitación de todo el soluto sobre el soporte.

- **Coprecipitación:** se utiliza el término de coprecipitación para la precipitación simultánea de más de un componente. La coprecipitación es un método de preparación que produce una buena dispersión de los componentes del catalizador y

que es difícil de conseguir por otros medios de preparación. Sin embargo posee desventajas como mayores exigencias tecnológicas, las dificultades en el seguimiento y mantenimiento de la calidad del producto durante la precipitación. Se debe preparar una solución de las especies involucradas (precursores) y por modificación de alguna propiedad, como el pH, se provoca la precipitación conjunta de los distintos componentes en la proporción que interese. Algunas de las propiedades que afectan la precipitación, además del pH, son el agente precipitante, solvente, la secuencia de mezclado, temperatura, la presencia de aditivos, el envejecimiento de la solución, la sobresaturación. [22]

- **Deposición o precipitación:** consiste en depositar o precipitar el agente activo sobre el soporte a partir de una solución del componente activo y el promotor (si lo hay) y a ella se le agrega el soporte sólido para formar una suspensión. En seguida, se adiciona una tercera sustancia para provocar la precipitación del agente activo sobre el soporte. [23]

- **Método Sol-gel:** implica en primer lugar la formación de un sol seguida por la de un gel. Un sol, que es un líquido que posee partículas sólidas en suspensión que varían en tamaño desde 1 nm a 1 micras, se puede obtener mediante la hidrólisis parcial y la condensación de un precursor, como una sal inorgánica o un alcóxido metálico. La condensación posterior de partículas de sol en una red tridimensional produce un gel, que es un sólido bifásico con una encapsulación del solvente. Por otra parte, un gel se puede producir desestabilizando una solución de soles preformado. En cualquiera de los casos, los materiales hacen referencia a Aquasol (o aquagel) cuando se utiliza el agua como disolvente, y alcosol (o alcogel) cuando se utiliza alcohol. El líquido puede ser encapsulado y retirado de un gel, ya sea por evaporación o secado.

- **Reacción en estado sólido:** algunos catalizadores se obtienen a partir de precursores sólidos. Las reacciones de estado sólido, en el que tanto en el material de partida (el precursor del catalizador) y el catalizador son sólidos, ofrece métodos

convenientes para preparar varios catalizadores industriales, especialmente los que contienen dos o más elementos metálicos o sus óxidos mezclados, como las perovskitas. [22]

2.8. Reactores

La velocidad de reacción para una reacción catalítica, obviamente depende de la cantidad de catalizador a utilizar, presión, caudal, temperatura y composición de los gases.

Las velocidades de reacción se han reportado en diferentes bases:

- La velocidad por m^3 del flujo de catalizador.
- La velocidad por m^2 de la superficie del catalizador.
- La velocidad por kg de catalizador.

La velocidad espacial es el flujo reportado como el flujo volumétrico (m^3/s) dividido por el volumen del catalizador. La velocidad de reacción puede ser reportada como la velocidad del espacio correspondiente a una concentración particular de producto en la corriente de los gases de salida. Esto es muy conveniente para una estimación rápida del tamaño necesario del reactor. [16]

A la hora de diseñar reactores fotocatalíticos se debe considerar tanto la finalidad que se persigue como la escala a la que se va a trabajar, de tal forma que se pueda seleccionar el modo de operación y la configuración más adecuada. Es decir:

- Definición de la sustancia a tratar
- Escala de laboratorio o piloto
- Discontinuo (batch) o continuo

- Con o sin recirculación
- Irradiación solar o empleo de una fuente de radiación artificial

En los reactores de laboratorio generalmente se buscan resultados reproducibles en condiciones muy controladas haciendo estudios cinéticos o comparando fotocatalizadores. Algunas de las configuraciones para los reactores son:

Reactor de placa plana: Suele consistir en una caja con una ventana a través de la cual se ilumina eternamente el fotocatalizador, que puede recubrir la otra pared o una placa plana situada en el interior del reactor. La desventaja es la elevada relación superficie/ caudal necesaria para evitar estar limitado por la transferencia de materia debido al mal contacto entre fotocatalizador y reactivo.

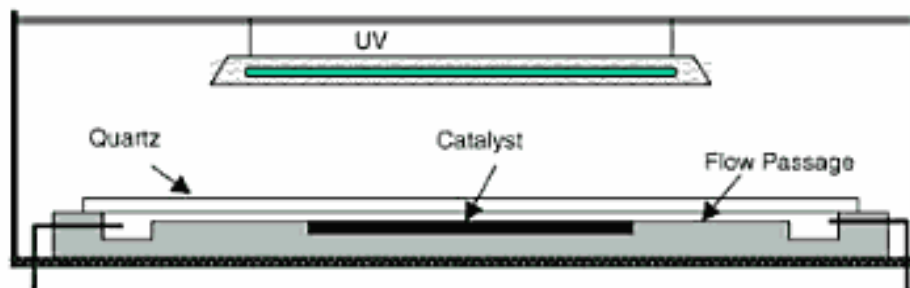


Figura 8. Reactor de placa plana

Reactor monolítico: presentan una elevada superficie por unidad de volumen y a su vez, bajas pérdidas de carga.

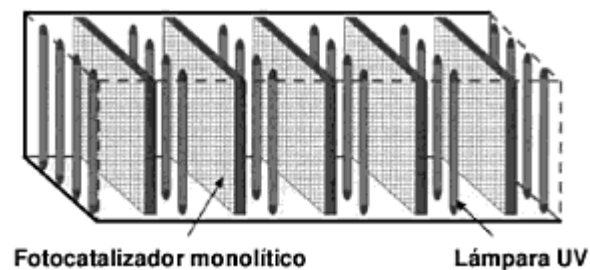


Figura 9. Reactor monolítico

Reactor anular: los diseños que sitúan la fuente de energía en el centro de un reactor cilíndrico son los que obtienen mejor rendimiento cuántico, ya que prácticamente toda la radiación emitida incide en el medio de la reacción. Si las paredes son transparentes se puede irradiar externamente de forma complementaria (en caso de que los fotones no alcancen la pared externa) o si una cantidad relevante de fotones alcanza la pared exterior del reactor puede colocarse un reflector exterior de modo captador, para incrementar la eficiencia fotónica.

La lámpara puede estar protegida por un cilindro interno o constituir ella misma la pared interior del anillo y el catalizador puede situarse en la zona anular. Cuando el flujo es continuo, mediante un reactor multianular consistente en varios tubos concéntricos se puede obligar a los reactantes a cruzar la longitud del reactor más de una vez, asegurando que todo el fluido pasa por la región cercana a la pared interna del reactor altamente irradiada

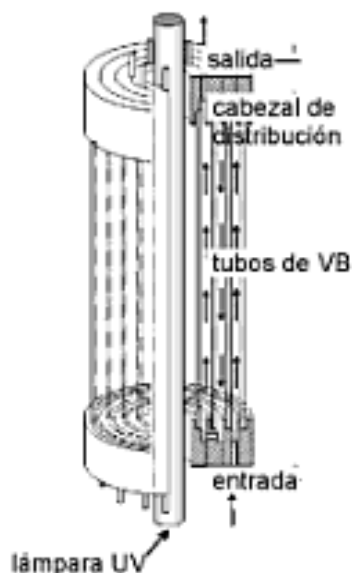


Figura 10. Reactor multianular

Uno de los parámetros más importantes es el diámetro de reactor, que ha de garantizar una adecuada relación entre la distribución de la iluminación, la pérdida de carga, la concentración del catalizador y la eficiencia.

2.9. Fuentes de Irradiación

Radiación solar: la fuente de radiación más sostenible y económica que se conoce es el Sol. Sin embargo, existen varias limitaciones para su uso como por ejemplo: baja radiación de UV, disponibilidad e intermitencia

Un alto porcentaje de estudios fotocatalíticos emplean lámparas como fuente de excitación del catalizador. Las lámparas más empleadas suelen ser de mercurio y xenón o los denominados simuladores solares. No obstante, el empleo de radiación solar resulta más interesante, aunque añade ciertos problemas de caracterización debido a la variación de la intensidad y la potencia en diferentes circunstancias atmosféricas. Las dos componentes que mayor importancia tienen para su uso en fotocátalisis son la radiación directa y difusa. De toda la radiación que incide, la densidad superficial de energía radiante se distribuye en un 7.8 % de ultravioleta, un 47.3 % de visible y un 44.9 % de infrarroja. En este sentido, la energía del espectro solar aprovechable en fotocátalisis empleando semiconductores es pequeña si se compara con el total. Además, según lo mencionado anteriormente la radiación UV está sometida a variaciones en su intensidad por las condiciones climatológicas siempre cambiantes. En la Figura 11 se ha representado el registro de los flujos de radiación ultravioleta en función de la hora local. Las diferencias entre un día nublado (a) y un día totalmente despejado (b) se hacen patentes en los ejemplos mostrados.

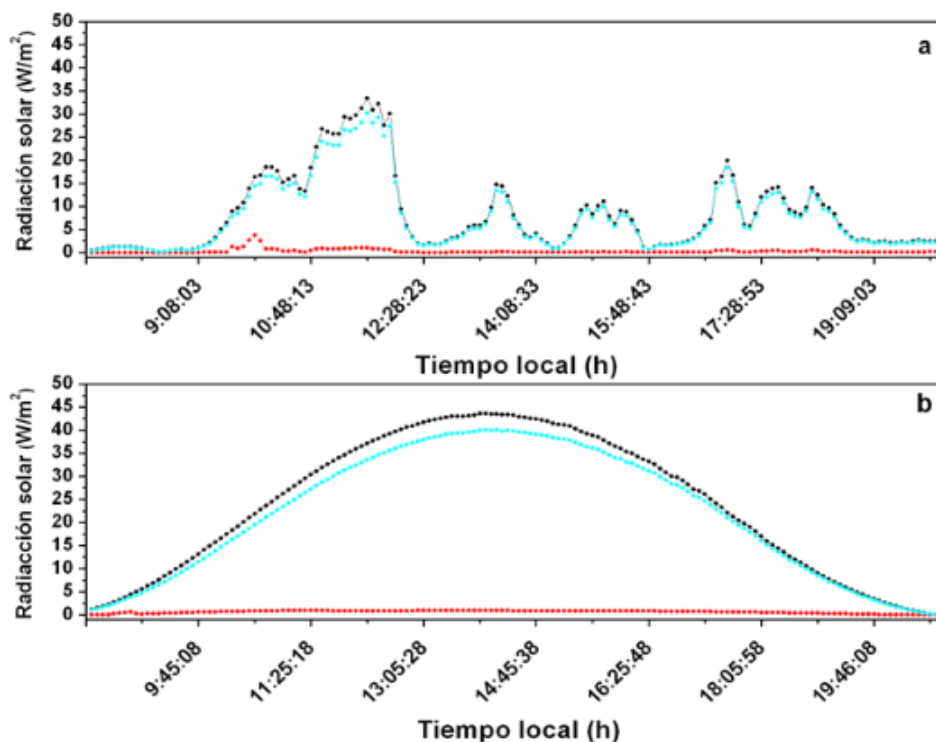


Figura 11. Flujo ultravioleta global medidos con un radiómetro Ultravioleta de banda ancha (Kipp & Zonen, modelo CUV3). Ejemplos de (a) día nublado y (b) día despejado.
 ●Radiación total ●Radiación difusa ●Radiación directa

Observando esta figura, se entiende por qué el flujo de radiación debe ser continuamente medido y considerado a la hora de presentar los resultados de actividad fotocatalítica cuando se trabaja con radiación solar, ya que éste puede variar mucho de un día de medida a otro, dependiendo de la presencia de nubes, partículas atmosféricas en suspensión u otros factores. Por ello, para los experimentos realizados con radiación solar se registran los datos espectrales y radiométricos necesarios para caracterizar la radiación que en cada momento llega a la superficie del catalizador. Por otro lado, el empleo de reactores solares también resulta necesario para poder trabajar en fotocátalisis solar.

Radiación artificial: las características principales que debe tener una fuente de radiación teniendo en cuenta las condiciones de uso en la fotocatalisis:

- Emisión en el rango de longitud de onda necesario para la activación del fotocatalizador
- Poca emisión de radiación no deseada, como por ejemplo infrarroja (si se quiere evitar el calentamiento o la necesidad de enfriamiento) UVC (dañina para la salud) o radiación que active reacciones paralelas indeseadas.
- Estabilidad de la intensidad y de la distribución espectral a corto y a largo plazo (elevada vida útil) y bajo coste relativo y tamaño reducido y forma adecuada.

En la **tabla 1** se presenta una lista de lámparas que emiten en el UV: [18]

Fuente de radiación		Estab.	Vida media	%UVA	Símil solar	coste
Lámpara incandescente		+	-	-	+	++
Lámpara de Hg [142], [56]		-	++	-	+	+
Lámpara de haluro metálico		-	++	++	+	-
Lámpara arco Xe [143]		+++	+	-	+++	+
Lámpara fluorescente [144], [22], [71] - Black light (BL) - Black light blue (BLB)		++	+	++	++	++
UV-LED (light-emitting diode) [145]		+++	+++	+++	+	+

III. OBJETIVOS

Objetivo General

Estudiar la factibilidad de degradación de contaminantes presentes en las aguas residuales como el azul de metileno y el fenol vía fotocatalítica, empleando un sistema NiO/La₂Ti₂O₇.

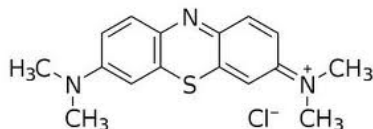
Objetivos específicos

- Sintetizar la perovskita La₂Ti₂O₇ empleando el método de reacción en estado sólido.
- Preparar el fotocatalizador NiO/La₂Ti₂O₇ por impregnación a sequedad.
- Realizar diferentes tratamientos de muestras del fotocatalizador NiO/La₂Ti₂O₇ como la reducción con H₂ y posterior oxidación con O₂ y a condiciones ambientales.
- Caracterizar el sólido fotocatalítico por difracción de rayos X, área específica B.E.T., espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, Absorción en el Uv-Vis de suspensiones acuosas.
- Adecuar a las condiciones experimentales óptimas del reactor fotocatalítico.
- Estudiar la reactividad del NiO/La₂Ti₂O₇ hacia la degradación de las sustancias orgánicas azul de metileno y fenol.
- Investigar el efecto del co-catalizador por comparación con el sólido La₂Ti₂O₇.
- Investigar la incidencia del método de preparación de los diferentes catalizadores hacia la degradación de los contaminantes estudiados.

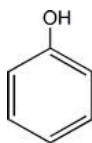
IV. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos

- Dióxido de Titanio (TiO_2 , 99,9 % Riedel De Haën, forma cristalina anatasa)
(TiO_2 , Degussa P25)
- Óxido de Lantano (La_2O_3 , 99% Merck)
- Nitrato de Níquel Hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,999 % Sigma-Aldrich)
- Azul de metileno (99 %, Riedel de Haën)



- Fenol (Merck, 99%)



- Agua bidestilada (H_2O)

Gases

- Aire (AGA)
- Nitrógeno (N_2) (AGA)
- Hidrógeno (H_2) (AGA)
- Oxígeno (O_2) (AGA)

4.2. Síntesis del sistema $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

La técnica más importante en la preparación de sólidos policristalinos es el método de reacción en estado sólido, el cual se basa en la reacción directa de una mezcla de materiales de partida (reactivos) sólidos. La síntesis del catalizador $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ se realizó bajo dicha técnica, utilizando como precursores los óxidos correspondientes, La_2O_3 y TiO_2 .

Dado que las velocidades de difusión de los iones lantano a través de las fases y especialmente a través de la fase producto, es lenta; los cambios estructurales (nucleación y crecimiento) únicamente se producen a temperaturas altas. Es por esto que, las mezclas de La_2O_3 y TiO_2 con relaciones estequiométricas calculadas (para 5 gr de catalizador se utilizó 3,54 gramos de La_2O_3 y 1,46 gramos de TiO_2) se homogeneizaron finamente en un mortero de ágata, y luego se calcinaron a una temperatura de 900 °C, por espacio de 10 h en un flujo de aire de 60 mL/min. La utilización de la atmósfera de aire controlada y un flujo relativamente bajo permite la estabilización de los estados de oxidación de los cationes formados en la reacción.

4.3. Síntesis del sistema promovido $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

La preparación del catalizador $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ se realizó empleando el método de impregnación a sequedad. En primer lugar, el reactivo $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se colocó en un desecador por un día para obtener el sólido deshidratado. Luego, para aproximadamente 5 gramos del catalizador anterior $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, se depositaron 0,0940 gramos disueltos en la mínima cantidad de agua destilada. Esta cantidad corresponde a la formación de una monocapa asumiendo el área superficial de una molécula de TiO_2 y el área esférica de un átomo de níquel. Para lograr la impregnación a sequedad del níquel sobre el óxido tipo perovskita, la solución se colocó en un rotaevaporador por espacio de 1 hora. Por último, el sólido obtenido se calcinó a una temperatura de 400

°C por 1 hora para así obtener la formación del óxido de níquel (NiO) y en consecuencia la formación del catalizador NiO/La₂Ti₂O₇

4.4. Tratamiento de muestras del fotocatalizador NiO/La₂Ti₂O₇

El sólido obtenido anteriormente se separó en 3 muestras diferentes y a dos de ellas se les realizó diferentes procesos de reducción/ oxidación para determinar su influencia en la actividad catalítica. Una de las muestras se redujo con una corriente de H₂ (20 mL/min) a una temperatura de 500 °C por 2 horas y luego oxidada con una corriente de O₂ (20 mL/min) a una temperatura de 200 °C por 1 hora. Otra de las muestras se redujo con una corriente de H₂ (20 mL/min) a una temperatura de 500 °C por 2 horas y luego se le permitió la oxidación en aire bajo condiciones ambientales, por un tiempo de 48 horas.

El equipo utilizado para los procedimientos mencionados anteriormente consta principalmente de un reactor de cerámica en el cual se colocaron los sólidos correspondientes, bien sea para la formación de la perovskita o para el tratamiento de reducción/ oxidación. Los sólidos se ubicaron dentro de mini reactores, los cuales a su vez se situaron justo en el medio del reactor de cerámica de manera que la temperatura fuera distribuida uniformemente; el resto del empaquetamiento se realizó utilizando perlas de cerámica y lana de vidrio y acero, tal como se muestra en la figura 12.

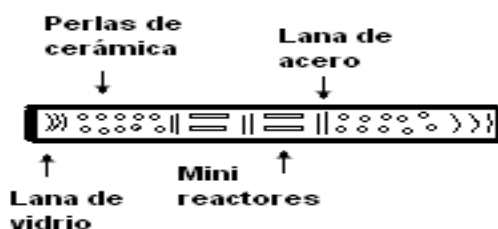


Figura 12. Empaquetamiento del reactor de cerámica utilizado en el equipo de síntesis y tratamiento de reducción/ oxidación

Para las síntesis de los catalizadores y el tratamiento de reducción y oxidación a cada una de las muestras se utilizó el siguiente equipo:

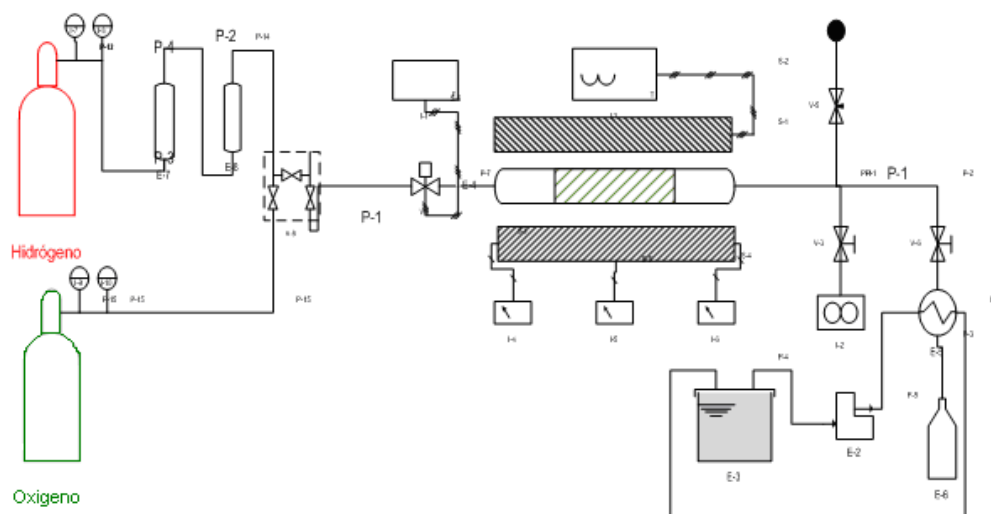


Figura 13. Diagrama de la unidad de síntesis y reducción/ oxidación



Figura 14. Fotografía de la unidad de síntesis y reducción/ oxidación

4.5. Caracterización de los fotocatalizadores

4.5.1. Área Específica (BET)

El área superficial y el volumen de poro catalizadores se determinaron mediante absorción de nitrógeno a 77 K en un equipo marca quantachrom (IVIC) modelo quantasorb, con la finalidad de proporcionar un valor estimado del área de contacto de los sitios activos del catalizador con la mezcla reaccionante y el volumen de poro de cada uno de ellos.



Figura 15. Equipo utilizado para la determinación de área específica de los sólidos sintetizados.

4.5.2. Difracción de Rayos X

Las medidas de difracción de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro Bruker D8 Advance con exploración de 3 a 90° (2 θ) a una velocidad de 0,028 s⁻¹ mediante la radiación de una fuente de Cu K (λ = 0.154056 nm). El sólido La₂Ti₂O₇ fue analizado en un equipo Xpert Pro, marca Phillips utilizando radiación de cobalto con un rango de barrido entre 5-90° y una resolución de 0,01° 2teta/seg.

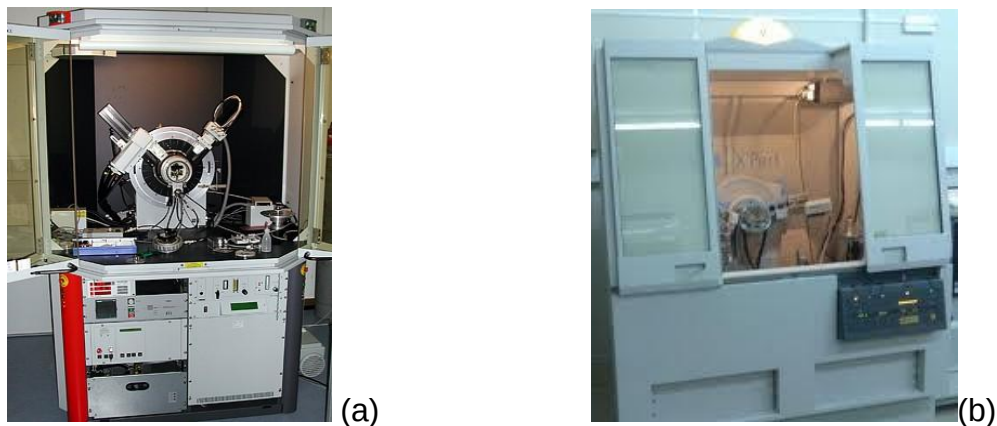


Figura 16. Equipo utilizado para la determinación de los patrones de difracción de Rayos X de los sólidos obtenidos. (a) Bruker D8 Advance (b) Xpert Pro

4.5.3. Absorción en UV-Visible de dispersiones acuosas.

Se realizaron dispersiones acuosas con aproximadamente la misma concentración utilizada en las reacciones fotocatalíticas y se analizaron en un espectrofotómetro UV-Visible marca Jenway modelo 6715.



Figura 17. Equipo utilizado para el análisis de las dispersiones acuosas y para las muestras tomadas en las reacciones fotocatalíticas para la degradación de moléculas orgánicas.

4.5.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

Los estudios por XPS se realizaron en un instrumento Specs - Leybold dotado con un analizador Phoibos 150. Los análisis fueron llevados a cabo empleando radiación de un ánodo de Aluminio (1486,6 eV) a una potencia de 240 watts.

4.6. Reacciones fotocatalíticas

Todas las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 1L de capacidad con doble camisa para la recirculación de agua de enfriamiento. Las figuras 18 y 19 corresponden respectivamente al diagrama del equipo y una fotografía del mismo.

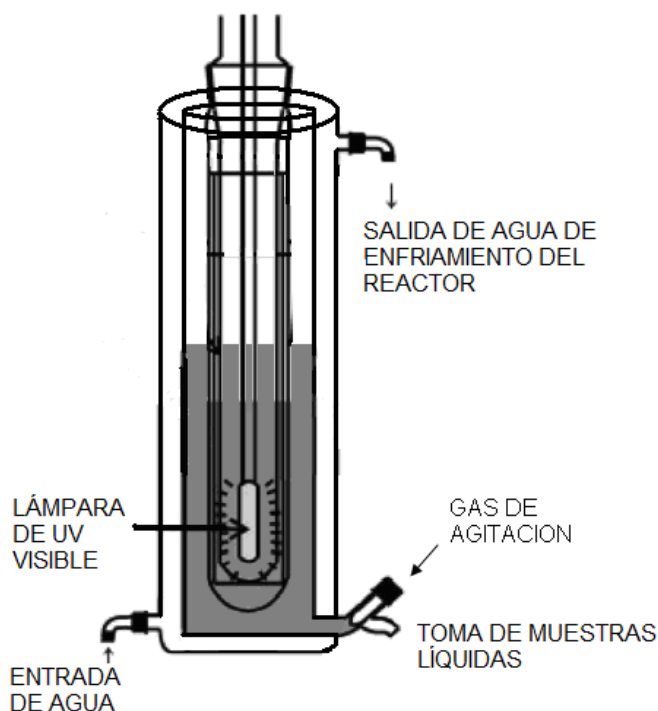


Figura 18. Diagrama del reactor empleado en las reacciones fotocatalíticas

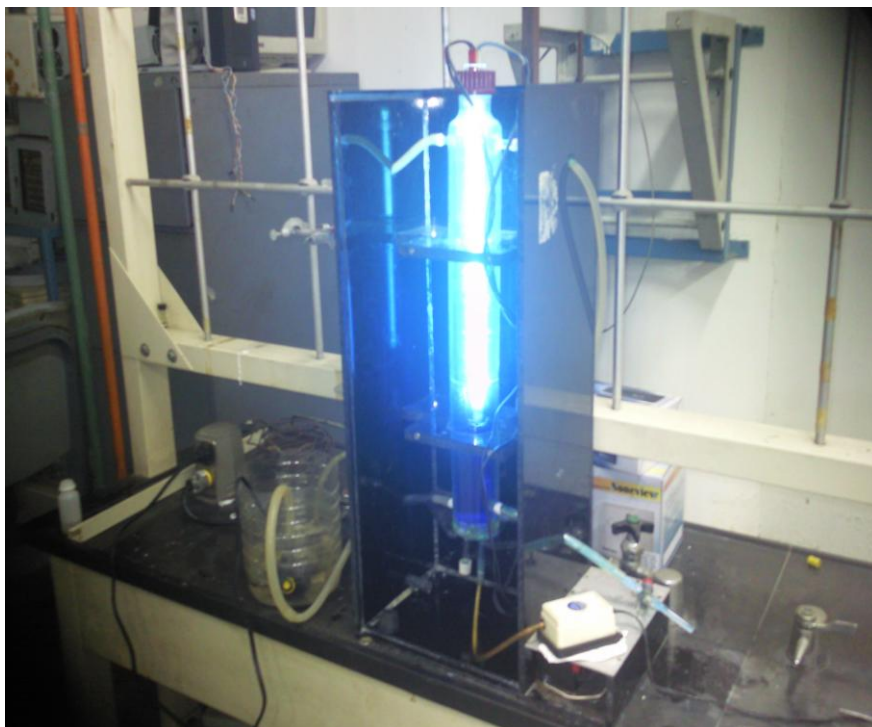


Figura 19. Fotografía del reactor empleado en las reacciones fotocatalíticas

Para la ruptura fotocatalítica del agua se empleó una relación agua: metanol (1:3) y en un rango de 1000 - 3000 ppm de TiO_2 como catalizador. Previamente se realizó la curva de calibración de hidrógeno para determinar la cantidad de milimoles producidos durante la reacción. Se tomaron muestras gaseosas cada 5 minutos durante 1 hora que seguidamente fueron analizadas en el cromatógrafo.

En relación a la degradación de las moléculas orgánicas, se realizó un barrido de longitud de onda para los contaminantes (fenol y azul de metileno) con el fin de determinar la longitud de onda máxima a la cual se realizarían las mediciones. Luego, se realizó la curva de calibración externa (absorbancia en función de concentración) correspondiente a cada contaminante para los cálculos posteriores.

Para las reacciones fotocatalíticas se utilizó el siguiente procedimiento: el fotocatalizador en polvo se suspendió mediante la utilización de una bomba de peristaltismo.

(marca Power 200 a un flujo de 2 L/min) en 500 mL de una solución acuosa del contaminante correspondiente. En primer lugar, la suspensión del fotocatalizador se agitó por 15 minutos en oscuridad y luego, se comenzó la irradiación con una lámpara de descarga de mercurio marca Atlantic Ultraviolet modelo 4111-L20 (a una $\lambda=254$ nm / 72microwatts por metro) manteniendo la temperatura de reacción a 25 °C aproximadamente utilizando agua de enfriamiento.

La evolución de la degradación de los contaminantes se analizó tomando muestras líquidas cada 5 minutos durante los primeros 15 de la reacción, luego cada 30 minutos desde la primera media hora hasta completar 2 horas de reacción. Cada muestra fue centrifugada por un tiempo aproximado de 5 minutos a aprox. 20000rpm y el líquido sobrenadante analizado en un espectrofotómetro UV-Visible marca Jenway modelo 6715 (figura 17).

Para la optimización del sistema fotocatalítico se realizaron las siguientes reacciones:

4.6.1. Optimización de la masa del catalizador: se utilizaron distintas masas del catalizador TiO_2 Degussa P25 (250-2000) ppm y una concentración de azul de metileno de 10 ppm para la determinación de una masa óptima para el equipo utilizado.

4.6.2. Optimización de la concentración de azul de metileno como contaminante: con la masa de catalizador determinada anteriormente se determinó la concentración de azul de metileno óptima en un rango de (1 – 15) ppm

4.6.3. Optimización de la concentración de fenol como contaminante: igualmente con la masa óptima de catalizador encontrada se determinó la concentración óptima de fenol en un rango de (10 – 60) ppm.

Con el reactor optimizado se procedió a realizar las reacciones con las perovskitas sintetizadas. Adicionalmente, se llevaron a cabo las correspondientes reacciones de fotólisis para restar dicho efecto al resultado final, esto es, las mismas condiciones de trabajo pero en ausencia del sólido catalítico.

V. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. Síntesis y caracterización de los catalizadores

Se preparó el sólido con estructura tipo perovskita por capas del tipo Ruddelsen-Popper, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (**sólido A**) a partir de los óxidos correspondientes La_2O_3 y TiO_2 , utilizando el método de reacción en estado sólido. A partir de éste sólido se realizó la impregnación a sequedad del nitrato de níquel (0,0937 gramos disueltos en la mínima cantidad de agua destilada) y luego se calcinó a 400°C para dar como resultado el material dopado, al cual nos referiremos con el acrónimo, $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (**sólido C**).

Tabla 2. Resumen de los óxidos tipo perovskita obtenidos.

Nombre	Composición	Síntesis	Color
A	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Reacción en estado sólido ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$)	Blanco
B	$\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1)Reducción con H_2 a $500^\circ\text{C}/2$ horas 2)Oxidación con O_2 a $200^\circ\text{C}/1$ hora	Gris oscuro
C		Calcinación a 400°C	Gris claro
D		1)Reducción con H_2 a $500^\circ\text{C}/2$ horas 2)Oxidación a temperatura ambiente/ 48 horas	Gris oscuro

Luego, se tomaron cantidades del sólido para realizar los diferentes tratamientos de reducción/oxidación. Se tomaron dos porciones del sólido C, siendo ambas sometidas a reducción empleando un flujo de hidrógeno a 500°C por 2 horas;

posteriormente una de ellas se le realizó un tratamiento oxidativo bajo un flujo de oxígeno a 200°C por 1 hora (**sólido B**). Mientras que la otra porción, se le permitió la oxidación en aire bajo condiciones ambientales, por un tiempo de 48 horas (**sólido D**). Los tratamientos de reducción/oxidación buscaban transformar la fase tipo perovskita, en un material con funciones electrocatalíticas (Figura 20).

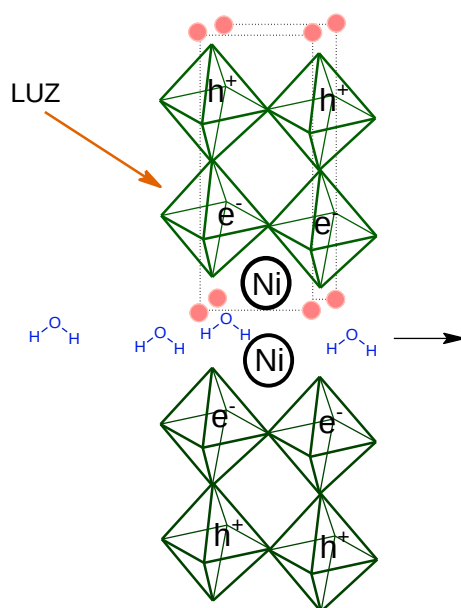


Figura 20. Representación propuesta del sólido fotocatalítico $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (• La)

En la Figura 20, se propone que el níquel se encuentre operando como un cátodo donde ocurran las reacciones de reducción.

Con la finalidad de conocer las características estructurales de cada uno de los óxidos tipo perovskitas preparados, los sólidos se analizaron a través de diversas técnicas, una de ellas es el área específica B.E.T. En la tabla 3, se puede observar que los valores obtenidos son muy bajos. Aún cuando dichos valores se encuentran en el rango de error de las medidas de área, el sólido con menor valor es aquel tratado a mayor temperatura de calcinación, 400°C (sólido C), lo que quiere decir que en este caso a mayor temperatura de calcinación el área obtenida es menor. También es de

notar que con el tratamiento de reducción / oxidación se aumenta el área de superficie del sólido sintetizado.

Tabla 3. Resultados de área específica B.E.T para los sólidos sintetizados.

Muestras	Área específica	Volumen de poro,
	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
Sólido A	6	19,61
Sólido B	11	36,86
Sólido C	8	26,44
Sólido D	11	37,89

Sólido A: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Sólido B: $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ reducción H_2 -500°C, 2h/ Oxidación O_2 -200°C, 1h

Sólido C: $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Calcinación 400°C, 1h

Sólido D: $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ reducción H_2 -500°C, 2h/ Oxidación ambiental, 48h

Se realizó difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes. En la figura 21 se muestra el patrón de difracción de rayos X para el sólido A. Se observan los picos pertenecientes a la perovskita por capas (fase monoclinica) según la ficha 70-1690 de la base de datos JCPDS. Esto implica que el método de reacción permitió la obtención del sólido tipo perovskita, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Adicionalmente, se puede observar que el difractograma obtenido posee baja relación señal/ ruido y por lo tanto se puede deducir que la estructura resultante posee baja cristalinidad (ver Figura 21).

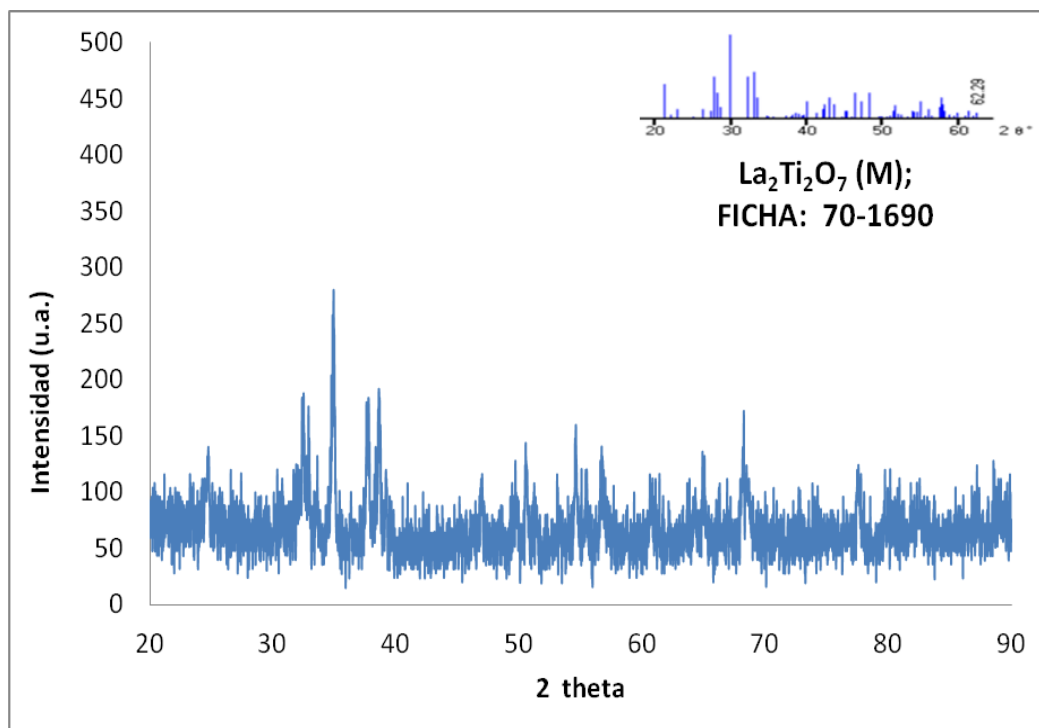


Figura 21. Patrón de difracción de Rayos X para el Sólido A: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Luego, en la figura 22 se presentan los patrones de difracción de RX para los sólidos sometidos a diferentes rutas de oxidación; en la misma se puede observar que los sólidos B, C y D, presentan los picos correspondientes a la estructura presentada en la figura anterior, lo que quiere decir que la estructura cristalina formada no se vió afectada por el proceso de reducción / oxidación realizado. Por otro lado, en los difractogramas no es posible reconocer señales correspondientes al óxido de níquel, probablemente se deba a que la cantidad depositada de níquel no fue suficiente para obtener una señal definida ó porque los cristalitos de la especie formada son muy pequeños y se encuentran bien dispersos sobre la superficie.

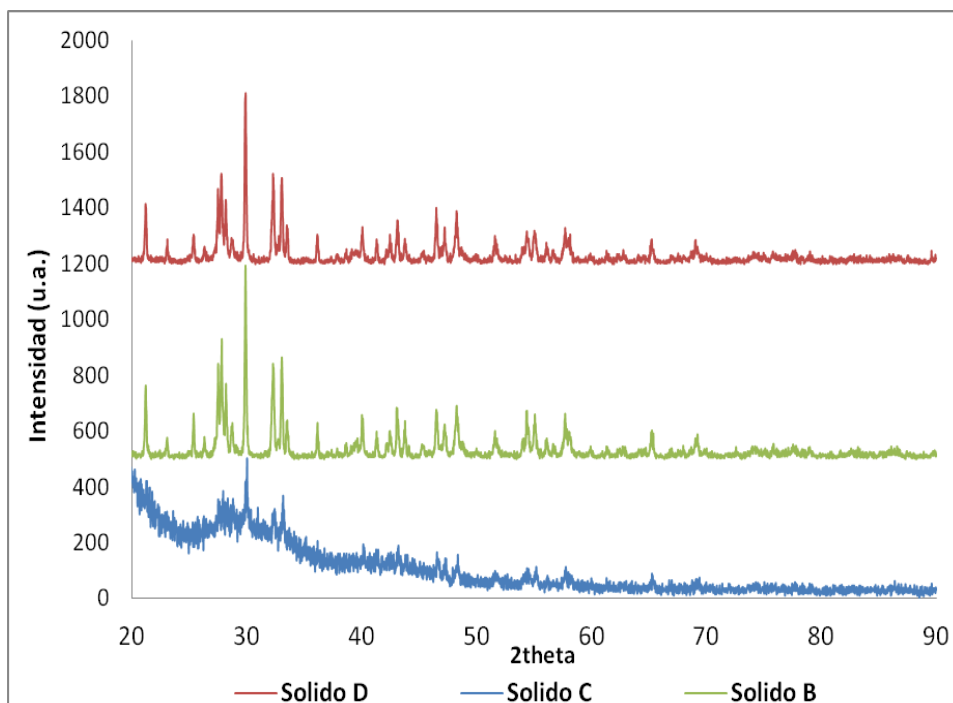


Figura 22. Patrones de difracción de Rayos X para los sólidos obtenidos con tratamientos de oxidación/ reducción a las muestras.

En la figura 23, se presentan los difractogramas obtenidos para el sólido A ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) y B ($\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), siendo éste último el que posee un tratamiento de reducción / oxidación. Se observa que al realizar el dopaje con óxido de níquel en conjunto con el tratamiento de reducción / oxidación, la cristalinidad de la estructura obtenida mejora considerablemente, favoreciendo la agregación de cristalitos de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. El corrimiento en las señales de cada uno de los difactogramas en la figura anterior se debe al uso de diferentes fuentes de radiación (Cu y Co) en el análisis.

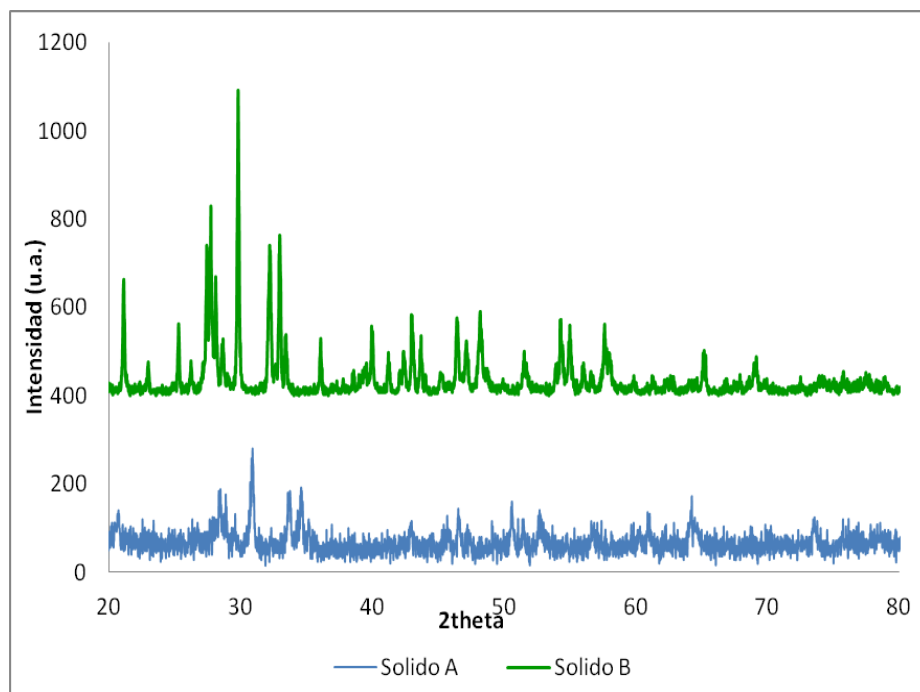


Figura 23. Patrones de difracción de Rayos X para los sólidos A ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) y B ($\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$).

Por otro lado, se ha reportado que la energía del ancho de banda para el catalizador $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ es de $\sim 3,8$ eV, lo que hace imposible que absorba fotones con energía asociada al visible (mayor a 400 nm) por lo que se requiere la modificación para que absorban en esta zona del espectro electromagnético [24]. En vista a que es de nuestro interés determinar la absorción óptica de los sólidos preparados, se realizó un estudio de absorción en el rango UV-Visible de dispersiones en agua de todos los sólidos preparados, y a su vez estos resultados fueron comparados con el catalizador comercial Degussa P25. En la figura 24 se muestran dichos perfiles.

Es posible notar que a pesar de tener el óxido de níquel dopado en la perovskita no se logra una mejora en la absorción en el visible. Sin embargo, la perovskita tiene un perfil similar al de catalizador comercial Degussa P25, es decir ambos poseen una

banda en la zona que se encuentra entre los 250nm y 300 nm, la cual desaparece en los sólidos que poseen el níquel depositado sobre su superficie. Se puede proponer que esta banda está asociada a la substitución adicional de especies -OH presentes en el Ti [25]. Esta señal se debe a la transición de los estados 2p del oxígeno hacia los 3d correspondientes al titanio [26].

En la zona de 200nm y 250 nm se observa un aumento en la intensidad de la banda que corresponde a los sólidos B y C.

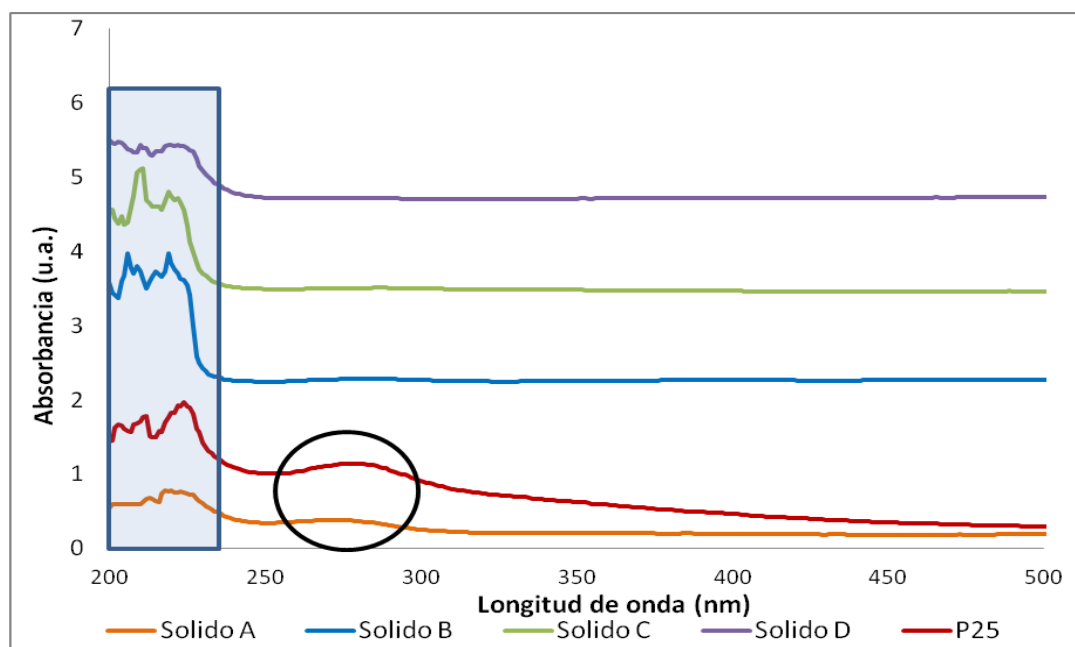


Figura 24. Dispersiones realizadas para los sólidos obtenidos y el catalizador comercial Degussa P25

Los sólidos obtenidos también se caracterizaron utilizando la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los resultados se muestran en la tabla 4.

Existe un fuerte solapamiento entre la señal de La $3d_{5/2}$ y la señal de Ni $2p_{3/2}$ que no permitió realizar la cuantificación del Ni en las muestras a través de esta señal. Esta interacción dificultó determinar la envolvente y la posición en energía de ligadura para la señal de Ni 2p, que permiten establecer el estado de oxidación del Ni. Incluso, una deconvolución de picos es un poco complicada debido a que ambas señales presentan señales satélites. Para la cuantificación del níquel presente en las muestras se utilizó la señal de Ni 3p. Aunque, también existe una interferencia de esta señal con la señal de Ti 2s, afortunadamente ésta ocurre en menor proporción. Esto llevó a realizar una corrección en la señal de Ni 3p para descartar la contribución de la señal de Ti 2s, lo cual se hizo calculando un promedio de la relación Ti 2s/Ti 2p utilizando un grupo de muestras que contenían titanio como se muestra en la figura 25.

Tabla 4. Análisis de la composición atómica superficial de los distintos sólidos preparados realizado con los resultados de XPS.

Muestra	Posición de la banda y Porcentaje atómico superficial de las especies presentes en los sólidos									
	La $3d_{5/2}$		O 1s		Ti $2p_{3/2}$		C 1s		Ni $3p_{3/2}$	
	Posición	%	Posición	%	Posición	%	Posición	%	Posición	%
Sólido A	834,7	8,90	529,3	52,63	457,6	10,65	284,6	27,82	-	-
Sólido B	834,2	9,02	529,4	47,90	457,8	7,66	284,6	34,87	61,4	0,55
Sólido C	834,3	10,00	529,5	51,56	457,8	8,33	284,6	29,82	61,2	0,29
Sólido D	834,1	9,87	529,4	50,61	457,7	8,64	284,7	30,51	61,4	0,36

Sólido A: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Sólido B: $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ reducción H_2 -500°C, 2h/ Oxidación O_2 -200°C, 1h

Sólido C: $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Calcinación 400°C, 1h

Sólido D: $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ reducción H_2 -500°C, 2h/ Oxidación ambiental, 48h

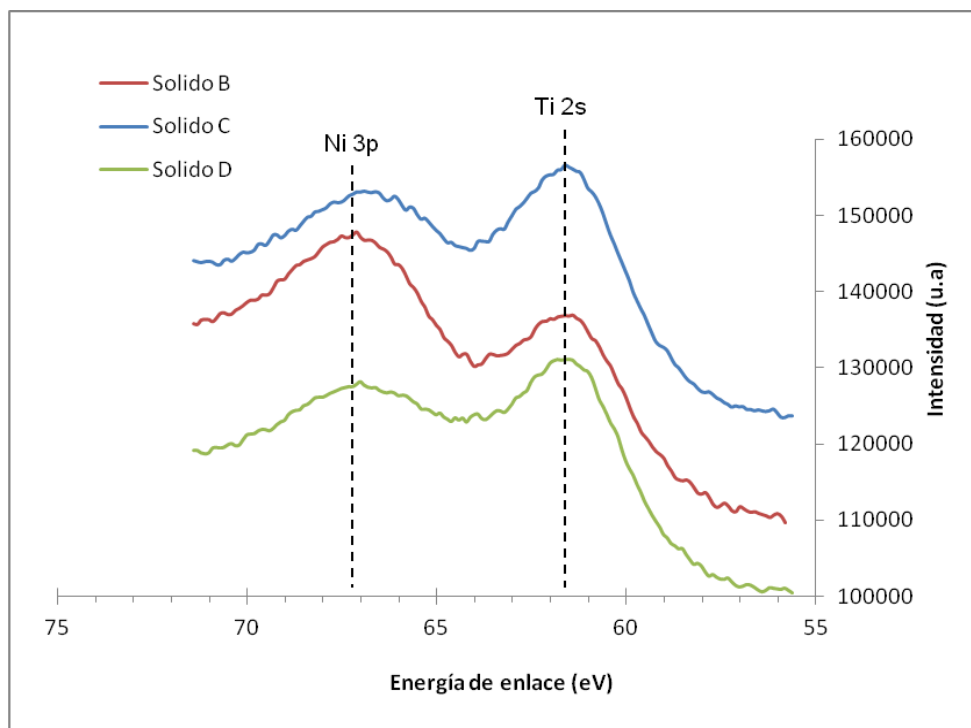


Figura 25. Perfiles de XPS utilizados para la cuantificación de níquel.

En las figuras 26 y 27, se muestran los perfiles de XPS para el Ti 2p_{3/2} y La 3d_{5/2}. En el caso del Ti 2p la señal de 457,6 corresponde, al Ti (IV) en el óxido de titanio TiO₂ [27]. Cuando se realiza la impregnación de níquel se observa un desplazamiento de la señal a mayores valores de energía de banda, lo que indica que el entorno químico en el que se encuentra el titanio superficial cambia al dopar la perovskita con níquel. De igual manera se observa un desplazamiento pero a menor valor de energía en el espectro de La 3d_{5/2} y el valor de la señal (834,6) corresponde al La (III) en el óxido de lantano La₂O₃ [28]. Wang, L. C. y colaboradores, 2006 [29] en su investigación sobre “tratamiento de colorante e isopropanol utilizando un proceso UV/ La₂Ti₂O₇” realizaron un espectro XPS para la perovskita por capas La₂Ti₂O₇ obteniendo las señales de 457,1 para el Ti 2p_{3/2}; 839,6 para el La 3d_{5/2}; las cuales son comparables con los valores obtenidos para el sólido A representados en la tabla 3. Esto confirma que la estructura obtenida fue la perovskita deseada. Otra manera de comprobar la estructura es a través

de la relación estequiométrica obtenida. Por ejemplo, dicha relación entre Ti y La determinada para el sólido A es 1,20, siendo la relación nominal igual a 1. Sin embargo, resulta notable que para los sólidos que poseen el dopante ocurrió una disminución en esta relación (hasta 0,88), indicándose un cambio en el entorno químico de ambos metales por la incorporación del níquel. Para encontrar la relación con el níquel es indiferente si se compara con el lantano o titanio; se encuentra que el mayor valor (0,061) lo presenta el sólido B, el cual fue sometido al tratamiento de reducción y posterior oxidación bajo atmósfera de oxígeno, lo que quiere decir que tiene la mayor cantidad de níquel superficial.

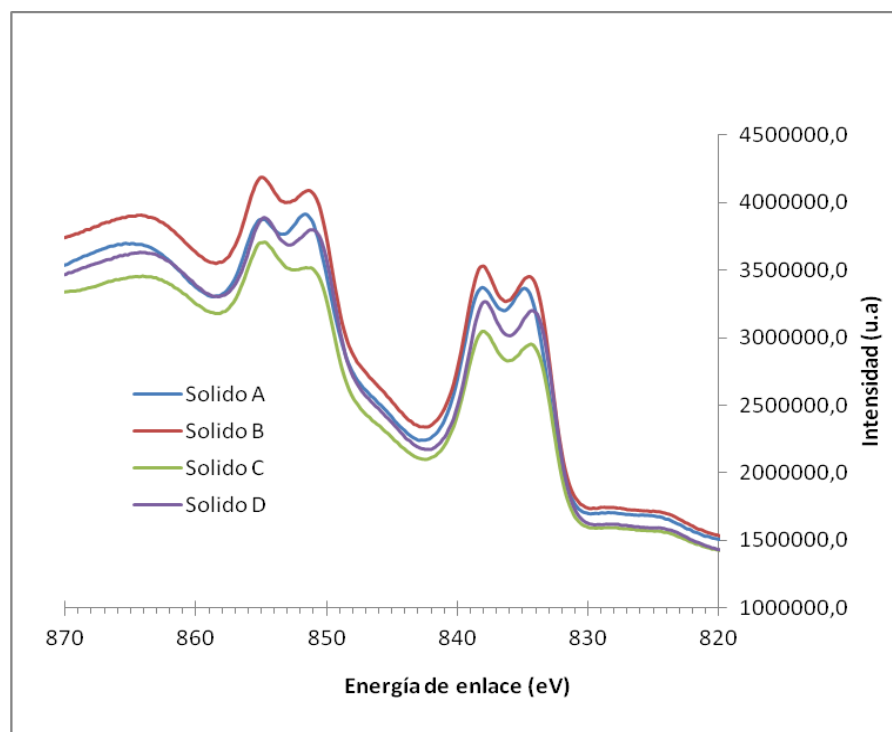


Figura 26. Espectro de XPS para el La 3d_{5/2} para todos los sólidos obtenidos.

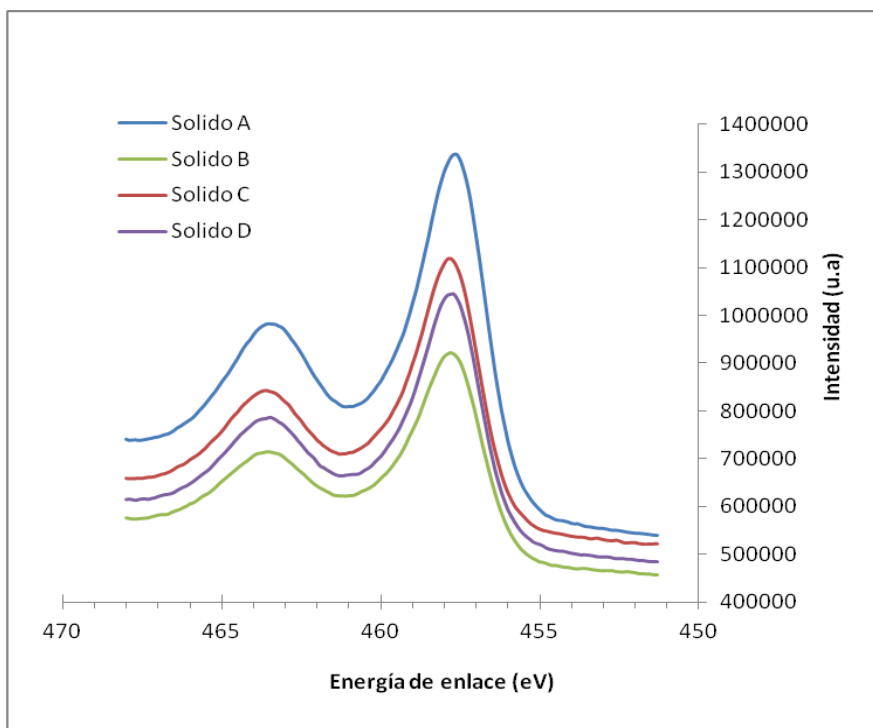


Figura 27. Espectro de XPS para el Ti 2p_{3/2} para todos los sólidos obtenidos

Sólido A: La₂Ti₂O₇

Sólido B: NiO/La₂Ti₂O₇ reducción H₂-500°C, 2h/ Oxidación O₂-200°C, 1h

Sólido C: NiO/La₂Ti₂O₇ Calcinación 400°C, 1h

Sólido D: NiO/La₂Ti₂O₇ reducción H₂-500°C, 2h/ Oxidación ambiental, 48h

Para el caso del oxígeno (figura 28) se observó una señal en la región de O 1s cuya envolvente muestra la presencia de mas de una especie de este elemento en la superficie. Un ajuste de curvas indicó la existencia de tres especies de oxígeno con entornos químico diferentes. La asignación específica de estas señales no es sencilla debido a la variedad de especies reportadas para este elemento en este rango de energías. Sin embargo, de acuerdo con las asignaciones de los otros elementos analizados, la energía de ligadura 529,3 eV pudiera asociarse según la literatura a especies tipo TiO₂ [30] o al compuesto sintetizado (526,8 eV) [29]. La especie en 529,5eV se asocia al NiO, [30] ya que en éstos sólidos se espera la presencia de éste óxido como dopante.

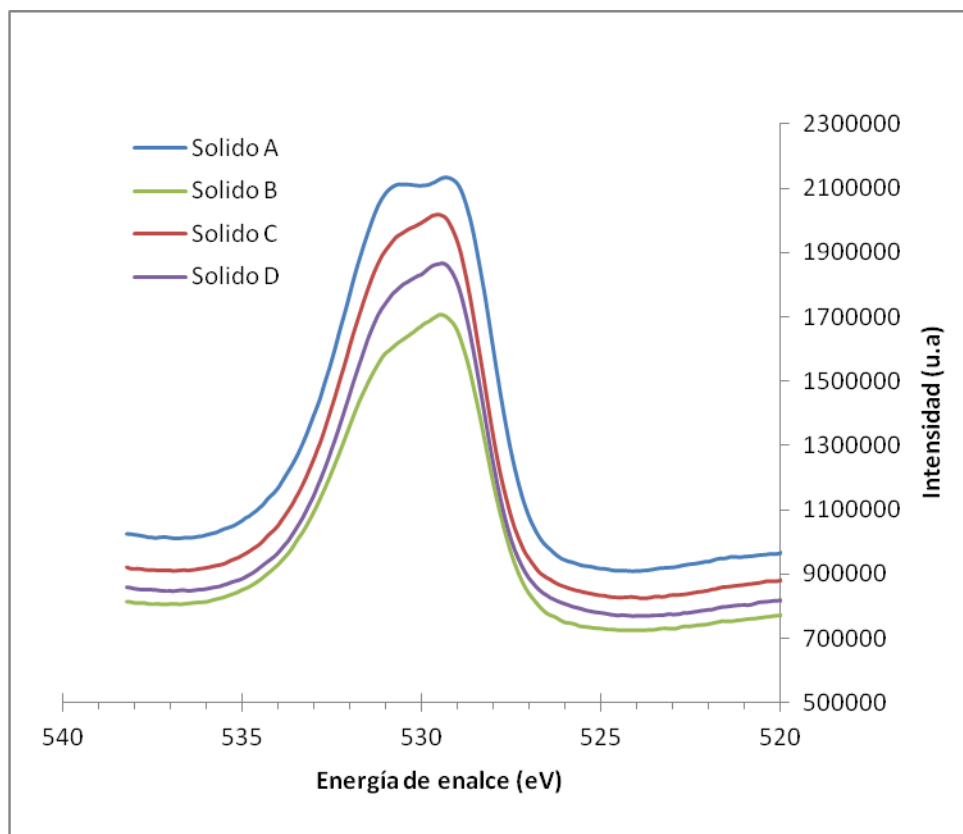


Figura 28. Espectro de XPS para el O 1s para todos los sólidos obtenidos

Sólido A: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Sólido B: $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ reducción H_2 -500°C, 2h/ Oxidación O_2 -200°C, 1h

Sólido C: $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Calcinación 400°C, 1h

Sólido D: $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ reducción H_2 -500°C, 2h/ Oxidación ambiental, 48h

En la figura 29 se observa que la señal de C 1s en 284,6 eV, la cual corresponde a la especie de carbono puro [31]. Además, existe la presencia de otras señales de C 1s cuyas posiciones en energía de ligadura se pudieron determinar a través de una deconvolución. El valor determinado en ~289 corresponde a especies tipo CO_2 [32]. El carbono presente en los sólidos proviene del óxido de lantano, el cual tiene la propiedad de capturar el carbono que se encuentra en el aire y convertirlo en CO_2 .

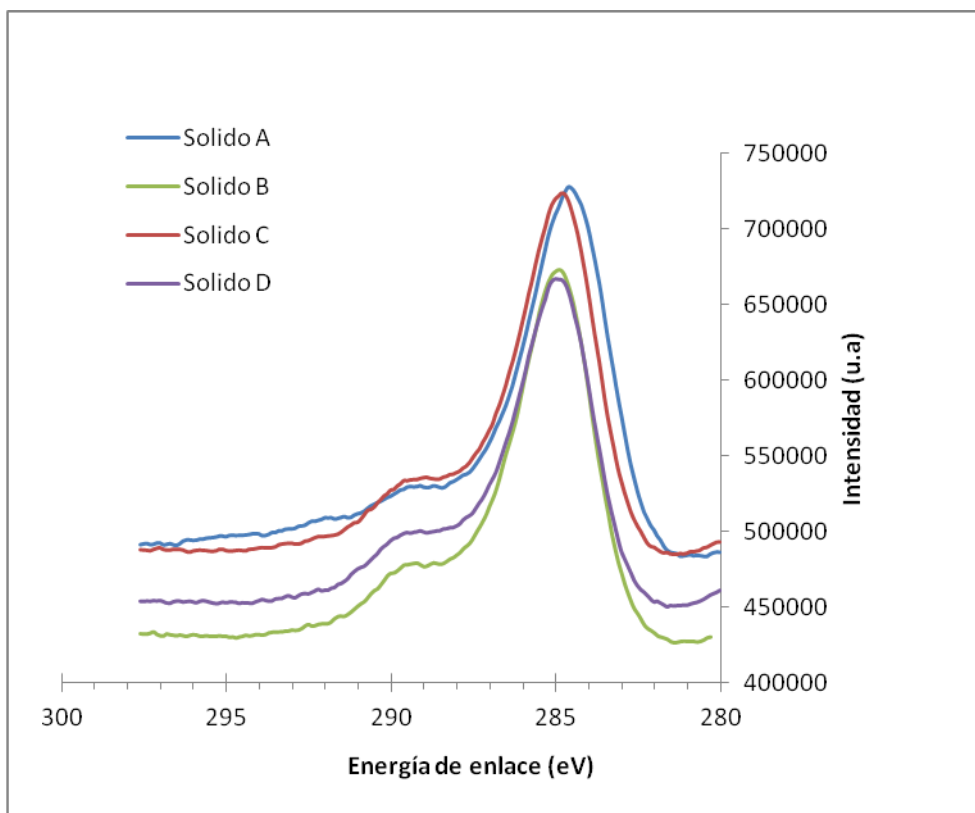


Figura 29. Espectro de XPS para el C 1s para todos los sólidos obtenidos

En la tabla 5 se muestran las especies asignadas a cada uno de los niveles de energía existentes en las estructuras obtenidas.

Tabla 5. Resumen de las especies asignadas para cada uno de los niveles de energía correspondientes

Nivel de energía	Especies asignadas
La 3d _{5/2}	La ₂ O ₃ , La ₂ Ti ₂ O ₇
O 1s	TiO ₂ , La ₂ Ti ₂ O ₇ , NiO
Ti 2p _{3/2}	La ₂ Ti ₂ O ₇
C 1s	C, CO ₂
Ni 3p _{3/2}	Ni ⁰ / Ni ⁺²

5.2. Pruebas fotocatalíticas

Una vez caracterizados cada uno de los sólidos obtenidos, se procedió a evaluar las actividades fotocatalíticas de los óxidos tipo perovskitas sintetizados para la producción de hidrógeno y la degradación de contaminantes como el azul de metileno y el fenol utilizando una lámpara de UV.

La primera reacción estudiada fue la ruptura fotocatalítica de la molécula del agua para la producción de hidrógeno. En las pruebas iniciales se utilizó TiO₂ como catalizador en un rango de concentración de 1000 ppm a 3000 ppm y variando la relación de metanol: agua, en dichas reacciones se notó que el gas H₂ producido se encontraba en pequeñas cantidades. La detección se encontraba en el límite de la

sensibilidad del equipo utilizado. Se puede apreciar en la figura 30, la generación de hidrógeno a partir de la ruptura fotocatalítica del agua.

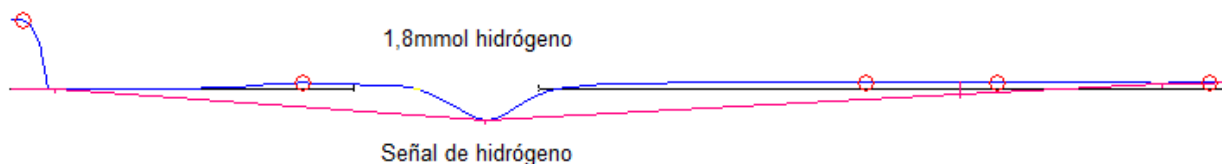


Figura 30: Cromatograma de Hidrógeno producido por ruptura de la molécula de agua, empleando 1000 ppm de TiO_2 (5 minutos de reacción).

En la década de 1980, Domen y colaboradores. [6,19,20] encontraron que el NiO era un eficaz co-catalizador sobre SrTiO_3 para descomponer el agua utilizando la vía fotocatalítica, desde entonces, el NiO ha sido incorporado a diversos fotocatalizadores [21,22]. Aún cuando parece ser promisoria la capacidad de los sólidos catalíticos sintetizados en la producción de hidrógeno, hay una serie de factores a ser considerados: (i) volumen del reactor, y (ii) gas de agitación.

Para el estudio de la degradación de compuestos orgánicos, se realizaron pruebas de fotólisis, en las cuales se determinó que la conversión de cada uno de los contaminantes sin la utilización del catalizador fue despreciable.

Seguidamente, se realizó la optimización del equipo (figura 30). La masa de catalizador (Degussa P25) se optimizó utilizando una concentración de 10 ppm de azul de metileno y se obtuvieron los siguientes resultados:

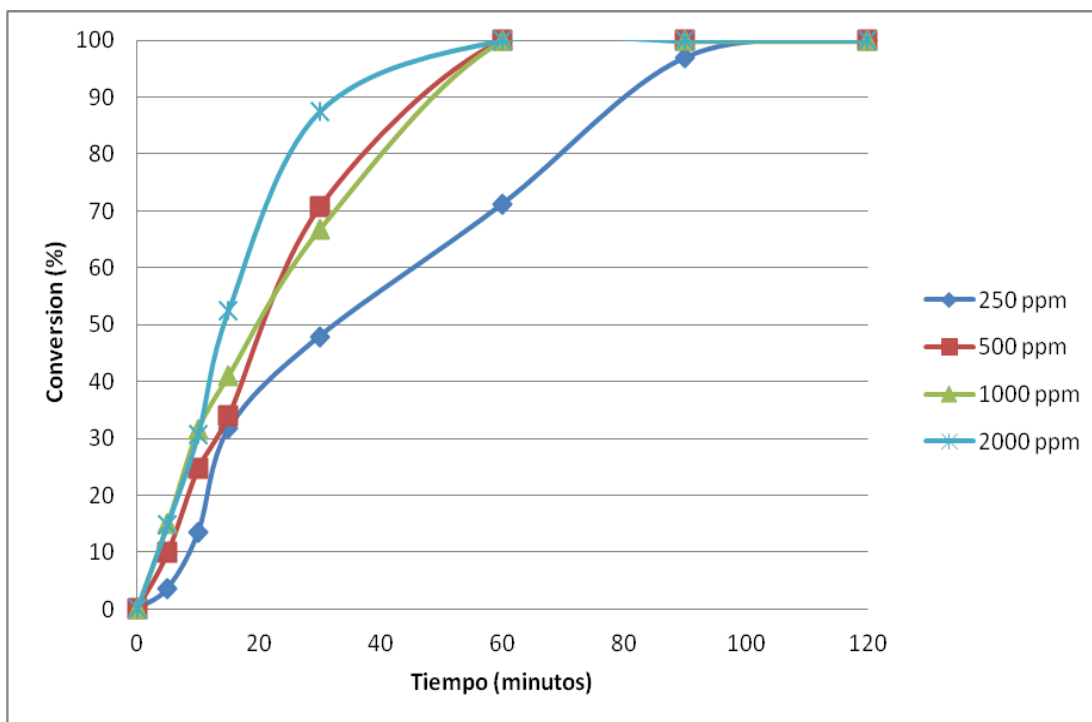


Figura 31. Variación de la conversión de azul de metileno para distintas concentraciones de catalizador (Degussa P25) en función del tiempo

Puede observarse en la Figura 30 que para todas las concentraciones de catalizador se llega a una conversión de 100%. Sin embargo, para la determinación de la masa óptima se tomó en cuenta que a partir de 500 ppm de catalizador la conversión máxima se alcanzaba en un tiempo de 1 hora de reacción. En relación a la concentración de 250 ppm se observa que requiere de un tiempo adicional para alcanzar la conversión máxima (100%); esto se puede explicar por la menor cantidad de catalizador para la degradación de 10 ppm de azul de metileno. En base a lo expuesto anteriormente se determinó que la concentración óptima de catalizador Degussa P25 para el reactor utilizado y bajo las condiciones trabajadas, fue de 500 ppm (0,25 gr en 500 mL de solución). Una vez determinada la masa óptima del catalizador se realizaron las pruebas correspondientes para determinar la concentración de los contaminantes.

Para el azul de metileno se trabajó en un intervalo entre 1 y 15 ppm, en el cual se obtuvieron los siguientes resultados:

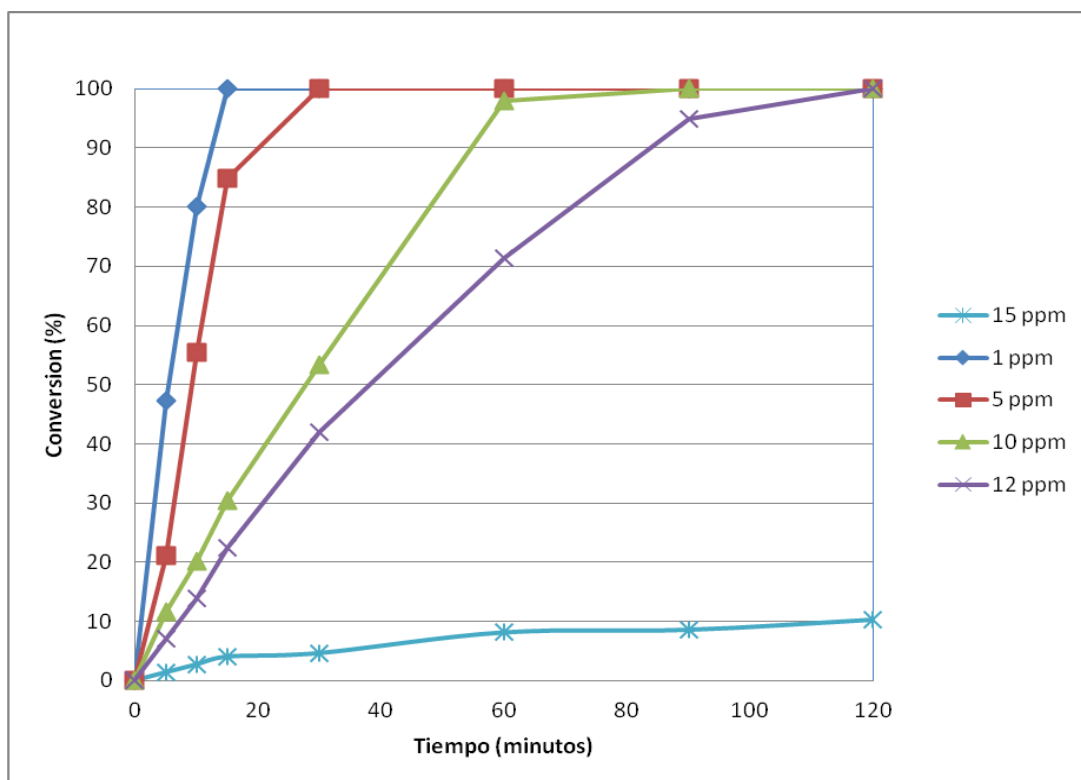


Figura 32. Variación de la conversión de azul de metileno en distintas concentraciones en función del tiempo utilizando una masa de 0,25 gr de catalizador Degussa P25.

En la figura 32 se puede observar que en todas las concentraciones de azul de metileno utilizadas existe una conversión máxima, a excepción de la concentración de 15 ppm. Esto se debe a una alta concentración de contaminante e insuficiente masa de catalizador para su degradación.

La concentración óptima de azul de metileno fue de 10 ppm dado que, además de poseer una máxima conversión permite observar la degradación del contaminante de una manera paulatina a lo largo de las 2 horas de reacción (figura 31).

Una vez determinadas tanto la concentración óptima del catalizador como la del contaminante, se procedió a realizar las pruebas catalíticas con los óxidos tipos perovskitas sintetizadas.

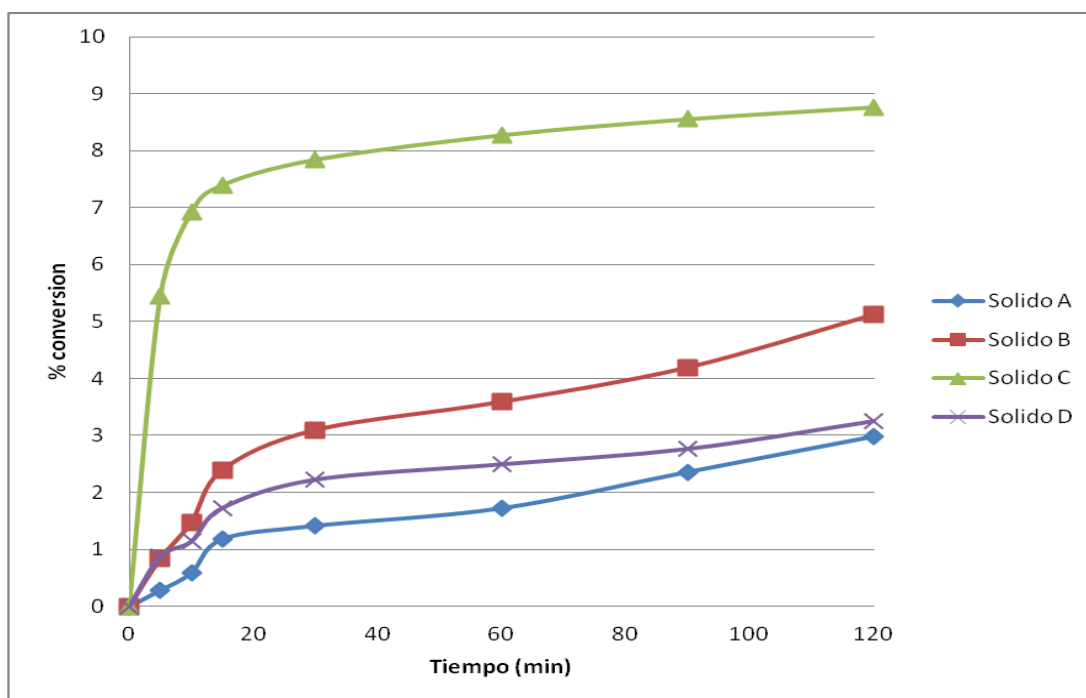


Figura 33. Variación de la conversión de azul de metileno (10 ppm) en función del tiempo utilizando los óxidos tipo perovskitas sintetizados.

Sólido A: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Sólido B: $\text{NiO/La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ reducción H_2 -500°C, 2h/ Oxidación O_2 -200°C, 1h

Sólido C: $\text{NiO/La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Calcinación 400°C, 1h

Sólido D: $\text{NiO/La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ reducción H_2 -500°C, 2h/ Oxidación ambiental, 48h

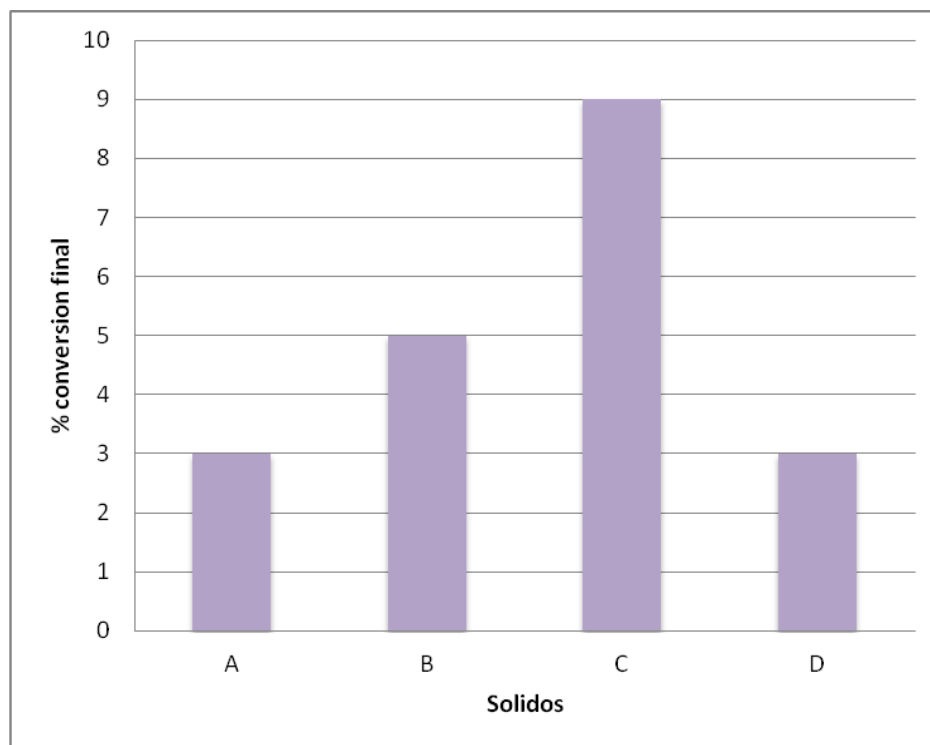


Figura 34. Conversión final de azul de metileno para cada uno de los óxidos tipo perovskitas sintetizados.

Sólido A: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Sólido B: $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ reducción H_2 -500°C, 2h/ Oxidación O_2 -200°C, 1h

Sólido C: $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Calcinación 400°C, 1h

Sólido D: $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ reducción H_2 -500°C, 2h/ Oxidación ambiental, 48h

La masa óptima del catalizador fue de 0,25 gramos según las reacciones llevadas a cabo anteriormente. Sin embargo cuando se utilizó esta masa para los óxidos tipo perovskitas no se notó un cambio apreciable en la degradación de azul de metileno. Por lo tanto, se cambió a una masa de 0,5 gramos de perovskita (1000ppm) para la cual se obtuvieron los resultados presentados en las figuras 32 y 33. Se puede observar claramente como el sólido C es aquel que muestra mayor conversión.

Sin embargo, y tomando en cuenta que el objetivo principal del presente trabajo es estudiar la factibilidad de los sólidos sintetizados hacia la degradación de

contaminantes, se realizó el análisis de estos resultados y se comparó con aquellos obtenidos utilizando el catalizador comercial Degussa P25. Debido a que la estructura de la molécula de azul de metileno es relativamente planar se deduce que su sitio de adsorción tiene lugar por la nube π del anillo aromático. Además, la molécula posee un tamaño cinético superior al tamaño de poro, implicando que la adsorción además de ser vía π , ocurre sobre la superficie externa del sólido. En este sentido, los datos de área obtenidos son relativamente bajos (tabla 3), en consecuencia la adsorción del azul del metileno es pequeña. Como es un requisito que la molécula esté adsorbida para que ocurra la reacción superficial, se entiende que las bajas aéreas presentadas producen bajas reactividades fotocatalíticas.

Posteriormente, se evaluó la actividad fotocatalítica de los sólidos en la degradación de otro contaminante de aguas residuales, como lo es el fenol. De igual manera se realizó la determinación de la concentración óptima del contaminante fenol y para ello se trabajó en un intervalo entre 10 y 60 ppm, en este caso la masa del catalizador (Degussa P25) empleada fue de 0,5 gramos (determinada previamente). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 35.

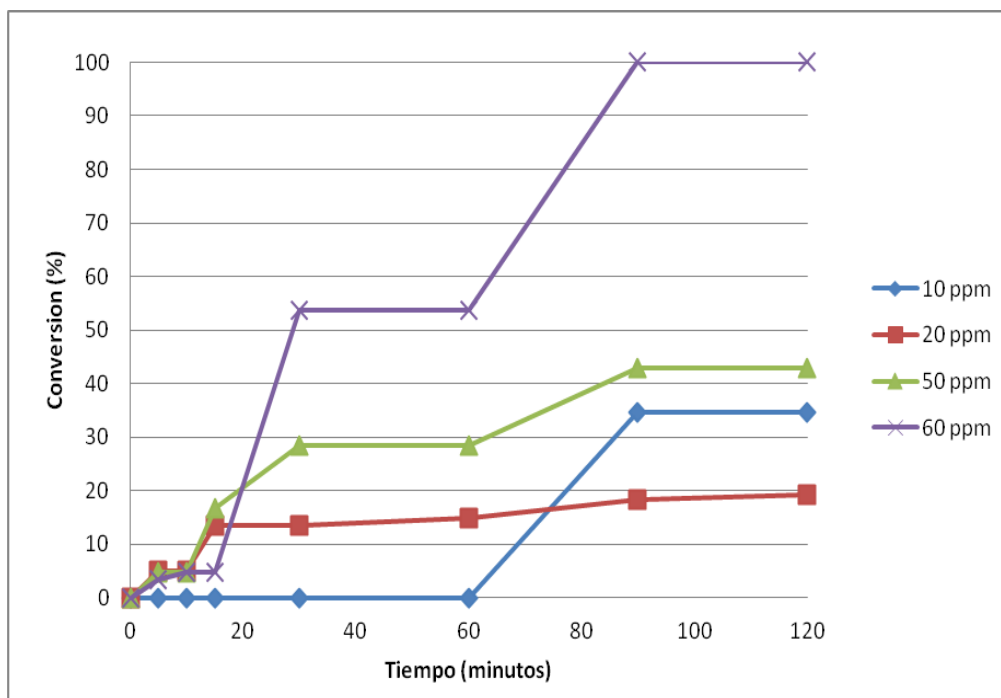


Figura 35. Variación de la conversión del fenol en distintas concentraciones en función del tiempo

Se puede observar como la concentración con la que se obtuvo mayor degradación de fenol en las condiciones de trabajo fue a 60 ppm. Resulta interesante notar el comportamiento de la reacción al trabajar con 10 ppm de catalizador, debido a que se observó conversión después de los 60 minutos de reacción, probablemente se deba a que la cinética de reacción sea lenta y durante ese tiempo no haya ocurrido mineralización del fenol.

Con la concentración óptima de fenol (60 ppm) y empleando 1000 ppm de catalizador, se realizaron las reacciones fotocatalíticas con los óxidos tipo perovskitas sintetizados. Las figuras 36 y 37 presentan las tendencias en la conversión en función del tiempo y una comparación de las conversiones finales alcanzadas por cada material.

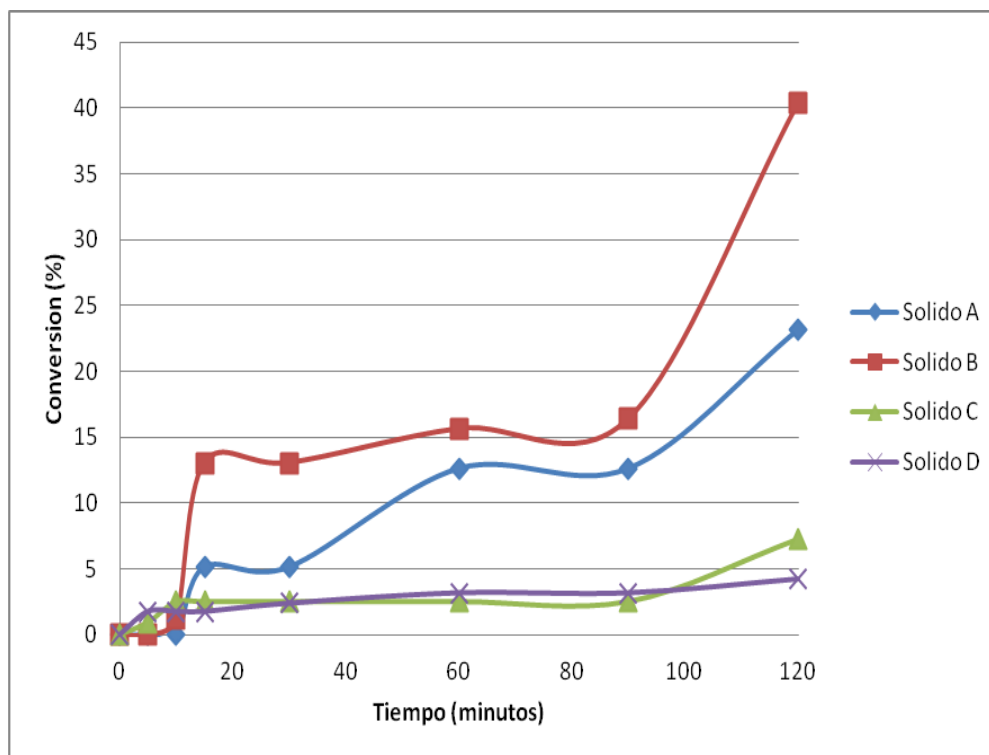


Figura 36. Variación de la conversión de fenol (60 ppm) en función del tiempo utilizando los óxidos tipo perovskitas

Sólido A: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Sólido B: $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ reducción H_2 -500°C, 2h/ Oxidación O_2 -200°C, 1h

Sólido C: $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Calcinación 400°C, 1h

Sólido D: $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ reducción H_2 -500°C, 2h/ Oxidación ambiental, 48h

Se observa para el sólido B la mejor conversión hacia la mineralización del fenol, siendo de 40%. Recordando los resultados de las caracterizaciones, el sólido B posee una mayor intensidad de absorción en el UV (Figura 24), lo que implica una mayor degradación del fenol. Además, el sólido B posee la mayor cantidad de óxido de níquel depositado sobre la superficie de perovskita, alrededor de 0,55% según lo calculado por XPS.

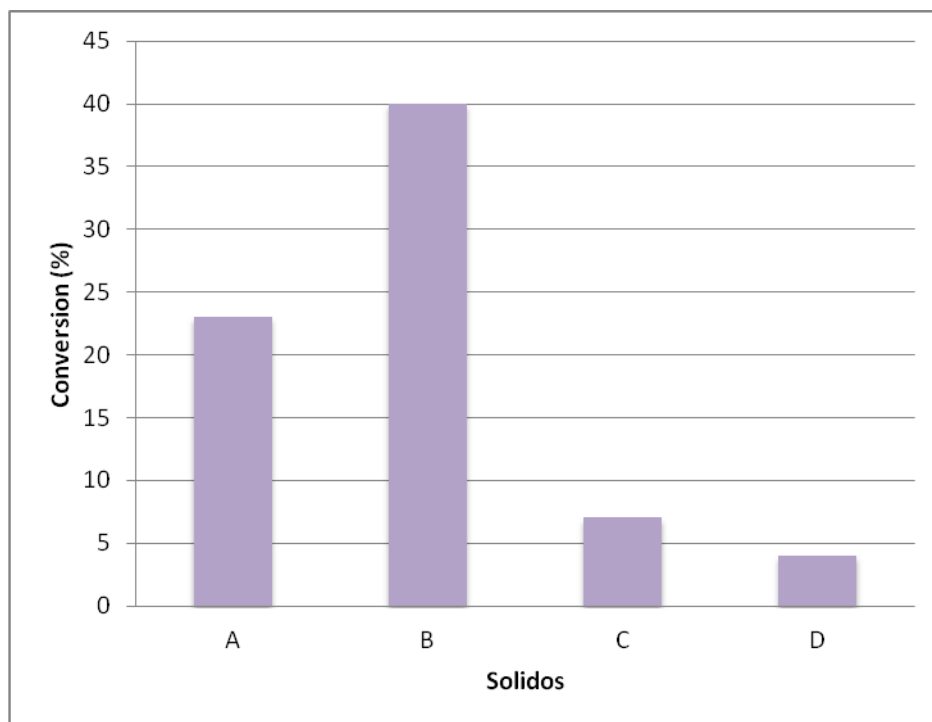


Figura 37. Conversión final del fenol para cada uno de los óxidos tipo perovskitas sintetizados.

Sólido A: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Sólido B: $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ reducción H_2 -500°C, 2h/ Oxidación O_2 -200°C, 1h

Sólido C: $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Calcinación 400°C, 1h

Sólido D: $\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ reducción H_2 -500°C, 2h/ Oxidación ambiental, 48h

Durante la síntesis, este sólido fue reducido en un flujo de hidrógeno y re-oxidado en una corriente de oxígeno, por lo que los resultados nos podrían estar indicando que este procedimiento permite una mayor dispersión de las especies de óxido de níquel, favoreciendo que se establezca un equilibrio entre el Ni^{+2} y Ni^0 con los electrones foto-generados en el soporte ($E^\circ \text{Ni}^{+2}/\text{Ni} = -0,25\text{eV}$). Lo que quiere decir que el níquel depositado sobre la superficie permite una mayor separación de cargas, lo que redunda entonces en una mayor degradación del fenol. Recientemente, se ha reportado que la respuesta de los fotocatalizadores a la luz uv-visible puede ser mejorada

efectivamente con el dopaje con Ni, ya que en el nivel 2p del níquel se da la formación de un nivel donador de electrones por orbitales 3d en la banda de conducción. [22]

Otra propiedad que diferencia este sólido del resto, es su mayor cristalinidad según se reveló en su patrón de DRX, (Figura 23). Adicionalmente, la adsorción del fenol sobre la superficie del sólido se ve favorecida gracias a que ésta ocurre a través del oxígeno (en medio acuoso la molécula se encuentra en forma de fenolato) y en la tabla 4 se observa que el sólido B posee mayor vacancia aniónica en comparación con los otros sólidos, lo que quiere decir que se incrementan las posibilidades de adsorción y esto se evidencia en los resultados obtenidos de porcentaje de mineralización.

VI. CONCLUSIONES

Basado en los datos presentados, se puede concluir que la síntesis de óxidos del tipo Ruddlesden–Popper ($\text{NiO}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) a través del método de reacción en estado sólido, puede ser una estrategia exitosa y genérica para el desarrollo de fotocatalizadores activos hacia la producción de hidrógeno y eliminación de compuestos orgánicos presentes en agua.

El sólido más eficiente en la degradación del azul de metileno resultó aquel que fue dopado con níquel y oxidado a 400°C , siendo su actividad tres veces mayor que la de la perovskita sin dopar. Sin embargo, al poseer baja área de superficie los óxidos sintetizados dieron como resultado bajo porcentaje de degradación. En el caso del fenol, el mejor fotocatalizador fue aquel que se dopó con níquel, se redujo (en atmósfera de H_2) a 500°C y se re-oxidó a 200°C (en atmósfera de O_2), duplicando la actividad de la perovskita. Por lo tanto, el dopaje con níquel aumenta la actividad fotocatalítica del sólido.

VII. RECOMENDACIONES

- Sintetizar los óxidos tipos perovskitas utilizados en este trabajo con otro método de preparación como por ejemplo: complejos de polímeros, método de sol- gel, co-precipitación, síntesis hidrotérmica.
- Llevar a cabo las reacciones fotocatalíticas realizando cambios en las variables que influyen en el proceso, como por ejemplo: el pH de la reacción, las concentraciones iniciales de los contaminantes, la intensidad de la luz utilizada.
- El efecto de la concentración del dopante es muy importante por lo que se puede variar dicho valor y realizar las reacciones fotocatalíticas.
- Usar otros contaminantes presentes en agua u colorantes orgánicos como el cristal violeta o rojo alizarin para determinar la actividad fotocatalíticas de los sólidos. Además se pueden utilizar moléculas fenólicas pero que posean otro grupo funcional u otras cadenas alifáticas.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Peiró, A. “Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde”. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, España. (2003). [www.tesisenxarxa.net] 23/10/2010; 7:15 pm]
- [2] Chen, Y-H; Chen, Y-D. “Kinetic study of Cu (II) adsorption on nanosized BaTiO₃ and SrTiO₃ photocatalysts” Journal of Hazardous Materials 185 (2011) 168-173.
- [3] Contreras, R; García, R; Sandoval, G; Burgueño, G. “Degradación fotocatalítica de azul de metileno en aguas residuales utilizando TiO₂ como catalizador”. Revista Latinoamericana de Recursos Naturales 5 (2009) 86-91.
- [4] Torres, L. “Desarrollo de semiconductores con estructuras tipo perovskitas para purificar el agua mediante oxidaciones avanzadas” Ciencias UANL Vol. XIII N° 4 (2010) 168-173.
- [5] Blanco, J. Malato, S. Estrada, L; Bandala, E; Gelover, S; Leal T. “Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: Estado del Arte” ap. 3 (2001) [www.cnea.gov.ar] 31/1/2012; 5:00 pm]
- [6] Lachheb, H; Puzenat, E; Houas, A; Ksibi, M; Elaloui, E; Guillard, C; Herrmann, J. “Photocatalytic degradation of various types of dyes in water by UV- irradiated titania” Applied catalysis 1025 (2002) 1-16.
- [7] Aizhong, J; Zhiqian, S; Lou, L; Shuangxi, L. “Synthesis and characterization of highly-active nickel and lanthanum co-doped SrTiO₃” Solid State Sciences 12 (2010) 1140-1145.
- [8] Yuste, R. “Degradación fotocatalítica del fenol” Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, España. 2003. [www.eciencia.urjc.es] 1/2/2012; 2:00 pm]

- [9] Lin, H-L., Chen, Y-F., Chen, Y-W., "Water splitting reaction on NiO/InVO₄ under visible light irradiation. International Journal of hydrogen energy 32 (2004) 86-92.
- [10] Stoltze, P. "Introduction to heterogeneous catalysis". Department of Chemistry and Applied Engineering Science, Aalborg University, Dinamarca.
- [11] Betancourt, P. Paper Catálisis heterogénea.
- [12] Laoufi, N; Tassalit, D, Bentahar, F. "The degradation of phenol in water solution bay TiO₂ photocatalysis in a helical reactor" Global NEST journal 10 (2008) 404-418. [www.gnest.org] 7/2/2012; 1: 20 pm]
- [13] Rodríguez, R. "Eliminación fotocatalítica de H₂S mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV". Tesis de doctorado. Universidad de Santiago de Compostela (1990).
- [14] Fernández-García M., Martínez-Arias A., Hanson A. J. C., Rodríguez J. A., "Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties" Chemical Reviews 104 (2004) 4063- 4104.
- [15] Zhang, S.B., Sun, Y.P., Zhao, B.C., Song, W.H. Influence of Ni doping on the properties of perovskite molybdates SrMo_{1-x}Ni_xO₃ (0.02 ≤ x ≤ 0.08). Solid State communications 142 (2007) 671-675.
- [16] Centi, G., Perathoner, S. "Catalysis by layered materials: A review" Microporous and Mesoporous Materials 107 (2008) 3–15.
- [17] K.-I.Shimizu, Y.Tsuji, T.Hatamachi, K.Toda, T.Kodama, M.Sato, Y.Kitayama, "Structural characterization of a new acentric Ruddlesden–Popper layered perovskite compound: LiHSrTa₂O₇" Physical Chemistry Chemical Physics 6 (2004) 1064.

- [18] Kim, H. G., Becker, O.S., Jang, J.S., Ji, S.M., Borse, P.H., Lee, J.S. "A generic method of visible light sensitization for perovskite- related layered oxides: Substitution effect of lead. *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 1214-1218.
- [19] Aizhong, J., Su., Z. Lou., L-L., Liu, S. "Synthesis and characterization of highly active nickel and lanthanum co-doped SrTiO_3 " *Solid States Sciences* 12 (2010) 1140-1145.
- [20] Sánchez, M., Yáñez, S., Castro, A., Castro-García, S., Señaríz, M. "Preparación y caracterización de óxidos de cobalto cuasi-bidimensionales $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ (Ln= La, Nd y Gd)". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. [<http://boletines.secv.es/es/index.php?id=20>, 24/10/2010; 5:30 pm]
- [21] Álvarez, J. "Desarrollo de sistemas catalíticos a bases de óxidos tipos perovskitas e hidrotalcitas para la producción de hidrógeno" Proyecto de tesis para doctorado en ciencias. Mayo, 2008
- [22] Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J. "Handbook of Heterogeneous Catalysis". Volume 3. Wiley, VCH (1987)
- [23] Droguett, S. "Elementos de catálisis heterogénea. Monografía N°26 Serie de Química. Secretaría General de la Organización de Estados Americanos. (1983)
- [24] Hwang, D; Kim, H, Jang, J; Bae, S; Ji, S; Lee, J. "Photocatalytic decomposition of water- methanol solution over metal- doped layered perovskites under visible light irradiation" *Catalysis today* 93-95 (2004) 845-850.
- [25] Charles A. GEIGER, Andreas STAHL and George R. ROSSMAN, Single-crystal IR- and UV/VIS-spectroscopic measurements on transition-metal-bearing pyrope the incorporation of hydroxide in garnet, *Eur. J. Mineral.* 12 (2) (2000) 259-271

- [26] T. Daimon, H. Naruse, H. Watanabe, H. Oda and A. Yamanaka, Study of Blue Photoluminescence in Titanium Doped Al₂O₃ Single-Crystals Materials Science and Engineering 18 (2011) 102012
- [27] Cardinaud, CH; Lemperiere, G; Peignon, M.C; Jouan, P.Y. "Characterization of TiN coatings and of TiN/Si interface by x-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy". Applied Surface Science, 68 (1993) 595-603.
- [28] Briggs, D; Seah, M. "Practical surface". Wiley & Sons, 1 (1993) 595.603
- [29] Wang, L-C; Ku, Y. "Treatment of dye and isopropanol in aqueous solution by UV/La₂Ti₂O₇ process". National Taiwan University of science and technology (2006) [pc.01.lib.ntust.edu.tw] 25/4/2012, 3:30 pm.
- [30] Dzhurinskii, B; Gati, D; Sergushin N; Nefedov, V.I; Salyn, Y. "Simple and coordination compounds. An X-ray photoelectron spectroscopic study of certain oxides". Russian Journal of Inorganic Chemistry, 20, (1975) 2307-2314.
- [31] Rats, D; Sevely J; Vandenbulcke, L; Benoit R; Erre, R; Herbin, R; Serin, V. "Characterization of diamond films deposited on titanium and its alloys". Thin Solid Films, 270 (1995), 177-183.
- [32] Droulas, J.L; Minh, T; Jugnet, Y. "Etude des propriétés interfaciales des dépôts par évaporation et pulvérisation d' aluminium sur polyéthylène téréphtalate" Le Vide, les Couches Minces, 258 (1991) 39-41.