



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍAS

**ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA
DE PEROVSKITAS DE Nd PARA
LA DEGRADACIÓN DE
CONTAMINANTES.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

DAYANE ROMERO MEDRANO

**ASESOR INTERNO: DR. ROBERTO FLORES
VELÁZQUEZ.**

ASESOR EXTERNO: DR. MOHAN KUMAR KESARLA.



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

Cuernavaca, Morelos.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	I
ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABLAS.....	VI
RESUMEN	VII
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.2. JUSTIFICACIÓN	4
1.3. HIPÓTESIS	6
1.4. OBJETIVOS	6
1.4.1 . Objetivo general	6
1.4.2 . Objetivos específicos.....	6
CAPITULO 2. FUNDAMENTO TEÓRICO	7
2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	7
2.1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA.....	7
2.2. TIPOS DE CONTAMINANTES EN EL AGUA	8
2.2.1. Compuestos químicos inorgánicos	8
2.2.2. Compuestos químicos orgánicos.....	9
2.3. ANARANJADO DE METILO.....	11
2.4. ANTECEDENTES DE LA FOTOCATÁLISIS	11

2.5. PROCESOS CONVENCIONALES	14
2.5.1. Procesos físicos o primarios	14
2.5.2. Procesos biológicos o secundarios.....	15
2.5.3. Procesos químicos o terciarios.....	15
2.6. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADOS (AOPs)	16
2.6.1. Radical (OH•)	18
2.6.2. Clasificación de las AOPs.....	21
2.6.2. Ventajas y desventajas de los AOPs.....	22
2.7. PROCESO FOTOCATALÍTICO	23
2.8. FOTOCATÁLISIS.....	24
2.9. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	26
2.9.1. Mecanismo de las reacciones fotocatalíticas	27
2.9.2. Oxidante.....	30
2.9.3. Dador de electrones	30
2.10. TRATAMIENTO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS.	31
2.10.1. Ventajas tecnológicas de la fotocatalisis heterogénea.....	32
2.11. FOTOCATALIZADORES	34
2.12. SEMICONDUCTORES	34
2.12.1. Estructura de bandas.....	38
2.13. PEROVSKITAS	40
2.13.1. Generalidades de la estructura perovskitas	40
2.13.2. Tratamiento con perovskitas	43
2.14. MÉTODO SOL-GEL	43
2.15. TIERRAS RARAS	45
2.15.1 Descubrimiento de las tierras raras	47
2.15.2. Características generales de las tierras raras.....	48

2.15.3. Neodimio	48
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	50
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	50
3.1. SÍNTESIS DE PEROVSKITAS DE Nd	50
3.1.1. Síntesis de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	51
3.1.2. Síntesis de NdAlO_3	54
3.1.3. Síntesis de NdFeO_3	57
3.2. ENSAYOS DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA	60
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PEROSVKITAS DE Nd	60
3.3.1. Análisis por DRX	60
3.3.2. Análisis por SEM	61
3.3.3. Análisis por UV-Vis	61
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	63
4. COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	63
4.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS Y ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL (TGA/DTA).....	63
4.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	68
4.3. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA.....	73
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....	78
5. CONCLUSIONES	78
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo de investigación fue realizado bajo la supervisión del Dr. Jesús Porcayo Calderón y del Dr. Lorenzo Martínez Gómez (+), a quienes les reitero mi más profundo agradecimiento por hacer posible la realización de este proyecto. Además, agradecer su tiempo y su dedicación día con día para que el proyecto se llevara a cabo de una manera exitosa, así mismo, muchas gracias por guiarme de la mejor manera, corregirme durante el proceso, pero sobre todo gracias por enseñarme cosas nuevas.

Gracias al proyecto “LABORATORIO NACIONAL DE MATERIAS PRIMAS, METALURGIA Y ALEACIONES ESTRATÉGICAS BASADAS EN TIERRAS RARAS ORIENTADAS A FORTALECER LA SUSTENTABILIDAD DE LOS SECTORES ENERGÍA, TRANSPORTE Y COMUNICACIONES” con número: 232611.

Gracias al Instituto de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Autónoma de México por acogerme dentro de sus instalaciones y brindarme el material y los equipos necesarios que se emplearon para la realización de este proyecto.

A mis padres por estar siempre presentes, por enseñarme a ser una persona con valores y apoyarme en cada paso de mi educación, gracias por ser parte fundamental de mi vida.

A mi mami, por todo su amor y paciencia durante mis años de vida, por siempre estar ahí cuando más la he necesitado, mi admiración es toda suya por nunca darse

por vencida pese a los obstáculos que se presentaron y poder ser el sustento económico durante esta maravillosa etapa. Pero sobre todo, por hacer cumplir mi sueño de estudiar una carrera profesional, fue el mejor regalo que me pudiste dar, infinitas gracias mami por culminar conmigo esta meta.

A mis hermanas, gracias por estar presentes en cada etapa que he ido concluyendo, por apoyarme en todo momento y brindarme apoyo moral en los días que sentía que ya no podía. ¡Me encanta tenerlas en mi vida!.

A mis amigos, gracias por haber sido buenos compañeros al inicio de mi carrera y por haberse convertido en excelentes amigos durante y al término de ella. Sus palabras de aliento en los días malos y asesorías personalizadas resultaron fructíferos durante mi proceso profesional, gracias por siempre soportar mis enojos constantes y mis inmensas alegrías, muchas gracias Ingenieros Químicos por formar parte de esta fascinante etapa y por ser parte crucial en mi vida.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución mundial del agua	7
Figura 2. Estructura del anaranjado de metilo.....	11
Figura 3. Instalación experimental de fotocátalisis.....	14
Figura 4. Tecnologías para el tratamiento de contaminantes orgánicos.....	18
Figura 5. Formación del radical Hidroxilo.....	19
Figura 6. Mecanismo de la fotoactivación de un fotocatalizador.....	24
Figura 7. Mecanismo de reacción fotocatalítico.....	28
Figura 8. Distribución de la energía solar.....	32
Figura 9. Tipos de materiales.....	35
Figura 10. Combinación del efecto de recombinación entre partículas.....	37
Figura 11. Teoría de bandas.....	39
Figura 12. Estructura de perovskita.....	42
Figura 13. Etapas del método sol-gel.....	45
Figura 14. Tierras raras.....	46
Figura 15. Localización de Oaxaquia.....	47
Figura 16. Síntesis de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	51

(a) Formación del gel.....	53
(b) Polvo resultante de la calcinación del gel.....	53
Figura 17. Síntesis de NdAlO ₃	54
(c) Formación del gel.....	56
(d) Polvo resultante de la calcinación del gel.....	56
Figura 18. Síntesis de NdFeO ₃	57
(e) Formación del gel.....	59
(f) Polvo resultante de la calcinación del gel.....	59
Figura 19. Análisis TGA/DTA del gel de Nd ₂ Ti ₂ O ₇	64
Figura 20. Análisis TGA/DTA del gel de NdAlO ₃	66
Figura 21. Análisis TGA/DTA del gel de NdFeO ₃	67
Figura 22. Difracción de rayos X de las nanopartículas de Nd ₂ Ti ₂ O ₇	69
Figura 23. Morfología de las nanopartículas de Nd ₂ Ti ₂ O ₇	70
Figura 24. Difracción de rayos X de las nanopartículas de NdFeO ₃	71
Figura 25. Morfología de las nanopartículas de NdFeO ₃	72
Figura 26. Difracción de rayos X de las nanopartículas de NdAlO ₃	72
Figura 27. Morfología de las nanopartículas de NdAlO ₃	73
Figura 28. Curva de calibración de la solución madre.....	74

Figura 29. Degradación del anaranjado de metilo con las perovskitas de Nd.....75

Figura 30. Mecanismo de la degradación del naranja de metilo.....76

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (AOPs).....	21
Tabla 2. Ventajas y desventajas de las AOPs.....	22
Tabla 3. Compuestos tipo perovskita en la naturaleza.....	42
Tabla 4. Ventajas y desventajas del método sol-gel.....	44
Tabla 5. Preparación de 5 g de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	52
Tabla 6. Preparación de 5 g de NdAlO_3	55
Tabla 7. Preparación de 5 g de NdFeO_3	58
Tabla 8. Porcentajes de la degradación del colorante.....	75

RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo el estudio de la actividad fotocatalítica de perovskitas de neodimio para la degradación de contaminantes orgánicos presentes en solución acuosa. Para ello, primeramente se realizó la síntesis y caracterización de las perovskitas de neodimio (NdAlO_3 , NdFeO_3 y $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) mediante el método de Pechinni. Por medio de los análisis termogravimétricos y térmico diferencial (TGA/DSC) así como por difracción de rayos X, se determinaron las condiciones óptimas para que se llevara a cabo la síntesis de las nanopartículas y se observó por medio de espectroscopía de barrido las nanopartículas sintetizadas. Posteriormente se preparó una solución de anaranjado de metilo para proceder con las pruebas fotocatalíticas con las nanopartículas de neodimio sintetizadas, y finalmente se hicieron las mediciones de las pruebas fotocatalíticas en un espectrofotómetro de UV-vis. Los resultados obtenidos demuestran que el proceso de síntesis de las nanopartículas permite obtener geles que al calcinarse a 1000°C durante 24 h se obtiene nanopartículas de titanato de neodimio ($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), que a 1000°C durante 6 h se obtiene las nanopartículas de aluminato de neodimio (NdAlO_3) y a 800°C durante 6 h se obtiene las nanopartículas de ferrita de neodimio (NdFeO_3). Para evaluar la efectividad fotocatalítica de los nanocristales en el proceso de degradación del anaranjado de metilo a 10 ppm, se hicieron mediante luz ultravioleta con un foco de 40 W a diferentes tiempos de exposición (3, 6, 12, 18, y 24 h).

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es una problemática donde es importante realizar investigaciones y pruebas en el laboratorio con el objeto de disminuir o eliminar sustancias que perjudiquen al ambiente y como consecuencia a la especie humana.

Los materiales denominados orgánicos, por ejemplo, significan un problema serio, y aunque se han realizado grandes esfuerzos para su eliminación, es importante buscar nuevas metodologías eficientes y económicas. La presencia de colorantes en agua es, principalmente, de origen antropogénico en los efluentes ligados a las industrias textiles, de papel, cuero, comida y minería, donde la presencia de color es indeseable desde el punto de vista estético, pues impide la penetración de la luz que es esencial para los ecosistemas acuáticos y puede llegar a los sistemas de riego de productos para el consumo humano.

Muchos de los contaminantes del agua tienen características persistentes y/o recalcitrantes, debido a esto y a que los métodos de tratamiento que se utilizan para la purificación del agua no alcanzan el grado de pureza requerido, se recurre a lo que es conocido como tecnologías o Procesos de Oxidación Avanzada, por sus siglas en inglés AOPs (advanced oxidation processes). Estos procesos involucra la generación y uso de especies transitorias como radicales hidroxilo (OH^-), se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, nuestro interés se centra en la fotocatalisis heterogénea que es un proceso fotoquímico.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción de luz UV, en un semiconductor; el cual modifica la velocidad de la reacción química sin ser involucrado. Es una disciplina que incluye una gran variedad de reacciones: oxidaciones suaves o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, intercambio isotópico de oxígeno (con ^{18}O) e hidrógeno (con deuterio), depósito de metales, descontaminación de agua, remoción de contaminantes gaseosos, acción bactericida, etc. La fotocatalisis heterogénea puede realizarse en diferentes medios: fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o disoluciones acuosas. Por un lado, la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental; el proceso, constituye un claro ejemplo de tecnología sustentable.

En materia de fotocatalisis, hasta hace unos años el uso de nanomateriales era relativamente poco; no obstante, recientemente la investigación en materiales nanoestructurados ha permitido la modificación de los fotocatalizadores existentes así como el descubrimiento de nuevos materiales, incrementando considerablemente el potencial de las tecnologías basadas en la fotocatalisis. Los semiconductores o fotocatalizadores más investigados son los óxidos metálicos.

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El aumento de la demanda y la escasez de fuentes de agua potable debido al rápido desarrollo de la industrialización, el crecimiento de la población y las sequías a largo plazo se han convertido en un problema mundial. Las aguas residuales generadas por la industria son de gran preocupación ambiental. Entre los diversos segmentos industriales, destaca el sector textil. En el escenario ambiental, se presenta como un potencial contaminador debido a sus características que son altamente perjudiciales para el medio ambiente y es uno de los mayores consumidores de agua industrial en el mundo. Su consumo promedio es de 100 L de agua por 1 kg de material textil; por lo tanto, con una cantidad total procesada de 30 millones de toneladas de textiles por año, el consumo total estimado es de 3000 millones de metros cúbicos de agua por año. Además del uso a gran escala del agua, otra característica notable de la industria textil es la gran cantidad de colorantes utilizados, que resultan en la generación de efluentes con un alto nivel de color y son la mayoría de los contaminantes más difíciles de tratar debido a su fuerte enlace químico con las moléculas de agua.

Con esta demanda creciente, se han adoptado diversas estrategias y soluciones prácticas para producir recursos hídricos más viables.

1.2. JUSTIFICACIÓN

En la actualidad, el crecimiento que ha tenido la población mundial, así como la exigencia que esto representa en la producción de insumos que satisfagan las necesidades de la población, ha llevado a una sobre explotación de los recursos naturales, además de haber generado un gran problema de contaminación en el medio ambiente por los desechos generados, mismos que no pueden ser degradados por la naturaleza sola. De tal manera, una alternativa de solución se ha enfocado en el uso de materiales que sean menos contaminantes y que contrarresten los contaminantes que se encuentran en el ambiente. La fotocatalisis es un proceso prometedor que puede contribuir a resolver estos dos problemas. Un fotocatalizador capaz de utilizar la luz solar para descomponer los diversos contaminantes presentes en el aire, el agua y las superficies puede crear un mundo libre de contaminación.

En los últimos años, se han reportado numerosos estudios sobre la preparación de nuevos adsorbentes bimetálicos que contienen óxidos de tierras raras con un rendimiento de adsorción extraordinario. Los materiales a escala nanométrica se han estudiado durante décadas debido a sus propiedades únicas que surgen de la gran fracción de átomos que residen en la superficie, y también del número finito de átomos en cada núcleo cristalino. Especialmente, debido a la creciente necesidad de almacenamiento de alta densidad de área, la síntesis y caracterización de nanocristales han sido ampliamente investigadas.

La decoloración de colorantes orgánicos peligrosos como la rodamina B, azul de metileno y naranja de metilo es muy importante, ya que su descarga de aplicaciones industriales causa efectos adversos graves al medio ambiente y aumenta la contaminación del agua y por lo tanto perturba de manera efectiva el ecosistema.

1.3. HIPÓTESIS

La actividad fotocatalítica de óxidos metálicos dopadas con Nd (NdAlO_3 , NdFeO_3 , $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) degradará un colorante orgánico presente en una solución acuosa.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1 . Objetivo general

Determinar la actividad fotocatalítica de las perovskitas de neodimio en la degradación del colorante orgánico anaranjado de metilo.

1.4.2 . Objetivos específicos

- Sintetizar las perovskitas de Nd por el método de Pechini. (NdFeO_3 , NdAlO_3 , $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$).
- Caracterizar la resina polimérica (gel) mediante análisis gravimétrico y análisis térmico diferencial (TGA/DTA).
- Caracterizar las nanopartículas obtenidas de Nd (NdFeO_3 , NdAlO_3 , $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) mediante Difracción de Rayos X y por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Probar la actividad fotocatalítica de las perovskitas de Nd en una solución acuosa con presencia de un contaminante orgánico.

CAPITULO 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

A nivel mundial se estima la disponibilidad de agua promedio anual en 1,386 millones de km³. De ésta, 35 millones de km³ es agua dulce (el 2.5%). Del agua dulce, el 70% no está disponible por encontrarse en glaciares, nieve, hielo; 10.5 millones de km³ se encuentran en el agua subterránea, y solamente 135 mil km³ se encuentran en lagos, ríos, humedad en suelo y aire y en depósitos subterráneos poco profundos relativamente (Figura 1).

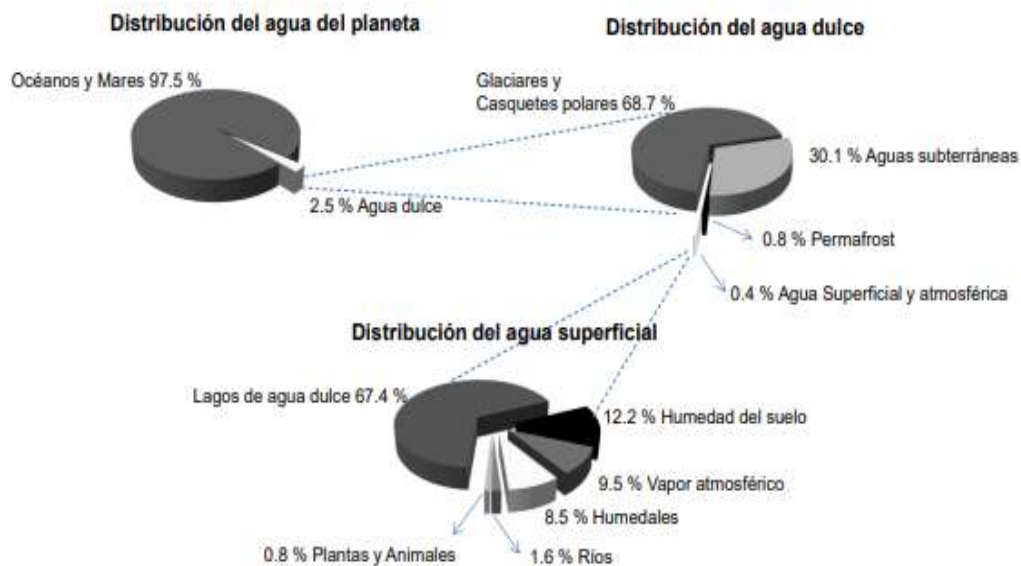


Figura 1. Distribución mundial del agua [1].

El agua es uno de los recursos naturales más importantes para los seres vivos, ya que es indispensable para llevar a cabo sus funciones vitales. El agua se debe usar, tratar y reutilizar, pues es finita y limitada. El agua es medio de transporte y destino final de gran variedad de residuos que pueden alterar su composición original y su pureza. Esto es un factor importante para un problema ambiental preocupante, la contaminación del agua.

La contaminación del agua consiste en una modificación química, física o biológica, provocada al introducir materiales o formas de energía que implica una alteración perjudicial a la calidad del agua, en relación con los usos posteriores o con su función ecológica.

La contaminación del agua se da de diferentes formas: natural, térmica, municipal, industrial; también se clasifican de acuerdo a la naturaleza del contaminante en: física, química o biológica [1].

2.2. TIPOS DE CONTAMINANTES EN EL AGUA

2.2.1. Compuestos químicos inorgánicos

Son diversos productos disueltos o dispersos en el agua que provienen de descargas domésticas, agrícolas e industriales o de la erosión del suelo. Los principales contaminantes inorgánicos son sustancias tóxicas como los metales pesados, ácidos, sales minerales, gases tóxicos. Buena parte de la fracción inorgánica está en forma soluble, la parte insoluble se presenta en forma de partículas en suspensión, debido a su impacto ambiental son más relevantes las

especies solubles dado que en esta forma las sustancias son más móviles y su alcance tóxico es mayor.

2.2.2. Compuestos químicos orgánicos

Los compuestos químicos orgánicos que contaminan el agua son desechos humanos y animales, de rastros o mataderos, de procesamiento de alimentos, diversos productos químicos industriales de origen natural como aceites, grasas, breas y tinturas, y diversos productos químicos sintéticos como pinturas, herbicidas, insecticidas, etc. El comportamiento de los compuestos orgánicos en las aguas depende de su estructura molecular, tamaño y forma, y de la presencia de grupos funcionales que son determinantes de la toxicidad, producen la eutroficación del agua debido a la disminución de la concentración del O₂, además actúan como inhibidores de los procesos biológicos de depuración, están ligados al cambio de características organolépticas.

Los compuestos orgánicos peligrosos para la salud son producidos principalmente por el hombre. Es importante conocer la estructura de los compuestos orgánicos, ya que la mayoría acaban en el agua y permanecen, en algunos casos, largos períodos de tiempo. Al ser productos fabricados por el hombre, tienen estructuras moleculares complejas difíciles de degradar para los microorganismos. Con respecto a lo mencionado dentro de los contaminantes químicos orgánicos se encuentran, los contaminantes orgánicos persistentes y los contaminantes orgánicos recalcitrantes:

Los contaminantes orgánicos persistentes o refractarios, conocidos internacionalmente por sus siglas en inglés POPs (Persistent Organic Pollutants), son sustancias químicas especialmente perjudiciales para el ambiente y salud humana, debido a que poseen características altamente tóxicas, incluso en bajas concentraciones causan severos daños, no se descomponen rápidamente, persisten en el ambiente durante un tiempo muy largo, producen fenómenos de bioacumulación, como el que se incrustan en los tejidos adiposos de seres humanos y animales, y biomagnificación, que es la tendencia a concentrarse en niveles tróficos sucesivos; son sustancias estables, resisten la degradación fotolítica, química y biológica; debido a ello tienen una gran capacidad de desplazarse largas distancias, acaban siendo diseminados por todo el planeta, incluso donde nunca han sido empleados, especialmente en las regiones más frías de la Tierra.

Los contaminantes orgánicos recalcitrantes están muy ligados a los contaminantes orgánicos persistentes debido a que poseen las mismas características solo que en los contaminantes orgánicos recalcitrantes no debe pasar desapercibido el hecho de que son muy difíciles de degradar porque resisten al ataque de microorganismos o mecanismos de degradación biológica o químico [2].

2.3. ANARANJADO DE METILO

El anaranjado de metilo es un ejemplo de colorante riesgoso en medio acuoso, es un compuesto químico azoderivado con características de ácido débil (Figura 2), el cual cambia de color de rojo a naranja-amarillo entre pH 3.1 y 4.4 [3]. El nombre del compuesto químico del colorante es sal sódica de ácido sulfónico de 4-Dimetilaminoazobenceno. La fórmula molecular de esta sal sódica es $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ y su peso molecular es de 327.34 g/mol. En la actualidad se registran muchas aplicaciones desde preparaciones farmacéuticas y como colorante de teñido al 5%.

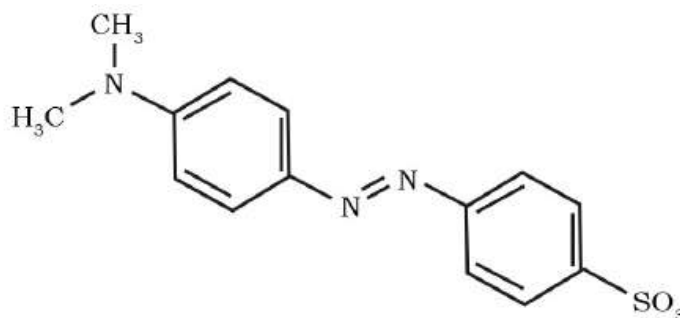


Figura 2. Estructura del anaranjado de metilo.

2.4. ANTECEDENTES DE LA FOTOCATÁLISIS

El tratamiento fotocatalítico juega un papel importante en las aplicaciones ambientales y de energía, incluyendo la purificación y el reciclaje de las aguas residuales y la degradación de los plaguicidas, herbicidas, colorantes, y otros

compuestos orgánicos volátiles. Es importante avanzar en búsqueda de la factibilidad y viabilidad económica de materiales que sean capaces de degradar sustancias orgánicas de forma más eficiente, empleando métodos alternos de síntesis y evaluando los resultados de su desempeño, a fin de obtener nanomateriales con propiedades muy definidas.

La primera publicación de degradación fotocatalítica de contaminantes en fases acuosa como gaseosa, se debe a Carey y aparece en 1976. Desde entonces, la evolución del desarrollo del proceso fotocatalítico para la purificación de aguas permite identificar cuatro etapas. En una primera etapa con escasas publicaciones, aproximadamente entre 1976 y 1985, sólo pocos científicos trabajaban en el tema; no se vislumbró una aplicación concreta.

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

La tercera etapa, entre mediados y finales de la década de los 90`s, es una especie de antítesis de la etapa anterior. Se registró un alza de publicaciones de resultados contradictorios, y los estudios de investigación básica y de sus aplicaciones generaron un debate sobre las posibilidades reales de aplicación del proceso. Se

enfaticaron los inconvenientes provenientes de las limitaciones para producir grandes cantidades de radicales hidroxilo y de la lentitud del proceso de degradación global. La cuarta etapa, en la que nos encontramos actualmente, se caracteriza por una visión más conservadora y realista de las posibilidades de la tecnología asociada, enfocada en aquellas aplicaciones iniciales más prometedoras. Ya no se cree que el proceso de fotocátalisis pueda ser algo universal, pero en cambio se han identificado aplicaciones específicas y concretas donde la tecnología desarrollada de forma adecuada, puede resultar viable y competitiva.

En base a la amplia investigación realizada en procesos fotocatalíticos, surgen diversas tecnologías basadas en el uso de radiación UV. Se desarrollan equipos, diseñados para mejorar la cinética de reacción, que consisten en un reflector solar y un receptor, el cual debe de ser transparente a la luz para poder introducir los fotones dentro del fluido a tratar. Otra característica importante es la ausencia de aislamiento térmico dado que la temperatura no juega un papel significativo en el proceso. En efecto, la fotocátalisis es un proceso fotónico, a diferencia de los procesos térmicos preexistentes de aprovechamiento de la energía solar.

A finales de los años 80`s el National Renewable Energy Laboratory (NREL, USA), comenzó sus experiencias de Fotocatálisis Solar en los Laboratorios Sandia (Albuquerque), donde fue desarrollado el primer sistema solar para llevar a cabo experimentos de tratamiento de agua. Posteriormente fue instalado otro sistema en los Laboratorios Livermore (California). En 1990, el CIEMAT (España) inició también un programa de investigación en la Plataforma Solar de Almería (PSA)

como consecuencia del cual se instaló un sistema experimental para la realización de ensayos y el desarrollo tecnológico del proceso para permitir su aplicación a problemáticas industriales (Figura 3).

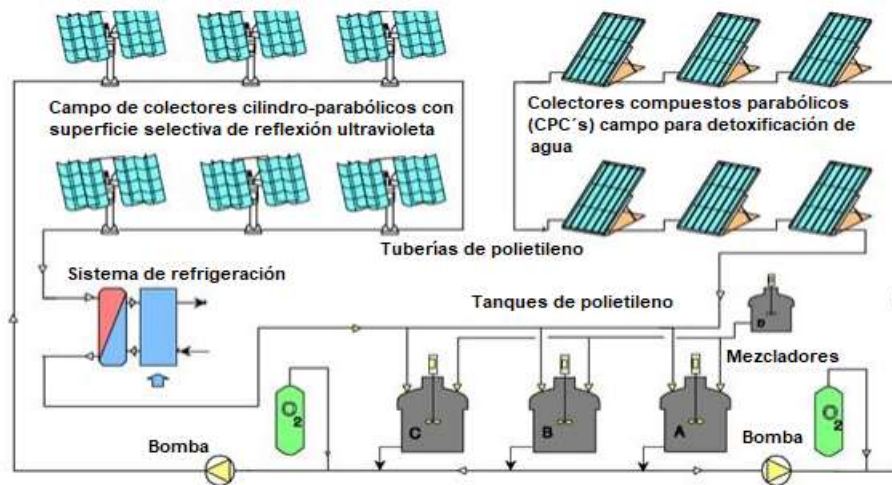


Figura 3. Instalación experimental de fotocatalisis solar con dos sistemas independientes basados en colectores cilindro-parabólicos de dos ejes y en colectores estáticos tipo CPC (plataforma solar de Almería) [4].

2.5. PROCESOS CONVENCIONALES

En la actualidad existe gran variedad de procesos y tecnologías disponibles para el tratamiento de contaminantes presentes en aguas residuales tanto de origen industrial como doméstico.

Los procesos convencionales se pueden dividir en:

2.5.1. Procesos físicos o primarios

Estos procesos para el tratamiento de aguas residuales se basan en operaciones unitarias de separación en las cuales no se produce una alteración de la estructura química del contaminante, lo que permite la recuperación y en algunos casos la

reutilización de los subproductos generados durante el proceso. Este proceso o conjunto de procesos tienen como misión separar por medios físicos las partículas en suspensión que existan en el agua a tratar. Pueden ser procesos de decantación, homogenización; cribado o filtración, coagulación, floculación, precipitación y neutralización.

2.5.2. Procesos biológicos o secundarios

Son procesos empleados para eliminar la materia orgánica biodegradable. Pueden agruparse en procesos aerobios y anaerobios. En estos procesos se utilizan microorganismos para degradar la materia orgánica presente, el agua se hace circular a través de un lecho de arena que contiene una película de microorganismos, estos aprovechan la materia orgánica del efluente como nutrientes y generan subproductos inertes que pueden ser eliminados posteriormente. El principal inconveniente de este método es la fragilidad de los microorganismos y los tiempos de retención del efluente, además se tiene que tener en cuenta que no toda la materia orgánica es biodegradable y por lo tanto una parte permanece sin oxidar.

2.5.3. Procesos químicos o terciarios

Son procesos que se utilizan para sustraer los contaminantes que no han sido eliminados en las fases de tratamientos anteriores. Son generalmente tratamientos un poco más caros que el resto debido a que eliminan contaminantes más específicos [5].

2.6. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (AOPs)

El concepto fue inicialmente establecido por Glaze (1987), quien definió a las AOPs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (OH^{\cdot}). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la inagotable y económica luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

Las tecnologías de tratamiento de agua disponibles actualmente, como la adsorción o la coagulación, simplemente concentran los contaminantes presentes transfiriéndolos a otras fases, pero aún permanecen y no se " *eliminan* " o " *destruyen* " por completo. Otros métodos convencionales de tratamiento de agua, como las tecnologías de sedimentación, filtración, química y de membrana implican altos costos operativos y podrían generar contaminantes tóxicos secundarios en el ecosistema. Estos contaminantes tóxicos concentrados son altamente redundantes y se han preocupado en todo el mundo debido a la creciente conciencia ambiental y las legislaciones. La cloración ha sido el proceso de desinfección más comúnmente utilizado. Los subproductos de desinfección generados por la cloración son mutagénicos y carcinogénicos para la salud humana [6].

Los procesos de oxidación avanzada (AOPs) se han convertido en una tecnología prometedora para eliminar una amplia gama de contaminantes presentes en el agua, incluidos los contaminantes orgánicos y los microbios. [7].

Para la minimización de los impactos causados en los recursos hídricos por las industrias, en los últimos años se han implementado los procesos de oxidación

avanzada (AOPs) como una alternativa tecnológicamente viable y novedosa para el tratamiento de los efluentes líquidos de dichas empresas.

Los AOPs consisten básicamente en la formación de radicales hidroxilo altamente oxidantes, los cuales contribuyen a la mineralización total de los compuestos contaminantes presentes en los efluentes industriales.

Entre los procesos más utilizados se encuentra la fotocatalisis que consiste en la aceleración de una fotoreacción mediante un catalizador.

Los AOPs son comparativamente mejores que otros métodos convencionales porque generan productos de oxidación termodinámicamente estables, tales como el dióxido de carbono (CO_2), el agua y los productos orgánicos biodegradables. Los AOPs incluyen el proceso de fotocatalisis, que desempeña un papel importante en la recolección de la luz solar por un fotocatalizador. Luego, estos fotocatalizadores se han utilizado eficazmente para resolver los problemas relacionados con la contaminación ambiental y las crisis energéticas en presencia de diferentes rangos de espectro solar [8].

La Figura 4 muestra una clasificación de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de contaminantes orgánicos en agua. Se consideran la mayoría de contaminantes orgánicos que aparecen normalmente disueltos en agua y las industrias que típicamente los producen. La lista incluye, entre otros, detergentes, pesticidas y compuestos complejos de residuos industriales con alta carga de materia orgánica.

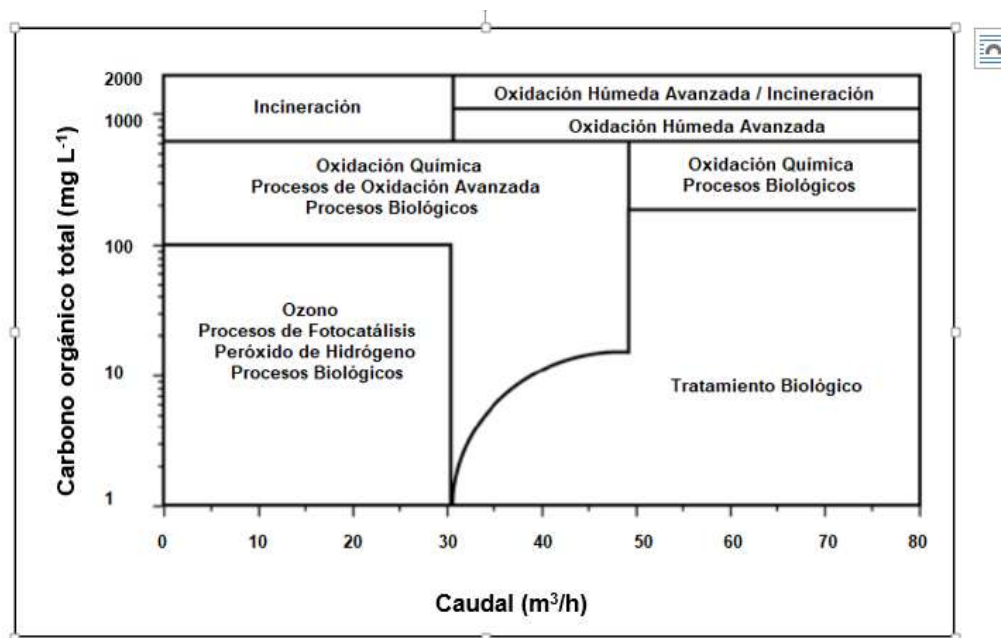


Figura 4. Tecnologías para el tratamiento de contaminantes orgánicos en agua [9].

Los AOPs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo (OH^-). Este radical puede ser generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable [9].

2.6.1. Radical (OH^-)

Los radicales OH^- pueden ser generados por medios fotoquímicos usando como fuente la luz solar (ultravioleta, visible) o fuentes artificiales de luz ultravioleta (lámparas de mercurio o xenón), y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Si la degradación ocurre por excitación directa de la luz, es

llamada fotólisis, mientras que si usa sensibilizadores, éstos son compuestos inorgánicos (Fe^{3+} , TiO_2) u orgánicos (ácidos húmicos) que absorben la radiación ultravioleta y producen los radicales hidroxilos (OH^-), anión radical súper-óxido (O_2^-). Muchas degradaciones de los contaminantes orgánicos con los fotosensibilizadores producen mineralización, formándose una variedad de compuestos inorgánicos, tales como CO_2 , H_2O , NO_3^- , haluros, fosfatos. Los radicales hidroxilos (OH^-) se pueden formar a partir del oxígeno, del peróxido de hidrógeno e incluso sólo a partir del agua. Una vez formado el radical hidroxilo, cuando reacciona se reduce a agua (Figura 5).

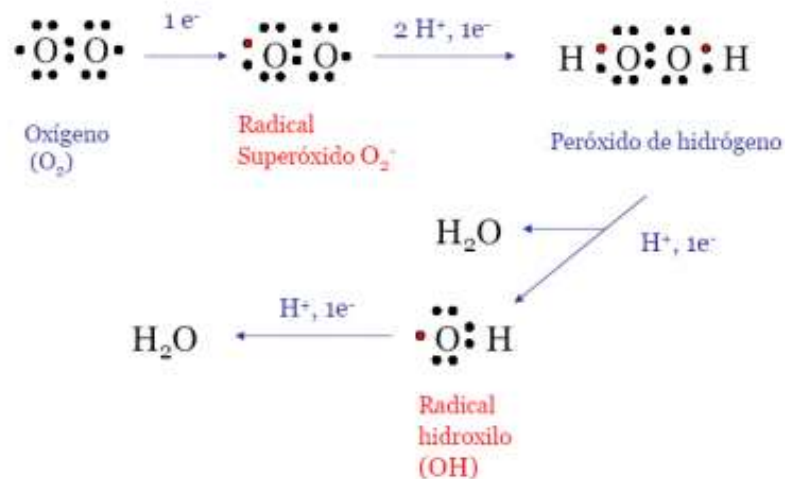
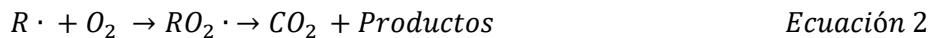
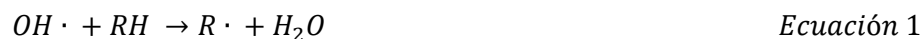


Figura 5. Proceso de formación del radical hidroxilo.

Los radicales OH^- generados en disolución son los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos por captura de hidrógeno y formación de un radical orgánico (ec. 1), que puede reaccionar con el oxígeno atmosférico formando

peroxirradicales (ec. 2) que dan lugar a una serie de reacciones de degradación oxidativa, alcanzando en algunos casos la mineralización completa de la materia orgánica.



Los radicales hidroxilos OH^- pueden actuar frente a los compuestos orgánicos mediante otros mecanismos de reacción como la adición electrofílica (ec. 3) o la transferencia de electrones (ec. 4).



De igual forma se pueden producir recombinaciones entre radicales hidroxilos para formar peróxido de hidrógeno (ec. 5), o se pueden formar radicales perhidroxilos en presencia de exceso de peróxido de hidrógeno (ec. 6). Radical perhidroxilo que parece no contribuir a las degradaciones oxidativas, por su menor reactividad [10].



2.6.2. Clasificación de los AOPs

Los AOPs se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, en función de la utilización o no de radiaciones luminosas en el proceso. En la Tabla 1 se indican algunos de los más utilizados actualmente.

Tabla 1. Clasificación de procesos de oxidación avanzada (AOPs).

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Oxidación en agua supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrogeno (O_3/H_2O_2).	Fotólisis de agua en ultravioleta de vacío (UVV).
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2).	UV/ H_2O_2
Oxidación electroquímica	UV/ O_3
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Foto – Fenton y relacionados
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Descarga electrohidráulica y ultrasonidos	Fotocatálisis homogénea

Una de las razones que han hecho que los AOPs sean objeto de un interés cada vez mayor, es la posibilidad de utilizar energía solar como fuente de fotones, con el consiguiente ahorro energético y las ventajas medioambientales que ello supone. Por lo tanto tienen una mayor interés los AOPs fotoquímicos [11].

2.6.2. Ventajas y desventajas de los AOPs.

En la siguiente tabla se muestran algunas ventajas y desventajas de utilizar los AOPs para el tratamiento de agua.

Tabla 2. Ventajas y desventajas de los AOPs [11].

Ventajas	Desventajas
Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante.	El principal inconveniente de los AOPs es su elevado coste por el uso de reactivos caros (por ejemplo agua oxigenada o el ozono) y/o el elevado consumo energético (lámparas para generar radiación UV).
No forman subproductos que requieren posterior procesamiento, como por ejemplo, no forman fangos.	Nunca debe utilizarse como alternativa a tratamientos más económicos, como la biodegradación.
Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.	Su máximo potencial se explota cuando se consiguen integrar con otros tratamientos a fin de conseguir la máxima economía de oxidante.
Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz.	La utilización de luz no artificial supone un determinado coste energético.
Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración	
Mejoran las calidades organolépticas del agua tratada.	
Disminuyen la concentración de los subproductos generados en la desinfección del agua.	
En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración)	
Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.	

2.7. PROCESO FOTOCATALÍTICO

Se trata de un proceso de oxidación-reducción el cual es desencadenado principalmente por la acción de la luz sobre un catalizador con propiedades semiconductoras. La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón-hueco en las partículas del semiconductor, los cuales permiten que se lleven a cabo las reacciones de oxidación-reducción. Los electrones y los huecos foto generados pueden seguir diferentes caminos. Sin embargo, puede ocurrir que electrones y huecos migren a la superficie del semiconductor e involucrarse en una transferencia electrónica con especies adsorbidas en la superficie de la partícula, ya sea de naturaleza orgánica, inorgánica o el mismo disolvente, o también que exista una recombinación de ellos entre sí. Evitar este último proceso constituye un área de investigación relevante tanto en fotocatalisis, como en otras funciones típicas de los semiconductores.

La Figura 6 describe el mecanismo simplificado para la fotoactivación de un catalizador semiconductor. En general, el mecanismo de fotocatalisis se puede clasificar en cinco pasos: (1) transferencia de los reactivos en la fase líquida a la superficie; (2) adsorción de los reactivos; (3) la reacción en la fase de adsorción; (4) desorción de los productos; y (5) la eliminación de los productos en la región de la interfaz [12].

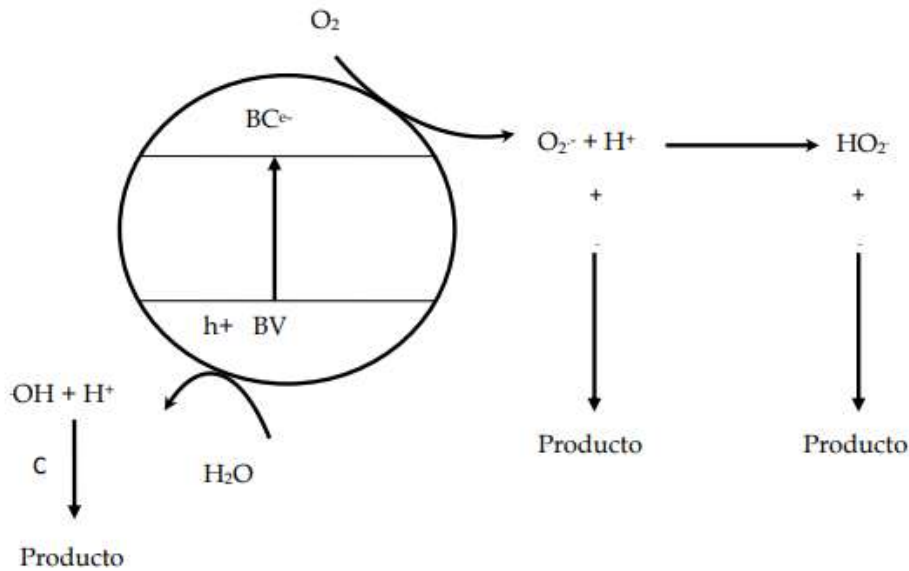


Figura 6. Mecanismo de la fotoactivación de un semiconductor catalizador. Donde: C: contaminantes; h^+ : hueco; BV: banda de valencia; BC: banda de conducción [12].

2.8. FOTOCATÁLISIS

La fotocatalisis es definida como el proceso químico catalizado por un sólido y para el cual es necesario aplicársele irradiación del espectro electromagnético con longitud de onda en las regiones de la luz ultravioleta (UV, λ : 300-400 nm), visible (λ : 400-700 nm) o infrarroja (IR, λ : 700-2500 nm). [13-14] En otras palabras, la fotocatalisis es el fenómeno por el cual la luz reduce la energía de activación de una reacción química. La capacidad de generar especies oxidantes poderosas como los radicales libres hidroxilo (OH^{\cdot}) con la ayuda de la radiación UV (solar o artificial), hace que esta tecnología sea atractiva para estas aplicaciones ambientales [4].

La fotocatalisis es el fenómeno por el cual la luz reduce la energía de activación de una reacción química. El área de estudio de la fotocatalisis es muy amplia y entre sus aplicaciones podemos encontrar las siguientes:

- Superficies autolimpiables y microbidas [15].
- Captura de CO₂ y generación de combustibles [16].
- Eliminación de contaminantes en aire [17].
- Eliminación de contaminantes en agua [4].
- Producción de hidrógeno (H₂) [18].

La eliminación de contaminantes en agua resulta de gran interés ya que es una técnica simple, flexible y económica, que ayuda a disminuir la contaminación ambiental en medios acuosos.

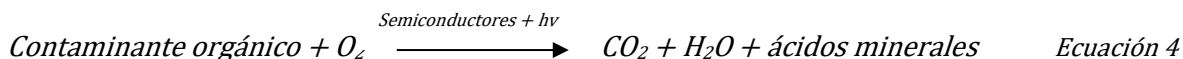
Las reacciones fotocatalíticas se pueden clasificar en dos tipos según la apariencia del estado físico de los reactivos [8]:

- Fotocatalisis homogénea: cuando tanto el semiconductor como el reactivo están en la misma fase, es decir, gas, sólido o líquido, tales reacciones fotocatalíticas se denominan fotocatalisis homogénea.
- Fotocatalisis heterogénea: cuando el semiconductor y el reactivo se encuentran en diferentes fases, dichas reacciones fotocatalíticas se clasifican como fotocatalisis heterogénea.

2.9. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La IUPAC define a la fotocatalisis como “reacción catalítica la cual involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato” [19]. Describen la fotocatalisis heterogénea como un incremento termodinámico en la velocidad de reacción en presencia de un sólido irradiado procedente de la creación de alguna nueva vía de reacción, que implica la fotocreación de especies y una disminución de la energía de activación. En este sentido, se podría argumentar que muchas de las reacciones que involucran fotocatalizadores semiconductores irradiados pertenecen a la clase de catálisis fotogenerada, la reducción fotoinducida puede ocurrir a cualquier molécula que posea un potencial de oxidación menos positivo que el límite de la banda de valencia del semiconductor. La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante, visible o UV, por un sólido semiconductor de banda ancha, es decir, un material con valor de energía de activación mayor respecto a otros materiales; el cual modifica la velocidad de reacción química sin ser involucrado, se debe mencionar la presencia fundamental de O_2 , debido a que sin su presencia se nota una supresión casi total de la actividad fotocatalítica [20].

Se le llama fotocatalisis heterogénea porque las fotorreacciones (reacciones de óxido-reducción) transcurren en la superficie del catalizador (interface líquido-sólido o gas-sólido, respectivamente), generando radicales libres muy reactivos; permitiendo la degradación, e incluso la mineralización, de una gran variedad de compuestos orgánicos según la reacción global:



Primero es necesaria la activación (excitación) del material semiconductor mediante radiación ultravioleta, esta excitación se lleva a cabo de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, este es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso fotocatalítico en el que algunas de las etapas ocurre mediante la fotodegradación de pares electrón-hueco en la superficie de un semiconductor que es irradiado con la longitud de onda adecuada. En la fotocatalisis oxidativa, los huecos pueden oxidar las moléculas adsorbidas, directamente o a través de la formación de OH^- , mientras los electrones son atrapados por un oxidante. Si la fotocatalisis se emplea para reducir compuestos inorgánicos, como cationes metálicos o CO_2 , éstos capturan los electrones fotogenerados, mientras que grupos hidroxilos u otras moléculas adsorbidas susceptibles de oxidación ceden electrones a los huecos [21].

2.9.1. Mecanismo de las reacciones fotocatalíticas

Las etapas que tienen lugar durante un proceso fotocatalítico heterogéneo son [21]:

- Adsorción de los reactivos (aceptores y dadores)
- Reacciones redox superficiales fotoactivadas

- Desorción de productos

La etapa inicial de la fotocatalisis heterogénea consiste en la generación de pares electrón-hueco, en las partículas del semiconductor se genera cuando un fotón con energía $h\nu$ que iguala o supera la energía del salto de la banda prohibida del semiconductor E_g incide sobre éste, y se promueve un electrón (e^-) de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco con una carga positiva (h^+), en la banda de valencia [22].

En la Figura 7, se representa el esquema del proceso.

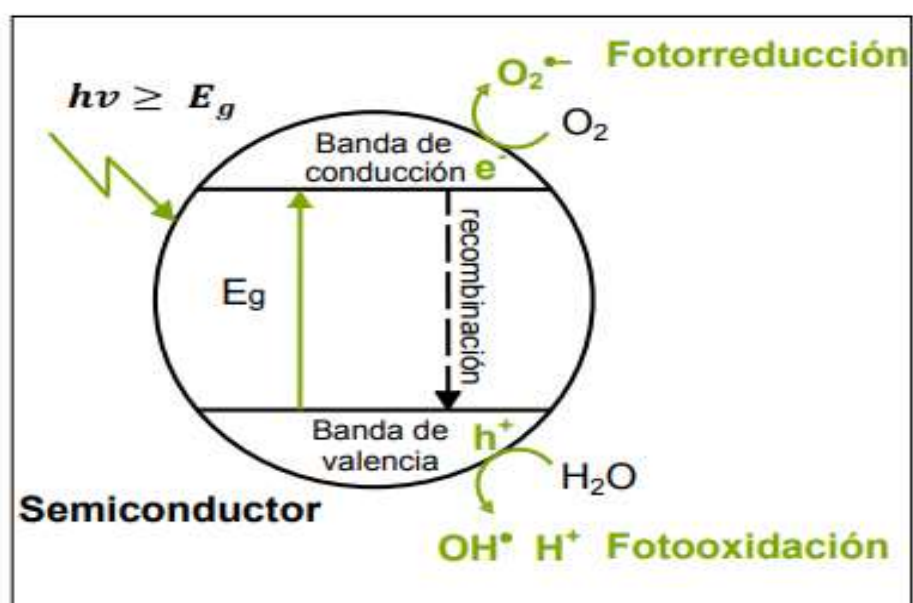


Figura 7. Principales procesos que transcurren en la partícula del semiconductor tras la excitación electrónica, proceso de recombinación electrón-hueco en el interior o la superficie de la partícula, proceso en el cual los electrones generados pueden reducir u oxidar a un aceptor o un dador de electrones respectivamente.

Los semiconductores son fotoactivos debido a su estructura electrónica, constituida por una banda de valencia llena (VB) y una banda de conducción vacía (CB). Cuando un fotocatalizador absorbe un fotón con una energía ($h\nu$) igual o superior

al valor de su E_g , un electrón (e^-) de la VB se promueve hacia la CB, dejando espacios vacíos llamados “huecos” con carga positiva (h^+). Los e^- y h^+ fotogenerados pueden reaccionar con las especies químicas adsorbidas en la superficie del semiconductor llevando a cabo reacciones de foto-reducción y oxidación; aunque también pueden recombinarse, siendo ésta la causa principal del bajo rendimiento de las reacciones fotocatalíticas, debido a que parte de la energía suministrada se pierde en forma de calor [18,21,23].

Cuando el fotocatalizador es irradiado con fotones cuya energía es mayor que su ancho de banda ($h\nu \geq E_g$), la absorción de los fotones promueve el salto de un electrón de la banda de valencia a la de conducción, generando pares electrón-hueco. Si el semiconductor tiene especies adsorbidas en su superficie, se produce la transferencia de los electrones de la banda de conducción hacia moléculasceptoras (con potencial redox menos negativo que el del e^-), mientras que moléculas oxidantes o dadoras (con potencial redox menos positivo que el del h^+) ceden electrones a los huecos de la banda de valencia. Si no han sido previamente capturados, transferidos o separados por un campo eléctrico (fotoelectrocatalisis), electrones y huecos se recombinan en tiempos del orden de los nanosegundos similares a los de los procesos redox, siendo ésta la principal causa del bajo rendimiento fotónico de las reacciones fotocatalíticas, ya que se pierde parte de la energía suministrada [21].

2.9.2. Oxidante

El oxidante más común es el oxígeno, aunque en ocasiones también otros compuestos inorgánicos, como algunos cationes metálicos, pueden ser los aceptores de electrones. Sobre todo en fase gaseosa, el aporte de oxígeno es sencillo, por su abundante presencia en el aire. El oxígeno actúa capturando electrones, no compite por la adsorción con la mayoría de los compuestos y a menudo es necesario para conseguir la mineralización completa.

En ocasiones, además de emplear oxígeno, se realiza la adición de otros oxidantes más fuertes como el O_3 , H_2O_2 , o aniones inorgánicos como el HSO_5^- o $S_2O_8^{2-}$, con el objetivo de favorecer la captura de electrones y, consecuentemente, la eficiencia del proceso, a costa de una mayor complejidad y coste. El aceptor de electrones seleccionado para procesos de oxidación fotocatalítica ha de contribuir a la formación de radical hidroxilo u otros oxidantes y no dar lugar a subproductos indeseados.

2.9.3. Dador de electrones

El dador de electrones suele ser el grupo OH^- que reacciona para formar el radical hidroxilo, el cual propicia reacciones de oxidación de especies adsorbidas. No obstante, parece que también otras moléculas adsorbidas especialmente en fase gaseosa, donde no hay saturación de agua pueden actuar como dadores y oxidarse directamente [21].

2.10. TRATAMIENTO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS.

Los contaminantes ambientales presentes en el agua representan una seria amenaza para la salud pública, y por lo tanto un riesgo para su seguridad. El agua residual industrial está constituida por compuestos orgánicos entre los que se incluyen colorantes, herbicidas tipo fenoles y clorofenoles, alcoholes alifáticos, aromáticos, polímeros y ácidos carboxílicos, los cuales representan una fuente importante de contaminación ambiental. Los motores de combustión interna y los hornos son generadores de contaminantes atmosféricos como los óxidos de nitrógeno que producen la lluvia ácida, el smog y el efecto invernadero. Se espera que la fotocatalisis haga una gran contribución para el tratamiento de contaminantes ambientales. Dentro de este contexto, este problema de índole ecológico ha atraído considerablemente la atención de una gran parte de grupos de investigación, y en consecuencia la búsqueda de nuevas tecnologías más eficientes, simples y económicas que permitan el tratamiento y limpieza de contaminantes.

La fotocatalisis, a través de procesos avanzados de oxidación puede generar especies reactivas que oxidan una amplia gama de contaminantes orgánicos de forma rápida y no selectiva.

Cuando los procesos fotocatalíticos son llevados a cabo en medio acuoso, el agua y los iones reaccionan con los huecos para generar radicales OH^- . El radical OH^- tiene un gran potencial de oxidación (2.80 V) y ha demostrado que su continuo ataque a los contaminantes orgánicos permite oxidarlos completamente. Cuando se selecciona un fotocatalizador, la banda prohibida (band-gap) del material

determina la longitud de onda de la luz que puede ser adsorbida. Como se puede observar en la Figura 8, la luz solar se compone de tres regiones, la parte de la luz visible corresponde al 43 %, mientras que solo el 5 % corresponde a la luz UV, y el resto a la región del infrarrojo cercano.

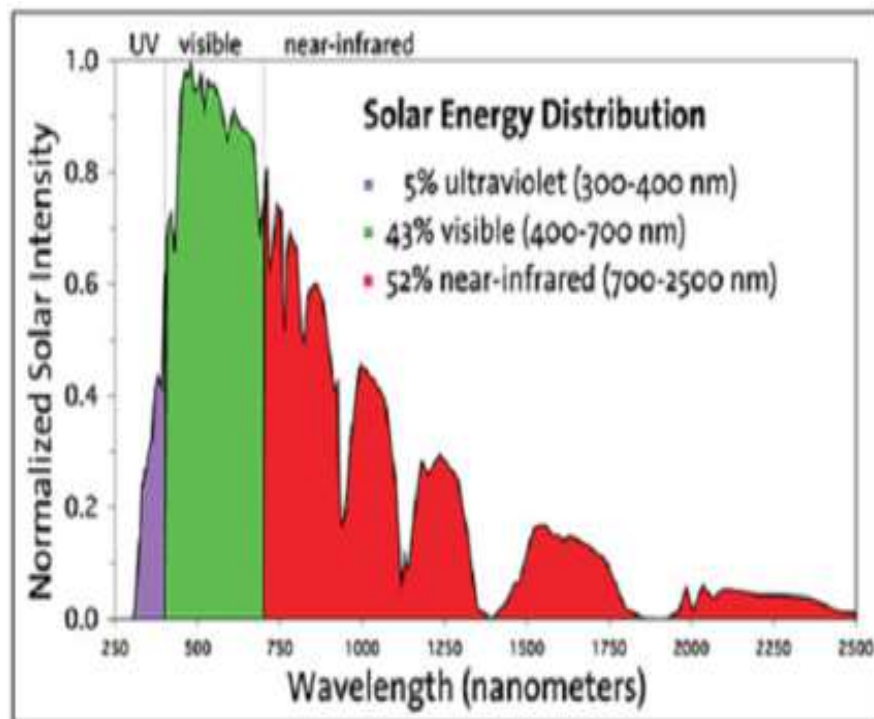


Figura 8. Distribución de la energía solar [23].

2.10.1. Ventajas tecnológicas de la fotocatalisis heterogénea

Las principales ventajas de la fotocatalisis heterogénea son las siguientes [21]:

1. Opera a temperatura ambiente y presión atmosférica, lo que simplifica la operación y abarata los costes energéticos frente a alternativas como la incineración.

2. Tiene alto poder oxidativo y baja selectividad, lo que permite degradar multitud de compuestos y mezclas de compuestos, incluidos aquellos que no se adsorben en carbón activo, que estando en fase acuosa son poco volátiles y no se puede hacer un arrastre de vapor y aquellos que no son biodegradables y, por tanto, no se pueden tratar por medios biológicos.
3. El contaminante no se cambia de fase, sino que se elimina, frecuentemente mineralizándolo por completo sin generación de subproductos ni residuos, principal problema de la adsorción mediante carbón activo.
4. Es posible descontaminar simultáneamente la desinfección o autolimpieza.
5. La activación es fotónica y puede realizarse mediante radiación solar o lámparas de baja potencia, lo que minimiza el consumo energético. Si se emplea la radiación solar el impacto de esta tecnología se reduce en torno al 90%, según análisis de ciclo de vida.
6. Es una técnica de fácil adaptación a condiciones operativas variables, dentro del rango adecuado para el tratamiento fotocatalítico.
7. Los únicos compuestos químicos que se requiere son TiO_2 y el O_2 presente en el aire, frente a alternativas como el lavado químico, donde el consumo de reactivos lleva asociados altos costes de operación y medidas de seguridad.
8. El TiO_2 tiene gran estabilidad química (tanto en medio gaseoso como en acuoso, $0 \leq \text{pH} \leq 14$) es barato y abundante.
9. Se puede combinar con otros tratamientos.

Sin embargo, también presenta algunos inconvenientes [21]:

1. La cinética es lenta y el tratamiento fotónico bajo.

2. Posibilidad de formación de productos de oxidación parcial.
3. Posibilidad de desactivación del fotocatalizador
4. Ciclos diurnos y anuales y variaciones temporales de la radiación solar.
5. La multitud de factores de los que depende dificultan el diseño de reactores y el análisis del proceso. Cada caso se debe estudiar particularmente.
6. Dificultad para el desarrollo de fotocatalizadores soportados que resulten eficientes y duraderos.

2.11. FOTOCATALIZADORES

El término fotocatalizador es una combinación de dos palabras: foto relacionada con el fotón y el catalizador, que es una sustancia que altera la velocidad de reacción en su presencia. Los fotocatalizadores son materiales que cambian la velocidad de una reacción química en la exposición a la luz [8].

Los sólidos que comúnmente se utilizan como fotocatalizadores son materiales semiconductores. Éstos se distinguen por poseer una energía de banda prohibida (E_g), que es la energía mínima necesaria para convertir el material en un conductor eléctrico [21].

2.12. SEMICONDUCTORES

Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales. En el estudio de la actividad catalítica de los óxidos es necesario diferenciar entre óxidos semiconductores y no conductores.

La diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción se conoce como el intervalo de banda prohibida (E_g). Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros).

Sobre la base del espacio entre bandas, los materiales se clasifican en tres categorías básicas [8]:

- Metal o conductor: $E_g < 1.0 \text{ eV}$
- Semiconductor: $E_g < 1.5 - 3.0 \text{ eV}$
- Aislante: $E_g > 5.0 \text{ eV}$

En la Figura 9 se puede observar el comportamiento y la clasificación de los materiales de acuerdo a su banda prohibida (E_g).

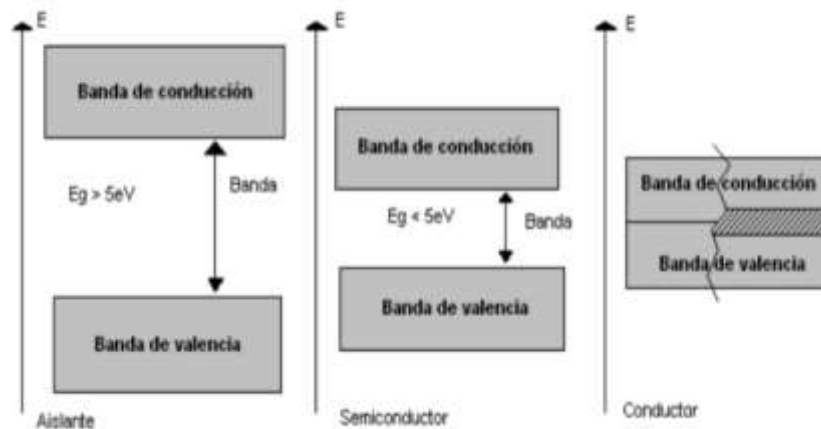


Figura 9. Banda prohibida (E_g) de materiales conductores, semiconductores y aislantes [8].

Los semiconductores son capaces de conducir electricidad incluso a temperatura ambiente en presencia de luz y, por lo tanto, funcionan como catalizadores. Cuando un fotocatalizador se expone a la luz de longitud de onda deseada (energía suficiente), la energía de los fotones es absorbida por un electrón (e^-) de la banda de valencia y se excita a la banda de conducción.

En este proceso se crea un agujero (h^+) en la banda de valencia. Este proceso, conduce a la formación del estado de foto-excitación, y e^- y h^+ se genera par. Este electrón excitado se utiliza para reducir un aceptor en el que se utiliza un agujero para la oxidación de las moléculas del donante. La importancia de la fotocatalisis radica en el hecho de que un fotocatalizador proporciona tanto la oxidación como un entorno de reducción, también al mismo tiempo.

Para que un semiconductor cumpla con un buen desempeño en fotocatalisis, debe cumplir principalmente con los siguientes criterios:

- Ser inerte química y biológicamente
- Ser resistente a la fotocorrosión.
- Poseer una banda prohibida que permita su activación mediante luz solar, es decir luz UV o visible.
- Disponibilidad a bajo costo.

Durante la última década, el interés en la fotocatalisis ha incrementado notablemente debido a la incorporación de la nanociencia y la nanotecnología en esta área, pues se ha demostrado que el uso de nanopartículas incrementa la eficacia en las reacciones fotocatalizadas por semiconductores.

Un ejemplo de la nanociencia es el caso del Fe_2O_3 , los cristales grandes presentan baja actividad fotocatalítica debido a su comportamiento paramagnético, lo que disminuye el tiempo de vida y difusión de las cargas generadas (e^- y h^+), favoreciendo su recombinación. Por otro lado, los cristales de Fe_2O_3 de tamaño nanométrico presentan mayor eficacia, pues sus pequeñas dimensiones (10-20 nm) permiten la difusión de las cargas a la superficie del semiconductor. De manera general la recombinación del par electrón-hueco es mucho menor (Figura 10), debido a la corta distancia entre las cargas y la superficie del material, además de que presentan una gran área superficial lo que incrementa el número de sitios activos [23].

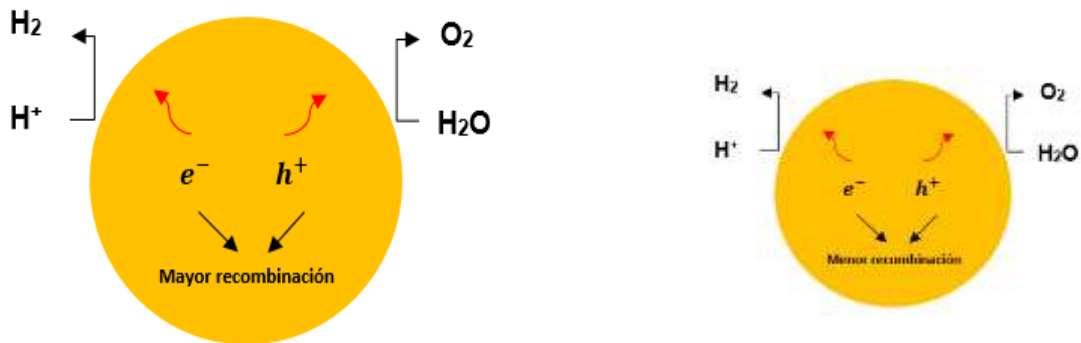


Figura 10. Comparación del efecto de recombinación del par electrón-hueco en una partícula grande y una pequeña [23].

En este sentido, resulta ser de mayor interés el uso de semiconductores en tamaño nanométrico, entre los 100- 200 nm, y por ende el desarrollo de nuevos métodos para su síntesis son también de gran interés. De esta manera, se puede considerar que la nanotecnología colabora en el área de catálisis desarrollando materiales “nano-catalizadores”.

2.12.1. Estructura de bandas

La teoría de bandas considera una distribución lineal de átomos, separados todos a la misma distancia d , en los que cada átomo posee un orbital de tipo s . Cada orbital de tipo s de un átomo solapará con el orbital s del átomo vecino. Así, si sólo hubiera dos átomos en el conjunto, el solapamiento conduciría a la formación de 2 orbitales moleculares, uno de enlace y otro de antienlace. Si tenemos 3 átomos, el solapamiento de los 3 orbitales de tipo s originaría la formación de 3 orbitales moleculares, de enlace, de no enlace y de antienlace. Así, cuando el conjunto está formado por n números de átomos se obtienen n números de orbitales moleculares. El orbital molecular de menor energía no presenta ninguna unión entre los átomos vecinos, mientras que el orbital molecular de mayor energía presenta un nodo entre cada par de átomos vecinos, sus energías están comprendidas entre la del orbital más enlazante de menor energía y la del más antienlazante con mayor energía [44]. La diferencia de energía entre los n números de orbitales moleculares es tan pequeña que se forma una banda o continuo de niveles de energía (figura 11)

La conductividad eléctrica de los materiales se explica en general por el ordenamiento de los electrones en orbitales distribuidos en niveles de energía que

en conjunto, forma una banda de energía. Entre la banda, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos; cada uno de estos intervalos es una banda de energía prohibida. Para fines de la fotocatalisis heterogénea y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan la banda prohibida de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (Figura 11).

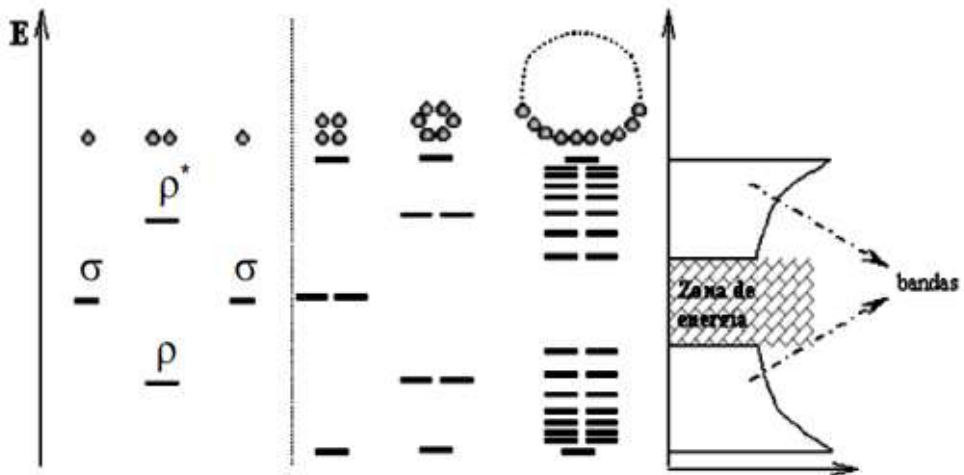


Figura 11. Teoría de bandas: esquema de la formación de bandas debido al solapamiento de orbitales [24].

2.13. PEROVSKITAS

La estructura de perovskita es una de las más maravillosas que existen en la naturaleza. Obedece a una fórmula química bastante simple, ABX_3 , en la que A y B son cationes metálicos y X, un anión, generalmente oxígeno. El empaque de aniones es bastante compacto y deja intersticios para grandes cationes A y B pequeños. El catión A puede ser mono, di o trivalente, mientras que B puede ser un catión di, tri, tetra, penta o hexavalente. Esto da una posibilidad extraordinaria de diferentes combinaciones y sustituciones parciales o totales, lo que resulta en un gran número increíble de compuestos. Sus propiedades físicas y químicas dependen en gran medida de la naturaleza y los estados de oxidación de los cationes, de la estequiometría aniónica y catiónica, de la estructura cristalina y de las técnicas de elaboración, entre otros [25].

2.13.1. Generalidades de la estructura perovskitas

El mineral perovskita fue descubierto en 1839 en los montes Urales de Rusia por el mineralogista y químico alemán Gustav Rose. Fue nombrado en honor al dignatario, mineralogista y oficial militar ruso Lev Alexeievich Perovski. En la naturaleza existen solo unos pocos compuestos perovskita (Tabla 4). En la ciencia de los materiales avanzados, la estructura perovskita es una de las mejores que existen. La estructura de la perovskita (Figura 12) puede ser muy complicada debido a la inclinación que presentan los octaedros y el ordenamiento de los elementos de los sitios A y B. Cristalográficamente pertenece a la familia ternaria y su fórmula general es ABX_3 . Está constituida a partir de un denso empaquetamiento de aniones X (preferencialmente oxígeno) con 2 tipos de sitios: uno con

coordinación 6 y otro con coordinación 8 o 12. Los sitios hexagonales pueden albergar pequeños cationes de uno, 2, 3, 4, 5 o 6 estados de oxidación, mientras que en los sitios con la coordinación 6 o 12 se pueden localizar cationes de mayor tamaño de una, 2 o 3 valencias. Los compuestos resultantes de estructura perovskita poseen elevada estabilidad (factor de Goldschmidt = $0,77 \leq t \leq 1,00$), manteniendo sin cambios la estructura básica; además, las valencias, la estequiometría y las vacancias pueden variar ampliamente. Tienen una amplia gama de fórmulas químicas, propiedades y aplicaciones. En la coordinación octaédrica cúbica cada catión A está rodeado de 12 aniones X, y cada catión B está rodeado por 6 aniones X (Figura 12). Cada anión X está rodeado por 2 cationes del sitio B y 4 del sitio A. Los cationes más grandes A y los oxígenos forman una red cúbica de cara centrada (FCC). Los cationes más chicos, B, ocupan los sitios octaédricos en la red FCC y solo están rodeados por iones X. Los cationes B ocupan las esquinas que se comparten con los octaedros y están compartidos con las caras de los dodecaedros que rodean los cationes A. Los cationes A y B están separados uno del otro por iones X [26].

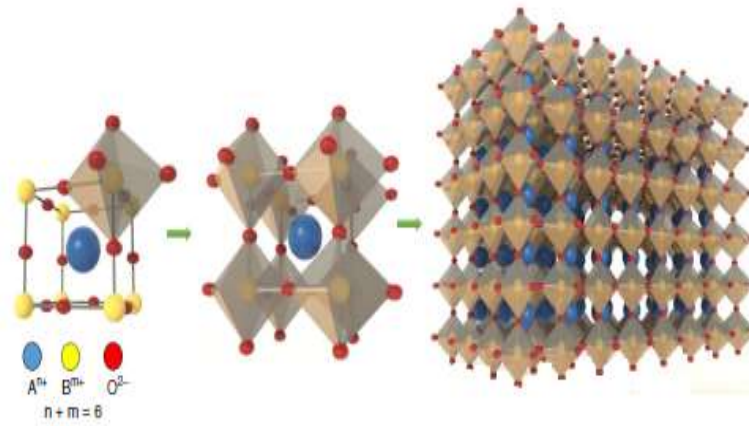


Figura 12. Estructura cúbica ideal de la perovskita [26].

En la siguiente tabla se muestran los tipos de compuestos que se encuentran en la naturaleza, así como su fórmula y el lugar de su origen (Tabla 3).

Tabla 3. Compuestos tipo perovskita en la naturaleza.

TIPO	FORMULA GENERAL	LUGAR DE ORIGEN
Latrapita	Ca (Fe,Nb) O ₃	Oka, Quebec, Canadá
Loparita	(Na,Ce) TiO ₃	Khibiny, Península de Kola, Rusia
Luesita	NaNbO ₃	Lueshe, República Democrática del Congo
Macedonita	PbTiO ₃	Crni Kamen, Macedonia
Perovskita	CaTiO ₃	Distrito Zlatoust, Montes Urales, Rusia
Tausonita	SrTiO ₃	Complejo de Murun, Yakutia, Rusia

2.13.2. Tratamiento con perovskitas

La reacción en estado sólido de los óxidos, sol-gel, síntesis hidrotérmica, síntesis a alta presión, síntesis activada mecánicamente y otros se han utilizado para preparar compuestos similares a la perovskita. Es importante tener en cuenta que diferentes procedimientos pueden conducir a compuestos con la misma formulación química pero con una simetría cristalina diferente e incluso estructuras diferentes. Además, la mayoría de los compuestos de tipo perovskita son polifásicos en función de la temperatura, en particular su contenido de oxígeno puede ser función de los tratamientos térmicos. Por estas razones, las técnicas de procesamiento bien controladas son esenciales, no solo para obtener materiales puros y bien cristalizados, sino también para estabilizar las fases metaestables [26].

2.14. MÉTODO SOL-GEL

Es una ruta química para la obtención de polvos nanoestructurados, debido a que es una excelente opción para producir materiales de alta calidad y pureza, además las temperaturas usadas para la elaboración de materiales es baja en comparación con otros métodos convencionales. Algunas ventajas y desventajas de este método se muestran en la tabla 4 [27].

Tabla 4. Ventajas y desventajas del método Sol-gel.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
<p>- Mayor homogeneidad de los productos comparada con los métodos tradicionales.</p> <p>Alta pureza de los productos obtenidos.</p> <p>- Bajas temperaturas de preparación (ahorro de energía, minimiza las pérdidas de evaporación, minimiza la contaminación del aire, sistemas formados por fases mejor distribuidas).</p> <p>- Formación de nuevos materiales amorfos por fuera del rango normal de temperaturas de obtención.</p> <p>- Formación de fases cristalinas a partir de los nuevos materiales amorfos.</p> <p>- Mejores productos cristalinos a partir de las propiedades especiales de los geles.</p> <p>Posibilidad de dopado controlado y homogéneo.</p>	<p>- Alto costo de los precursores.</p> <p>- Largos procesos de síntesis.</p> <p>- Poros finos residuales.</p> <p>- Presencia de grupos hidrófilo residuales.</p> <p>- Carbón residual.</p>

El método sol gel es una ruta atractiva por las ventajas que ofrece este mismo, además de ser flexible en la elaboración de materiales cerámicos en polvos, fibras, monolitos, películas, entre otros.

La figura 13 muestra las etapas de este método, así como los diferentes productos que se obtienen.

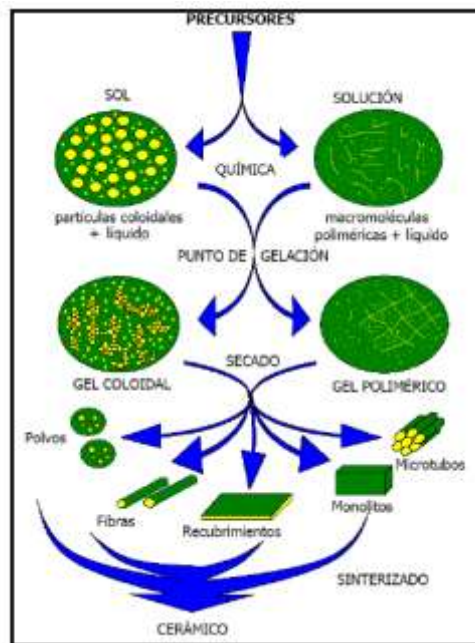


Figura 13. Etapas del método Sol-gel.

2.15. TIERRAS RARAS

Hace 300 millones de años los continentes de la tierra estaban concentrados en un súpercontinente llamado Pangea. Antes que Pangea existieron también continentes separados y mucho antes, hace mil millones de años esos continentes estuvieron juntos en el supercontinente llamado Rodinia (Figura 14).

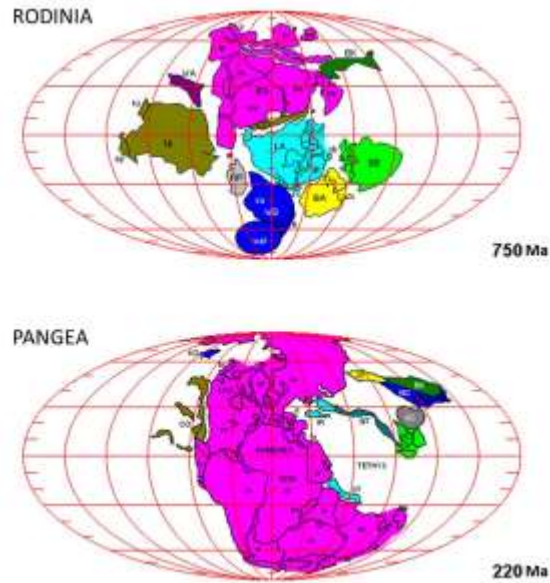


Figura 14. Rodinia y Pangea

En la figura 15 se muestra la la Rodinia y la formación que ocurrió de la zona geológica llamada Oaxaquia.

Oaxaquia hoy ocupa desde el centro sur de Mexico, específicamente Oaxaca que se despliega hacia el norte por el centro de México, hasta Tamaulipas y Coahuila doblándose al poniente hacia Durango, Sinaloa y Sonora. Oaxaquia tiene la particular característica de contener rocas del grupo de las pegmatitas que contienen elementos químicos conocidos como tierras raras.

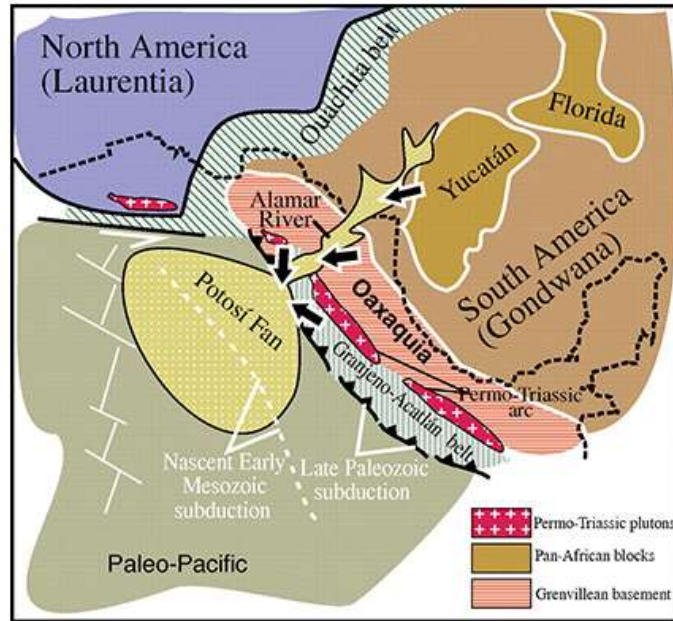


Figura 15. Localización de Oaxaquia [28].

2.15.1 Descubrimiento de las tierras raras

El descubrimiento de la primera tierra rara tuvo su origen en 1787 cuando el lugarteniente de artillería sueco C.A. Arrhenius encontró un feldespato en Ytterby, pequeño pueblo situado a 30 km de Estocolmo.

Primeros estudios del mineral fueron realizados en Estocolmo, apareciendo allí el nombre de ytterbita para el mismo, presumiéndose que podía contener wolframio o bario, dos elementos que habían sido descubiertos recientemente.

Debido a que inicialmente los mismos fueron obtenidos en la forma de óxidos (llamados tierras en esas épocas) presentes en minerales relativamente raros, se los llamó originalmente tierras raras. Aunque este nombre muchas veces se

continúa empleando, su utilización resulta en cierto modo desafortunada, por las implicaciones que el término raras sugiere.

Si se analizan datos geológicos o geoquímicos modernos se constata de inmediato que varios de estos elementos no son, en realidad, tan raros. Así, por ejemplo, el lantano, el cerio y el neodimio son más comunes que el plomo, el gadolinio es más abundante que el arsénico y el tulio es un poco más abundante que el yodo y la plata. Por este motivo, actualmente se aconseja el empleo del término lantánidos para nombrar a estos elementos [29].

Las tierras raras tienen propiedades eléctricas y magnéticas excepcionales que son ahora de muy alto valor estratégico internacional porque representan la columna vertebral de la sustentabilidad energética del futuro.

2.15.2. Características generales de las tierras raras

- Las tierras raras son metales que se utilizaron muy poco en el pasado.
- Las tierras raras tienen propiedades eléctricas y magnéticas excepcionales de muy alto valor estratégico.
- Las tierras raras tienen aplicaciones en electrónica y energía: generadores eólicos, automóviles eléctricos, teléfonos celulares, equipos de comunicación, superconductores, entre otros.

2.15.3. Neodimio

Elemento químico metálico, símbolo Nd, número atómico 60, peso atómico 144.24. Pertenece al grupo de las tierras raras. Se encuentra en la naturaleza en seis

isótopos. El óxido, Nd_2O_3 , es un polvo azul claro. Se disuelve en ácidos minerales para dar soluciones violeta rojizas.

El neodimio fue descubierto por Carl F. Auer von Welsbach, un científico alemán, en 1885. Separó neodimio, así como el elemento praseodimio, de un material conocido como didimio. Actualmente, el neodimio se obtiene principalmente a través de un proceso de intercambio iónico con arena de monacita ((Ce, La, Th, Nd, Y) PO_4), un material rico en elementos de tierras raras.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESIS DE PEROVSKITAS DE Nd

El método de precursores poliméricos consisten en un proceso de poliesterificación de un complejo de quelato metálico utilizando un ácido hidrocarboxílico (ácido cítrico) y un alcohol polihidroxílico (etilenglicol) en una solución acuosa que se convierte en un gel polimérico. En general este proceso es conocido como método de Pechini [30].

El ácido cítrico puede tomar diversas apariencias desprotonadas en solución y formar complejos de coordinación estables con los iones metálicos (quelatos) [31], además, en presencia de etilenglicol ocurre un proceso de poliesterificación que mediante la evaporización del disolvente se obtiene un gel multimetálico homogéneo [30]. Su tratamiento posterior permite obtener la fase deseada en agregados de pequeños cristalitas de tamaño nanométrico. En esta etapa los componentes del gel se comportan como “oxidantes” y “combustibles” liberando gases como NO_2 , H_2O y CO_2 lo que favorece la desagregación de los productos (incremento de la porosidad) y la disipación del calor (inhibición de sinterización) [32]. Este proceso ofrece muchas ventajas debido a un mejor control de la estequiometría, temperaturas de reacción más bajas respecto métodos tradicionales como las reacciones sólido-sólido, menor contaminación y una mejor facilidad para preparar tanto polvos ultra finos como películas delgadas [33].

3.1.1. Síntesis de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

La figura 16 detalla el proceso para la obtención del gel precursor del $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

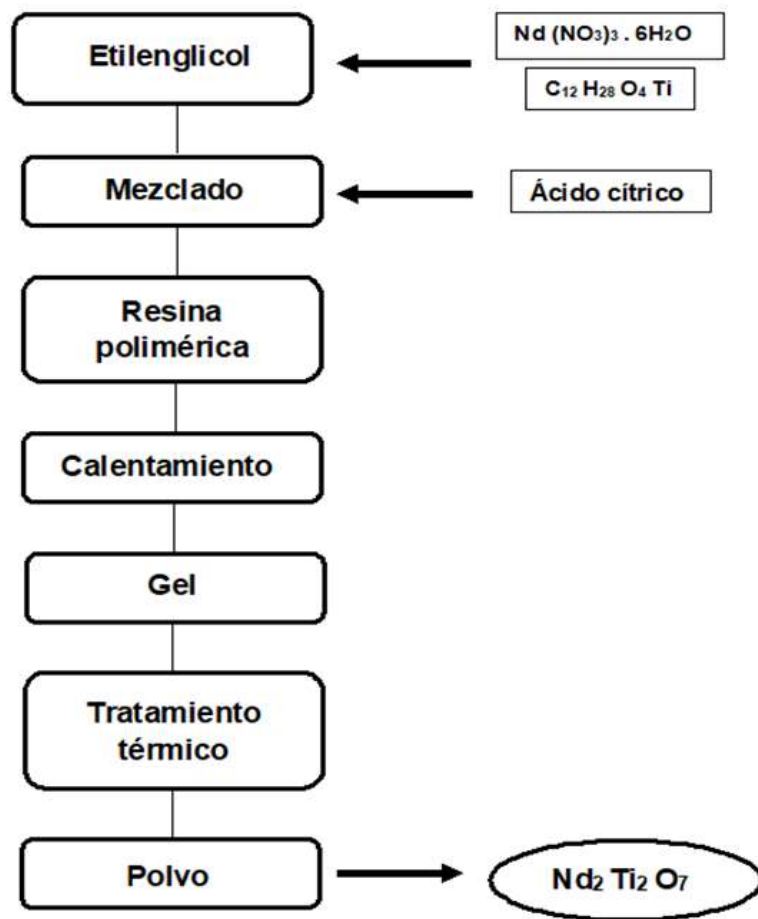


Figura 16. Esquema de la preparación del gel precursor del $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Relación molar $\text{NdN:TTIP:AC} = 1:1:2$).

En un proceso típico para sintetizar 5 gramos de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, se emplearon las cantidades de reactantes especificadas en la tabla 5.

Tabla 5. Cantidades necesarias para la síntesis de 5 gramos de $Nd_2Ti_2O_7$.

Compuesto	Peso molecular (g/mol)	Pureza	Gramos (g)	Moles
Nd[NO ₃] ₃ ·6H ₂ O Nitrato de neodimio hexahidratado	438.35	99.9%	7.6305	0.0201
C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti Isopropóxido de titanio	284.22	97 %	5.8987	0.0207
C ₆ H ₈ O ₇ Ácido cítrico	192.12	99.5%	15.5484	0.0809
C ₂ H ₆ O ₂ Etilenglicol	62.07	99.8%	55.65	0.8965

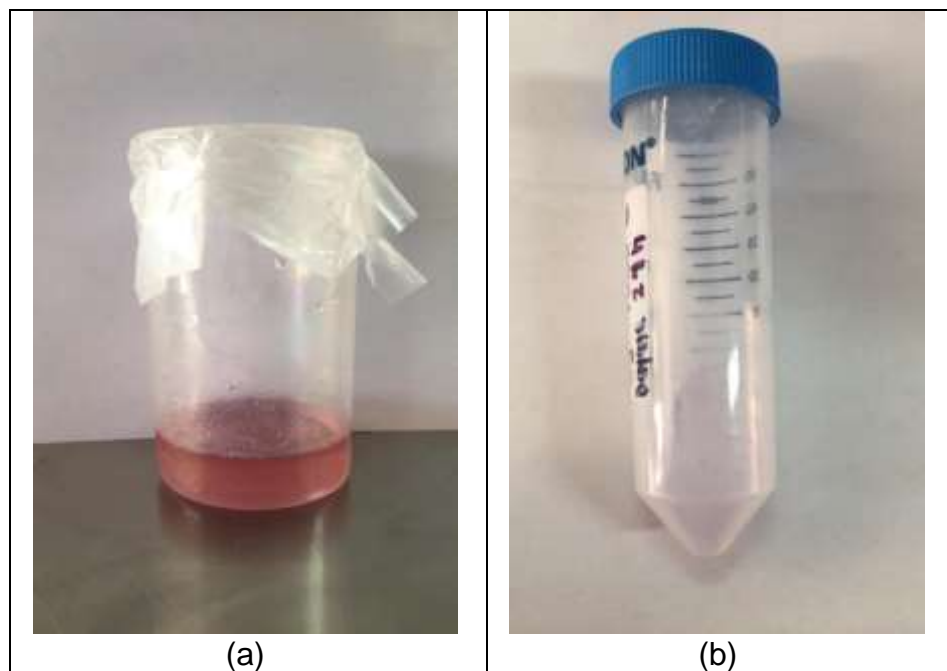
Debido a la alta reactividad del isopropóxido de Ti, en este proceso no se empleó agua para la síntesis del gel, en su lugar los componentes fueron adicionados directamente al etilenglicol, proceso similar ha sido reportado en la literatura [10].

El proceso de síntesis consistió en las siguientes etapas:

- A 0.8 moles de etilenglicol (C₂H₆O₂), EG, primero se le adicionaron 0.02 moles de isopropóxido de titanio (C₁₂H₂₈O₄Ti), TTIP, hasta su completa disolución con agitación magnética, subsecuentemente se adicionó 0.02 moles de nitrato de neodimio (Nd[NO₃]₃·6H₂O), NdN.
- La mezcla se mantuvo en agitación durante 2 h a una temperatura constante de 60 °C.
- Posteriormente se adicionaron 0.08 moles de ácido cítrico anhidro (C₆H₈O₇), AC, manteniendo la agitación hasta su completa disolución.
- La resina polimérica obtenida fue agitada durante 4 h a 60 °C para promover la polimerización y eliminación lenta de solventes.
- Una vez pasado las 4 h se retira el calentamiento y se deja en agitación hasta obtener una solución altamente viscosa transparente.

- El gel fue caracterizado por termogravimetría y análisis térmico diferencial (TGA/DTA).
- El gel es transferido a un crisol de cuarzo y sometido a un tratamiento de precalcinación en un horno eléctrico durante 2 horas a 200 °C, y finalmente calcinado a 1000 °C durante 24 h en aire estático.
- El compuesto obtenido después de la calcinación fue caracterizado por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las imágenes siguientes muestran la etapa de la formación del gel precursor de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (a) y el polvo resultante de la calcinación del gel a 1000 °C durante 24 h (b).



3.1.2. Síntesis de NdAlO_3

La figura 17 detalla el proceso para la obtención del gel precursor del NdAlO_3 .

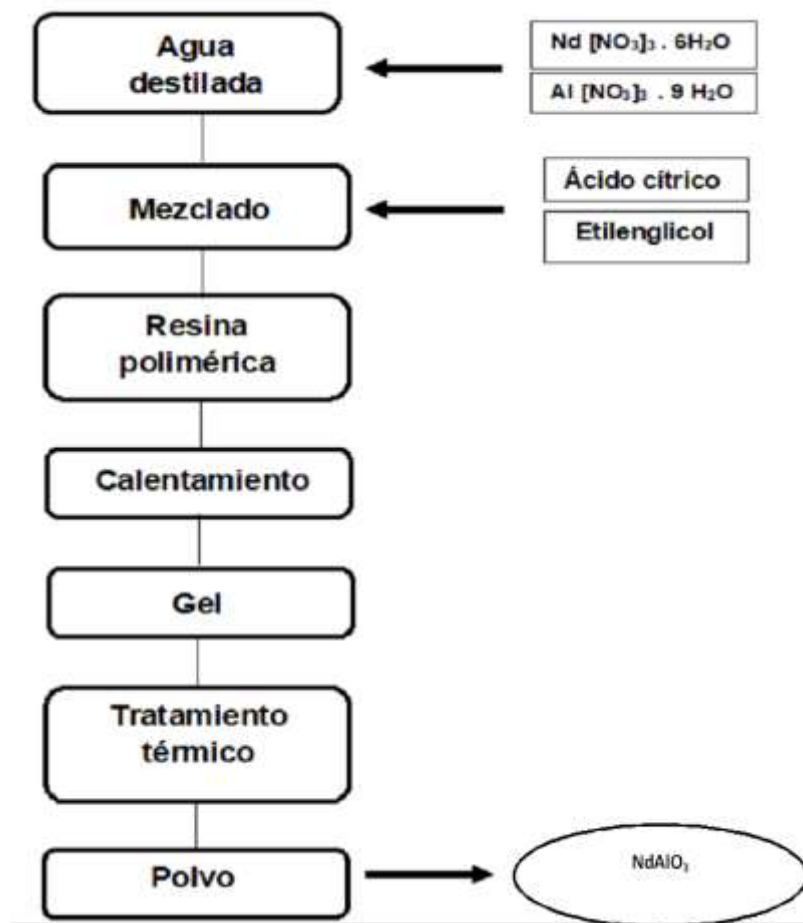


Figura 17. Esquema de la preparación del gel precursor del AlNdO_3 (Relación molar $\text{NdN:AlN:AC:EG} = 1:1:2:3$).

En un proceso típico para sintetizar 5 gramos de AlNdO_3 , se emplearon las cantidades de reactantes especificadas en la tabla 6.

Tabla 6. Cantidades necesarias para la síntesis de 5 gramos de $NdAlO_3$.

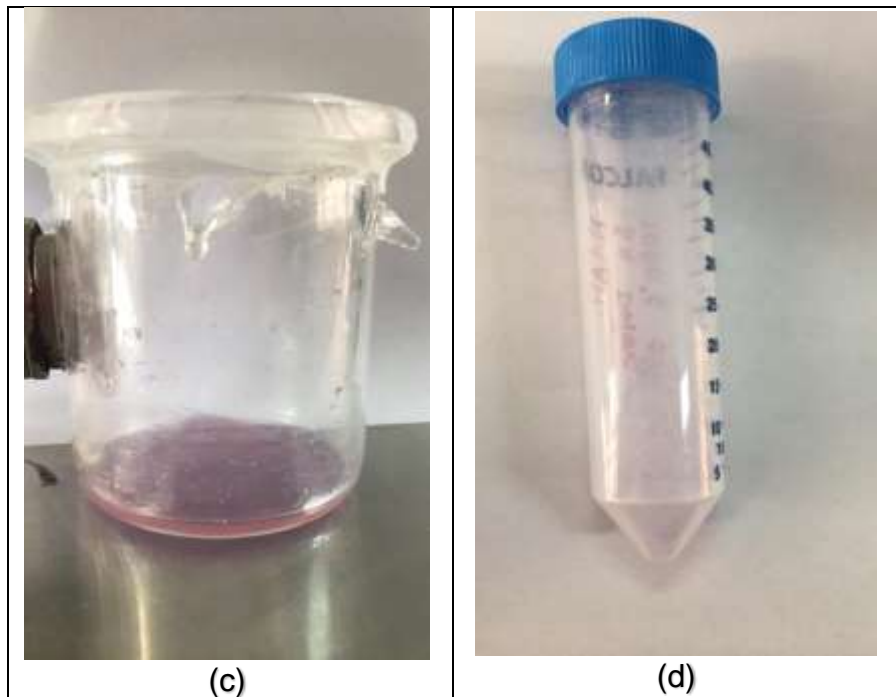
Compuesto	Peso molecular (g/mol)	Pureza	Gramos (g)	Moles
$Nd[NO_3]_3 \cdot 6H_2O$ Nitrato de neodimio hexahidratado	438.35	99.9%	9.9877	0.0227
$Al[NO_3]_3 \cdot 9H_2O$ Nitrato de aluminio nonahidratado	284.22	98 %	8.3847	0.0223
$C_6H_8O_7$ Ácido cítrico	192.12	99.5%	17.4220	0.0906
$C_2H_6O_2$ Etilenglicol	62.07	99.8%	16.9674	0.2733

El proceso de síntesis consistió en las siguientes etapas:

- A 50 ml de agua destilada, primero se le adicionaron 0.02 moles de nitrato neodimio ($Nd[NO_3]_3 \cdot 6H_2O$), NdN, y 0.02 moles de nitrato de aluminio ($Al[NO_3]_3 \cdot 9H_2O$), AlN, hasta su completa disolución con agitación magnética.
- La mezcla se mantuvo en agitación durante 1 h a temperatura ambiente.
- Posteriormente se adicionaron 0.09 moles de ácido cítrico anhidro ($C_6H_8O_7$), AC, manteniendo la agitación hasta su completa disolución.
- Después de 2 h de agitación magnética a temperatura ambiente, se le adicionaron 0.2 moles de etilenglicol ($C_2H_6O_2$), EG, manteniendo la agitación.
- La resina polimérica obtenida fue agitada durante 24 h a 60 °C para promover la polimerización y eliminación lenta de solventes.
- Una vez pasado las 24 h se retira el calentamiento y se deja en agitación hasta obtener una solución altamente viscosa transparente.

- El gel es caracterizado por termogravimetría y análisis térmico diferencial (TGA/DTA).
- El gel fue transferido a un crisol de cuarzo y sometido a un tratamiento de precalcinación en un horno eléctrico durante 2 h a 200 °C, y finalmente calcinado a 1000 °C durante 6 h en aire estático.
- El compuesto obtenido después de la calcinación fue caracterizado por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las imágenes siguientes muestran la etapa de la formación del gel de NdAlO_3 (c) y el polvo resultante de la calcinación del gel a 1000 °C durante 24 h (d).



3.1.3. Síntesis de NdFeO₃

La figura 18 detalla el proceso para la obtención del gel precursor del NdFeO₃.

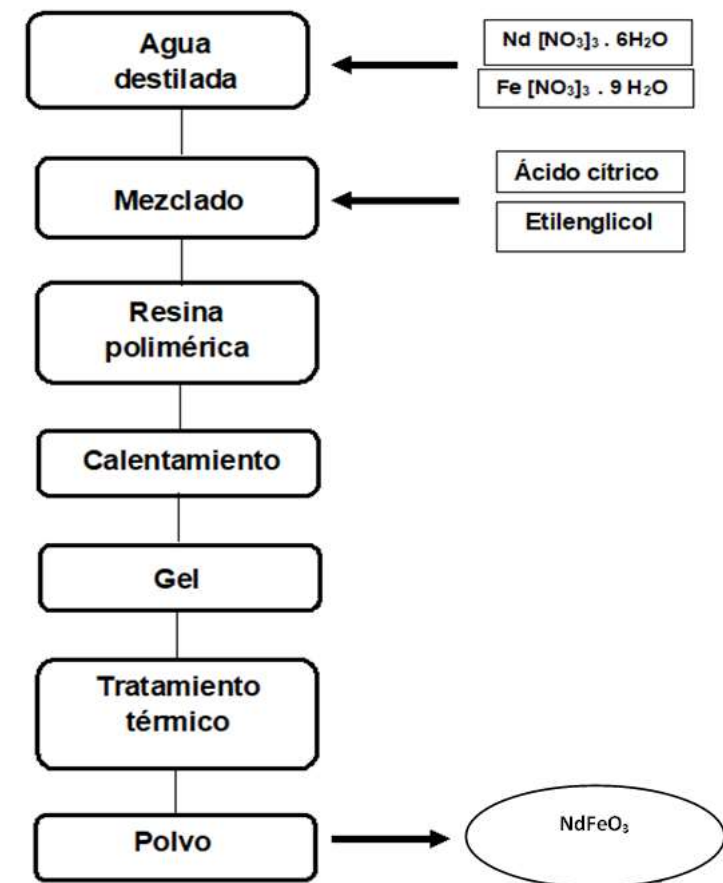


Figura 18. Esquema de la preparación del gel precursor del AlNdO₃ (Relación molar NdN:FeN:AC:EG = 1:1:2:3).

En un proceso típico para sintetizar 5 gramos de NdFeO_3 , se emplearon las cantidades de reactantes especificadas en la tabla 7.

Tabla 7. Cantidades necesarias para la síntesis de 5 gramos de NdFeO_3 .

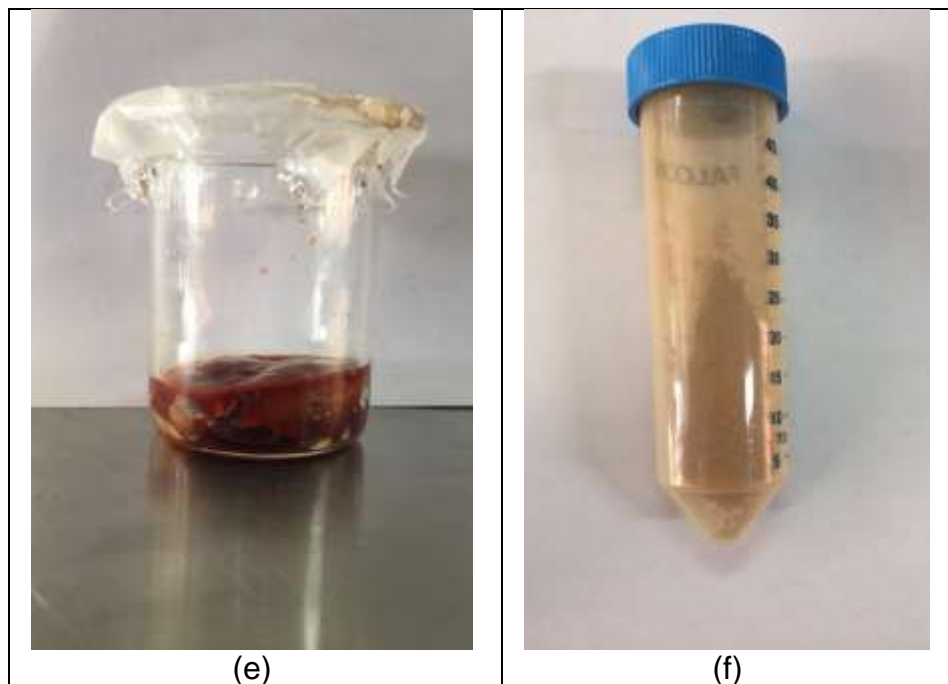
Compuesto	Peso molecular (g/mol)	Pureza	Gramos (g)	Moles
$\text{Nd}[\text{NO}_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Nitrato de neodimio hexahidratado	438.35	99.9%	5.2954	0.0120
$\text{Fe}[\text{NO}_3]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Nitrato de hierro nonahidratado	404	98 %	4.7876	0.0118
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ Ácido cítrico	192.12	99.5%	9.2370	0.0480
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ Etilenglicol	62.07	99.8%	8.9796	0.1446

El proceso de síntesis consistió en las siguientes etapas:

- A 50 ml de agua destilada, primero se le adicionaron 0.01 moles de nitrato neodimio ($\text{Nd}[\text{NO}_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), NdN, y 0.01 moles de nitrato de hierro ($\text{Fe}[\text{NO}_3]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), FeN, hasta su completa disolución con agitación magnética.
- La mezcla se mantuvo en agitación durante 1 h a temperatura ambiente.
- Posteriormente se adicionaron 0.04 moles de ácido cítrico anhidro ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), AC, manteniendo la agitación hasta su completa disolución.
- Después de 2 h de agitación magnética a temperatura ambiente, se le adicionaron 0.1 moles de etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), EG, manteniendo la agitación.

- La resina polimérica obtenida fue agitada durante 24 h a 60 °C para promover la polimerización y eliminación lenta de solventes.
- Una vez pasado las 24 h se retira el calentamiento y se deja en agitación hasta obtener una solución altamente viscosa transparente.
- El gel es caracterizado por termogravimetría y análisis térmico diferencial (TGA/DTA).
- El gel es transferido a un crisol de cuarzo y sometido a un tratamiento de precalcinación en un horno eléctrico durante 2 h a 200 °C, y finalmente calcinado a 800 °C durante 6 h en aire estático.
- El compuesto obtenido después de la calcinación fue caracterizado por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

En las figuras siguientes se muestra la etapa de la formación del gel de FeNdO_3 (e) y el polvo resultante de la calcinación del gel a 1000 °C durante 24 h (f).



3.2. ENSAYOS DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

La actividad fotocatalítica de las nanopartículas sintetizadas se evaluaron tomando como referencia la degradación del colorante orgánico anaranjado de metilo. La evaluación se llevó a cabo en un vaso de precipitado de 20 ml, conteniendo la solución acuosa con 10 ppm de colorante y 0.02 g de nanopartículas. La suspensión fue agitada antes de ser irradiada por un foco UV (40 W). Para asegurar el equilibrio de adsorción y desorción de la molécula de colorante en la solución, la suspensión fue agitada en la oscuridad durante el tiempo de irradiación. La degradación del colorante fue monitoreada realizando ensayos a 3, 6, 12, 18 y 24 h. Las muestras fueron evaluadas en un espectrofotómetro HITACHI U-5100.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PEROSVKITAS DE Nd

La caracterización fisicoquímica de las nanopartículas se llevó posterior a cada tratamiento térmico, con el fin de tener un control de su evolución cristalina y microestructural.

3.3.1. Análisis por DRX

La caracterización por difracción de rayos X (DRX) utiliza una radiación electromagnética conocida como rayos X, cuya longitud de onda es de 1.54 Å. Esta técnica permite identificar la fase cristalina de un material con un alto grado de certidumbre, en el sentido que el difractograma es único para cada material, además proporciona información adicional como orientación cristalina, parámetros de red, nivel de esfuerzos residuales, tamaño de cristal, entre otros.

Por medio del análisis de DRX, en este trabajo se determinaron las fases cristalinas de las nanopartículas sintetizadas, utilizando un equipo X Bruker® modelo D8 Advance que emplea radiación pura Cu-K α ¹. La longitud de onda utilizada para recolectar los datos de intensidad fue de 1.5406 Å. El voltaje de aceleración y la densidad de corriente empleada fueron de 40 kV y 25 mA respectivamente. Las

mediciones se escanearon en un rango de 2θ a partir de 10° hasta 100° con un paso de 0.0203° y un tiempo de residencia de 0.2 s.

3.3.2. Análisis por SEM

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que crea una imagen ampliada de la superficie de las muestras, explorando la superficie de la imagen punto por punto. El funcionamiento de esta técnica se basa en recorrer la muestra con un haz concentrado de electrones, de forma parecida al haz de barrido de electrones de una pantalla de televisión.

Los electrones del haz pueden dispersarse en la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios, los cuales son detectados y contados por un dispositivo electrónico (sensor) situado en los extremos de la muestra. Cada punto leído de la muestra corresponde a un pixel en un monitor de televisión: cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el barrido del pixel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen en monitor. Este tipo de microscopios pueden ampliar la imagen hasta 200,000 veces o más, los de mayor aumento son denominados de alta resolución.

El análisis por SEM fue empleado para examinar los aspectos morfológicos y composición química de los polvos, utilizando para ello un equipo JEOL JSM-IT500 el cual tiene acoplado un detector de rayos X Bruker-XFlash 6|30.

3.3.3. Análisis por UV-Vis

El análisis por espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) utiliza radiación electromagnética de la región visible (Vis), ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. Esta técnica se utiliza para identificar algunos grupos

funcionales de moléculas para determinar el contenido y resistencia de una sustancia, y de manera general para la determinación cuantitativa de los componentes de las soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados.

Por medio del análisis UV-Vis se midió la cantidad de materia orgánica presente después del tratamiento, utilizando un espectrofotómetro HITACHI U-5100.

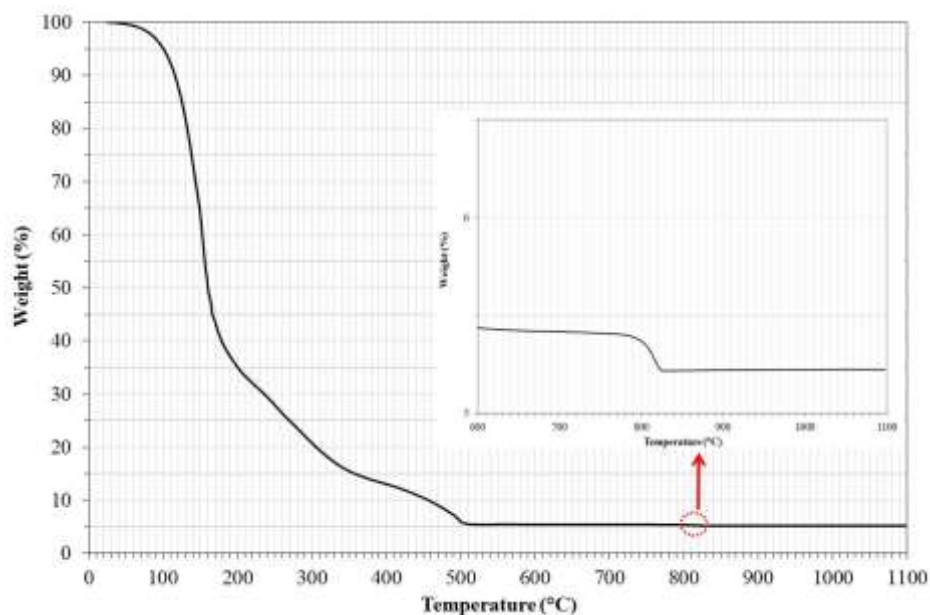
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. COMPOSICIÓN QUÍMICA

4.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS Y ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL (TGA/DTA).

Se conoce que durante el tratamiento térmico del gel, tanto los nitratos como los elementos complejantes (ácido cítrico) y gelificantes (etilenglicol), se comportan como oxidantes y combustibles, los cuales producen las cenizas que contienen el compuesto deseado. Los procesos exotérmicos se asocian a la descomposición de los nitratos y la oxidación de los compuestos orgánicos. La liberación de gases (NO_2 , H_2O y CO_2) favorece la desagregación del producto incrementando su porosidad y la disipación de calor inhibiendo su sinterización y formando partículas muy finas [32].

En la figura 19 se muestra el comportamiento térmico del gel precursor de nanopartículas de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.



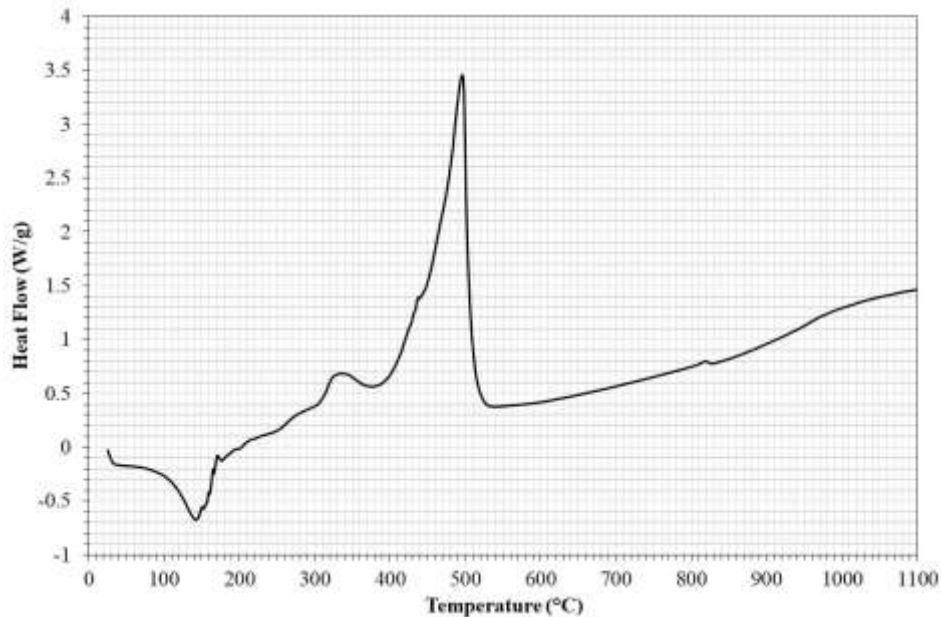


Figura 19. Análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) del gel precursor del $Nd_2Ti_2O_7$ (velocidad de calentamiento $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en aire).

A partir de las curvas TGA/DTA, se puede observar que en el barrido de temperatura desde la ambiente hasta los $513\text{ }^\circ\text{C}$, la ocurrencia de tres eventos principales de descomposición.

- El primero de ellos es un evento endotérmico a los $140\text{ }^\circ\text{C}$ asociado a una pérdida de masa de aproximadamente 60% . Este evento que corresponde a la mayor pérdida de masa que se atribuye principalmente a la descomposición del etilenglicol presente en exceso y a la deshidratación de la humedad fuertemente unida a los complejos.
- El segundo es un evento exotérmico a los $330\text{ }^\circ\text{C}$ asociado a una pérdida de masa adicional aproximadamente del 25% . Este evento se puede asociar a la separación del etilenglicol unido como aducto y como éster, además de la descarboxilación de los grupos COOH^- (existentes a formados como resultado de la desesterificación) [34].

- El tercero es un evento exotérmico a los 490 °C asociado a una pérdida de masa adicional de aproximadamente del 10%. Este evento se puede asociar a la pirolisis y combustión del esqueleto orgánico donde uno de los productos de reacción es carbono residual y oxicarbonatos amorfos del sistema bimetálico (posiblemente $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{CO}_3)_2$) [34]. Se indica que debido a la formación de estos compuestos intermedios se requiere de temperaturas más altas para obtener el producto final [34,35,36]. Generalmente estos grandes picos exotérmicos se superponen a los procesos endotérmicos como descomposición de grupos carboxílicos, carbonatos y nitratos [37].

No obstante la presencia de estos eventos principales es posible distinguir un pequeño evento exotérmico débil a los 815 °C asociado con una pequeña pérdida de masa del 0.2%. Este evento se ha asociado a la descomposición de los oxicarbonatos mixtos que dan lugar al producto final deseado [34, 36, 38].

Con base a este análisis y para garantizar la completa eliminación de productos de reacción intermedios y la cristalinidad de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, se optó por una temperatura de calcinación de 1000 °C para la síntesis de nanopartículas. Condiciones de temperatura similares han sido reportadas en la literatura para titanatos de tierras raras [32].

En figura 20 se observa el comportamiento térmico del gel precursor de las nanopartículas de NdAlO_3 . La descripción de los eventos térmicos observados tiene la misma explicación dada previamente.

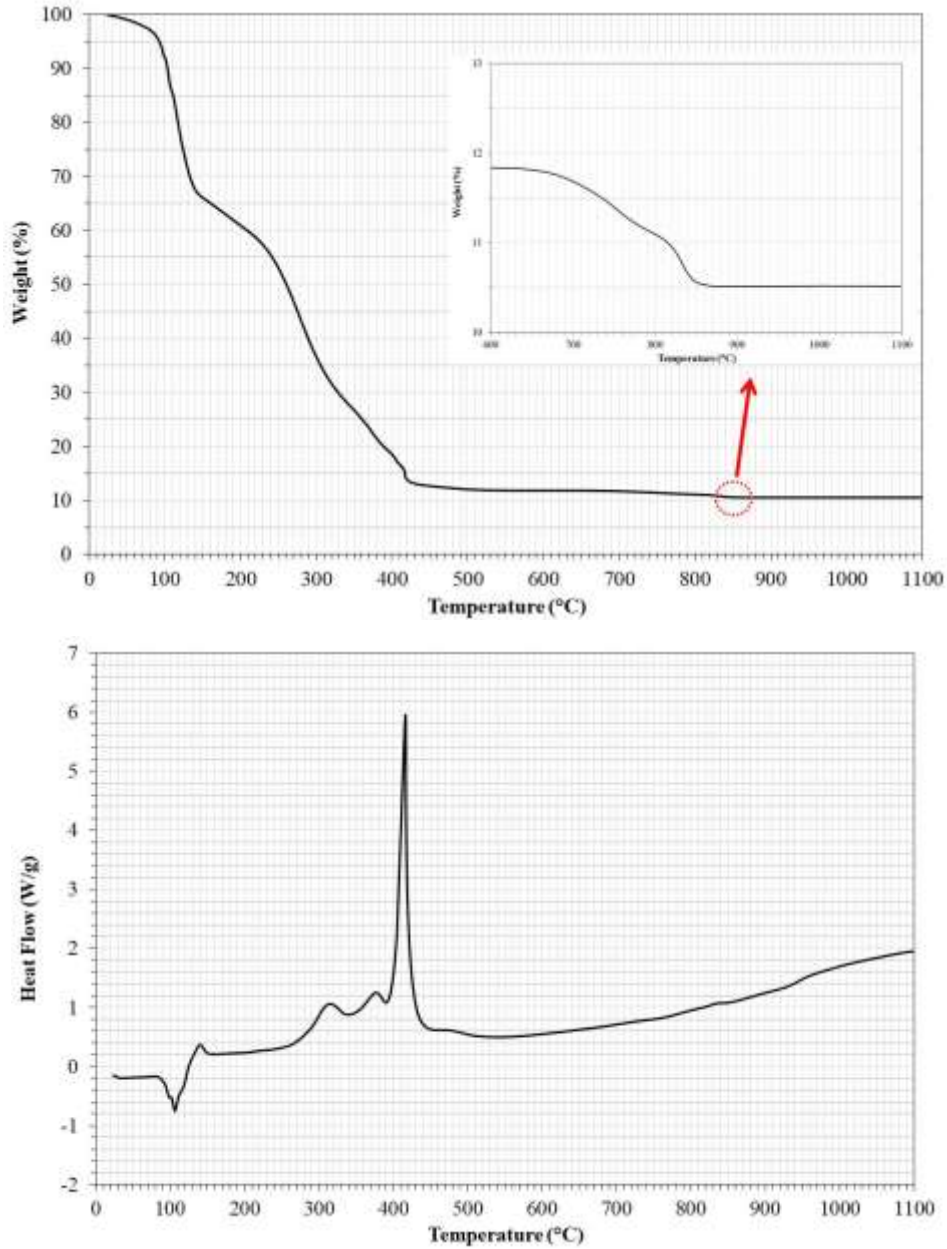


Figura 20. Análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) del gel precursor del NdAlO_3 (velocidad de calentamiento $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en aire).

Para garantizar la completa eliminación de productos de reacción intermedios y la cristalinidad de las nanopartículas de NdAlO_3 , se optó por una temperatura de calcinación de 1000°C para la síntesis. Condiciones de temperatura similares han sido reportadas en la literatura para aluminatos de tierras raras [40].

En figura 21 se observa el comportamiento térmico del gel precursor de las nanopartículas de NdFeO_3 . La descripción de los eventos térmicos observados tiene la misma explicación dada previamente.

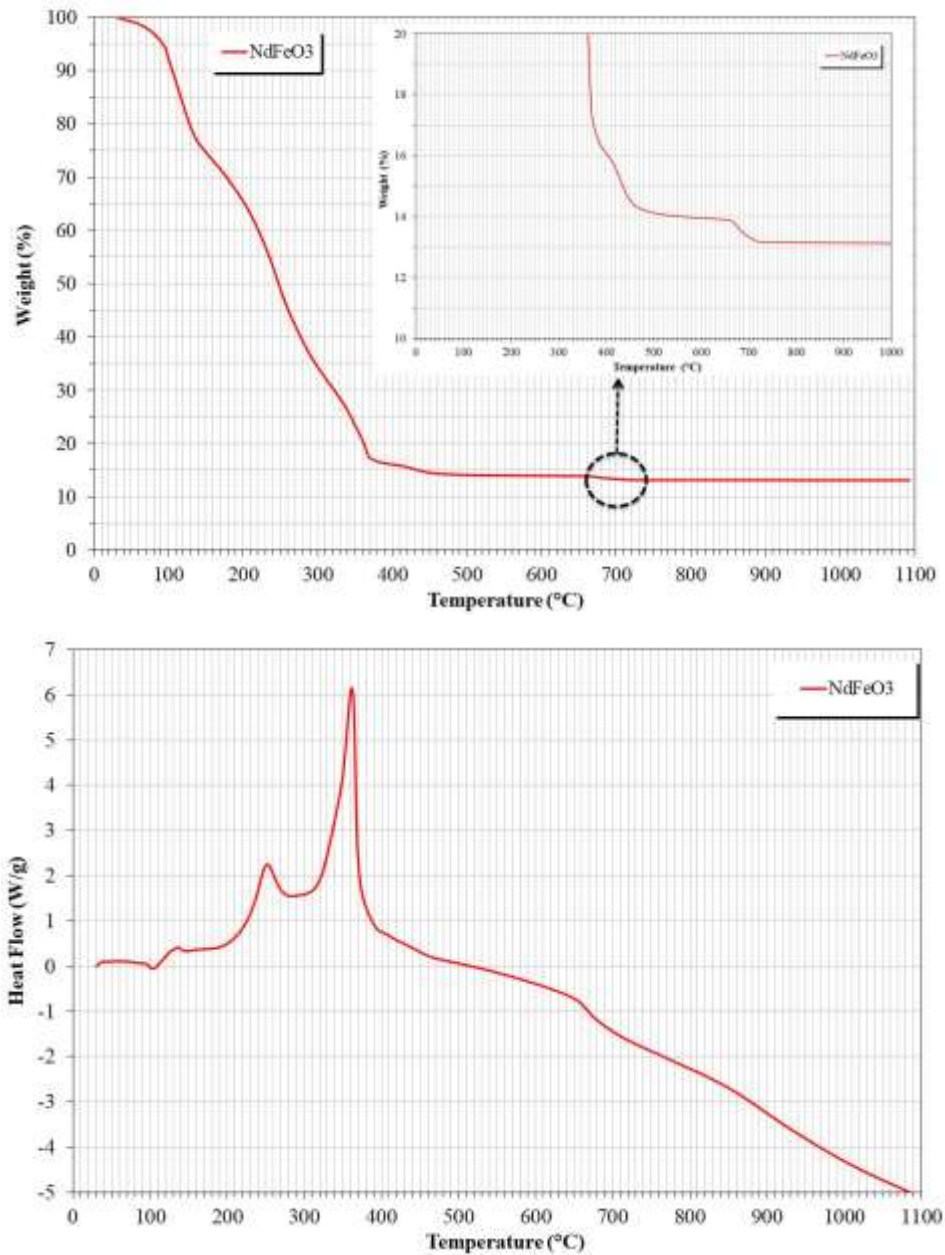


Figura 21. Análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) del gel precursor del NdFeO_3 (velocidad de calentamiento $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en aire).

Con base a resultados obtenidos y para garantizar la completa eliminación de productos de reacción intermedios y la cristalinidad de las nanopartículas de NdFeO_3 , se optó por una temperatura de calcinación de $800\text{ }^\circ\text{C}$ para la síntesis [41].

4.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

La figura 22 muestra el espectro de difracción de rayos X del titanato de neodimio ($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) sintetizado después del tratamiento térmico en aire del gel precursor a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. De acuerdo con el espectro se puede confirmar que todos los picos son atribuidos a la fase $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ confirmándose la excelente cristalinidad del óxido compuesto [42-44]. Cabe destacar que, si no se respeta la estequiometría (debido a la hidrólisis del isopropóxido de titanio), se observaría la aparición de picos atribuidos a los óxidos de Ti y Nd, además de las líneas del $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Los picos muestran una orientación única ($0\ 0\ l$). Las distancias inter-reticulares d_{001} coinciden con los datos de referencia JCPDS #33-0942 correspondiente a $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ monoclinico [44]. Se ha reportado que el $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ posee una estructura de perovskita estratificada termodinámicamente [45].

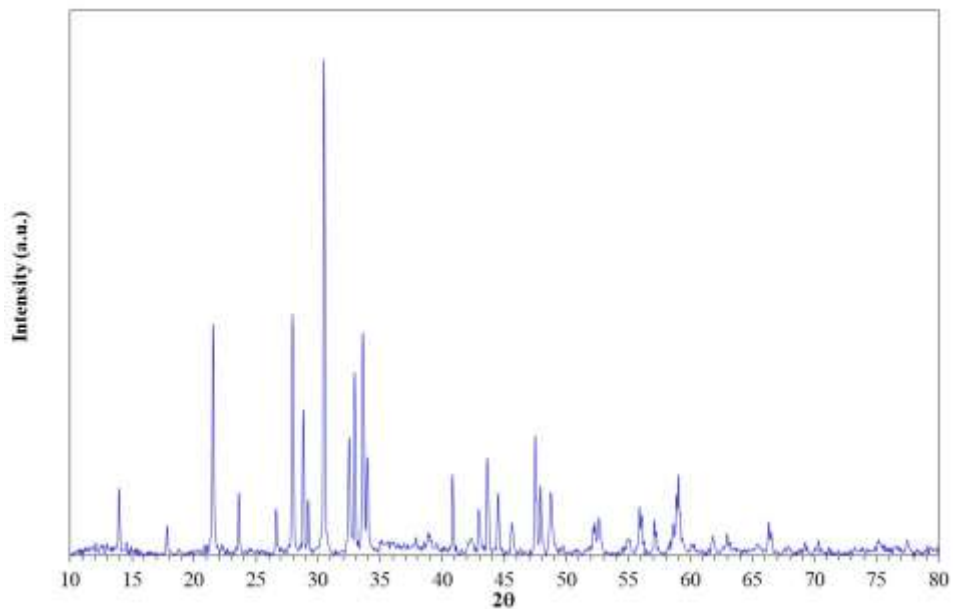
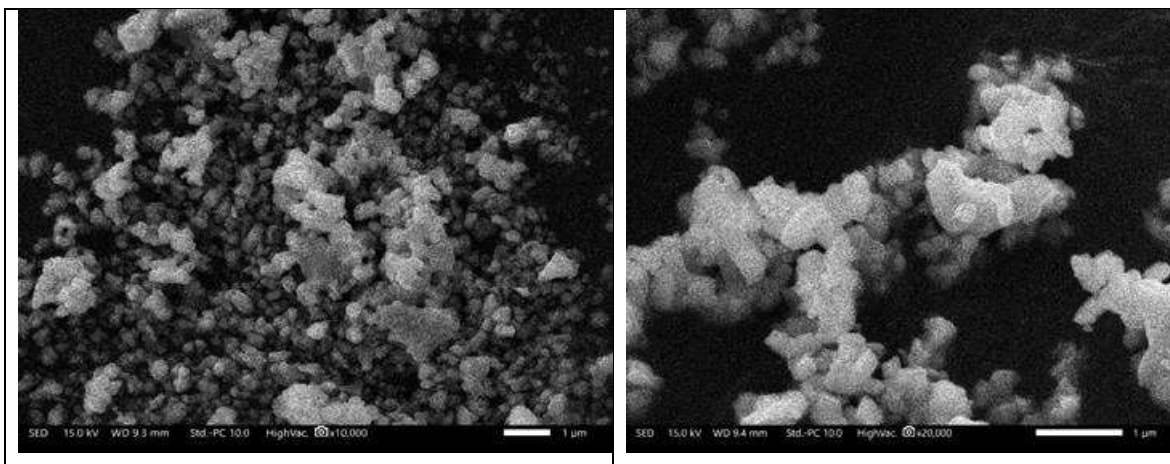


Figura 22. Patrón de difracción de rayos X de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Los aspectos morfológicos de las nanopartículas de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sintetizadas se muestran en la figura 23. De acuerdo con las micrografías se observa que las nanopartículas tienen una forma alargada cercana a una forma elipsoidal. El tamaño promedio de las nanopartículas es de 100-200 nm.



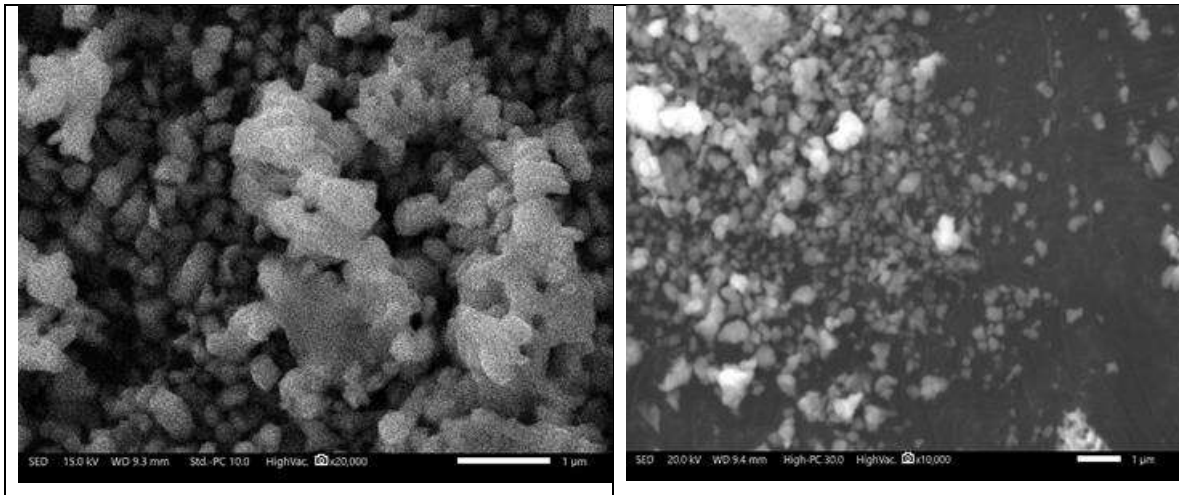


Figura 23. Aspecto morfológico de las nanopartículas de $Nd_2Ti_2O_7$ sintetizadas.

La figura 24 muestra el espectro de difracción de rayos X del $NdFeO_3$ sintetizado después del tratamiento térmico en aire del gel precursor a 800 °C durante 6 h. De acuerdo con el espectro se puede confirmar que todos los picos son atribuidos a la fase $NdFeO_3$ confirmándose la excelente cristalinidad del óxido compuesto [46]. La comparación de los patrones de DRX con los datos de difracción de muestra (JCPDS, 01-082-2421) indica que todas las muestras son monofásicas y tienen una estructura de perovskita ortorrómbica con un grupo espacial $Pbnm$ [47].

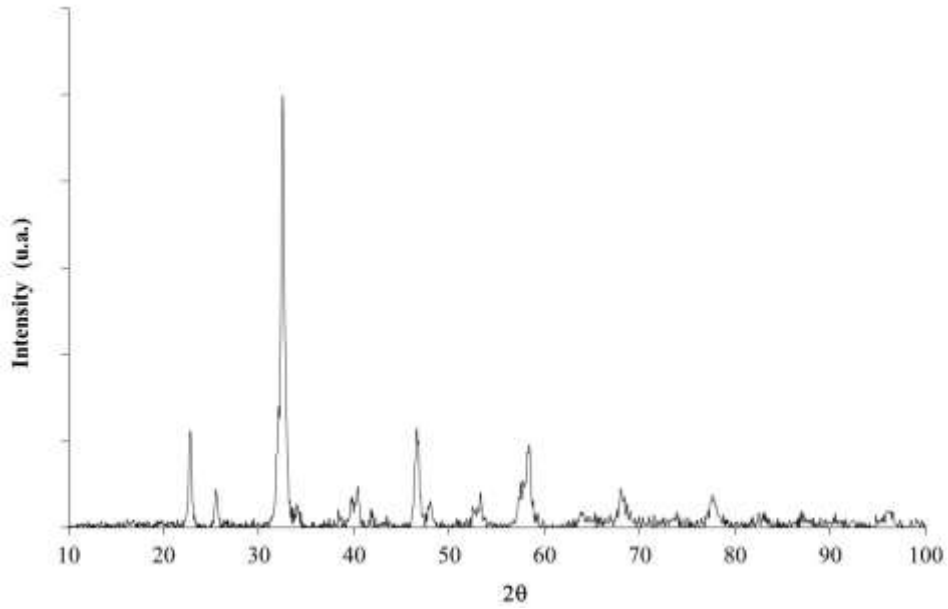
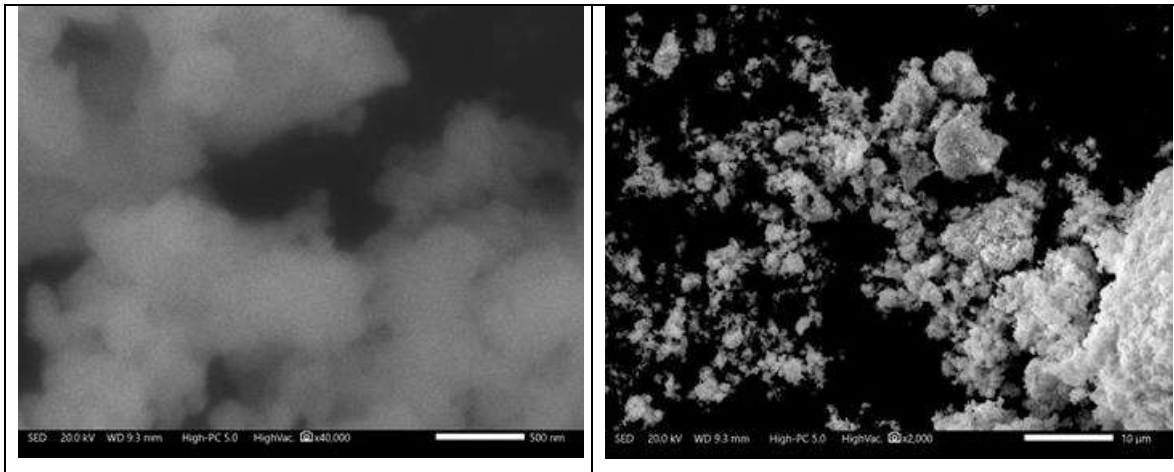


Figura 24. Patrón de difracción de rayos X de NdFeO₃.

Los aspectos morfológicos de las nanopartículas de NdFeO₃ sintetizadas se muestran en la figura 25. El tamaño promedio de las nanopartículas es de 300–500 nm.



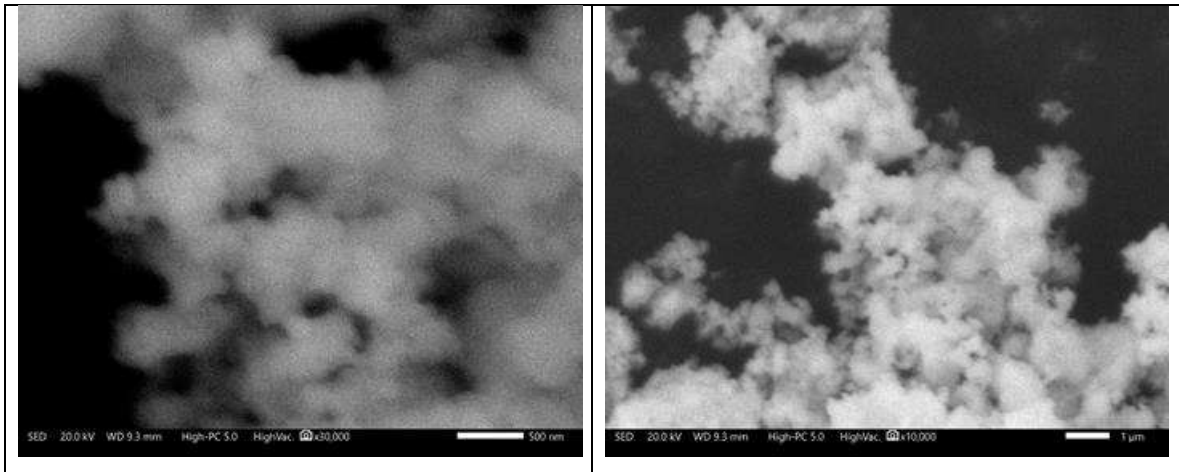


Figura 25. Aspecto morfológico de las nanopartículas de NdFeO_3 sintetizadas.

La figura 26 muestra el espectro de difracción de rayos X de NdAlO_3 sintetizado después del tratamiento térmico en aire del gel precursor a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h. La comparación de los patrones de DRX con los datos de difracción de muestra (167, ICDD 04-007-8024) indica que todas las muestras son monofásicas y tienen una estructura de perovskita romboédrica con un grupo espacial $R\bar{3}c$ y es resultado de una distorsión de la celda de la unidad cúbica a lo largo de la diagonal del espacio [48].

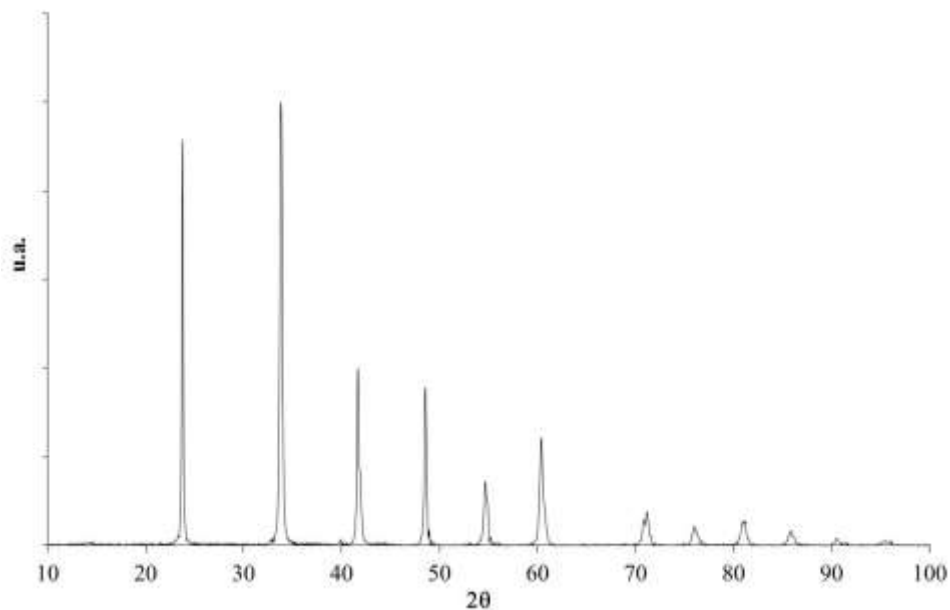


Figura 26. Patrón de difracción de rayos X de NdAlO_3 .

En la figura 27 muestra los aspectos morfológicos de las nanopartículas de NdAlO_3 con un tamaño promedio de 100-200 nm.

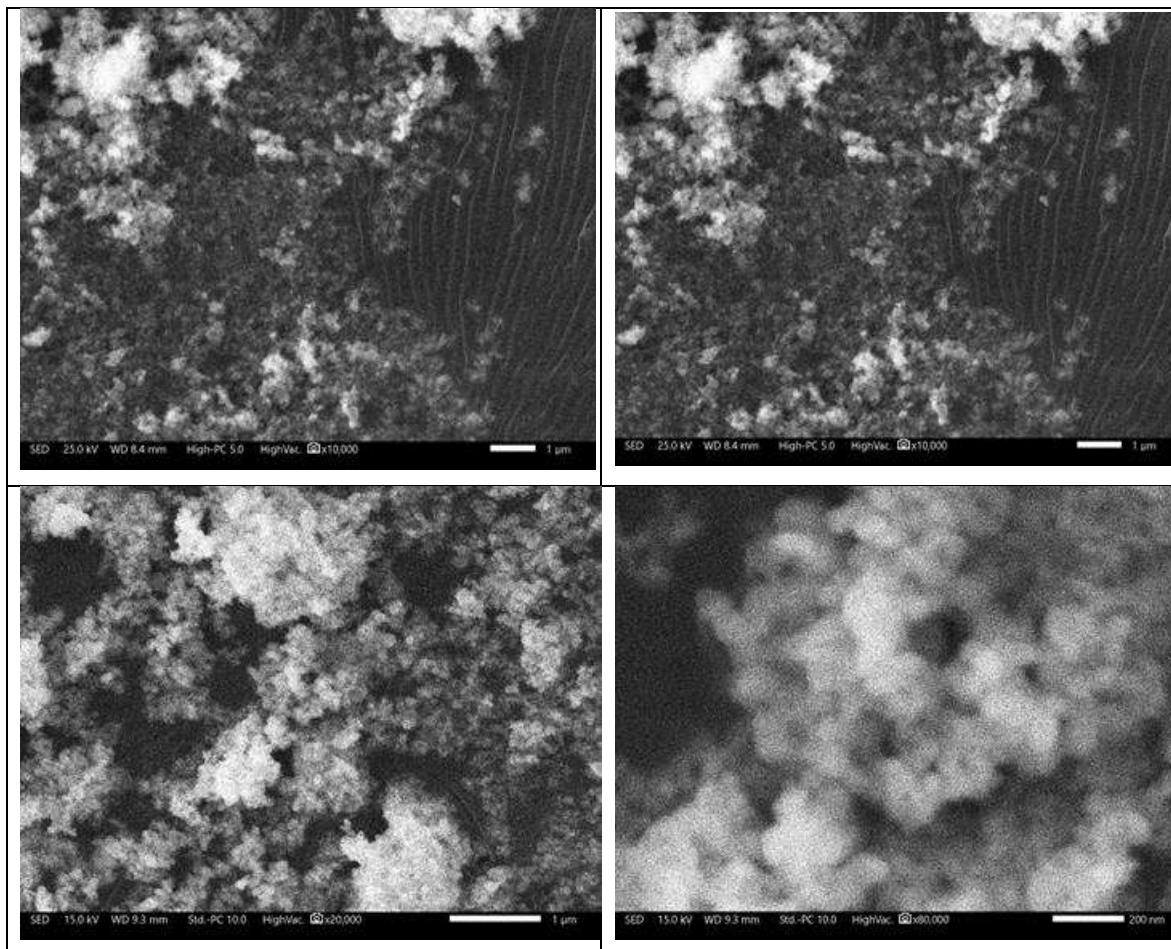


Figura 27. Aspecto morfológico de las nanopartículas de NdAlO_3 sintetizadas.

4.3. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

Se trabajó con una concentración de 10 ppm de una solución de naranja de metilo, se procedió a hacer la actividad fotocatalítica con cada una de las nanopartículas ya sintetizadas, tomando como referencia una curva de calibración previamente determinada (Figura 28).

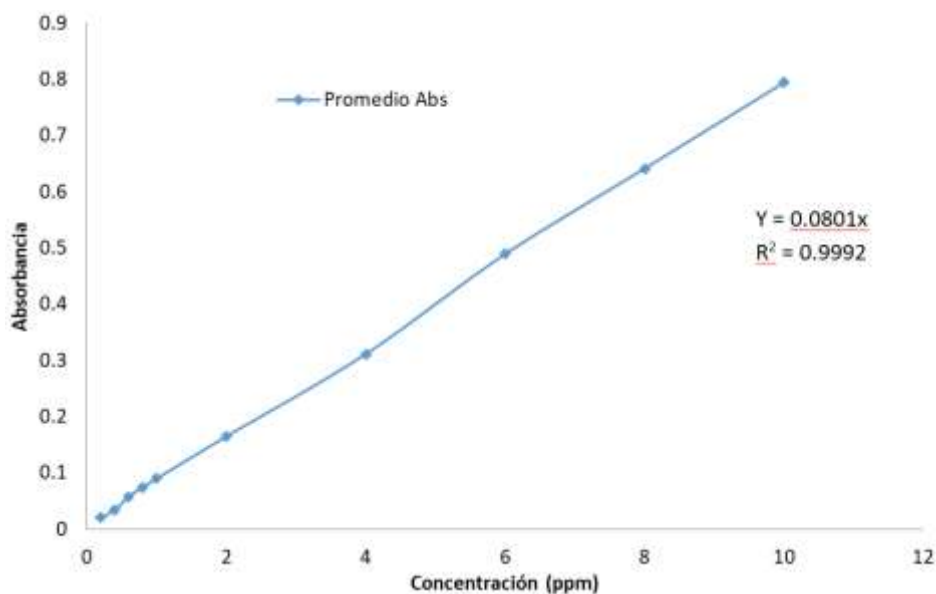


Figura 28. Curva de calibración de naranja de metilo a diferentes concentraciones.

En la figura 29 se muestra la degradación del naranja de metilo en presencia de las diferentes nanopartículas sintetizadas.

De acuerdo al gráfico, se observa que en presencia de NdFeO_3 y NdAlO_3 en las primeras 3 h de irradiación se detecta una fuerte caída en la absorbancia de la solución debido a la degradación del colorante. Sin embargo, a tiempos mayores el NdFeO_3 ya no mostró actividad fotocatalítica significativa, y el NdAlO_3 mostró una tendencia a disminuir la absorbancia de la solución pero a una velocidad menor hasta el final del ensayo. Por el contrario, la tendencia mostrada por el $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ indica una disminución en los valores de absorbancia en las primeras 6 h de irradiación y posteriormente una ligera disminución en las siguientes 6 h para posteriormente mostrar otra caída similar a la observada en las primeras 6 h hasta alcanzar valores de absorbancia similares a los obtenidos con NdAlO_3 .

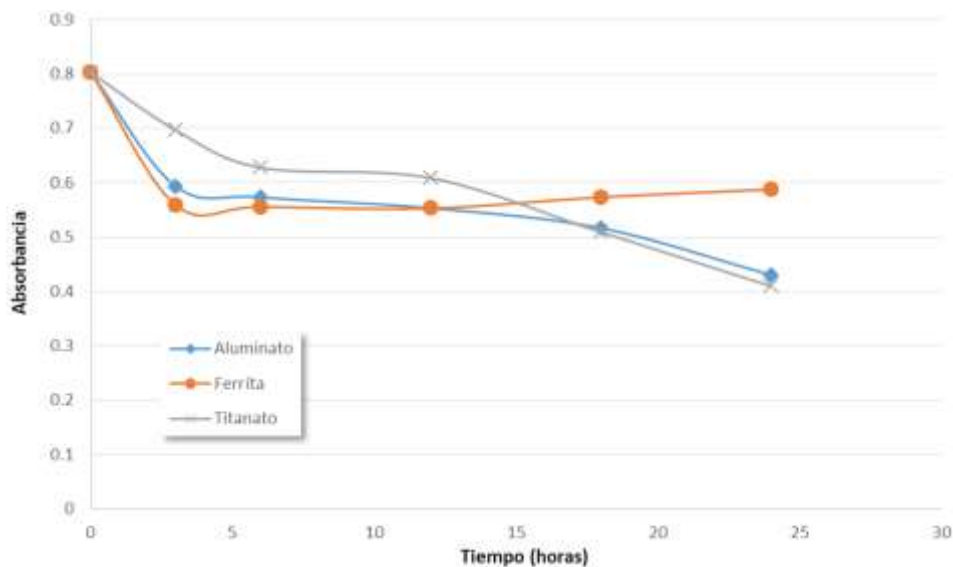


Figura 29. Degradación del naranja de metilo en función de tiempo con la adición de las nanopartículas sintetizadas.

Con base a los datos de absorbancia, se calculó el porcentaje de degradación del colorante para cada compuesto de acuerdo a la siguiente ecuación (Tabla 8):

$$\text{Degradación (\%)} = \frac{A_0 - A}{A_0} * 100$$

Tabla 8. Porcentaje de degradación del colorante en función del tiempo.

Tiempo (horas)	NdAlO ₃	NdFeO ₃	Nd ₂ Ti ₂ O ₇
3	26.07 %	30.38 %	13.21 %
6	28.58 %	30.74 %	21.70 %
12	31.07 %	31.11 %	24.18 %
18	35.64 %	28.55 %	36.56 %
24	46.39 %	26.78 %	48.95 %

De acuerdo a los datos mostrados, es evidente que la menor actividad fue observada con la adición de NdFeO₃. Esta baja actividad puede estar asociada a las características morfológicas de las nanopartículas, en este caso su tamaño fue del orden de 300–500 nm, es decir, su área catalítica fue menor que la de las otras

nanopartículas (NdAlO_3 , $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Por otro lado, no obstante que las nanopartículas de NdAlO_3 y $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ tuvieron un tamaño similar, su actividad catalítica fue diferente en las primeras 12 h de irradiación. Lo anterior puede estar asociado con el tamaño molecular de cada compuesto ya que la relación de átomos que componen cada molécula es completamente diferente; 5 para el NdAlO_3 y 11 para el $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ además de la diferencia en radio atómico entre el Al y Ti. Esto sugiere que no obstante que ambos compuestos mostraron tamaños de nanopartículas similares, el radio atómico de una molécula de NdAlO_3 es menor que el del $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, y por tanto los sitios catalíticos disponibles es mayor con el NdAlO_3 .

En la figura 30 se muestra el mecanismo de degradación típico del colorante naranja de metilo en contacto con luz ultravioleta.

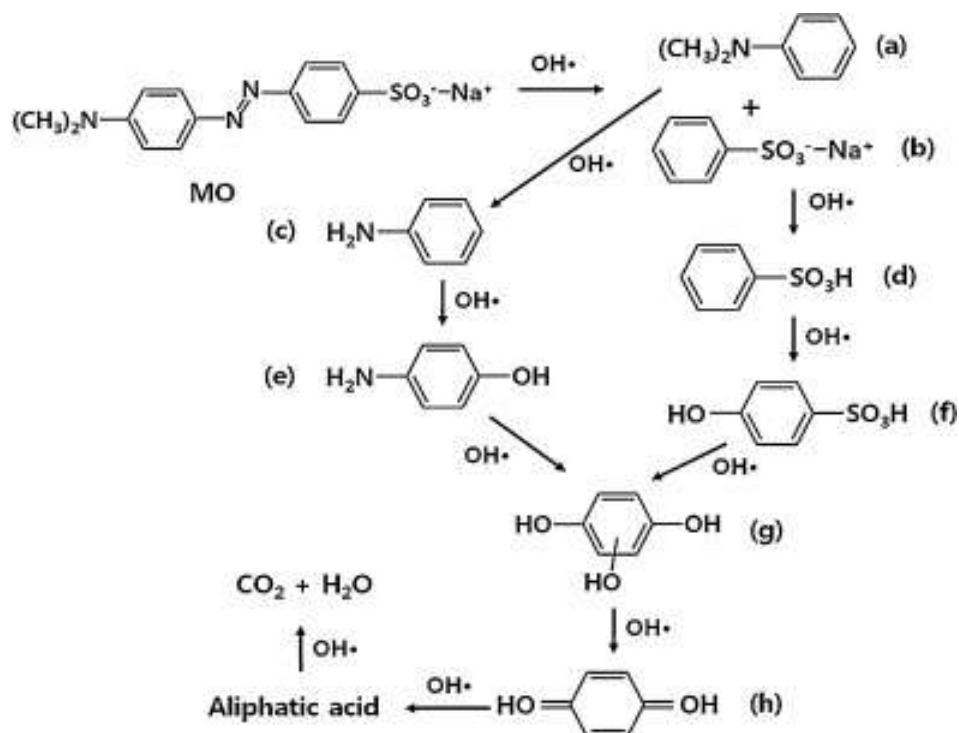


Figura 30. Mecanismo de la degradación del naranja de metilo [49].

El OH^- generado con la exposición de la luz UV, crea intermedios como la dimetilánilina (a) y el bencenosulfonato de sodio (b) y debido a la reacción de desplazamiento entre el grupo dimetilo de los compuestos intermedios y el protón del ion sodio, se transforma en anilina (c) y ácido bencenosulfónico (d). Después de pasar por el proceso de ser transformado como hidroxianilina (e) y ácido 4-hidroxibencenosulfónico (f), se descompone en hidroquinona (g) y *p*-benzoquinona (h) y pasa por el proceso de transformación como ácido alifático, como ácido oxálico, el ácido carboxílico finalmente se descompone en CO_2 y H_2O [50].

Con base a los resultados obtenidos se observó que las nanopartículas sintetizadas muestran actividad catalítica significativa para la degradación de contaminantes. Siendo que ésta es función tanto del tamaño de las nanopartículas así como del radio atómico de cada compuesto. El uso de una fuente de mayor potencia ($> 40\text{W}$) puede incrementar el porcentaje de degradación de colorante obtenido.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Mediante los análisis químicos fue posible seleccionar las mejores condiciones para realizar la síntesis y caracterización de las nanopartículas de neodimio (NdAlO_3 , NdFeO_3 y $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). La caracterización de las nanopartículas se llevó a cabo mediante difracción de rayos X y se determinó su comportamiento en la degradación del colorante de naranja de metilo con una concentración de 10 ppm. Los resultados obtenidos muestran que las nanopartículas de NdAlO_3 y $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ degradan aproximadamente hasta un 50% al colorante durante 24 h de irradiación con luz ultravioleta. De acuerdo a los análisis de microscopía electrónica se pudo observar que presentan mayor porosidad y por lo tanto mayor área superficial y por ende se depositan más grupos, es decir, que debido a que estas nanopartículas tienen mayor número de oxígenos en su estructura donde se puede depositar los grupos OH^- .

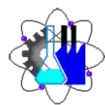
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Zach M, Hagglund C, Chakarov D, Kasemo B. Nanoscience and nanotechnology for advanced energy systems. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2006. pp. 132–143. doi:10.1016/j.cossms.2007.04.004
2. Zhang Y, Sivakumar M, Yang S, Enever K, Ramezani-pour M. Application of solar energy in water treatment processes: A review. *Desalination*. 2018. pp. 116–145. doi:10.1016/j.desal.2017.11.020
3. Ai L, Zhang C, Meng L. Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution on Hydrothermal Synthesized Mg–Al Layered Double Hydroxide. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2011. pp. 4217–4225. doi:10.1021/jc200743u
4. Pawar RC, Lee CS. Nanomaterial-Based Photocatalysis. *Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification*. 2015. pp. 25–41. doi:10.1016/b978-0-323-39310-2.00002-3
5. Overcash A. Wastewater Treatment Alternatives for a Food Plant. ASME 1984 Citrus Engineering Conference. 1984. doi:10.1115/cec1984-3003
6. Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*. 2010. pp. 2997–3027. doi:10.1016/j.watres.2010.02.039
7. Martini J, Orge CA, Faria JL, Pereira MFR, O Salomé G. Sulfamethoxazole degradation by combination of advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. pp. 4054–4060. doi:10.1016/j.jece.2018.05.047
8. Frontistis Z, Mantzavinos D. Advanced oxidation processes for wastewater treatment. *Wastewater and Biosolids Management*. 2017. pp. 131–143. doi:10.2166/9781780408231_0131
9. Azizah AN, Nyoman Widiyasa I. Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Refinery Wastewater Treatment Contains High Phenol Concentration. *MATEC Web of Conferences*. 2018. p. 03012. doi:10.1051/mateconf/201815603012
10. Silva LGM, Moreira FC, Souza AAU, Selene M A G, Boaventura RAR, Vilar VJP. Chemical and electrochemical advanced oxidation processes as a polishing step for textile wastewater treatment: A study regarding the discharge into the environment and the reuse in the textile industry. *Journal of Cleaner Production*. 2018. pp. 430–442. doi:10.1016/j.jclepro.2018.07.001
11. Yao H. Application of advanced oxidation processes for treatment of air from livestock and industrial facilities. doi:10.7146/aul.13.12
12. Chatterjee D, Dasgupta S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2005. pp. 186–205. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2005.09.001
13. Kubacka A, Fernández-García M, Colón G. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chem Rev*. 2012;112: 1555–1614.
14. Biernat K, Malinowski A, Gnat M. The Possibility of Future Biofuels Production Using Waste Carbon Dioxide and Solar Energy. *Biofuels - Economy, Environment and Sustainability*. 2013. doi:10.5772/53831
15. Daoud WA. *Self-Cleaning Materials and Surfaces: A Nanotechnology Approach*. John Wiley & Sons; 2013.
16. Roy SC, Varghese OK, Paulose M, Grimes CA. Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons. *ACS Nano*. 2010. pp. 1259–1278. doi:10.1021/nn9015423
17. Oppenländer T. *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs) - Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. John Wiley & Sons; 2007.

18. Kudo A. New materials for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. 2013. doi:10.1063/1.4848079
19. Simpson P, Tschaen D, Verhoeven TR. A Practical, One-Pot Preparation of Diisopinocampheylchloroborane. *Synthetic Communications*. 1991. pp. 449–458. doi:10.1080/00397919108016769
20. Fox MA, Dulay MT. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*. 1993. pp. 341–357. doi:10.1021/cr00017a016
21. Sulaiman F, Sari DK, Kustiningsih I. The influence of ozone on the photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ photocatalyst supported by Bayah natural zeolite. 2017. doi:10.1063/1.4982344
22. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*. 1995. pp. 69–96. doi:10.1021/cr00033a004
23. Guesten H. Photocatalytic Degradation of Atmospheric Pollutants on the Surface of Metal Oxides. *Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems*. 1986. pp. 567–592. doi:10.1007/978-3-642-70627-1_21
24. Calvo ME, Candal RJ, Bilmes SA. Photooxidation of organic mixtures on biased TiO₂ films. *Environ Sci Technol*. 2001;35: 4132–4138.
25. Moure C, Peña O. Recent advances in perovskites: Processing and properties. *Progress in Solid State Chemistry*. 2015. pp. 123–148. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2015.09.001
26. Flores JJA. Análisis de la estructura perovskita La_x Sr_{1-x} Cr_y Mn_{1-y} O_{3-δ} con potencial aplicación como ánodo para celdas de combustible de óxido sólido. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2017. pp. 73–82. doi:10.1016/j.bsecv.2016.09.003
27. Brito SLM. Síntese, caracterização e modificação superficial de nano partículas de titanato de bário produzidas pelo método Pechini. doi:10.11606/t.3.2009.tde-28052009-141416
28. Broome K. Pangea: The Supercontinent. *Science Trends*. 2018. doi:10.31988/scitrends.7966
29. Alguacil FJ, Rodríguez F. Procesos de separación de las tierras raras. *Revista de Metalurgia*. 1997. pp. 187–196. doi:10.3989/revmetalm.1997.v33.i3.862
30. Murugan AV, Vadivel Murugan A, Navale SC, Ravi V. Preparation of nanocrystalline ferroelectric BaBi₄Ti₄O₁₅ by Pechini method. *Materials Letters*. 2006. pp. 1023–1025. doi:10.1016/j.matlet.2005.10.068
31. Vanhoyland G, Pagnaer J, D’Haen J, Mullens S, Mullens J. Characterization and structural study of lanthanum citrate trihydrate [La(C₆H₅O₇)(H₂O)₂]-H₂O. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005. pp. 166–171. doi:10.1016/j.jssc.2004.10.042
32. Krishnankutty K, Dayas KR. Synthesis and characterization of monoclinic rare earth titanates, RE₂Ti₂O₇ (RE = La, Pr, Nd), by a modified SHS method using inorganic activator. *Bulletin of Materials Science*. 2008. pp. 907–918. doi:10.1007/s12034-008-0145-7
33. Prasadarao AV, Selvaraj U, Komarneni S, Bhalla AS. Sol-gel synthesis of Ln₂(Ln = La, Nd)Ti₂O₇. *Journal of Materials Research*. 1992. pp. 2859–2863. doi:10.1557/jmr.1992.2859
34. Todorovsky DS, Getsova MM, Milanova MM, Kakihana M, Petrova NL, Arnaudov MG, et al. The chemistry of the processes involved in the production of lanthanide titanates by the polymerized-complex method. *Canadian Journal of Chemistry*. 2007. pp. 547–559. doi:10.1139/v07-067

35. Umabala AM, Suresh M, Prasadarao AV. Bismuth titanate from coprecipitated stoichiometric hydroxide precursors. *Materials Letters*. 2000. pp. 175–180. doi:10.1016/s0167-577x(00)00022-7
36. Matos MG, Calefi PS, Ciuffi KJ, Nassar EJ. Synthesis and luminescent properties of gadolinium aluminates phosphors. *Inorganica Chimica Acta*. 2011. pp. 63–69. doi:10.1016/j.ica.2011.04.026
37. Motta M, Deimling CV, Saeki MJ, Lisboa-Filho PN. Chelating agent effects in the synthesis of mesoscopic-size superconducting particles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2008. pp. 201–207. doi:10.1007/s10971-007-1673-0
38. Milanova MM, Kakihana M, Arima M, Yashima M, Yoshimura M. A simple solution route to the synthesis of pure La₂Ti₂O₇ and Nd₂Ti₂O₇ at 700–800°C by polymerized complex method. *Journal of Alloys and Compounds*. 1996. pp. 6–10. doi:10.1016/0925-8388(96)02323-7
39. Changhao Y, Chunfang G, Ping L, Ming Z, Guanming Q. Synthesis and Characterization of Rare Earth Complexes. *Journal of Rare Earths*. 2007. pp. 117–121. doi:10.1016/s1002-0721(07)60537-7
40. Harilal M, Manikantan Nair V, Warriar PRS, Padmasree KP, Yusoff MM, Jose R. Electrical and optical properties of NdAlO₃ synthesized by an optimized combustion process. *Materials Characterization*. 2014. pp. 7–12. doi:10.1016/j.matchar.2014.01.011
41. Navarro MC, Carolina Navarro M, Pannunzio-Miner EV, Pagola S, Inés Gómez M, Carbonio RE. Structural refinement of Nd[Fe(CN)₆].4H₂O and study of NdFeO₃ obtained by its oxidative thermal decomposition at very low temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005. pp. 847–854. doi:10.1016/j.jssc.2004.11.026
42. Huang C, Liu X, Kong L, Zhou H, Liu Y, Qiu J, et al. Hydrothermal synthesis of vanadium oxide nanotubes by a facile route. *Rare Metals*. 2006. pp. 88–93. doi:10.1016/s1001-0521(07)60051-5
43. Atuchin VV, Gavrilova TA, -C. Grivel J, Kesler VG. Electronic structure of layered titanate Nd₂Ti₂O₇. *Surface Science*. 2008. pp. 3095–3099. doi:10.1016/j.susc.2008.07.040
44. Shao Z, Saitzek S, Roussel P, Huvé M, Desfeux R, Mentré O, et al. An easy sol–gel route for deposition of oriented Ln₂Ti₂O₇ (Ln=La, Nd) films on SrTiO₃ substrates. *Journal of Crystal Growth*. 2009. pp. 4134–4141. doi:10.1016/j.jcrysgr.2009.06.051
45. Pussacq T, Kabbour H, Colis S, Vezin H, Saitzek S, Gardoll O, et al. Reduction of Ln₂Ti₂O₇ Layered Perovskites: A Survey of the Anionic Lattice, Electronic Features, and Potentials. *Chemistry of Materials*. 2017. pp. 1047–1057. doi:10.1021/acs.chemmater.6b03808
46. Shanker J, Narsinga Rao G, Venkataramana K, Suresh Babu D. Investigation of structural and electrical properties of NdFeO₃ perovskite nanocrystalline. *Physics Letters A*. 2018. pp. 2974–2977. doi:10.1016/j.physleta.2018.07.002
47. Nakhaei M, Khoshnoud DS. Influence of particle size and lattice distortion on magnetic and dielectric properties of NdFeO₃ orthoferrite. *Physica B: Condensed Matter*. 2019. pp. 53–58. doi:10.1016/j.physb.2018.10.032
48. Szysiak A, Klimm D, Ganschow S, Mirkowska M, Diduszko R, Lipińska L, et al. The investigation of YAlO₃–NdAlO₃ system, synthesis and characterization. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. pp. 8615–8619. doi:10.1016/j.jallcom.2011.06.049
49. Lee H, Park Y-K, Kim S-J, Kim B-H, Yoon H-S, Jung S-C. Rapid degradation of methyl orange using hybrid advanced oxidation process and its synergistic effect. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016. pp. 205–210. doi:10.1016/j.jiec.2015.12.037

50. Konstantinou IK, Albanis TA. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004. pp. 1–14. doi:10.1016/j.apcatb.2003.11.010



Cuernavaca, Mor., a 24 de agosto de 2020

DR. ROBERTO FLORES VELÁZQUEZ
DR. HORACIO MARTINEZ VALENCIA
DR. MOHAN KUMAR KESARLA
DRA. FERNANDA MORALES GUZMÁN
ING. ROBERTO CERVANTES PÉREZ
P R E S E N T E

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del **COMITÉ REVISOR** del trabajo de: **TESIS**

Titulado:

ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE PEROVSKITAS DE Nd PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES.

Que presenta (el) o (la) **C. DAYANE ROMERO MEDRANO**

Del programa educativo de: **INGENIERÍA QUÍMICA**

ATENTAMENTE
Por una humanidad culta

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA

Se anexa firma electrónica

D I C T A M E N

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA DE LA FCQeI
P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para emitir DICTÁMEN sobre el trabajo que se menciona, me permito informarle que nuestro voto es:

VOTO	NOMBRE	FIRMA
	DR. ROBERTO FLORES VELÁZQUEZ	
	DR. HORACIO MARTINEZ VALENCIA	
	DR. MOHAN KUMAR KESARLA	
	DRA. FERNANDA MORALES GUZMÁN	
	ING. ROBERTO CERVANTES PÉREZ	

El voto del comité es aprobatorio, se anexan firmas electrónicas

VALH/fmg

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

VIRIDIANA AYDEE LEON HERNANDEZ | Fecha:2020-08-24 19:20:31 | Firmante

bmlYbflKszE9sr3EFP7MZP57UDio3grjHLVwX5YoQqR0keRfSrq2a77k+8Naioj2wACV1BI9WM9kafJLf9CK7QyvHbmA6rWwxehbDZD7W0+/uMlkbbnzLUNEGmUYHVOEfof7lquu+wYYrN1ovci2/dlljKGtcT7iJRMtk7isBxAerEJu38+iIT8SsjVAlrcSO4YtfYAYP7+JrhJI7km4+dwwX0iyLLYjEWWJEcb4ysCI8L9XBk93aVrdqRFk9MI6rpZJ525L1Arc7jE5zgnD5V6TeJqzPSxANIO2i64hzKN7RwfLPxTibsiCwr5tur1+KVG4T5rHcGnpa0Sb0eIMg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



[WbdOtN](#)

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/kUbu24R4kLlibrgSKARIPwIjJg6tRR>



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

ROBERTO FLORES VELAZQUEZ | Fecha:2020-08-26 11:19:35 | Firmante

pq1j0vUaBvXrbAiLG7hAnfSMavnoR6uqk+46hJx/r86bPvcHqWmS98og8zLE2UQHFWtVrYC1ApbvFJY/LxDEktFp9r4npgjo/WXMBQT6k/SJ7iLosBQL3KpUFEjvGuP3+9IAGc6PE
TiVyJl4+dr9Q9A7VWWPkrddcBFBxyrXtbE/cNVxnK8iwBBwSFEB1dpfRRVxnABPe95xl/e9yzzWjWjEwGVEjFX9WFDKpZVBrS54WBP6QoID/BnzyOf+ZZO8/L0I7BZSs3/dxITn9x06
UYcB/MQpWq5f34muxgkSpRL7xtZNA7kGOJR932MvIMjAnBjNrlRypmu9Xxuf02KXA==

HORACIO MARTINEZ VALENCIA | Fecha:2020-08-26 17:58:34 | Firmante

ULkfgJ4VdGyalYSHldanrEclPgQnwXKI4+U4b6ioCzFzFzFhgce9R/2HU6aa+igjPTm9T0Zd74XQzhfJYL5MLURb4/jxhCYGmpYLye6zAZ20KecAcFzQHJtvUkq9LSTD7R6gHcUd
BOFSfWWICQFSBlytdGzGriLpmbN2I8kCvQY/22ofY+heq/KOqnBGyicEkN44MYuSF9a4ZSXohhG8wSrapPOGEHMxq+qbmInEBBqq+yfwaagIcJfGZDcspJYKH2Rex1+rNSLWS
nOVsqNchy1KN6QjXWQDZhr7qGvZyrXpmlnp87JKyy+gYQpMqOC1we/qwSXji6tYlxFNbg==

ROBERTO CERVANTES PEREZ | Fecha:2020-08-28 14:28:45 | Firmante

WWOXa5cH6UcYm8IPJ0GFmOrtdSzoAAaJ5O0IEJTxhwmCdXkpS2lpPuha3BWBNG0GM9xyc42zz7wqw1TJ+vorbBNvWlUgOYp0jguL4Pc5suTdmPt6YruRm1gg2QrSIF3qkC3M
VwMOK0jUyeIThnxpKmpOCYGaldmZCjPOyD+qWxLnvOMOAVQqy1cciHUuFiDscAP7p1n8b6hzUIRtO8XmK7GM5NI8001+Uhyi35X4ZPzW4IUGbJ8K02IGSJM86ghdqVx9zP
tSI4ztbsBhjMGnqERFgSyZsunx5mFVE033qzAw6bCyamkXtJgPKrxs5HpSeCfAZHFgt/OqvxxRtcTQ==

FERNANDA MORALES GUZMAN | Fecha:2020-09-03 12:42:11 | Firmante

Z5Dn2EUUzbc/MajL0srgOPqvar0+/dnznYegIwZDwJV8jPdcXJtsX7ZhAhj2iK6DgQaFO9SII+a9HwssZWFLpNdVRTTmJnQdq6hNVMKsU7JmqWbZIRQU9QWRGyOjzBn1HLTdzR
BXR8jstfHPqbMKR9jmmSpnJ57M04MdZdvMvBIFkRn2b0awNqXEEVv+XiYXyOi86IRTmVup6skI2wlChJu5XUlwGJgqW7J/+nhz0Xcf/bbO6PAgX1hvTq6YdGuOQzxsuzQ+FNS
48zd2LtuWBZq7Vdus1CyTN4kX94muMd6VJD04qbKuh7jieAbtn9IWMtL+MiA5SS8MJ/gwmv5g==

MOHAN KUMAR KESARLA | Fecha:2020-09-10 08:03:41 | Firmante

NDICOB7qD8q/IYpoS5+GaNmNldFeAw8ZABA9WzearlYzau7o6otGC9zLc7RvsjAw2C9IHnce/w4Y3bNMUqXptTtFEnPJaMtwNHH1zRpJmpJsEGOJm5xMRmb7oAggOPSdYKu
Rs2f4myXakMLer9Gg9czhOj7yFsFkoxwR+UjKf4H4oHSpoXAzUfozPX4KmydWkexaAUfdW4gdjXkhzCcUUBhHjw1Z1J9XW3rLfnOVGHgWRtZVAE2Z9PImXV1AJv98jJIRMH9V
gJqNe+oW3DXJasXaEYpP0JkSw/9147B1vunfJ86iVuwzQtCf2XyV6/MDqVezCy3S0BkdDO0ojQ==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o
escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



ZEcygk

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/x8FF8N1yn2r9egan8c3tUWkFIF0paUR>

