

IPICYT

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**Síntesis rápida y aplicación fotocatalítica de  
prismas rectangulares de perovskita  $\text{CaTiO}_3$**

Tesis que presenta

**Luis Marcelo Lozano Sánchez**

Para obtener el grado de

**Maestro en Nanociencias y Materiales**

Director de la Tesis:


**Dr. Vicente Rodríguez González**

San Luis Potosí, S.L.P. México, Agosto de 2013



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Síntesis rápida y aplicación fotocatalítica de prismas rectangulares de perovskita  $\text{CaTiO}_3$** ” presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Luis Marcelo Lozano Sánchez** y aprobada el **dieciseis de agosto de dos mil trece** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.



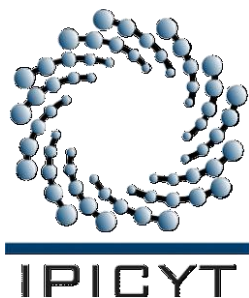
**Dr. Vicente Rodríguez González**  
Director de la tesis



**Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz**  
Miembro del Comité Tutorial



**Dr. Miguel Avalos Borja**  
Miembro del Comité Tutorial



## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Nuevos Materiales y Catálisis Heterogénea Ambiental de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vicente Rodríguez González.

Durante la realización del trabajo, el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. De registro 375071), y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.



# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 002 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 16 días del mes de agosto del año 2013, se reunió a las 16:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Miguel Avalos Borja</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz</b>	<b>Secretario</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Vicente Rodríguez González</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

sustentó el C.

**Luis Marcelo Lozano Sánchez**

sobre la Tesis intitulada:

*Síntesis rápida y aplicación fotocatalítica de prismas rectangulares de perovskita  $\text{CaTiO}_3$*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. Vicente Rodríguez González**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLO**

Dándose por terminado el acto a las 17:40 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 16 días del mes de agosto de 2013.

**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

**Dr. Marcial Bonilla Marín**  
Secretario Académico



---

**Dedicado a:**

*Mi familia, mis papás y hermanos que tanto  
quiero y que siempre me han apoyado,  
y a ti, Guadalupe Méndez, mi compañera de  
la vida.*

---

## Agradecimientos

Agradezco a mi asesor, Dr. Vicente Rodríguez González, por el apoyo brindado durante toda la maestría y en la realización de esta tesis, por sus sugerencias y por abrirme las puertas del IPICYT para crecer profesionalmente.

Quiero expresar mi agradecimiento y reconocimiento a Sergio Obregón Alfaro, por los conocimientos que compartió conmigo que han sido fundamentales para la realización de este trabajo. Al Dr. Soo Wahn Lee, por haberme recibido en dos ocasiones en el *Global Research Laboratory* (GRL) en Corea del Sur, lugar donde fue realizada la mayor parte de la experimentación de este trabajo, y de igual manera agradezco a todo el personal del GRL por su gran hospitalidad, su apoyo durante mi estancia y sobre todo, su amistad.

A los miembros del comité tutorial, Dr. Miguel Ávalos, Dr. Luis Felipe Cházaro y Dr. Nicolás Cayetano, por toda su ayuda y sugerencias proporcionadas para este trabajo.

Quiero agradecer de manera muy especial a los técnicos del LINAN Gladis Labrada, Beatriz Rivera, Ana Iris Peña y Nicolás Cayetano por el valioso apoyo durante la caracterización de los materiales.

De igual manera, agradezco a los profesores y personal de la División de Materiales Avanzados del IPICYT, por todas sus enseñanzas, y especialmente a Karla Gómez Serrato, por su amistad y la ayuda que me ha brindado.

A mis compañeros de maestría y mis compañeros del laboratorio por todo el tiempo compartido, en especial agradezco a Jackeline Iturbe, Anel Perales, Alan Sustaita y Jonatan Andrade por su gran amistad.

Agradezco al CONACYT por el apoyo económico brindado a través de la beca 375071, así como al comité de becas de la División de Materiales Avanzados del IPICYT por la beca que me fue proporcionada.

# Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos Institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
Lista de tablas	ix
Lista de figuras	x
Abreviaturas	xv
Resumen	xvi
Abstract	xvii

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
---------------------	----------

## **Capítulo 1. Estado del arte**

---

1.1	Perovskita $\text{CaTiO}_3$ y proceso de <i>water splitting</i>	5
1.2	Métodos de síntesis de $\text{CaTiO}_3$	11
1.3	Síntesis hidrotérmica por microondas	13
1.4	Aplicación del $\text{CaTiO}_3$ en la foto-inactivación de marea verde	14
1.5	Hipótesis	16
1.6	Objetivo	16
1.6.1	Objetivos específicos	16
	<b>Referencias</b>	<b>17</b>

## **Capítulo 2. Metodología experimental y caracterización**

---

2.1	Síntesis de $\text{CaTiO}_3$ por MHAM	19
2.2	Variación de parámetros en la síntesis de $\text{CaTiO}_3$	20
2.3	Preparación de $\text{Ag/CaTiO}_3$ por fotodeposición	21
2.4	Foto-inactivación de marea verde	22
2.5	Caracterización	23
	<b>Referencias</b>	<b>25</b>

## Capítulo 3. Metodología experimental y caracterización

---

3.1	Caracterización de CaTiO <sub>3</sub>	27
3.2	Caracterización de muestras con variación de parámetros de síntesis	34
3.2.1	Efecto del tiempo de reacción	34
3.2.2	Efecto de la temperatura de reacción	37
3.2.3	Efecto del medio químico de reacción	41
3.2.3a	Variación de la concentración de NaOH	42
3.2.3b	Variación de la concentración de urea	46
3.3	Caracterización de muestras con 1wt% de plata por FD	49
3.5	Foto-inactivación de marea verde	53
	Referencias	56

## Capítulo 4. Conclusiones y perspectivas

---

4.1	Conclusiones	57
4.2	Perspectivas	58

## Capítulo 5. Anexos

---

Anexo 1	Degradación de índigo carmín (IC) por fotocátalisis heterogénea, empleando CaTiO <sub>3</sub>	59
Anexo 2	Artículos publicados	66
Anexo 3	Participación en congresos	68



## Lista de tablas

- |     |   |    |
|-----|---|----|
| 1.1 | Métodos reportados para la síntesis de $\text{CaTiO}_3$ , la morfología de partícula obtenida en cada caso y si los autores reportan alguna aplicación de sus respectivos sólidos sintetizados. | 11 |
| 2.1 | Descripción de las soluciones acuosas preparadas y utilizadas en la síntesis de $\text{CaTiO}_3$ .  | 19 |

## Lista de figuras

1.1	Estructura perovskita del $\text{CaTiO}_3$ .	5
1.2	Estructura tipo perovskita para materiales con fórmula química $\text{ABO}_3$ .	5
1.3	Estructura perovskita donde se muestra un arreglo en forma de capas, formado principalmente por átomos de Calcio (amarillo) y oxígeno (rojo).	6
1.4	Diagrama esquemático que muestra las posiciones de los límites de las bandas de valencia y de conducción para diferentes óxidos metálicos en contacto con un electrolito acuoso a $\text{pH}=0$ . Se observa la posición para el $\text{CaTiO}_3$ , lo que valida sus propiedades idóneas para su aplicación en el proceso WS.	7
1.5	Ilustración esquemática del proceso fotocatalítico de <i>water splitting</i> empleando un sólido semiconductor como fotocatalizador. Imagen tomada de “ <i>Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation</i> ”, publicado en 2011 por Ryu Abe.	8
1.6	Espectro de radiación solar. Se observa que la atmósfera filtra parte de la radiación que llega a la parte superior de la atmósfera de la Tierra (amarillo). A pesar del filtro, la luz visible es la parte más importante que llega a la superficie de la Tierra (rojo). Imagen adaptada del espectro terrestre de referencia para la evaluación del desempeño fotovoltaico de la Sociedad Americana de Purebas y Materiales (ASTM).	9
1.7	Esquema que muestra el efecto del solvente en el control de la morfología de los cristales a partir del crecimiento en direcciones preferenciales. Imagen tomada de <i>Crystal facet engineering of semiconductor photocatalysts: motivations, advances and unique properties</i> , publicado por G. Liu y co., en 2011.	12

1.8	Fotografía que muestra la coloración del agua del mar cuando se presenta la marea verde. Tomada en el año 2010 en las costas de California.	14
1.9	Fotografía tomada de una célula de <i>Tetraselmis suecica</i> .	12
2.1	Representación del hemacitómetro dividido en regiones cuadradas para el conteo de microorganismos vivos en función del tiempo.	22
2.2	Fotografía del microscopio óptico equipado con una cámara de video, utilizado para el conteo de microorganismos vivos de <i>T. suecica</i> .	23
3.1	Patrones de DRX de $\text{CaTiO}_3$ con estructura ortorrómbica, comparada con la información PDF No. 15-3325. Se muestra también el difractograma del precursor $\text{TiO}_2$ P25 con estructuras anatasa y rutilo.	28
3.2	Gráfica resultante del refinamiento Rietveld, donde se muestra además la diferencia entre los patrones experimental y teórico de las estructuras $\text{CaTiO}_3$ , $\text{CaCO}_3$ y $\text{TiO}_2$ anatasa.	28
3.3	Patrones de DRX de la muestra $\text{CaTiO}_3$ y de las muestras de $\text{CaTiO}_3$ sometidas a diferentes procesos de calcinación en aire.	29
3.4	Imágenes de SEM de la muestra de $\text{CaTiO}_3$ . Se observa una morfología de partículas en forma de prismas rectangulares aleatoriamente distribuidos.	30
3.5	<b>a)</b> Imagen de TEM que muestra los prismas rectangulares de $\text{CaTiO}_3$ con bordes bien definidos, <b>b)</b> imagen de HRTEM que revela un espaciado interplanar de $2.70\text{\AA}$ correspondiente a los planos (121). La figura inscrita corresponde a una imagen de FFT.	31
3.6	Histogramas de la distribución de datos medidos por SEM y TEM para las dimensiones de los prismas de $\text{CaTiO}_3$ . El conteo fue realizado en 120 prismas rectangulares.	32
3.7	Espectros UV-Vis del $\text{CaTiO}_3$ sintetizado en las condiciones de referencia y del precursor $\text{TiO}_2$ P25.	33

3.8	Patrones de DRX de las muestras de $\text{CaTiO}_3$ sintetizadas a diferentes tiempos de reacción.	34
3.9	Espectros UV-Vis de las muestras de $\text{CaTiO}_3$ sintetizadas a diferentes tiempos de reacción, donde la muestra a 4 horas representa el tiempo de referencia.	35
3.10	Imágenes de SEM de la muestra de $\text{CaTiO}_3$ obtenida con 15 minutos de reacción.	36
3.11	Imágenes de SEM de la muestra de $\text{CaTiO}_3$ sintetizada a 1 hora.	36
3.12	Imágenes de SEM de la muestra de $\text{CaTiO}_3$ sintetizada a 6 horas.	37
3.13	Patrones de DRX de las muestras de $\text{CaTiO}_3$ sintetizadas a diferentes temperaturas de reacción.	38
3.14	Espectros UV-Vis de las muestras de $\text{CaTiO}_3$ sintetizadas a diferentes temperaturas de reacción, donde la muestra a $180^\circ\text{C}$ representa la temperatura de referencia.	39
3.15	Imágenes de SEM de la muestra de $\text{CaTiO}_3$ sintetizada a $140^\circ\text{C}$ .	40
3.16	Imágenes de SEM de la muestra de $\text{CaTiO}_3$ sintetizada a $160^\circ\text{C}$ .	40
3.17	Imágenes de SEM de la muestra de $\text{CaTiO}_3$ sintetizada a $200^\circ\text{C}$ .	41
3.18	Imágenes de SEM de la muestra de $\text{CaTiO}_3$ sintetizada <b>a)</b> sin urea, <b>b)</b> sin NaOH.	42
3.19	Patrones de DRX obtenidos para las muestras sintetizadas a diferentes concentraciones de NaOH.	43
3.20	Espectros UV-Vis de las muestras de $\text{CaTiO}_3$ obtenidas a partir de diferentes concentraciones de NaOH. La concentración de 5M representa la concentración de referencia.	44
3.21	Imágenes de SEM de la muestra de $\text{CaTiO}_3$ sintetizada con NaOH 0.5M.	45
3.22	Imágenes de SEM de la muestra de $\text{CaTiO}_3$ sintetizada con NaOH 2.5M.	45

3.23	Patrones de DRX obtenidos para las muestras sintetizadas a diferentes concentraciones de urea.	46
3.24	Espectros UV-Vis de las muestras de CaTiO <sub>3</sub> obtenidas a partir de diferentes concentraciones de urea. La concentración de 2M representa la concentración de referencia.	47
3.25	Imágenes de SEM de la muestra de CaTiO <sub>3</sub> sintetizada con urea 1M.	48
3.26	Imágenes de SEM de la muestra de CaTiO <sub>3</sub> sintetizada con urea 5M.	48
3.27	Difractogramas de las muestras CaTiO <sub>3</sub> , Ag/CaTiO <sub>3</sub> , Ag/TiO <sub>2</sub> P25 y Ag/TiO <sub>2</sub> Aldrich. Se muestra también los picos teóricos del archivo PDF No. 15-3325.	50
3.28	<b>a)</b> Imagen FESEM y <b>b)</b> análisis EDS de la muestra de CTR con nanopartículas de plata depositadas (1wt%) en la superficie.	51
3.29	<b>a)</b> Imagen TEM que muestran la deposición de las NPs de Ag sobre las caras de los prismas rectangulares. <b>b)</b> Histograma de tamaño de las NPs de plata sobre la superficie del CaTiO <sub>3</sub> . La medición de dimensiones se realizó en 100 partículas de plata empleando imágenes de TEM.	51
3.30	Espectros UV-Vis de las muestras CaTiO <sub>3</sub> puro y las muestras con 1% de plata adicionada sobre CaTiO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> P25 y TiO <sub>2</sub> Aldrich.	53
3.31	Porcentaje de microorganismos vivos de <i>Tetraselmis suecica</i> después de 30 minutos de prueba, bajo irradiación de luz UV-A, para diferentes materiales, y únicamente bajo el efecto de la luz.	54
3.32	Porcentaje de microorganismos vivos de <i>Tetraselmis suecica</i> en función del tiempo de irradiación.	55
3.33	<b>a)</b> Representación esquemática del posible mecanismo de inactivación de <i>T. suecica</i> , <b>b,c)</b> esquemas ilustrativos que muestran el contacto superficial de los microorganismos de <i>T. suecica</i> con los prismas de Ag/CaTiO <sub>3</sub> y las partículas de Ag/TiO <sub>2</sub> , respectivamente.	55

A1.1	Esquema explicativo del proceso de fotocátalisis heterogénea. Esquema tomado y adaptado de Linsebigler y co. y Fujishima y co.	60
A1.2	Estructura química del índigo carmín. En el recuadro rojo se señala el grupo cromóforo de la molécula.	61
A1.3	Imagen de lámparas tipo Pen Ray® de la marca UVP.	62
A1.4	Reactor de vidrio con inmersión de lámpara Pen Ray®, colocado sobre una parrilla con agitación magnética dentro de una caja de madera. Este sistema se empleó en las pruebas de fotocátalisis heterogénea.	63
A1.5	Jeringa acoplada con un filtro de nylon de diámetro de poro de 0.45 µm. Este sistema se empleó para obtener alícuotas en las reacciones de degradación de índigo carmín.	64
A1.6	Curvas de degradación de IC empleando TCR a diferentes valores de pH, ajustado con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y NaOH.	65

## Abreviaturas

ca.	Aproximadamente
co.	Colaboradores
DRX	Difracción de rayos-X
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X, derivado del inglés <i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i> .
et al.	Y otros, derivado de la expresión latina <i>et allí</i> .
FD	Fotodeposición
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, derivado del inglés <i>Field-Emission Scanning Electron Microscopy</i> .
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, derivado del inglés <i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy</i> .
MHAM	Método hidrotérmico asistido por microondas
SEM	Microscopía electrónica de barrido, derivado del inglés <i>Scanning Electron Microscopy</i> .
TEM	Microscopía electrónica de transmisión, derivado del inglés <i>Transmission Electron Microscopy</i> .
TCR	Titanato de calcio de referencia, corresponde a la muestra sintetizada en las condiciones de referencia detalladas en la <i>sección 2.1</i> .
WS	<i>Water splitting</i> , proceso de disociación fotocatalítica de agua donde se obtiene H <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> a partir de agua y energía radiante.

# Síntesis rápida y aplicación fotocatalítica de prismas rectangulares de perovskita $\text{CaTiO}_3$

## Resumen

El titanato de calcio con fórmula química  $\text{CaTiO}_3$ , es un material semiconductor que presenta una estructura tipo perovskita, y cuyas aplicaciones en los años recientes se han enfocado a aprovechar las propiedades catalíticas de este material, principalmente en procesos de reducción fotocatalítica como la producción de  $\text{H}_2$  mediante la disociación fotocatalítica del agua. Sin embargo, el estudio de este material y sus aplicaciones se ha visto limitado por la falta de un proceso de síntesis rápido y eficiente que permita obtener el sólido de manera sencilla, ya que los métodos empleados hasta ahora, requieren por lo general de largos tiempos de reacción que van desde 15 hasta más de 48 horas, de temperaturas hasta de  $1100^\circ\text{C}$ , y/o del uso de precursores de alto costo.

En el presente trabajo de tesis se ha desarrollado un método hidrotérmico asistido por microondas (MHAM), mediante el cual se obtuvo  $\text{CaTiO}_3$  con alta cristalinidad en tan sólo 4 horas de reacción. Más aún, el material obtenido presenta partículas con morfología uniforme de prismas rectangulares perfectamente facetados, evidenciando que la radiación por microondas no solo contribuye a una disminución en el tiempo de reacción, sino que también promueve la formación de partículas con forma específica a través de un proceso de *acoplamiento orientado*.

El proceso de formación de los prismas rectangulares de  $\text{CaTiO}_3$  se estudió mediante la variación de parámetros de síntesis como el tiempo y la temperatura de reacción, así como la concentración de especies reactantes. El efecto de cada uno de estos parámetros se determinó a través de las técnicas de caracterización utilizadas, como difracción de rayos X, microscopía electrónica tanto de transmisión como de barrido y espectroscopía de reflectancia difusa.

Finalmente, se propone una aplicación alternativa para el  $\text{CaTiO}_3$  sintetizado, que consiste en la foto-inactivación de marea verde, aplicando el mecanismo fotocatalítico. Los resultados obtenidos demuestran que los prismas rectangulares obtenidos presentan propiedades interesantes para su uso en la descontaminación del agua, una aplicación donde el  $\text{CaTiO}_3$  ha sido escasamente estudiado.

**PALABRAS CLAVE.** Estructura perovskita, disociación fotocatalítica de agua, método hidrotérmico asistido por microondas (MHAM), acoplamiento orientado, mecanismo fotocatalítico, marea verde



# Rapid synthesis and photocatalytic application of perovskite $\text{CaTiO}_3$ rectangular prisms

## Abstract

Calcium titanate with chemical formula  $\text{CaTiO}_3$ , is a semiconductor material with perovskite-like structure, whose applications in recent years have been focused to taking advantage of its catalytic properties, primarily to the production of hydrogen from water and solar light through the water splitting process. Nonetheless, the study of this material and its applications has been limited due to the lack of a rapid and efficient synthesis process to obtain it in a simple manner, since the methods used up to now, usually require long reaction times ranging from 15 to more than 48 hours, temperatures up to  $1100^\circ\text{C}$ , or the use of expensive precursors.

In this work, a microwave-assisted hydrothermal method has been developed, whereby  $\text{CaTiO}_3$  was obtained with high crystallinity in only 4 hours of reaction. Furthermore, the obtained material has particles with uniform morphology of rectangular prisms perfectly faceted, showing that microwave radiation not only contributes to a decrease in the reaction time, but also promotes the formation of particles with a specific shape through a process called oriented attachment.

The formation process of the  $\text{CaTiO}_3$  rectangular prisms was studied by varying the synthesis parameters such as reaction time and temperature and the concentration of reactant species. The effect of each of these parameters were determined by using different characterization techniques, such as X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopies and diffuse reflectance spectroscopy.

Finally, we propose an alternative application for the synthesized  $\text{CaTiO}_3$ , which consists in the photo-inactivation of green tide, applying the photocatalytic mechanism. The results show that the  $\text{CaTiO}_3$  rectangular prisms obtained in this work present interesting properties for be used in the decontamination of water, a particular application where the  $\text{CaTiO}_3$  has been poorly studied.

**KEYWORDS.** Perovskite structure, water splitting, microwave-assisted hydrothermal method, oriented attachment, photocatalytic mechanism, green tide.

## INTRODUCCIÓN

El titanato de calcio, con fórmula química  $\text{CaTiO}_3$ , es un material semiconductor que presenta interesantes propiedades electrónicas, magnéticas, ópticas y catalíticas atribuidas principalmente a la estructura *perovskita* que posee [1], brindándole una amplia gama de aplicaciones como un material multifuncional dentro de la industria cerámica, electrónica, industrial o médica [2]. No obstante, el creciente interés de numerosos grupos de investigación por estudiar al  $\text{CaTiO}_3$ , se ha enfocado en los últimos años a aprovechar sus propiedades catalíticas, consideradas hasta cierto punto como ideales para producir hidrógeno directamente a partir de agua y energía solar a través de la reacción de disociación fotocatalítica de agua o *photocatalytic water splitting*. El desarrollo de este proceso se ha fortalecido gracias a la presente necesidad de generar energía a partir de fuentes limpias y renovables.

A pesar del interés que se tiene en el titanato de calcio  $\text{CaTiO}_3$ , su estudio se ha visto limitado por la falta de un proceso práctico y sencillo para sintetizar este material, puesto que los métodos reportados hasta ahora, como la síntesis hidrotérmica convencional, el método de sol-gel o la reacción en estado sólido, requieren por lo general de largos tiempos de reacción, de altas temperaturas, de tratamientos térmicos adicionales, y/o del uso de precursores de alto costo. Por ejemplo, en el año 2008, X. Yang y colaboradores [1] reportaron un método hidrotérmico convencional que requirió de una reacción a  $180^\circ\text{C}$  durante 15 horas para la obtención de  $\text{CaTiO}_3$ . Un método similar, a  $180^\circ\text{C}$  pero con un tiempo mayor (24 horas) fue realizado por J. Yang y colaboradores [2] en el año 2012. Por su parte, el método sol-gel desarrollado por Puangpetch et al., [3] en 2010 requirió de una reacción de 2 días únicamente para formar el gel, además, el proceso se completó mediante un tratamiento térmico a más de  $500^\circ\text{C}$  por 4 horas para obtener  $\text{CaTiO}_3$  cristalino. Mientras tanto, la reacción en estado sólido tiene la característica de realizarse a altas temperaturas, como la síntesis reportada en 2011 por J.S. Jang y colaboradores [4] por dicho método, quienes obtuvieron  $\text{CaTiO}_3$  mediante un tratamiento térmico a  $1100^\circ\text{C}$  por 5 horas.

Adicionalmente a la necesidad de optimizar el proceso de síntesis, el desarrollo de materiales a nano y micro escala ha derivado en la inquietud por obtener materiales con morfología controlada de partículas, pues es bien sabido que las propiedades fisicoquímicas de los materiales mejoran con una correcta

adecuación del tamaño y forma de las partículas, un efecto que se conoce como *ingeniería* de partículas o de cristales. [5]

Por esta razón, algunos procesos de síntesis han sufrido modificaciones con la intención de lograr aquellas condiciones idóneas que faciliten el proceso de síntesis de materiales con morfología específica de partículas. En este sentido, una variante que se ha introducido en el método hidrotérmico convencional es el calentamiento por microondas, lo que ha dado paso a lo que se conoce como método hidrotérmico asistido por microondas (MHAM). Este método se ha considerado como un proceso rápido, simple y energéticamente más eficiente en comparación con métodos como sol-gel o el mismo método hidrotérmico convencional, [6] debido principalmente al calentamiento rápido y uniforme del sistema de reacción generado por la irradiación de estas microondas. Diversos autores coinciden en que la radiación por microondas representa una fuerte herramienta para acelerar la formación de nanopartículas de óxidos metálicos. [6-8] Esta tecnología aún se encuentra en desarrollo, puesto que el equipo necesario para llevarse a cabo debe cumplir con características muy específicas, sin embargo, representa una gran área de oportunidad en lo que se refiere a la síntesis de materiales.

En el presente proyecto de tesis, se describe un MHAM utilizado para sintetizar  $\text{CaTiO}_3$  en tiempos menores en comparación a los métodos reportados en la literatura. Además, se muestra que la irradiación por microondas, sumado a las condiciones hidrotérmicas de reacción en ambiente alcalino, contribuyen a la obtención de  $\text{CaTiO}_3$  cristalino compuesto por partículas con morfología de prismas rectangulares. De manera adicional, se propone una aplicación alternativa del  $\text{CaTiO}_3$ , mediante la foto-inactivación de marea verde.

En el primer capítulo de esta tesis, se describe la estructura perovskita del  $\text{CaTiO}_3$ , así como las propiedades más sobresalientes de este semiconductor. Además, se explica el mecanismo del proceso de *water splitting*, para relacionar las propiedades del  $\text{CaTiO}_3$  con su potencial aplicación en este proceso. Posteriormente, en el segundo capítulo se describe la parte experimental de este proyecto, y se detalla las condiciones de síntesis dentro del MHAM aplicado para la obtención de  $\text{CaTiO}_3$  con morfología de prismas rectangulares. La síntesis de estas partículas se estudió a través de la variación de diversos parámetros involucrados en el proceso, a fin de determinar la función que tiene cada uno de ellos en formación de estas partículas. Al final de este capítulo 2, se describe la metodología experimental empleada para evaluar la actividad fotocatalítica de los prismas rectangulares de  $\text{CaTiO}_3$ , la cual se realizó a través de la foto-inactivación de marea verde, a manera de propuesta como posible aplicación del  $\text{CaTiO}_3$ .

El tercer capítulo presenta los resultados de la caracterización de titanato de calcio  $\text{CaTiO}_3$  obtenido en las condiciones de referencia, así como los resultados para las muestras sintetizadas con variaciones en los parámetros de síntesis. Igualmente se muestran los resultados de la evaluación fotocatalítica del  $\text{CaTiO}_3$ , los cuales revelan que la morfología de prismas rectangulares resulta favorable para una mayor inactivación de microorganismos.

## Referencias

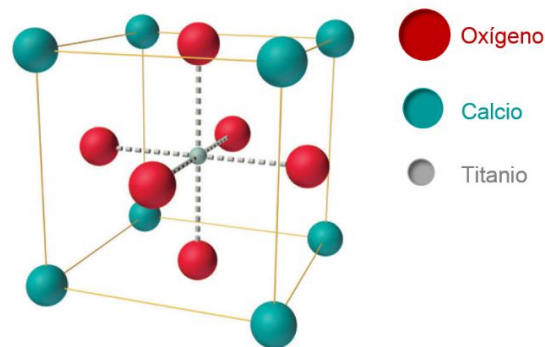
1. X. Yang, I. D. Williams, J. Chien, J. Wing, H. Xu, H. Konishi, Y. Pan, C. Liang and M. Wu. **“Perovskite hollow cubes: morphological control, three-dimensional twinning and intensely enhanced photoluminescence”**, J. Mater. Chem., **18**, 3543-3546 (2008).
2. J. Yang, B. Geng, Y. Ye and X. Yu. **“Stick-like titania precursor route to  $\text{MTiO}_3$  (M = Sr, Ba, and Ca) polyhedral”**, CrystEngComm, **14**, 2959-2965 (2012).
3. T. Puangpetch, P. Sommakettarin, S. Chavadej and T. Sreethawong. **“Hydrogen production from water splitting over Eosin Y-sensitized mesoporous-assembled perovskite titanate nanocrystal photocatalysts under visible light irradiation”**, Int. J. Hydrogen Energy, **35**, 12428-12442 (2010).
4. J. S. Jang, P. H. Borse, J. S. Lee, K. T. Lim, O.-S. Jung, A. D. Jeong, J. S. Bae and H. G. Kim. **“Photocatalytic Hydrogen Production in Water-Methanol Mixture over Iron-doped  $\text{CaTiO}_3$ ”**, Bull. Korean Chem. Soc., **32**, 95-99 (2011).
5. G. Liu, J. C. Yu, G. Q. Lu and H.-M. Cheng. **“Crystal facet engineering of semiconductor photocatalysts: motivations, advances and unique properties”**, Chem. Commun., **47**, 6763-6783 (2011).
6. L. F. da Silva, W. Avansi Jr., M. L. Moreira, J. Andrés, E. Longo and V. R. Mastelaro. **“Novel  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  nanocubes synthesized by microwave-assisted hydrothermal method”**, CrystEngComm, **14**, 4068-4073 (2012).
7. M. Godinho, C. Ribeiro, E. Longo and E. R. Leite. **“Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods”**, Cryst. Growth Des., **8**, 384-386 (2008).
8. H. Wang, J.-Z. Xu, J.-J. Zhu and H.-Y. Chen. **“Preparation of CuO nanoparticles by microwave irradiation”**, J. Cryst. Growth, **244**, 88-94 (2002).

# CAPÍTULO 1

## ESTADO DEL ARTE

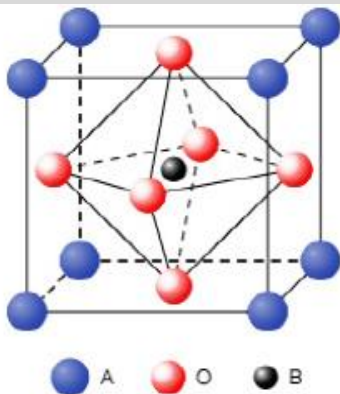
### 1.1 Perovskita $\text{CaTiO}_3$ y proceso de *water splitting*

El titanato de calcio, con fórmula química  $\text{CaTiO}_3$ , es un material semiconductor que presenta una estructura tipo perovskita, la cual consiste en una estructura cúbica donde los átomos de calcio se sitúan en las esquinas de la misma, el átomo de titanio se ubica en el centro del cubo y los átomos de oxígeno están colocados en el centro de cada una de las 6 caras, de manera que se forman octaedros del tipo  $\text{TiO}_6$ , como se muestra en el esquema de la Figura 1.1.



**Figura 1.1** Estructura perovskita del  $\text{CaTiO}_3$ .

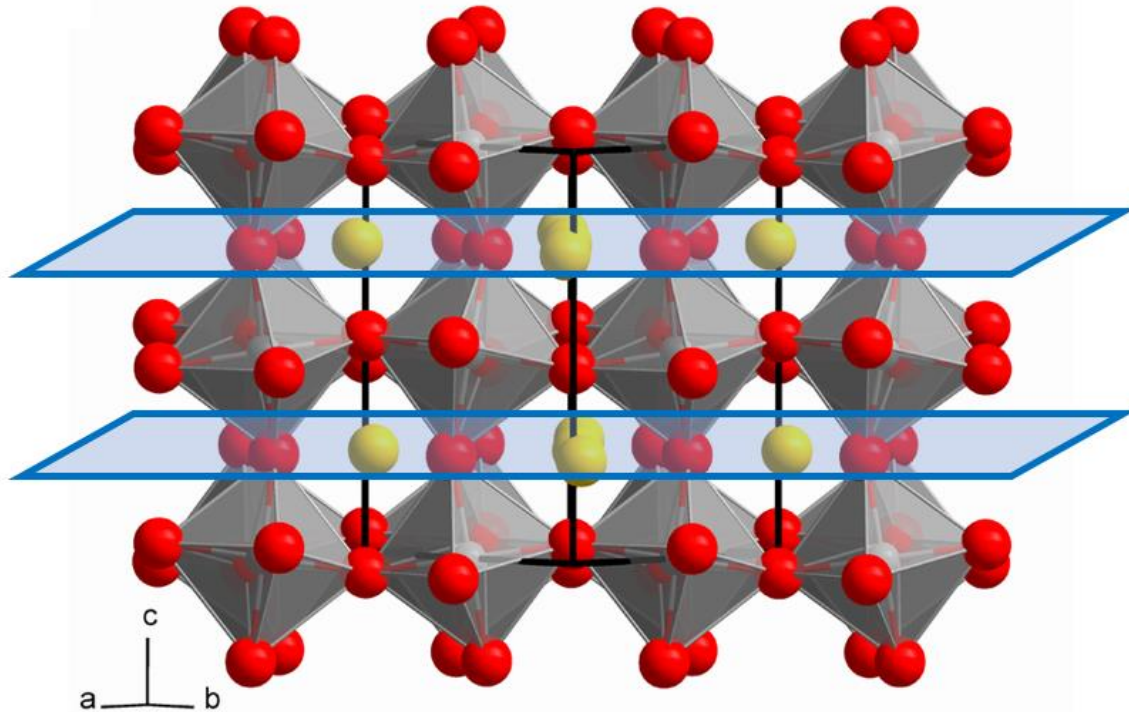
**E**l  $\text{CaTiO}_3$ , como mineral, es conocido como perovskita y puede encontrarse en la naturaleza. Fue descubierto en Rusia en 1839 por el mineralogista y Químico alemán Gustav Rose, y recibió su nombre en honor al mineralogista ruso Lev A. Perovski. A raíz de su nombramiento, se dio origen a un grupo de cristales que se identificaron como “perovskitas”, pero que hace referencia a materiales que poseen



la misma estructura que el  $\text{CaTiO}_3$  previamente descrita, y cuya fórmula química básica sigue el patrón  $\text{ABX}_3$ , donde A y B son cationes de diferentes tamaños y X son aniones no metálicos, generalmente oxígeno. El catión A es un catión grande y puede ser un alcalino, alcalinotérreo o un lantánido, y B es un catión de tamaño medio con preferencia por la coordinación octaédrica, normalmente un metal de transición.

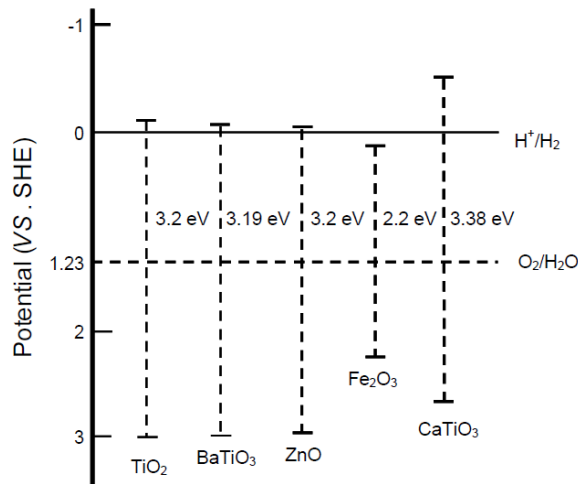
**Figura 1.2** Estructura tipo perovskita para materiales con fórmula química  $\text{ABO}_3$ .

Debido a la estructura perovskita del  $\text{CaTiO}_3$ , el arreglo de los átomos es similar a una estructura laminar o de capas, como se ilustra en la Figura 1.3 y que mayormente notable entre átomos de calcio y oxígeno situados en las caras del cubo descrito previamente. Este arreglo laminar brinda grandes ventajas a los compuestos que lo poseen, tal como una mejor separación de cargas, una buena estabilidad térmica, alta estabilidad química y la obtención de partículas con morfología en 3 dimensiones. [1,2]



**Figura 1.3** Estructura perovskita donde se muestra un arreglo en forma de capas, formado principalmente por átomos de Calcio (amarillo) y oxígeno (rojo).

El estudio del  $\text{CaTiO}_3$  ha ido en aumento en los últimos años debido, principalmente, a las interesantes propiedades que muestra, como son: su alto potencial de reducción y bajo potencial de oxidación, junto con la posición de sus bandas de conducción y valencia (Figura 1.4), que le convierten en un material idóneo para la producción de hidrógeno a través del proceso de disociación fotocatalítica del agua o *water splitting* (WS). [3]



**Figura 1.4** Diagrama esquemático que muestra las posiciones de los límites de las bandas de valencia y de conducción para diferentes óxidos metálicos en contacto con un electrolito acuoso a pH=0. Se observa la posición para el CaTiO<sub>3</sub>, lo que valida sus propiedades idóneas para su aplicación en el proceso WS.

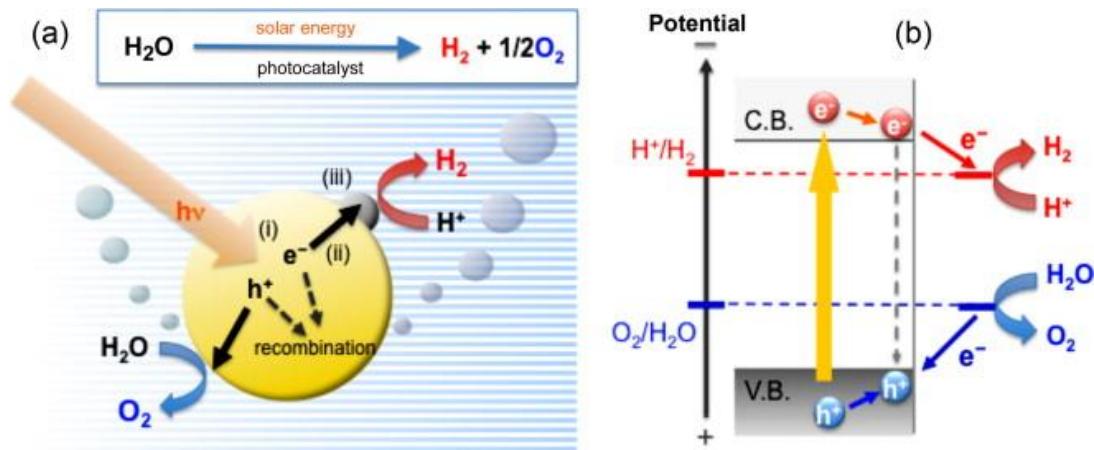
El proceso de WS comprende la separación del agua en sus partes constituyentes, esto es, en hidrógeno (H<sub>2</sub>) y oxígeno (O<sub>2</sub>), empleando luz artificial o luz natural. Este proceso ha ganado gran interés pues representa un potencial método para la producción de hidrógeno, que hoy en día se considera una prometedora fuente de energía renovable para el panorama que se avecina en un futuro no tan lejano, referentes a la contaminación ambiental y a la inminente desaparición de los combustibles fósiles. La gran ventaja que presenta el método de WS es utilizar agua y luz solar (idealmente) como materia prima, la segunda corresponde a una fuente de energía renovable, inagotable y que no tiene costo, mientras que la primera se encuentra en gran abundancia en nuestro planeta.

La disociación de agua en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> es un proceso fotocatalítico que envuelve tres pasos fundamentales realizados en las partículas de un material semiconductor, como se ilustra en la Figura 1.5-a: (i) la absorción de fotones con energía mayor a la energía de banda prohibida o band gap del semiconductor, generando así los pares electrón-hueco, (ii) la separación de cargas a través de la migración de las cargas foto-generadas, (iii) las reacciones químicas superficiales entre estos portadores y diversos compuestos, en este caso, el agua.

La formación de pares electrón-hueco es el paso fundamental dentro de cualquier proceso fotocatalítico y corresponde a la separación de cargas entre las bandas de conducción y de valencia dentro de un material semiconductor. Cuando la energía de los fotones absorbidos es igual o mayor a la energía de banda prohibida del material, también conocida como *band gap*, se produce la excitación de electrones desde un estado basal en la banda de valencia, hacia estados electrónicos excitados de mayor energía dentro de la banda de conducción, generando los llamados pares electrón-hueco, los cuales corresponden a dos tipos de portadores de carga: los huecos son cargas positivas en la banda de valencia, y



los electrones actúan como cargas negativas libres en la banda de conducción. Como cualquier otra especie reactiva, estos portadores de carga poseen un cierto tiempo de vida media, el cual se encuentra en el orden de nanosegundos, y después del mismo, los electrones tienden a regresar a su estado basal, en un proceso que conlleva la *recombinación* de cargas, de manera que se disminuye la cantidad de electrones y huecos presentes en las bandas de conducción y valencia, respectivamente.

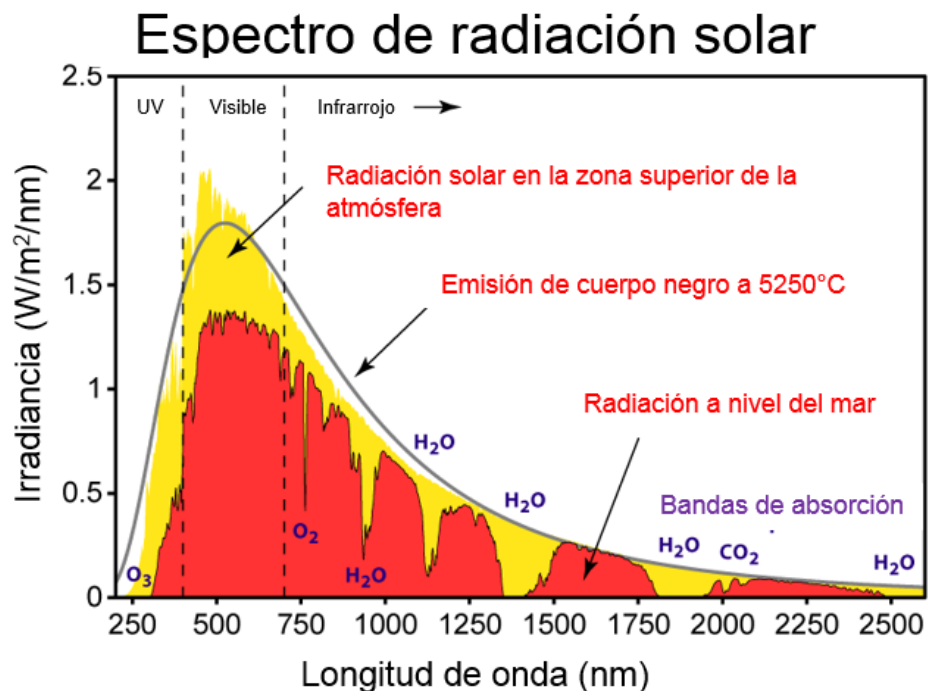


**Figura 1.5** Ilustración esquemática del proceso fotocatalítico de water splitting empleando un sólido semiconductor como fotocatalizador. Imagen tomada de “*Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation*”, publicado en 2011 por Ryu Abe. [4]

Cuando un material semiconductor es utilizado para WS, la parte inferior de su banda de conducción debe ser más negativo que el potencial de reducción de agua para producir  $H_2$ , y la parte superior de su banda de valencia debe ser más positivo que el potencial de oxidación del agua para producir  $O_2$ , como se muestra en la Figura 1.5-b. [4] Es por esta razón que, como se mencionó en un principio, la perovskita  $CaTiO_3$  es un material que presenta mejores propiedades para el proceso de WS con respecto a otros semiconductores (Figura 1.3), incluido el  $TiO_2$ , el material mayormente utilizado en procesos fotocatalíticos en la actualidad.

Sin embargo, el  $CaTiO_3$  tiene el inconveniente de poseer un band gap reportado entre 3.2 y 3.5 eV, esto representa que la energía radiante necesaria para excitar los electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, debe tener una longitud de onda menor a 390 nm, esto es, dentro de la región ultravioleta del espectro electromagnético. Es aquí donde el uso del  $CaTiO_3$  en la reacción de WS tiene su principal desventaja, pues la necesidad de utilizar una fuente de irradiación ultravioleta incrementaría considerablemente el costo del proceso.

La sistema fotocatalítico ideal, y que todos los grupos de investigación relacionados con éste buscan lograr, es utilizar un fotocatalizador en el que se generen pares electrón–hueco al ser irradiado por la luz solar, de manera que al ser una fuente de energía natural y renovable, el costo de implementación se reduciría, incrementando aún más las ventajas que tiene un proceso como el WS. El espectro de la luz solar se muestra en la Figura 1.6. La energía radiante proveniente del sol se sitúa en las regiones UV, visible e infrarroja del espectro electromagnético, siendo la de mayor irradiancia, la radiación situada en la región visible. Por esta razón, el  $\text{CaTiO}_3$  aún no ha llegado a satisfacer los ideales de cualquier proceso fotocatalítico, puesto que únicamente el 4% de la radiación solar se sitúa en la región UV.



**Figura 1.6** Espectro de radiación solar. Se observa que la atmósfera filtra parte de la radiación que llega a la parte superior de la atmósfera de la Tierra (amarillo). A pesar del filtro, la luz visible es la parte más importante que llega a la superficie de la Tierra (rojo). *Imagen adaptada del espectro terrestre de referencia para la evaluación del desempeño fotovoltaico de la Sociedad Americana de Purebas y Materiales (ASTM).*

Por esta razón, las investigaciones actuales están dirigidas hacia la modificación del  $\text{CaTiO}_3$  y otros semiconductores, principalmente del  $\text{TiO}_2$ , con el fin de mejorar sus respectivas propiedades y optimizar el proceso fotocatalítico. La modificación de estos materiales busca sobreponer las desventajas del proceso, principalmente desde dos perspectivas diferentes. Una sería la reducción del *band gap* del material, lo que significaría la necesidad de irradiar el semiconductor con

una fuente de menor energía, hasta lograr el objetivo de emplear la luz solar como fuente de irradiación. Esta modificación se logra al incorporar átomos de elementos dopantes en la red cristalina del semiconductor, creando estados electrónicos dentro de la banda prohibida del material. La otra sería optimizar la formación de pares electrón–hueco, y para ello se requiere eliminar o retardar el proceso de recombinación. Esto se logra cuando se adicionan al material, especies que sirven como acaparadores o “trampas” de electrones, de manera que cuando éstos se encuentran libres en la banda de conducción, se transportan hacia estas trampas, antes de regresar a la banda de conducción. [5,6]

En los últimos años, a raíz del auge que ha tenido la nanotecnología, las síntesis de materiales en escala nanométrica ha provisto de una nueva alternativa para obtener materiales semiconductores con mejores propiedades fotocatalíticas, puesto que en esta escala se puede desarrollar lo que Liu y colaboradores definen como “ingeniería de cristales”, [7] que consiste en la obtención de sólidos que pueden presentar la exposición preferencial de planos cristalográficos, y/o partículas de tamaño y formas específicos, afinando sus propiedades fisicoquímicas.

Las propiedades superficiales de los fotocatalizadores tienen gran importancia dentro de los procesos fotocatalíticos, incluyendo el WS, ya que como se describió anteriormente, es en la superficie del sólido donde se llevan a cabo las reacciones de reducción y oxidación. Aparentemente la reactividad del fotocatalizador se ve afectada por su superficie debido a que el arreglo de los átomos en la superficie, junto con la coordinación de los mismos, determina intrínsecamente la adsorción de las moléculas reactantes, la transferencia superficial de los electrones fotoexcitados y la desorción de las moléculas producto. [7] A su vez, el área superficial del catalizador es otra propiedad que toma importancia pues depende en gran medida de la forma y tamaño de las partículas. De acuerdo al mecanismo de un proceso fotocatalítico como el WS, un catalizador con alta área superficial tiende a lograr un mejor desempeño, pues esto implica contar con un espacio superficial mayor para que una mayor cantidad de moléculas, es este caso de agua, se adsorban en la superficie del sólido, pudiendo originar en teoría una mayor cantidad de reacciones de reducción–oxidación en la interfase entre el sólido y el líquido.

En este sentido, se han reportado diversos trabajos en los que se han sintetizado  $\text{CaTiO}_3$  con morfología específica de partículas, como cubos [8], prismas, dendritas, [9] cubos en forma de cruz, [10] entre otros. Sin embargo, estos procesos de síntesis presentan desventajas significativas que se mencionarán en la siguiente sección, además la mayoría de estas morfologías sintetizadas no han sido

evaluadas en procesos fotocatalíticos, lo que abre otra área de oportunidad en el estudio del  $\text{CaTiO}_3$ .

## 1.2 Métodos de síntesis de $\text{CaTiO}_3$

Diversos métodos para sintetizar  $\text{CaTiO}_3$  pueden encontrarse en la literatura [2,3,8-14]; siendo los más usados el método hidrotérmico convencional, la síntesis por sol-gel o la reacción en estado sólido, sin embargo, estos procesos requieren de largos tiempos de reacción, elevadas temperaturas, tratamientos térmicos adicionales y/o el uso de precursores costosos.

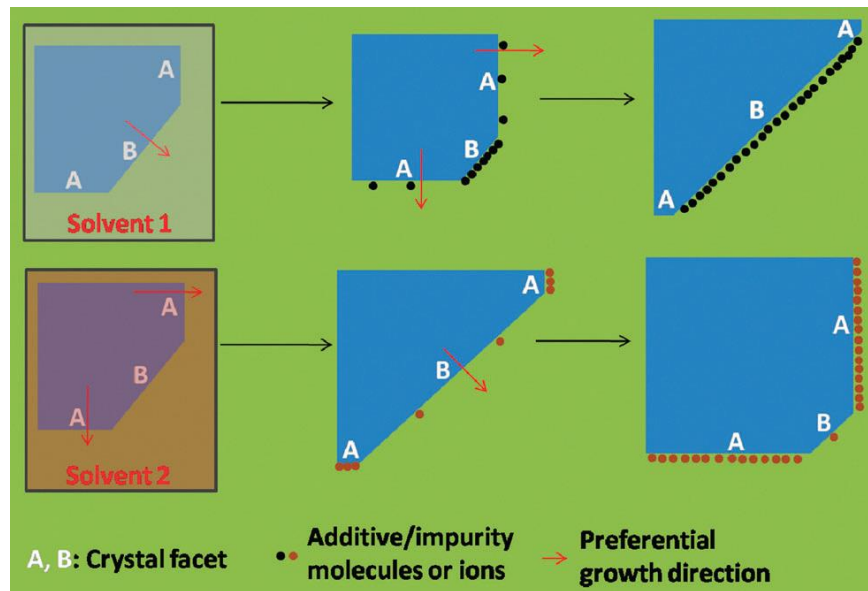
**Tabla 1.1** Métodos reportados para la síntesis de  $\text{CaTiO}_3$ , la morfología de partícula obtenida en cada caso y si los autores reportan alguna aplicación de sus respectivos sólidos sintetizados.

Autores	Método y condiciones de síntesis	Morfología	Aplicación
Y.-J. Huang y co. [9]	Método químico. 120°C, por 48 h en atmósfera de $\text{N}_2$ .	Dendritas y prismas.	No
T. Puangpetch y co. [2]	Sol-gel Formación del gel 2 días, calcinación por 4 h, a más de 500°C.	Bulk.	Sí Proceso WS
J.S. Jang y co. [3]	Reacción de estado sólido convencional Calcinación a 1100°C por 5 h.	Bulk.	Sí Proceso WS.
Patil y co. [12]	Calentamiento por microondas 500 – 700°C por 1 h.	Bulk.	No
X. Yang y co. [8]	Solvotérmica / Hidrotérmica convencional 180°C, durante 15 h.	Cubos huecos.	No
J. Yang y co. [10]	Hidrotérmico convencional 180°C por 24 h.	Cubos en forma de cruz.	No

De todos estos, únicamente el método hidrotérmico ha provisto de condiciones ideales para obtener  $\text{CaTiO}_3$  con morfología específica de partículas, como lo demuestran los trabajos reportados de X. Yang y colaboradores en 2008 [8], y de J. Yang et al., [10] en el año 2012. Los primeros obtuvieron  $\text{CaTiO}_3$  con partículas en forma de cubos huecos, a partir de butóxido de titanio y nitrato de calcio, en un proceso a 180°C durante 15 horas. Por su parte, J. Yang y co.,

obtuvieron, a 180°C durante 24 horas, cubos en forma de cruz, no obstante, esta síntesis emplea nanolistones de  $\text{TiO}_2$  previamente sintetizados como precursor de titanio para obtener  $\text{CaTiO}_3$ . En la Tabla 1.1, se resumen los métodos, condiciones de síntesis, morfología obtenida y aplicaciones realizadas con  $\text{CaTiO}_3$  sintetizado por diversos autores.

Adicionalmente a los métodos hidrotérmicos mencionados en el párrafo anterior, Y.-J. Huang et al., [9] reportaron que mediante un método químico húmedo es posible obtener  $\text{CaTiO}_3$  con partículas en forma de dendritas y prismas. La obtención de estas morfologías se ha atribuido a las condiciones alcalinas de síntesis que se manejan en estos tres métodos reportados, pues bajo estas condiciones se beneficia la disolución del titanato, y se producen especies del tipo  $\text{TiO}_3^{2-}$ , o  $\text{TiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$  o  $\text{HTiO}_3^-$  y especies del tipo  $\text{Ca}(\text{OH})^+$  o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  cuando la base reacciona con el  $\text{TiO}_2$  o el catión  $\text{Ca}^{2+}$ , respectivamente. [10] Estas especies se van colocando preferentemente en caras específicas de los cristales como consecuencia de las diferencias de cargas y de la energía superficial de las caras, lo que va originando el crecimiento de los cristales en direcciones preferenciales. Este proceso se muestra en la Figura 1.7, la cual ha sido tomada del trabajo reportado por G. Liu y colaboradores. [7]



**Figura 1.7** Esquema que muestra el efecto del solvente en el control de la morfología de los cristales a partir del crecimiento en direcciones preferenciales. Imagen tomada de *Crystal facet engineering of semiconductor photocatalysts: motivations, advances and unique properties*, publicado por G. Liu y co., en 2011 [7]

### 1.3 Síntesis hidrotérmica por microondas

El uso del método hidrotérmico en la preparación de óxidos metálicos ha ido en aumento, debido a las ventajas que presenta este método de síntesis con respecto a otros, entre las que se pueden enunciar las condiciones de reacción, como baja temperatura y presión, la obtención de materiales cristalinos sin necesidad de algún tratamiento térmico a altas temperaturas, lo que evitaría la aglomeración de partículas, y la obtención de partículas con forma y tamaños ajustados. No obstante, el método de síntesis hidrotérmica requiere de equipo de elevado costo además de largos tiempos de reacción, lo que representa una desventaja.

Una variante que se ha introducido en el método hidrotérmico es el calentamiento por microondas, lo que ha dado paso a lo que se conoce como método hidrotérmico asistido por microondas (MHAM), el cual se ha considerado como un proceso rápido, simple y energéticamente más eficiente en comparación con métodos como sol-gel o el método hidrotérmico convencional. [15] Diversos autores coinciden en que la radiación por microondas representa una fuerte herramienta para acelerar la formación de nanopartículas de óxidos metálicos. El MHAM combina los efectos de los solventes, de temperatura y presión en el equilibrio de la reacción iónica y provee de un método de baja temperatura para preparar sólidos controlando el tamaño de partícula y el proceso de agregación. Además, la síntesis por MAHM implica la aceleración del proceso cinético, conduciendo a la formación de partículas con dimensiones uniformes.

Godinho et al. [16], determinaron que el efecto del calentamiento por microondas en un proceso hidrotérmico incrementa la velocidad de colisión de los cristales, debido a los efectos intrínsecos de la radiación por microondas que produce un calentamiento rápido y uniforme en la muestra. Pero el efecto de la radiación por microondas no sólo disminuye el tiempo de reacción del proceso hidrotérmico, sino que resulta muy favorable para la obtención de materiales con cierta morfología de partículas, pues el campo electromagnético inducido por la radiación de microondas genera un momento dipolar instantáneo en los cristales, aumentando la velocidad de lo que Godinho y colaboradores definen como *colisión efectiva*, la cual ocurre cuando las partículas chocan, produciendo un acoplamiento orientado irreversible que se produce únicamente si sus orientaciones al momento de la colisión logran una estructura bidimensional congruente en la interfase.

El mecanismo de acoplamiento orientado (AO), propuesto originalmente por Banfield y Penn [17], es un proceso que involucra la auto-organización de nanocristales adyacentes y la coalescencia y que su estudio ha ido en aumento debido a la necesidad de explicar los mecanismos de crecimientos de partículas con

formas definidas. Este mecanismo está relacionado con la velocidad de colisión entre los nanocristales en suspensión y a la reducción de la energía superficial, destinada a minimizar el área de las caras de alta energía.

#### 1.4 Aplicación del $\text{CaTiO}_3$ en la foto-inactivación de marea verde

Como ya ha sido mencionado anteriormente, la principal aplicación del titanato de calcio  $\text{CaTiO}_3$  dentro de los procesos fotocatalíticos, se enfoca en mecanismos donde se involucran reacciones de reducción, como es el caso del proceso de WS, debido al mayor potencial de reducción de este material con respecto a otros semiconductores, como el  $\text{TiO}_2$ . Por esta razón y con el objetivo de ampliar las aplicaciones de la perovskita  $\text{CaTiO}_3$ , se ha propuesto en el presente trabajo de tesis, la foto-inactivación de marea verde como una aplicación potencial de este material.

El término marea verde designa la acumulación masiva en el mar de un alga verde, cuya rápida proliferación puede ocurrir debido a una exagerada abundancia de nutrientes, principalmente de origen agrícola (fertilizantes y abonos) y urbana (fósforo) que los ríos vierten al mar. En el océano, o cuando las algas acaban de ser depositadas en la playa, éstas no presentan peligro alguno para el hombre. En cambio, cuando llevan varios días acumuladas en la playa, amontonadas en grandes cantidades y formando una capa de varios centímetros de grosor, empiezan a descomponerse como sucede con toda la materia orgánica. Esta descomposición libera amoníaco y sulfuro de hidrógeno, un gas muy tóxico en altas concentraciones. Este efecto, además de ser peligroso, también es negativo para la vista de las playas, como se aprecia en la fotografía de la Figura 1.8, tomada en el año 2010 en las costas de California, E.U.A. Por esta razón, es de suma importancia desarrollar métodos que oportunamente eliminen los efectos negativos que tienen estos microorganismos en el ambiente.



**Figura 1.8** Fotografía que muestra la coloración del agua del mar cuando se presenta la marea verde. Tomada en el año 2010 en las costas de California.

El proceso de foto-inactivación se realizó empleando *tetraselmis suecica* como el alga verde modelo. *Tetraselmis suecica* es una microalga marina unicelular de color verde, con forma generalmente oval que contiene 4 flagelos que salen de una invaginación o pliegue en la membrana que se observa en la parte anterior de la célula y que está ubicada en la misma dirección en la que avanza, como se puede observar en la Figura 1.9. Tiene un tamaño celular de alrededor de 10 micrómetros de diámetro [18]. La ventaja que presenta *Tetraselmis suecica* y la razón por la que ha sido utilizado, es la facilidad de su cultivo a gran escala.



**Figura 1.9** Fotografía tomada de una célula de *Tetraselmis suecica* [18].



## 1.5 Hipótesis

En base al marco teórico descrito hasta ahora, para este trabajo se han formulado las siguientes hipótesis:

- La modificación del método hidrotérmico convencional, mediante la aplicación de un calentamiento asistido por irradiación de microondas, reduce considerablemente el tiempo de reacción requerido en la síntesis de materiales.
- De igual manera, un proceso asistido por microondas, facilita la obtención de materiales con partículas de formas y tamaños homogéneos, a partir de un proceso de acoplamiento orientado favorecido por el campo electromagnético inducido por la radiación de microondas.
- La morfología de partículas es un parámetro que influye en la actividad de los fotocatalizadores, puesto que es en la superficie de los sólidos donde se llevan a cabo las reacciones de oxidación-reducción dentro de los procesos fotocatalíticos.

## 1.6 Objetivos

En este trabajo de tesis se busca desarrollar un método de síntesis rápido y efectivo para obtener sólidos semiconductores, en especial titanato de calcio  $\text{CaTiO}_3$ , con una morfología homogénea de partículas, a fin de que el proceso de síntesis no sea un factor limitante en el estudio de los materiales y sus aplicaciones.

### 1.6.1 Objetivos específicos

- Desarrollar un método hidrotérmico asistido por microondas (MHAM) para obtener, de manera rápida,  $\text{CaTiO}_3$  con morfología homogénea de partículas.
- Determinar los factores principales que influyen en la formación de partículas de  $\text{CaTiO}_3$  con morfología homogénea, mediante diversas técnicas de caracterización, para explicar el posible mecanismo de formación.
- Plantear una posible aplicación del material sintetizado por MHAM, a través de la evaluación de la actividad fotocatalítica del sólido.
- Optimizar la actividad catalítica del  $\text{CaTiO}_3$  mediante la adición de nanopartículas de plata.

## Referencias

1. K. Shimura and H. Yoshida. **“Hydrogen production from water and methane over Pt-loaded calcium titanate photocatalyst”**, Energy Environ. Sci., **3**, 615-617 (2010)
2. T. Puangpetch, P. Sommakettarin, S. Chavadej and T. Sreethawong. **“Hydrogen production from water splitting over Eosin Y-sensitized mesoporous-assembled perovskite titanate nanocrystal photocatalysts under visible light irradiation”**, Int. J. Hydrogen Energy, **35**, 12428-12442 (2010).
3. J. S. Jang, P. H. Borse, J. S. Lee, K. T. Lim, O.-S. Jung, A. D. Jeong, J. S. Bae and H. G. Kim. **“Photocatalytic Hydrogen Production in Water-Methanol Mixture over Iron-doped CaTiO<sub>3</sub>”**, Bull. Korean Chem. Soc., **32**, 95-99 (2011).
4. R. Abe. **“Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation”**, J. Photochem. Photobiol. C, **11**, 179-209 (2010).
5. G. Liu, L. Wang, H. G. Yang, H.-M. Cheng and G. Q. Lu. **“Titania-based photocatalysts: crystal growth, doping and heterostructuring”**, J. Mater. Chem., **20**, 831-843 (2010).
6. A. Zalezka. **“Doped-TiO<sub>2</sub>: A review”**, Recent patents on engineering, **2**, 157-164 (2008).
7. G. Liu, J. C. Yu, G. Q. Lu and H.-M. Cheng. **“Crystal facet engineering of semiconductor photocatalysts: motivations, advances and unique properties”**, Chem. Commun., **47**, 6763-6783 (2011).
8. X. Yang, I. D. Williams, J. Chien, J. Wing, H. Xu, H. Konishi, Y. Pan, C. Liang and M. Wu. **“Perovskite hollow cubes: morphological control, three-dimensional twinning and intensely enhanced photoluminescence”**, J. Mater. Chem., **18**, 3543-3546 (2008).
9. Y. J. Huang, H. T. Chiu and C. Y. Lee. **“Growth of CaTiO<sub>3</sub> dendrites and rectangular prisms through a wet chemical method”**, CrystEngComm, **11**, 1904-1909 (2009).
10. J. Yang, B. Geng, Y. Ye and X. Yu. **“Stick-like titania precursor route to MTiO<sub>3</sub> (M = Sr, Ba, and Ca) polyhedral”**, CrystEngComm, **14**, 2959-2965 (2012).

11. W. Dong, G. Zhao, B. Song, G. Xu, J. Zhou and G. Han. “**Surfactant-free fabrication of  $\text{CaTiO}_3$  butterfly-like dendrite via a simple one-step hydrothermal route**”, CrystEngComm, **14**, 6990-6997 (2012).
12. B. M. Patil, R. S. Srinivasa and S. R. Dharwadkar. “**Synthesis of  $\text{CaTiO}_3$  from calcium titanyl oxalate hexahydrate (CTO) as precursor employing microwave heating technique**”, Bull. Mater. Sci., **30**, 225-229 (2007).
13. W. Dong, B. Li, Y. Li, X. Wang, L. An, C. Li, B. Chen, G. Wang and Z. Shi. “**General approach to well-defined perovskite  $\text{MTiO}_3$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca},$  and  $\text{Mg}$ ) nanostructures**”, J. Phys. Chem. C, **115**, 3918-3925 (2011).
14. L. S. Cavalcante, V. S. Marques, J. C. Sczancoski, M. T. Escote, M. R. Joya, J. A. Varela, M. R. M. C. Santos, P. S. Pizani and E. Longo. “**Synthesis, structural refinement and optical behavior of  $\text{CaTiO}_3$  powders: A comparative study of processing in different furnaces**”, Chem. Eng. J., **143**, 299-307 (2008).
15. L. F. da Silva, W. Avansi Jr., M. L. Moreira, J. Andrés, E. Longo and V. R. Mastelaro. “**Novel  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  nanocubes synthesized by microwave-assisted hydrothermal method**”, CrystEngComm, **14**, 4068-4073 (2012).
16. M. Godinho, C. Ribeiro, E. Longo and E. R. Leite. “**Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods**”, Cryst. Growth Des., **8**, 384-386 (2008).
17. R. L. Penn and J. F. Banfield. “**Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline  $\text{TiO}_2$** ”, Am. Mineral., **83**, 1077–1082 (1998).
18. Ruth Gabriela Ulloa Mercado. “**Inducción de productos bioactivos en la microalga marina *Tetraselmis suecica***”, Tesis, Universidad de Santiago de Compostela. (2011)

## CAPÍTULO 2

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y CARACTERIZACIÓN

#### 2.1 Síntesis de $\text{CaTiO}_3$ por MHAM

La síntesis de titanato de calcio  $\text{CaTiO}_3$  se llevó a cabo mediante un método hidrotérmico asistido por microondas (MHAM), a partir de dióxido de titanio comercial y cloruro de calcio como precursores de titanio y calcio, respectivamente. El dióxido de titanio utilizado corresponde al  $\text{TiO}_2$  P25 de la empresa Degussa, que de acuerdo a la información técnica del producto proporcionada por la empresa proveedora, el  $\text{TiO}_2$  P25 corresponde a una mezcla de las fases anatasa y rutilo del dióxido de titanio, en una relación aproximada de 80:20 por ciento en peso.

Para la realización de la síntesis, primero se prepararon, de manera paralela, soluciones en agua destilada de hidróxido de sodio (NaOH), urea y cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) en las concentraciones y cantidades que se especifican en la siguiente tabla.

**Tabla 2.1** Descripción de las soluciones acuosas preparadas y utilizadas en la síntesis de  $\text{CaTiO}_3$ .

Reactivo	Especificaciones	Concentración molar	Cantidad (mL)
Hidróxido de sodio (NaOH)	Pellets, >97.0% Samchun Pure Chemical	5 M	80
Urea	Extra pure, Samchun Pure Chemical	2 M	10
Cloruro de Calcio ( $\text{CaCl}_2$ )	Anhidro, gránulos 95.0% Samchun Pure Chemical	2.5 M	10

Las soluciones de la Tabla 2.1 se colocaron en agitación magnética por separado durante 10 minutos. Por otro lado, en un recipiente de teflón de 150 mL de capacidad, se colocaron 2 g de  $\text{TiO}_2$  P25. Las soluciones de NaOH, urea y  $\text{CaCl}_2$  se vertieron en el recipiente de teflón que contenía al  $\text{TiO}_2$  P25. La mezcla se agitó magnéticamente durante 5 minutos y después fue colocada dentro de un baño de ultrasonido por un tiempo de 5 minutos con el objetivo de disminuir la aglomeración de partículas de  $\text{TiO}_2$ . Posteriormente, el recipiente de teflón con todos los

reactantes fue colocado dentro de un reactor de microondas marca Eyela, modelo MWO-1000 Wave Magic, dentro del cual se calentó por irradiación de microondas a 180°C durante 4 horas, aplicando agitación magnética a 400 rpm y utilizando una potencia máxima del reactor de microondas de 150 Watts. Estas condiciones se determinaron a partir de resultados obtenidos previamente para síntesis por MHAM. [1]

Al terminar el proceso de reacción dentro del equipo de microondas, la suspensión resultante se dejó enfriar hasta temperatura ambiente dentro del equipo para después colocarla en un vaso de precipitados de 600 mL, en donde se realizó un proceso de neutralización de pH adicionando lentamente una solución de ácido clorhídrico (HCl) 5N, hasta obtener un pH igual a  $7 \pm 0.3$ . Tras el proceso de neutralización, el líquido en exceso fue eliminado por decantación y después, el sólido situado al fondo del vaso de precipitados, se filtró usando papel filtro de celulosa marca Whatman, grado 5. Finalmente el sólido obtenido se secó durante toda la noche dentro de una estufa a 70°C. El material seco resultante consistía en un sólido blando de color blanco, que presentaba la aglomeración de algunas partículas, por lo que se pulverizó empleando un mortero de porcelana.

Las condiciones de temperatura y tiempo utilizadas en el proceso de síntesis descrito en esta sección, así como las concentraciones de los reactantes de la Tabla 2.1, se considerarán de aquí en adelante como las condiciones de referencia para la síntesis de titanato de calcio. La muestra sintetizada en estas condiciones se identificará como titanato de calcio de referencia (TCR).

## 2.2 Variación de parámetros en la síntesis de $\text{CaTiO}_3$

El estudio de la síntesis de  $\text{CaTiO}_3$  se extendió mediante la variación de parámetros como temperatura y tiempo de reacción, así como la concentración del hidróxido de sodio y la urea, a fin de determinar el efecto que tienen cada uno de estos parámetros en la síntesis de  $\text{CaTiO}_3$  con las características que se discutirán en el Capítulo 3.

El tiempo de reacción se varió a 15 y 30 minutos, y 1, 2 y 6 horas. Los tiempos por debajo de 4 horas en la que se obtuvo el TCR, se eligieron para analizar si es posible obtener el mismo material a menores tiempos, pues la síntesis con microondas tiene como principal ventaja reducir los tiempos largos de reacción que generalmente son requeridos en procesos hidrotérmicos. [2] El tiempo a 6 horas se eligió para observar si el material cambia a tiempos mayores, sin embargo, este tiempo no debió ser considerablemente mayor puesto que es algo que, como se mencionó, se busca reducir al utilizar un calentamiento por microondas.

La temperatura de reacción se varió a 140, 160 y 200°C, recordando que el TCR se obtuvo a 180°C. Alcanzar la temperatura de reacción deseada depende de la potencia máxima seleccionada, la cual permaneció como un parámetro fijo (150 W) para que todas las muestras tuvieran la misma rampa de calentamiento, esto es, el mismo incremento de temperatura por unidad de tiempo. La temperatura se varió puesto que con una potencia fija del reactor de microondas, el tiempo requerido para alcanzar la temperatura deseada es menor mientras menor es esta temperatura, de manera que se pueda optimizar el proceso de síntesis en caso de que la temperatura no tenga un efecto determinante en la obtención del  $\text{CaTiO}_3$ .

Las concentraciones de las soluciones de NaOH y urea se variaron con respecto a las que se presentan en la Tabla 2.1. Para el hidróxido de sodio, la concentración se varió a valores de 0.5, 1 y 2.5 M, mientras que para la urea, la concentración se varió a 1, 3 y 5 molar. La variación de estos reactantes se debió a que estos corresponden a los agentes modificadores del pH, que de acuerdo con trabajos reportados en la literatura, las condiciones ácidas o alcalinas en la síntesis originan cambios en la morfología de partículas. [3-7]

### 2.3 Preparación de $\text{Ag/CaTiO}_3$ por fotodeposición

De acuerdo a los objetivos planteados en el Capítulo 1, para la aplicación del  $\text{CaTiO}_3$  sintetizado por el MHAM, se realizó la deposición de nanopartículas de plata sobre la muestra TCR para incrementar la actividad fotocatalítica del  $\text{CaTiO}_3$ . Este proceso se realizó mediante el método de fotodeposición (FD). La síntesis por FD se realizó de manera que se obtuvieran 200 mg de muestras de  $\text{Ag/CaTiO}_3$  con cantidades de 0.5, 1.0 y 1.5 wt% (porcentaje en peso) de plata.

Para estas síntesis por FD, se disolvió la cantidad apropiada de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), para obtener los porcentajes de plata mencionados en el párrafo anterior. Para todos los casos, el  $\text{AgNO}_3$  se disolvió en 20 mL de metanol, bajo agitación magnética a 500 rpm durante 5 minutos para ayudar a una mejor disolución del precursor de plata. Por otro lado, la cantidad adecuada de  $\text{CaTiO}_3$  para cada caso, se colocó en un reactor de vidrio de 75 mL de capacidad, para después adicionarle la solución de  $\text{AgNO}_3$  en metanol. La mezcla se colocó en agitación vigorosa durante 5 minutos y después se colocó dentro de un baño de ultrasonido por 5 minutos, para disminuir la aglomeración de partículas. Posteriormente, la suspensión se mantuvo durante 1 hora en agitación magnética a 100 rpm mientras era expuesta a la irradiación de 6 lámparas de luz UV, 2 lámparas de cada uno de los tres rangos de luz UV, esto es, 2 lámparas de luz UV-A (onda larga, 400 – 320 nm), 2 de luz UV-B (onda media, 320 – 280 nm) y 2 más de luz UV-C (onda corta, 280 – 200 nm). Al terminar el tiempo de 1 hora, la suspensión se colocó sobre una parrilla y se calentó a 70°C hasta lograr la completa evaporación

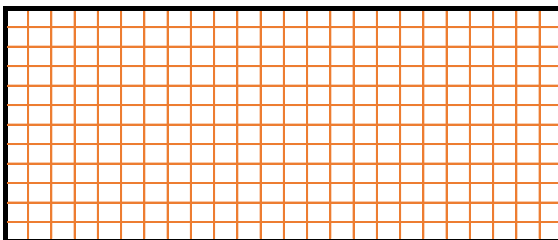
del metanol. El proceso de secado se completó al colocar el sólido dentro de una estufa a 70°C durante toda una noche.

Para fines comparativos, se llevó a cabo la síntesis de TiO<sub>2</sub> con nanopartículas de plata, igualmente adicionadas por FD. Para esto, el proceso de síntesis fue el mismo al descrito en el párrafo anterior, variando únicamente el material soporte, sustituyendo entonces el titanato de calcio por dos muestras de dióxido de titanio comercial. La primera corresponde al TiO<sub>2</sub> P25, que contiene tanto anatasa como rutilo, y en segunda instancia se empleó una muestra de TiO<sub>2</sub> de la marca Aldrich, la cual presenta únicamente la fase anatasa del dióxido de titanio.

#### 2.4 Foto-inactivación de marea verde.

Las pruebas de foto-inactivación de marea verde se realizaron como aplicación de los materiales, principalmente enfocado a los sólidos Ag/CaTiO<sub>3</sub>, para evaluar su actividad fotocatalítica. Estas pruebas se realizaron como se describe a continuación. En un reactor de vidrio de 75 mL de capacidad, fueron suspendidos 25 mg del fotocatalizador en 50 mL de una dispersión de *Tetraselmis suecica*, un tipo de alga verde, con una concentración de  $250 \pm 20 \times 10^3$  organismos  $\cdot$  mL<sup>-1</sup> (Natural Live Plankton Co., Ltd, 99.9%). Después, la suspensión fue agitada magnéticamente a 300 rpm mientras era expuesta a la irradiación de luz UV-A usando dos lámparas de 20 W cada una.

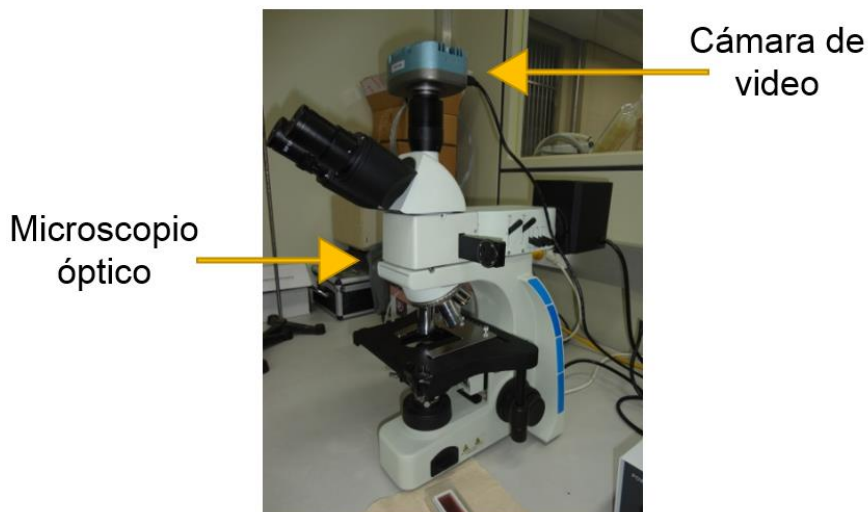
Los experimentos se desarrollaron a temperatura ambiente durante 45 minutos, tiempo durante el cual se recolectaron alícuotas de 100  $\mu$ L cada cierto intervalo de tiempo. Las alícuotas recolectadas fueron analizadas empleando un hemacitómetro dividido en regiones cuadradas de 1mm  $\times$  1mm como se representa en la Figura 2.1, y un microscopio óptico equipado con una cámara de video como el que se muestra en la Figura 2.2, donde se determinó la concentración de microorganismos vivos en función del tiempo de exposición a la luz UV.



**Figura 2.1** Representación del hemacitómetro dividido en regiones cuadradas para el conteo de microorganismos vivos en función del tiempo.

Para fines comparativos, se realizaron experimentos con las muestras de CaTiO<sub>3</sub> puro, esto es, sin plata, además de las muestras Ag/TiO<sub>2</sub> Aldrich y Ag/TiO<sub>2</sub> P25. Cada experimento de foto-inactivación fue repetido al menos dos veces bajo las mismas condiciones. Para reducir errores de conteo de los microorganismos

vivos, se grabaron videos de 15 segundos de duración para cada alícuota analizada, de manera que el conteo de algas se pudiera realizar las veces que fuera necesario.



**Figura 2.2** Fotografía del microscopio óptico equipado con una cámara de video, utilizado para el conteo de microorganismos vivos de *T. suecica*.

## 2.5 Caracterización

Las muestras sintetizadas en este trabajo se estudiaron por diferentes técnicas de caracterización, para conocer algunas de sus propiedades, principalmente propiedades físicas, químicas, estructurales y ópticas. Entre las técnicas empleadas se encuentran: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés Scanning Electron Microscopy), microscopía electrónica de transmisión (TEM, del inglés Transmission Electron Microscopy) y espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis DRS, Diffuse Reflectance Spectroscopy).

La caracterización por DRX mediante un difractómetro D8 Bruker Advance, usando una radiación de  $\text{CuK}\alpha$  de  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , operado a 35 kV y 25 mA. El análisis de las muestras se realizó en un rango de  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $70^\circ$ , utilizando el modo de paso, con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de 2 segundos en cada paso. Los difractogramas obtenidos fueron comparados con información PDF (Powder Diffraction File) para la identificación de las fases cristalinas presentes.

A través de la técnica de SEM, se estudiaron las propiedades superficiales y morfológicas de las partículas de los materiales. El microscopio utilizado en este caso fue el modelo Helios NanoLab 600i de la marca FEI, equipado con un detector de electrones secundarios, además de un haz doble para una mayor resolución.



Por medio de TEM se realizó el análisis de la microestructura de algunos de los sólidos, además esta técnica se empleó también en aquellos casos donde los materiales presentaban partículas de tamaños pequeños, esto es, por debajo de 20 nm de diámetro. El modo de alta resolución (HRTEM, de High Resolution), fue de gran utilidad para observar partículas en estos casos. Para ello se utilizó un microscopio marca FEI, modelo TECNAI F30, equipado con un cañón de emisión de campo de tungsteno.

La caracterización de las propiedades ópticas de los materiales semiconductores se llevó a cabo mediante la espectroscopia UV-Vis-DRS utilizando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR marca Agilent Technologies, modelo Cary 5000, equipado con una esfera de integración. La banda de energía prohibida de los materiales semiconductores fue calculada a partir de una linealización del espectro obtenido, hacia el eje  $X$  (longitud de onda en nm) para un valor del eje  $Y$  igual a cero (absorbancia).

## Referencias

1. V. Rodríguez-González, S. Obregón-Alfaro, L.M. Lozano-Sánchez and Soo-Wohn Lee. “**Rapid microwave-assisted synthesis of one-dimensional silver–H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanotubes**”, *J. Mol. Catal. A*, **353–354**, 163-170 (2012).
2. L. F. da Silva, W. Avansi Jr., M. L. Moreira, J. Andrés, E. Longo and V. R. Mastelaro. “**Novel SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> nanocubes synthesized by microwave-assisted hydrothermal method**”, *CrystEngComm*, **14**, 4068-4073 (2012).
3. G. Liu, J. C. Yu, G. Q. Lu and H.-M. Cheng. “**Crystal facet engineering of semiconductor photocatalysts: motivations, advances and unique properties**”, *Chem. Commun.*, **47**, 6763-6783 (2011).
4. W. Dong, G. Zhao, B. Song, G. Xu, J. Zhou and G. Han. “**Surfactant-free fabrication of CaTiO<sub>3</sub> butterfly-like dendrite via a simple one-step hydrothermal route**”, *CrystEngComm*, **14**, 6990-6997 (2012).
5. X. Hu, T. Zhang, Z. Jin, S. Huang, M. Fang, Y. Wu and L. Zhang. “**Single-crystalline anatase TiO<sub>2</sub> dous assembled micro-sphere and their photocatalytic activity**”. *Cryst. Growth Des.*, **9**, 2324-2328 (2009).
6. H. G. Yang, G. Liu, S. Z. Qiao, C. H. Sun, Y. G. Jin, S. C. Smith, J. Zou, H. M. Cheng and G. Q. Lu. “**Solvothermal synthesis and photoreactivity of anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets with dominant {001} facets**”, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 4078-4083 (2009).
7. F. Amano, T. Yasumoto, O. O. Prieto Mahaney, S. Uchida, T. Shibayama, Y. Terada and B. Ohtani. “**Highly active titania photocatalyst particles of controlled crystal phase, size, and polyhedral shapes**”, *Top. Catal.*, **53**, 455-461 (2010).



# CAPÍTULO 3

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 3.1 Caracterización de $\text{CaTiO}_3$

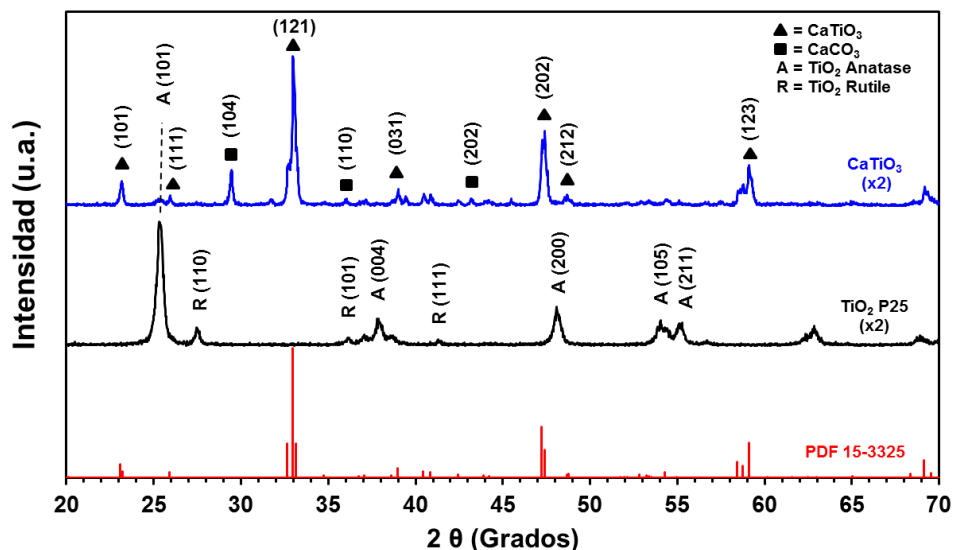
Los patrones de difracción de rayos X de la muestra de  $\text{CaTiO}_3$  sintetizada, y del precursor  $\text{TiO}_2$  P25 se muestran en la Figura 3.1. Se observa que gran parte de los picos de difracción más intensos de la muestra de titanato de calcio coincide con la información PDF No. 15-3325, la cual se muestra también en la misma figura, y que corresponde a una estructura tipo perovskita de titanato de calcio, con fórmula química  $\text{CaTiO}_3$  y que posee una celda unitaria tipo ortorrómbica, relacionada con la información presentada en 1987 por Sasaki et al. [1] Por su parte, como se esperaba, el difractograma del  $\text{TiO}_2$  P25 presenta las fases anatasa y rutilo del dióxido de titanio, las cuales han sido identificadas a partir de la información PDF No. 21-1272 y 21-1276, respectivamente.

Los difractogramas del  $\text{CaTiO}_3$  y del  $\text{TiO}_2$  P25 señalan que mediante el MHAM empleado en este trabajo, se logra una transformación de fase casi completa, partiendo de las estructuras tetragonales de anatasa y rutilo, hacia una estructura ortorrómbica de  $\text{CaTiO}_3$ , puesto que el difractograma de este último presenta un pequeño pico de difracción alrededor de  $25.3^\circ$ , que se atribuye a residuos de anatasa en la muestra.

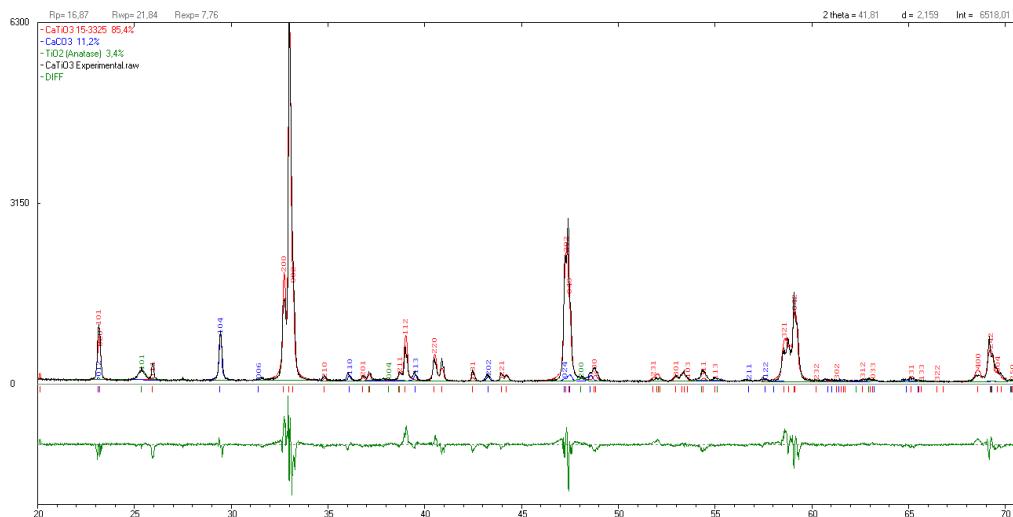
Adicionalmente, el patrón de difracción del  $\text{CaTiO}_3$  presenta algunos picos que no coinciden con la información PDF 15-3325, siendo el más notable el pico que se observa alrededor de  $29.4^\circ$ . Estos picos han sido atribuidos a la presencia de una impureza de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) derivada del proceso de síntesis, posiblemente debida a la presencia de carbono presente en la urea. En la Figura 3.1 se han identificado los picos más intensos correspondientes a las fases hasta ahora mencionadas de  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  anatasa y  $\text{TiO}_2$  rutilo. La cantidad de  $\text{CaTiO}_3$  y de las impurezas de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{TiO}_2$  anatasa presentes en la muestra sintetizada se calculó a través del método de refinamiento Rietveld, (Figura 3.2) utilizando el software PowderCell 2.4, encontrando una composición en peso de 87.5, 8.3 y 4.3%, respectivamente.

Para realizar el refinamiento Rietveld, el patrón de difracción experimental de la muestra CTR se obtuvo en un difractómetro de polvos marca D8 Bruker Advance, usando una radiación de  $\text{CuK}\alpha$  de  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , operado a 35 kV y 25 mA. El análisis de la muestra se realizó en el rango  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $70^\circ$ , utilizando el modo de paso, con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de 15 segundos en cada paso. Para

el refinamiento, la forma de los picos se ajustó mediante una función Pseudo-Voigt, y el fondo fue ajustado mediante un polinomio de orden tres.



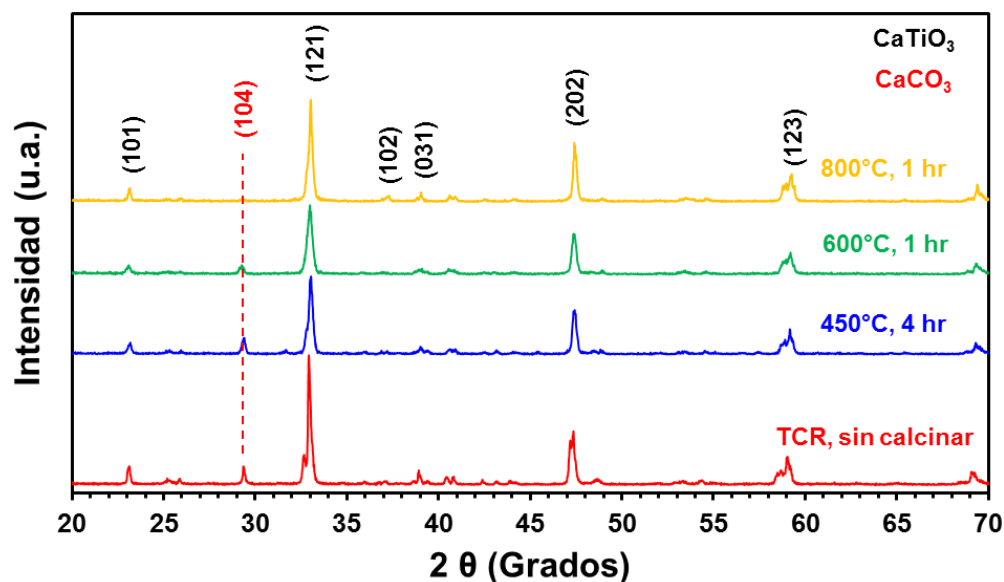
**Figura 3.1** Patrones de DRX de  $\text{CaTiO}_3$  con estructura ortorrómbica, comparada con la información PDF No. 15-3325. Se muestra también el difractograma del precursor  $\text{TiO}_2$  P25 con estructuras anatasa y rutilo.



**Figura 3.2** Gráfica resultante del refinamiento Rietveld, donde se muestra además la diferencia entre los patrones experimental y teórico de las estructuras  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{TiO}_2$  anatasa.

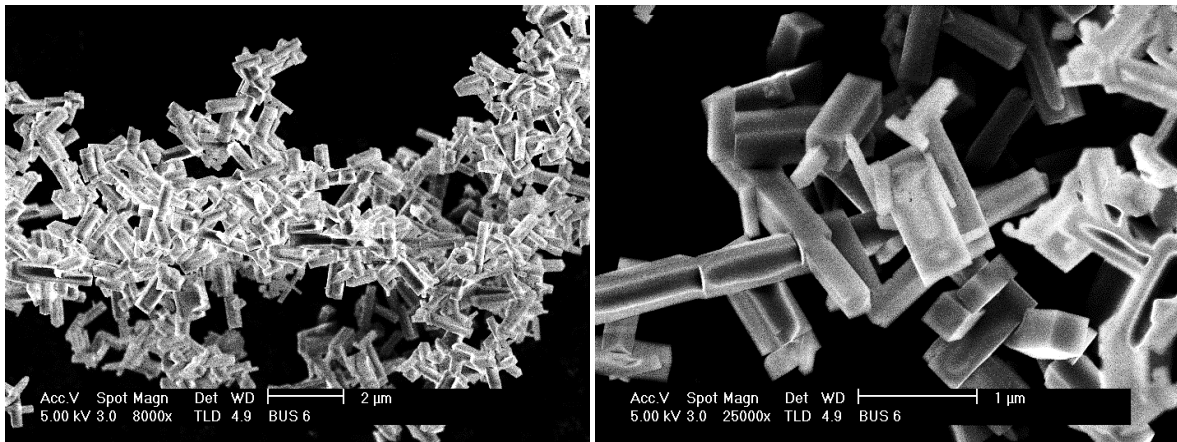
A fin de asegurar la estabilidad estructural del titanato de calcio, la muestra se calcinó a  $450^\circ\text{C}$  durante 4 horas, y se analizó nuevamente por DRX. Los picos de difracción de la muestra calcinada coincidieron con los de la muestra sin calcinar,

como puede observarse en la Figura 3.3; sin embargo, los picos a  $25.3^\circ$  y  $29.4^\circ$  permanecieron en el difractograma de la muestra calcinada. Con el objetivo de remover ambas impurezas, se calcinó la muestra CTR a  $600^\circ\text{C}$  y a  $800^\circ\text{C}$ , durante 1 hora en ambos casos, tomando como base el estudio de la descomposición de carbonato de calcio realizado por Mohamed y co., en 2012. [2] En la misma Figura 3.3, se presentan los difractogramas correspondientes, donde es posible notar que tras la calcinación a  $800^\circ\text{C}$ , se removió la impureza de carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$ , resaltando además que la estructura ortorrómbica de  $\text{CaTiO}_3$  no se vio afectada por el tratamiento térmico, de manera que se puede asegurar su estabilidad hasta una temperatura de  $800^\circ\text{C}$ .



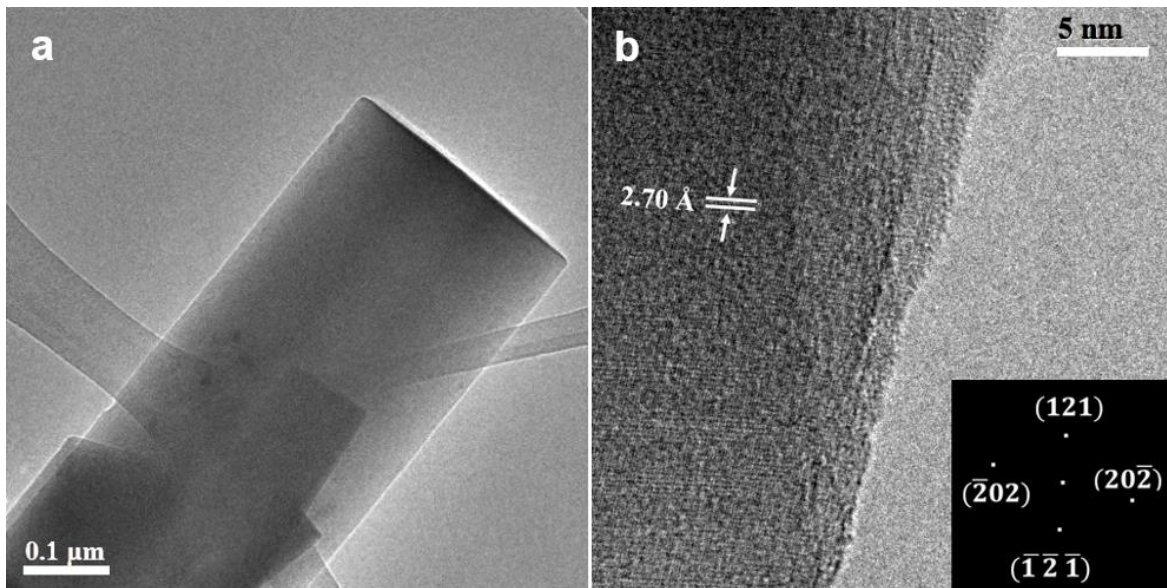
**Figura 3.3** Patrones de DRX de la muestra  $\text{CaTiO}_3$  y de las muestras de  $\text{CaTiO}_3$  sometidas a diferentes procesos de calcinación en aire.

Las imágenes de SEM de emisión de campo (FESEM) de la Figura 3.4, obtenidas para la muestra de perovskita  $\text{CaTiO}_3$ , revelan que las partículas poseen una morfología tipo prismas rectangulares, esparcidos aleatoriamente, es decir, las partículas no están orientadas en algún sentido unas con respecto de otras, aunado al hecho de que cada prisma está perfectamente facetado ya que es posible distinguir las diversas caras expuestas de estas partículas. En cuanto a la textura de los prismas, las imágenes de SEM muestran que aparentemente las caras son lisas, es decir, no se observa que presenten algún tipo de relieve en la superficie, o que se pueda distinguir algún tipo de porosidad.



**Figura 3.4** Imágenes de SEM de la muestra de  $\text{CaTiO}_3$ . Se observa una morfología de partículas en forma de prismas rectangulares aleatoriamente distribuidos.

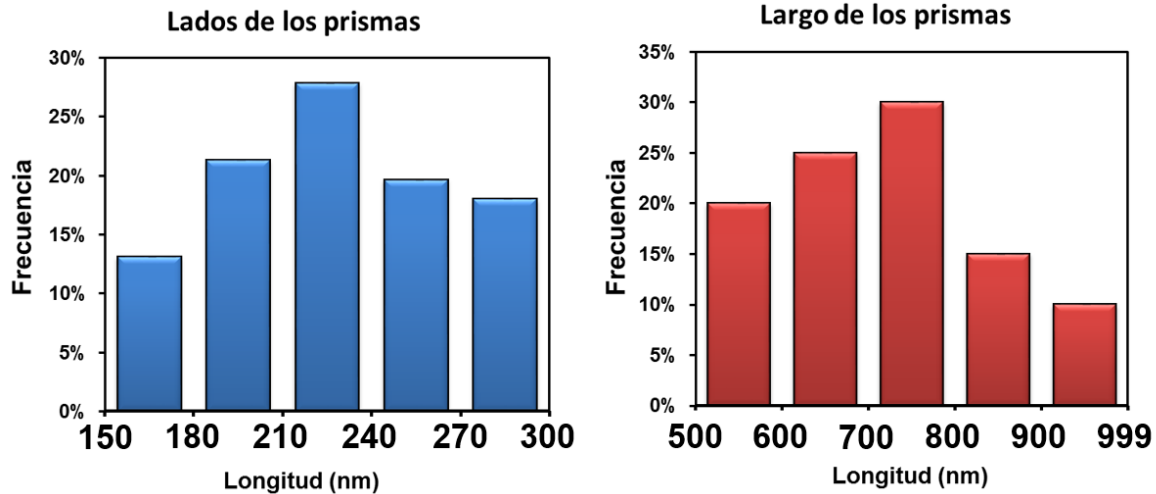
El análisis microestructural de los prismas rectangulares de  $\text{CaTiO}_3$  se realizó mediante TEM. La imagen de alta resolución que se presenta en la Figura 3.5b muestra que en las partículas se detectó un espaciado entre planos de  $2.70 \text{ \AA}$ , que de acuerdo a la Ley de Bragg para difracción, este valor puede ser relacionado con el pico de difracción más intenso observado previamente por DRX, alrededor de  $33^\circ$  y que se ha identificado como el pico de la familia de planos (121) de la estructura ortorrómbica del titanato de calcio  $\text{CaTiO}_3$ . El análisis microestructural se completó mediante el uso de la Transformada Rápida de Fourier (FFT, Fast Fourier Transform), realizado mediante el software Digital Micrograph™. El uso de esta técnica permitió identificar la familia de planos  $(20\bar{2})$ , perpendicular al plano (121) previamente identificado, mientras que la dirección por la que se observaron las partículas corresponde a la  $[1\bar{1}1]$ .



**Figura 3.5 a)** Imagen de TEM que muestra los prismas rectangulares de  $\text{CaTiO}_3$  con bordes bien definidos, **b)** imagen de HRTEM que revela un espaciado interplanar de  $2.70 \text{ \AA}$  correspondiente a los planos (121). La figura inscrita corresponde a una imagen de FFT.

En conjunto, mediante las imágenes obtenidas por SEM y TEM se midieron las dimensiones de las partículas prismáticas, midiendo cerca de 100 partículas para obtener un histograma con la distribución de tamaños, el cual se muestra en la Figura 3.6. En él se puede ver que las medidas de la longitud de los lados, en este caso, los lados de las bases que forman los prismas rectangulares, se presentaron con mayor frecuencia en el rango de 210 – 240 nm, mientras que para el largo, la mayor frecuencia de datos medidos se situó en el rango de 700 – 800 nm. Analizando con mayor detalle las mediciones de los prismas, se determinó que los promedios de las longitudes medidas fueron de aproximadamente 225 nm para los lados de las bases, y 715 nm para el largo de los prismas.



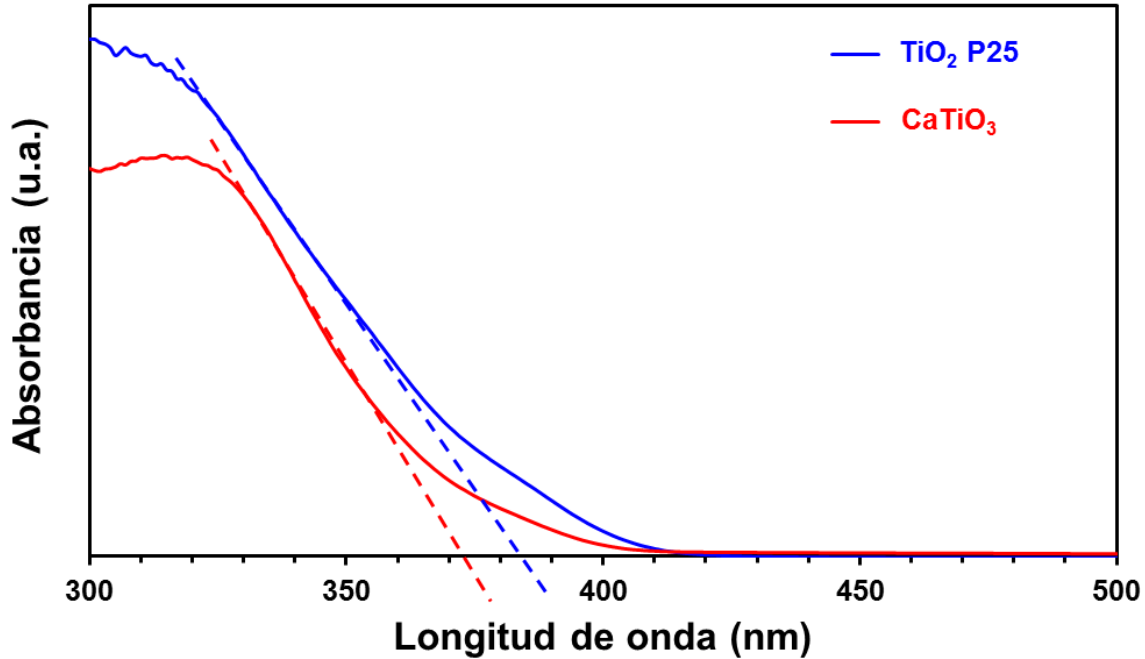


**Figura 3.6** Histogramas de la distribución de datos medidos por SEM y TEM para las dimensiones de los prismas de  $\text{CaTiO}_3$ . El conteo fue realizado en 120 prismas rectangulares.

Con respecto a la caracterización de propiedades ópticas del material, los espectros obtenidos para el  $\text{CaTiO}_3$  y el precursor  $\text{TiO}_2$  P25 (Figura 3.7), muestran un ligero cambio en el valor de la longitud de onda de activación de los materiales, entendiéndose el término “activación” como la excitación de los electrones para que éstos sean promovidos desde la banda de valencia hacia la banda de conducción del material semiconductor, dando lugar a la formación de pares electrón-hueco. El valor de la longitud de onda de activación de los materiales se determinó por medio de una linealización de la curva  $Abs$  vs  $\lambda$  hacia el eje horizontal, mediante una línea recta que se describe por medio de una ecuación del tipo:

$$Abs = m\lambda + b$$

Donde se conocen la pendiente  $m$  y el valor de  $b$ . De manera que al interceptar la recta al eje  $X$ , el valor de  $Abs$  es igual a cero, despejando entonces el valor de la longitud de onda ( $\lambda$ ) en la cual los materiales absorben energía radiante, dando como resultados 375 nm para el  $\text{CaTiO}_3$  y 387 nm para el  $\text{TiO}_2$  P25. Se puede inferir que estos cálculos se derivan de una medida indirecta, por lo que es importante resaltar que los valores son estimados.



**Figura 3.7** Espectros UV-Vis del  $\text{CaTiO}_3$  sintetizado en las condiciones de referencia y del precursor  $\text{TiO}_2$  P25.

El valor de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) se puede calcular a partir de los valores de longitud de onda de activación de los materiales mediante la ecuación de energía

$$E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Donde  $h$  y  $c$  representan las constantes de Planck y de la velocidad de la luz, respectivamente, de manera que el producto  $h \cdot c$  corresponde a un valor constante:

$$h \cdot c = 1240.7 \text{ eV} \cdot \text{nm}$$

Así, la ecuación para el cálculo de la energía  $E_g$ , en unidades de eV, se puede escribir como:

$$E_g = \frac{1240.7 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{\lambda}$$

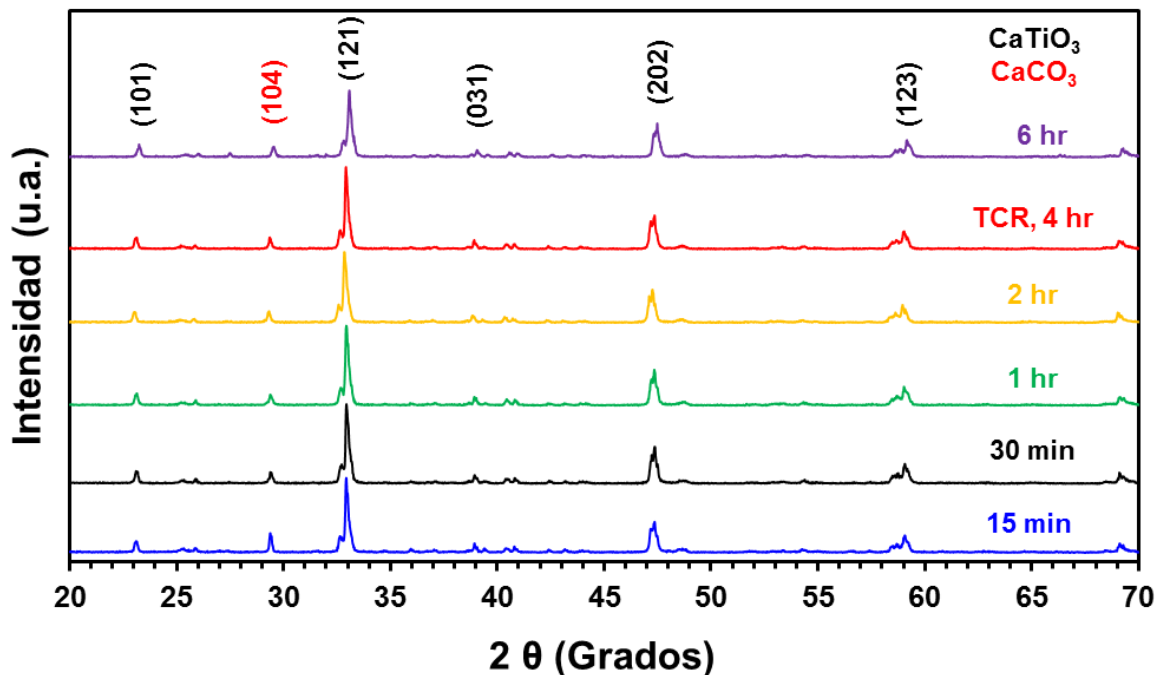
Mediante estos cálculos se obtuvo que el valor  $E_g$  para el  $\text{TiO}_2$  P25 es de 3.2 eV, mientras que para el titanato de calcio resultó de 3.3 eV. Estos valores presentan poca variación con respecto a los reportados en la literatura, donde se indica que el  $\text{TiO}_2$  P25 presenta un band gap de 3.10 eV [3], mientras que para el

$\text{CaTiO}_3$  generalmente se reporta un valor de 3.5 eV, [4] el cual depende del método de síntesis y/o de la estructura cristalina, como lo indican Cavalcante et al. [5]

### 3.2 Caracterización de muestras con variación de parámetros de síntesis

#### 3.2.1 Efecto del tiempo de reacción

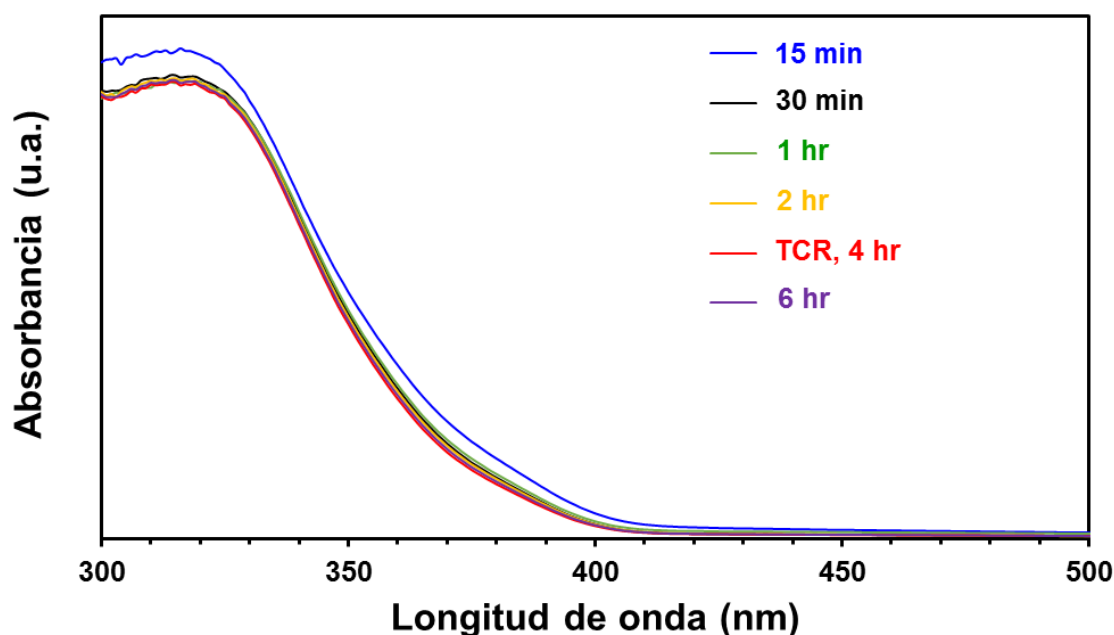
El efecto del tiempo de reacción en la síntesis de prismas de  $\text{CaTiO}_3$  se estudió por medio de las técnicas de caracterización de DRX y SEM. La primera técnica reveló que la estructura ortorrómbica del  $\text{CaTiO}_3$  se obtuvo desde los 15 minutos de reacción, de acuerdo a los difractogramas de la Figura 3.8, obtenidos para las muestras sintetizadas a diferentes tiempos de reacción. Es posible determinar también que no se tiene un cambio estructural con respecto al tiempo de reacción, pues todas las muestras, desde 15 minutos hasta 6 horas, presentan los mismos picos de difracción correspondientes al  $\text{CaTiO}_3$  con estructura ortorrómbica.



**Figura 3.8** Patrones de DRX de las muestras de  $\text{CaTiO}_3$  sintetizadas a diferentes tiempos de reacción.

Por medio de espectroscopía UV-Vis (Figura 3.9) se observó que el corrimiento de la curva de absorbancia dependió del tiempo de reacción, puesto que se apreció que la gráfica de la muestra a 15 minutos se situó a la derecha con respecto al resto de las muestras, lo que indicaría un band gap situado hacia una longitud de onda más larga. Conforme el tiempo de reacción se aumentó, las gráficas de las muestras correspondientes fueron similares a la muestra de

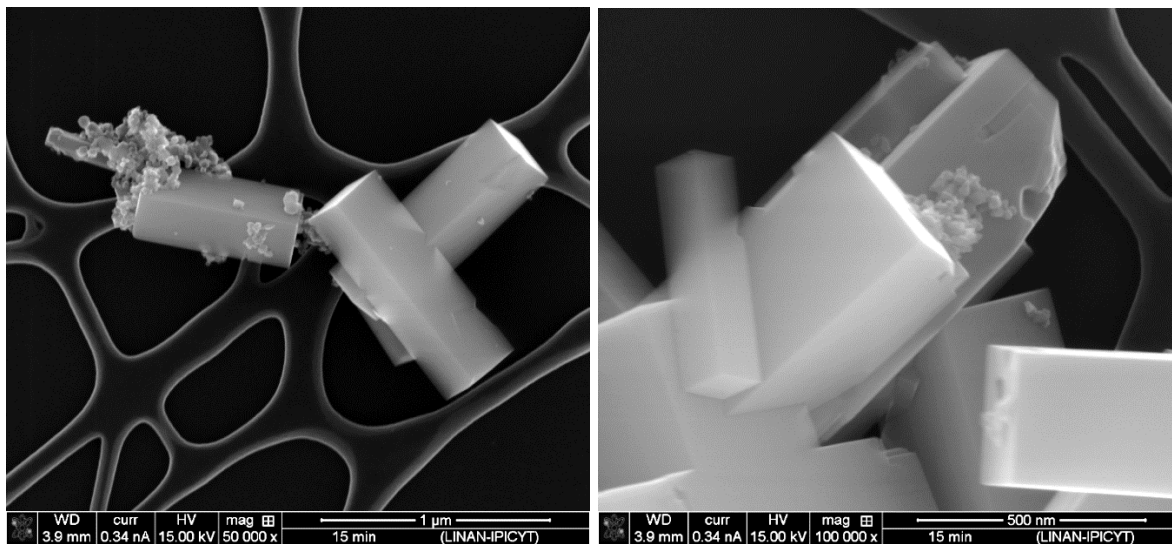
referencia obtenida en 4 horas. Estos resultados guardan cierta relación con el cambio de la estructura cristalina del material. Es posible atribuir que la muestra a 15 minutos tenga un band gap ligeramente menor debido a la mayor presencia de precursor  $\text{TiO}_2$  P25 que aún no ha sufrido la transición hacia la estructura ortorrómbica del  $\text{CaTiO}_3$ . De manera que se puede determinar que la energía de banda prohibida del material depende de las fases cristalinas presentes.



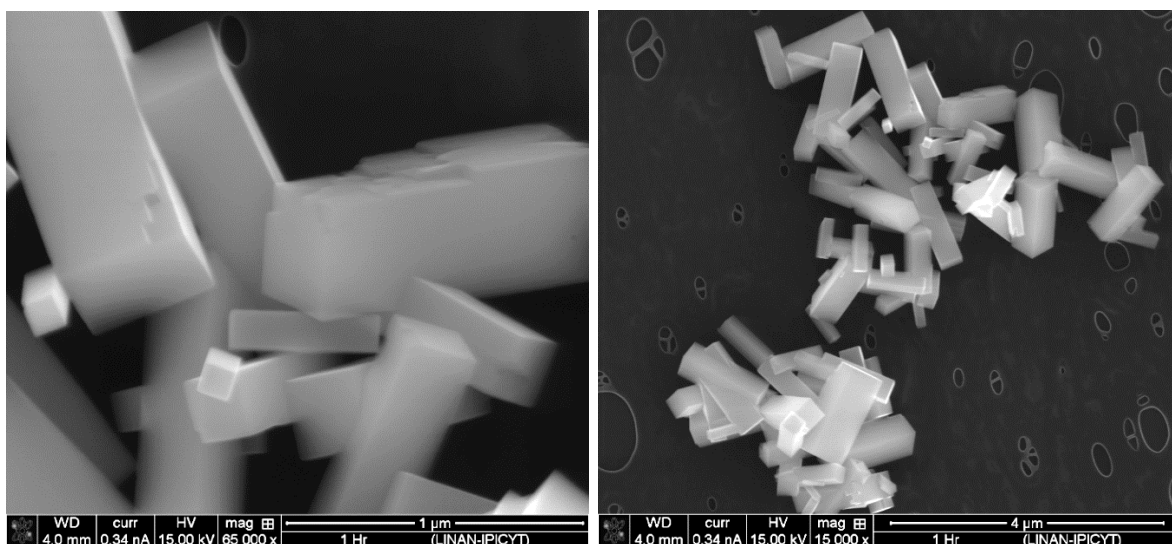
**Figura 3.9** Espectros UV-Vis de las muestras de  $\text{CaTiO}_3$  sintetizadas a diferentes tiempos de reacción, donde la muestra a 4 horas representa el tiempo de referencia.

Por SEM (Figuras 3.10 – 3.12) se observó que, así como tras 15 minutos de reacción se obtuvo  $\text{CaTiO}_3$  con estructura ortorrómbica, también se obtuvo en el mismo tiempo partículas con forma de prismas rectangulares, la cual fue la misma morfología lograda para las partículas sintetizadas a 6 horas. De manera que el tiempo de reacción no representa una variable que influya de manera notable en la estructura cristalina o en la morfología de las partículas sintetizadas. Sin embargo, por SEM fue posible ver que el tiempo de reacción sí tuvo un efecto en las propiedades físicas superficiales de los prismas, pues la presencia de defectos en la superficie fue más frecuente en las muestras sintetizadas a menores tiempos, principalmente aquellas con tiempo de reacción igual o menor a 1 hora. Esta independencia de la estructura y morfología con respecto al tiempo de reacción determina que el MHAM utilizado y descrito en este trabajo, representa una gran ventaja, principalmente en practicidad, en comparación con otros métodos de síntesis reportados, en los que la obtención de  $\text{CaTiO}_3$ , ya sea con estructura ortorrómbica o con morfologías similares a la obtenida aquí, se han logrado

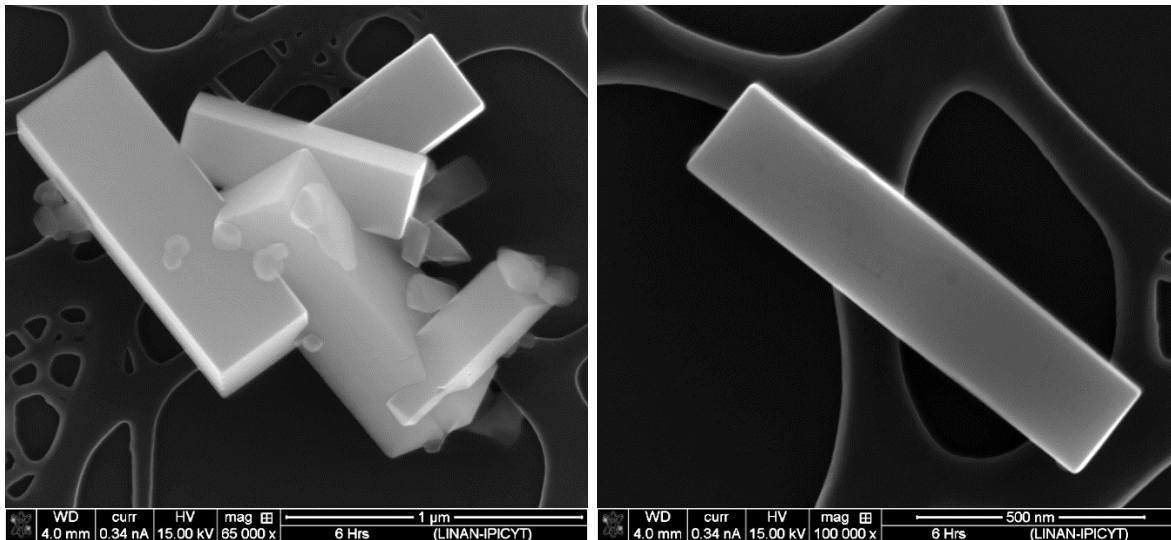
mediante procesos que requieren tiempos de reacción más largos, que varían en el rango de 12 – 15 hrs, o a partir de reactivos de alto costo, como la ruta solvotérmica reportada por X. Yang et al., [6] y por J. Yang et al. [7], o el método hidrotérmico convencional reportado por W. Dong y colaboradores [8].



**Figura 3.10** Imágenes de SEM de la muestra de  $\text{CaTiO}_3$  obtenida con 15 minutos de reacción.



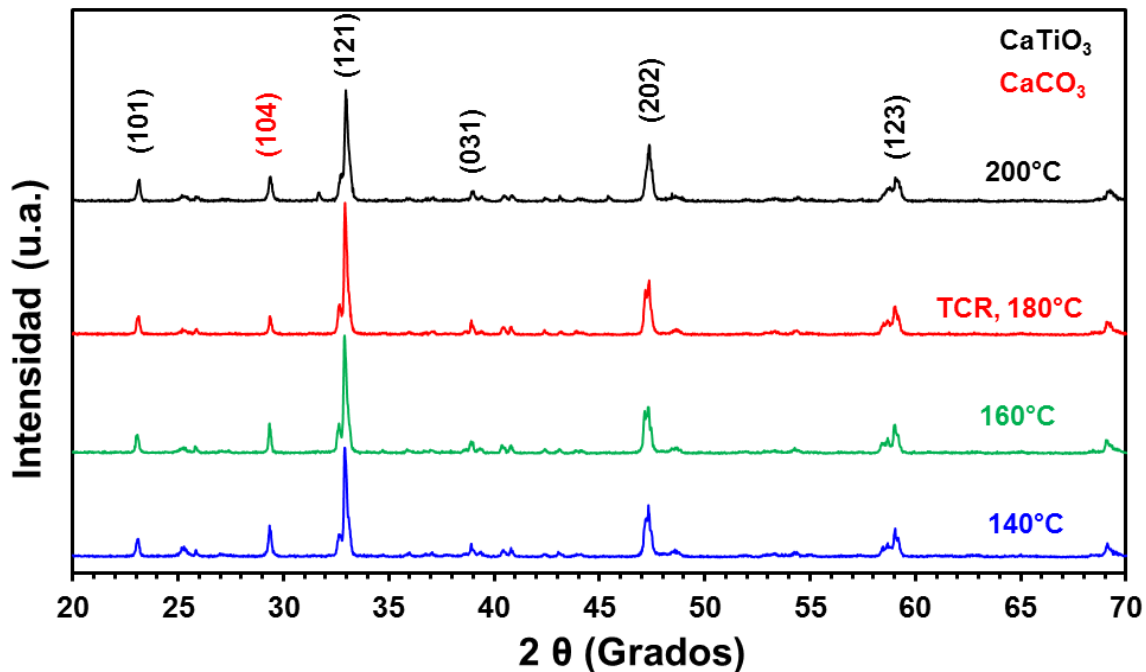
**Figura 3.11** Imágenes de SEM de la muestra de  $\text{CaTiO}_3$  sintetizada a 1 hora.



**Figura 3.12** Imágenes de SEM de la muestra de  $\text{CaTiO}_3$  sintetizada a 6 horas.

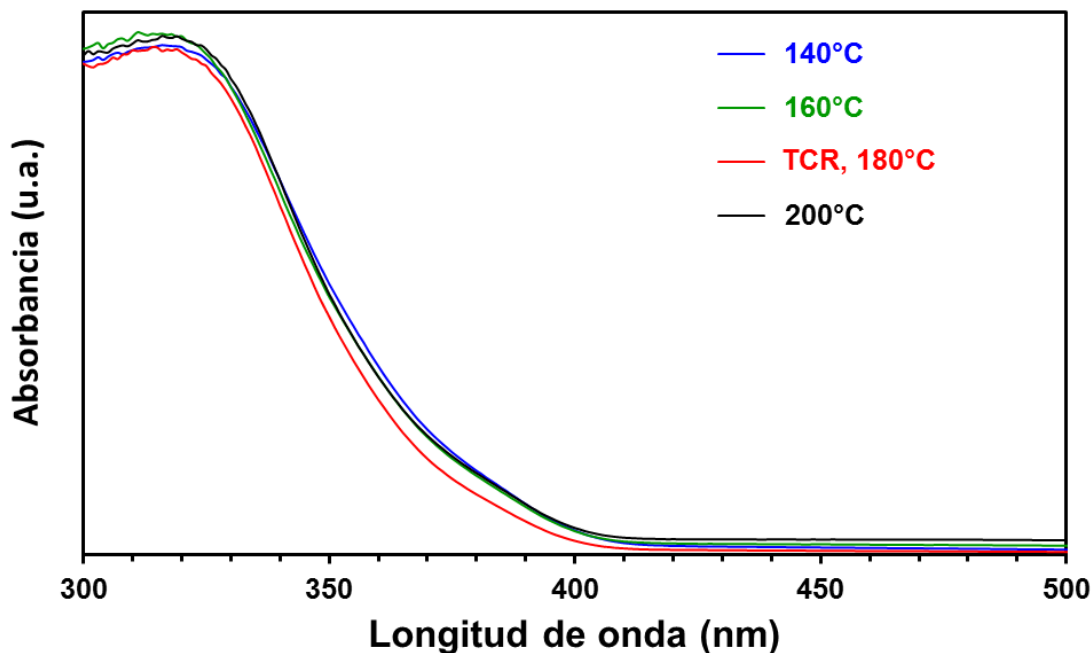
### 3.2.2 Efecto de la temperatura de reacción

Las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas de reacción fueron analizadas en primera instancia por DRX (Figura 3.13), en donde se observó que la obtención de la estructura ortorrómbica de  $\text{CaTiO}_3$  se logró en todas las temperaturas de reacción aplicadas. Al analizar con mayor detalle los difractogramas, se puede ver que en la muestra a  $140^\circ\text{C}$ , el pico que se ha atribuido a la presencia residual de  $\text{TiO}_2$  anatasa, tiene una mayor intensidad que en el resto de las muestras, lo que hace pensar que una menor cantidad del precursor  $\text{TiO}_2$  P25 cambió al producto  $\text{CaTiO}_3$ , como consecuencia de la temperatura.



**Figura 3.13** Patrones de DRX de las muestras de  $\text{CaTiO}_3$  sintetizadas a diferentes temperaturas de reacción.

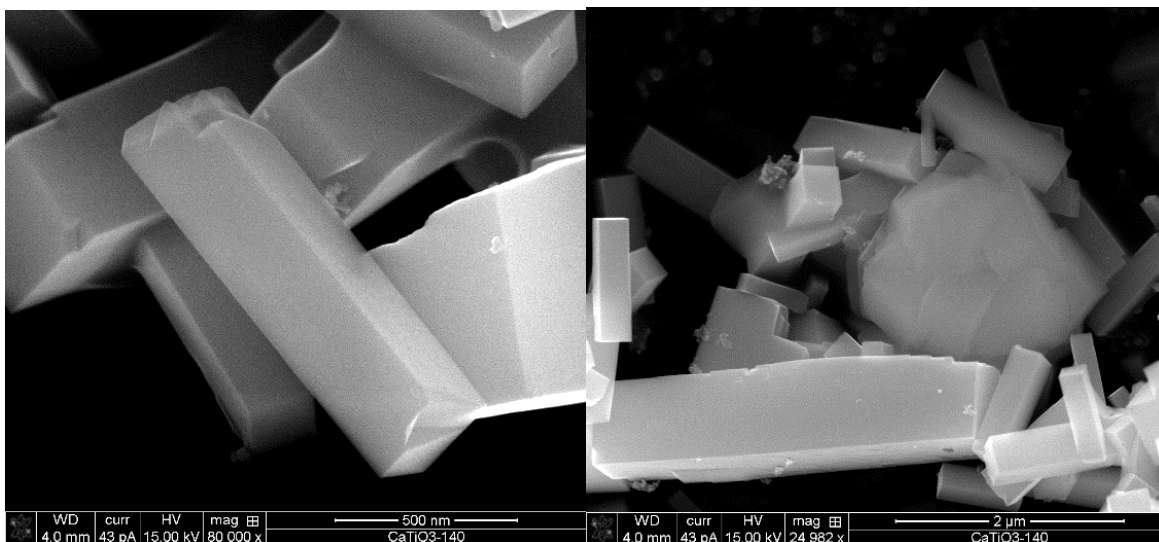
Los espectros UV-Vis de las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas de reacción presentan un comportamiento análogo al observado en las muestras sintetizadas a diferentes tiempos de reacción, ya que es posible observar en la Figura 3.14 que la muestra sintetizada a 140°C tiene una curva desplazada hacia mayores longitudes de onda, en comparación con la muestra de referencia sintetizada a 180°C, lo cual puede ser resultado de la mayor presencia de  $\text{TiO}_2$  anatasa, como se pudo apreciar en los resultados de DRX presentados en la Figura 3.13.



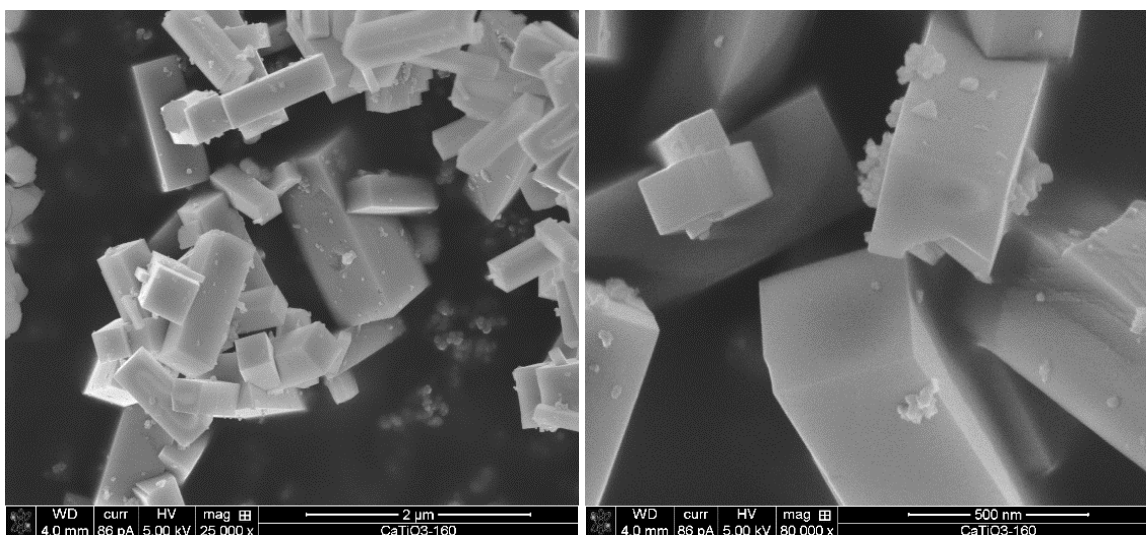
**Fig. 3.14** Espectros UV-Vis de las muestras de  $\text{CaTiO}_3$  sintetizadas a diferentes temperaturas de reacción, donde la muestra a  $180^\circ\text{C}$  representa la temperatura de referencia.

Por microscopía electrónica de barrido se observó que desde una temperatura de  $140^\circ\text{C}$  (Figura 3.15), se sintetizaron prismas rectangulares de  $\text{CaTiO}_3$ , y esta morfología se mantuvo a través de las distintas temperaturas aplicadas hasta los  $200^\circ\text{C}$  (Figura 3.17). De manera similar, como sucedió con el efecto del tiempo de reacción, la variación de la temperatura derivó en defectos superficiales de las partículas prismáticas, como se puede observar en las imágenes de las Figuras 3.15 y 3.16 para las muestras a  $140^\circ\text{C}$  y  $160^\circ\text{C}$ , respectivamente. Además, se pudo notar que en la muestra a  $140^\circ\text{C}$ , se presentaron algunas partículas facetadas o con caras expuestas, pero sin morfología de prismas, como se alcanza a observar al centro de la Figura 3.15b. No obstante, estas partículas representaron la gran minoría de las partículas vistas por SEM.

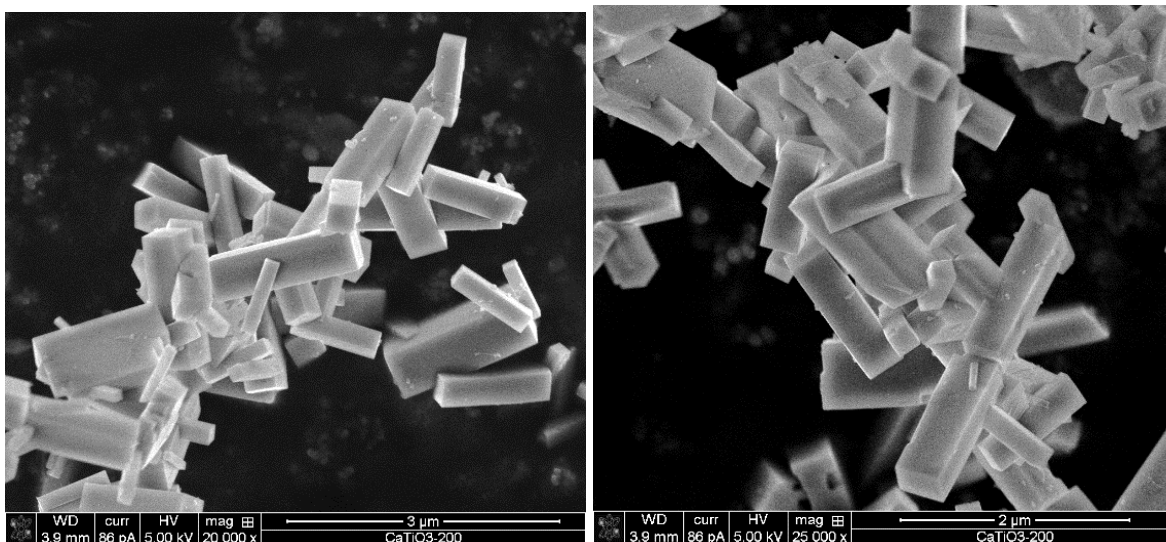




**Figura 3.15** Imágenes de SEM de la muestra de  $\text{CaTiO}_3$  sintetizada a  $140^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.16** Imágenes de SEM de la muestra de  $\text{CaTiO}_3$  sintetizada a  $160^\circ\text{C}$ .

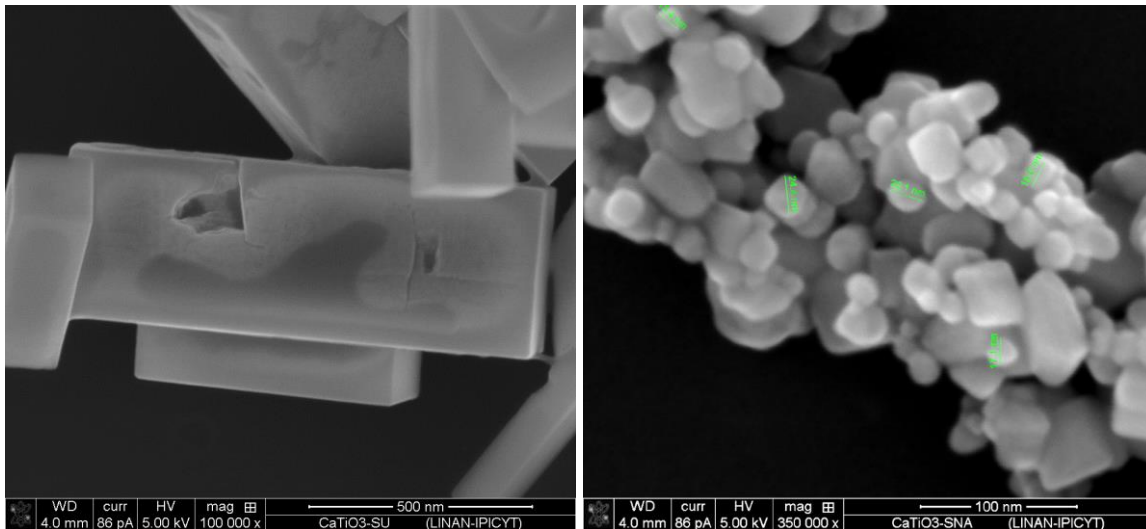


**Figura 3.17** Imágenes de SEM de la muestra de  $\text{CaTiO}_3$  sintetizada a  $200^\circ\text{C}$ .

Por otro lado, en las mismas imágenes de SEM de la Figs. 3.15 y 3.16, se observaron pequeñas aglomeraciones de partículas de tamaños por debajo de 50 nm de diámetro, situadas en la superficie de los prismas. Estas aglomeraciones de partículas pequeñas se presentaron principalmente en las muestras a  $140^\circ\text{C}$  y  $160^\circ\text{C}$ , de manera que se puede atribuir a la mayor presencia de  $\text{TiO}_2$  residual que se encontró previamente por DRX.

### 3.2.3 Efecto del medio químico de reacción

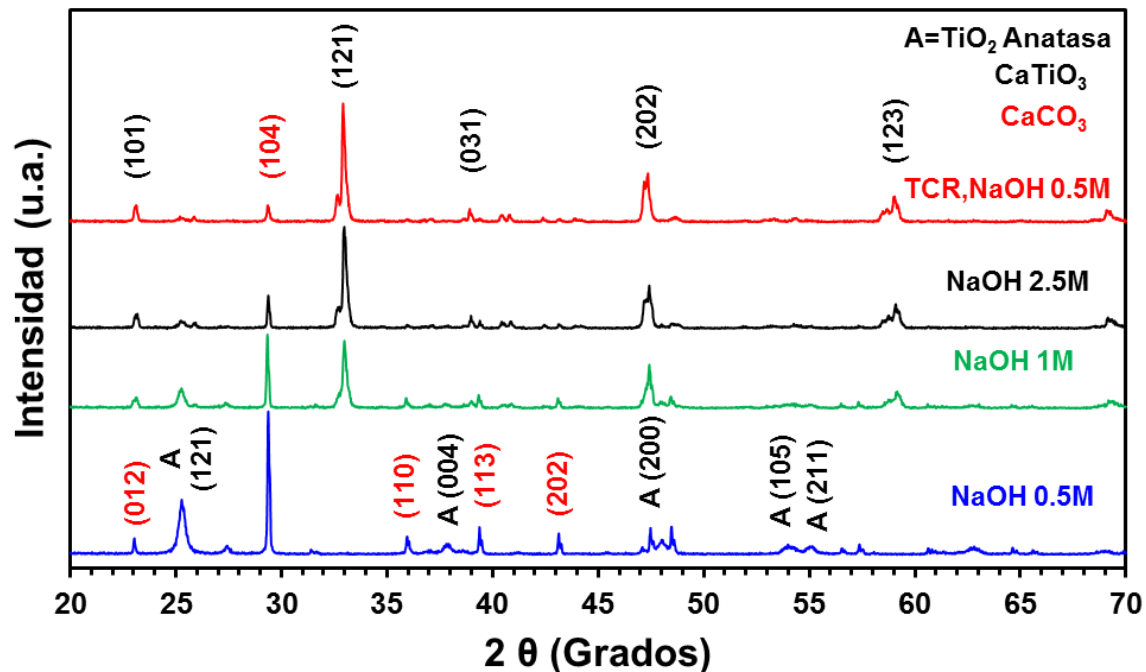
El efecto del medio químico de reacción en la formación de los prismas de  $\text{CaTiO}_3$  fue analizado a través de la variación de la concentración de los reactantes: hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) y urea, incluyendo la ausencia por separado de ambos reactivos, que en los resultados se referirá a estas muestras como “sin  $\text{NaOH}$ ” y “sin urea”. Se pudo determinar a partir de DRX que sin la presencia de  $\text{NaOH}$ , se obtiene en su mayoría  $\text{CaCO}_3$ , y por SEM se observaron partículas con forma de cubos irregulares, de diámetros aproximados de 20 nm, puesto que se observaron algunas superficies planas, como si se tratara de planos expuestos, aunque no se observaron prismas (Figura 3.18a). Por otro lado, en ausencia de urea, la síntesis realizada derivó en la obtención de prismas de  $\text{CaTiO}_3$  ortorrómbico, de acuerdo a los picos de difracción de la muestra y a las imágenes de SEM obtenidas; sin embargo, estos prismas presentaron una gran cantidad de defectos superficiales, como se puede observar en la imagen de SEM de la Figura 3.18b.



**Figura 3.18** Imágenes de SEM de la muestra de  $\text{CaTiO}_3$  sintetizada **a)** sin urea, **b)** sin NaOH.

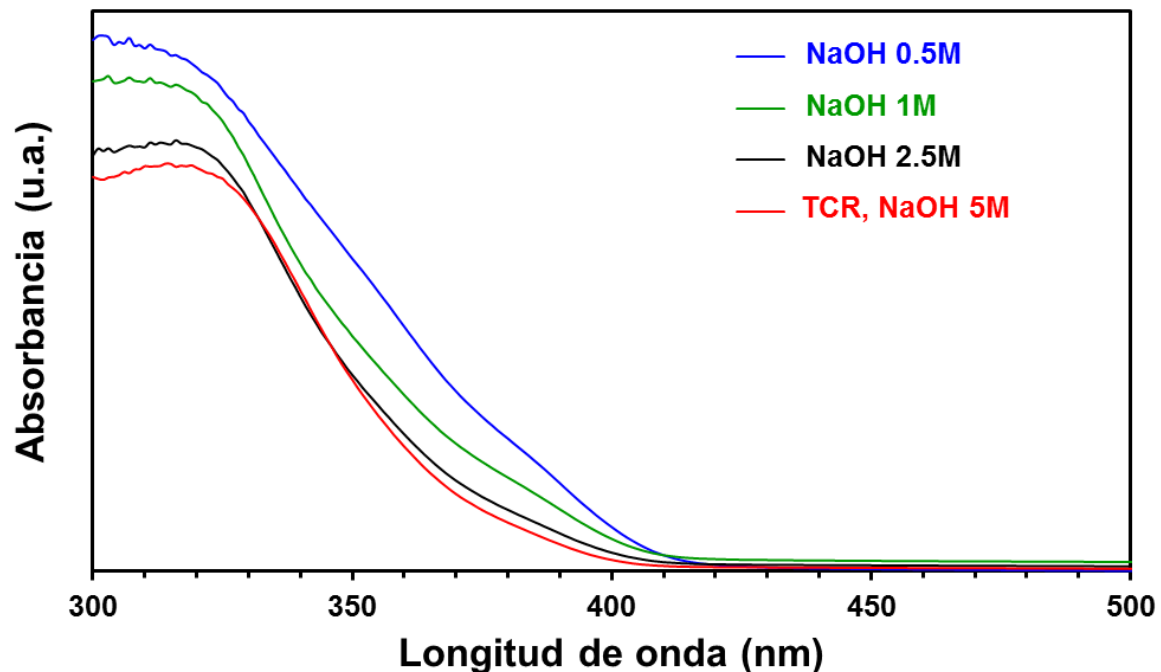
### 3.2.3a Variación de la concentración de NaOH

Para el caso de las muestras de  $\text{CaTiO}_3$  sintetizadas a diferentes concentraciones de NaOH, se observó por DRX que la obtención de  $\text{CaTiO}_3$  ortorrómbico es altamente dependiente de la concentración de NaOH. En los difractogramas de la Figura 3.19, se observa que para la muestra sintetizada con NaOH 0.5M, se obtuvo una gran cantidad de  $\text{CaCO}_3$ , de acuerdo con la intensidad del pico alrededor de  $29.5^\circ$ , además, el pico de anatasa permanece con más intensidad que en el resto de las muestras, sumado a la ausencia del pico atribuido al  $\text{CaTiO}_3$  (aprox.  $33^\circ$ ), lo que establece que se logra una menor transformación estructural del precursor  $\text{TiO}_2$  P25 hacia el producto  $\text{CaTiO}_3$  a bajas concentraciones de NaOH ( $\leq 1\text{M}$ ).



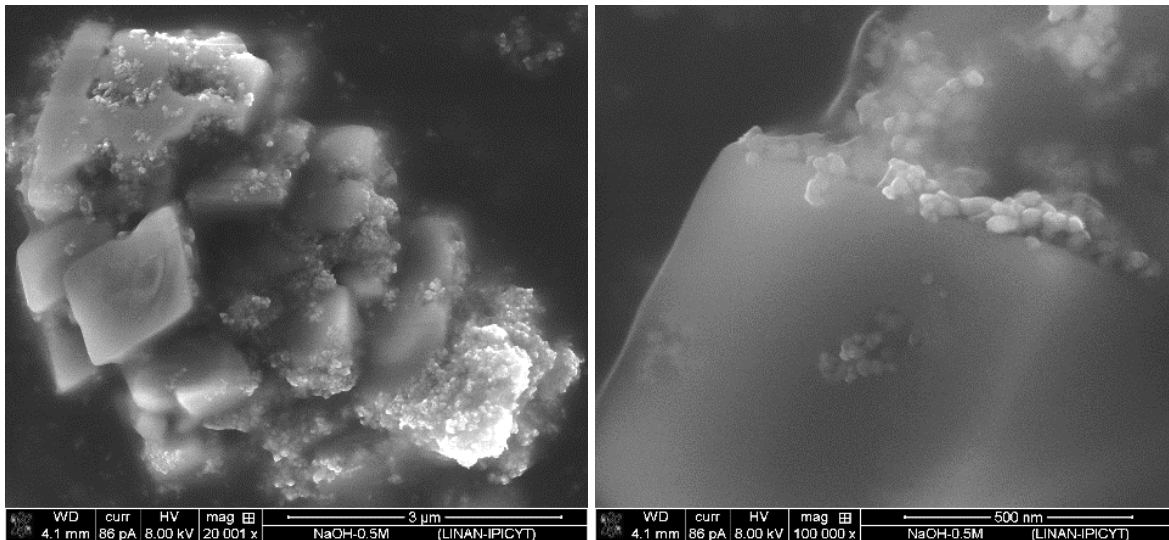
**Figura 3.19** Patrones de DRX obtenidos para las muestras sintetizadas a diferentes concentraciones de NaOH.

Al igual que en DRX, los resultados obtenidos por espectroscopía UV-Vis evidenciaron que la concentración del hidróxido de sodio tiene gran influencia en la obtención de las propiedades del  $\text{CaTiO}_3$ . Las gráficas de la Figura 3.20 señalan que concentración de NaOH mayor o igual a 2.5M es requerida para obtener la estructura ortorrómbica del  $\text{CaTiO}_3$ , que por UV-Vis se representa por una gráfica con una banda prohibida situada en menores longitudes de onda con respecto al precursor P25, tomando como referencia las comparación hecha en las gráficas de la Figura 3.7. Las menores concentraciones de NaOH utilizadas (0.5 y 1M) presentan espectros con energías de banda prohibida en longitudes de onda mayores, que puede atribuirse a la presencia de  $\text{TiO}_2$  que se determinó por DRX.



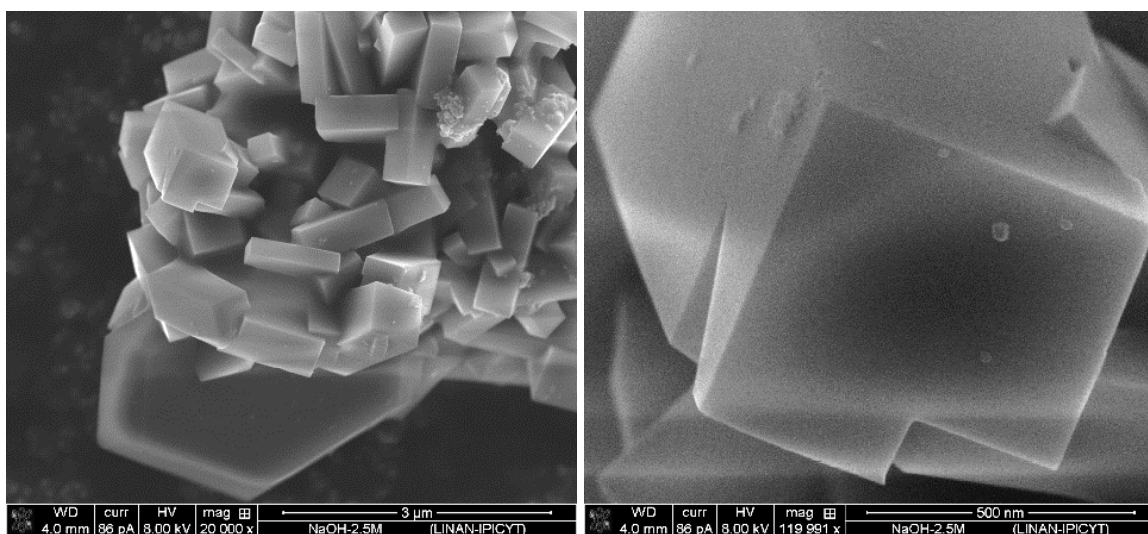
**Figura 3.20** Espectros UV-Vis de las muestras de  $\text{CaTiO}_3$  obtenidas a partir de diferentes concentraciones de NaOH. La concentración de 5M representa la concentración de referencia.

El estudio del efecto de la concentración de NaOH en la morfología de las partículas obtenidas se llevó a cabo a través de SEM. En las imágenes de la muestra con NaOH 0.5M (Figura 3.21) se destaca la presencia de numerosas aglomeraciones de partículas de tamaño nanométrico, además sobresale la presencia de partículas con aparente forma plana, como se puede apreciar mejor en la imagen de la Figura 3.21a. En base a estas imágenes, en conjunto con los resultados de DRX, es posible que la presencia de partículas nanométricas aglomeradas se deba a la baja transición de fase de  $\text{TiO}_2$  a  $\text{CaTiO}_3$  que pudo observarse en DRX.



**Figura 3.21** Imágenes de SEM de la muestra de  $\text{CaTiO}_3$  sintetizada con NaOH 0.5M.

Por su parte, en la muestra con NaOH 2.5M se observaron partículas con la forma de prismas como los observados para la muestra TCR, aunque también se detectaron algunas partículas con malformaciones, esto es, que no se formaron como prismas rectangulares perfectos, como se aprecia en la parte lateral del prisma de la Figura 3.22. Este tipo de defecto se ha considerado diferente a los defectos superficiales que se detectaron a diferentes tiempos de reacción, puesto que estas malformaciones se presentan de manera más interna en las partículas, mientras que en los casos discutidos anteriormente, los defectos se presentan en la superficie y bordes de los prismas.



**Figura 3.22** Imágenes de SEM de la muestra de  $\text{CaTiO}_3$  sintetizada con NaOH 2.5M.

### 3.2.3b Variación de la concentración de urea

En lo que respecta a la obtención de  $\text{CaTiO}_3$  utilizando diferentes concentraciones de urea, los resultados obtenidos por DRX (Figura 3.23) revelan que en todos los casos se obtiene  $\text{CaTiO}_3$  con estructura ortorrómbica, con un aumento significativo en la intensidad del pico de  $\text{CaCO}_3$  para la muestra con urea 3M. De igual manera, por espectroscopía UV-Vis se determinó que la variación de la concentración de urea no implica un cambio en las propiedades ópticas del material, ya que los espectros obtenidos para las diferentes concentraciones y que se muestran en la Figura 3.24, fueron semejantes.

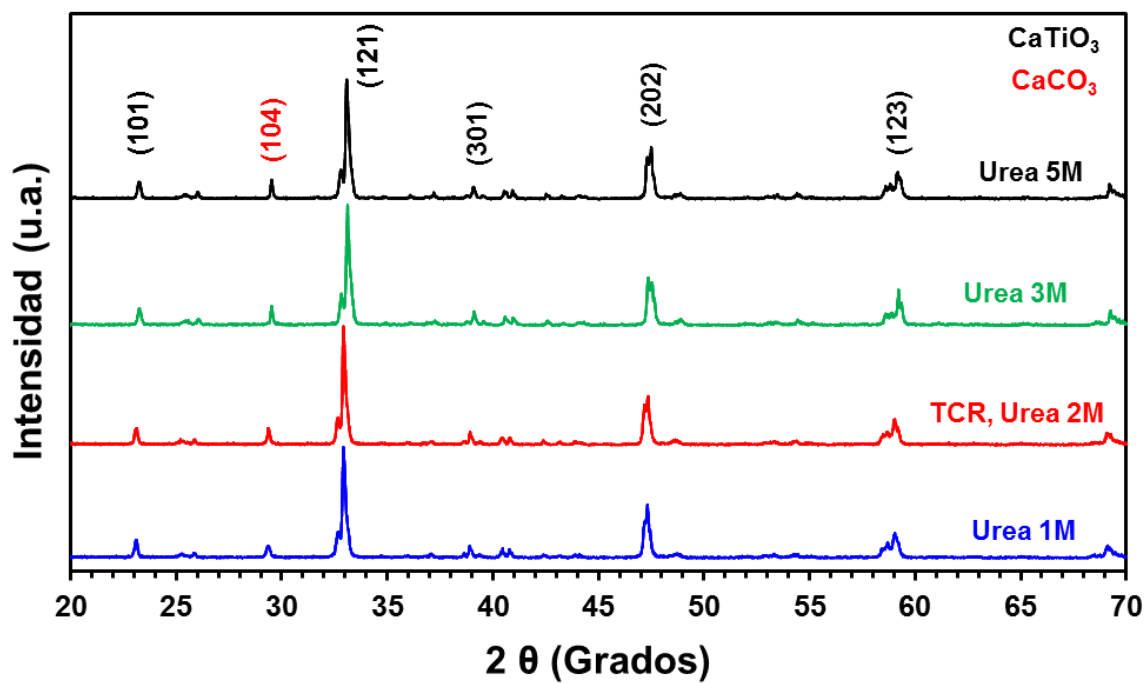
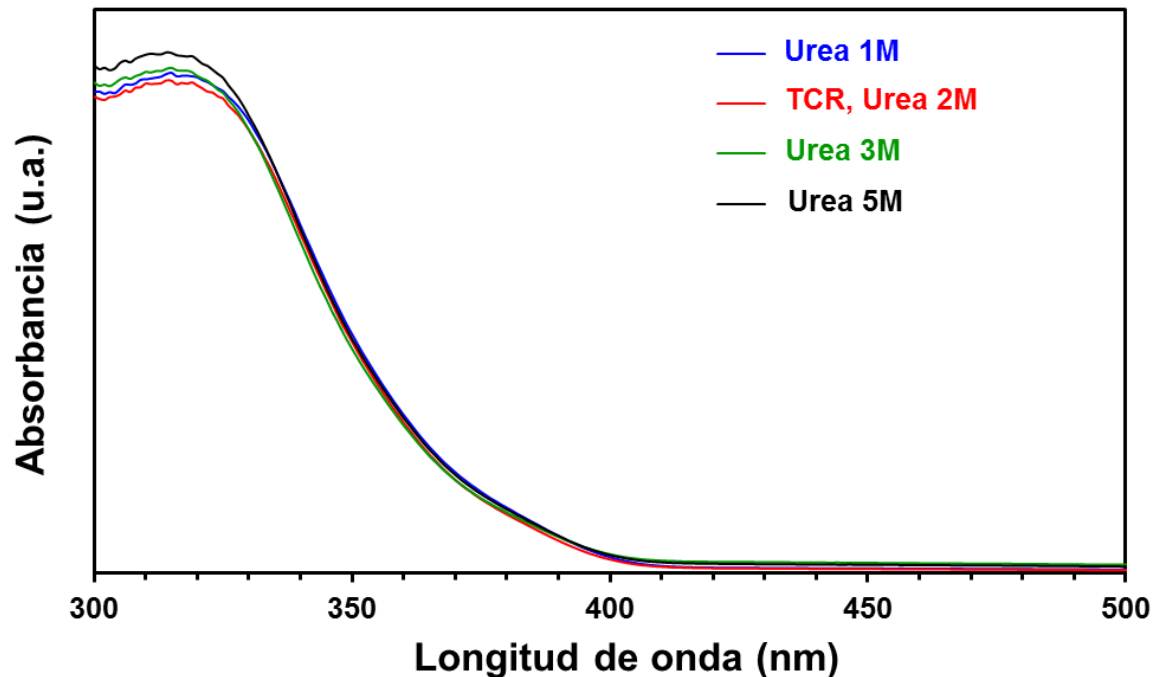


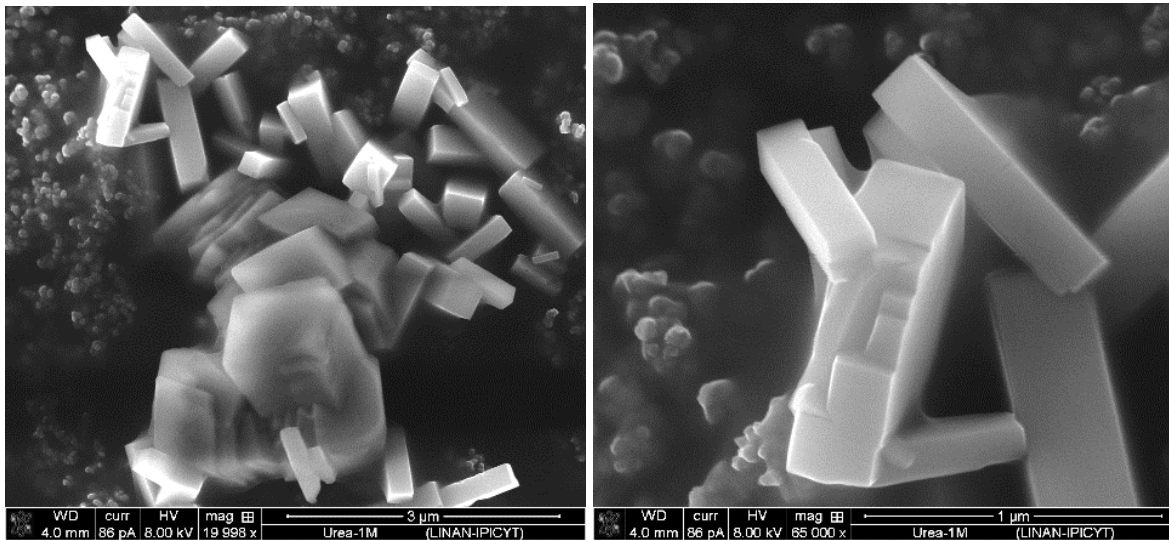
Figura 3.23 Patrones de DRX obtenidos para las muestras sintetizadas a diferentes concentraciones de urea.



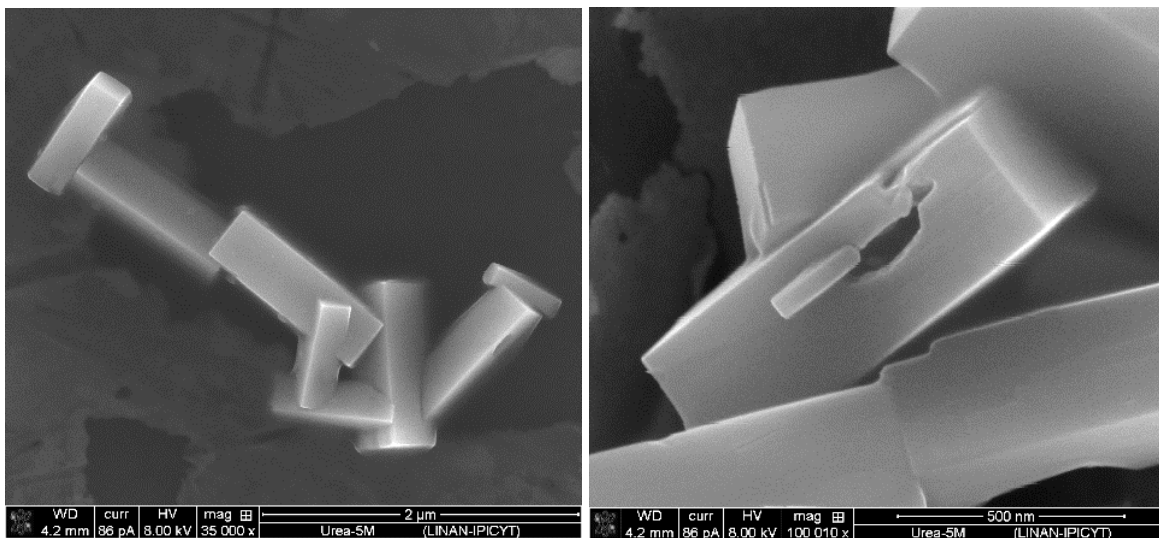
**Figura 3.24** Espectros UV-Vis de las muestras de  $\text{CaTiO}_3$  obtenidas a partir de diferentes concentraciones de urea. La concentración de 2M representa la concentración de referencia.

Por microscopía electrónica, se observó que la concentración de urea pudiera tener un efecto en la formación de prismas perfectos, puesto que en el caso de la muestra con urea 1M, se distinguieron partículas con formas irregulares, de acuerdo a las imágenes de SEM de las Figura 3.25, aunque también se formaron partículas prismáticas. Para la muestra con mayor concentración de urea (5M), la forma de los prismas obtenidos fue más homogénea (Figura 3.26), donde los límites de las caras expuestas se pueden identificar con bastante facilidad. Algunos defectos en forma de huecos se pudieron ver, como en la Figura 3.26b, sin embargo, este defecto se ha atribuido a la partícula rectangular de menor tamaño que se observa y que pareciera haberse formado por separado con respecto a la partícula rectangular más grande, de manera que la partícula pequeña salió de su posición original, dejando ese hueco en la partícula más grande.





**Figura 3.25** Imágenes de SEM de la muestra de CaTiO<sub>3</sub> sintetizada con urea 1M.



**Figura 3.26** Imágenes de SEM de la muestra de CaTiO<sub>3</sub> sintetizada con urea 5M.

En resumen, de acuerdo al estudio de la síntesis de prismas de CaTiO<sub>3</sub> ortorrómbico discutido hasta ahora, se puede argumentar que en el proceso hidrotérmico de un solo paso que se ha descrito en la parte experimental, la urea hace la función de un agente para controlar la morfología en la presencia de NaOH. Normalmente, en un ambiente alcalino, a partir de polvos de TiO<sub>2</sub> comercial se producen nanotubos o nanoalambres. [10-12] En este trabajo, con la adición de CaCl<sub>2</sub> y urea, se forman prismas de CaTiO<sub>3</sub>. En ambientes hidrotérmicos similares, hay pocos reportes previos sobre la síntesis de cubos. X. Yang y co., lograron cubos de perovskita a través de una ruta solvo-térmica, usando Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y n-butóxido de titanio en polietilenglicol (PEG). El proceso hidrotérmico se realizó por 15 hr a 180°C. Los microcristales obtenidos corresponden a cubos bien definidos con tamaños de

alrededor de 500 nm. En este caso, el PEG sirve como disolvente y como agente de control de forma. Si se añade agua al PEG, se forman barras prismáticas rectangulares de  $\text{CaTiO}_3$ . Del mismo modo, con nuestra investigación, la urea impulsa la formación de prismas de alrededor de 225 x 715 nm. Y.-J. Huang y co. Reportaron el crecimiento de prismas rectangulares de  $\text{CaTiO}_3$  con un método químico acuoso. Ésta síntesis utiliza soluciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  y Tetraisopropóxido de Titanio calentados a  $120^\circ\text{C}$  por 48 h. Para concentraciones de  $\text{NaOH}$  entre 0.05 y 0.25 M, no se obtuvieron morfologías especiales. Para concentraciones de  $\text{NaOH}$  por debajo de 0.05 M, se obtuvieron dendritas de  $\text{CaTiO}_3$ , mientras que por encima de 0.25M, se formaron prismas rectangulares de  $\text{CaTiO}_3$ . Asimismo, W. Dong y co. Reportaron resultados similares utilizando una ruta hidrotérmica durante 36 h a  $160^\circ\text{C}$ . Los reactivos para formar micro-prismas rectangulares de  $\text{CaTiO}_3$  fueron una solución de  $\text{NaOH}$  12M, n-butóxido de titanio y  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en una mezcla de agua con etanol.

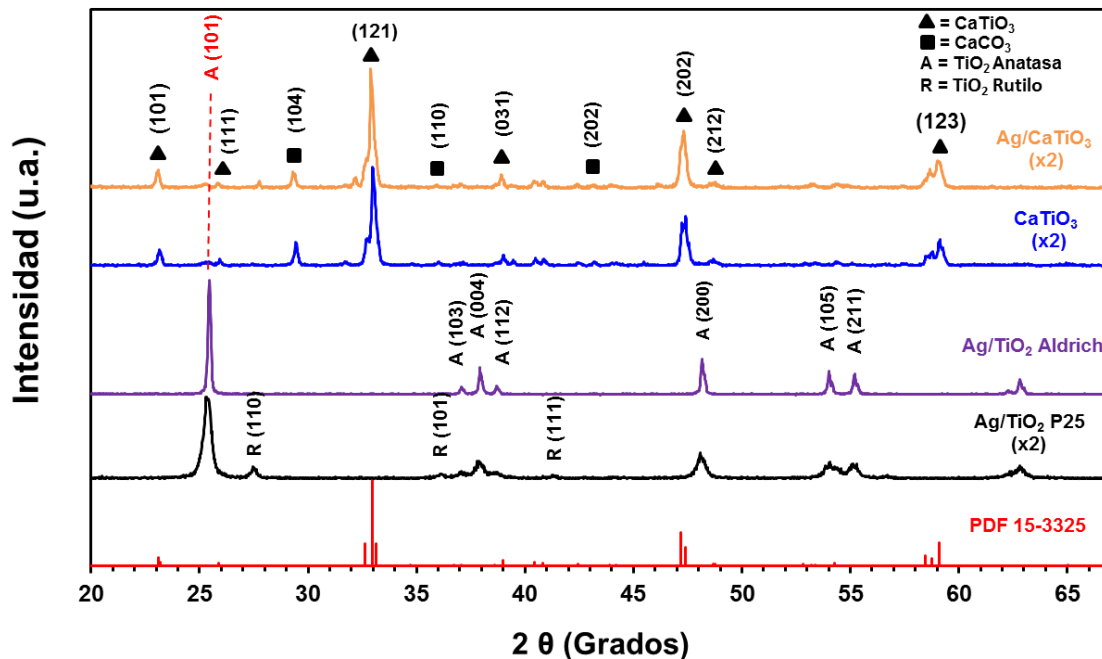
De acuerdo al estudio de la síntesis de primas de  $\text{CaTiO}_3$  ortorrómbico discutido hasta ahora, el proceso supuesto a través del cual crecen los prismas de  $\text{CaTiO}_3$  es: el  $\text{NaOH}$  disuelve el  $\text{TiO}_2$ , luego ocurre la reprecipitación del titanato donde los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  reaccionan en presencia de la base para precipitar el  $\text{Ti}^{4+}$  en una estructura por capas. El cambio en el valor de pH debido a la descomposición de la urea tendría como resultado también la condensación de capa intermedia y el entrecruzamiento entre hidróxidos de capas adyacentes. El agotamiento de las especies en capas tiene una auto-organización de capas adyacentes que forma una orientación cristalográfica común, formando los prismas rectangulares facetados.

Este tipo de síntesis práctica para la formación de prismas de  $\text{CaTiO}_3$  con estructura ortorrómbica no ha sido lograda previamente, usando urea como agente de control de forma, de manera que esta síntesis tiene grandes ventajas, entre las que destacan el proceso rápido que se utiliza, además de ser un proceso directo mediante el cual se obtienen prismas de  $\text{CaTiO}_3$  utilizando  $\text{TiO}_2$  comercial, lo que hace que sea un método potencialmente fácil para superar los problemas en el estudio de estructuras del tipo perovskita, limitado principalmente por la falta un método exitoso y rápido para obtener  $\text{CaTiO}_3$ .

### 3.3 Caracterización de muestras con 1% de plata por FD

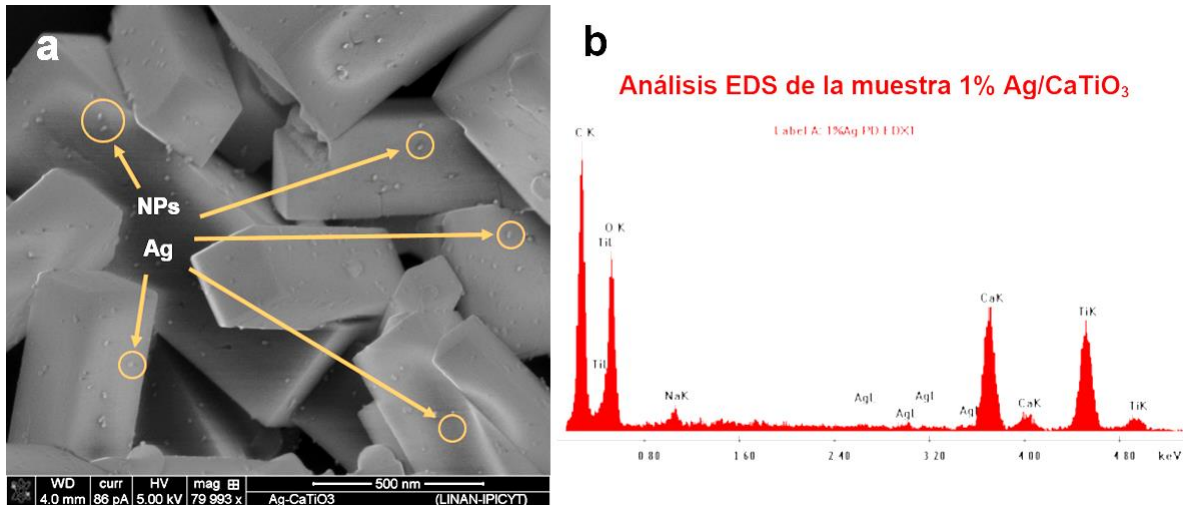
En la Figura 3.27 se presentan los difractogramas de las muestras con nanopartículas de plata a través del método de fotodeposición (FD). Para evaluar el efecto de las NPs de plata en el titanato de calcio, se presenta también en la misma figura el patrón de difracción de la muestra pura de  $\text{CaTiO}_3$ . Se puede observar que los picos de difracción de ambas muestras a base de  $\text{CaTiO}_3$  se pueden empatar con los picos de la estructura ortorrómbica de dicho titanato (PDF No. 15-3325),

como también se observó en la Figura 3.1. La adición de plata en la muestra, anticipadamente, no debería representar cambio estructural alguno dado que el método de fotodeposición conlleva únicamente la adición del metal sobre las superficies del soporte, en este caso, del  $\text{CaTiO}_3$ , sin modificar la estructura cristalina del mismo. Esto mismo ocurre para el caso de las muestras  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  P25 y  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  Aldrich, pues los difractogramas de estas muestras presentan los picos de difracción de las fases anatasa y rutilo para el caso del  $\text{TiO}_2$  P25, y únicamente los picos de la fase anatasa para la muestra a base de  $\text{TiO}_2$  Aldrich.



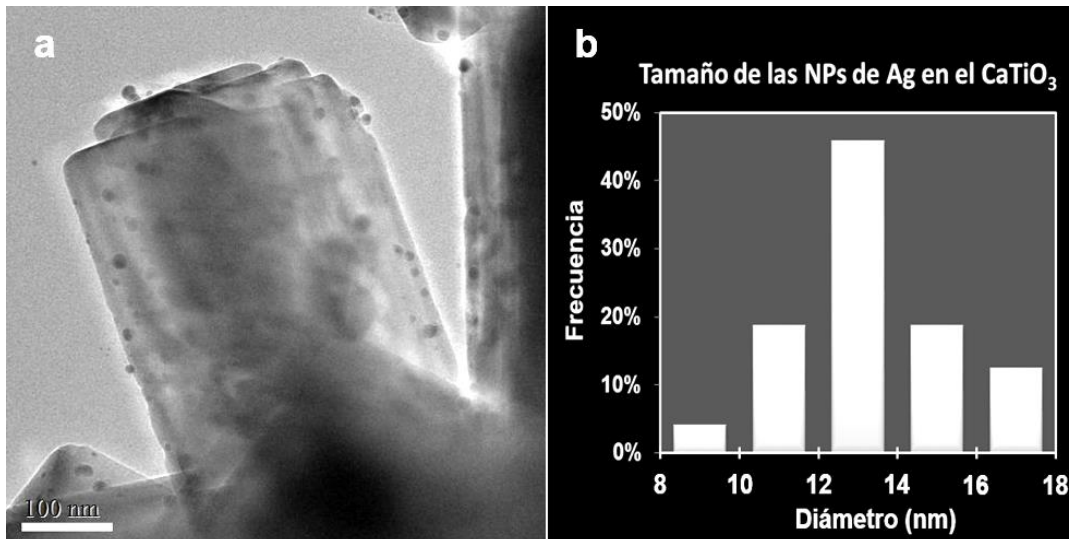
**Figura 3.27.** Difractogramas de las muestras  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ag}/\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  P25 y  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  Aldrich. Se muestra también los picos teóricos del archivo PDF No. 15-3325.

Las imagen de FESEM de la muestra 1%  $\text{Ag}/\text{CaTiO}_3$  se muestran en la Figura 3.28-a, donde se pueden apreciar principalmente dos cosas, por un lado, la morfología en forma de prismas rectangulares del  $\text{CaTiO}_3$  se conserva después del proceso de fotodeposición, por otro lado, se aprecia una dispersión de las nanopartículas de plata sobre la superficie de los prismas de  $\text{CaTiO}_3$ , pudiendo observar partículas del metal sobre todas las caras expuestas de los prismas. En la Figura 3.28-b se presenta el análisis EDS de la misma muestra, en donde se observan los picos correspondientes a la presencia de titanio, calcio, oxígeno y plata, además de un pico que coincide con la presencia sodio, la cual se ha atribuido a una pequeña impureza probablemente derivada del proceso de síntesis por el MHAM de los prismas rectangulares de  $\text{CaTiO}_3$ , en la cual se utilizó  $\text{NaOH}$ .



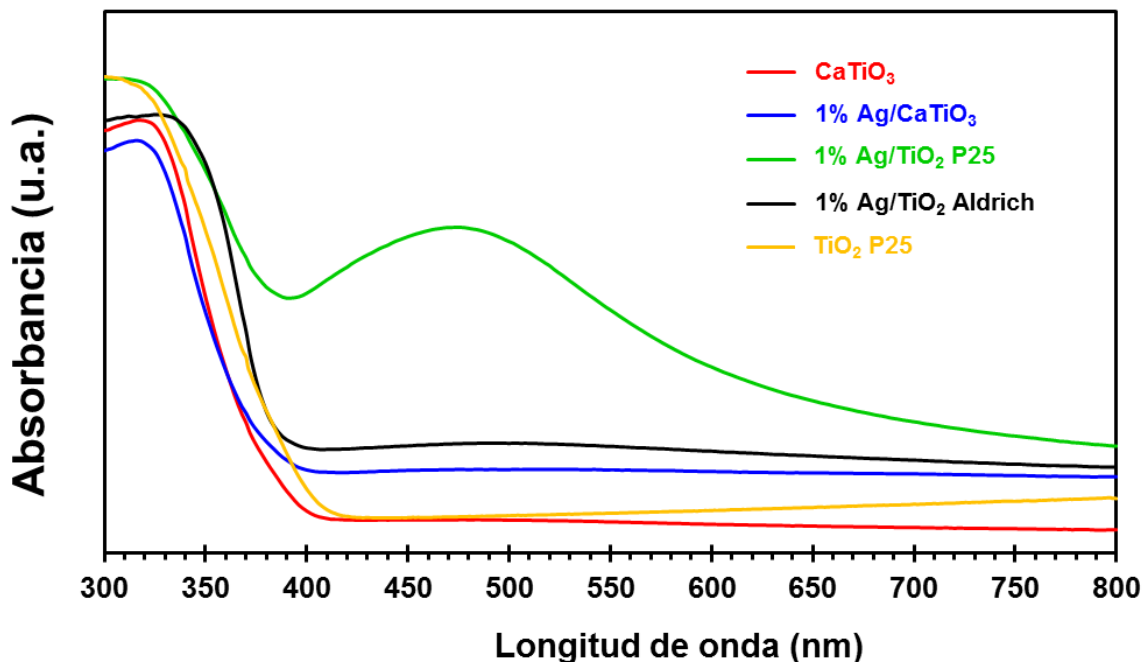
**Figura 3.28 a)** Imagen FESEM y **b)** análisis EDS de la muestra de CTR con nanopartículas de plata depositadas (1wt%) en la superficie.

En la imagen de TEM de la Figura 3.29-a, se puede observar que las nanopartículas de plata se depositaron sobre todas las caras de los prismas rectangulares, además, los prismas rectangulares parecen tener un acomodo laminar, como se puede observar en los bordes de la partícula de la misma figura. En la Figura 3.29b, se muestra el histograma de tamaño de las nanopartículas de plata, obtenido a partir de la medición del diámetro de 100 nanopartículas empleando imágenes de TEM. El histograma muestra que las nanopartículas de Ag presentan principalmente un diámetro entre 12 y 14 nanómetros.



**Figura 3.29 a)** Imagen TEM que muestran la deposición de las NPs de Ag sobre las caras de los prismas rectangulares. **b)** Histograma de tamaño de las NPs de plata sobre la superficie del CaTiO<sub>3</sub>. La medición de dimensiones se realizó en 100 partículas de plata empleando imágenes de TEM.

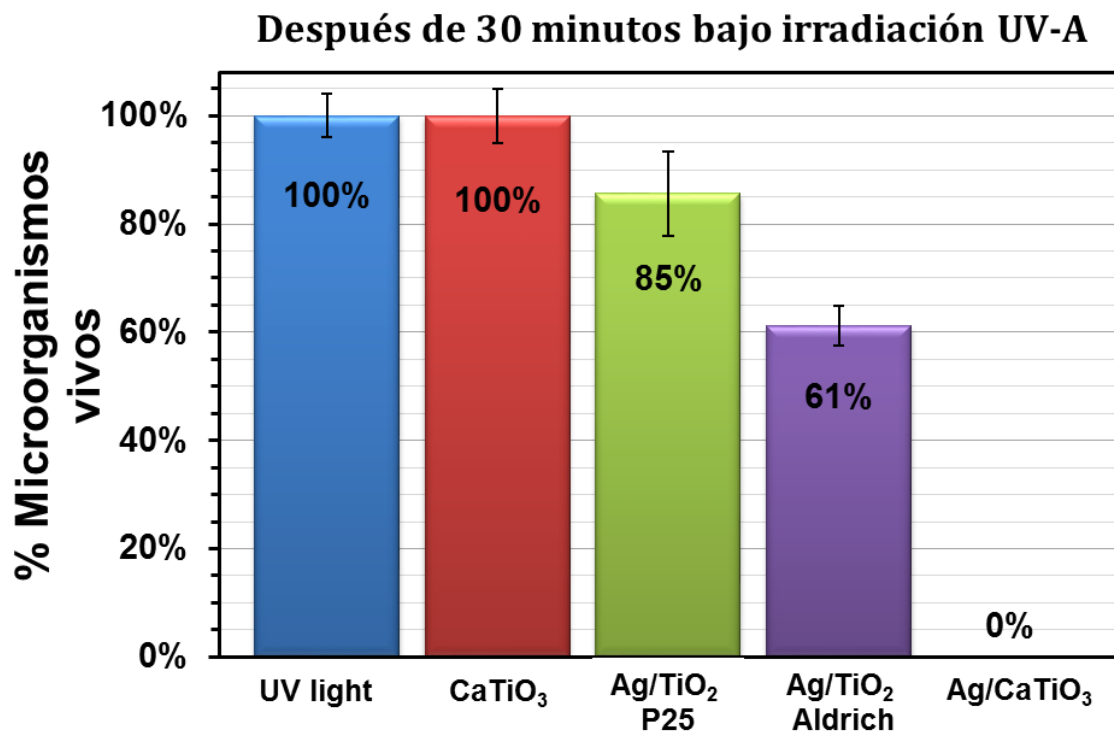
En la Figura 3.30 se presenta la gráfica con los espectros Uv-Vis de las muestras  $\text{CaTiO}_3$  puro y las muestras con 1% de plata adicionada sobre  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  P25 y  $\text{TiO}_2$  Aldrich. Estos espectros muestran una diferencia en el valor de la banda de energía prohibida o band gap de las muestras basadas en  $\text{CaTiO}_3$  con respecto a las muestras basadas en  $\text{TiO}_2$ , sin embargo, la muestra  $\text{Ag}/\text{CaTiO}_3$  no presentó una diferencia de  $E_g$  apreciable con respecto a la muestra  $\text{CaTiO}_3$ , lo cual era esperado ya que la plata se presenta mayormente como nanopartículas distribuidas sobre la superficie de los prismas de  $\text{CaTiO}_3$ . En el espectro de la muestra  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  P25, se alcanza a apreciar una banda de absorción atribuible a la resonancia de plasmones superficiales originada por la presencia de plata en partículas de mayor tamaño que en los otros casos. La deposición de nanopartículas de  $\text{Ag}^0$  en la superficie del  $\text{CaTiO}_3$  traería como principal beneficio la función de las NPs de plata como trampas de electrones, de manera que en principio se logra la reducción o el retardo de la recombinación de los pares electrón-hueco. Aún más, las propiedades antimicrobiales de la plata pueden incrementar las propiedades biocidas de los materiales semiconductores, de manera que las NPs de este metal funcionan directamente como sitios donde se inhibe el crecimiento de algas unicelulares. [9]



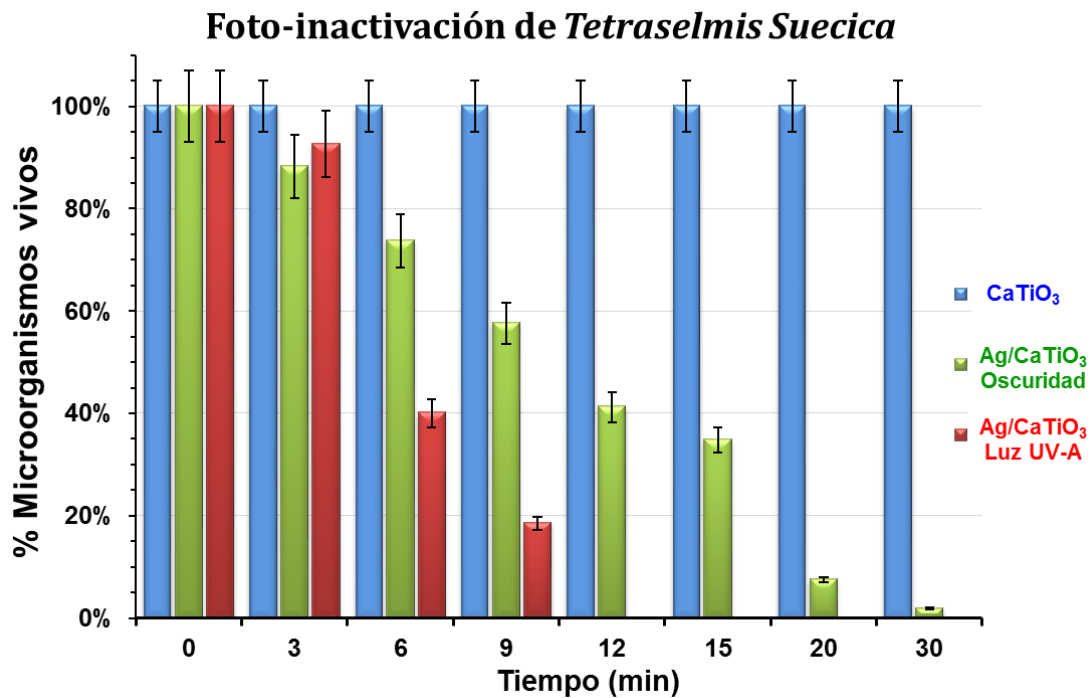
**Figura 3.30** Espectros UV-Vis de las muestras  $\text{CaTiO}_3$  puro y las muestras con 1% de plata adicionada sobre  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  P25 y  $\text{TiO}_2$  Aldrich.

### 3.4 Foto-inactivación de marea verde

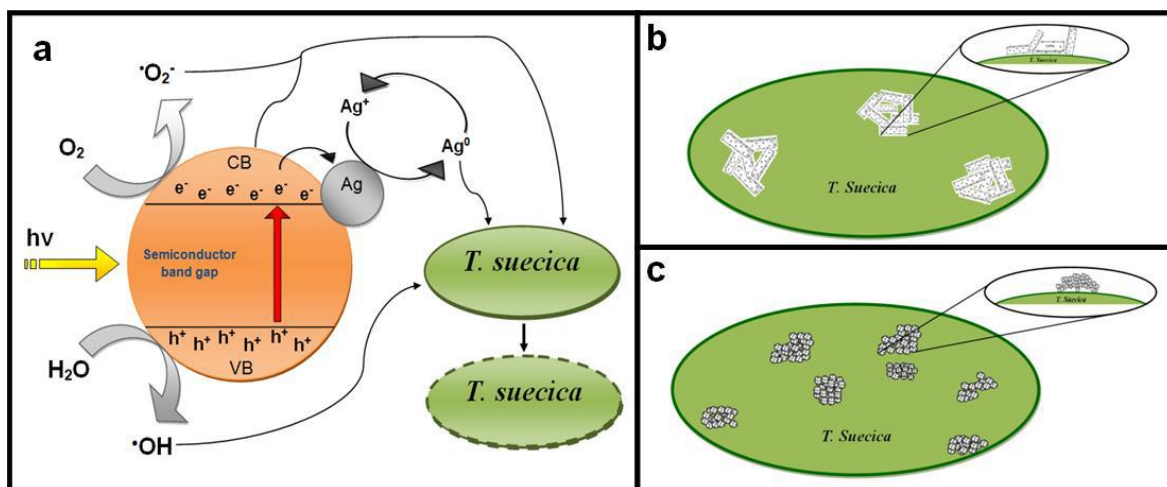
Los resultados obtenidos en la inactivación de marea verde se muestran en la Figura 3.31. Estos resultados corresponden a la inactivación de marea verde lograda después de 30 minutos de irradiación UV empleando diferentes materiales, resaltando el hecho de que únicamente la muestra  $\text{Ag}/\text{CaTiO}_3$  logra la completa inactivación de los microorganismos. Como pudiera pensarse, la sola presencia de plata podría conducir a la inactivación de los microorganismos debido a las propiedades biocidas que presenta este metal, por esta razón, se realizó una prueba de inactivación de marea verde, utilizando la muestra  $\text{Ag}/\text{CaTiO}_3$ , pero en oscuridad. Las gráficas de inactivación de *T. suecica*, en función del tiempo, se muestran en la Figura 3.32. Esta gráfica revela que después de 30 minutos de experimentación, aun se pudo observar un porcentaje pequeño de microorganismos vivos ( $\approx 2\%$ ) en el experimento realizado con  $\text{Ag}/\text{CaTiO}_3$  en oscuridad, además, la gráfica revela que con la muestra  $\text{Ag}/\text{CaTiO}_3$ , se logra la completa inactivación de los microorganismos en tan solo 12 minutos, un tiempo menor a los alcanzados en trabajos reportados previamente. [9,10] Estos resultados indican que la inactivación de marea verde con la muestra  $\text{Ag}/\text{CaTiO}_3$  se debe a un proceso sinérgico del semiconductor excitado por acción de una radiación incidente. La Figura 3.33 corresponde a un posible mecanismo mediante el cual se desarrolla la inactivación de marea verde, además los esquemas de las Figuras 3.33b y 3.33c muestran una ilustración del contacto superficial que ocurre entre los microorganismos de *T. suecica*, con los prismas de  $\text{Ag}/\text{CaTiO}_3$ , y las partículas de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ , que representa una posible causa del por qué se logra una mayor inactivación con la muestra de  $\text{CaTiO}_3$ .



**Figura 3.31** Porcentaje de microorganismos vivos de *Tetraselmis suecica* después de 30 minutos de prueba, bajo irradiación de luz UV-A, para diferentes materiales, y únicamente bajo el efecto de la luz.



**Figura 3.32** Porcentaje de microorganismos vivos de *Tetraselmis suecica* en función del tiempo de irradiación.



**Figura 3.33 a)** Representación esquemática del posible mecanismo de inactivación de *T. suecica*, **b,c)** esquemas ilustrativos que muestran el contacto superficial de los microorganismos de *T. suecica* con los cuboides de  $Ag/CaTiO_3$  y las partículas de  $Ag/TiO_2$ , respectivamente.



## Referencias

1. S. Sasaki, C. T. Prewitt, J. D. Bass and W. A. Schulze. **“Orthorhombic perovskite  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CdTiO}_3$ : Structure and space group”**, Acta Cryst., **43**, 1668-1674 (1987).
2. M. Mohamed, S. Yusup and S. Maitra. **“Decomposition study of calcium carbonate in cockle shell”**, J. Eng. Sci. Technol., **7**, 1-10 (2012).
3. K. Nagaveni, M. S. Hegde, N. Ravishankar, G. N. Subbanna and Giridhar Madras. **“Synthesis and structure of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  with lower band gap showing high photocatalytic activity”**, Langmuir, **20**, 2900-2907 (2004).
4. H. Mizoguchi, K. Ueda, M. Orita, S.C. Moon, K. Kajihara, M. Hirano and H. Hosono. **“Decomposition of water by a  $\text{CaTiO}_3$  photocatalyst under UV light irradiation”**, Mat. Res. Bull., **37**, 2401-2406 (2002).
5. L. S. Cavalcante, V. S. Marques, J. C. Sczancoski, M. T. Escote, M. R. Joya, J. A. Varela, M. R. M. C. Santos, P. S. Pizani and E. Longo. **“Synthesis, structural refinement and optical behavior of  $\text{CaTiO}_3$  powders: A comparative study of processing in different furnaces”**, Chem. Eng. J., **143**, 299-307 (2008).
6. X. Yang, I. D. Williams, J. Chien, J. Wing, H. Xu, H. Konishi, Y. Pan, C. Liang and M. Wu. **“Perovskite hollow cubes: morphological control, three-dimensional twinning and intensely enhanced photoluminescence”**, J. Mater. Chem., **18**, 3543-3546 (2008).
7. J. Yang, B. Geng, Y. Ye and X. Yu. **“Stick-like titania precursor route to  $\text{MTiO}_3$  ( $M = \text{Sr, Ba, and Ca}$ ) polyhedral”**, CrystEngComm, **14**, 2959-2965 (2012).
8. W. Dong, B. Li, Y. Li, X. Wang, L. An, C. Li, B. Chen, G. Wang and Z. Shi. **“General approach to well-defined perovskite  $\text{MTiO}_3$  ( $M = \text{Ba, Sr, Ca, and Mg}$ ) nanostructures”**, J. Phys. Chem. C, **115**, 3918-3925 (2011).
9. V. Rodriguez-Gonzalez, S. Obregón-Alfaro, L. M. Torres-Martínez, S. H. Cho and S. W. Lee. **“Silver- $\text{TiO}_2$  nanocomposites: Synthesis and harmful algae bloom UV-photoelimination”**, Appl. Catal. B., **98**, 229-234 (2010).
10. L. M. Torres-Martínez, I. Juárez-Ramírez, J. S. Ramos-Garza, F. Vázquez-Acosta and S. W. Lee. **“Sol-gel preparation of  $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$  and its photocatalytic behavior for organic compounds degradation”**, Mater. Sci. Forum, **658**, 491-494 (2010).

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

#### 4.1 Conclusiones

En este trabajo se describe un método hidrotérmico asistido por microondas (MHAM), que se presenta como un proceso rápido para sintetizar titanato de calcio  $\text{CaTiO}_3$  con estructura ortorrómbica de alta cristalinidad, compuesto por partículas con forma de prismas rectangulares, a partir de  $\text{TiO}_2$  P25 y  $\text{CaCl}_2$ . Este método posee ventajas con respecto a otros reportados en la literatura, entre las que se pueden mencionar

- Tiempo de reacción considerablemente menor, puesto que el  $\text{CaTiO}_3$  se obtiene en 4 horas con alta cristalinidad de la estructura ortorrómbica y partículas con morfología de prismas rectangulares. Más aún, es posible apreciar la estructura cristalina y la morfología de partícula desde un tiempo de reacción de 15 minutos, mientras que en la literatura se han reportado síntesis desde 12, hasta incluso 72 horas.
- Uso de reactivos y precursores de bajo costo. En el MHAM descrito, se ha empleado  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CaCl}_2$  como precursores de titanio y calcio, respectivamente, los cuales son menos costosos con respecto a precursores empleados en otras síntesis, como algunos alcóxidos de titanio (isopropóxido o butóxido), y para el calcio, nitrato o hidróxido.
- Obtención de material cristalino en un solo paso. Diversas síntesis de  $\text{CaTiO}_3$  reportadas, requieren de un proceso de tratamiento térmico a altas temperaturas para lograr obtener un material con alta cristalinidad.

Los resultados obtenidos a partir de la variación de parámetros de síntesis, suponen que la obtención de  $\text{CaTiO}_3$  con estructura ortorrómbica se debe a una transformación estructural, atribuida a la inclusión de iones  $\text{Ca}^{2+}$  en los sitios intersticiales de las estructuras tetragonales de las fases anatasa y rutilo del precursor  $\text{TiO}_2$  P25, para de esta forma generar la estructura tipo perovkista, mientras que el crecimiento de las partículas en forma de prismas rectangulares se ve favorecido por el efecto de la radiación por microondas, que aumentan la velocidad de *colisión efectiva* entre los cristales, produciendo un *acoplamiento orientado* de los mismos que a gran escala producen los prismas rectangulares observados.

El uso de bases, principalmente  $\text{NaOH}$ , resulta indispensable para la obtención de partículas con morfología de prismas rectangulares. Por su parte, la inclusión de urea permite obtener partículas bien definidas y con menor cantidad de defectos superficiales.

Debido a la presencia de urea como reactante, se presenta un contenido de  $\text{CaCO}_3$  como impureza dentro del titanato de calcio, A pesar de ello, el sólido mostró actividad

fotocatalítica en la evaluación realizada con marea verde. Adicionalmente, en este trabajo se establece que mediante un proceso de tratamiento térmico a 850°C durante una hora, es posible eliminar el contenido de CaCO<sub>3</sub> sin alterar la estructura del CaTiO<sub>3</sub>.

Las evaluación fotocatalítica realizada con marea verde demuestran que el titanato de calcio CaTiO<sub>3</sub> posee una interesante ventaja en la inactivación de *T. suecica*, puesto que las partículas en forma de prismas rectangulares permite que se depositen nanopartículas metálicas sobre las caras expuestas superficiales, logrando una mayor área de contacto con las algas verdes, favoreciendo así la inactivación de los microorganismos.

## 4.2 Perspectivas

A raíz de los resultados obtenidos en la variación de parámetros de síntesis dentro del MHAM, se puede extender la investigación para fijar los valores que optimicen el proceso, buscando encontrar los menores valores de temperatura y tiempo que se pueden utilizar para obtener la misma estructura ortorrómbica y morfología de prismas rectangulares de CaTiO<sub>3</sub>, además de las concentraciones óptimas de NaOH y urea.

Dado que el MHAM se presenta un como proceso rápido, éste puede emplearse para sintetizar otros materiales con estructura tipo perovkista, y así superar los problemas en el estudio de este tipo de estructura, limitado principalmente por la falta un método exitoso y rápido.

La actividad del titanato de calcio puede continuar evaluándose mediante aplicaciones que involucren reacciones de reducción, como la producción de hidrógeno por *water splitting*, o la reducción de metales pesados u otros contaminantes. En la producción de hidrógeno, se ha reportado que sistemas del tipo Metal-CaTiO<sub>3</sub>, obtenidos por fotodeposición, presentan buenos resultados, mostrando una potencial área de oportunidad para emplear el CaTiO<sub>3</sub>.

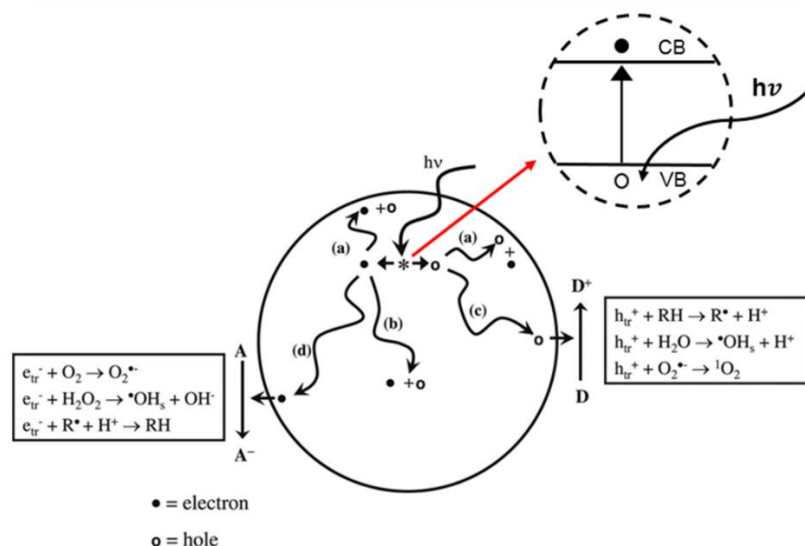
## ANEXO 1

### Degradación de índigo carmín (IC) por fotocátalisis heterogénea, empleando $\text{CaTiO}_3$

#### A1.1 Fotocatálisis heterogénea (FH)

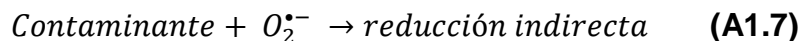
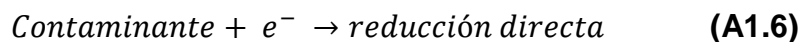
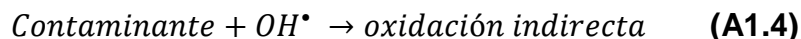
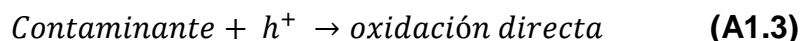
La Fotocatálisis Heterogénea (FH) es un método empleado principalmente para la degradación de contaminantes en agua, el cual consiste en la irradiación de fotones sobre un sistema conformado por dos fases distintas: un sólido semiconductor empleado como catalizador, y una fase líquida o gaseosa, que contiene el contaminante que se desea eliminar, de aquí el término “heterogénea”. De manera que, al hacer mención de la fotocátalisis heterogénea como un proceso para el tratamiento de aguas residuales, las fases presentes se limitan al catalizador sólido, y al agua contaminada como fase líquida.

El proceso fotocatalítico se puede apreciar en el esquema de la Figura A1.1, y consiste en la absorción de fotones por parte del sólido semiconductor, de manera que cuando la energía de estos fotones es igual o mayor a la energía de banda prohibida del material, también conocida como band gap, se produce la excitación de electrones desde un estado basal en la banda de valencia, hacia estados electrónicos excitados de mayor energía dentro de la banda de conducción, generando la presencia de dos tipos de portadores de carga: huecos positivos en la banda de valencia, y electrones negativos libres en la banda de conducción. La formación de estos portadores de carga también se conoce como formación de pares electrón-hueco, puesto que por cada electrón promovido hacia la banda de conducción, se genera un hueco en la banda de valencia. Como cualquier otra especie reactiva, estos portadores de carga poseen un cierto tiempo de vida media, el cual se encuentra en el orden de nanosegundos, y después del mismo, los electrones tienden a regresar a su estado basal, en un proceso que conlleva la *recombinación* de cargas, de manera que se disminuye la cantidad de electrones y huecos presentes en las bandas de conducción y valencia, respectivamente.



**Figura A1.1** Esquema explicativo del proceso de fotocatalisis heterogenea. Esquema tomado y adaptado de Linsebigler y co.<sup>1</sup> y Fujishima y co.<sup>2</sup>

Los portadores de carga previamente descritos son responsables de que ocurran reacciones redox (reducci3n-oxidaci3n) en la interfase entre el catalizador s3lido y la fase l3quida. Tal como se muestra en las siguientes reacciones generales del proceso, la presencia de agua, junto con la generaci3n de huecos positivos, da lugar a la formaci3n de radicales OH, una especie reactiva con un alto potencial de oxidaci3n. As3i pues, la recombinaci3n de cargas descrita en el p3rrafo anterior afecta al proceso fotocatal3tico puesto que reduce la cantidad de electrones y huecos, lo cuales son indispensables para dar origen a las reacciones redox.



<sup>1</sup> A. L. Linsebigler, G. Lu and J. T. Yates, Jr. "Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  surfaces: principles, mechanisms, and selected results", Chem. Rev., 95, 735-758 (1995).

<sup>2</sup> A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk. "TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena", Surf. Sci. Rep. 63, 515-582 (2008).

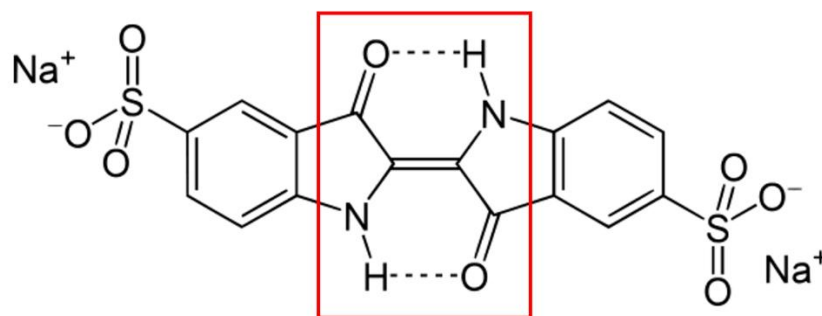
La sistema fotocatalítico ideal, y que todos los grupos de investigación relacionados con éste buscan lograr, es utilizar un fotocatalizador en el que se generen pares electrón–hueco al ser irradiado por la luz solar, de manera que al ser una fuente de energía natural y renovable, el costo de implementación se reduciría, aumentando así la posibilidad de emplear la FH como un proceso para el tratamiento de aguas residuales a gran escala.

De igual manera como ocurre en el proceso de wáter splitting, las propiedades superficiales de los fotocatalizadores tienen gran importancia en la fotocatalisis heterogénea, pues ambos procesos se derivan el mecanismo fotocatalítico descrito en la Figura A1.1 y como se describió anteriormente, es en la superficie del sólido donde se llevan a cabo las reacciones redox, tanto para la disociación del agua en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , como para la eliminación de contaminantes en agua.

### A1.2 Degradación de índigo carmín (IC)

A manera de aplicación alternativa del  $\text{CaTiO}_3$  sintetizado en el presente trabajo, también se realizó de la evaluación de su actividad fotocatalítica mediante la degradación del colorante índigo carmín (IC).

El IC es un colorante sintético de color azul empleado principalmente en la industria textil, y es uno de los más utilizados ya que representa el 3% de la producción mundial de colorantes. Se emplea también como indicador de pH, siendo azul a un pH de 11.4, virando a color amarillo a los 13.0. Un esquema ilustrativo de la molécula de este colorante se muestra en la Figura A1.2, donde se señala también el grupo cromóforo que consiste en un doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  sustituido por dos grupos donantes  $\text{NH}$  y dos grupos aceptores  $\text{CO}$ .



**Figura A1.2** Estructura química del índigo carmín. En el recuadro rojo se señala el grupo cromóforo de la molécula.

Se empleó el colorante Índigo Carmín (IC) como contaminante modelo para evaluar las propiedades fotocatalíticas del titanato de calcio  $\text{CaTiO}_3$ , obtenido por el MHAM, aplicando los principios de la fotocatalisis heterogénea, teniendo presente dos fases: la fase líquida que corresponde a la solución de IC, y la fase sólida que corresponde al sólido semiconductor o *fotocatalizador* suspendido en la fase acuosa, además de utilizar una fuente de luz UV, con longitud de onda de emisión en el rango UV-A. Dicha fuente de luz consistió en una lámpara tipo Pen Ray® de la marca UVP, como las que se muestran en la Figura 2.1. La longitud de onda de emisión de la lámpara fue de 365 nm, con una intensidad de  $1213 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ .



**Figura A1.3** Imagen de lámparas tipo Pen Ray® de la marca UVP.

Previo a realizar los experimentos de fotocatalisis heterogénea, se preparó la solución del colorante IC, con una concentración de 30 ppm, diluyendo con agua destilada hasta la marca correspondiente de un matraz aforado de 1 L de capacidad.

Las reacciones de degradación del IC se realizaron en un reactor de vidrio tipo batch, situado sobre una parrilla de agitación, en donde se colocaron 200 mL de una solución de IC con una concentración inicial de 30 ppm. Por la parte de arriba se introdujo una lámpara UV, tipo Pen Ray® de la marca UVP, similar a las que se muestran en la Figura A1.3. La longitud de onda de emisión de la lámpara fue de 365 nm, con una intensidad de  $1213 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ . Para evitar que la lámpara tuviera contacto con la solución líquida, se colocó dentro de un tubo de cuarzo, para que de esta manera se pudiera sumergir dentro de la disolución líquida de colorante.

Una vez colocada la solución de IC en el reactor, se le adicionó la muestra CTR, en una relación 1:1 de mg de catalizador por mL de solución, manteniendo una agitación constante de aproximadamente 250 rpm y adicionando también un flujo de aire a razón de 30 mL/min, usando una manguera de plástico de 1 cm de diámetro, la cual también se introdujo en el reactor por la parte de arriba. El sistema se mantuvo en estas condiciones durante 30 minutos, para permitir el equilibrio de las moléculas del colorante sobre la superficie de las partículas del fotocatalizador. Una vez transcurridos estos 30 minutos, se encendió la lámpara sumergida para

que la solución junto con el fotocatalizador fueran irradiados con luz UV. Todo el sistema de evaluación fotocatalítica se colocó dentro de una caja negra para evitar el efecto de las distintas radiaciones del lugar, pues como se sabe, el fenómeno estudiado (fotocatálisis heterogénea), es sensible a la luz.



**Figura A1.4** Reactor de vidrio con inmersión de lámpara Pen Ray®, colocado sobre una parrilla con agitación magnética dentro de una caja de madera. Este sistema se empleó en las pruebas de fotocatalisis heterogénea.

A partir del encendido de la lámpara UV, se tomaron alícuotas de 2 mL cada cierto intervalo de tiempo, durante 2 horas, empleando para ello una jeringa de 10 mL en cuya punta se colocó un filtro de nylon de 17 mm de diámetro, con un tamaño de poro de  $0.45 \mu\text{m}$ . (Figura A1.5). El uso de los filtros fue requerido para eliminar cualquier tipo de partícula sólida dentro de las alícuotas, puesto que estas fueron analizadas por medio de espectroscopia UV-Vis de líquidos, usando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR marca Agilent Technologies, modelo Cary 5000. La degradación del colorante empleado se analizó a través de la disminución de intensidad del pico de absorción máxima, correspondiente al grupo cromóforo del colorante, situándose en aproximadamente 610 nm para el índigo carmín.



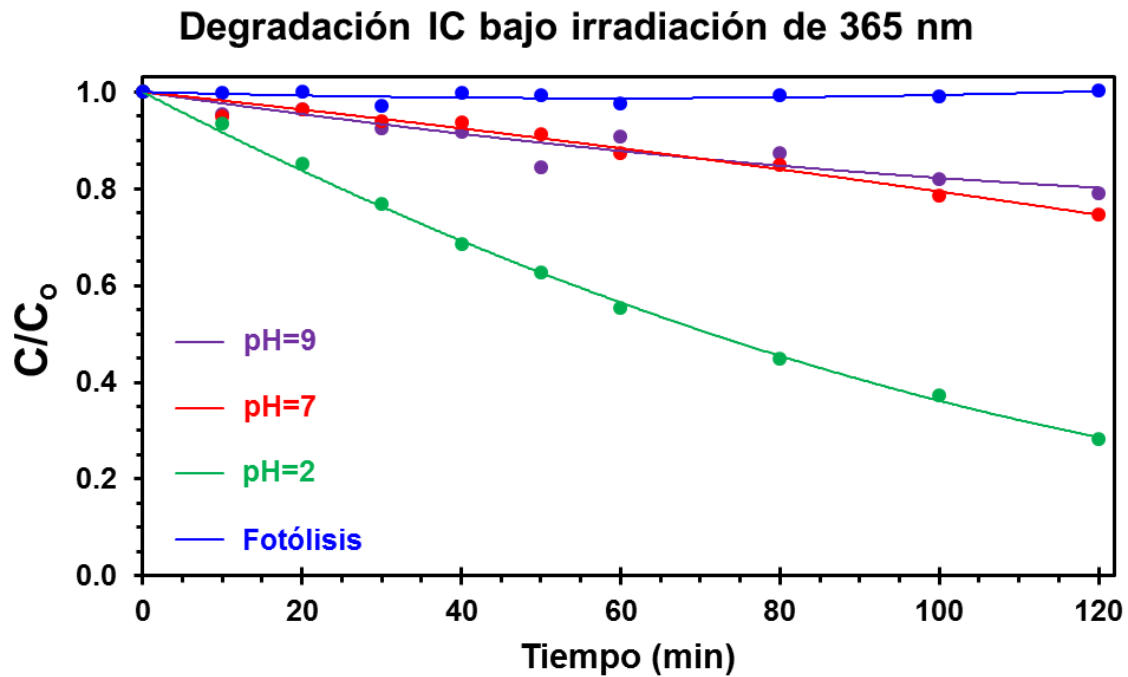


**Figura A1.5** Jeringa adaptada con un filtro de nylon de diámetro de poro de  $0.45 \mu\text{m}$ . Este sistema se empleó para obtener alícuotas en las reacciones de degradación de índigo carmín.

Para optimizar la actividad fotocatalítica de la muestra CTR en la degradación de IC, se modificó el pH de la solución hacia un valor ácido de 2, usando ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) diluido en agua, y hacia un valor de pH igual a 9, empleando hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) diluido.

### **A1.3 Resultados de la evaluación fotocatalítica del $\text{CaTiO}_3$ en la degradación de IC**

Las gráficas de degradación de IC, empleando la muestra de TCR con diferentes valores de pH de la solución, se presentan en la Figura A1.6. El valor de pH se ajustó utilizando ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y  $\text{NaOH}$ , sin embargo, la muestra a  $\text{pH}=7$ , representa las condiciones normales de degradación, esto es, sin utilizar alguna sustancia para regular el pH. La gráfica demuestra que la muestra de TCR presenta una baja actividad fotocatalítica, pero a pesar de ello aumenta la degradación de colorante con respecto al proceso de fotólisis. La actividad fotocatalítica de la muestra se incrementa notablemente conforme se aumenta la acidez de la solución. De los resultados de la cinética de la reacción de degradación se estimó el tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) del colorante, encontrado que a un  $\text{pH}=7$  el  $t_{1/2}$  fue de 578 min, y para el  $\text{pH}=2$ , este valor fue de 44 min. Esta diferencia de actividad a diferentes pH se debe a la formación de especies superficiales a causa de la adición de ácido sulfúrico o hidróxido de sodio, lo que modifica la interacción electrostática entre las moléculas de colorante y la superficie del sólido..



**Figura A1.6** Curvas de degradación de IC empleando TCR a diferentes valores de pH, ajustado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NaOH}$ .

## ANEXO 2

## Artículos publicados

- A2.1** L. M. Lozano-Sánchez, Soo-Wohn Lee, Tohoru Sekino and V. Rodríguez-González. **Practical microwave-induced hydrothermal synthesis of rectangular prism-like CaTiO<sub>3</sub>**. *Cryst. Eng. Comm.* **15**, 2359-2362 (2013)

CrystEngComm

RSC Publishing

COMMUNICATION

[View Article Online](#)  
[View Journal](#) | [View Issue](#)**Practical microwave-induced hydrothermal synthesis of rectangular prism-like CaTiO<sub>3</sub>†**Cite this: *CrystEngComm*, 2013, 15, 2359Received 4th September 2012,  
Accepted 17th January 2013

DOI: 10.1039/c3ce27040h

[www.rsc.org/crystengcomm](http://www.rsc.org/crystengcomm)L. M. Lozano-Sánchez,<sup>a</sup> Soo-Wohn Lee,<sup>b</sup> Tohoru Sekino<sup>c</sup> and V. Rodríguez-González<sup>\*a</sup>

The crystalline phase transition from tetragonal TiO<sub>2</sub> anatase and rutile structures to an orthorhombic unit cell of CaTiO<sub>3</sub> was achieved using a microwave-assisted hydrothermal process. FESEM and HRTEM Images show a well faceted CaTiO<sub>3</sub> rectangular-prism morphology. The use of a urea solution during the hydrothermal process allows the direct transformation of TiO<sub>2</sub> to perovskite-like with exposed (111) and (202) facets.

Several methods to synthesize CaTiO<sub>3</sub> with the perovskite structure, which consists of corner sharing TiO<sub>6</sub> octahedra and Ca atoms in the corner of the unit cell, have been reported in the literature.<sup>7-14</sup> However, such synthetic processes, in general, require long reaction times, as well as some extreme conditions, besides employing high-cost chemical precursors. Patil *et al.*<sup>9</sup> reported the synthesis of CaTiO<sub>3</sub> employing a microwave heating technique, although this required temperatures of 500 °C and 700

- A2.1** L. M. Lozano-Sánchez, Soo-Wohn Lee and V. Rodríguez-González. **Green tide deactivation with layered-structure cuboids of Ag/CaTiO<sub>3</sub> under UV light**. *J. Haz. Mat.* Acceptado en Agosto de 2013.

- A2.3** V. Rodríguez-González, S. Obregón-Alfaro, L.M. Lozano-Sánchez, Soo-Wohn Lee. **Rapid microwave-assisted synthesis of one-dimensional silver–H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanotubes.** J. Mol. Catal. A, **353–354**, 163-170 (2012)

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 353–354 (2012) 163–170



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/molcata](http://www.elsevier.com/locate/molcata)



## Rapid microwave-assisted synthesis of one-dimensional silver–H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanotubes

V. Rodríguez-González<sup>a,\*</sup>, S. Obregón-Alfaro<sup>b</sup>, L.M. Lozano-Sánchez<sup>a</sup>, Soo-Wohn Lee<sup>c</sup>

<sup>a</sup> IPICYT, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, División de Materiales Avanzados, Camino a la Presa San José 2055 Col. Lomas 4a, sección C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P., Mexico

<sup>b</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Universidad de Sevilla- CSIC, C/Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, Spain

<sup>c</sup> Global Research Laboratory, Sun Moon University, Galsan-Ri, Tangjung-Myon, Asan Chungnam 336-708, South Korea

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 September 2011

Received in revised form

14 November 2011

Accepted 15 November 2011

Available online 23 November 2011

#### Keywords:

Nanocrystalline silver–TiO<sub>2</sub>

Microwave-assisted synthesis

Photocatalytic activity

H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanotubes

TiO<sub>2</sub> nanoribbons

### ABSTRACT

The formation of silver hydrogen trititanate nanotubes, based on the controllable microwave-assisted hydrothermal nanocrystalline TiO<sub>2</sub> transition, was investigated by means of XRD, UV–vis–DRS, Raman, FESEM and HRTEM. The results show that the rapid formation of H-trititanate nanotubes is achieved by self-assembly of silver nanoparticles in which the lamellar intermediates react with NaOH in hydrothermal conditions. The presence of Ag<sup>+</sup> nanoparticles in the precursor promotes rapid and more complete formation of layered H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanotubes. After reacting for 4 h without subsequent thermal treatment, the inner diameters of the cylinder-like nanotubes are in the range of 3.6–4.0 nm, while their outer diameters are in the range of 7.6–8 nm. In addition, some straight nanotubes form bundles which are hundreds of nanometers in length. As-synthesized ultrathin nanotubes and crystalline precursors were evaluated by methyl orange dye (MOD) UV photo-oxidation. The complete degradation of MOD is achieved after 3.5 h of UV irradiation in the presence of silver–TiO<sub>2</sub> nanocomposites, resulting in 50% of dye mineralization.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## ANEXO 3

## Participación en congresos

- ▶ L.M. Lozano-Sánchez, V. Rodríguez-González, Soo-Wohn Lee. "**Study of the effect of two chemical solutions in the synthesis of perovskite CaTiO<sub>3</sub> nanorods**". *9th international topical meeting on nanostructured materials and nanotechnology, and 6th annual meeting of DINANO-SMF. San Luis Potosi, May 2012. Poster.*
  
- ▶ L. M. Lozano-Sánchez, A. J. García Pérez and V. Rodríguez-González. "**Synthesis, characterization and antimicrobial activity of hexagonal MoO<sub>3</sub> microbars through a soft chemical process**". *1st Latin American congress of photocatalysis. Morelia, Mich. Sep. 2012. Oral.*
  
- ▶ L. M. Lozano-Sánchez, Soo-Wohn Lee and V. Rodríguez-González. "**Removing green tide with layered-structure cuboids of Ag/CaTiO<sub>3</sub> under UV light**". *ACS photocatalysis Meeting, New Orleans, April 2013. Oral*