

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



**UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA EN INGENIERÍA Y
TECNOLOGÍAS AVANZADAS**

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Tesis

**Desarrollo de catalizadores basados en materiales tipo
perovskita (BaTiO_3 y SrTiO_3) para su aplicación en fotocatalisis**

Alumno

Ing. Carlos Armando Armienta Millán

Asesores

Dra. Issis Claudette Romero Ibarra (UPIITA)

Dr. José Ortiz Landeros (ESIQIE)

20 de junio del 2018



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTORES DE TESIS

México, D.F. a 22 de mayo del 2018

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de UPIITA en su sesión ordinaria No. 5 celebrada el día 24 del mes de mayo conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

<u>Armenta</u>	<u>Millán</u>	<u>Carlos Armando</u>							
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre (s)							
Con registro: <table border="1" style="display: inline-table;"><tr><td>B</td><td>1</td><td>6</td><td>0</td><td>0</td><td>0</td><td>3</td></tr></table>			B	1	6	0	0	0	3
B	1	6	0	0	0	3			

Aspirante de:

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:
Desarrollo de catalizadores basados en materiales tipo perovskita ($BaTiO_3$ y $SrTiO_3$) para su aplicación en fotocátalisis.

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

Síntesis y caracterización del $BaTiO_3$ y $SrTiO_3$.

Evaluación de los catalizadores en la reacción de fotocatalizadores.

Optimización de las condiciones de reacción de fotocátalisis para favorecer la degradación de colorantes (rodamina B).

2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:

Dra. Issis Claudette Romero Ibarra (UPIITA) y Dr. José Ortiz Landeros (ESIQIE)

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesina será elaborado por el alumno en: UPIITA, ESIQIE y CNMN

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Directores de Tesis

Dra. Issis Claudette Romero Ibarra

Aspirante

Carlos Armando Armienta Millán

Dr. José Ortiz Landeros (ESIQIE)
Presidente del Colegio

Dr. Juan Hernández Rosas



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 11:00 horas del día 14 del mes de junio del 2018 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de UPIITA para examinar la tesis titulada:
Desarrollo de catalizadores basados en materiales tipo perovskita ($BaTiO_3$ y $SrTiO_3$) para su aplicación en fotocatalisis

Presentada por el alumno:

ARMIENTA
Apellido paterno

MILLÁN
Apellido materno

CARLOS ARMANDO
Nombre(s)

Con registro:


B	1	6	0	0	0	3
---	---	---	---	---	---	---

MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA AVANZADA


Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


Dra. Issis Claudette Romero Ibarra
1er Vocal


Dr. José Ortiz Landeros
2º Vocal


Dra. Janna Douda
Presidente


Dr. Aarón Israel Díaz Cano
Secretario


Dr. Alberto Luviano Juárez
3er Vocal

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


Dr. Juan Hernández Rosas





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 19 del mes Junio del año 2018, el que suscribe Carlos Armando Armienta Millán alumno del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro B160003, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación-UPIITA, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. Issis Claudette Romero Ibarra (UPIITA) y del Dr. José Ortiz Landeros (ESIQIE) y cede los derechos del trabajo intitulado Desarrollo de catalizadores basados en materiales tipo perovskita (BaTiO₃ y SrTiO₃) para su aplicación en fotocatalisis al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones issisromero@gmail.com, jolanderos@gmail.com y/o carlosarm@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Carlos Armando Armienta Millán

Agradecimientos

Le agradezco a mis compañeros y equipo (MATEA) en UPITTA y ESIQIE que gracias a su apoyo logré adquirir nuevo conocimiento y habilidades para llevar a cabo el proyecto.

Le agradezco a mis asesores que lucharon a mi lado, que me guiaron para mi desarrollo personal e intelectual mostrándome nuevas perspectivas en diferentes áreas del conocimiento, y así poder cumplir nuestros objetivos.

Le agradezco a mis amigos que siempre me apoyaron desde el inicio de la maestría y a los nuevos que llegaron los quiero mucho.

A mis queridos padres que con su apoyo y cariño incondicional me enseñaron a nunca rendirme, dándome fuerza en esta etapa de la vida, haciéndome como soy ahora, y a quienes estaré siempre agradecido.

A mi querida hermana quien estuvo aconsejándome, no dejándome caer y siempre siendo un pilar en mi vida.

A mi querida novia que me ha dado los momentos más felices, siendo mi compañera de aventura, quien me fomenta a imaginar grandes cosas e ilumina mi mundo haciéndome sonreír cada día. La chica que me anima a cumplir mis sueños.

Al CONACYT con registro 772861 por el apoyo económico recibido para hacer posible la obtención de este grado académico.

Al convenio SECITI-071-2016 y el CM-SECITI 095-2015.

Al proyecto SIP-IPN 20181907.

Al proyecto CONACYT de problemas nacionales 1373-2015

“La gran aventura inicia cuando decides viajar a
través de un mundo desconocido”

Abstract

In the present research project, we report a comparative study of different ceramic materials with perovskite structure, as well as their use as photocatalysts with potential application in environmental remediation.

In particular, in this work the synthesis and characterization of barium titanate (BaTiO_3) and strontium titanate (SrTiO_3) was developed. Besides, the photocatalytic evaluation was analyzed on the dyes degradation commonly present in wastewater.

The photocatalysts were evaluated for two preparation methods: chemical synthesis by means of an alkoxide and the hydrothermal method. The structural and microstructural characterization of the catalysts was carried out by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), volumetric adsorption of N_2 , UV-Vis spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) techniques. The photocatalytic evaluation tests were performed in a reactor equipped with a source of ultraviolet (UV) radiation for the rhodamine B degradation.

The results obtained from the photocatalytic evaluation with the catalysts synthesized by the hydrothermal method showed an efficient degradation of rhodamine B up to $\sim 80\%$. The photocatalyst based on SrTiO_3 showed a color degradation of $\sim 80\%$ in 2 h, while BaTiO_3 reported $\sim 20\%$ in the same time. Regarding the additional chemical modification, the incorporation of silver in the synthesis of the catalysts was proposed. Ag-BaTiO_3 and Ag-SrTiO_3 showed degradation efficiencies of $\sim 80\%$ in 3 h.

Resumen

En el presente proyecto de investigación se desarrolló un estudio comparativo de diferentes materiales cerámicos con estructura tipo perovskita, además de su uso como fotocatalizadores con potencial aplicación en la remediación ambiental. Específicamente, se realizaron estudios sobre la preparación y evaluación de las propiedades fotocatalíticas de materiales basados en las fases de titanato de bario (BaTiO_3) y titanato de estroncio (SrTiO_3), para la degradación de colorantes comúnmente presentes en aguas residuales.

Se evaluaron dos métodos de preparación de los fotocatalizadores; la síntesis química a partir de un alcóxido y el método hidrotermal. La caracterización estructural y microestructural de los materiales se realizó por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), adsorción volumétrica de N_2 , espectroscopía UV-Vis, análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD). Las pruebas de evaluación fotocatalítica se realizaron en un reactor equipado con una fuente de radiación ultravioleta (UV) para la degradación de un colorante, la rodamina B.

Los resultados obtenidos de la evaluación fotocatalítica con los catalizadores sintetizados por el método hidrotermal mostraron una degradación eficiente de la rodamina B hasta del ~80%. En particular, el fotocatalizador basado en el SrTiO_3 mostró una degradación del colorante de ~80% en 240 min bajo luz UV, mientras que el BaTiO_3 reportó ~20% en el mismo tiempo. Como una modificación adicional, se propuso la incorporación de plata en la síntesis de los catalizadores. El Ag-BaTiO_3 y Ag-SrTiO_3 mostraron eficiencias de degradación del ~80% en 3 h.

Índice

Introducción.	1
Objetivo general.	3
Objetivos específicos.	3
Hipótesis	4
1. Generalidades.	5
1.1. El contexto medioambiental	5
1.2. Fotocatálisis y fotocatalizadores	6
1.2.1. Fotocatálisis heterogénea.	8
1.3. Procesos fotocatalíticos de interés en el contexto medioambiental y energético	9
1.4. Óxidos cerámicos como fotocatalizadores	10
1.4.1. Fotocatalizadores basados en materiales tipo perovskita	11
1.4.2. Síntesis de fotocatalizadores tipo perovskita	11
1.5 Degradación fotocatalítica de contaminantes.	12
1.6 Modificación de los catalizadores con metales	12
1.7 Impregnación de los catalizadores con metales	13
2. Estado del arte	15
2.1 Materiales tipo perovskita en fotocatálisis.	15
2.2 El titanato de bario y el titanato de estroncio en la degradación de colorantes.	17
3. Metodología experimental.	19
3.1 Síntesis química con alcóxido de los fotocatalizadores	19
3.1.1 Síntesis de titanato de bario (BaTiO_3).	20
3.1.2 Síntesis de titanato de estroncio (SrTiO_3).	21
3.2. Síntesis hidrotermal de los catalizadores.	22
3.2.1 Síntesis hidrotermal del titanato de bario (BaTiO_3)	24
3.2.2 Síntesis hidrotermal del titanato de estroncio (SrTiO_3)	25
3.3 Impregnación de los catalizadores.	26
3.4. Caracterización estructural y microestructural de los catalizadores	27
3.4.1. Difracción de rayos X (DRX)	27
3.4.1.1 Ecuación de Debye-Scherrer	28
3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	29
3.4.3. Adsorción volumétrica de nitrógeno	30
3.4.4. Análisis termogravimétrico (ATG).	32
3.4.4.1 Análisis térmico diferencial (ATD)	36
3.4.5. Método de evaluación fotocatalítica.	33
3.4.5.1. Curva de calibración de la rodamina B.	35
3.4.5.2. Evaluación UV-Vis.	35
3.4.6. Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (DRS).	36
4. Resultados	37
4.1. Síntesis de los catalizadores	37
4.2 Caracterización estructural y microestructural de los materiales obtenidos por síntesis química con alcóxido.	41
4.2.1. Titanato de bario (BaTiO_3)	41
4.2.2. Titanato de estroncio (SrTiO_3).	45

4.2. Caracterización estructural y microestructural de los materiales obtenidos por la síntesis hidrotermal.	51
4.2.1. Titanato de bario (BaTiO ₃).	51
4.2.2. Titanato de estroncio (SrTiO ₃).	53
4.3. impregnación de catalizadores.	56
4.3.1. Impregnación de plata del titanato de bario sintetizado por hidrotermal	56
4.3.2. Impregnación de plata del titanato de estroncio sintetizado por hidrotermal	59
4.4. Evaluación fotocatalítica.	63
4.4.1. Curva de calibración de la rodamina B.	63
4.4.2. Reactor 1 para fotocátalisis	64
4.4.3. Evaluación fotocatalítica con el reactor 1	66
4.4.4. Reactor 2 para fotocátalisis	67
4.4.5. Evaluación fotocatalítica con el reactor 2	70
5. Conclusiones.	78
Trabajo futuro.	79
Referencias.	80

Índice de imágenes

	Página
Figura 1. Tubo de descarga de aguas industriales en el Río Santiago, Jalisco.	5
Figura 2. Espectro de radiación solar con porcentajes indicativos de energía que llega a la superficie de la tierra.	7
Figura 3. Esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea para la degradación de materia contaminantes orgánicos.	8
Figura 4. Estructura tipo perovskita ABX_3 .	10
Figura 5. Fotocatalizador modificado con metal.	13
Figura 6. Representación esquemática del método de impregnación usando plata como precursor.	13
Figura 7. Posible mecanismo de reacción fotocatalítica para la degradación de compuestos orgánicos.	17
Figura 8. Esquema de síntesis de $BaTiO_3$ a) diagrama de bloques de la síntesis, b) método de síntesis química usando un alcóxido.	20
Figura 9. Esquema de síntesis de $SrTiO_3$ para precursores para la síntesis química.	22
Figura 10. Síntesis hidrotérmal para el $BaTiO_3$ y $SrTiO_3$.	23
Figura 11. Esquema de la síntesis de $BaTiO_3$ por hidrotérmal.	25
Figura 12. Esquema de la síntesis de $SrTiO_3$ por hidrotérmal.	26
Figura 13. Sistema de impregnación de plata en atmósfera inerte para el $BaTiO_3$ o $SrTiO_3$ con plata.	27
Figura 14. Difracción de Bragg de una red cristalina cúbica. Longitudes de onda incidentes en el plano de una red cristalina en un ángulo son parcialmente reflejados por planos cristalinos paralelos con espaciado d .	28
Figura 15. Los seis tipos de isothermas de materiales microporos tipo I, no porosos tipo II, III y VI, mesoporosos tipo IV y V.	31
Figura 16. Análisis termogravimétrico de una reacción sencilla.	33
Figura 17. Diagrama representativo de la evaluación fotocatalítica de catalizadores.	34
Figura 18. Análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD) del $BaTiO_3$.	42

Figura 19. DRX para el BaTiO ₃ con temperaturas de calcinación de 600, 700, 800 y 900°C. Los parámetros son paso de 4° por minuto, el ángulo 2θ (10 - 90 grados) y el 0.02 incremento.	43
Figura 20. Difracción de rayos X (DRX) del BaTiO ₃ por el método de síntesis química con alcóxido.	44
Figura 21. Isotherma de adsorción-desorción del titanato de bario obtenido por síntesis química.	45
Figura 22. Análisis termogravimétrico (DTA) y análisis químico diferencial del SrTiO ₃ .	46
Figura 23. DRX para el SrTiO ₃ con temperaturas de calcinación de 600, 700, 800 y 900°C. Los parámetros son paso de 4° por minuto, el ángulo 2θ (10 - 90 grados) y el 0.02 incremento.	47
Figura 24. Difracción de rayos X (DRX) de SrTiO ₃ sintetizado por síntesis química.	48
Figura 25. Isotherma de adsorción-desorción del titanato de estroncio por síntesis química.	48
Figura 26. Difracción de rayos X (DRX) del BaTiO ₃ por hidrotermal, a) La muestra obtenida y secada a 70°C, b) El polvo obtenido con tratamiento de ácido clorhídrico.	50
Figura 27. Micrografía electrónica de barrido (MEB) de BaTiO ₃ . Sintetizado por el método de hidrotermal.	50
Figura 28. Área específica superficial del BaTiO ₃ sintetizado por hidrotermal obtenida por el método BET de 83.944m ² /g.	51
Figura 29. La determinación del band gap de BaTiO ₃ de 3.24eV mediante la ecuación de Kubelka Munk.	52
Figura 30. Difracción de rayos X (DRX) del titanato de estroncio SrTiO ₃ por hidrotermal. La muestra tiene la fase pura del SrTiO ₃ .	53
Figura 31. Microscopía electrónica de barrido (MEB) mostrando la morfología de SrTiO ₃ .	54
Figura 32. Área específica superficial del SrTiO ₃ de 28.028 m ² /g sintetizado por hidrotermal.	55
Figura 33. El band gap del SrTiO ₃ mediante la ecuación de Kubelka Munk.	56
Figura 34. DRX de titanato de bario sintetizado por el método hidrotermal con plata metálica.	57
Figura 35. Análisis de la composición química por EDS del BaTiO ₃ sintetizado por hidrotermal e impregnado con plata.	57

Figura 36. Área específica superficial del BaTiO ₃ con Ag obtenida por el método BET de 26.523m ² /g.	58
Figura 37. La determinación del band gap de BaTiO ₃ de 3.24eV mediante la ecuación de Kubelka Munk.	59
Figura 38. El difractograma muestra la fase del titanito de estroncio SrTiO ₃ y la plata metálica.	59
Figura 39. Microscopía electrónica de barrido (MEB) morfología del SrTiO ₃ impregnada con plata.	60
Figura 40. Análisis EDS composicional del SrTiO ₃ impregnado con plata.	60
Figura 41. Área específica superficial del SrTiO ₃ impregnado con plata de 27.300m ² /g.	61
Figura 42. El band gab del SrTiO ₃ impregnada con plata mediante la ecuación de Kubelka Munk.	62
Figura 43. Curva de calibración de la rodamina B utilizando la ley de Beer–Bouguer-Lambert	63
Figura 44. Reactor para fotocátalisis 1 de la marca PRENDO con pen-ray.	64
Figura 45. Reactor fotocatalítico 1 con catalizador en agitación magnética. a) lámpara apagada, b) lámpara encendida.	65
Figura 46. Lámpara UV con espectro de emisión en 254 nm.	65
Figura 47. Comparativa de fotólisis con o sin sistema de recirculación.	66
Figura 48. Comparativo entre titanato de bario usando 0.075 g y la fotólisis sin sistema de recirculación.	67
Figura 49. Prototipo de reactor para fotocátalisis.	68
Figura 50. Reactor fotocatalítico 2. a) Lámpara encendida con parrilla en agitación magnética b) Sistema eléctrico de las lámparas.	68
Imagen 51. Comparativo de diferentes lámparas con espectro de emisión en el UV.	69
Figura 52. Lámparas pen-ray y tubo UV de 15W con pico intenso de emisión en 254nm.	70
Figura 53. Comparativa de catalizadores evaluados con la lámpara de tubo UV Philips.	71
Figura 54. Comparativa de catalizadores sintetizados por síntesis química con alcóxido evaluados con la lámpara de tubo UV Philips.	72

Figura 55. Comparativa de catalizadores evaluados con la lámpara de tubo UV Philips.	73
Figura 56. Evaluación fotocatalítica de titanato de bario y titanato de estroncio impregnados de plata.	74
Figura 57. Medición de SrTiO ₃ por medio de espectrometría de UV-Vis de la disolución resultante a diferentes tiempos.	75
Figura 58. Medición de Ag-SrTiO ₃ por medio de espectrometría de UV-Vis de la disolución resultante a diferentes tiempos.	76

Índice de tablas

	Página
Tabla 1. Propiedades fotocatalíticas de semiconductores seleccionados.	9
Tabla 2. Los precursores usados para la síntesis de BaTiO ₃ y SrTiO ₃ para la técnica de síntesis química con alcóxido.	19
Tabla 3. Precursores para la síntesis de los fotocatalizadores (BaTiO ₃ y SrTiO ₃) por el método de hidrotermal.	24
Tabla 4. Tamaño aproximado del poro dependiente del tipo del isoterma.	30
Tabla 5. Las diferentes síntesis de BaTiO ₃ y SrTiO ₃ por el método de síntesis química con alcóxido.	38
Tabla 6. Las diferentes síntesis de BaTiO ₃ y SrTiO ₃ por el método hidrotermal.	39
Tabla 7. Comparativo de tamaño de cristalita, band gap y área específica superficial de catalizadores sintetizados.	62
Tabla 8. Comparativo de lámparas con diferentes distancias de medición, obteniendo la longitud de onda del máximo y la intensidad medida por el espectrofotómetro.	70
Tabla 9. Degradación de la rodamina B por fotólisis y diferentes catalizadores utilizando lámpara Philips de 368 nm en el reactor 2.	76

Introducción

La creciente demanda de calidad de agua a nivel mundial y nacional ha impulsado el uso de sistemas alternos de tratamiento de aguas residuales. En México en el año 2017 se produjeron 7.26 billones de m³/año aguas residuales, de las cuales solo 3.34 billones fueron tratadas por los diferentes sistemas de tratamiento en el país ^[1]. Los contaminantes en el agua provocan la desaparición de la vegetación natural, así como, la muerte de peces, demás animales acuáticos e impide su consumo humano. En el valle de México la demanda prevista por persona será para el año 2030 de 91-159 m³/hab/año, y los estudios prevén que solo se pueda suministrar 127 m³/hab/año de agua, por lo cual, el valle es catalogado por la disponibilidad del vital líquido como “extremadamente baja” ^[2]. El agua para cubrir las necesidades de los habitantes puede ser obtenida por medio del tratamiento de aguas residuales.

El tratamiento de aguas en México es a través de las 779 plantas potabilizadoras en operación ^[3] las cuales presentan dificultades en el tratamiento de colorantes. Los métodos aplicados de tratamiento de agua pueden ser fisicoquímicos, químicos y biológicos. Los procesos fisicoquímicos utilizan coagulantes para remover la contaminación y forman sedimentos donde quedan atrapados los diferentes colorantes. Los sedimentos necesitan ser tratados, lo cual resulta difícil y muchas veces terminan en el confinamiento. Los procesos químicos oxidan a los colorantes presentes en el agua residual. El problema es que actualmente son caros. Los procesos biológicos utilizan bacterias aeróbicas y anaerobias. Los procesos anaeróbicos transforman los colorantes a otros compuestos llamados aminas que presentan alta toxicidad. En los procesos aerobios los colorantes son absorbidos, sin llegar a degradarse y quedan retenidos en la biomasa de manera similar a los procesos fisicoquímicos ^[4].

Los semiconductores para fotocatalisis han sido extensamente investigados por su potencial aplicación como una posible solución de los problemas ambientales, incluyendo la degradación y eliminación de los contaminantes orgánicos que se pueden encontrar en el aire o en el agua ^[5].

Los fotocatalizadores basados en óxidos metálicos de tipo perovskita presentan buena estabilidad estructural y rendimiento fotocatalítico eficiente que además permite su reutilización, disminuyendo los costos de operación ^[5].

Las principales limitaciones del uso de los fotocatalizadores en aplicaciones de purificación de agua por medio de la fotocatalisis son ^[5]:

- La baja porción del espectro solar en longitudes de onda del UV que llega a la superficie de la tierra.
- La dificultad que se presenta al momento de separar el fotocatalizador en forma de polvo del agua.
- La tendencia de los electrones foto-excitados a regresar a su estado basal; es decir, el fenómeno de “recombinación”.

En el presente trabajo se realiza la síntesis y caracterización de materiales como el BaTiO₃ y SrTiO₃. El estudio pretende obtener y mejorar las propiedades como la morfología, la cristalinidad, el área específica superficial, además, la modificación química de los catalizadores con la incorporación de plata durante la síntesis para incrementar el espectro de adsorción de luz (disminuir el *band gap*) y la evaluación fotocatalítica por medio del diseño de un reactor para la degradación de la rodamina B.

En el capítulo de generalidades se presenta la problemática medioambiental sobre el uso de colorantes, los conceptos de fotocatalisis, fotocatalizadores y se presenta una descripción del colorante a degradar (rodamina B).

En el capítulo del estado del arte se presentan las investigaciones más recientes reportadas en el campo de síntesis, caracterización, evaluación de fotocatalizadores para la degradación de colorantes.

El capítulo de metodología experimental explica el procedimiento llevado a cabo para la síntesis de BaTiO₃ y SrTiO₃ por medio de las técnicas de síntesis química a partir de un alcóxido y el método hidrotermal. En el capítulo también se muestra la impregnación de plata de los catalizadores sintetizados por hidrotermal. Asimismo, se explican las técnicas de caracterización estructural y microestructural realizadas a los catalizadores, y la evaluación realizada para analizar las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados. Aunado a esto, el capítulo presenta la degradación de la RhB mediante el uso de los fotocatalizadores BaTiO₃, SrTiO₃, Ag-BaTiO₃ y Ag-SrTiO₃. Las evaluaciones fotocatalíticas se realizaron en 2 reactores. El primero obtenido de manera comercial y el segundo fue diseñado, de un reactor equipado con lámparas que emiten en el espectro UV. Se busca que los ensayos fotocatalíticos permitan la reproducibilidad en los experimentos. Las pruebas de degradación se realizaron usando la colorante rodamina B.

Finalmente, se presenta un aparatado de resultados y análisis de los datos más representativos obtenidos en las diferentes etapas del presente trabajo, así como, sus respectivas conclusiones.

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar diferentes óxidos cerámicos tipo perovskita con fórmula general ABO_3 y evaluar fotocatalíticamente su potencial aplicación en reacciones de interés en el ámbito medioambiental.

Objetivos Específicos

- Evaluar diferentes métodos de síntesis no convencionales para la obtención de materiales tipo perovskita basados en $BaTiO_3$ y $SrTiO_3$ con características estructurales y microestructurales que promuevan su aplicación en fotocatalisis heterogénea.
- Realizar un estudio sistemático, sobre las metodologías de síntesis química mediante el uso de un precursor alcóxido y el método hidrotermal para la obtención de polvos cerámicos puros, con tamaño de partícula y área específica superficial controladas.
- Evaluar la viabilidad de las técnicas de síntesis propuestas para la obtención de polvos.
- Caracterizar los catalizadores obtenidos por diferentes técnicas evaluando la influencia de las condiciones de síntesis en sus características estructurales y microestructurales.
- Construir un arreglo experimental para la realización de las pruebas de degradación fotocatalítica de colorantes.
- Evaluar la eficiencia fotocatalítica de los materiales sintetizados, mediante pruebas de degradación de rodamina B.
- Determinar la influencia de la incorporación de plata (Ag) en el catalizador por medio de las pruebas de degradación de rodamina B.

Hipótesis.

La degradación de colorantes textiles como la rodamina B presentes en aguas residuales puede llevarse a cabo eficientemente mediante fotocátalisis empleando catalizadores tipo perovskitas asistida con luz UV. Aunado a lo anterior, el desempeño de los catalizadores en dichas reacciones de interés puede mejorarse mediante el correcto diseño y fabricación de los fotocatalizadores por técnicas de síntesis química con alcóxido e hidrotermal.

1. Generalidades

1.1. El contexto medioambiental.

La liberación de colorantes orgánicos de las industrias textiles y las empresas de teñido son, en su mayoría, no biodegradables en la naturaleza. Esto representa que los ecosistemas acuáticos sean severamente dañados, así como las vidas acuáticas. Recientemente, un informe ha revelado que más de un millón de toneladas de tintes y pigmentos sintéticos se fabrican anualmente en todo el mundo. Sin embargo, los tintes sintéticos generalmente se pierden en una cantidad del 5-15% durante la fabricación y el procesamiento del teñido de las telas [6].

La descarga de residuos altamente coloreados impide la penetración de la luz, alterando así los procesos biológicos dentro de una corriente. Además, muchos tintes son tóxicos [7] o cancerígenos [6] para algunos organismos y pueden causar la destrucción directa de las comunidades acuáticas (figura 1). La eliminación completa del colorante es necesaria porque los colorantes serán visibles y contaminantes incluso a bajas concentraciones [7].



Figura 1. Tubo de descarga de aguas industriales en el Río Santiago, Jalisco [8].

Las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales, que dependen de la biodegradación aeróbica, tienen una baja eficacia de eliminación para colorantes reactivos y otros colorantes solubles aniónicos [7].

La oxidación fotocatalítica se considera una de las tecnologías emergentes utilizadas para eliminar los contaminantes orgánicos en aguas residuales. Estas tecnologías tienen una alta eficiencia en su mineralización, ya que idealmente producen CO_2 , H_2O y iones minerales inorgánicos como productos finales. La degradación fotocatalítica, en particular, ha atraído una gran atención por su simplicidad, eficiencia, costo legal y baja contaminación secundaria. La fotocatalisis en general ha atraído la atención debido a sus aplicaciones generalizadas en la purificación del agua y la generación de hidrógeno molecular (H_2). En los últimos años, la fotocatalisis de

semiconductores fue intensamente estudiada ya que se considera un método "verde" para el tratamiento de aguas residuales ^[9].

1.2. Fotocatálisis y fotocatalizadores.

De manera general, la fotocatálisis es una ciencia que estudia el desempeño de un catalizador, el cual se utiliza para acelerar las reacciones químicas, y que requiere la luz para su funcionamiento ^[10]. Por su parte el fotocatalizador se define como un material que es capaz de absorber luz, produciendo pares de electrones/huecos (e^-/h^+), que permiten las transformaciones químicas de las especies participantes en la reacción y además tienen la característica de regenerar su composición química después de cada ciclo de reacción ^[10].

Las reacciones fotocatalíticas se dividen en homogéneas y heterogéneas ^[10]. En la fotocatálisis heterogénea los huecos reaccionan con moléculas de agua absorbida, generando radicales OH ^[11].

Las modificaciones en la superficie son importantes para la activación del semiconductor y llevar a cabo la degradación de los contaminantes del agua, además, para facilitar la separación de cargas y mejorar la estabilidad del material bajo fotoexcitación ^[12].

Las características significativas del sistema fotocatalítico son el ancho banda (*band gap*) deseado, la morfología adecuada, la alta área superficial, la estabilidad y su reutilización ^[10].

El control de las propiedades semiconductoras de los fotocatalizadores y los fotoelectrodos es la principal preocupación en el desarrollo de materiales para la descomposición del agua (*water splitting*) por luz solar ^[12]. Como podemos observar en la figura 2, la luz visible representa alrededor del 47% de la energía solar entrante ^[13] y la radiación UV representa solo el 2% de todo el espectro de luz solar ^[9].

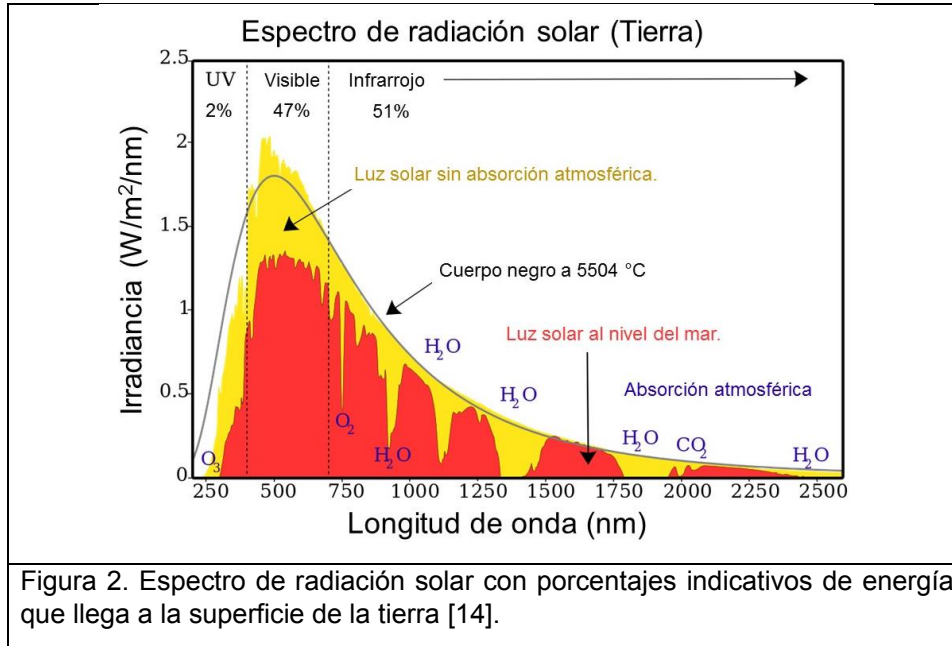


Figura 2. Espectro de radiación solar con porcentajes indicativos de energía que llega a la superficie de la tierra [14].

Los fotocatalizadores deben presentar varias propiedades, tales como:

- El fotocatalizador debe tener un *band gap* menor que las energías de los fotones incidentes para asegurar la excitación de los portadores de carga fotogenerados [13].
- El fotocatalizador debe tener una buena capacidad para promover la separación y transferencia de portadores de carga fotogenerados y, por tanto, restringir su recombinación [13].
- El fotocatalizador debe proporcionar suficientes sitios reactivos para acelerar la reacción óxido-reducción (redox) [13].

La disminución de los tamaños de los cristales acorta la distancia de migración de portadores de carga fotogenerados a los sitios reactivos para reacciones redox sobre las superficies y reducen así la recombinación de portadores de carga fotogenerados. El aumento del área específica superficial enriquece los sitios reactivos, y también mejora la adsorción de los reactivos, mientras que el aumento en el volumen de poro facilita la acumulación de los reactivos, acelerando con ello las reacciones redox [13].

En resumen, para mejorar la reacción fotocatalítica, el fotocatalizador debería mejorar la generación, transferencia y reacción de los portadores de carga fotogenerados durante todo el proceso fotocatalítico [13].

Además, la banda prohibida del semiconductor debe estar situada entre los potenciales de reducción (+0 eV) y oxidación del agua (+1.23 eV), para la degradación fotocatalítica del agua utilizando un fotocatalizador cuando el reactivo en disolución está en pH 0 [12].

1.2.1. Fotocatálisis heterogénea.

El concepto de la degradación fotocatalítica heterogénea consiste en la absorción de energía radiante, visible o UV a un semiconductor sólido estable llamado fotocatalizador para estimular una reacción en la interfaz entre el sólido y la disolución, sin que el fotocatalizador sufra cambios químicos^[13].

La fotocatalisis es un proceso verde y un proceso renovable, el cual consiste en la conversión de energía solar en energía química, sobre la superficie de un semiconductor que actúa como catalizador, cuando un fotón de energía superior al *band gap* incide sobre él, produce el salto de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción generando un hueco en la banda de valencia, este proceso se llama foto excitación produciendo un par electrón-hueco, si la recombinación de estos pares es suficientemente lenta, pueden inducir reacciones oxidación-reducción, el electrón es atrapado por el oxígeno, generando el radical super óxido, el hueco es atrapado por los grupos OH⁻ generando el radical hidroxilo los cuales son altamente reactivos y permiten la oxidación de la materia orgánica a compuestos como CO₂ y H₂O (figura 3)^[15].

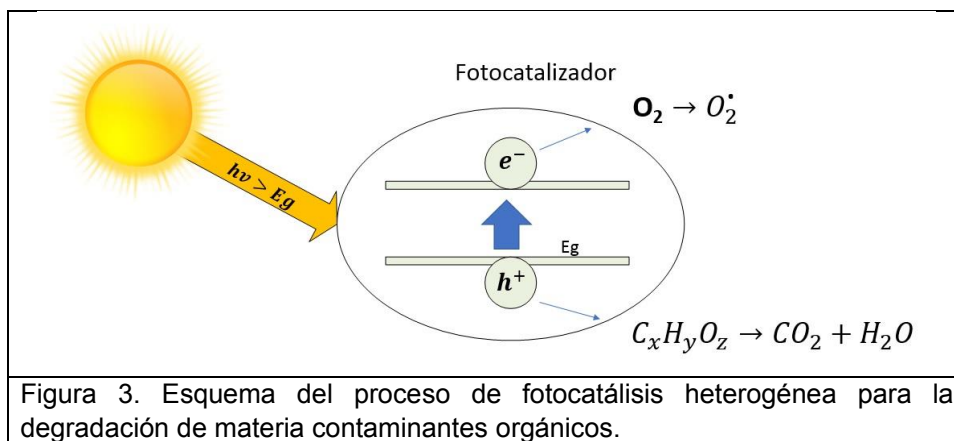


Figura 3. Esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea para la degradación de materia contaminantes orgánicos.

Los óxidos metálicos representan una amplia clase de materiales semiconductores adecuados para los propósitos de fotocatalisis. En la Tabla 1 se enumeran algunos fotocatalizadores, que han sido utilizados para las reacciones fotocatalíticas, junto con la energía de banda prohibida necesaria para activar el catalizador. La última columna de la tabla 1 indica la longitud de onda de la radiación necesaria para activar los catalizadores. Según la ecuación de Planck, la radiación capaz de producir esta diferencia debe ser de una longitud de onda (λ) igual o menor que la calculada por la ecuación 1^[15].

$$\lambda = \frac{hc}{E_G} \quad (1)$$

Donde E_G es la banda de energía prohibida del semiconductor, h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz.

Tabla 1. Propiedades fotocatalíticas de semiconductores seleccionados.

Material	Banda prohibida (eV)	Longitud de onda correspondiente a la banda prohibida (nm)	Referencia
<i>BaTiO₃</i>	3.3	375	11
<i>SrTiO₃</i>	3.4	365	11
<i>TiO₂</i>	3.0	390	11
<i>WO₃</i>	2.8	443	11
<i>CdS</i>	2.5	497	11
<i>Fe₂O₃</i>	2.2	565	11
<i>CdSe</i>	1.7	730	11

En resumen, una partícula de un semiconductor es un fotocatalizador ideal para una reacción si:

- El catalizador permanece inalterado durante el proceso.
- La formación de pares electrón/hueco es necesario (generado por la absorción de fotones con energía mayor que la necesaria para mover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción)
- La energía fotónica no se almacena en los productos finales, siendo una reacción exotérmica y sólo retardada cinéticamente ^[15].

1.3 Procesos fotocatalíticos de interés en el contexto medioambiental y energético.

La energía solar es una energía renovable que puede combatir la crisis energética y el calentamiento global ^[5]. De hecho, se estima que la demanda mundial humana de consumo energético ($1.6 \times 10^{12} TW$ en el 2010) es superada por aproximadamente cuatro veces la energía solar que es irradiada en la superficie de la Tierra ($1.3 \times 10^5 TW$) ^[12].

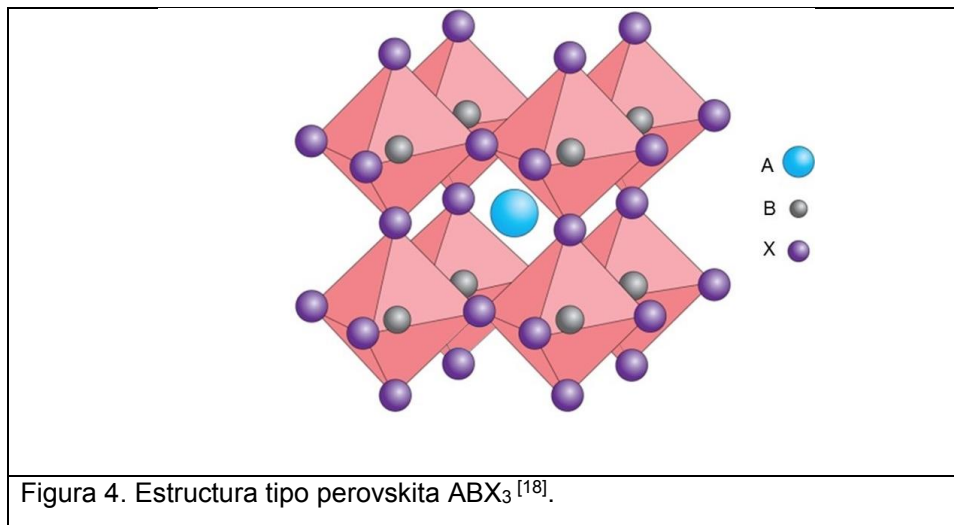
La descomposición del agua por medio de la energía solar está siendo estudiada intensamente en todo el mundo como una opción prometedora para la obtención de hidrógeno como vector energético ^[5]. Esto tiene su origen con el descubrimiento de Honda Fujishima, quien demostró la oxidación del agua por procesos electroquímicos foto-asistidos a principio de los años 1970s ^[12].

El hidrógeno es un portador eficiente de energía y un combustible limpio, el cual es activamente perseguido como un combustible del futuro. La producción de hidrógeno es ampliamente estudiado utilizando catalizadores por medio fotoelectroquímica y fotocatálisis para la descomposición del agua como fuente de energía a través de la radiación solar ^[16].

1.4 Óxidos cerámicos como fotocatalizadores

Los óxidos de perovskita y sus derivados (óxidos de perovskita en capas) comprenden una gran familia de fotocatalizadores prometedores semiconductores debido a su sencillez estructural, flexibilidad del cristal para acomodar y sustituir los cationes ^[17], además de una buena estabilidad y rendimiento fotocatalítico. La perovskita ideal tiene una estructura cúbica con una fórmula general de ABO_3 ^[5].

La fórmula general de los óxidos de tipo perovskita puede describirse como ABO_3 , donde el catión A tiene un número de coordinación de 12 y el catión B tiene un número de coordinación de 6 con los aniones de oxígeno ^[5] (figura 4).



El proceso redox para un óxido metálico activado con luz UV, luz visible o una combinación de ambos consiste en que los electrones fotoexcitados se promueven desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, formando un par electrón/hueco (e^-/h^+). El par fotogenerado (e^-/h^+) es capaz de reducir y/o oxidar un compuesto adsorbido sobre la superficie del fotocatalizador ^[10].

Los portadores fotogenerados pueden conducir reacciones redox, si las inyecciones de carga en los reactivos son termodinámicamente favorables.

La actividad fotocatalítica del óxido metálico proviene de dos fuentes:

- La generación de radicales $\cdot OH$ por oxidación de aniones OH^- .
- La generación de radicales O_2^- por reducción de O_2 ^[10].

Tanto los radicales como los aniones pueden reaccionar con contaminantes para degradarlos o transformarlos en subproductos nocivos menores ^[10].

La combinación favorable de su estructura electrónica, las propiedades de absorción de luz características de transporte de carga y los tiempos de vida excitados de óxidos metálicos son parámetros claves para la aplicación de un fotocatalizador ^[10].

1.4.1 Fotocatalizadores basados en materiales tipo Perovskita

Las propiedades fisicoquímicas de los óxidos metálicos son cruciales para el rendimiento fotocatalítico, que son típicamente tamaño, forma, morfología y composición. Esto puede facilitar la formación de polvos o películas finas con las características requeridas que mejoran el rendimiento del catalizador ^[10].

Las características significativas del sistema fotocatalítico son el *band gap*, la morfología adecuada, la alta área superficial, la estabilidad y la reutilización. Los óxidos metálicos tales como óxidos de vanadio, cromo, titanio, zinc, estaño y cerio que tienen estas características, siguen procesos fotocatalíticos primarios similares como absorción de luz, lo que induce un proceso de separación de carga con la formación de huecos positivos que son capaces de oxidar compuestos orgánicos ^[10].

En aplicaciones de descomposición del agua para la síntesis de $m\text{TiO}_3$ (donde $m=\text{Ca, Sr, Ba}$) mostraron los siguientes resultados:

- Las fases cúbicas son favorecidas por altas presiones ^[11].
- El bajo *band gap* (3.1eV para SrTiO_3 y 3.0eV para BaTiO_3) podría tener un impacto positivo en la actividad fotocatalítica de $m\text{TiO}_3$ (preparado por sonoquímica) siendo teóricamente un poco más eficiente en la absorción de luz ^[11].
- La cristalinidad es más importante que la porosidad ^[11].

Los oxinitruros de perovskita de Nb, Ta y Ti son térmicamente estables hasta aproximadamente 400°C, independientemente de la concentración del oxígeno y de las perovskitas dopadas son candidatos para aplicaciones fotocatalíticas, debido a su espectro de absorción en luz visible ^[19].

La incorporación de metales a la estructura de los catalizadores es utilizada para mejorar la actividad fotocatalítica y ayudar en aplicaciones de degradación de contaminantes.

1.4.2. Síntesis de fotocatalizadores tipo Perovskita

Los procedimientos de síntesis empleados pueden controlar el tamaño, la forma y la morfología de los materiales preparados para contribuir al desarrollo de ciertas propiedades de los materiales fotoactivos. Esto puede facilitar la formación de polvos o películas finas con las características requeridas para mejorar el rendimiento del catalizador ^[10].

1.5 Degradación fotocatalítica de contaminantes en agua.

Las aguas residuales generadas por la industria de la producción de los tintes y muchas otras industrias que usan colorantes y pigmentos contienen concentraciones altas tanto en color como en contenido orgánico. Existen alrededor de 10000 colorantes y pigmentos comerciales diferentes que se vierten a mantos acuíferos [7].

El 30% de los colorantes reactivos fabricados se utilizan para teñir el algodón a nivel mundial. En los procesos de teñido alrededor del 10 al 15% de estos colorantes se liberan a los efluentes [7].

La rodamina B es un colorante orgánico que se disuelve fácilmente en agua y se usa ampliamente en la fabricación de productos textiles, de impresión, de papel, farmacéuticos y alimenticios [20]. Este colorante se detectó en las aguas residuales causando irritación de los ojos, la piel, las vías respiratorias y el tracto gastrointestinal. Por lo tanto, existe una necesidad urgente de eliminar estos contaminantes peligrosos del agua. Varios métodos tradicionales como la precipitación química, la extracción por solvente, la ósmosis inversa, la adsorción, el intercambio iónico y la filtración se emplean en el tratamiento del agua, pero son técnicas no destructivas ya que no pueden degradar completamente los contaminantes transfiriendo así el contaminante del agua a otro medio (suelo, aire) [9].

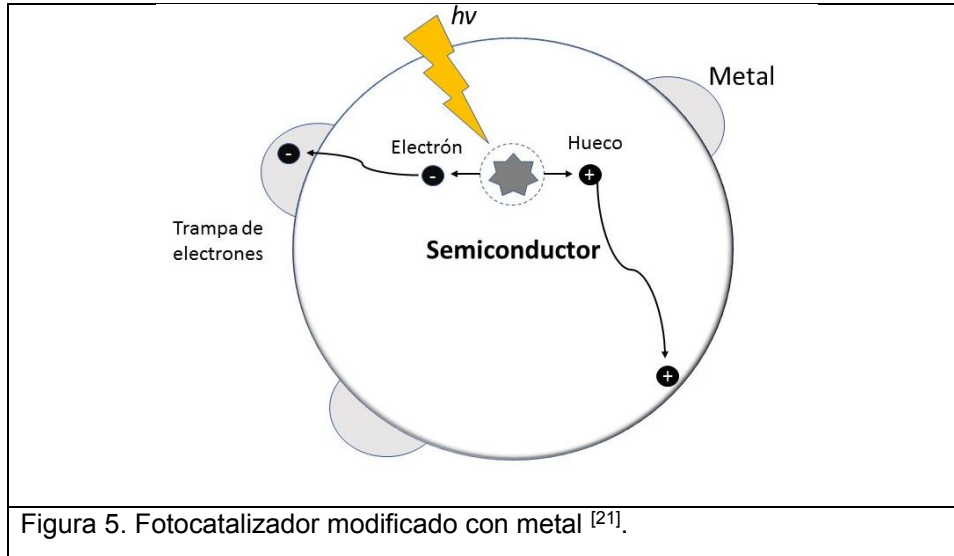
1.6 Modificación de los catalizadores con metales

Los beneficios de modificar un fotocatalizador con metales son [21]:

- 1) Inhibir la recombinación y, por lo tanto, la eficacia del proceso fotocatalítico.
- 2) Aumentar el rango de respuesta de la longitud de onda (disminuir el band gap).
- 3) Cambiar el rendimiento para obtener un producto en particular.

En la fotocatálisis, la adición de metales nobles a un semiconductor puede cambiar el proceso fotocatalítico al cambiar las propiedades de la superficie del semiconductor. La adición de un metal a una superficie semiconductor también puede cambiar los productos de reacción [21].

La figura 5 es una ilustración de las propiedades de captura de electrones en el metal en contacto con una superficie semiconductor. La imagen ilustra esquemáticamente el área pequeña de la superficie semiconductor que cubre el metal. Por lo tanto, un área de superficie alta del semiconductor aún queda expuesta para la fotoexcitación [21]. Después de la excitación, el electrón migra al metal donde queda atrapado y se suprime la recombinación del electrón-hueco. Luego, el hueco se difunde libremente a la superficie del semiconductor donde puede ocurrir la oxidación de las especies orgánicas [21].



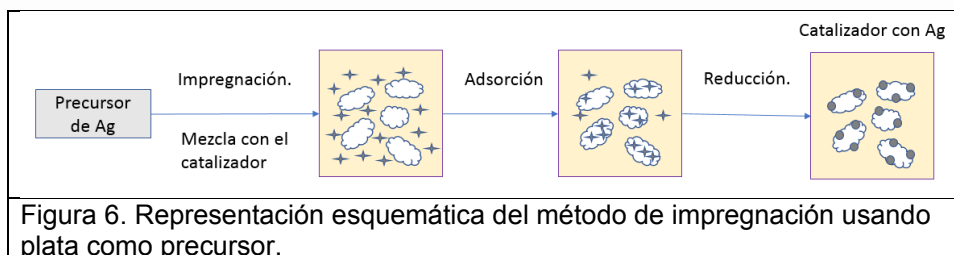
1.7 Impregnación de los catalizadores con metales.

Los metales agregados a los catalizadores han demostrado un incremento en la actividad catalítica para la degradación de compuestos orgánicos [22].

La impregnación de los catalizadores involucra un fenómeno de penetración y adsorción de un precursor metálico disuelto sobre un soporte antes de su reducción a nanopartículas metálicas. El procedimiento de impregnación se muestra esquemáticamente en la figura 5 [22].

Durante la etapa de impregnación, el precursor se mezcla con el soporte del catalizador metálico, y penetra en sus poros. El método de impregnación es un enfoque químico simple, sencillo y utilizado con mayor frecuencia para la preparación de catalizadores basados en metales como Ag [22].

La figura 6 representa de manera esquemática el procedimiento de impregnación. El primer paso es mezclar el precursor de plata con el catalizador. El precursor se absorbe en la superficie del material, esto se realiza por medio de un procedimiento mecánico. En la etapa de reducción el precursor de plata se degrada debido a la eliminación del componente orgánico por la temperatura de calentamiento y finalmente se obtiene el catalizador impregnado de plata.



La etapa de reducción puede ser química o electroquímica y puede realizarse en fase líquida o en fase gaseosa. El flujo de H₂ debe ser a temperatura mayor a 300°C para la reducción de fase gaseosa. El soporte del catalizador metálico limita el crecimiento del tamaño de la partícula del catalizador durante la etapa de reducción [22].

El soporte del catalizador metálico también juega un papel muy importante en la determinación del tamaño y los grados de dispersión del catalizador y contribuye mucho a la actividad catalítica. En el método de impregnación se puede obtener un catalizador altamente disperso mediante un control cuidadoso de las condiciones de preparación apropiadas [22].

Los materiales del soporte son claves para distribuir y estabilizar las partículas de catalizador metálico en el sistema catalítico. El material de soporte ideal debe presentar características tales como ser inerte en condiciones químicas y electroquímicas severas, alta área superficial y conductividad eléctrica, porosidad para permitir la difusión eficiente de reactivos y productos [22].

2. Estado del arte

2.1 Materiales tipo perovskita en fotocatalisis.

En este capítulo se presenta el estudio de diversas perovskitas y su evaluación en la degradación de colorantes. Los últimos reportes permiten conocer los métodos de síntesis, las técnicas de caracterización y las técnicas de evaluación más actualizados. Estos procesos son importantes para mejorar las características de los fotocatalizadores sintetizados y las condiciones óptimas de síntesis.

El BaTiO₃ se sintetizó por el método hidrotermal utilizando TiO₂*H₂O y Ba(OH)₂*8H₂O a 150°C y 180°C. El BaTiO₃ sintetizado a 150°C con estequiometría 1:1.01 (Ti:Ba) con tamaño de 150 nm es afectado por siete ciclos de lavados, obteniendo tamaños de partículas entre 450 y 500 nm. En el caso en estequiometría de 1:1.02 (Ti:Ba) el intervalo varío de 275 a 600 nm por nueve ciclos de lavados. Por otro lado, el BaTiO₃ con fase tetragonal sintetizado a una temperatura de 180°C mostró que independientemente del número de ciclos de lavados no se afectó el tamaño de los polvos [23]. También es posible obtener BaTiO₃ por la técnica hidrotermal utilizando Ba(OH)₂, titanato de tetrabutilo y 0.1 Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como precursores a 180°C por 12 h. para obtener estructuras tipo coral [24].

En otros estudios, la estructura obtenida fue de nanocubos de BaTiO₃ al sintetizarlo por microondas, la cual es utilizada para realizar pruebas de degradación de rodamina B (RhB) bajo luz ultravioleta. Los nanocubos de BaTiO₃ presentaron mayor actividad fotocatalítica en la degradación de la rodamina B (RhB) bajo irradiación UV logrando una degradación casi completa en 180 minutos usando una disolución de RhB de 5 mol/L [25].

En la síntesis del catalizador (BaTiO₃) también es importante considerar la fase ideal para aplicaciones en fotocatalisis. En la síntesis por el método polimérico complejo se obtuvieron la fase cúbica y tetragonal. Los estudios encontraron que el tamaño de BaTiO₃ cúbico estaba en el intervalo de 18-20 nm y para el BaTiO₃ tetragonal, se encontró que estaba entre 24 y 28 nm. Las pruebas de degradación fotocatalítica de azul de metileno revelaron que la muestra con fase tetragonal tiene mejor actividad catalítica que la fase cúbica. La degradación fue de 75% en 50min con 70 mg de BaTiO₃ tetragonal [26].

Por otra parte, las nanopartículas de titanato de estroncio (SrTiO₃) fueron sintetizadas por el método hidrotermal usando titanato de tetrabutil (Ti(OC₄H₉)₄), óxido de estroncio (SrO), etanolamina, etanol y ácido nítrico. La temperatura de síntesis de SrTiO₃ fue de 120°C obteniendo un tamaño de cristalita aproximado de 45 nm y con un área superficial de 28.08 m²/g. La degradación del anaranjado de metilo (AM) después de 240 min fue de 92.3% [27].

En otro estudio, nanofibras de Ag-SrTiO₃ se fabricaron con éxito a 700°C en 3h. Las nanofibras de Ag-SrTiO₃ se excitaron en la región de luz visible. Los porcentajes de descomposición de RhB y MB son 93.5 y 94.7%, respectivamente, después de 60 min [28].

Además, en la síntesis por el método hidrotermal de heteroestructuras de SrTiO₃/TiO₂ se utilizó TiO₂ amorfo. La heteroestructura de SrTiO₃/TiO₂ núcleo-coraza se obtuvo mediante una ruta hidrotermal combinada con un tratamiento de calcinación usando TiO₂ esférico amorfo como molde y reactivo. La heteroestructura puede decolorar azul de metileno (MB) por completo dentro de los 70 minutos bajo irradiación UV [29].

En la degradación de phenol-1-¹³C bajo la irradiación de luz en el espectro Visible y UV-Vis se utilizaron microesferas de TiO₂/SrTiO₃ y SrTiO₃ decorados con nanopartículas (NPs) de Rh, Ru o Pt. El fotocatalizador SrTiO₃/Rh_(0.05) mostró una tasa de fotodegradación bajo luz UV-Vis y Vis de 3.6 y 1.2 μmol dm⁻³ min⁻¹, respectivamente, en comparación con el SrTiO₃ sin modificación con las NPs (0.6 y 0.2 μmol dm⁻³ min⁻¹, respectivamente) [30].

La síntesis de los catalizadores fue desarrollada por el método de microemulsión inversa con heterouniones de Ag/AgX/SrTiO₃ (donde X = Cl, Br) como nuevos fotocatalizadores plasmónicos. El rendimiento fotocatalítico de los catalizadores se evaluó mediante la fotodegradación de colorantes como el naranja de metilo y la rodamina B (RhB) bajo la luz visible. La degradación usando Ag/AgBr/SrTiO₃ con 10 ppm de naranja de metilo en 50 mL de agua durante 15 minutos fue de 93%, mientras que con la RhB a una concentración de 10 ppm en 50 mL por 25 minutos, la degradación fue de 96% bajo luz visible [31].

De igual manera, se diseñaron compuestos de Ag/AgCl/SrTiO₃ para la degradación de RHB. El SrTiO₃ fue sintetizado a través de sonoquímica a temperatura ambiente. Los materiales compuestos de Ag/AgCl/SrTiO₃ se fabricaron a través de una fácil fotorreducción-precipitación asistida por ultrasonido a temperatura ambiente. El compuesto Ag/AgCl/SrTiO₃ degradó aproximadamente el 96% de RHB (100 mL, 10 mg L⁻¹) en 30 minutos [32].

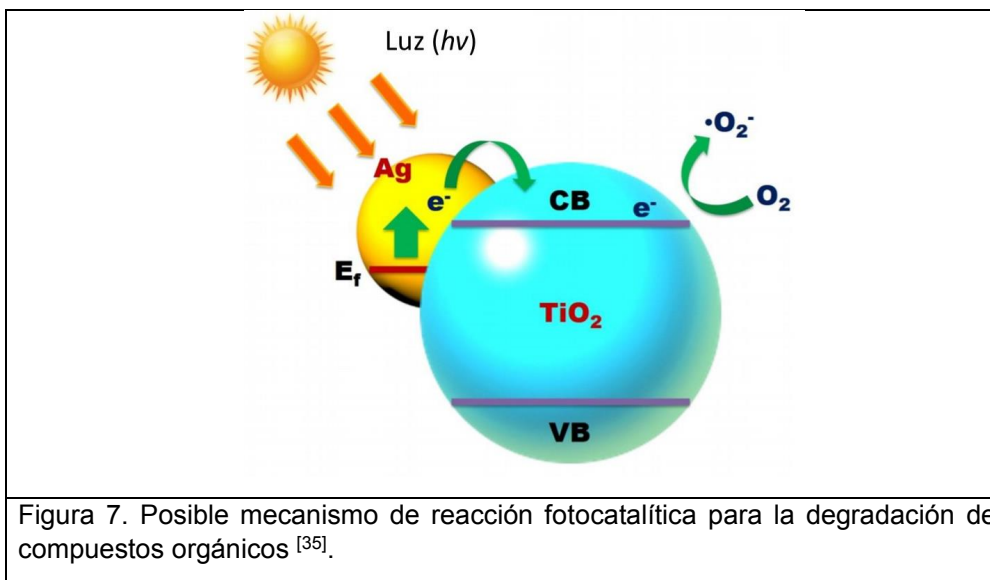
El posible mecanismo fotocatalítico fue de los fotocatalizadores BiVO₄/TiO₂/óxido de grafeno (GO) bajo irradiación de luz visible fue investigado. El GO fue sintetizado con el método Hummer. El compuesto BiVO₄/TiO₂ se preparó por el método solvotermal y se fue añadiendo el GO. La investigación mostró la posibilidad de desarrollar materiales del grupo de carbono/heteroestructurados como fotocatalizadores semiconductores para la degradación de contaminantes orgánicos y proporcionar un diseño racional para el desarrollo de fotocatalizadores de luz visible de alta eficiencia [33].

Las pruebas con un fotocatalizador comercial (TiO₂ Degussa P25) mostraron una degradación del 100% de azul de metileno después de 60 minutos bajo radiación solar en la presencia de ZBLAN (ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF) codopado. El cristal ZBLAN codopado con tierras raras está formado por 51.7 ZrF₄, 20.7 BaF₂, 4.5 LaF₃, 3.4 AlF₃, 19.7 NaF₃ donde LaF₃ fue completamente sustituido con YbF₃, ErF₃ y TmF₃. Los resultados muestran que la fotoactividad del TiO₂ incremento un 32% utilizando ZBLAN [34].

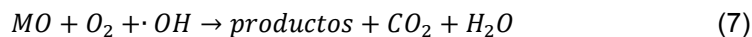
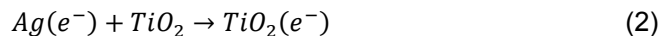
La síntesis de TiO₂/Ag se presenta a través de una ruta in situ donde fue confinado Cl con un polímero, y finalmente agregado de Ag mediante la preparación de una disolución y el secado en temperatura ambiente. El catalizador presento una degradación del 70% naranja de metilo en una hora bajo iluminación de luz visible. Las

nanopartículas de Ag mostraron un incremento en la actividad fotocatalítica en comparación con el TiO_2 [35].

La actividad fotocatalítica se presenta en la figura 7 [35].



Las ecuaciones de la reacción se presentan como se muestra enseguida [35]:



2.2 El titanato de bario y el titanato de estroncio en la degradación de colorantes.

En resumen, las ventajas de utilizar fotocatalizadores tipo perovskita en un proceso de fotocatálisis heterogénea son las altas eficiencias de degradación de RhB en 180 minutos para el $BaTiO_3$ [25], mientras que para el anaranjado de metilo (AM) en 240 min fue de 92.3% usando el $SrTiO_3$ [27]. Los catalizadores pueden ser utilizados bajo luz UV, más aún, al incorporar metales como la plata en la síntesis se pudiera utilizar el catalizador bajo luz visible [28]. El uso de heteroestructurados permiten mejorar la degradación de RhB del 96% en 30min [32], así permitiendo abrir la posibilidad de investigar gran cantidad de combinaciones de estructuras con diferentes fotocatalizadores. La consideración

de utilizar filtros bajo irradiación solar ayuda a evitar que longitudes de ondas inferiores al band gap tengan interacción con el fotocatalizador, ya que esa energía termina convirtiéndose en calor.

Los materiales con estructura tipo perovskita muestran que son ampliamente estudiados por sus propiedades para aplicación en fotocátalisis mostrando tasas de degradación importantes en colorantes como rodamina B, azul de metileno y naranja de metilo.

Los fotocatalizadores propuestos en esta tesis, son tipo perovskita y se sintetizan por una síntesis química y por el método hidrotermal con el objetivo de mejorar las propiedades del semiconductor para aplicaciones en fotocátalisis en la degradación de compuestos orgánicos. Los catalizadores elegidos para sintetizar son el BaTiO_3 , y SrTiO_3 debido a sus propiedades conocidas en reacciones óxido-reducción (REDOX). Las reacciones REDOX pueden ser más eficiente por medio de la técnica de síntesis con la que se obtienen los catalizadores, debido a las propiedades estructurales y microestructurales del material. Los métodos de síntesis elegidos debido a la literatura son el método hidrotermal y la síntesis química con un alcóxido. Estos métodos parecen ser prometedores para este tipo de aplicaciones. Los catalizadores sintetizados como se muestra en diferentes publicaciones [22] [28] [31] [32] indican la importancia de agregar metales a los catalizadores para mejorar sus propiedades fotocatalíticas. Asimismo, en esta tesis se plantea la técnica de impregnación con plata debido a que es una técnica que mejora los sitios activos en la superficie de los catalizadores y se espera que mejore la actividad fotocatalítica en la degradación de compuestos orgánicos.

3. Metodología experimental.

En este capítulo se presenta la síntesis de BaTiO₃ y SrTiO₃ por medio de las técnicas de síntesis química a partir de un alcóxido y el método hidrotermal. También, la síntesis con incorporación de plata utilizando una técnica de impregnación para ambos catalizadores sintetizados por hidrotermal. Así mismo, se explican las técnicas de caracterización de materiales como difracción de rayos X (DRX) Microscopía electrónica de barrido (MEB), Adsorción volumétrica de nitrógeno, Análisis termogravimétrico (ATG), Análisis térmico diferencial (ATD) realizadas a los catalizadores, y los métodos de evaluación fotocatalítica (UV-Vis) realizadas para analizar las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados.

En la técnica de síntesis química con alcóxido inicialmente la temperatura de preparación de la disolución final se determinó considerando las diferentes temperaturas de ebullición de los solventes en la disolución. Debido a que el isopropóxido tiende a formar un gel a temperatura menores de 50°C, la temperatura elegida de trabajo fue de 80°C ya que la temperatura de ebullición del alcohol etílico es de 78.2°C. La temperatura de calcinación se eligió haciendo un barrido desde 600 hasta 900°C con incremento de 100°C. La obtención de las fases se evidenció mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), la cual mostró la temperatura para obtener la fase de ambos fotocatalizadores (BaTiO₃ y SrTiO₃) y al comparar con la caracterización por análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD) se muestra que es correcta la elección debido a la etapa de cristalización.

3.1 Síntesis química con alcóxido de los fotocatalizadores

La siguiente tabla 2 muestra los precursores utilizados para la síntesis de los catalizadores (BaTiO₃ y SrTiO₃) por síntesis química usando un alcóxido, indicando la marca, la pureza del material (en porcentaje) y su peso molecular.

Tabla 2. Los precursores usados para la síntesis de BaTiO₃ y SrTiO₃ para la técnica de síntesis química con alcóxido.

Precursor	Marca	Pureza (%)	Peso molecular
<i>Ba(OH)₂</i>	ALDRICH	95	261.35
<i>C₁₂H₂₈O₄Ti</i>	ALDRICH	97	284.22
<i>Sr(NO₃)₂</i>	ALDRICH	95	261.35
Mono etilenglicol C ₂ H ₆ O ₂ .	MEYER	99	62.07
Alcohol Etilico absoluto (CH ₃ CH ₂ OH)	MEYER	99	46.07
Ácido acético (CH ₃ COOH).	MEYER	99.7	60.05

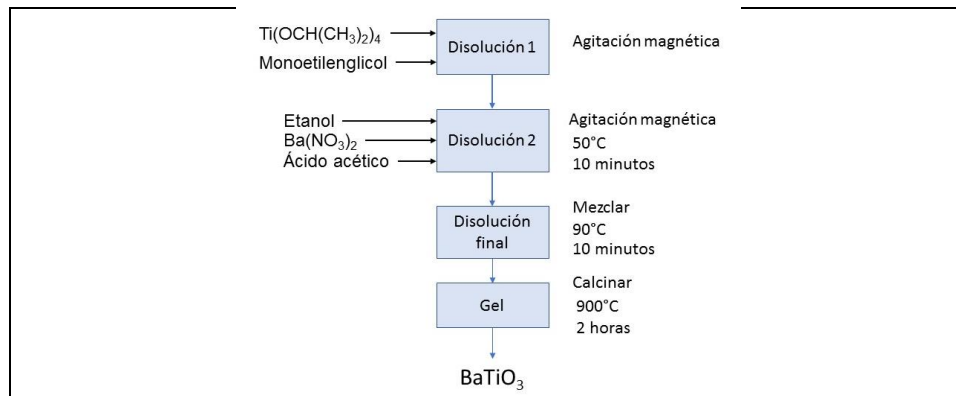
3.1.1 Síntesis química con alcóxido de titanato de bario BaTiO₃.

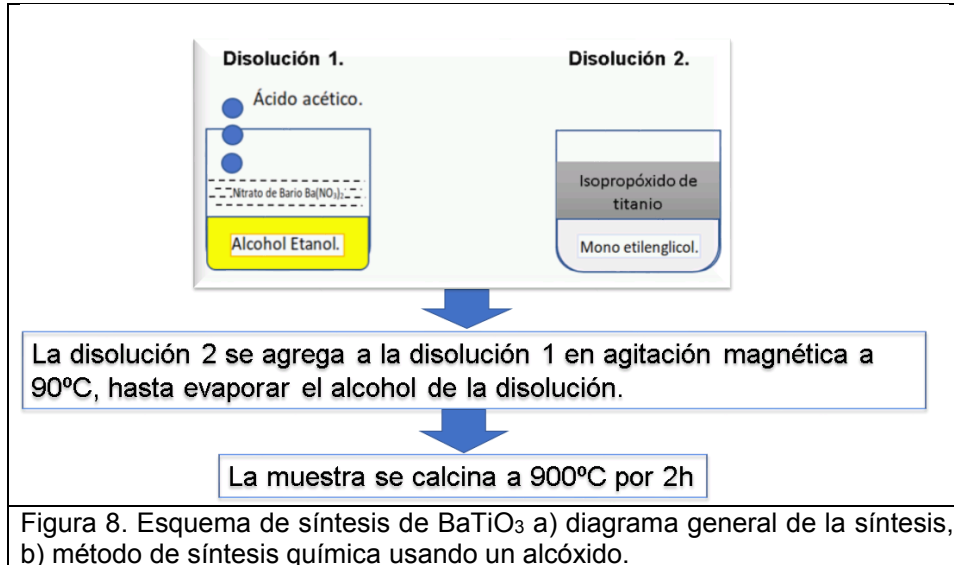
La síntesis química con alcóxido se lleva a cabo preparando dos disoluciones por separado. La disolución 1 está formada de etanol, nitrato de bario (Ba(NO₃)₂) y ácido acético. La disolución 2 está formada de monoetilenglicol e isopropóxido de titanio (Ti(OCH(CH₃)₂)₄). Las disoluciones se mezclan para formar una sola y ésta es calentada a 80°C. El gel obtenido se calcina y se obtienen los polvos deseados de BaTiO₃.

La síntesis de BaTiO₃ por el método síntesis química con alcóxido es el siguiente:

1. Colocar en un primer vaso de precipitado 9 mL de etilenglicol.
2. Mantener en agitación magnética.
3. Agregar 0.6448 mL de isopropóxido de titanio Ti(OCH(CH₃)₂)₄.
4. Mantener en agitación magnética 10 minutos.
5. Colocar en un segundo vaso de precipitado 48 mL de alcohol etílico anhidrido (etanol).
6. Mantener en agitación magnética.
7. Agregar 0.5802 g de nitrato de bario Ba(NO₃)₂.
8. Agregar 3 mL de ácido acético.
9. Poner la disolución 1 en la disolución 2.
10. Agregar la disolución en el nebulizador.

La figura 8 muestra de manera simplificada el método utilizado para la síntesis química de BaTiO₃ utilizando un alcóxido. En la figura 8a se observa el diagrama experimental de la síntesis. En la figura 8b se muestra el procedimiento muestra la preparación de dos disoluciones. Donde, la disolución 1 se realiza bajo agitación magnética colocando 48 mL de alcohol etílico, luego se agrega el 0.5802 g nitrato de bario, y finalmente se agrega 3 mL de ácido acético. En la disolución 2 se coloca 9 mL monoetilenglicol bajo agitación magnética y luego se agrega 0.6448 mL de isopropóxido de titanio. La disolución 1 se calienta a 90°C y se le agrega la disolución 2 lentamente. La agitación y la temperatura se mantienen hasta que el alcohol se evapora. El gel obtenido se pasa a calcinación de 900°C por 2 h. La temperatura de calcinación fue determinada por un barrido de temperaturas de 600, 700, 800 y, 900°C, y por las técnicas análisis térmico diferencial (ATD) y el análisis termogravimétrico (ATG).





3.1.2 Síntesis de titanato de estroncio $SrTiO_3$.

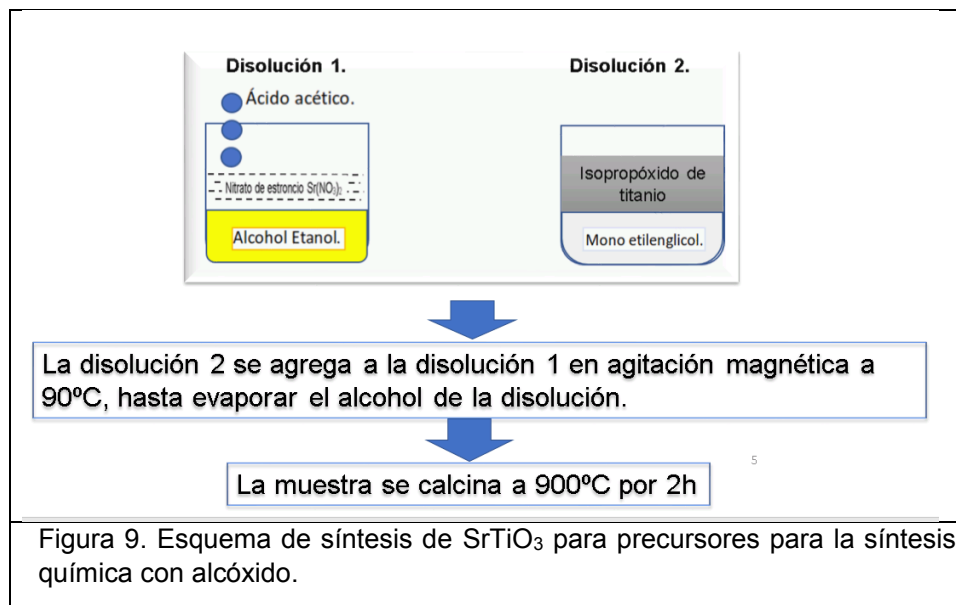
La síntesis química con alcóxido se lleva a cabo preparando 2 disoluciones separadas, para luego formar una sola. El gel obtenido se calcina y se obtienen los polvos deseados de $SrTiO_3$.

La síntesis para películas de $SrTiO_3$ por el método de rocío químico es el siguiente:

1. Colocar en un primer vaso de precipitado 9 mL de monoetilenglicol.
2. Mantener en agitación magnética.
3. Agregar 0.778 mL de isopropóxido de titanio $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$.
4. Mantener en agitación magnética 10 minutos.
5. Colocar en un segundo vaso de precipitado 48 mL de alcohol anhidrido (etanol).
6. Mantener en agitación magnética.
7. Agregar 0.657 g de nitrato de estroncio $Sr(NO_3)_2$.
8. Agregar 3 mL de ácido acético.
9. Poner la disolución 1 en la disolución 2.
10. Agregar la disolución en el nebulizador.

La síntesis química con alcóxido $SrTiO_3$ se muestra en la figura 9, la cual es similar a la síntesis del $BaTiO_3$. El procedimiento muestra cómo se preparan dos disoluciones. En la disolución 1 con agitación magnética se coloca 48 mL de alcohol etílico, luego se agrega 0.657 g nitrato de estroncio y finalmente se agrega 3 mL de ácido acético. En la disolución 2 se vierte 9 mL de monoetilenglicol en agitación magnética y luego se agrega 0.778 mL de isopropóxido de titanio. La disolución 1 se calienta a $90^\circ C$ y se le agrega la disolución 2 lentamente. La agitación y la temperatura se mantienen hasta que el alcohol se evapora. El gel obtenido se pasa a calcinación de $900^\circ C$ por 2 h. La temperatura de calcinación fue determinada por un barrido de temperaturas

de 600, 700, 800 y, 900°C, y por las técnicas análisis térmico diferencial (ATD) y el análisis termogravimétrico (ATG).



3.2 Síntesis hidrotermal de los catalizadores.

El término hidrotermal desde el punto de vista geológico fue utilizado por primera vez por el geólogo británico, Sir Roderick Murchison (1792 1871), para describir la acción del agua (a una temperatura y presión elevadas) para provocar cambios en la corteza terrestre que conducen a la formación de varias rocas y minerales [36].

En síntesis, el término hidrotermal se refiere a cualquier reacción heterogénea en presencia de disolventes o mineralizantes acuosos bajo condiciones de alta temperatura a alta presión (HPHT) para disolver y recristalizar (recuperar) materiales que son relativamente insolubles en condiciones normales, por encima de 100 ° C y 1 bar en un sistema cerrado [36].

En la síntesis hidrotermal la composición y la concentración de la disolución, la temperatura y la presión, las condiciones hidrodinámicas y el contacto superficial de las fases son algunos de los parámetros físicos y químicos básicos que determinan el régimen y la velocidad para la posibilidad de la formación de nuevas fases [36].

El crecimiento del cristal o el procesamiento de materiales bajo condiciones hidrotermales requiere un recipiente conocido como autoclave capaz de contener solventes altamente corrosivos a alta temperatura y alta presión [36].

El autoclave hidrotermal ideal debe tener las siguientes características:

- Ser inerte a los ácidos, bases y agentes oxidantes.
- Fácil de montar y desmontar.
- Una longitud suficiente para obtener un gradiente de temperatura deseado.
- A prueba de fugas con capacidades ilimitadas a la temperatura y presión requeridas.

El autoclave de ser suficientemente resistente como para soportar experimentos de alta presión y alta temperatura de larga duración, por lo que no es necesario ningún mecanizado o tratamiento después de cada ejecución experimental ^[36].

El diseño experimental usado en esta tesis se basa en la utilización de precursores en un autoclave convencional de acero inoxidable con forro interno de teflón, el calentamiento de los precursores a determinada temperatura para obtener polvos cristalinos (figura 10). Después de varios experimentos realizados se encontró que la temperatura óptima de síntesis fue a 180°C durante 12h.

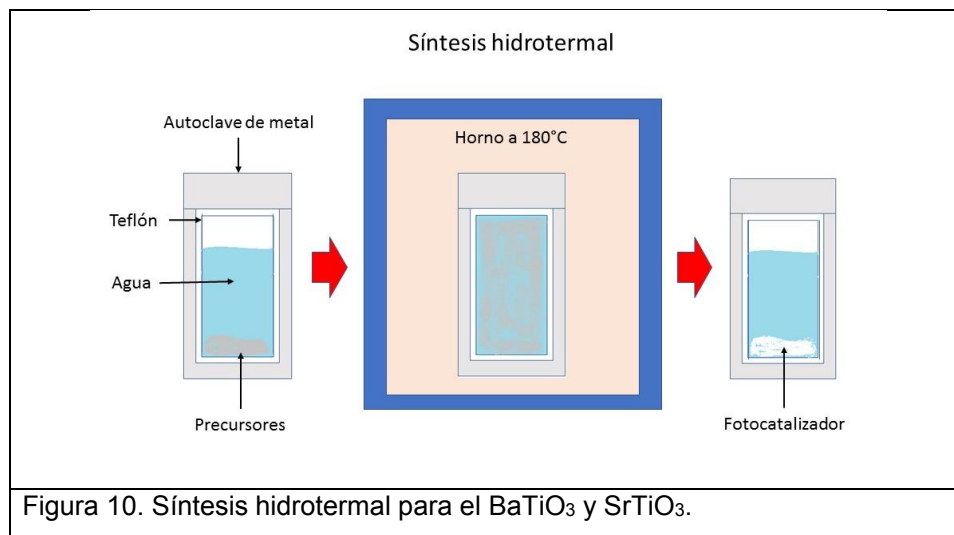


Figura 10. Síntesis hidrotermal para el BaTiO₃ y SrTiO₃.

En la técnica hidrotermal el tamaño de la partícula y morfología depende de los precursores, solventes, el tiempo y la temperatura de calentamiento. La temperatura y el tiempo de calentamiento fue definida con base en diferentes artículos ^[18-19], los solventes y los precursores con la experimentación. En una primera etapa, en las síntesis de BaTiO₃ se probó el uso de nitrato de bario (Ba(NO₃)₂), hidróxido de bario (Ba(OH)₂), dióxido de titanio (TiO₂), isopropóxido de titanio (Ti(OCH(CH₃)₂)₄), agua destilada, alcohol etanol y combinaciones de agua-etanol 80:20. La síntesis de la fase tetragonal de BaTiO₃ se obtuvo con los

precursores $Ba(OH)_2$ y $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ en agua destilada. En las síntesis de $SrTiO_3$ se probó el uso nitrato de estroncio ($Sr(NO_3)_2$), dióxido de titanio (TiO_2), isopropóxido de titanio ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$), hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de amonio (NH_4OH), agua destilada, alcohol etanol y combinaciones de agua-etanol 80:20. La síntesis de $SrTiO_3$ presento mayor dificultad debido a que al utilizar $Sr(NO_3)_2$ no se formaba la fase era necesario agregar un precursor con "OH" en el cual se consideró (NH_4OH), alcohol etanol y KOH. La síntesis de la fase cubica de $SrTiO_3$ se obtuvo con los precursores de $Sr(NO_3)_2$, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ y KOH en agua destilada.

La siguiente tabla 3 muestra los precursores utilizados para la síntesis de los catalizadores ($BaTiO_3$ y $SrTiO_3$) por la técnica de hidrotermal, indicando la marca, la pureza del material en porcentaje y su peso molecular.

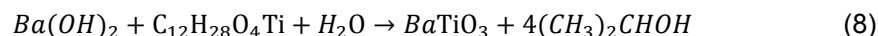
Tabla 3. Precursores para la síntesis de los fotocatalizadores ($BaTiO_3$ y $SrTiO_3$) por el método de hidrotermal.

Precursor	Marca	Pureza (%)	Peso molecular
$Ba(OH)_2$	ALDRICH	95	171.34
$C_{12}H_{28}O_4Ti$	ALDRICH	97	284.22
$Sr(NO_3)_2$	MEYER	99	261.337
KOH	MEYER	85	56.11

3.2.1 Síntesis hidrotermal del titanato de bario ($BaTiO_3$)

En este trabajo se sintetizó $BaTiO_3$ por la técnica hidrotermal en una autoclave de 130 mL a partir de hidróxido de bario ($Ba(OH)_2$) e isopropóxido de titanio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$).

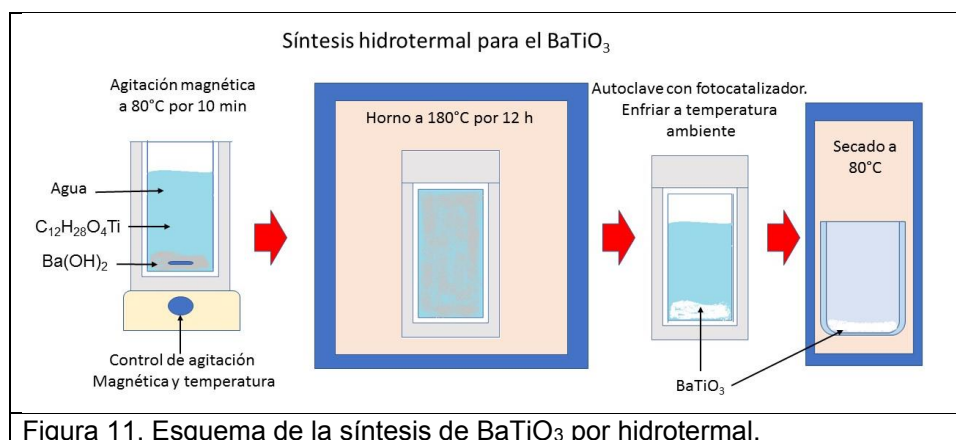
La reacción química que se lleva a cabo dentro del autoclave se presenta a continuación:



La síntesis de $BaTiO_3$ fue realizada con el siguiente procedimiento:

1. Colocar 56mL de agua desionizada en un vaso de precipitado bajo agitación magnética.
2. Agregar 2.1g de hidróxido de bario ($Ba(OH)_2$).
3. Agregar 3.5mL de isopropóxido de titanio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) y mantener la agitación magnética por 10min.
4. Transferir al autoclave de teflón-metal.
5. Calentar en una mufla a $180^\circ C$ por 12h.
6. Realizar un lavado con etanol y agua destilada varias veces.
7. Secar a $80^\circ C$.

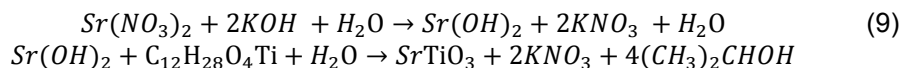
La figura 11 muestra el proceso simplificado del método de síntesis hidrotermal para obtener los polvos finales de BaTiO₃, el cual consiste en realizar una disolución de agua, isopropóxido de titanio e hidróxido de bario. La disolución se pone en agitación magnética por 10 minutos para permitir la homogeneidad a 80°C y evitar que el isopropóxido de titanio se hidrolice y forme dióxido de titanio (TiO₂). La disolución caliente se pasa al autoclave, se sella y se coloca en el horno. El autoclave es colocado adentro del horno y se calienta a 180°C durante 12 h. El autoclave se deja enfriar a temperatura ambiente, y la disolución resultante se vierte a un vaso de precipitado. Posteriormente se decanta el polvo y se lava 5 veces con agua desionizada para quitar los restos de la disolución. La muestra se seca a una temperatura de 80°C, permitiendo obtener los polvos de BaTiO₃.



3.2.2 Síntesis hidrotermal del titanato de estroncio (SrTiO₃)

La síntesis de SrTiO₃ por la técnica hidrotermal se realizó a partir del nitrato de estroncio (Sr(NO₃)₂), el hidróxido de potasio (KOH) e isopropóxido de titanio (C₁₂H₂₈O₄Ti). El KOH permite producir el hidróxido de estroncio como intermediario y llevar el pH de la disolución a un valor de 14.

Las siguientes reacciones muestran el proceso de síntesis:



El autoclave utilizado fue de 50mL, por lo que se utilizó 29 mL de agua destilada.

1. En un vaso de precipitado se colocó 25mL de agua.
2. El nitrato de estroncio (2.913g) se agrega al agua bajo agitación magnética por 10 min y 50°C.
3. El isopropóxido de titanio (4.26g) se agrega al agua en agitación magnética.

4. El hidróxido de potasio (3.196g) se agregó a la disolución obteniendo un pH = 14.
5. La temperatura se aumentó a 80°C durante 10min.
6. La disolución se colocó en el autoclave de teflón acero inoxidable de 25mL.
7. Calentar en una mufla a 180°C por 12h.
8. Lavar con etanol y agua destilada varias veces.
9. Secar a 80°C.

El procedimiento de síntesis de SrTiO₃ por el método hidrotermal es muy similar al del BaTiO₃. El esquema en la figura 12 muestra el proceso para obtener los polvos finales de SrTiO₃, el cual consiste en realizar una disolución en agua con isopropóxido de titanio, hidróxido de potasio y nitrato de estroncio. Inicialmente, se coloca la disolución de los precursores bajo agitación magnética por 10 minutos para crear una disolución homogénea a una temperatura de 80°C y para evitar que el isopropóxido de titanio se hidrolice y forme dióxido de titanio (TiO₂). La disolución caliente se pasa al autoclave, se sella y se coloca en el horno. El horno es calentado a 180°C durante 12 h con el autoclave. El autoclave se deja enfriar a temperatura ambiente, y la disolución se separa en un vaso de precipitado, donde es decantado y lavado 5 veces con agua destilada para quitar los restos de la disolución. La muestra se seca a una temperatura de 80°C, permitiendo obtener los polvos de SrTiO₃ como se muestra en la figura 12.

El autoclave no debe ser llenado a una cantidad superior del 70%.

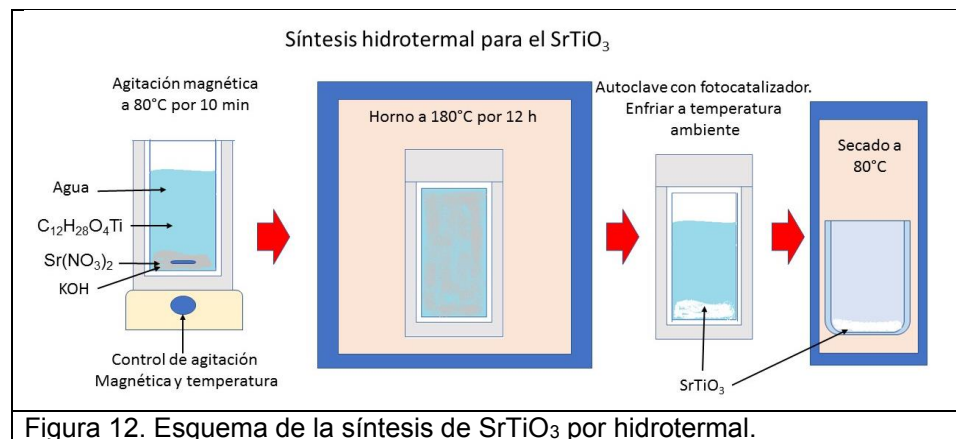
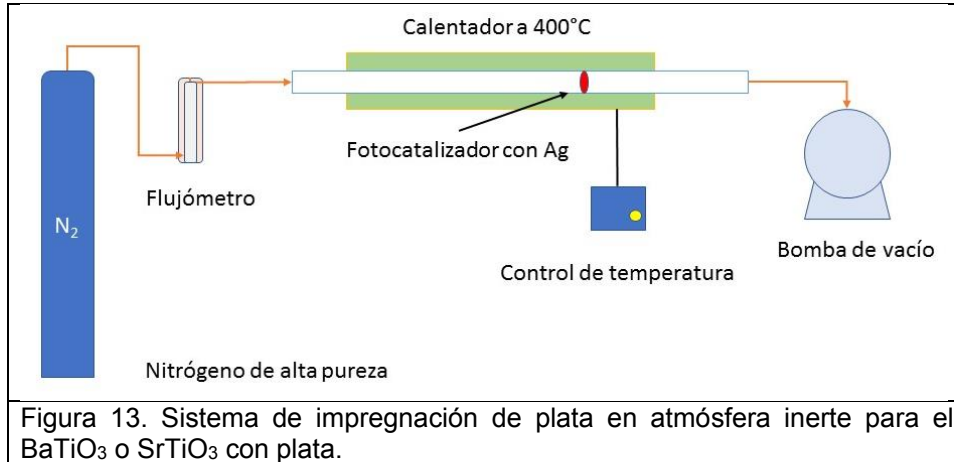


Figura 12. Esquema de la síntesis de SrTiO₃ por hidrotermal.

3.3 Impregnación de catalizadores.

La impregnación de los catalizadores de BaTiO₃ y SrTiO₃ se llevó a cabo en atmósfera inerte con N₂ de alta pureza obtenido del tanque a una presión de 20 psi. El flujo de N₂ que entra al tubo de cristal se controló con el flujómetro a 150 mL/min, el horno fue calentado a 400°C, y la bomba de vacío se calibró a 0.02 bar. El catalizador se pulverizó con acetilacetato de plata ((CH₃COCH)Ag) durante 5 min. Las muestras con plata se colocaron en el tubo de vidrio como se muestra en la figura 13.



3.4. Caracterización estructural y microestructural

3.4.1. Difracción de rayos X (DRX).

El método de difracción de rayos X es el método más efectivo para determinar la estructura de los materiales. Los métodos de difracción pueden identificar compuestos químicos a partir de su estructura química, y no de su composición química de sus elementos [37].

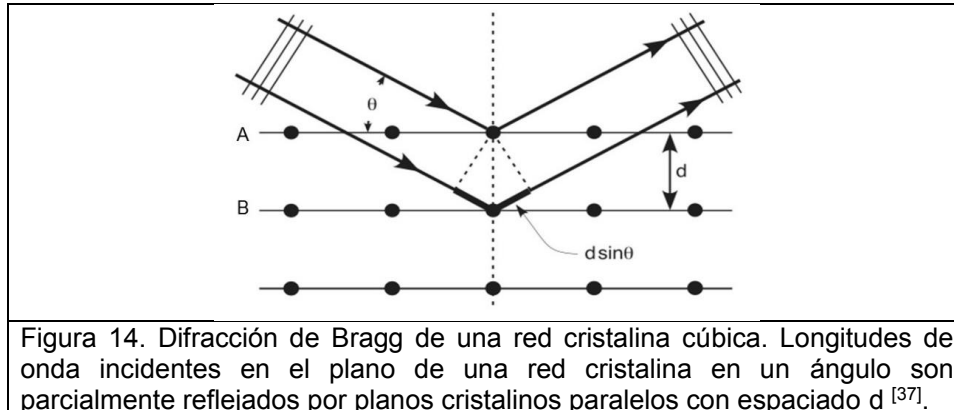
Los rayos X son ondas electromagnéticas de longitud corta en el orden de 0.1 nm. El fenómeno de difracción de rayos X está basado en el fenómeno de interferencia de ondas. Dos ondas de luz con la misma longitud de onda y viajando en la misma dirección se pueden reforzar positivamente o cancelar una a la otra, dependiendo de su diferencia de fase. Cuando las ondas tienen una diferencia de $n\lambda$ (n es un entero), llamado “en fase”, ocurre una interferencia positiva. Cuando las ondas tienen una diferencia de fase de $n\lambda/2$, llamado “completamente fuera de fase”, ocurre una interferencia destructiva [37].

Los rayos X de rayos incidentes en un sólido cristalino estarán difractados si los planos cristalográficos como se muestra en la figura 14. Las dos ondas incidentes en fase, rayo 1 y rayo 2, son desviados por los 2 planos cristalográficos (A y B) [37].

La ecuación 3 es la ley básica de la difracción llamada ley de Bragg que puede ser obtenida de la diferencia de los planos cristalográficos de 2 rayos incidentes como en la figura 14 [37].

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (10)$$

La diferencia de la ruta de los rayos depende del ángulo de incidencia (θ) y el espacio entre los planos cristalinos paralelos (d) [37].



La difracción de rayos X (DRX) es la técnica más utilizada para la caracterización de materiales. El instrumento de DRX es llamado difractómetro de rayos X. El difractómetro utiliza una sola longitud de onda para examinar las muestras policristalinas. La medición continuamente cambia el ángulo de incidencia del haz de rayos X y el espectro es grabado con respecto a la intensidad del espectro de difracción contra la diferencia del ángulo entre el rayo incidente y refractado.

Las mediciones de DRX se realizaron en el difractómetro de rayos X D8 ADVANCE BRUKER AXS. El equipo tiene un filamento de cobre para la emisión de rayos X con $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ y un voltaje de 25 kV. Las mediciones se realizaron a 4° por minuto, a un ángulo 2θ de 20-90 y un paso de 0.02 considerados como medidas estándar. La difracción de rayos X determina la fase cristalina, al comparar la información con las diferentes cartas cristalográficas, podemos determinar la pureza de fases, si se realizó la síntesis satisfactoriamente, identificar la presencia de fases secundarias y el tamaño de cristalita por medio de la ecuación de Scherrer.

3.4.1.1 Ecuación de Debye-Scherrer.

El método para estimar el tamaño de partículas cristalinas a partir de las anchuras de sus picos de difracción de rayos X y fue desarrollado por Scherrer en 1918, basado en la ecuación:

$$D = \frac{K * \lambda}{FWHM * \cos\theta} \quad (11)$$

- D Es el tamaño de la cristalita.
- K Es la constante de Scherrer.
- λ Es la longitud de onda monocromática de la radiación X empleada (Å).
- FWHM Es el ancho a la altura media del pico en radianes.

La constante K depende de los perfiles de las partículas cristalinas presentes en la muestra ($0.8 < K < 1.1$).

Cuando se hace el cálculo con un solo pico de difracción se elige entre 30 y $50^\circ 2\theta$ [38].

3.4.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es fundamental para el análisis microestructural y, por lo tanto, es importante para cualquier investigación relacionada con el procesamiento, las propiedades y el comportamiento de los materiales que implican su microestructura. El MEB proporciona información relacionada con las características topográficas, la morfología, la distribución de fases, las diferencias de composición, la estructura cristalina, la orientación del cristal y la presencia y ubicación de defectos eléctricos.

La fuerza del MEB radica en su versatilidad inherente debido a las múltiples señales generadas, el proceso de formación de imágenes simple, amplio rango de amplificación y excelente profundidad de campo.

Funcionamiento de un equipo de medición:

El haz de electrones MEB es una sonda enfocada de electrones acelerados a energía moderadamente alta y posicionada sobre la muestra por campos electromagnéticos. Estos electrones de haz interactúan con los átomos en la muestra mediante una variedad de mecanismos cuando inciden sobre un punto en la superficie de la muestra. Para las interacciones inelásticas, la energía se transfiere a la muestra por el haz, mientras que las interacciones elásticas se definen mediante un cambio en la trayectoria de los electrones del haz sin pérdida de energía. Las interacciones elásticas e inelásticas dan como resultado que los electrones del haz original se extiendan hacia el material y pierdan energía [39]. El MEB también es capaz de determinar la composición elemental de los micro volúmenes con la adición de un espectrómetro de rayos X o electrones.

Las micrografías de este trabajo se realizaron en 2 equipos diferentes:

El JSM-6700F es un SEM de alta resolución (3.5nm) con una fuente de electrones de emisión de campo (FEG). La corriente de sondeo de 10^{-12} - 10^{-6} A y un voltaje de aceleración de 0.5-30 kV. Está equipado con un detector de electrones secundarios para imágenes de contraste topográfico, un detector de electrones retrodispersados retráctil para imágenes de contraste de números atómicos y un sistema Oxford Inca EDX para el análisis de la composición.

El JSM-6300 tiene una resolución con electrones secundarios de 3.5 nm y con electrones retrodispersados de 10nm. El voltaje de aceleración es de 0.2 a 30 kV. El software permite el análisis cualitativo y semicuantitativo, mapeado

de elementos, distribución elemental en una línea de barrido. La magnificación del equipo es desde de 10x a 300.000x.

3.4.3. Adsorción volumétrica de nitrógeno

La adsorción de gases y vapores puede dar información sobre el área superficial y la estructura porosa de un sólido. La adsorción química o quimisorción requiere compartir o transferir electrones entre las especies adsorbidas y los átomos o iones superficiales del sólido. La adsorción física o fisorción requiere solo las fuerzas dispersivas de atracción (Van der Waals) entre las especies adsorbidas y los átomos o iones superficiales del sólido. El sólido se conoce como adsorbente, la fase gas como absorbible y las especies adsorbidas como adsorbato. Cuando el gas puede penetrar en la red del sólido, se debe utilizar el término absorción [38].

Para un sistema gas/sólido mantenido a temperatura constante (T) por debajo de la temperatura crítica del gas, el volumen (V) de gas adsorbido por unidad de masa del adsorbente depende de la presión relativa del gas-sólido [38]:

$$V = f \frac{p}{p^o} T \quad (12)$$

donde p^o es la presión de saturación del absorbible.

La clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) de los isotermas se ha hecho para describir la naturaleza de los sólidos que dan lugar a los diferentes tipos de isotermas. La IUPAC clasifica a los materiales con isotermas tipo I como microporosos, tipo II, III, VI como no porosos y tipo IV, V como mesoporosos [38]. Los valores de tamaño de poro son mostrados en la tabla 4:

Tabla 4. Tamaño aproximado del poro dependiente del tipo del isoterma.

Tipos de materiales	Tamaño de poro
Microporos	0-2nm
Mesoporos	2-50nm
Macroporos	>50nm

En la figura 15 se puede observar el comportamiento de diferentes isotermas:

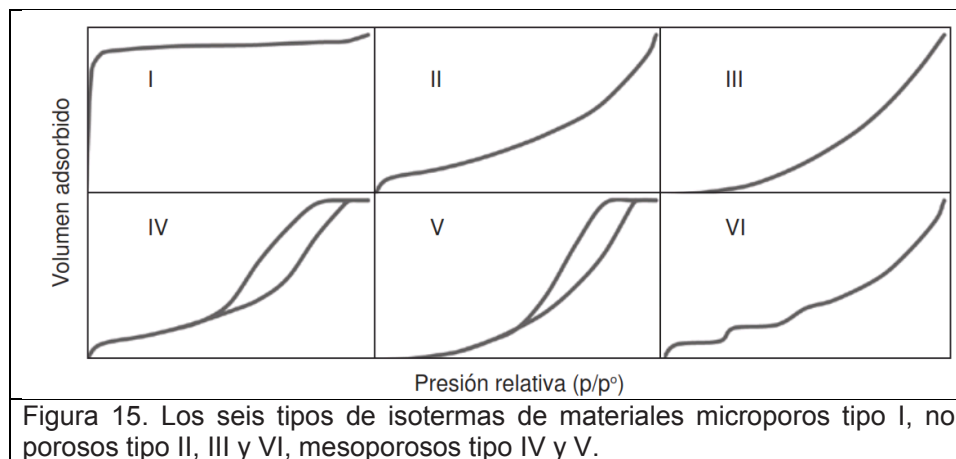
La isoterma tipo I se identifica por una abrupta subida inicial a presión relativa baja seguida por una meseta que se extiende hasta presiones relativas elevadas, el comportamiento corresponde al llenado de los microporos [38].

La isoterma tipo II se obtiene con sólidos no porosos o macroporosos y representa la adsorción monocapa-multicapa no restringida del adsorbible sobre el adsorbente [38].

La isoterma tipo III es característica de interacciones débiles entre el adsorbible y el adsorbente. La debilidad de las interacciones hace que la adsorción a bajas presiones relativas sea baja, sin embargo, una vez producida la adsorción de un cierto número de moléculas, las fuerzas de cohesión adsorbato-adsorbato promoverán la adsorción de otras moléculas [38].

Las isothermas de tipos IV y V son características de adsorbentes mesoporosos, en los que el bucle de histéresis está asociado con la condensación capilar que ocurre en los mesoporos. Estos poros se llenan completamente a presiones relativas elevadas y es lo que determina la meseta presente en las isothermas a presiones relativas altas. Debido a la precisión de los medidores de presión, el límite de los mesoporos está tomado como 50 nm, equivalente a una presión relativa de 0,96 p/p° en la rama de desorción. El volumen de gas adsorbido en este punto se toma como el equivalente del relleno de todos los poros por debajo de un tamaño de 50 nm [38].

La isoterma de tipo VI representa una adsorción escalonada en multicapa del adsorbato sobre el material no poroso, pero con interacción específica entre el sólido y el gas adsorbido. El primer escalón representa la formación de la primera capa adsorbida, el segundo el de la segunda capa. Usualmente la adsorción en multicapa ocurre después de dos o tres escalones bien definidos [38].



La adsorción de gases se utiliza para determinar el área superficial del material finamente dividido o poroso. El isoterma muestra la capacidad de la monocapa V_m , expresada como un volumen de gas en condiciones normales. El área superficial del sólido se obtiene multiplicando el valor del número de moléculas necesarias para formar la monocapa por el área de una molécula de adsorbato, según la ecuación [38]:

$$A = \frac{V_m a_m N \times 10^{-18}}{22.414} m^2 g^{-1} \quad (13)$$

Donde:

- V_m Volumen de la monocapa en $cm^3 g^{-1}$.
- a_m Área de la molécula de adsorbato en nm^2 .
- N Número de Avogadro.
- 22.414 Volumen molar de un mol para un gas ideal en condiciones normales en $cm^3 g^{-1}$.
- A Área específica superficial.

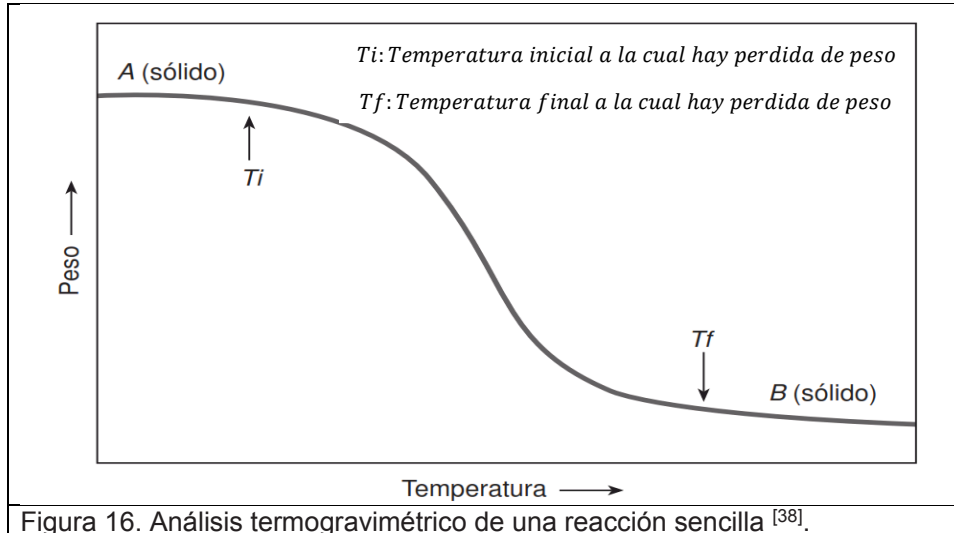
La forma más común de calcular el área superficial de un sólido a partir del isoterma de adsorción de gases es el de hallar el valor de la monocapa a partir de la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) para describir la isoterma [38].

El equipo utilizado es Quantachrome Autosorb-iQ. El equipo tiene dos estaciones de desgasificación con temperatura máxima de operación a $350^\circ C$ y una estación de análisis a $77K$ (nitrógeno líquido).

3.4.4. Análisis termogravimétrico (ATG).

El análisis termogravimétrico es una técnica de análisis térmico que determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. En esta tesis se utiliza el análisis termogravimétrico dinámico, en el que la muestra se calienta, en una atmósfera determinada, con una rampa de temperatura controlada [38].

La curva que representa la variación de la masa en función de la temperatura suministrando información sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra original, la composición de los intermedios que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final. En la figura 16 se representa de forma esquemática una curva de análisis termogravimétrico de un proceso sencillo, donde el sólido A se descompone en el sólido B y en el gas C , que se desprende, con una pérdida de peso ΔM [38].



El análisis termogravimétrico es una herramienta útil para estudiar la estabilidad térmica de los materiales bajo distintas condiciones experimentales. La estabilidad térmica es la propiedad de una sustancia o material de mantener sus propiedades sin cambio durante un proceso de calentamiento. El óxido de aluminio (Al_2O_3) al ser térmicamente estable se utiliza como comparativo en las mediciones. El equipo de medición que permite realizar los análisis termogravimétricos se denomina habitualmente termobalanza ^[38].

3.4.4.1 Análisis térmico diferencial (ATD)

El análisis térmico diferencial (ATD) es un método en el que un material bajo investigación se somete típicamente a un cambio de temperatura programado y se observan efectos térmicos en el material. El término "diferencial" indica que se examina la diferencia de comportamiento entre el material en estudio y un material de referencia térmicamente inerte. De esta manera, se puede encontrar la temperatura a la que se absorbe o libera el calor.

Esto permite la determinación de, por ejemplo, las temperaturas de transición de fase y el estudio de las transiciones de órdenes de pedido y las reacciones químicas ^[40].

El equipo utilizado para ATG y ATD es "setsys evolution tga-dta/dsc", puede alcanzar temperaturas de operación de 2400°C , tiene una resolución para ATD de $0.4 \mu\text{W}$ y ATG de $0.02 \mu\text{g}$ y tiene tasas de escaneo hasta $100^\circ\text{C}/\text{min}$.

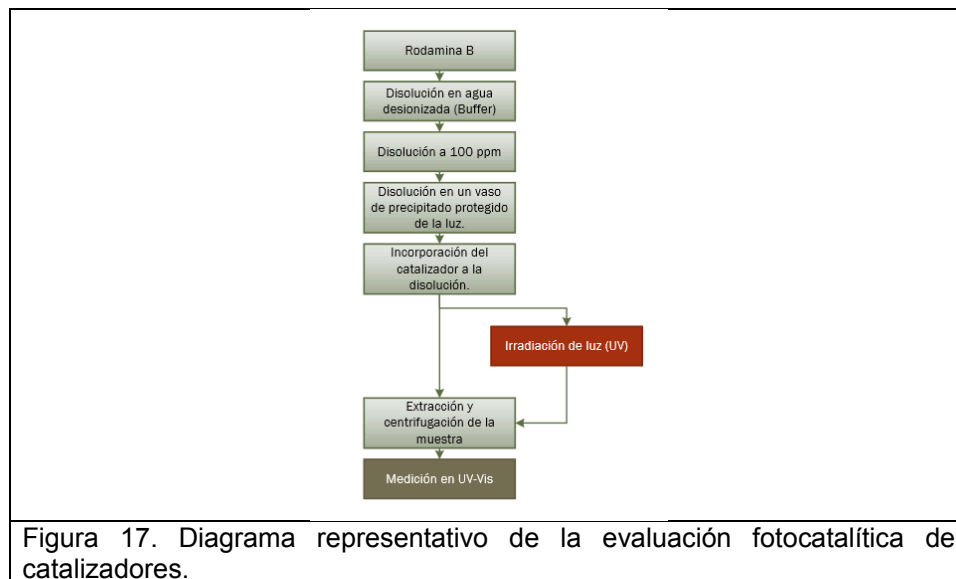
3.4.5 Método de evaluación fotocatalítica.

En este estudio la evaluación fotocatalítica se realiza por procesos de oxidación de la rodamina B mediante luz UV en una solución acuosa en presencia de un fotocatalizador.

El diagrama de la figura 17 muestra la secuencia experimental de la degradación de compuestos o colorantes. En este trabajo se utilizó a la rodamina B (RhB) como molécula modelo para su degradación por medio de la fotocatalisis. El polvo de rodamina B es utilizado para preparar una disolución de 100ppm, la cual es llamada "Stock". La disolución *stock* se prepara en un matraz aforado 250ml y 0.025 g de rodamina B en polvo. La disolución *stock* es utilizado para hacer disoluciones mezclando 25mL con agua desionizada en un matraz de 500ml, para la evaluación fotocatalítica. La evaluación puede ser sin catalizador o con catalizador, sin catalizador es llamada "fotólisis" de la rodamina B y con fotocatalizador se conoce como "fotodegradación". La fotodegradación es realizada al mezclar 150 mL de la disolución con 0.150 g de catalizador en agitación magnética.

La comparación de la fotólisis con la fotodegradación permite saber, si la causa de la degradación de la rodamina B es por la luz o por la influencia de la luz y el catalizador. Es importante dejar un tiempo de 1 hora en oscuridad antes de iluminar la disolución, para permitir la absorción superficial del compuesto orgánico sobre el catalizador. El siguiente paso es extraer muestras de 1.5 mL de la disolución. La muestra se centrifuga durante 5 minutos, para después extraer 1 mL separando el fotocatalizador y la rodamina B.

La parte final es la medición del espectrofotómetro UV-Vis. La emisión característica de la rodamina B se encuentra en 554 nm. El equipo muestra el cambio de la emisión en función del tiempo de cuando se extrajo la muestra. Las pruebas se realizaron a temperaturas menores a 25°C.



3.4.5.1. Curva de calibración de la rodamina B.

La calibración es una operación que relaciona una cantidad de salida con una cantidad de entrada para un sistema de medición bajo condiciones dadas.

La curva de calibración o de trabajo de la sustancia a evaluar se construye utilizando una o más soluciones estándar con concentraciones conocidas del analito. La etapa de calibración analítica se realiza mediante un modelo de línea recta que consiste en encontrar la recta de calibrado que mejor ajuste a una serie de "n" puntos experimentales, donde cada punto se encuentra definido por una variable "x" (variable independiente, generalmente concentración del analito de interés) y una variable "y" (variable dependiente, generalmente respuesta instrumental). La recta de calibrado se encuentra definida por una ordenada al origen (b) y una pendiente (m), mediante la ecuación $y = mx + b$ [41]. La recta se obtiene a través del análisis UV-Vis, el cual se basa en la ley Beer-Bouguer-Lambert que se muestra a continuación:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-kbc} \quad (14)$$

La ecuación puede ser convertida a una expresión lineal:

$$A = -\log T = \epsilon bc \quad (15)$$

Donde c es la concentración de las especies absorbidas (mg/L), ϵ es la absorción molar o coeficiente de extinción y b es la parte de la longitud de onda (nm) [42].

3.4.5.2 Evaluación UV-Vis.

La espectroscopía de absorción UV-Vis ocupa solo una frecuencia estrecha o región de número de onda. Sin embargo, este intervalo es de extrema importancia, ya que las diferencias de energía corresponden a los estados electrónicos de átomos y moléculas; de ahí el concepto de "espectroscopía electrónica" [43].

La espectroscopía se puede clasificar por los materiales implicados, la zona espectral (UV-Vis, IR...), la naturaleza de las transiciones, por el paso de la energía de la materia al campo electromagnético o viceversa [42].

La teoría de la espectroscopía UV-Vis indica que cuando un material transparente (ya sea un sólido, un líquido o un gas) es irradiado con radiación electromagnética, parte de la energía es absorbida por los átomos y moléculas del material, que como consecuencia pasan de un estado de más baja energía o fundamental ψ_0 a un estado de mayor energía o excitado ψ_1 [42].

$$\Delta E = E(\psi_1) - E(\psi_0) = h \cdot \nu \quad (16)$$

En un haz policromático, solo parte de la radiación es absorbida, y el resto, es transmitida. Los fotones de energía diferente producen distintos efectos en la materia; la absorción en las diferentes regiones del espectro electromagnético produce diferentes transiciones energéticas [42].

Dado que parte de la energía $h\nu$ de una frecuencia determinada se absorbe, la intensidad de la radiación disminuye, lo que sirve a efectos prácticos para la identificación o cuantificación de compuestos [42].

La ley Bouguer-Lambert-Beer forma la base físico-matemático de mediciones de absorción de luz en gases y soluciones en el UV-VIS y región IR: [43]

$$\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) \equiv A_v = \epsilon cd \quad (17)$$

Donde:

$$A_v = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (18)$$

- A_v Es la absorbancia.
- I_0 Es la intensidad de la luz monocromática que entra en la muestra.
- I Es la intensidad de esta luz que emerge de la muestra.
- ϵ Es el coeficiente de extinción decadente molar.
- c Es la concentración de la sustancia que absorbe la luz.
- d Es la longitud de camino de la muestra en cm.

El equipo espectrofotómetro UV visible Thermo Scientific™ GENESYS 10S es utilizado para mediciones de la absorbancia en el espectro UV-Vis, el cual cuenta con una lámpara de Xenon. El espectro que se consideró para la medición es de longitudes de onda que van de 200nm a 800nm con un paso de 2 nm.

3.4.6. Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (DRS).

La espectroscopía de reflectancia difusa sirve para determinar en sólidos el *band gap* del catalizador. El principio se basa en la excitación superficial del material mediante lámparas en el espectro UV-Vis [44].

Las esferas de integración permiten la medición colocando la muestra en frente de la ventana de luz incidente y concentrando la luz reflejada de la muestra en el detector usando una esfera con un recubrimiento interno de sulfato de bario. El valor obtenido se convierte en la reflectancia (reflectancia relativa) con

respecto a la reflectancia del tablero blanco estándar de referencia, que se toma como 100% [44].

Cuando la luz se dirige a la muestra en un ángulo de 0°, la luz reflejada especular sale de la esfera de integración y no es detectada. Como resultado, la luz reflejada difusa es medida. Existen modelos de esferas integradas con diferentes ángulos de incidencia que permiten la medición de la luz reflejada tanto especular como difusa [44].

La ecuación de Kubelka–Munk es utilizada para determinar el band gap de manera gráfica por medio de las mediciones realizadas por equipo de espectrometría de UV-Vis [44].

Butler reportó la ecuación 13 para calcular la energía de *band gap* (E_g) de un semiconductor [44]:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu} \quad (19)$$

Donde, A es una constante, n es determinado por el tipo de transición óptica ($n = 1$ para transición directa y $n = 4$ para transición indirecta).

Entonces α es proporcional a la función Kubelka–Munk $F(R)$:

$$h\nu * F(R) = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (20)$$

de los datos experimentales, el E_g puede ser determinado al graficar $(h\nu * F(R))^{1/2}$ contra $h\nu$ [44] y al dibujar una recta que pase por la primera pendiente lineal observada y el intercepto del eje X.

El equipo para mediciones de UV-Vis fue un espectrómetro CARY 100 UV-Vis DRS. Es un espectrofotómetro de doble haz capaz de adquirir datos en el intervalo espectral de 200 a 900 nanómetros. El equipo provisto de una esfera de integración para la medición de polvos por reflectancia difusa utilizando sulfato de bario (BaSO_4) como el estándar blanco para la obtención de línea base. El software para las mediciones es llamado WinUV Scan.

4. Resultados

4.1. Síntesis de los catalizadores

En este proyecto se sintetizaron dos perovskitas titanato de bario (BaTiO_3) y titanato de estroncio (SrTiO_3), los polvos obtenidos son de color blanco con un ligero tono de gris.

La tabla 5 muestra diferentes pruebas para la síntesis de catalizadores de titanato de bario BaTiO_3 y titanato de estroncio SrTiO_3 por medio de la técnica síntesis química con alcóxido. Las pruebas mostraron que la mejor manera para esta síntesis es no agregar agua, incrementar la temperatura de evaporación de la disolución final y apoyarse con sonicación química. El uso de ácido ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) ayuda a evitar la aglomeración y favorecer que los nitratos se disuelvan. El monoetilenglicol (CH_3COOH) ayuda a que isopropóxido de titanio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) se convierta en TiO_2 al momento de realizar la disolución final.

Tabla 5. Las diferentes síntesis de BaTiO_3 y SrTiO_3 por el método de síntesis química con alcóxido.

Prueba	Precursor A	Precursor B	disolvente	Fase obtenida
BaTiO_3	5.8 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	6.5ml $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$		
BaTiO_3 (45 °C)	3.284 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$		86 ml $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 3 ml CH_3COOH	No se logró disolver la muestra.
BaTiO_3 80 °C	3.284 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	3.9 ml $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	86 ml $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 6 ml CH_3COOH 9ml $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	BaTiO_3
BaTiO_3 H_2O .	3.284 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	3.9 ml $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	50 ml H_2O 86 ml $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 6 ml CH_3COOH 18 ml $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Ba_2TiO_4 BaTiO_3 TiO_2
SrTiO_3 . Srs05c1	3.376 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	4.6 ml $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	86 ml $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 6ml CH_3COOH 18ml $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	SrTiO_3 Sr_2TiO_4 BaCO_3 TiO_2
SrTiO_3 . Srs05c2 (sonicación)	3.379 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	4.6 ml $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	86 ml $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 6 ml CH_3COOH	71% SrTiO_3 19% Sr_2TiO_4 TiO_2

SrTiO ₃ . H ₂ O	3.380 g Sr(NO ₃) ₂	4.6 ml C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	50 ml H ₂ O 86 ml C ₂ H ₆ O 3ml CH ₃ COOH 18ml C ₂ H ₆ O ₂	SrTiO ₃ Sr ₂ TiO ₄ TiO ₂
SrTiO ₃ . 30ml H ₂ O (agua agregada de 5ml en 5ml)	3.287g Sr(NO ₃) ₂	3.9ml C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	30 ml H ₂ O 86 ml C ₂ H ₆ O	SrTiO ₃ Sr ₂ TiO ₄ SrCO ₃ TiO ₂
SrTiO ₃ . con H ₂ O	2.010g Sr(NO ₃) ₂	3.2 ml C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	25 ml H ₂ O 42 ml C ₂ H ₆ O 6ml CH ₃ COOH 9ml C ₂ H ₆ O ₂	SrTiO ₃ Sr ₂ TiO ₄ SrCO ₃ TiO ₂
SrTiO ₃	2.010g Sr(NO ₃) ₂	3.2 ml C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	84 ml C ₂ H ₆ O 6ml CH ₃ COOH 18ml C ₂ H ₆ O ₂	SrTiO ₃

La tabla 6 muestra cómo se obtuvo BaTiO₃ y SrTiO₃ por el método de hidrotermal. El punto más importante fue elegir los precursores correctamente, así como, utilizar la cantidad de disolvente. Inicialmente, Los precursores para el BaTiO₃ fueron hidróxido de bario Ba(OH)₂ y dióxido de titanio TiO₂, donde, los precursores no podían producir el BaTiO₃. La mejora en la estequiometría mostro que era posible crear la fase de BaTiO₃, pero aun con TiO₂ como fase secundaria. Las pruebas finales para el BaTiO₃ mostraron que los precursores Ba(OH)₂ y C₁₂H₂₈O₄Ti muestran que favorecen la formación del BaTiO₃, pero con BaCO₃. El objetivo era tener la fase más pura posible, para este caso se planteó el uso de ácido clorhídrico por medio de lavados. Finalmente, el catalizador con la fase pura se impregno con plata obteniendo Ag- BaTiO₃. En el caso de SrTiO₃ también inicialmente se utilizó TiO₂ como precursor y para obtener el catión de estroncio se utilizó nitrato de estroncio (Sr(NO₃)₂). Las pruebas mostraron que no reaccionaban, por lo cual, en las siguientes síntesis se decidió agregar un precursor con OH⁻. El primero en considerar fue el hidróxido de amonio (NH₄OH), este compuesto no favoreció a la reacción obteniendo de igual manera TiO₂. El siguiente precursor considerado fue el hidróxido de potasio (KOH). El KOH al usarlo mostro que favoreció a la generación de los productos (SrTiO₃). El polvo obtenido no necesito de etapas posteriores de lavado y secado debido a que se obtuvo la fase pura. El SrTiO₃ obtenido se impregno con plata para formar Ag-SrTiO₃.

Tabla 6. Las diferentes síntesis de BaTiO₃ y SrTiO₃ por el método hidrotermal.

Prueba	Precursor A	Precursor B	disolvente	Fase obtenida
BaTiO ₃	3.2gr Ba(OH) ₂ 8H ₂ O	3.2gr de dióxido de titanio	99ml H ₂ O	TiO ₂
BaTiO ₃	3.711g Ba(OH) ₂	1.715g TiO ₂	100ml H ₂ O	TiO ₂
BaTiO ₃	3.711g Ba(OH) ₂	1.715g TiO ₂	100ml H ₂ O	TiO ₂ BaTiO ₃
BaTiO ₃ .	3.711g Ba(OH) ₂	1.715g TiO ₂	50 ml H ₂ O	BaTiO ₃ BaCO ₃ TiO ₂
BaTiO ₃	3.869 g Ba(OH) ₂	1.715g TiO ₂	52ml H ₂ O	TiO ₂ BaTiO ₃
BaTiO ₃ . (autoclave 50 ml)	1.934g Ba(OH) ₂	0.859g TiO ₂	12ml H ₂ O 4ml C ₂ H ₆ O	TiO ₂ BaTiO ₃
BaTiO ₃ .	5.4g de Ba(OH) ₂	2.503 TiO ₂	85ml H ₂ O	TiO ₂ BaTiO ₃
BaTiO ₃ .	2.1g Ba(OH) ₂	3.503ml C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	30 ml H ₂ O	BaTiO ₃ BaCO ₃
			0.1mol/L HCl	BaTiO ₃
BaTiO ₃ .	2.1g Ba(OH) ₂	3.503ml C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	29 ml H ₂ O	BaTiO ₃ BaCO ₃
			0.1mol/L HCl	BaTiO ₃
	BaTiO ₃		0.0256g de precursor Ag	Ag- BaTiO ₃
BaTiO ₃ B8 Autoclave 135ml	2.094g Ba(OH) ₂	3.500ml C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	95 ml H ₂ O	BaTiO ₃ BaCO ₃
	1.2g BaTiO ₃		0.1mol/L HCl	BaTiO ₃
	0.5 g BaTiO ₃		0.0253 g de precursor Ag	Ag- BaTiO ₃
SrTiO ₃	5.825g Sr(NO ₃) ₂	2.243g TiO ₂	99ml H ₂ O 3.5 ml NH ₄ OH	TiO ₂
SrTiO ₃ (repetido por falla en la escuela)	5.825g Sr(NO ₃) ₂	2.243g TiO ₂	99ml H ₂ O 3.5 ml NH ₄ OH	TiO ₂
SrTiO ₃ .	5.825g Sr(NO ₃) ₂	2.249g TiO ₂	95ml H ₂ O	TiO ₂

SrTiO ₃ .	5.823g Sr(NO ₃) ₂	2.243g TiO ₂	95 ml H ₂ O 3.61g KOH	SrTiO ₃ TiO ₂
SrTiO ₃ .	2.913g Sr(NO ₃) ₂	4.260741 (C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti)	29 ml H ₂ O 3.196g KOH	SrTiO ₃
SrTiO ₃ .	2.913g Sr(NO ₃) ₂	4.260741 (C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti)	29 ml H ₂ O 3.196g KOH	SrTiO ₃
	0.5060 g SrTiO ₃ .		0.0251g C ₅ H ₇ AgO ₂	Ag- SrTiO ₃

4.2. Caracterización estructural y microestructural de los materiales obtenidos por síntesis química con alcóxido.

Los polvos de BaTiO₃ y SrTiO₃ sintetizados por las técnicas de síntesis química con alcóxido fueron caracterizados por diferentes técnicas como difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (ATG), análisis térmico diferencial (ATD), y absorción volumétrica de N₂.

4.2.1 Titanato de bario (BaTiO₃)

La fase de BaTiO₃ se obtuvo exitosamente por el método síntesis química con alcóxido bajo las condiciones óptimas a partir de la reacción estequiométrica 1:1 de los precursores Sr(NO₃)₂ y Ti(OCH(CH₃)₂)₄. Las temperaturas para la formación del gel es a 80° y la calcinación a 900°C.

Las graficas en la figura 18 muestran el comportamiento de los precursores con un incremento de temperatura desde 0 a 1200°C. La primera caracterización para el BaTiO₃ fue por ATD y ATG, el cual nos indica que existe un cambio de fase (tetragonal) a 900 °C.

En este trabajo se inició con la selección de los parámetros de síntesis, donde se preparó la disolución de los precursores con una relación de 1:1 de (Ba(NO₃)₂) y Ti(OCH(CH₃)₂)₄ a 80°C para permitir la evaporación del alcohol etílico. Primero se realizó un análisis termogravimétrico del BaTiO₃ en un intervalo de temperatura ambiente hasta los 1200°C en atmósfera de aire. La figura 18a muestra el ATG de los precursores usados en la síntesis del BaTiO₃. La primera pérdida de peso entre los 100 a 200°C está relacionada a la evaporación del alcohol etílico y agua encontrados en la superficie del material. Posteriormente, la segunda pérdida de peso se asocia a la degradación o eliminación de compuestos de carbono y el monoetilen glicol. La pérdida de peso a ~900°C se atribuye a un cambio de fase.

De igual manera, la figura 18b muestra el comportamiento térmico asociado a ATD de los precursores, donde se observa, que el primer y segundo pico se asocian a un proceso endotérmico debido a que se suministra calor al sistema. Este proceso está asociado a la eliminación del etanol y el agua adsorbidos superficialmente (interacciones débiles) a una temperatura de 100-

200°C. La disminución del flujo de calor a una temperatura de 267°C indica que comienza la eliminación de varios compuestos de carbono y la degradación del mono etilenglicol debido a una reacción exotérmica. Los picos encontrados aproximadamente en 900°C indican que existe un cambio de fase del material (cristalinidad) con una reacción endotérmica.

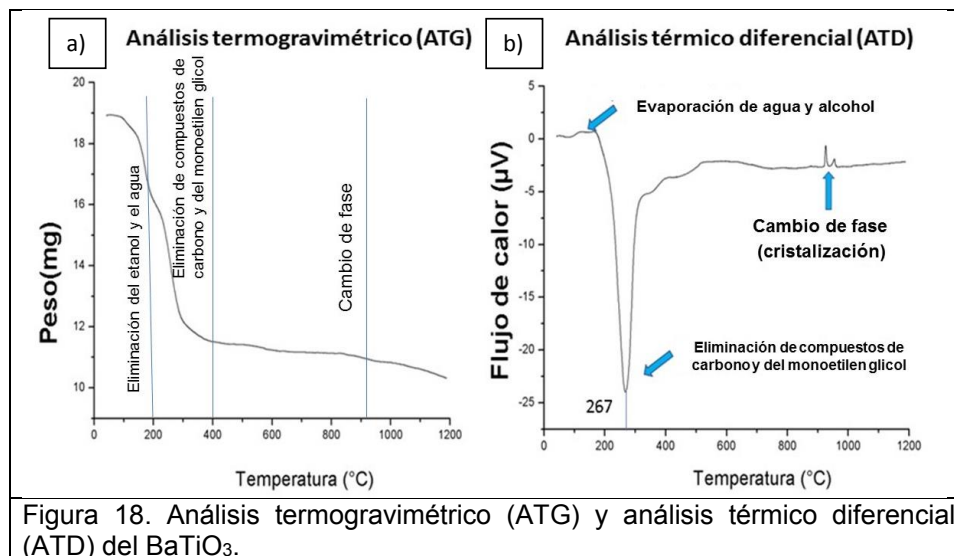


Figura 18. Análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD) del BaTiO₃.

Los resultados de ATG y ATD muestran los cambios que sufren los precursores con respecto a la temperatura donde se observa un cambio de fase es a 900°C. La comprobación de esos cambios se realiza mediante la calcinación de las muestras a diferentes temperaturas. La calcinación de la muestra es realizada en un crisol durante 2 horas, para luego caracterizarla por difracción de rayos X

La muestra fue calcinada a temperaturas de 900, 700, 800 y 900°C (figura 19). Los patrones a temperaturas de 600, 700 y 800°C indican que aún hay presencia de BaTiO₃ con fases secundarias, pero disminuye la formación de estas fases secundarias al incrementar la temperatura de calcinación. Los difractogramas de la figura 19 muestran que a la temperatura de 900°C empieza la cristalización del material debido que se obtiene la fase de BaTiO₃.

La carta cristalográfica JCPDS 00-005-0626 indica que se obtuvo la fase tetragonal.

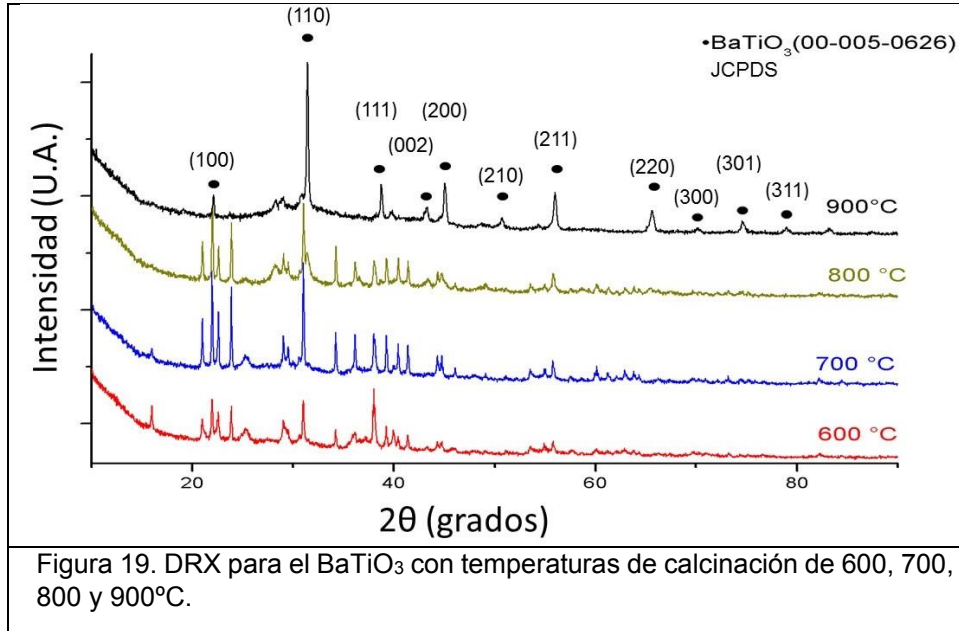


Figura 19. DRX para el BaTiO₃ con temperaturas de calcinación de 600, 700, 800 y 900°C.

Las síntesis siguientes mostraron que es reproducible obteniendo la fase tetragonal de BaTiO₃ con picos intensos característicos como se muestra en la figura 20. La información que se puede obtener del pico ubicado en 31.5° en el espectro de DRX es el tamaño de cristalita mediante la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{(0.90)(1.54060 \text{ \AA})}{(0.00192)(0.9623)} = 750 \text{ \AA} = 75 \text{ nm} \quad (21)$$

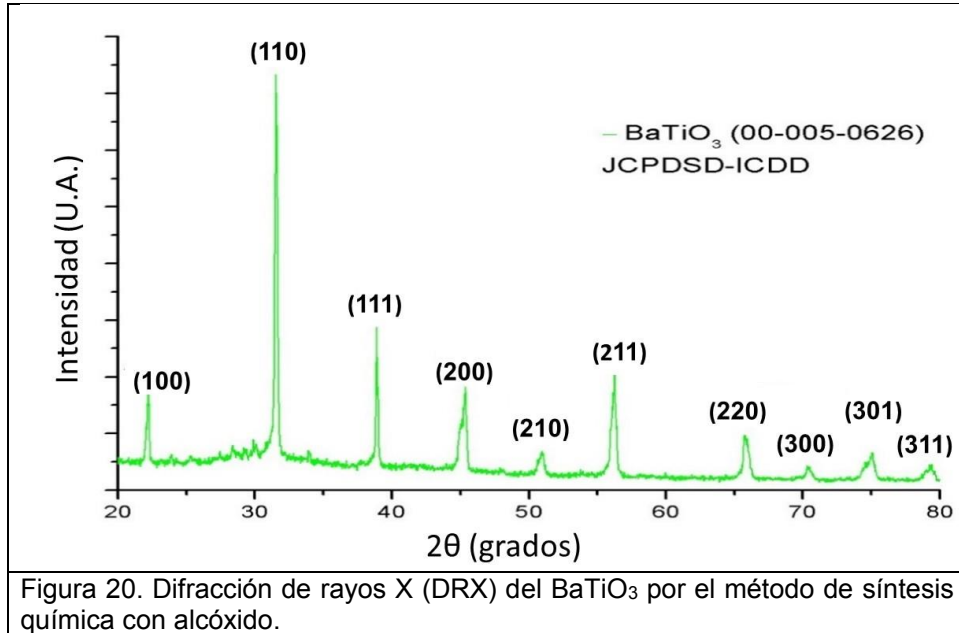
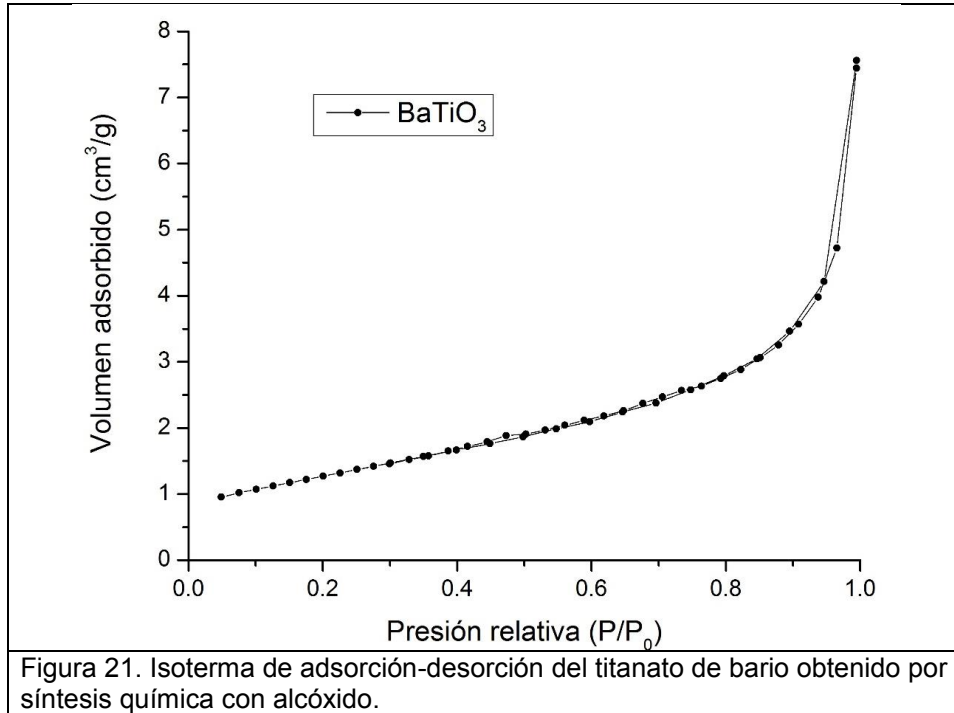


Figura 20. Difracción de rayos X (DRX) del BaTiO₃ por el método de síntesis química con alcóxido.

Posteriormente, el BaTiO₃ fue analizado por adsorción volumétrica de N₂ con referencia a los métodos de multipuntos de Brunauer Emmett Teller (BET) usando los datos de la isoterma de adsorción/desorción de N₂. El área superficial obtenida para el BaTiO₃ fue de 4.585 m²/g como se muestra en la figura 22. La muestra se desgasificó a 300°C por 6h en vacío previamente, seguido, con la medición con N₂. El isoterma es un tipo II de acuerdo con la IUPAC.



4.2.2. Titanato de estroncio (SrTiO₃)

La síntesis de titanato de estroncio (SrTiO₃) se trabajó en paralelo con el BaTiO₃ para comparar propiedades de los materiales y la evaluación fotocatalítica en la degradación de colorantes como la rodamina B.

En este trabajo se inició con la selección de los parámetros de síntesis, donde se preparó la disolución de los precursores con una concentración de 1:1 de (Ba(NO₃)₂) y Ti(OCH(CH₃)₂)₄ a 80°C para permitir la evaporación del alcohol etílico. Primero se realizó un análisis termogravimétrico del SrTiO₃ en un intervalo de temperatura ambiente hasta los 1200°C en atmósfera de aire. La figura 22a muestra el ATG de los precursores usados en la síntesis del SrTiO₃. La primera pérdida de peso entre los 100 a 200°C está relacionada a la evaporación del alcohol etílico y agua encontrados en la superficie del material. Posteriormente, la segunda pérdida de peso se asocia a la degradación o eliminación de compuestos de carbono y el monoetilenglicol. La pérdida de peso que se ve que inicia a ~800°C se atribuye a un cambio de fase.

De igual manera, la figura 22b muestra el comportamiento térmico asociado a ATD de los precursores, donde se observa, primero y segundo pico es un proceso endotérmico debido a que entra calor al sistema asociado a la eliminación del etanol y el agua adsorbidos superficialmente a una temperatura de 100-200°C. La disminución del flujo de calor a una temperatura de 267°C indica que comienza la eliminación de varios compuestos de carbono y la degradación del mono etilenglicol debido a una reacción exotérmica. Los picos encontrados

aproximadamente entre 800 y 900°C indican que existe un cambio de fase del material (cristalinidad) con una reacción endotérmica.

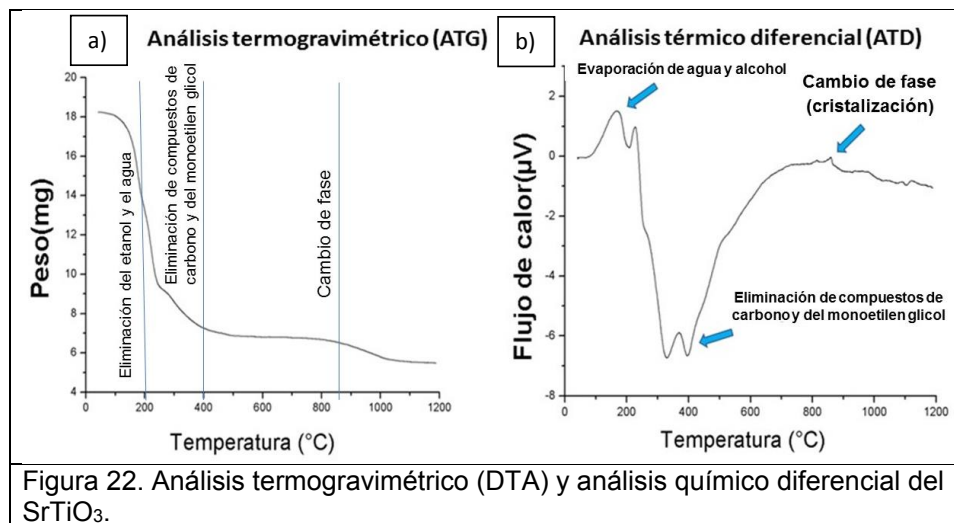


Figura 22. Análisis termogravimétrico (DTA) y análisis químico diferencial del SrTiO₃.

Los resultados de ATG y ATD muestran los cambios que sufren los precursores con respecto a la temperatura donde se observa un cambio de fase a 800°C. La comprobación de esos cambios se realiza mediante la calcinación de las muestras a diferentes temperaturas. La calcinación de la muestra es realizada en un crisol durante 2 horas, para luego caracterizar por difracción de rayos X.

La muestra fue calcinada a temperaturas de 600, 700, 800 y 900°C. El espectro a 600°C no muestra presencia de SrTiO₃. El espectro a 700°C indica que hay presencia de SrTiO₃ con fases secundarias. Los espectros de 800 y 900°C muestran que se obtiene la fase de SrTiO₃ sin fases secundarias (figura 23).

El software utilizado se llama eva difractor. La carta cristalográfica JCPDS 00-035-0734 indica que se obtuvo la fase cubica de SrTiO₃.

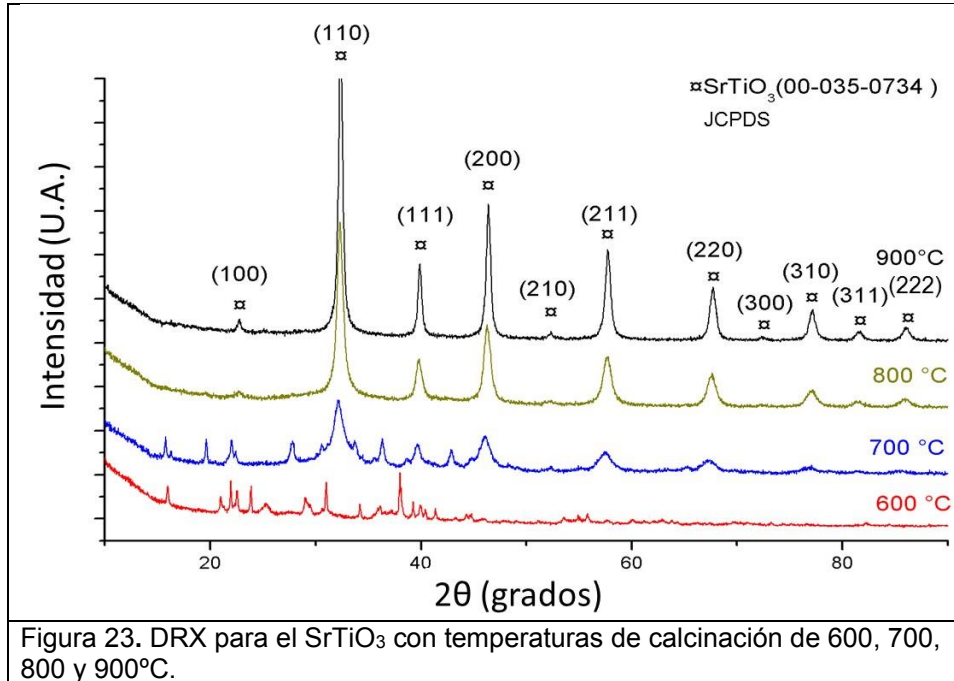


Figura 23. DRX para el SrTiO₃ con temperaturas de calcinación de 600, 700, 800 y 900°C.

Las síntesis siguientes mostraron que es reproducible obteniendo la fase cubica de SrTiO₃ con picos intensos característicos como se muestra en la figura 24. La información que se puede obtener del pico ubicado en 32.4° en el espectro de DRX es el tamaño de cristalita mediante la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{(0.90)(1.54060 \text{ \AA})}{(0.00379)(0.96)} = 380 \text{ \AA} = 38 \text{ nm} \quad (22)$$

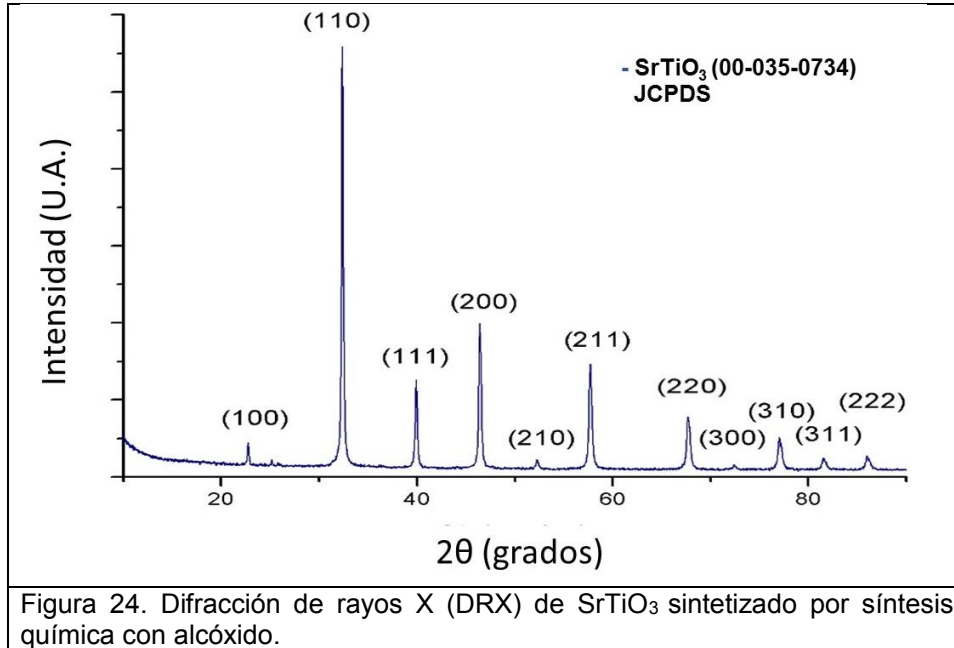


Figura 24. Difracción de rayos X (DRX) de SrTiO₃ sintetizado por síntesis química con alcóxido.

La técnica de caracterización por adsorción volumétrica de N₂ fue utilizada con la finalidad de estimar el área específica superficial del catalizador. La figura 25 muestra el isoterma de adsorción-desorción del SrTiO₃. La isoterma de acuerdo con la clasificación de la IUPAC es tipo II, lo que indica que es un material no poroso o macroporosos con un área de 3.115 m²/g.

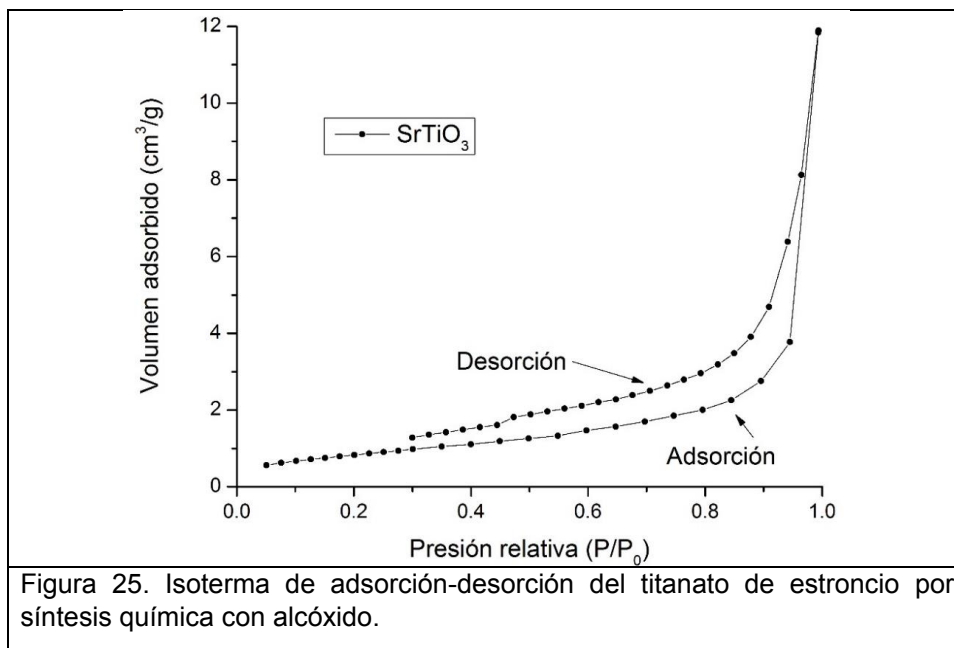


Figura 25. Isotherma de adsorción-desorción del titanato de estroncio por síntesis química con alcóxido.

4.2. Caracterización estructural y microestructural de los materiales obtenidos por la síntesis hidrotermal.

Los polvos de BaTiO₃ y SrTiO₃ sintetizados por la técnica hidrotermal fueron caracterizados por diferentes técnicas como difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y adsorción volumétrica de N₂.

4.2.1. Titanato de bario (BaTiO₃).

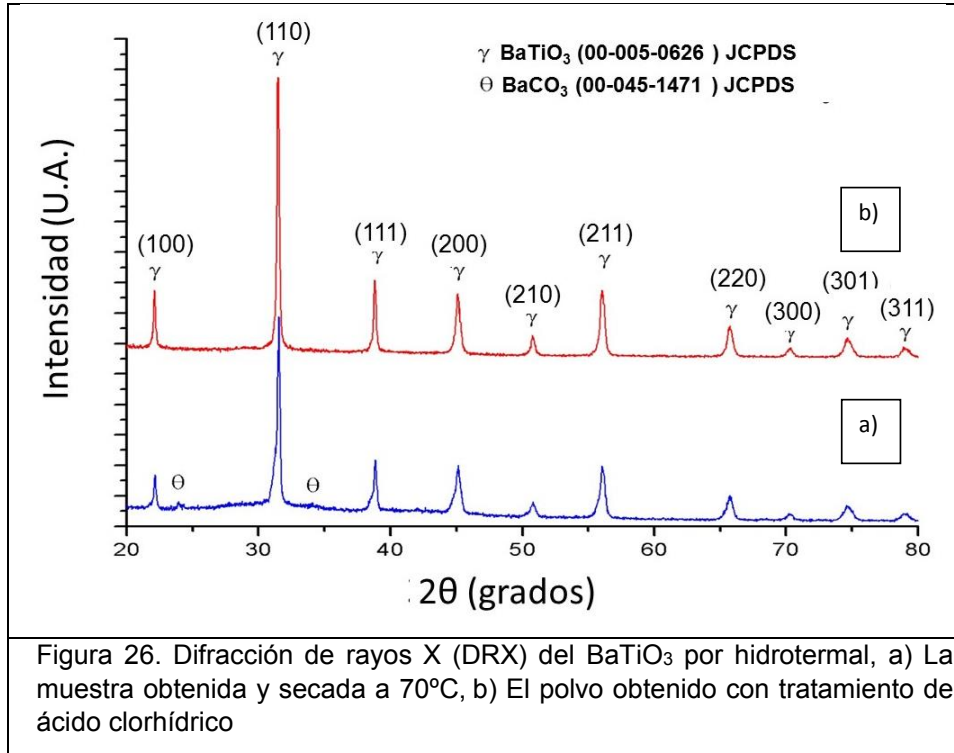
La fase de BaTiO₃ se obtuvo exitosamente por el método hidrotermal bajo las condiciones estequiometría 1:1 de Ba(OH)₂ y C₁₂H₂₈O₄Ti en agua destilada. La temperatura utilizada en la síntesis de polvos por hidrotermal es de 180°C en el autoclave.

La principal dificultad de la técnica es establecer los parámetros de temperatura, tiempo de calentamiento, el solvente y los precursores. La temperatura y el tiempo de calentamiento fue basado en la literatura [24].

Los precursores utilizados son Ba(OH)₂ y Ti(OCH(CH₃)₂)₄ en agua destilada

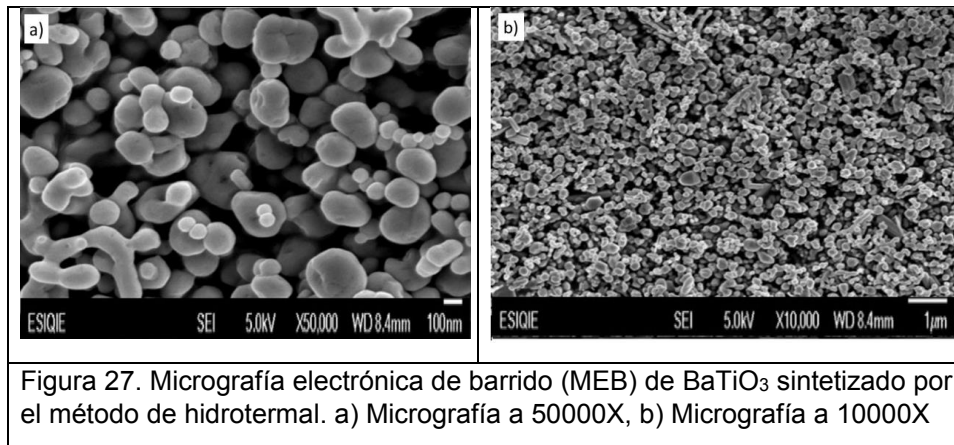
La técnica de difracción de rayos X (DRX) permite analizar muestras y de manera comparativa determinar si se obtiene la fase cristalina de diferentes materiales. La figura 26 indicando los picos intensos característicos del BaTiO₃. La carta cristalográfica JCPDS 00-005-0626 nos indica que se obtuvo la fase tetragonal. Los picos que no pertenecen al BaTiO₃ se asignaron al carbonato de bario (BaCO₃) con la carta cristalográfica JCPDS 00-045-1471 en los polvos obtenidos. El carbonato de bario se eliminó en lavados con ácido clorhídrico a 0.1M. La información que se puede obtener del pico ubicado en 31.5° en el espectro de DRX es el tamaño de cristalita mediante la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{(0.90)(1.54060 \text{ \AA})}{(0.004)(0.961)} = 241 \text{ \AA} = 24 \text{ nm} \quad (23)$$



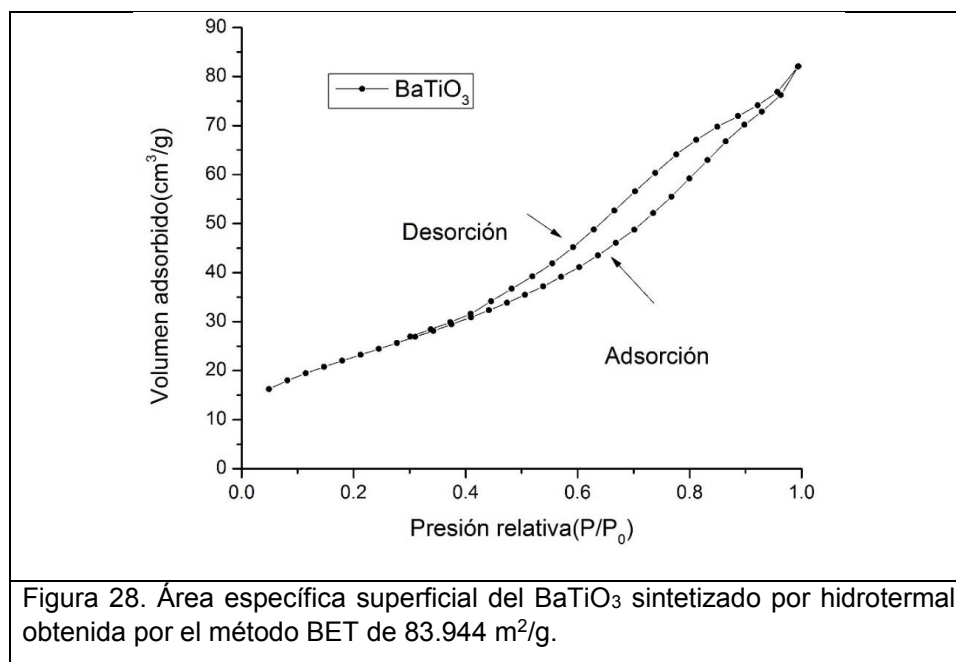
La fase obtenida de BaTiO₃ se analiza por la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) para conocer las propiedades morfológicas.

En la figura 27 muestra las micrografías de MEB de BaTiO₃ sintetizado por hidrotérmal. La figura 27a muestra la superficie del catalizador con formas semiesféricas con tamaños de 50 a 350 nm y aglomerados tipo coralina. La figura 27b muestra cómo los aglomerados con forma de esferas, partículas alargadas y estructuras tipos coralinas se encuentran sobre toda la superficie.



El BaTiO₃ fue analizado por adsorción volumétrica de N₂ con referencia a los métodos de multipuntos de Brunauer Emmett Teller (BET) usando los datos de la isoterma de adsorción/desorción de N₂. El área superficial obtenida para el BaTiO₃ fue de 83.944 m²/g como se muestra en la figura 28. La muestra se desgasificó a 300°C por 6h en vacío previamente, seguido, con la medición con N₂. El isoterma es un tipo IV de acuerdo con la IUPAC.

Las isotermas de tipos IV son características de adsorbentes mesoporosos. El límite de los mesoporos está en 50 nm. El volumen de gas adsorbido en este punto se toma como el equivalente del relleno de todos los poros por debajo de un tamaño de 50 nm.



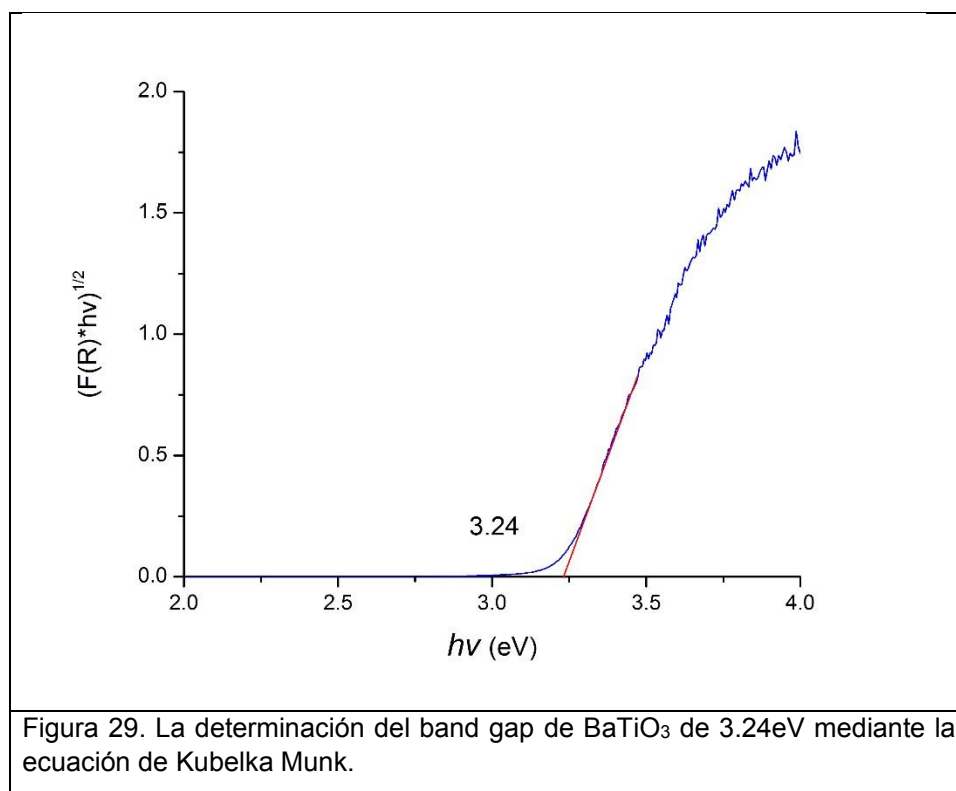
En resumen, se obtuvo exitosamente la fase tetragonal del BaTiO₃ con una pureza del 92% y 7% de BaCO₃. Las muestras con lavado en ácido clorhídrico (HCl) a 0.1 molar, las fases secundarias desaparecen. El cálculo del área específica superficial del BaTiO₃ sintetizado por hidrotérmal indica que tiene 18 veces más área expuesta que el sintetizado por síntesis química con alcóxido. El área mayor indica que tiene zonas expuestas lo que indica que es posiblemente un buen fotocatalizador para la degradación de compuestos orgánicos.

En la degradación de colorantes por medio de la fotocatalisis es necesario conocer el *band gap* (E_g) del BaTiO₃, ya que ayuda a elegir una mejor fuente de luz para llevar a cabo las evaluaciones fotocatalíticas. El equipo de UV-Vis DRS

medida en la longitud de onda de 200 a 900nm por lo cual es necesario convertir las unidades de nm a eV. La conversión se realiza mediante la ecuación 1.

La función de Kubelka-Munk es la relación entre el coeficiente de absorción y la energía de banda prohibida (E_g). La gráfica $(F(R) \cdot hv)^{1/2}$ contra hv , permite determinar la banda prohibida con la extrapolación de una línea recta a la intersección del eje como se muestra en la figura 29. El *band gap* de $BaTiO_3$ medido es 3.27 eV.

Es utilizando sulfato de bario como blanco antes de la medición de los fotocatalizadores.



La figura 29 muestra el gráfico de los polvos medidos donde fue necesario aplicar la ecuación de Kubelka Munk para graficar los valores de los ejes $(F(R) \cdot hv)^{1/2}$ contra hv , medido en el equipo de UV-Vis DRS de 200 a 900nm y utilizando sulfato de bario como blanco.

La determinación del *band gap* permite conocer en que parte del espectro electromagnético absorbe luz el fotocatalizador para producir las reacciones redox. La selección de la luz que se vaya a irradiar al sistema debe ser mayor del *band gap* del fotocatalizador, por lo cual, para poder realizar evaluaciones de degradación de colorantes es necesaria una lámpara que emita luz UV.

4.2.2. Titanato de estroncio (SrTiO₃)

Otro de los materiales que se sintetizó en esta tesis es el SrTiO₃. El fotocatalizador fue sintetizado por la técnica hidrotermal. Inicialmente, se evaluaron diferentes concentraciones y precursores. Las condiciones óptimas de síntesis fueron la preparación previa de la disolución precursora, mediante el calentamiento de la disolución a 80°C y el calentamiento a 180°C por 12 h. De las fases obtenidas se realizó un estudio de caracterización estructural con la técnica de difracción de rayos X (DRX), donde se muestra en la figura 30, los picos característicos del SrTiO₃. Las posiciones de los picos fueron indexadas a la carta cristalográfica número JCPDS 00-035-0734, indicando que se obtuvo la fase cubica. El software comparativo utilizado se llama Eva difractor. El tamaño de cristalita se puede obtener del pico ubicado en 32.5° en el espectro de DRX mediante la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{(0.90)(1.54060 \text{ \AA})}{(0.00522)(0.96)} = 276 \text{ \AA} = 27 \text{ nm} \quad (2425)$$

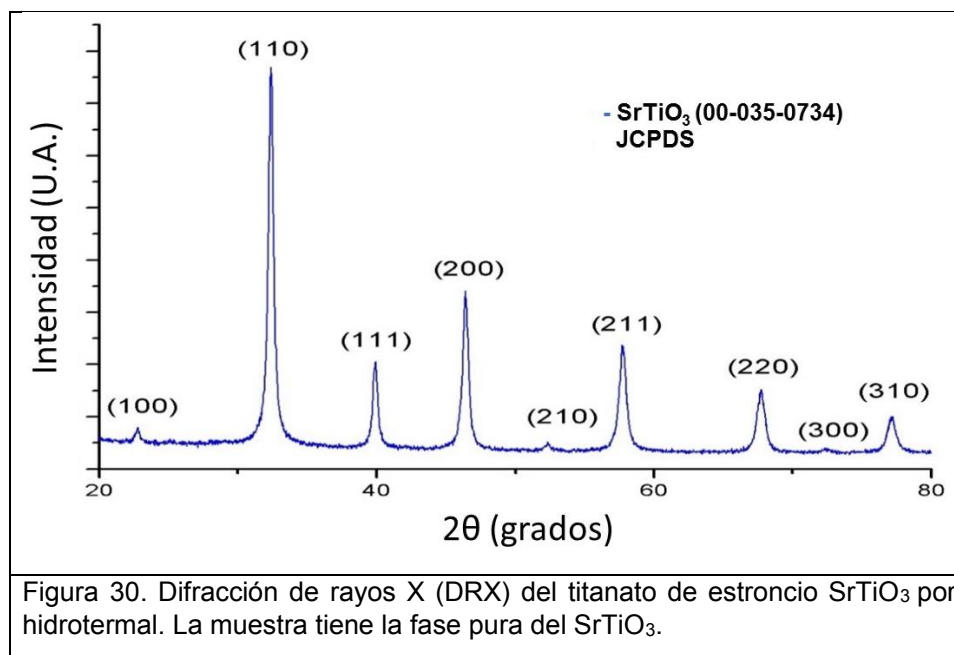
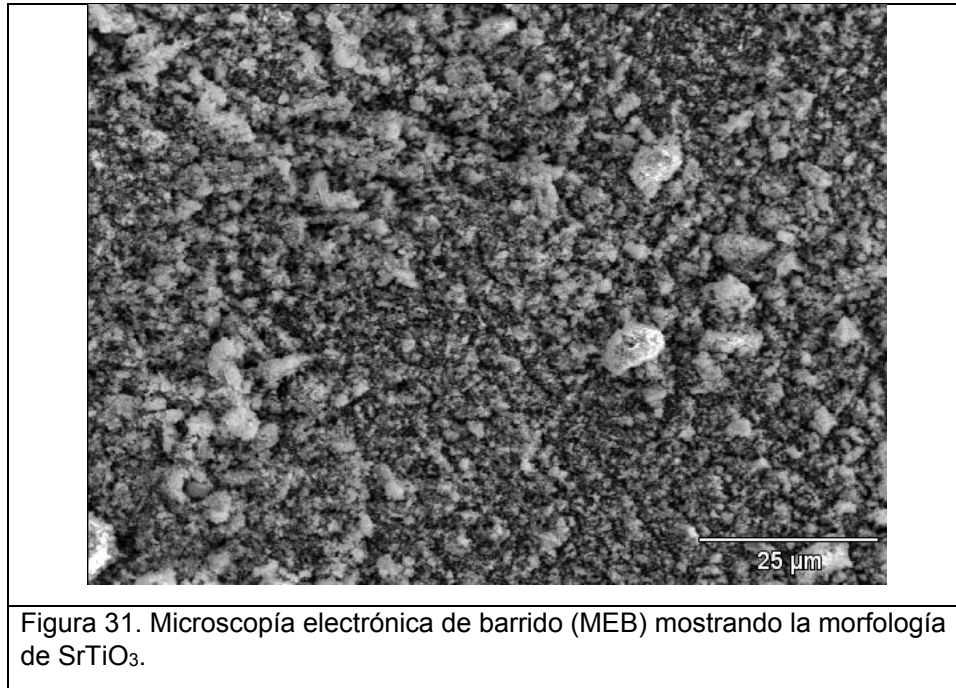
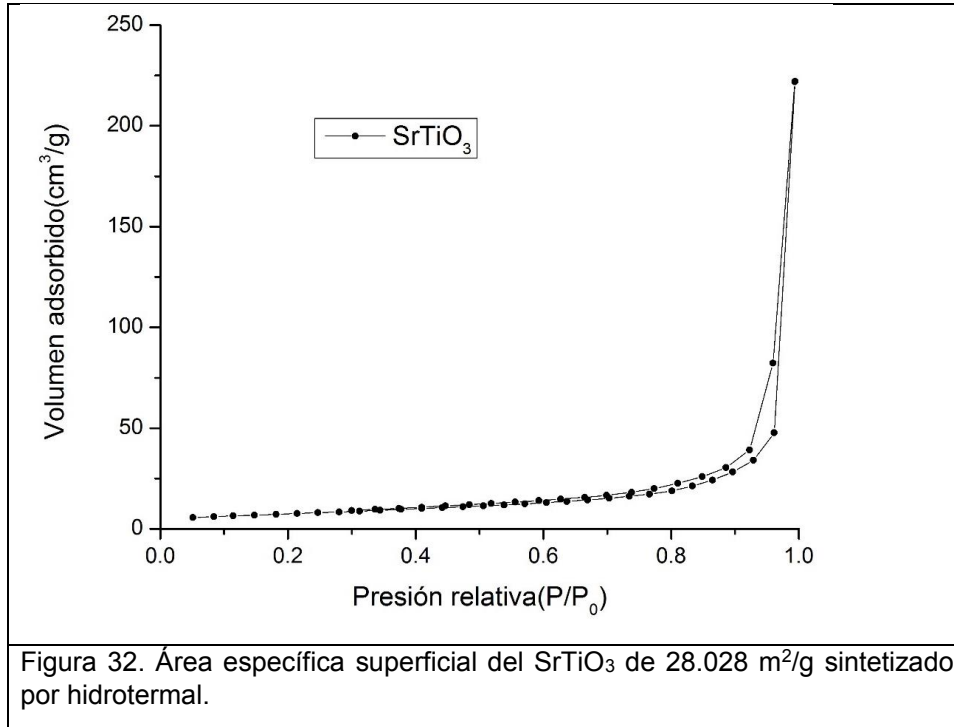


Figura 30. Difracción de rayos X (DRX) del titanato de estroncio SrTiO₃ por hidrotermal. La muestra tiene la fase pura del SrTiO₃.

La fase obtenida de SrTiO₃ se analiza por la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) para comprender conocer sus propiedades morfológicas. La técnica permite observar la superficie del titanato de estroncio como se muestra en la figura 31, el cual, tiene una estructura no homogénea e irregular con algunos aglomerados en la superficie. El MEB utilizado es de baja resolución.



El total de área superficial para el titanato de bario (SrTiO₃) fue obtenido con referencia a los métodos multipuntos de Brunauer Emmett Teller (BET) usando los datos de la isoterma de adsorción/desorción de N₂. La muestra se desgasificó a 300°C por 8h, seguido, con la medición con N₂. La figura 32 muestra el área específica superficial del titanato de estroncio con un área específica superficial de 28.028m²/g.



El equipo de UV-Vis DRS grafica datos de 200 a 900 nm contra F(R) de los fotocatalizadores medidos.

La figura 33 muestra el *band gab* de SrTiO₃ medido por espectrofotómetro UV-Vis DRS. La función de Kubelka-Munk es la relación entre el coeficiente de absorción y la energía de banda prohibida (Eg). La gráfica $(F(R) \cdot hv)^{1/2}$ contra hv , permite determinar la banda prohibida con la extrapolación de una línea recta a la intersección del eje como se muestra en la figura 33. El *band gab* de SrTiO₃ medido es 3.27 eV.

Es utilizando sulfato de bario como blanco antes de la medición de los fotocatalizadores.

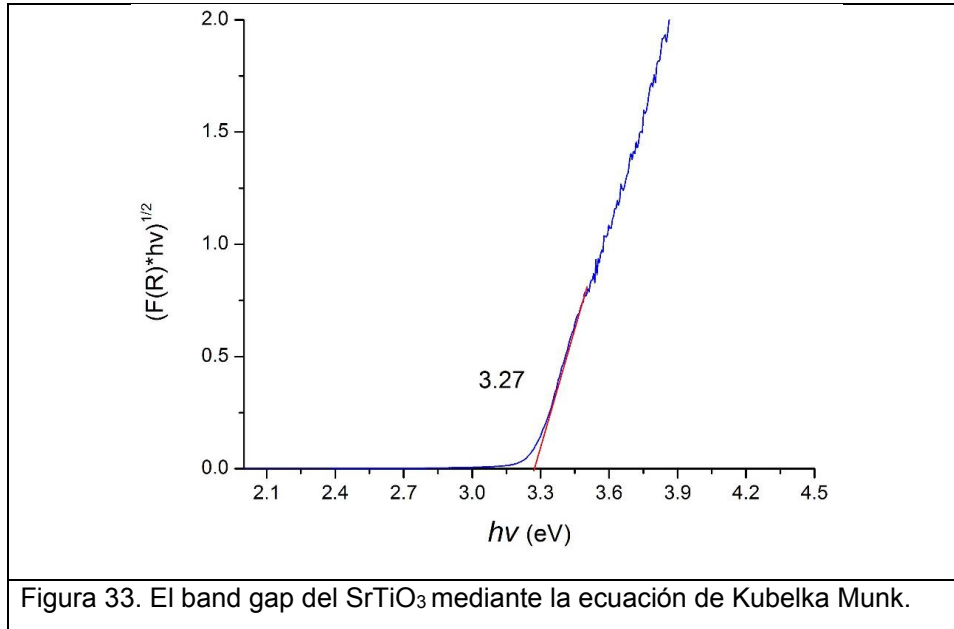
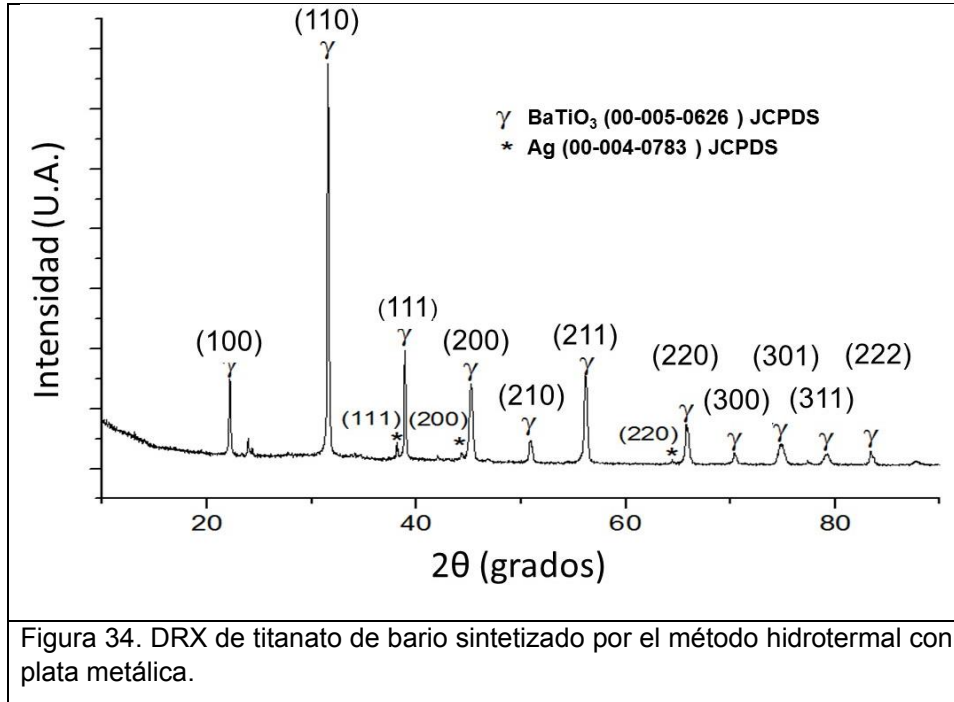


Figura 33. El band gap del SrTiO₃ mediante la ecuación de Kubelka Munk.

4.3. Impregnación de catalizadores

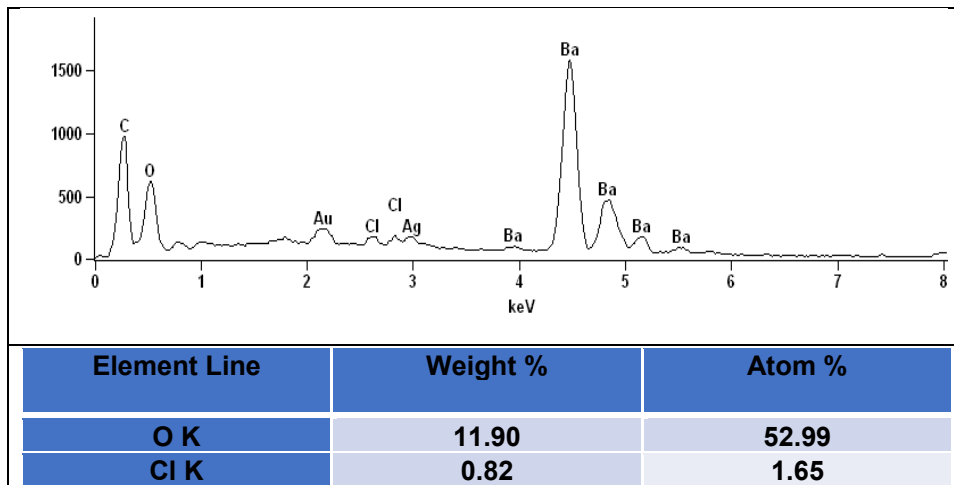
4.3.1. Impregnación de plata del titanato de bario sintetizado por hidrotermal

El BaTiO₃ puede mejorar sus propiedades fotocatalíticas con la impregnación de plata. La figura 34 muestra el titanato de bario con plata metálica obtenida mediante impregnación.



La técnica de caracterización espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) esta acoplada a SEM, la cual, permite detectar si existe la presencia de plata en nuestro material. La presencia de oro es debido a que es necesario un tratamiento previo de metalización para que el catalizador pueda ser caracterizado.

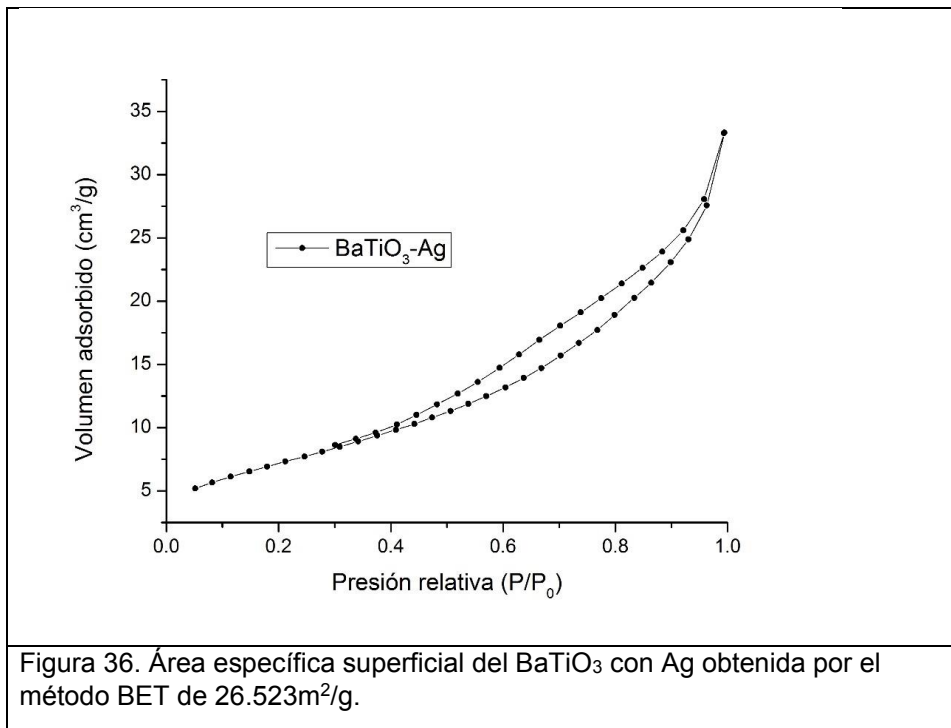
El BaTiO₃ muestra residuos por el lavado de HCl evaluada con (EDS) además de un contenido de plata por impregnación, el pico más intenso es el del bario en posiciones similares al de titanio, por lo cual, presenta dificultad del equipo a detectar el titanio (figura 35).



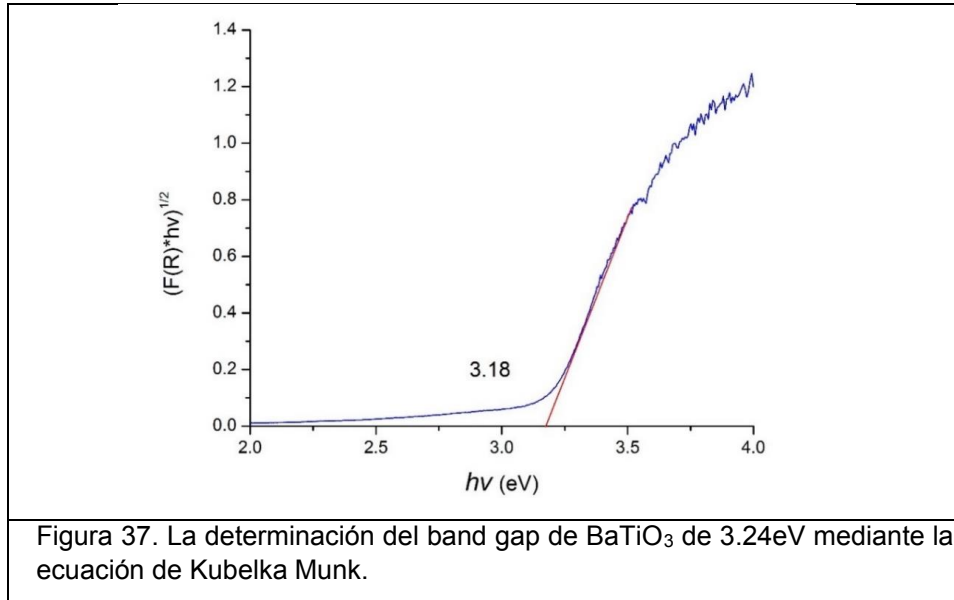
Ag L	0.79	0.52
Ba L	60.89	18.34
Ti L	25.59	26.50
Total	100.00	100.00

Figura 35. Análisis de la composición química por EDS del BaTiO₃ sintetizado por hidrotérmal e impregnado con plata.

El tipo de isoterma para el titanato de bario con impregnación de plata (figura 36) es característico a un material mesoporoso. El área específica superficial decreció a 26.523m²/g.



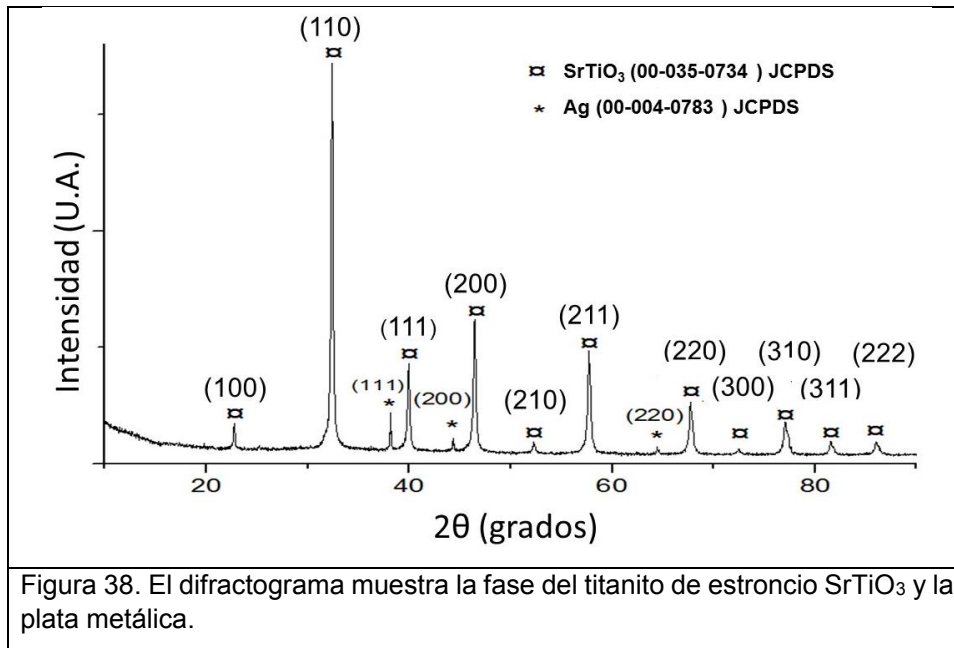
El BaTiO₃ impregnado de plata muestra una disminución del *band gap* obteniendo una mayor captación del espectro electromagnético. El *band gap* del Ag-BaTiO₃ es de 3.18eV como se muestra en la figura 37.



4.3.2 Impregnación de plata del titanato de estroncio sintetizado por hidrotérmal.

La impregnación de SrTiO₃ se realiza con el objetivo de incrementar los sitios activos del fotocatalizador y mejorar la fotocatalisis.

La figura 38 muestra la impregnación con plata del titanato de estroncio. La carta cristalográfica JCPDS 00-004-0783 indica que se obtuvo plata metálica.



El microscopio electrónico de barrido (MEB) JSM 6300, con el cual se realizó esta medición es de baja resolución por lo que no se observa totalmente claro la morfología del material de Ag-SrTiO₃. La técnica permite observar la superficie del titanato de estroncio como se muestra en la figura 39, el cual, tiene una estructura no homogénea e irregular con algunos aglomerados en la superficie. Lo que se puede observar son pequeños puntos blancos que no están presentes en la micrografía sin impregnación que podrían ser debido a la plata.

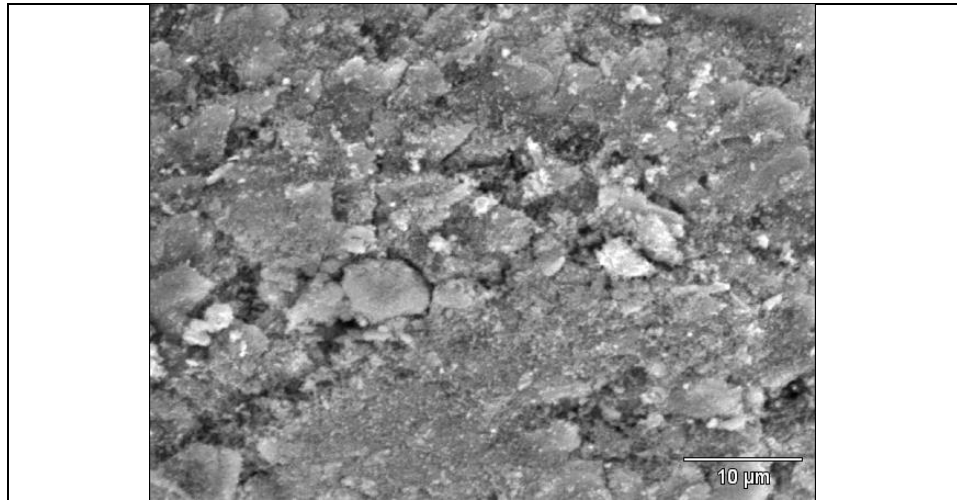
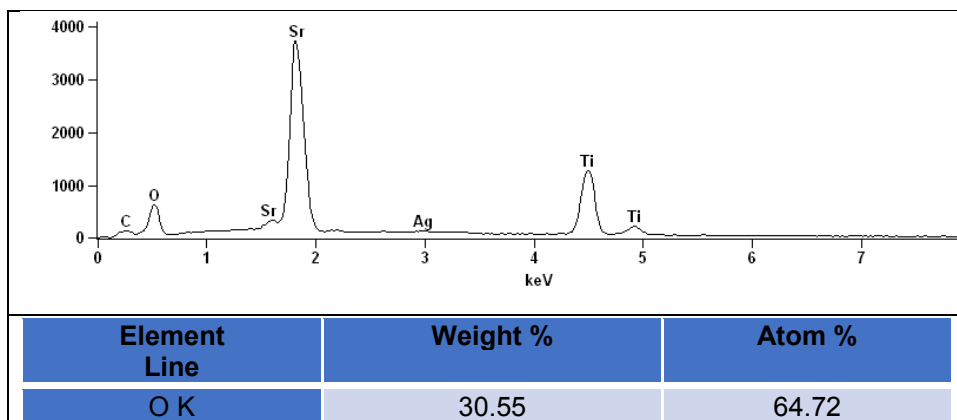


Figura 39. Microscopía electrónica de barrido (MEB) morfología del SrTiO₃ impregnada con plata.

La determinación del porcentaje de plata contenido en la superficie del SrTiO₃ fue por la evaluación de EDS por el método de impregnación como se muestra en la figura 40. El pico más intenso pertenece al estroncio, se puede observar una pequeña presencia de carbono lo cual pudo ser obtenida por el medio ambiente y ser depositada en la superficie.



Ti K	26.52	18.77
Sr L	41.75	16.15
Ag L	1.17	0.37
Total	100.00	100.00

Figura 40. Análisis EDS composicional del SrTiO₃ impregnado con plata.

El área específica del titanato de estroncio SrTiO₃ muestra que hay una disminución de área superficial causado por la impregnación de plata como se muestra en la figura 41.

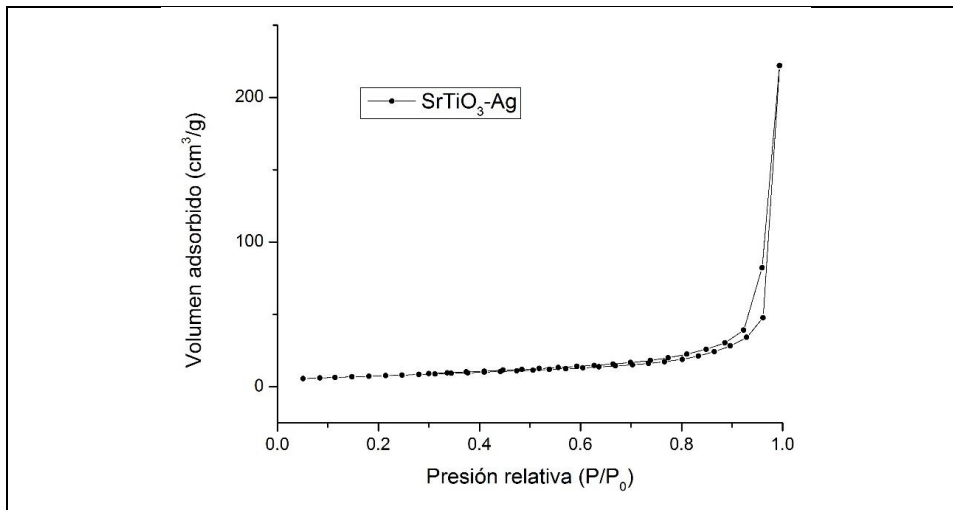
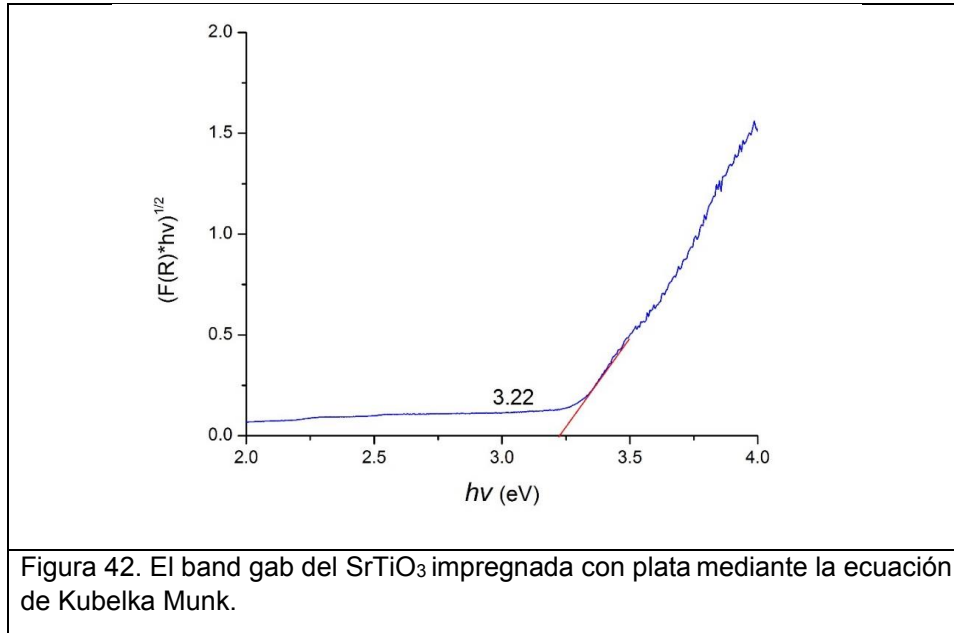


Figura 41. Área específica superficial del SrTiO₃ impregnado con plata de 27.300m²/g.

El BaTiO₃ impregnado de plata muestra una disminución del *band gap* obteniendo una mayor captación del espectro electromagnético. El *band gap* del SrTiO₃-Ag es de 3.18eV como se muestra en la figura 42.



La tabla 7 muestra un resumen comparativo de los catalizadores sintetizados. El BaTiO₃ sintetizado por síntesis química con alcóxido muestra que tiene el mayor tamaño de cristalita (75 nm) con un área específica superficial de 4.585 m²/g. En la síntesis por hidrotérmal se puede observar que el SrTiO₃ tiene un tamaño menor de cristalita de 27 nm y el área superficial aproximada de 28.028 m²/g. Los catalizadores con el menor *band gap* fueron Ag-BaTiO₃ y Ag-SrTiO₃ con 3.18 y 3.22, respectivamente, obteniendo una pequeña disminución comparado con los catalizadores originales sin impregnar.

El tamaño de cristalita de los catalizadores sintetizados fue determinado por el pico más intenso en la dirección (110). El software utilizado para el cálculo fue WinPLOTTR.

Tabla 7. Comparativo de tamaño de cristalita, band gap y área específica superficial de catalizadores sintetizados.

Catalizador	Tamaño de cristalita (nm)	Band gap (eV)	Área específica superficial (m ² /g)
Síntesis química con alcóxido.			
BaTiO ₃	75		4.585 (II)
SrTiO ₃	38		3.115 (II)
Hidrotérmal			
BaTiO ₃	35	3.24	83.944(IV)
SrTiO ₃	27	3.27	28.028(II)
Ag-BaTiO ₃	37	3.18	26.523(IV)
Ag-SrTiO ₃	28	3.22	27.300(II)

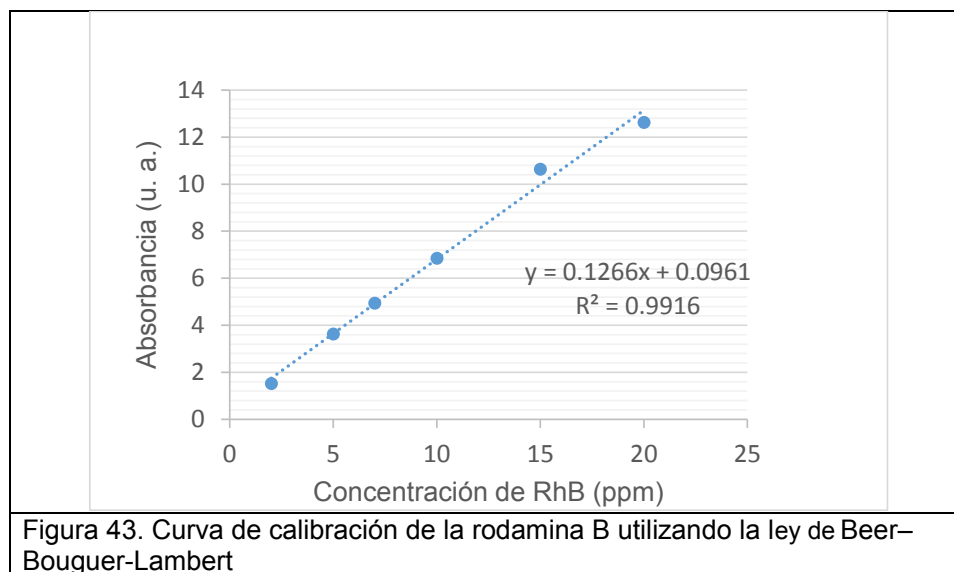
4.4. Evaluación fotocatalítica.

4.4.1 Curva de calibración de la rodamina B.

La curva de calibración muestra la relación proporcional entre la concentración de la rodamina B (RhB) y la señal obtenida por el equipo de UV-Vis (absorbancia). La relación permite conocer la concentración de la muestra. La figura 43 muestra la relación proporcional con respecto a la concentración representado por medio de una línea recta. La concentración utilizada para las evaluaciones es de 5 ppm. La curva de calibración debe ser elaborada con valores menores y mayores de concentración a la que se va a utilizar. Lo que indica que las variaciones en las concentraciones no afectan en las evaluaciones.

La curva de calibración de RhB (figura 43) es construida con las disoluciones de concentraciones de 2, 5, 7, 10, 15 y 20 ppm. Las disoluciones fueron preparadas de la solución patrón en este caso de 100ppm. El coeficiente de determinación (r^2) indica el criterio de aceptación de linealidad el cual debe tener valores $r^2 > 98$. El r^2 y la ecuación de la recta son obtenidas por Microsoft Excel.

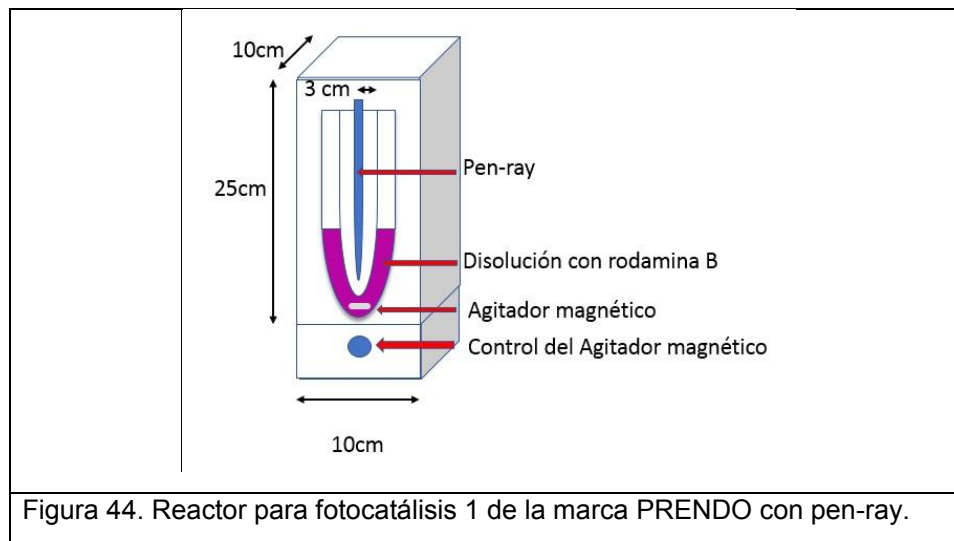
Las curvas de calibración también ayudan a comprobar el correcto funcionamiento de instrumentos de medición.



4.4.2 Reactor 1 para fotocátalisis.

La selección del reactor, así como, el espectro electromagnético de emisión de la lámpara es importante en las evaluaciones fotocatalíticas.

Las primeras pruebas que se realizaron fueron en el reactor (figura 44) para fotocátalisis 1 de la marca PRENDO conformado de un tubo interno de cuarzo y un vaso, en la parte inferior cuenta con un agitado magnético de 100 a 1000 rpm. La lámpara utilizada es de mercurio tipo pen-ray UV, donde el pico más intenso se encuentra en el ultravioleta (254nm). El reactor tiene un sistema de enfriamiento entre la muestra y la lámpara UV.



La lámpara usada en este proyecto es de la marca UVP, funciona con un voltaje de 220V a 50Hz, tienen una emisión del 90% en 254 nm. La lámpara se fabricó de mercurio en cuarzo con un tamaño 15.24 cm y un diámetro de 9.5 mm. La figura 45 muestra el reactor 1 para pruebas de fotocátalisis. La figura 45a muestra el reactor con la lámpara apagada con el sistema de agitación magnética encendido. La figura 45b muestra el reactor con la lámpara encendida con el sistema de agitación magnética encendido.

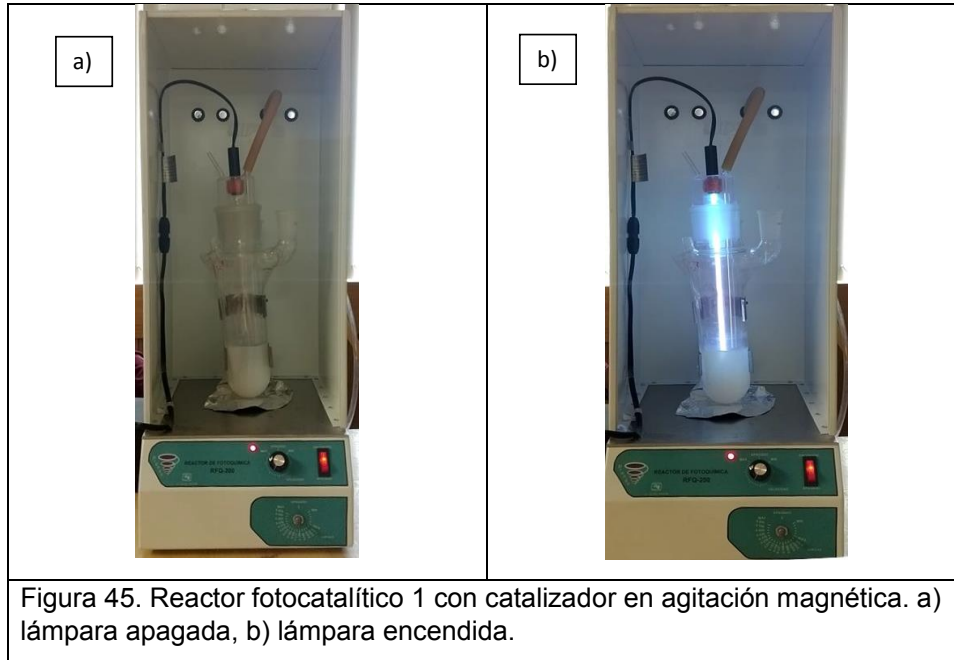


Figura 45. Reactor fotocatalítico 1 con catalizador en agitación magnética. a) lámpara apagada, b) lámpara encendida.

En la figura 46 se muestra el espectro de emisión de la lámpara pen-ray UV (254 nm). La luz UV emitida por la lámpara es superior a la energía del *band gap* del BaTiO₃ y el SrTiO₃, lo cual, se considera como primera opción para llevar a cabo las pruebas de fotólisis y fotodegradación.

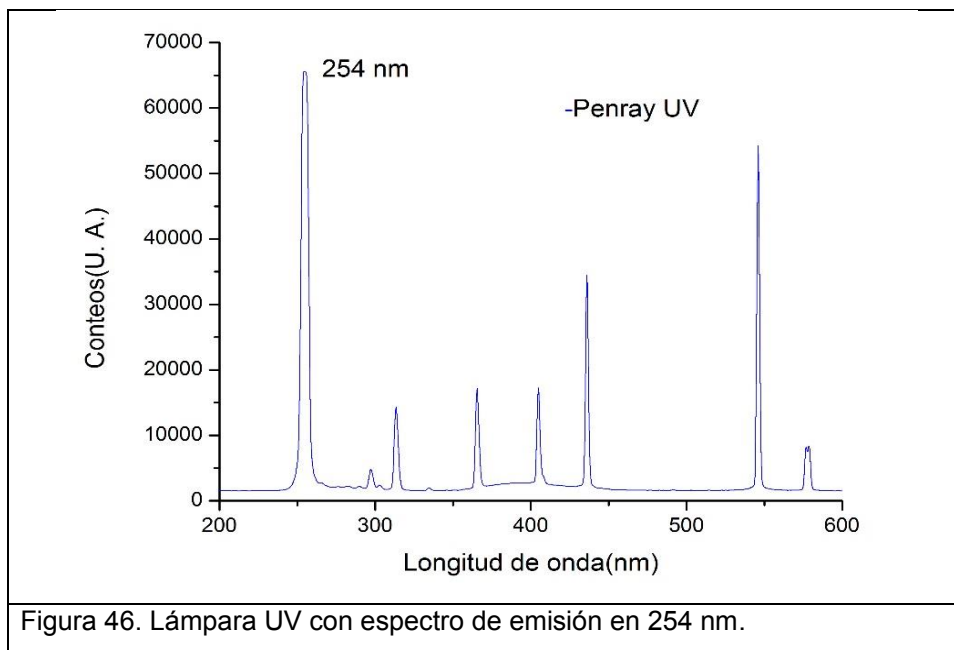


Figura 46. Lámpara UV con espectro de emisión en 254 nm.

Las evaluaciones fotocatalíticas comenzaron con la determinación de las condiciones ideales para llevar a cabo la fotólisis, donde se consideró las siguientes opciones:

- El sistema con enfriamiento a temperaturas menores de 20°C.
- El sistema con recirculación de agua y sin enfriamiento.
- El sistema sin enfriamiento y sin recirculación de agua.

4.4.3 Evaluación fotocatalítica en el reactor 1.

Las primeras pruebas que se realizaron en el reactor fueron considerando las diferentes formas en que se podría llevar a cabo la fotólisis. Las consideraciones para la fotólisis del reactor son con el sistema de recirculación activo (con o sin sistema de refrigeración) y sin sistema de recirculación. La figura 47 muestra el comparativo de lo que sucede dentro del reactor con el sistema de recirculación. El sistema puede ser enfriado a temperaturas menores a 20°C o solo recircular agua sin enfriamiento manteniendo la temperatura a 30°C debido al calentamiento de la bomba de recirculación. En ambos casos la fotólisis es similar, como se muestra en la gráfica de color azul, con una degradación de aproximadamente del 5%. El sistema de recirculación mueve el agua entre la lámpara y la disolución, no permitiendo el paso correcto de la luz. La tercera forma es sin recirculación, por lo cual, no hay agua entre la disolución y la lámpara. El sistema sin recirculación muestra una degradación de aproximadamente del 90%, por lo cual la luz de la lámpara llega con mayor intensidad a la disolución. Las pruebas se realizaron con agitación magnética de la disolución.

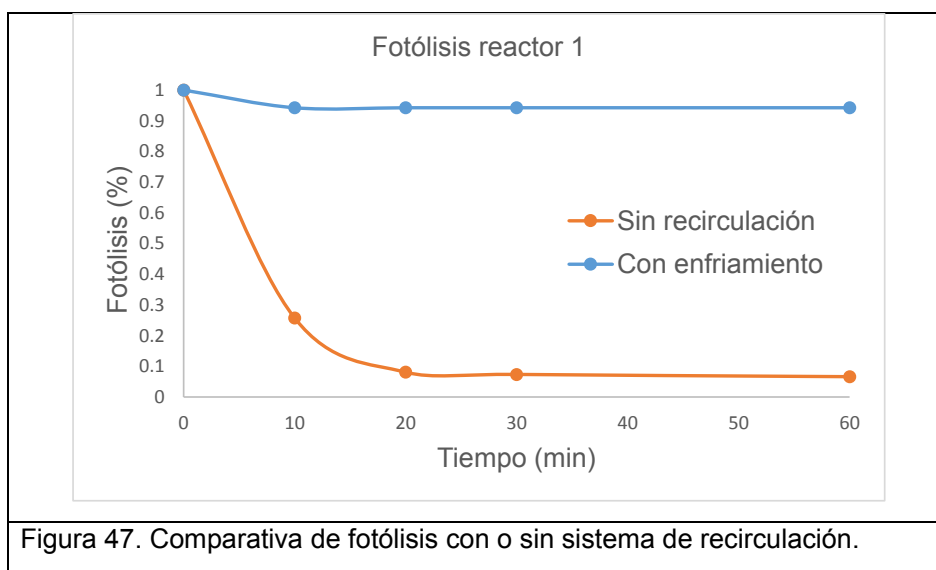
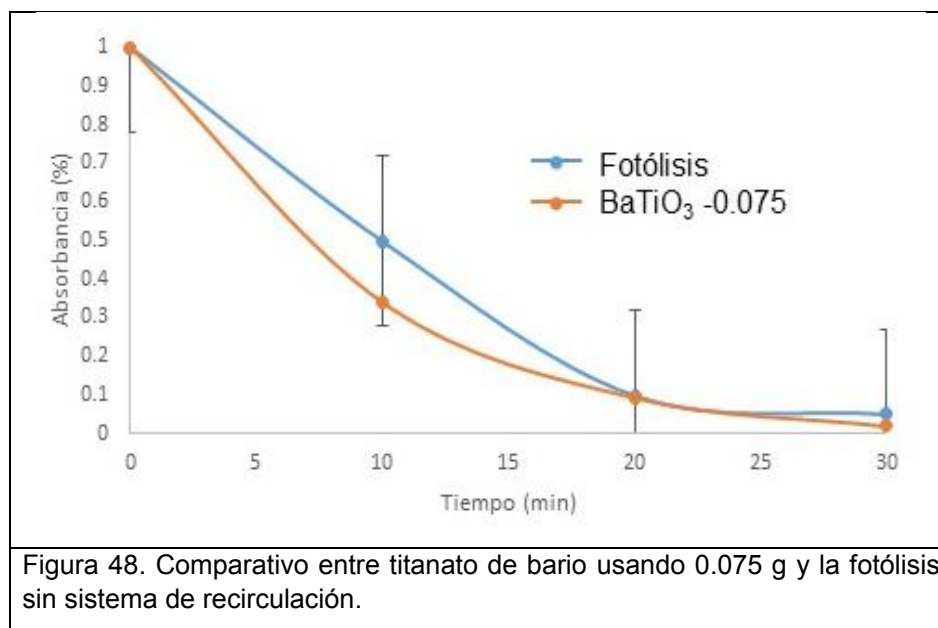


Figura 47. Comparativa de fotólisis con o sin sistema de recirculación.

Las siguientes pruebas se realizaron sin recirculación para los diferentes catalizadores que fueron probados, variando en el caso de BaTiO_3 diferentes concentraciones (0.150, 0.075 y .038 gramos en 150 mL) para el reactor 1. Los mejores resultados se obtuvieron para 0.750 g/L, pero con valores dentro del error estándar como se muestra en la figura 48. Los datos obtenidos indican que la degradación es llevada a cabo por la intensidad de lámpara UV y no es causada por la interacción de la luz con el fotocatalizador.

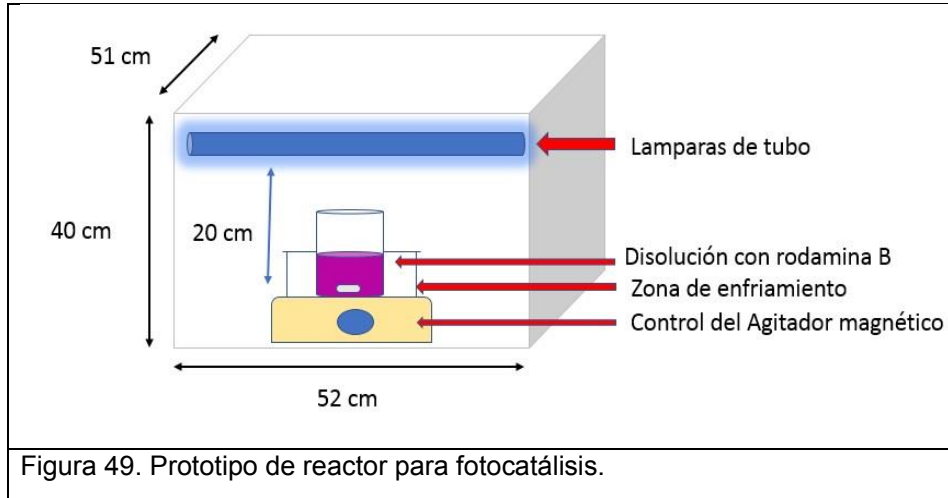


Las evaluaciones en el reactor UV 1 muestran que la intensidad de la lámpara es muy potente permitiendo la degradación de la rodamina B con solo la irradiación del pen-ray.

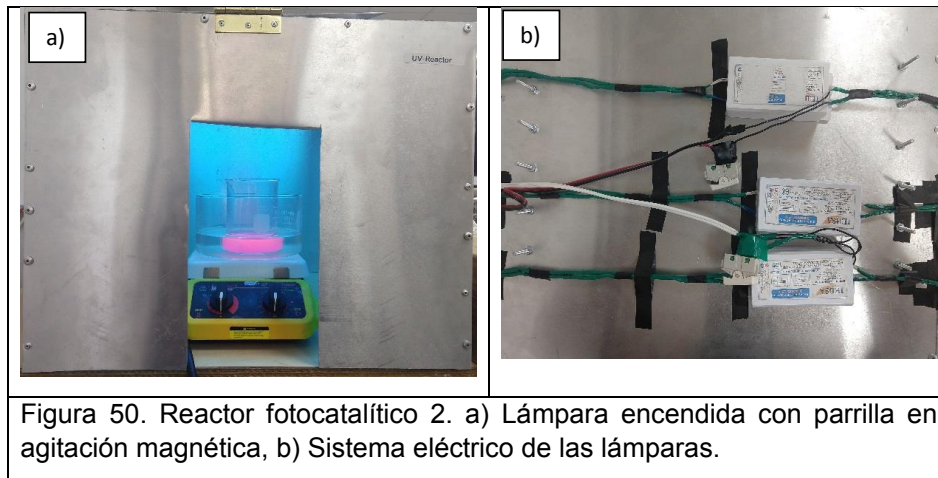
La lámpara de emisión de 256 nm no parece ser la indicada para valorar los catalizadores debido a su potencia y/o espectro de emisión. El paso siguiente fue el diseño de un reactor que utilice diferentes lámparas UV con diferentes intensidades y espectros de emisión.

4.4.4. Reactor 2 para fotocátalisis

El reactor para fotocátalisis 2 fue diseñado como se muestra en la figura 49 de manera que la irradiación de las lámparas UV interactúe con la disolución. En las primeras pruebas se utilizaron 4 lámparas de 15watts, donde la longitud de onda utilizada para la fotocátalisis es 254nm (figura 47). La distancia entre la lámpara y la disolución es de 20 cm. La luz excita el semiconductor produciendo los pares e-h lo que ayuda a degradar la rodamina B.



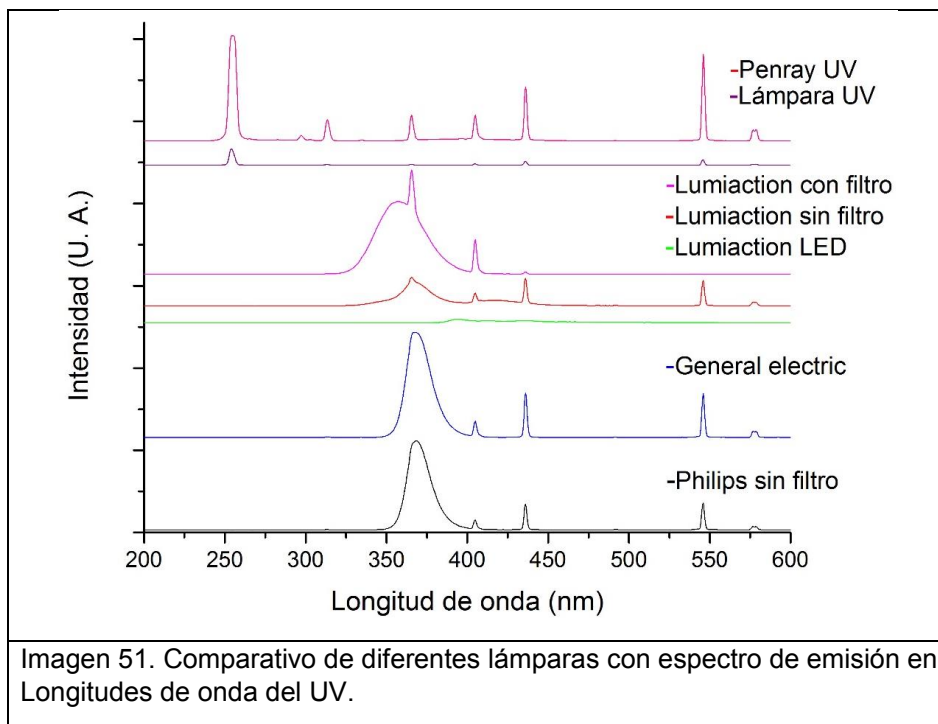
La figura 50 muestra el diseño del prototipo de reactor y armado en UPIITA, el cual consta de una parrilla de agitación magnética, entradas y salidas para instalación de un sistema de enfriamiento, instalación para colocar de 2 a 6 lámparas de tubo de 15w, con dimensiones de 52x51x40 cm y una puerta de acceso a la disolución.



Paras las siguientes pruebas se consideraron diferentes lámparas, las cuales están caracterizadas por el espectrofotómetro UV-Vis como se muestra en la figura 51.

Los espectros de emisión de diferentes lámparas son mostrados en la figura 51 mostrando información de la intensidad de luz y la longitud de onda para elegir la mejor lampará, la cual se utilizará para la evaluación fotocatalitica. Las lámparas de G E y Philips mostraron una mayor intensidad en 368 nm y con una distancia de separación de 45 cm. Esta distancia es mayor a la que se

colocara la disolución con RHB y el fotocatalizador. El pico de emisión de 368 nm es ideal para fotocátalisis debido a que la energía de emisión está más cerca del *band gap* de los fotocatalizadores. La ventaja de una lámpara UV de 368 nm a 256 nm es que puede traspasar la luz el vidrio y la de 256 nm no puede.

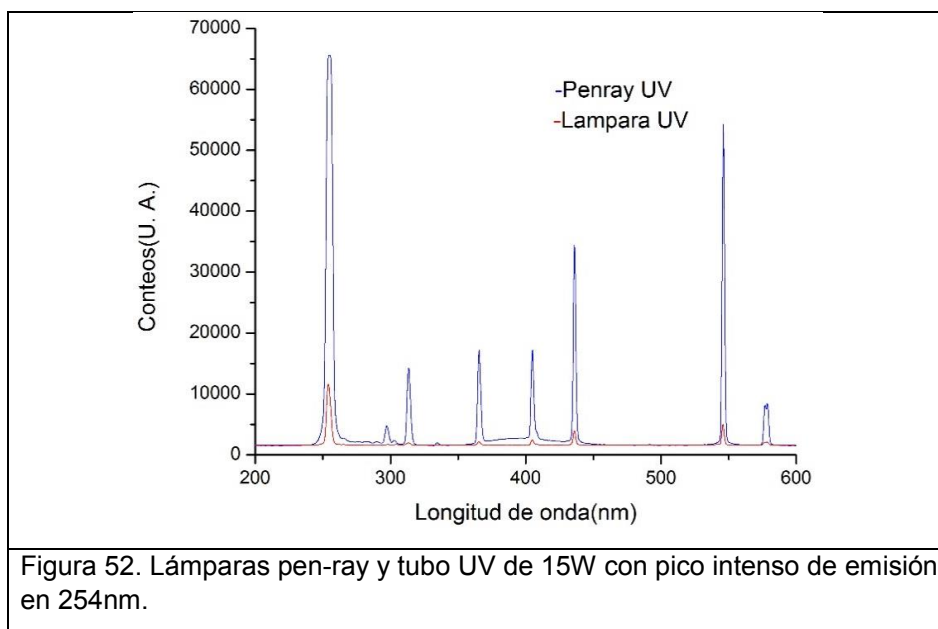


La tabla 8 muestra las diferentes intensidades a una distancia de medición determinada. La distancia 0 cm es debido a que la intensidad de la lámpara a mayor distancia es prácticamente 0. La distancia de medición del espectro para el pen-ray utilizado en el reactor 1 y el tubo de lumiaction (254 nm) del reactor 2 fue de 30 cm, para comparar ambas lámparas. El pen-ray es 4 veces más intensa que la lámpara de tubo (254 nm) a la misma distancia. La distancia de 45 cm es para el reactor 2 debido a que es de mayor tamaño, a esa distancia puede ubicarse la disolución en cualquier zona del reactor y también para evitar la saturación del sensor. El factor primordial para la selección de la lámpara sea mayor al *band gap* del fotocatalizador y que la distancia sea suficiente para iluminar la disolución.

Tabla 8. Comparativo de lámparas con diferentes distancias de medición, obteniendo la longitud de onda del máximo y la intensidad medida por el espectrofotómetro.

Lámpara	Distancia (cm)	Longitud de onda (nm)	Intensidad (u. a)	Band gap (lamp) (eV)
Lámpara Pen-Ray	30	254	65535	4.89
Lumiaction Tubo	30	254	16100	4.89
Lumiaction con filtro	0	365.5	65100	3.39
Lumiaction LED	0	365.5	1680	3.39
Lumiaction sin filtro	45	365.5	1900	3.39
General Electric	45	368	65500	3.37
Philips sin filtro	45	368.5	55800	3.37

Las lámparas elegidas son Lumiaction de tubo 254 nm como comparativa de la pen-ray debido a su espectro de emisión como se muestra en la figura 52 es similar pero menos intensa y Philips sin filtro por su emisión entre 350 a 400 nm. La lámpara General Electric ya se encuentra descontinuada, por lo cual no se consideró.



4.4.5. Evaluación fotocatalítica reactor 2

La evaluación inicio con 4 lámparas de la marca lumiaction de 15 W con el pico intenso de emisión en 254 nm.

Las pruebas se hicieron con BaTiO₃ sintetizado mostrando una degradación del 20%, muy similar a la fotólisis. La prueba en ambos casos la lámpara UV fue encendida desde un tiempo de 0 minutos después de oscuridad (fotólisis 0). La prueba 2 se realizó con SrTiO₃ y se comparó con fotólisis (fotólisis

1) con la lámpara UV encendida desde 60 minutos antes de la evaluación para ambos casos. La evaluación de SrTiO₃ y la fotólisis 1 mostraron una degradación del 60% de RhB como se muestra en la figura 53.

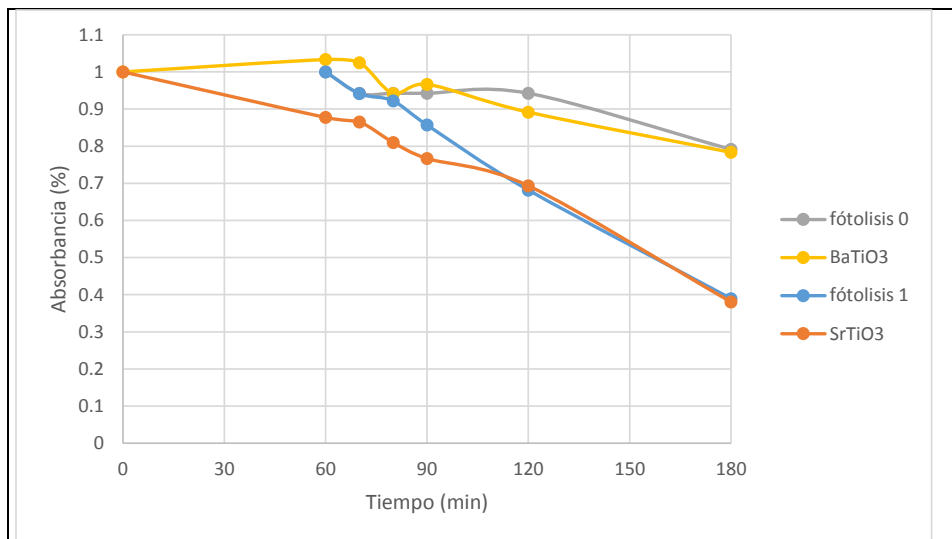


Figura 53. Comparativa de catalizadores sintetizados por hidrotermal evaluados con la lámpara de tubo UV lumiaction.

Las primeras pruebas del reactor 2 mostraron que, de igual manera, la degradación en el reactor 1 con el pen-ray es causada por fotólisis.

Las siguientes evaluaciones se realizaron con 4 lámparas de la marca Philips con una duración de 7 horas con el objetivo que la fuente luminosa es más cercana al band gap de los fotocatalizadores.

La evolución fotocatalítica para los catalizadores de BaTiO₃ y SrTiO₃ mostraron una baja degradación como se muestra en la figura 54. La prueba inicial de la evaluación se realiza en oscuridad con agitación magnética por 60min. La evaluación de absorción en oscuridad presenta una absorción de 0.80% para BaTiO₃ y 0.60% para SrTiO₃. La evaluación bajo luz UV es realizada con agitación magnética durante 240 min. La tendencia de ambos catalizadores muestra que existe una absorbancia de aproximadamente 19% al finalizar la prueba.

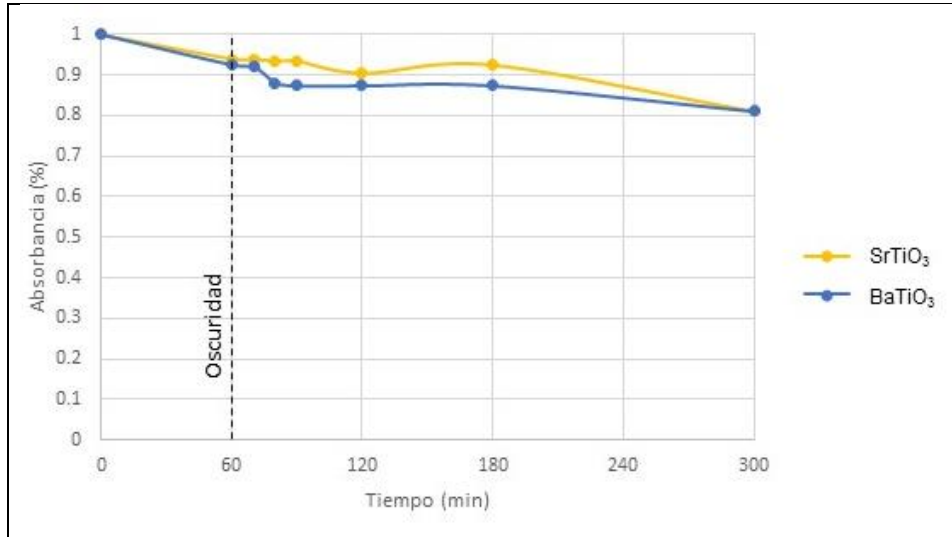
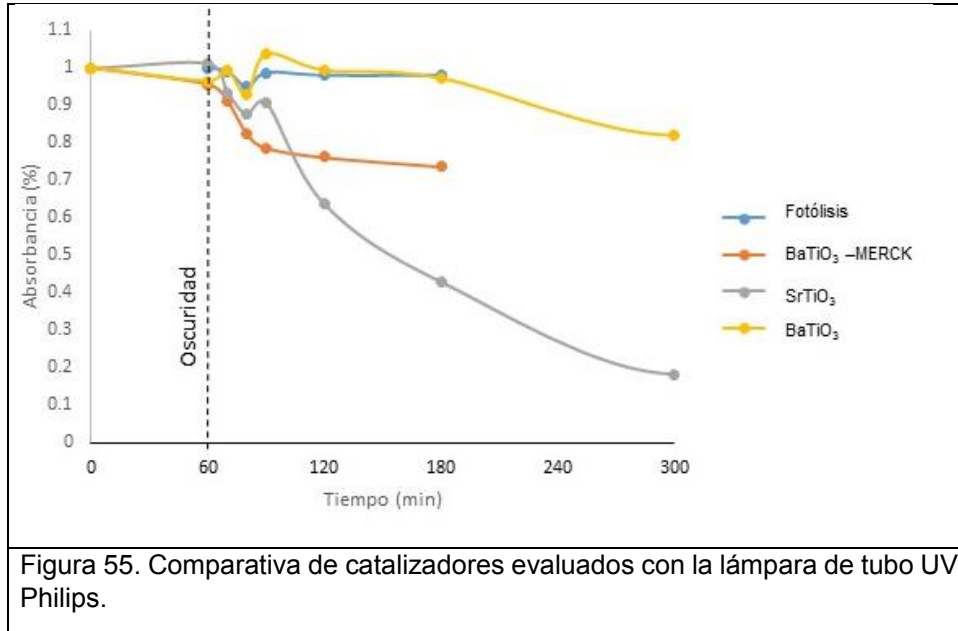


Figura 54. Comparativa de catalizadores sintetizados por síntesis química con alcóxido evaluados con la lámpara de tubo UV Philips.

La evaluación inicia con un tiempo de oscuridad a 60 minutos para permitir la absorbancia de la rodamina B sobre el fotocatalizador, para que la absorción superficial en los fotocatalizadores no afecte las mediciones de fotocatalisis.

La evaluación fotocatalítica inicialmente se realizaba en 2 horas bajo luz UV. La primera prueba fue la evaluación de la fotólisis de la rodamina B (RhB) a 2 h donde mostro muy baja degradación o prácticamente 0. Las siguientes pruebas se realizaron con el BaTiO₃ de la marca Merck, con una degradación RhB del 25%, en este punto se consideró aumentar el tiempo de las siguientes pruebas a 4h. El BaTiO₃ sintetizado por hidrotermal mostro una degradación del 80% en 4h. El SrTiO₃ sintetizado por hidrotermal mostro a 2 h una degradación del 60% y en 4 h de grado un 80% de RhB. Los datos que se muestran en la figura 55 indican que el mejor fotocatalizador evaluado es el SrTiO₃.



Los fotocatalizadores impregnados con plata le agregan sitios activos en la superficie.

La figura 56 muestra que para las evaluaciones fotocatalíticas de manera similar muestra un tiempo de 60 min de oscuridad. El tiempo de oscuridad muestra la absorción superficial en los fotocatalizadores. Las pruebas fotocatalíticas mostraron una degradación de 25% en una hora, del 40% en 2h, del 60% en 4h, y de aproximadamente un 80% para ambos catalizadores (Ag-BaTiO₃ y Ag-SrTiO₃) después de 6 h bajo luz UV usando las lámparas Philips (368.5 nm).

Los catalizadores BaTiO₃ y SrTiO₃ impregnados con plata mostraron la mejor actividad fotocatalítica a 6h.

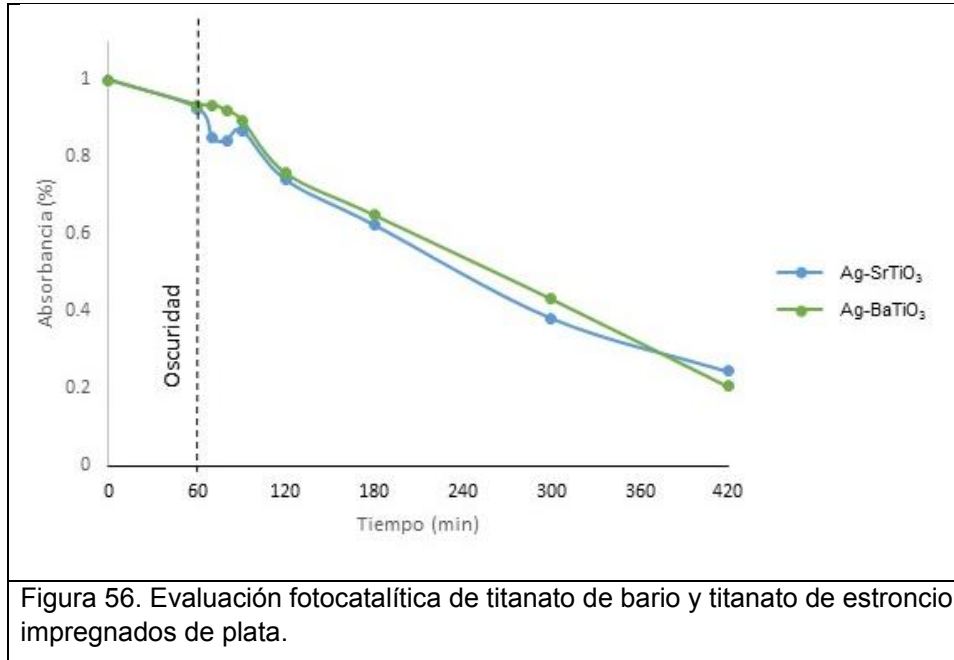
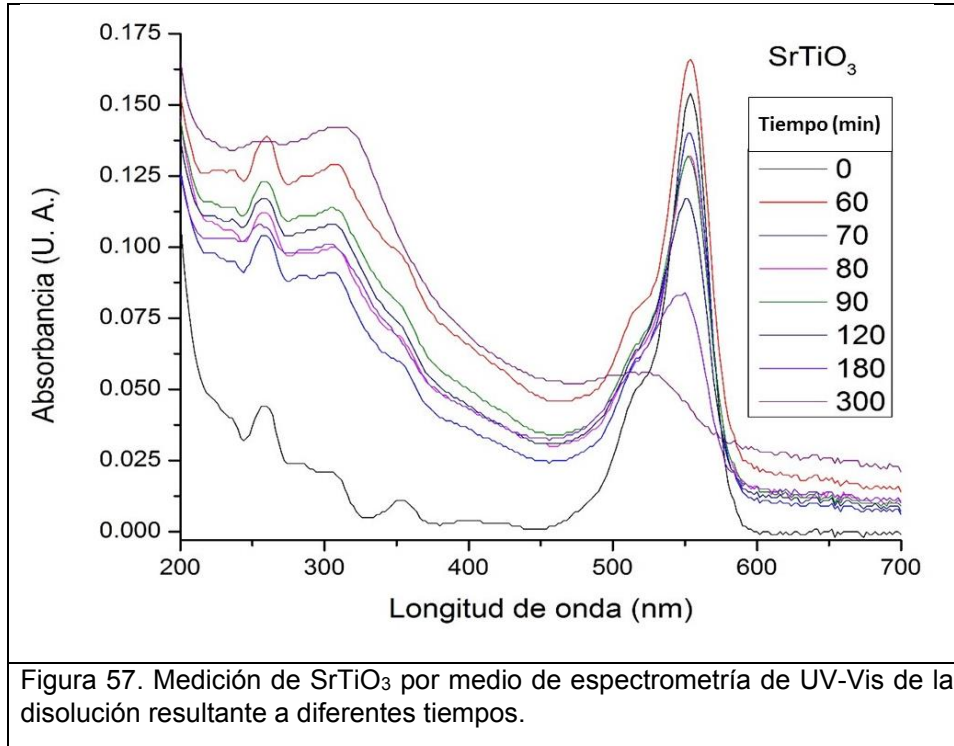


Figura 56. Evaluación fotocatalítica de titanato de bario y titanato de estroncio impregnados de plata.

La degradación de RhB utilizando SrTiO₃ y Ag-SrTiO₃ muestran diferentes comportamientos, esto puede observarse mediante el espectrofotómetro UV-Vis

La figura 57 muestra como la degradación de la rodamina B que es indicado por el pico característico en 554 nm. La figura 57 muestra como al aumentar el tiempo la absorbancia en pico va disminuyendo. La disminución de la rodamina B está relacionada con la fotocatalisis, pero también existe un aumento en la señal de 200 a 350 nm, lo cual puede indicar que se forman productos que deben ser analizados.



La figura 58 es el Ag-SrTiO₃ muestra de igual manera que SrTiO₃ que existe la disminución del pico de 554 nm, pero con la diferencia que el incremento de 200 a 350 nm es menor, esto puede indicar que genera menos productos que se encuentran en la disolución de RhB.

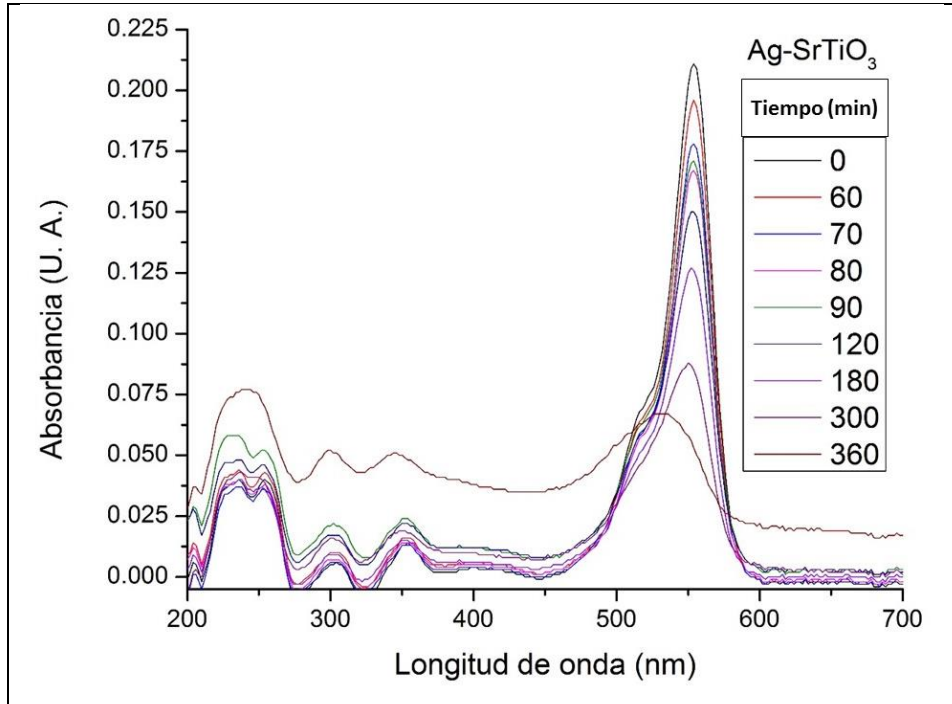


Figura 58. Medición de Ag-SrTiO₃ por medio de espectrometría de UV-Vis de la disolución resultante a diferentes tiempos.

La tabla 9 muestra un comparativo de la degradación generada por los fotocatalizadores. La fotólisis muestra una degradación de 1.3%, lo cual indica que existe poco efecto de la lámpara UV con la Rodamina B. El BaTiO₃ de la marca Merck produce una degradación del 26% en 180 minutos. El BaTiO₃ y SrTiO₃ muestran una degradación similar de aproximadamente del 19%. El BaTiO₃ sintetizado por la técnica hidrotérmal muestra la menor degradación. El SrTiO₃ sin ninguna modificación muestra la mayor degradación de 80% en 300min. La impregnación de los catalizadores mostró una degradación de aproximadamente de 75% para Ag-SrTiO₃ y 78% para Ag-BaTiO₃ en 420 minutos. Los resultados muestran incremento en la actividad fotocatalítica al impregnar el BaTiO₃.

Tabla 9. Degradación de la rodamina B por fotólisis y diferentes catalizadores utilizando lámpara Philips de 368 nm en el reactor 2.

Fotocatalizador	Técnica	Tiempo (min)	Degradación promedio (%)
Fotólisis de RhB		180	1.3
BaTiO ₃ Merck		180	26
BaTiO ₃	Síntesis química con alcóxido.	300	19

SrTiO ₃	Síntesis química con alcóxido.	300	19
BaTiO ₃	Hidrotermal	300	15
SrTiO ₃	Hidrotermal	300	80
Ag- BaTiO ₃	Impregnación- hidrotermal	420	78
Ag- SrTiO ₃	Impregnación- hidrotermal	420	75

En resumen, el SrTiO₃ sintetizado por hidrotermal mostro la mejor degradación de la RhB con un 80% en un tiempo de 4h. El BaTiO₃ mostro una mejora significativa pasando de una degradación del 15 al 78% en 6h al impregnar el catalizador. El SrTiO₃ mostro una mejora en el mecanismo de degradación, debido a que cuando el fotocatalizador degrada la RhB produce subproductos, lo que incrementa la absorbancia entre 200 y 500 nm (figura 55), y en el caso de Ag-SrTiO₃ no se muestra que aparezcan esos subproductos al momento de degradar la RhB (figura 56).

5. Conclusiones

Las fases puras de los catalizadores (SrTiO_3 y BaTiO_3) se obtuvieron exitosamente por las dos rutas de síntesis propuestas: hidrotermal y el uso de un alcóxido.

Como resultado de la ruta de síntesis, se observaron ciertas diferencias. En el caso de uso de un alcóxido, la obtención de las fases puras requiere de temperaturas de calcinación de 900°C . Por otra parte, la ruta de síntesis hidrotermal tiene la ventaja de la obtención de materiales cristalinos a baja temperatura (180°C).

Se observaron diferencias microestructurales como resultado del método de síntesis. Los catalizadores obtenidos por un alcóxido muestran áreas en el orden de $3.1 \text{ m}^2/\text{g}$ para el SrTiO_3 , y $4.6 \text{ m}^2/\text{g}$ para BaTiO_3 mientras que los obtenidos por la ruta hidrotermal presentan áreas mayores; de $28 \text{ m}^2/\text{g}$ para el SrTiO_3 y $83.94 \text{ m}^2/\text{g}$ para el BaTiO_3 .

La evaluación fotocatalítica evidencia la factibilidad del uso de los catalizadores para la degradación de colorantes. Los mejores resultados en la degradación de la rodamina b se obtuvieron para el SrTiO_3 a 300 min de reacción con una degradación del 80%. Estas características fueron atribuidas a la obtención de materiales nanoestructurados ($D \sim 27 \text{ nm}$) que además presentan valores de área superiores en la síntesis hidrotermal en comparación a la síntesis con un alcóxido.

La incorporación de las partículas de plata no modifica significativamente el *band gap* del catalizador, lo cual implica el uso de radiación UV en las pruebas de degradación. Sin embargo, los resultados obtenidos con el catalizador Ag- BaTiO_3 muestran que la incorporación de plata mejora los mecanismos de degradación del 15% al 78% en 420 min.

Las pruebas de degradación mostraron (cualitativamente) la obtención de productos secundarios. Por lo anterior, Se deben realizar estudios complementarios sobre el mecanismo de degradación.

Trabajo futuro

El diseño de materiales dopados o unidos por ejemplo BaTiO₃/SrTiO₃.

La síntesis de películas por spray pirolisis o rocío químico.

Realizar pruebas de fotoelectrocatalisis para la evaluación de los catalizadores en oscuridad y luz, para estudios de generación de pares electrón-hueco y recombinación.

El uso de otros compuestos orgánicos para las pruebas fotocatalíticas.

Las observaciones del diseño del reactor abren la posibilidad de crear un nuevo reactor o modificarlo, que en lugar de agitación magnética tenga un sistema que burbujee oxígeno o mejorarlo con al construirse más largo para el uso de múltiples parrillas con agitación magnética.

Referencias.

- [1] www.fao.org/nr/water/aquastat/data/. Febrero del 2018.
- [2] http://apps1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_12/pdf/Cap6_agua.pdf. Marzo del 2018.
- [3] http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/Inventario_Nacional_Plantas1.pdf. Marzo del 2018
- [4] G. buitron. <http://www.eluniversalqueretaro.mx/content/tratamiento-de-aguas-residuales-de-la-industria-textil>. Abril del 2018.
- [5] G. Zhang, G. Liu, L. Wang and J. T. S. Irvine. Inorganic perovskite photocatalysts for solar energy utilization. 45 (2016) 5951-5953.
- [6] A. A. Al-Kahtani. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye in Wastewater Using Gelatin/CuS/PVA Nanocomposites under Solar Light Irradiation. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 8 (2017) 66-82.
- [7] S. Papic, N. Koprivanac, A. L. Bozic, A. Metes. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes and Pigments* 62 (2004) 291–298.
- [8] <http://www.greenpeace.org/mexico/es/Campanas/Toxicos/Contaminacion-de-nuestros-rios/>. Marzo del 2018.
- [9] M.A. Ahmed, Z.M. Abou-Gamra, H.A.A. Medien, M.A. Hamza. Effect of porphyrin on photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles toward Rhodamine B photodegradation. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology* 176 (2017) 25–35.
- [10] B.V. Elsevier. Metal oxides as photocatalysts. Elsevier. 19 (2015) 1, 2.
- [11] T. Alammr, I. Hamm, M. Wark, A. Mudring. Low-temperature route to metal titanate perovskite nanoparticles for photocatalytic applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. 178 (2015) 5.
- [12] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen. Recent advances in Semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7250,7255-7256.
- [13] J. Shi, L. Guo. ABO₃-based photocatalysts for water splitting. *Progress in Natural Science: Materials International*. 22(6) (2012) 593.
- [14]https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_spectrum_en.svg?uselang=es . Abril del 2018.
- [15] J. B. Galvez. Solar detoxification. Unesco. (2003) 8.

- [16] S. Upadhyay, D. Sharma, V. R. Satsangi, R. Shrivastav, U. V. Waghmare, S. Dass. Spray pyrolytically deposited Fe-doped Cu₂O thin films for solar hydrogen generation: Experiments & first-principles analysis. *Materials Chemistry and Physics*. 160 (2015) 32.
- [17] M. A. Peña, J. L. G. Fierro. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chem. Rev.* 2001, 101, 1981–2017.
- [18] <https://consultingmj.wordpress.com/2016/08/10/perovskita-el-material-que-planta-cara-al-silicio/>. Marzo del 2018.
- [19] S. G. Ebbinghaus, H. Abicht, R. Dronskowski, T. Muller, A. Weidenkaff, A. Reller. Perovskite-related oxynitrides – Recent developments in synthesis, characterisation and investigations of physical properties. *37* (2009) 200, 203.
- [20] A. A. Al-Kahtani. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye in Wastewater Using Gelatin/CuS/PVA Nanocomposites under Solar Light Irradiation. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. 8 (2017) 66-82.
- [21] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates. Photocatalysis on TiO_n Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 1995, 95, 735-758.
- [22] G. Wilde. *Nanostructured materials*. Elsevier. (2009) 183-186.
- [23] E. Magnone, J. R. Kim, J. H. Park. The effect of the hydrothermal synthesis variables on barium titanate Powders. *42* (8) (2016) 10030-10036.
- [24] P. Zhao, L. Wang, L. Bian, J. Xu, A. Chang, X. Xiong, F. Xu, J. Zhang, J. Mater. Growth Mechanism, Modified Morphology and Optical Properties of Coral-like BaTiO₃ Architecture through CTAB. *Sci. Technol.* 31(2) (2015) 223-228.
- [25] P. Chen, Y. Zhang, F. Zhao, H. Gao, X. Chen, Z. An. Facile microwave synthesis and photocatalytic activity of monodispersed BaTiO₃ nanocuboids. *Materials Characterization*. 114 (2016) 244, 251.
- [26] S. Kappadan, T. W. Gebreab, S. Thomas, N. Kalarikkal. Tetragonal BaTiO₃ nanoparticles: An efficient photocatalyst for the degradation of organic pollutants. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 51 (2016) 42–47.
- [27] H. Shen, Y. Lu, Y. Wang, Z. Pan, G. Cao, X. Yan, G. Fang. Low temperature hydrothermal synthesis of SrTiO₃ nanoparticles without alkali and their effective photocatalytic activity. *Journal of Advanced Ceramics*. 5(4) (2016) 298-307.
- [28] Y. Wu, T. He. Ag loading induced visible light photocatalytic activity for perovskite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 199 (2018) 283–289.
- [29] W. Zhao, N. Liu, H. Wang, L. Mao. Sacrificial template synthesis of core-shell SrTiO₃/TiO₂ heterostructured microspheres photocatalyst. *Ceramics international*. 43 6 (2017) 4807-4813

- [30] E. Grabowska, M. Marchelek, T. Klimczuk, W. Lisowski, A. Zaleska-Medynska. $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ and SrTiO_3 microspheres decorated with Rh, Ru or Pt nanoparticles: Highly UV–vis. *Journal of Catalysis* 350 (2017) 159, 166.
- [31] Z. H. Shah, Y. Ge, W. Ye, X. Lin, S. Zhang, R. Lu. Visible light activation of SrTiO_3 by loading Ag/AgX (X = Cl, Br) for highly efficient plasmon-enhanced photocatalysis. *Materials Chemistry and Physics* 198 (2017) 73e82.
- [32] S. Yang, C. Niu, D. Huang, H. Zhang, G. Zeng, C. Liang. SrTiO_3 nanocubes decorated with Ag/AgCl nanoparticles as photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic activity towards the degradation of dyes, phenol and bisphenol A. *Environ. Sci.: Nano.* (2017) DOI: 10.1039/C6EN00597G.
- [33] Z. Zhu, Q. Han, D. Yu, J. Sun, B. Liu. A novel p-n heterojunction of $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2/\text{GO}$ composite for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. *Materials Letters* 209 (2017) 379-383.
- [34] M. E. Borges, M. Sierra, J. Méndez-Ramos, P. Acosta-Mora, J.C. Ruiz-Morales, P. Esparza. Solar degradation of contaminants in water: TiO_2 solar photocatalysis assisted by up-conversion luminescent materials. *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 155 (2016) 195, 198-199.
- [35] J. T. Park, C. S. Lee, C. H. Park, J. H. Kim. Preparation of TiO_2/Ag binary nanocomposite as high-activity visible-light driven photocatalyst via graft polymerization. *Chemical Physics Letters.* 685 (2017) 119-126.
- [36] W. Andrew. *Handbook of Hydrothermal Technology.* Elsevier. (2013) 1, 75, 76, 145.
- [37] Y Leng. *Materials characterization.* Wiley. (2010). 45-46, 49-50, 58-59, 255-258.
- [38] M. Faraldos, C. Goberna. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales.* CSIC. 2da revisión. (2011) 51-54, 536, 623-625, 629, 631, 655.
- [39] E. N. Kaufmann. *Characterization of materials,* editorial Wiley-Interscience. (2013) 362, 1050.
- [40] C. Kittel. *Introduction to solid state physics.* John Wiley and son. Eight edition. (2005) 25.
- [41] M. A Dosal, M. Villanueva. *Curvas de calibración en los métodos analíticos.* Facultad de química de la UNAM. (2008) 18.
- [42] T. Owen. *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy.* Agilent Technologies. Primera edición. (2000) 25-26.
- [43] H. H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg. (1992) 9, 11.
- [44] A. Escobedo, E. Sanchez, U. Pal. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista mexicana de física.* S 53 (5) (2006) 18–22.