

NANOPARTÍCULAS CON BASE EN ÓXIDO DE CERIO dopado con TITANIO O
cIRCONIO y su POTENCIAL APLICACIÓN COMO AGENTE FOTODEGRADANTE



JAIRO ANDRÉS MERA BERNAL

RONALD ALEXANDER HERNÁNDEZ GUEVARA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2017**

***NANOPARTÍCULAS CON BASE EN ÓXIDO DE CERIO DOPADO CON TITANIO O
CIRCONIO Y SU POTENCIAL APLICACIÓN COMO AGENTE FOTODEGRADANTE***

JAIRO ANDRÉS MERA BERNAL

RONALD ALEXANDER HERNÁNDEZ GUEVARA

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al título de Ingeniero Físico en la
modalidad de trabajo de investigación.

Director

Dr. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PÁEZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2017**

Nota de aceptación

Director _____

JORGE ENRIQUE RODRIGUEZ PÀEZ Dr.

Jurado _____

CLAUDIA FERNANADA VILLAQUIRAN RAIGOZA Dra.

Jurado _____

ALFONZO ENRIQUE RAMIREZ SANABRIA Ph.D

Lugar y fecha de sustentación: Popayán, 29 de Noviembre de 2017

AGRADECIMIENTOS

Deseamos expresar nuestros más sinceros agradecimientos al Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez, quien además de transmitirnos su vocación investigadora y científica, nos orientó, ayudó, estimuló constantemente y directamente en todos los aspectos académicos, para el desarrollo de este trabajo de investigación. Agradecemos a la unidad de procesos industriales de la universidad del Cauca por su plena disponibilidad de colaboración, a la MSc Caterine Daza Gómez por su colaboración prestada en la Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto Balseiro, a nuestros compañeros amigos del grupo de investigación Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC) por su compromiso y colaboración en pro de la investigación. A nuestros Profesores amigos del programa de ingeniería Física de la Universidad del Cauca, por impartir la formación académica, científica, investigadora y personal.

Y a todos los participantes que de forma desinteresada apoyaron con el desarrollo y culminación de este trabajo de investigación.

“(…) Sin embargo, estos filósofos cuyas manos parecen servir tan sólo para hurgar en la suciedad, manejar el microscopio o el crisol, han conseguido auténticos prodigios: Se introducen en las profundidades de la naturaleza y averiguan sus secretos motores.

Han descubierto el firmamento, el principio de la circulación sanguínea y la composición del aire que respiramos. Han logrado poderes nuevos y casi ilimitados, dominan el rayo, determinan los terremotos y descubren, algunas veces, aspectos del mundo invisible (...). Mucho se ha logrado, clamaba mi alma, pero tú lograrás más mucho más (...). Imbuido en este estado de ánimo me lancé a la creación de un ser humano”.

M. SHELLEY (Frankenstein. El nuevo Prometeo)

Con todo mi ser y sentir

A mis padres; Diego M. Mera Portilla, Sandra P. Bernal Bustos, a mis segundos padres; mis abuelitos (QEPD) Milton y Mila, a mis tíos Esperanza, Omar, Cruz y Claudio. A todos ellos por su inmensurable e incansable paciencia, determinación y apoyo en el desarrollo de este trabajo de investigación

3.3. Diseño y construcción del fotorreactor.	39
3.3.1 Superficie reflectante	39
3.3.2 Sistema de agitación	40
3.3.3. Fuente primaria de alimentación	41
3.3.4. Fuente secundaria	41
3.3.5. Fuentes de radiación	41
3.3.6. Base soporte para los circuitos y el cilindro	42
3.3.7. Ventilación	42
3.3.8. Esquema del diseño del fotorreactor en el software 3D.	43
3.4. Estudio de la capacidad fotodegradante de los sistemas sintetizados CeO₂-MO₂ (MO₂=TiO₂-ZrO₂)	45
3.4.1 Procedimiento.	45
3.4.1.1. Preparación de la solución madre de azul de metileno y obtención de la curva de calibración.	46
3.4.1.2 Montaje experimental para las pruebas de adsorción y fotodegradación.	46
3.4.1.3 Pruebas de adsorción	47
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
4.1. Caracterización de los compuestos sintetizados	50
4.1.1. Análisis térmico de la matriz polimérica (resina)	50
4.1.2. Espectroscopia Infrarroja (IR)	51
4.1.3. Caracterización de los compuestos CeO ₂ -TiO ₂	52
4.1.3.1. Espectroscopia Infrarroja (IR)	52
4.1.3.2. Espectroscopia de absorción UV-Vis	54
4.1.3.3. Difracción de rayos X (DRX)	56
4.1.3.4. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	58
4.1.3.5. Fotoluminiscencia	59
4.1.4. Caracterización de los compuestos CeO ₂ -ZrO ₂	61
4.1.4.1. Espectroscopia Infrarroja (IR)	61
4.1.4.2. Espectroscopia UV-Vis	63
4.1.4.3. Difracción de rayos X (DRX)	65
4.1.4.4. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	66
4.1.4.5. Fotoluminiscencia	67
4.1.5. Fotodegradación de los sistemas sintetizados CeO ₂ -MO ₂ (MO ₂ =TiO ₂ , ZrO ₂)	69
3.4.6. Curva de calibración	69
4.1.7. Pruebas de adsorción	70
4.1.8. Prueba de fotólisis	74
3.4.9. Pruebas de fotodegradación.	74
Conclusiones	79
REFERENCIAS	81

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 2.1. Propiedades fisicoquímicas del cerio</i> _____	
11	
<i>Tabla 2.2. Propiedades físicas y químicas del óxido de cerio</i> _____	12
<i>Tabla 2.3. Propiedades fisicoquímicas del titanio</i> _____	13
<i>Tabla 2.4. Propiedades físicas y químicas del rutilo, anatasa y brookita</i> _____	14
<i>Tabla 2.5. Propiedades fisicoquímicas del circonio</i> _____	16
<i>Tabla 2.6. Propiedades fisicoquímicas de la Circonia</i> _____	16
<i>Tabla 4.1. Análisis térmico de la matriz polimérica (resina)</i> _____	51
<i>Tabla 4.2. Valores de tamaño de cristalito y parámetro de red correspondientes a las muestras de ceria y ceria – titanio, 3 y 5% de titanio, sintetizadas en este trabajo.</i> _____	57
<i>Tabla 4.3. Valores del tamaño de cristalito y el parámetro de red de las muestras de Ceria con Circonio 3 y 5% de Zr.</i> _____	66
<i>Tabla 4.4. porcentajes de adsorción de azul de metileno por parte de las soluciones solidas ceria-titanio a pH=11</i> _____	73
<i>Tabla 4.5. Porcentajes de adsorción de azul de metileno por parte de las soluciones sólidas ceria – circonio a pH=11</i> _____	73
<i>Tabla 4.6. Valores de los porcentajes de degradación del azul de metileno por parte de sólidos del sistema ceria – titanio, a pH= 11, bajo irradiación con UV</i> _____	75
<i>Tabla 4.7. Valores de los porcentajes de degradación del azul de metileno por parte de sólidos del sistema ceria – circonio, a pH 11, bajo irradiación con UV</i> _____	76
<i>Tabla 4.8. Valores de remoción de azul de metileno por parte de sólidos de ceria, ceria – titanio y ceria – circonio presente en la suspensión, a pH 11, tomando 150 ppm de ellos.</i> _____	77

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 2.1. Estructura tipo fluorita del CeO₂</i>	12
<i>Figura 2.2. Oxido de Titanio –diferentes fases</i>	14
<i>Figura 2.3. (a) fase cubica, (b) fase tetragonal y (c) monoclinica del ZrO₂</i>	17
<i>Figura 2.4. Esquema que ilustra la generación de pares electrón-hueco y las transiciones radiativas. Se ilustran los procesos de desexcitación CV: Bandas conducción-valencia; E: excitón; A: aceptores; D: donores; D-A: pares donador-aceptor; Tr: Trampas.</i>	24
<i>Figura 3.1. Esquemas de los procesos de síntesis utilizados para obtener: el óxido de Cerio</i>	34
<i>Figura 3.2. Esquemas de los procesos de síntesis utilizados para obtener soluciones sólidas CeO₂- Ti</i>	35
<i>Figura 3.3. Esquema de los procesos de síntesis utilizados para obtener soluciones sólidas CeO₂- Zr</i>	36
<i>Figura 3.4. (a) mezcla de ácido cítrico y etilenglicol, en plancha a 125 oC y agitación constante. (b) regulación del pH de la mezcla utilizando el dosificador Metrohm 728 adicionando hidróxido de amonio de forma manual. (c) mezcla ácido cítrico, etilenglicol, nitrato de cerio hexahidratado y agua en agitación constante (d), (e) y (f) fases del proceso de formación de la resina. (g) resina colocada en el horno Haceb a 270 °C. (h) apariencia final del polvo cerámico antes de macerar.</i>	36
<i>Figura 3.5. Esquema en Proteus del circuito que se encargaba de regular la velocidad del motor en el fotoreactor diseñado.</i>	40
<i>Figura 3.6. Esquema de los bloques funcionales de un regulador conmutado. Tomado de</i>	41
<i>Figura 3.7. Curvas que muestran el comportamiento de la temperatura del fotorreactor sin y con ventilación</i>	43
<i>Figura 3.8. Esquema del diseño 3D del fotorreactor 2. (1) Cilindro de acero, (2) base soporte, (3) tubo de ventilación, (4) tubo de extracción de aire, (5) lámpara UV, (6) motor para la agitación, (7) fuente de voltaje regulada y (8) panel frontal.</i>	43

Figura 3.9. dimensiones del fotorreactor, vistas frontal (b) y vista inferior (a)	44
Figura 3.10. Fotografía frontal del fotorreactor ya montado y ubicado en el laboratorio	45
Figura 4.1. Análisis térmico de la resina obtenida durante el proceso de síntesis de la Ceria	50
Figura 4.2. Espectros IR correspondientes a sólidos del sistema de Cerio al tratar térmicamente el precalcinado (270°C) a temperaturas de 350 y 550°C. Espectros obtenidos(a), espectros superpuestos(b).	51
Figura 4.3. Espectros IR, muestras sólidas del sistema con cerio y cerio – titanio, con 3 y 5% de titanio sintetizados a 270°C	52
Figura 4.4. Deconvolución de los espectros IR, entre 400 y 900 cm-1, correspondientes a sólidos del sistema con cerio (a) y a los que contiene Ceria con: (b) 3% y (c) 5% de Titanio, tratados a 270°C.	53
Figura 4.5. Espectros de absorbancia UV-Vis correspondientes a nanaopartículas de Ceria y Ceria con Titanio, 3 y 5%, sintetizadas a 270°C	54
Figura 4.6. Deconvolución de los espectros de absorbancia UV-Vis correspondientes al CeO ₂ (a) y a las muestras ceria con titanio (b) 3% y (c) 5%	54
Figura 4.7. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras de Ceria (a) y Ceria con Titanio con porcentajes de (b) 3% y (c) 5%, tratados a 270°C	56
Figura 4.8. Comparación de los picos más representativos de las muestras ceria y ceria – titanio sintetizados en este trabajo, tratados a 270°C.	56
Figura 4.9. Macrográficas tomadas con MET a las muestras de Ceria (a) y Ceria – Titanio con (b) 3% y (c) 5% de titanio	58
Figura 4.10. Espectros de fotoluminiscencia correspondientes a muestras de Ceria y Ceria con titanio 3% y 5%. Tratados a 270°C	59
Figura 4.11. Deconvolución de los espectros de fotoluminiscencia correspondientes al CeO ₂ (a) y a las muestras Ceria con Titanio (b) 3% y (c) 5%	60
Figura 4.12. Espectros IR correspondientes a muestras de óxido de cerio y oxido de cerio-circonio con 3% y 5% de Zr, tratados a 270°C	61
Figura 4.13. Deconvolución de los espectros, entre 400 y 900 cm-1, del óxido de cerio (a) y de los sistemas (b) CeO ₂ -3% Zr y (c) CeO ₂ -5% Zr. tratados a 270°C	62
Figura 4.14. Espectros de absorbancia UV-Vis correspondientes a nanaopartículas de Cerio y Cerio con Circonio, 3 y 5%, sintetizadas a 270°C	63

<i>Figura 4.15. deconvoluciones, correspondientes a muestras de Cerio – Zirconio con 3%(a) y 5% (b) de Zr, tratados a 270⁰C</i>	64
<i>Figura 4.16. Difractogramas de rayos X correspondientes a sólidos de: (a) CeO₂, (b) CeO₂ – 3% Zr y (c) CeO₂ – 5% Zr. tratados a 270⁰C</i>	65
<i>Figura 4.17. Comparación de los picos más representativos de las muestras Ceria y Ceria–Zirconio sintetizados, tratados a 270⁰C.</i>	65
<i>Figura 4.18. Micrografías de los polvos de Ceria que contiene Zirconio en los porcentajes de (a) 3% de Zr y (b) 5% de Zr, tratado a 270⁰C</i>	67
<i>Figura 4.19. Espectros de fotoluminiscencia de las muestras CeO₂-3% Zr y de CeO₂-5% Zr tratados a 270⁰C</i>	67
<i>Figura 4.20. Deconvolución de los espectros de fotoluminiscencia correspondientes al CeO₂ (a) y a las muestras Ceria con Zirconio (b) 3% y (c) 5% tratado a 270⁰C</i>	68
<i>Figura 4.21. Curva de calibración del azul de metileno obtenida en el presente trabajo.</i>	69
<i>Figura 4.22. prueba de fotólisis del azul de metileno en solución (150 ppm) a diferentes valores de pH.</i>	74
<i>Figura 4.23. Curvas de adsorción de azul de metileno por parte del CeO₂ (a) y de la ceria con: (b) 3% y (c) 5% de titanio, presentes en la suspensión a diferentes valores de pH.</i>	70
<i>Figura 4.24. Curvas de adsorción de azul de metileno por parte de la ceria con: (a) 3% y (b) 5% de zirconio, presentes en la suspensión a diferentes valores de pH.</i>	71
<i>Figura 4.25. Curvas de adsorción de azul de metileno por parte de sólidos de los sistemas CeO₂ y CeO₂-3% Ti y CeO₂- 5% Ti a pH11.</i>	72
<i>Figura 4.26. Curvas de adsorción de azul de metileno por parte de sólidos de los sistemas CeO₂ y CeO₂- 3% Zr y CeO₂- 5% Zr a pH11.</i>	73
<i>Figura 4.27. Curvas de fotodegradación del azul de metileno por parte de sólidos de los sistemas CeO₂, CeO₂-3% Ti y CeO₂- 5% Ti en un medio básico (pH 11).</i>	75
<i>Figura 4.28. Curvas de fotodegradación del azul de metileno por parte de sólidos de los sistemas CeO₂, CeO₂-3% Zr y CeO₂- 5% Zr en un medio básico (pH=11).</i>	76

RESUMEN

El óxido de cerio (CeO_2) es un compuesto de gran interés tecnológico que, por su naturaleza química y estructural, permite extender su rango de aplicación a otros campos, como a la remediación ambiental.

En este trabajo se sintetizaron soluciones sólidas de óxido de Cerio, óxido de Cerio- Titanio y óxido de Cerio-Circonio, empleando el método Pechini.

Las soluciones sólidas estudiadas contenían 3%, 5% de Titanio y 3%, 5% de Circonio. Los materiales sintetizados se caracterizaron con espectroscopia infrarroja, espectroscopia UV-vis, Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia electrónica de transmisión y fotoluminiscencia. Los resultados de estas caracterizaciones permitieron determinar el efecto de la incorporación de los dopantes en la estructura de óxido de Cerio (CeO_2). Considerando potenciales aplicaciones de estas soluciones sólidas, se hicieron estudios de degradación de azul de metileno para determinar su eficiencia en los procesos de adsorción, degradación y fotodegradación. Para realizar estos estudios se diseñó y construyó un equipo (fotorreactor) que cuenta con un sistema de agitación y refrigeración, sensor térmico y sensor de radiación UV, extracción de estos parámetros vía micro SD y un sistema de potencia independiente para tener un adecuado control del ensayo y poder obtener información de parámetros que son importantes en el mismo.

Se obtuvieron partículas de tamaño nanométrico (< 100 nm), la morfología de las mismas se afectó por la incorporación de los dopantes, El equipo fotorreactor es versátil, permitiendo estudiar de manera más controlada la fotodegradación de las nanopartículas sintetizadas, las cuales exhibieron propiedades fotocatalíticas particulares dependiendo del dopante.

CAPITULO 1
ASPECTOS GENERALES DEL
PROYECTO

INTRODUCCIÓN

Las tierras raras, conocidas también como lantánidos son los elementos de transición interna de la tabla periódica con números atómicos entre el 57 y el 71. El término lantánidos se debe a que, a partir del cerio, los 14 electrones del subnivel 4f se añaden sucesivamente a la configuración electrónica del lantano.

El término tierras raras data del siglo XIX y se sigue utilizando comúnmente en la industria. Sin embargo, es importante mencionar que estos elementos son más abundantes de lo que su nombre sugiere y que se trata de elementos metálicos, no de tierras (los óxidos de la antigüedad). De hecho, el lantánido más escaso, el tulio, es más abundante que el arsénico o el mercurio, y el cerio es casi tan abundante como el cobre (Cotton & Wilkinson, 2006).

Las tierras raras y sus compuestos poseen propiedades únicas lo que ha propiciado que muchas de las actuales tecnologías las utilicen como: semiconductores, capacitores, emisores de luz y sensores. Estas excepcionales propiedades de los lantánidos son una consecuencia, principalmente, de sus configuraciones electrónicas poco comunes que, también, han sido aprovechadas por la nanotecnología. Actualmente, la investigación sobre el uso de compuestos de lantánidos viene creciendo rápidamente, especialmente relacionada con el Cerio, lantano y europio. Queda aún un amplio abanico de compuestos de lantánidos para evaluar su funcionalidad en diferentes áreas y técnicas de la nanotecnología (Tsivadze, Ionova, & Mikhalko, 2010).

Teniendo en cuenta las bondades de las tierras raras y las amplias posibilidades de aplicación, este trabajo se enfocó en el estudio de uno de estos compuestos. El Cerio, nombre adaptado del asteroide Ceres (descubierto en 1801) porque fue posteriormente descubierto (en 1803) por Klaproth, Berzelius y Hisinger, y finalmente obtenido como metal en 1875 por Hillebrand y Norton. Es el más abundante de las tierras raras, aproximadamente $6,65 \times 10^{-3}\%$ en peso de la corteza, y las más importantes fuentes actuales son la monacita y la bastnäsita, de las que se obtiene el Cerio y las otras tierras raras. (“Cerio h,” n.d.).

El óxido Cerio (CeO_2) es un compuesto muy interesante debido a la facilidad con la que el cerio cambia su estado de oxidación de +3 a +4, lo que indica que variando adecuadamente la energía

del óxido se podría afectar la ocupación relativa de las bandas de valencia y de conducción. Aprovechando este comportamiento es posible, haciendo incidir radiación electromagnética con un contenido energético suficiente sobre el óxido, provocar un cambio del estado de oxidación del Cerio, así como propiciar la transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. En este último caso se genera un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia, especies cargadas eléctricamente que se pueden recombinar o reaccionar con otras especies adsorbidas sobre el CeO_2 , sin que el semiconductor pierda sus características y propiedades fisicoquímicas; de esta manera se puede utilizar el óxido de cerio en procesos avanzados de oxidación, procesos que son de gran interés tecnológico.

Teniendo presente lo anterior, en este trabajo de investigación se planteó una interesante aplicación, en el ámbito medioambiental del CeO_2 , así como de sólidos de óxido de cerio que contenían en su estructura dopantes como el Titanio (Ti) o circonio (Zr). Inicialmente, se estructuró una metodología adecuada para obtener las nanopartículas de dichos compuestos, de una manera controlada y reproducible. A continuación, se estudió su actividad degradante y fotodegradante sobre colorantes orgánicos, sometiendo los nanocompositos de óxido de Cerio, en algunos de los ensayos, a radiación electromagnética. Para ellos se diseñó y construyó un fotorreactor que permitió conocer la temperatura del sistema, así como la intensidad de la radiación incidente.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Uno de los contaminantes del agua de mayor impacto, son los colorantes producidos en diversas industrias, principalmente textil y curtiembres. En estas industrias es muy común el uso de colorantes orgánicos para la pigmentación de fibras y acabado de pieles; con el propósito de dar un mayor valor agregado. Se estima que algo más del 50 % de la concentración de estos colorantes es perdido durante el proceso de teñido en estas industrias (Zollinger & Heinrich, 2003), residuos que son vertidos a las aguas residuales, las cuales terminan formando parte de ríos, lagos, lagunas o en alguna otra fuente hídrica, o filtrándose en el suelo.

Las sustancias químicas que componen los colorantes contienen compuestos tóxicos como los grupos cromóforos, de alto peso molecular (Rodríguez et al., 2003), los cuales, al acumularse, provocan una disminución en la luminosidad de las aguas y en consecuencia inducen al descenso de la actividad fotosintética, produciendo una gran pérdida en el contenido de oxígeno disponible en el agua, haciendo que estos ecosistemas sean inhabitables. Cabe resaltar que, por la alta toxicidad de estos componentes dadas sus características químico estructurales, el agua se hace no apta para el consumo e interacción con humanos y animales, Asimismo, causan alteraciones a nivel estético, por la fuerte coloración que imparten en el agua, con el desprendimiento de olores desagradables. Por sus características, este tipo de compuestos son muy resistentes a factores medioambientales normales que podrían propiciar su descomposición.

Desde los puntos de vista científico, ingenieril y económico existe la necesidad y el compromiso de impulsar alternativas de desarrollo tecnológico sostenible que consideren el cuidado del medio ambiente y los recursos naturales, para garantizar el bienestar de generaciones venideras, así como propuestas para remediar problemas que presenta actualmente el medio ambiente, como es el caso de la contaminación con colorantes orgánicos.

Teniendo en cuenta lo anterior, surgió esta investigación que tenía como principal objetivo, el estudio de la actividad degradante de las nanopartículas de CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-Ti}$ y $\text{CeO}_2\text{-Zr}$ sobre colorantes orgánicos. Además, se determinó el efecto de los dopantes incorporados, Ti y Zr, sobre la acción fotodegradante del óxido Cerio y la relación estructura – propiedades que estos presentaron. Otra parte importante en la realización de este estudio fue el determinar la acción de la radiación electromagnética incidente, sobre las Nanopartículas, en el proceso de remoción de

colorantes orgánicos por las soluciones sólidas de óxido cerio sintetizadas. La realización de estos ensayos requirió del diseño de equipos (foto-reactores) que permitieron un adecuado control de los mismos, con el registro de parámetros que son importantes para los mismos como: temperatura, longitud de onda y potencia de la radiación.

JUSTIFICACIÓN

El CeO_2 es un compuesto que tiene la capacidad de almacenar o liberar oxígeno en función de la interacción con su entorno (Di Paola et al., 2012), presentando excepcional reactividad y actividad catalítica debido a su no estequiometría y a la presencia de electrones “libres”, en algunos átomos de Cerio, que pueden propiciar el cambio del estado de oxidación del cerio. Experimentalmente se ha encontrado que este comportamiento depende del tamaño de las partículas de CeO_2 ya que entre más pequeñas sean más activas serán (Juárez Ramírez et al., 2008). Esto es debido a que una disminución en el tamaño de partícula se traduce en un incremento del número de átomos superficiales con relación al número total de átomos en la partícula (Nair et al., 2016). Desde el punto de vista tecnológico es un material multifuncional que puede ser empleado en diversas aplicaciones.

Aunque la ceria ha mostrado actividad fotocatalítica era de interés para este trabajo estudiar su funcionalidad considerando, además, la posibilidad de utilizar luz natural. Para cumplir este objetivo, y sabiendo que a través del proceso de síntesis se pueden obtener nuevas propiedades de este óxido, utilizando el método Pechini. En esta investigación, se buscó modificar la actividad degradante y fotocatalítica del CeO_2 , incorporándole ciertos elementos en su estructura, como Ti^{+4} o Zr^{+4} , con el fin de estudiar su potencial aplicación en el campo de la remediación medioambiental, concretamente en la remoción de moléculas orgánicas (colorantes orgánicos) que es un problema de gran interés actual.

OBJETIVOS

Objetivo General

- Determinar la actividad fotodegradante de los sistemas nanoestructurados con base en óxido de cerio, óxido de cerio-titanio y óxido de cerio-circonio, sintetizados por el método Pechini.

Objetivos Específicos

- Determinar las condiciones de síntesis para obtener polvos cerámicos con base en CeO_2 , utilizando el método de Pechini, con alta pureza química, tamaño nanométrico y baja aglomeración.
- Diseñar y construir dos fotorreactores con diferentes características (geométricas, longitudes de onda, tamaño y reflexión) que permitan el estudio de las propiedades fotodegradantes del material nanoestructurado sintetizado.
- Determinar la actividad fotodegradante de los polvos cerámicos sintetizados, en la degradación del azul de metileno.

Capítulo 2
MARCO TEÓRICO

2.1. Propiedades fisicoquímicas de los compuestos y aplicaciones

El objetivo de este trabajo es la obtención de Nanopartículas (NPs) de los sistemas CeO_2 y CeO_2 dopado. Como se conoce, las NPs son piezas importantes de la nanotecnología las cuales han generado gran expectativa a nivel científico y tecnológico. Esta condición se justifica si se considera la potencial aplicación de la nanotecnología en diversos campos científicos y tecnológicos y en gran parte de las actividades cotidianas del hombre, tales como: el sector energético, la medicina, la electrónica, la exploración espacial, la construcción, la agricultura, la cosmética, etc.; además aporta soluciones al cuidado y preservación de los recursos naturales. Como se ha investigado y reportado, la funcionalidad de las NPs está determinada por sus características físicas y químicas (Gutiérrez, 2015), por lo que es necesario mencionarlas antes de estudiar su posible aplicación, y relacionar estas con su comportamiento.

2.1.1. Óxido de Cerio

El Cerio (Ce) es un elemento de las tierras raras (en la tabla 2.1. se indican sus características) y forma con el oxígeno, en su forma más pura, una estructura cristalina sólida tipo fluorita (Figura 2.1.), con los cationes de cerio formando una estructura cúbica centrada en las caras y los aniones de oxígeno ubicados en posiciones tetraédricas del cubo: el ion cerio tiene un número de coordinación 8 y los iones oxígeno de 4 (Pérez Coll, 2005). El óxido de cerio es un compuesto sólido no estequiométrico (Allaadini et al., 2016) o sea los elementos que lo forman no se encuentran en proporciones simples y enteras, sino mixtas y variables. Las principales propiedades del CeO_2 se indican en la tabla 2.2. Este óxido presenta una coloración amarillo verdoso a causa de la absorción de radiación. Además, el CeO_2 (Ceria) puede formar los óxidos Ce_2O_3 y Ce_2O_4 debido a que cambia fácilmente su estado de oxidación. Por lo cual al presentarse escasas de óxido de cerio (IV), esto se traduce en la reducción a óxido de cerio (III) situación que puede darse por ejemplo, en presencia de monóxido de carbono, en caso contrario cuando hay un exceso de oxígeno, el proceso es invertido y el óxido de cerio (III) se convierte en óxido de cerio (IV), tomando en cuenta esta propiedad y resaltando su alta afinidad con el oxígeno, el CeO_2 se puede utilizar como catalizador y fotocatalizador. Además, la Ceria puede regenerar los oxígenos de su estructura ya sea utilizando los oxígenos que existen en el medio o los presentes en el sólido, los cuales que pueden difundir hasta su superficie. Este proceso es de mucha utilidad en tecnologías de oxidación avanzada (fotocatálisis heterogénea) (Miao et al., 2016), sin perder las características y propiedades fisicoquímicas del CeO_2 semiconductor.

Por otro lado, el CeO_2 exhibe diferentes tipos de defectos en función de la presión parcial de oxígeno, destacándose las vacantes de oxígeno y los pequeños polarones (electrones localizados en los cationes de cerio) que son de mucha utilidad en diferentes aplicaciones, considerando la posibilidad de diseñar Nanopartículas de CeO_{2-x} con la población de vacancias de oxígeno requerida (Della Mea et al., 2017). Entre las más importantes aplicaciones de este semiconductor se tienen la disminución de la emisión de gas por los automóviles, la obtención de hidrógeno, como electrolito sólido en las pilas de combustible (solid oxide fuel cell, SOFCs), componente de las cremas solares para absorber la radiación ultravioleta (alternativa interesante frente al uso del óxido de zinc (ZnO) y el dióxido de titanio (TiO_2)), como catalizador en la industria petrolera (en el proceso denominado *cracking*), para pulir lentes (instrumentos ópticos), en la electrónica para fabricar filamentos y celdas fotoeléctricas, para conformar aleaciones de imanes permanentes, así como para el tratamiento de quemaduras (bajo el nombre comercial de Flammacerium,(Oxido de Cerio, 2016)), entre otras (Lin & Chowdhury, 2010).

Tabla 2.1. Propiedades fisicoquímicas del cerio

CERIO (Ce)	
Periodo	6
Aspecto	blanco plateado
Bloque	f
Densidad	6689 kg/m ³
Masa atómica	140.116 u.m.a.
Radio atómico	1,85Å
Configuración electrónica	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Electrones por capa	2, 8, 18, 19, 9, 2
Estados de oxidación	3,4
Óxido	levemente básico
Estructura cristalina	cúbica centrada en las caras
Estado	sólido
Punto de fundición	1071 K
Punto de ebullición	3699 K
Calor de fundición	5.46 kJ/mol
Electronegatividad	1,12
Calor específico	190 J/(K·kg)
Energía de ionización	527 kJ.mol ⁻¹
Afinidad electrónica	<50 (kJ.mol ⁻¹)

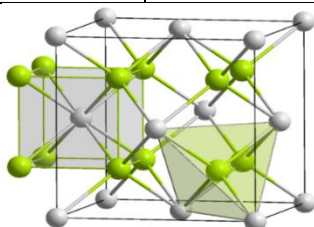


Figura 2.1. Estructura tipo fluorita del CeO₂

Tomado de; ("200px-Fluorite_unit_cell_(ionic)_-_cropped.png (200×211)," n.d.)

Tabla 2.2. Propiedades físicas y químicas del óxido de cerio

Estado físico	polvo -Solido
Color	Amarillo blanquecino
Olor	Inodoro
Punto de fusión	2000 ⁰ C
Densidad	7.215 g/cm ³
Fase	Fluorita
Peso molecular	172.115 g / mol
Temperatura de ebullición	3500°C

Como es bien conocido, las propiedades físicas y químicas de un material pueden ser mejoradas incorporándole dopantes (metales y no metales), tal que los elementos utilizados con este interés deben presentar: baja energía de ionización, radio iónico menor o similar al del catión o al del oxígeno, para facilitar su incorporación en la estructura del semiconductor (James, 2005). La experiencia ha mostrado que, mediante diferentes técnicas de dopaje, se han obtenido resultados que indican mejoras en la estabilidad térmica del semiconductor y en su capacidad reductora, oxidativa y actividad catalítica, por ejemplo, permitiendo la obtención de materiales con óptimas propiedades a utilizar en diferentes aplicaciones. Fue esta la idea orientadora en el presente trabajo de investigación, donde se obtuvieron materiales con base en ceria y se estudió el efecto de la incorporación de ciertos dopantes, titanio o circonio, sobre su efecto degradante y/o fotodegradante.

2.1.2. Óxido de Titanio.

Uno de los dopantes utilizados en este trabajo fue el dióxido de titanio (TiO₂). En la tabla 2.3. se indican las principales características fisicoquímicas del titanio. El TiO₂ (titania) es un semiconductor sensible a la luz UV y de allí su uso como fotocatalizador. Este puede cristalizar, bajo condiciones normales de presión, en tres estructuras; Rutilo, Anatasa y Brookita (figura 2.2.), de las cuales dependen las diferentes propiedades exhibidas (Tuesta, 2004), en la (tabla 2.4.) se indican las principales propiedades fisicoquímicas de las fases del TiO₂, además existe una cuarta fase que puede formarse a presiones altas que es del tipo α -PbO₂ (Ochoa et al., 2010). El TiO₂ es una sustancia de color blanco, la más blanca de todas ya que refleja toda la radiación

visible que entra en contacto con él, manteniendo el color de forma permanente (IAEA, 2007). Además, por su bajo costo de producción y sus excelentes propiedades semiconductoras lo hacen un catalizador favorable, de hecho, es el más usado y el más estudiado para diferentes aplicaciones, sobresaliendo su buena capacidad para absorber radiación UV (Correa Zapata & Aguirre Hernández, 2014).

La fase que más aplicaciones tecnológicas presenta es la anatasa (fase metaestable y ancho de banda 3.2 eV) (Di Paola et al., 2012) debido a que ella presenta una estructura y unas propiedades ópticas, electrónicas y fotocatalíticas interesantes, además de una adecuada estabilidad química y baja toxicidad. Gran cantidad de estudios (Arconada, Castro, & Durán, n.d.) han reportado que el TiO₂ es un buen fotocatalizador, comportamiento que se puede justificar considerando el valor de la energía de su banda prohibida (Siñeriz, 2015). Por otro lado, para obtener el TiO₂, se tienen registrados en la literatura científica diferentes procesos, entre ellos: hidrotermal, precipitación controlada, síntesis química en fase vapor, proceso sol gel (Ochoa et al., 2010), etc. Además, con el fin de optimizar las características y propiedades del TiO₂ se han utilizado diferentes técnicas siendo las más destacadas la implantación de iones y el dopado con metales de transición, y con no metales (Correa Zapata & Aguirre Hernández, 2014). Así mismo se ha investigado la combinación con otros compuestos formando un acoplamiento de semiconductores, como por ejemplo CeO₂-TiO₂ (Jiang et al., 2009) de interés para este trabajo.

Tabla 2.3.
Propiedades
fisicoquímicas del
titanio

Titanio (Ti)	
Numero atómico	22
Valencia	2,3,4
Estado de oxidación	+4
Electronegatividad	1.5
Radio iónico	0.68 Å
Radio atómico Å	1.47 Å
Configuración electrónica	[Ar]3d ² 4s ²
Electrones por capa	2, 8, 10, 2
Masa atómica	47.90 g/mol
Densidad	4.510 kg/m ³
Punto de fusión	1668 ⁰ C

Tabla 2.4. Propiedades físicas y químicas del rutilo, anatasa y brookita

PROPIEDADES FÍSICAS	RUTILO	ANATASA	BROOKITA
Color (En función de las impurezas)	Azulado, violeta, rojo sangre, rojo pardo.	Amarillo miel, marrón.	Pardo, pardo oscuro, rojizo oscuro, pardo claro, naranja.
Rayado	Negro grisáceo, pardo claro, amarillo claro.	Blanco a amarillo claro.	Blanco, gris o amarillenta.
Lustre	Diamantino	Adamantino metálico.	Adamantino
Transparencia	Transparente a translúcido.	Transparente, translúcido.	Opaca, a transparente.
Rayado	Negro grisáceo, pardo claro, amarillo claro.	Blanco a amarillo claro.	Blanco, gris o amarillenta.
Estructura del cristal	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrónica
Volumen molar [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$]	18,693	20,156	19,377
Densidad [g cm^{-3}]	4,250	3,894	4,123
Índice de refracción	2,79 a 2,903	2,54 a 2,49	2,62
Solubilidad en agua	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Dureza (Mohs)	6,0 a 6,5	5,5 a 6,0	5,0 a 5,5
Parámetros de red (nm)	a = b = 0,4594 c = 0,29589	a = b = 0,3785 c = 0,9514	a = 0,6543 b = 0,5436 c = 0,5135

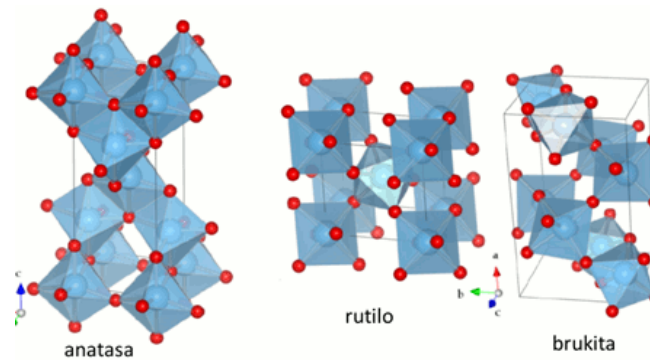


Figura 2.2. Óxido de Titanio –diferentes fases

Tomado de: http://www.bo.emb-japan.go.jp/itpr_es/Becas-Prieto.html

2.1.3. Óxido de Circonio:

El otro dopante que se adicionó a la Ceria fue el óxido de circonio (ZrO_2). En la tabla 2.5. se indican las principales características fisicoquímicas del circonio. La circonia presenta tres fases o formas polimórficas, en función de la temperatura: la fase cúbica, estable a temperaturas

comprendida entre los 2370°C hasta los 2680°C aproximadamente; la fase tetragonal, entre 1170°C y 2370°C y la monoclinica que es estable a temperaturas inferiores a los 1170-1200°C (Lucia, Cardona, Didier, & Ávila, n.d.). En la figura 2.3. se muestran las estructuras de las tres fases.

El ZrO_2 (circonia) presenta múltiples propiedades entre las que se destacan su: elevada dureza, módulo elástico (similar al acero), bajo coeficiente de fricción, alta temperatura de fundición, tenacidad relativamente alta si se compara con otros materiales cerámicos, estabilidad en medios químicamente agresivos, buena resistencia al desgaste y corrosión, resistente a las altas temperaturas y a la abrasión, baja conductividad térmica, es un buen aislante térmico y presenta superplasticidad (Beyer et al., 2000). En la tabla 2.6. se indican las principales propiedades fisicoquímicas de la circonia, las propiedades del óxido de circonio, mencionadas anteriormente, lo han convertido en un material de gran importancia para la industria, utilizándose en aplicaciones relativamente sencillas como en la fabricación de: tijeras, crisoles para laboratorio, prótesis dentales y en joyería, así como en aplicaciones más complejas y elaboradas, tanto a nivel científico como industrial, como: recubrimientos para reactores nucleares o partes de los motores aeroespaciales (Tabares, 2012), además, cuando se mezcla con otros elementos, para formar aleaciones, puede presentar propiedades magnéticas, resistencia a la corrosión o incluso superconductividad (Quiminet, 2012). En la actualidad, diversas investigaciones sobre la circonia y sus métodos de obtención han permitido ampliar su rango de aplicación, ya que al incorporarle ciertos iones (Ca, Ti, entre otros) se modifican sus propiedades fisicoquímicas, con especial interés en su capacidad catalítica (Sai Saraswathi & Santhakumar, 2017). El uso de catalizadores con base en óxido de circonio es favorable debido a su carácter ácido y básico, así como su capacidad óxido reductora. Estas características se están aprovechando en campos como la síntesis de biodiesel, isomerización de parafinas, obtención de dimetil carbonato, entre otras, mejorando su capacidad catalítica con la adición de iones al material, por ejemplo el fosfato, sulfato y bromato en la estructura del óxido de circonio incrementa su acidez, estabiliza su estructura y promueve un aumento en su área específica aunque se reduce su capacidad catalítica por la pérdida de los iones (Arregoitia et al., 2013).

Tabla 2.5. Propiedades fisicoquímicas del circonio

Circonio (Zr)	
Número atómico	40
Valencia	2,3,4
Estado de oxidación	+4
Electronegatividad	1,4
Radio covalente (Å)	1,48
Radio iónico (Å)	0,80
Radio atómico (Å)	1,60
Configuración electrónica	[Kr]4d ² 5s ²
Primer potencial de ionización (eV)	6,98
Masa atómica (g/mol)	91,22
Densidad (g/ml)	6,49
Punto de ebullición (°C)	3580
Punto de fusión (°C)	1852
Descubridor	Martin Klaproth en 1789

Tabla 2.6. Propiedades fisicoquímicas de la Circonia

Óxido de circonio(IV) (Zirconia)	
Fórmula molecular	ZrO ₂
Apariencia	Polvo blanco, Transparente
Densidad	5680 kg/m ³ ; 5.68 g/cm ³
Masa molar	123.218 g/mol
Punto de fusión	2988 K (2715 °C)
Punto de ebullición	4573 K (4300 °C)
Índice de refracción (n _D)	2.13
Solubilidad	HF, y HSO ₄ , HNO ₃ , HCl caliente

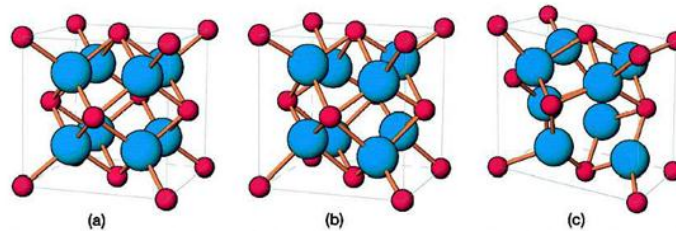


Figura 2.3. (a) fase cubica, (b) fase tetragonal y (c) monoclinica del ZrO_2
 Recuperado de: <http://dioxidodecirconio.blogspot.com.co/>

2.2. Métodos de síntesis para obtener compuestos de interés tecnológico.

En épocas anteriores, la obtención de los materiales se desarrolló en forma más empírica que teórica. En la actualidad esto ha cambiado debido al avance en el conocimiento de las propiedades, características y aplicaciones de la materia, soportado en los principios de la física y de la química. Estos estudios han puesto en evidencia que las diferentes propiedades fisicoquímicas de los materiales están relacionadas con su microestructura, por ejemplo, cómo ella está ordenada o desordenada y como se agrupan los átomos que lo conforman. Así mismo, se ha encontrado que las propiedades que se observan y se aprovechan de los materiales son, en general, el resultado del efecto conjunto de los átomos y no de propiedades aisladas de los mismos. Es por esto que la ciencia de materiales trata de controlar estos parámetros de una manera eficiente y reproducible, acción que se ha logrado exitosamente en muchos materiales (James, 2005). Es normal que el estudio de los materiales esté ligado a los alcances y pretensiones del mundo moderno, considerando: las necesidades humanas, la economía y la ecología.

El óxido de cerio ha sido sintetizado por el método de sol gel y micro emulsión con el fin de optimizar sus propiedades fisicoquímicas de interés (Balavi et al, 2013), enfocándose en su capacidad foto catalítica sobre el reactivo naranja 16. Buscando mejorar aún más su eficiencia mediante el método de sol gel se han preparado películas compuestas de interfaz entre CeO_2/TiO_2 mediante recubrimiento por inmersión y técnica de calcinación (Jiang et al, 2009) otras técnicas como combustión han permitido obtener polvos cerámicos (Hwang et al, 2006) utilizando urea como combustible y nitrato de amonio cerico como fuente de cerio, permitiendo obtener nanocristales con un tamaño aproximado de 25nm. Zhang y colaboradores sintetizaron nanoparticulas de CeO_2 mediante la técnica de mezcla de soluciones acuosas de nitrato de cerio y hexametilentetraamina con un tamaño hasta de 2nm (Recillas et al., 2011; Zhang et al, 2004). La

incorporación de otros elementos dentro de la estructura del óxido también ha sido investigada, mediante adsorción e implantación se han incorporado elementos como carbono y nitrógeno (Ortega, 2012) mostrando una disminución en el band gap del óxido. Mediante el método de sol-gel se ha investigado la obtención de nanopartículas y películas nanoestructuradas realizando modificaciones a esta técnica se ha logrado fabricar películas nanoestructuradas de óxido de cerio dopado con Terbio (Ansari et al, 2010) con un band gap de 3.57 eV, así como nanopartículas de óxido de cerio (IV), que exhibieron diferentes propiedades ópticas (Garita et al, 2014) que las obtenidas por el sol-gel convencional. Se han comparado los métodos de combustión y sol-gel sintetizando nanopartículas de CeO_2 utilizando glicina como combustible y nitrato de cerio como precursor para la combustión, y se ha comprobado una mayor eficiencia en fotocatalisis por parte de las nanopartículas obtenidas por sol-gel (Tambat et al, 2016). El cerio también ha sido empleado como dopante para sistemas como el óxido de titanio buscando mejorar sus propiedades, como el caso de la degradación de fenol donde el sistema con cerio demostró mayor eficiencia fotocatalítica (Martin et al, 2016.). Aunque los métodos de sol-gel, combustión de soluciones, precipitación controlada entre otros han demostrado dar buenos resultados en cuanto a la obtención de nanopartículas con propiedades fisicoquímicas favorables para procesos fotocatalíticos, el método Pechini también ha sido empleado demostrando características como las del sol-gel. Casos como la síntesis de óxido de Titanio en fase anatasa (Ochoa et al, 2010), la síntesis y el sinterizado de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ por un método basado el proceso de Pechini (Quinelato et al, 2001), la obtención de nanopartículas de ZnO y ZrO_2 (Guerrero et al, 2013) mostrando un alto control en la estequiometría, y compuestos con una elevada homogeneidad. Síntesis de CuO-CeO_2 , con aplicación en la remoción de monóxido de carbono (Neiva et al, 2011) demostrando características estructurales directamente relacionadas con su capacidad catalítica. Obtención de pigmentos cerámicos de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ (Santos et al, 2007), síntesis de óxido ZnO (Hurtado et al, 2016). Por lo tanto la obtención de soluciones solidas puede darse mediante la utilización de distintas técnicas de síntesis, siendo el método de pechini una alternativa bastante atractiva cuando se requieren características específicas de tamaño nanométrico, propiedades ópticas y control de morfología, muchos de los materiales (nanopartículas, nanocompositos, interfaces..etc)obtenidas por distintos métodos son investigadas en procesos fotocatalíticos, como interfaces de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizada por el método de evaporación y utilizados en la degradación de rodamina B (Li et al., 2013), o TiO_2

dopado con nitrógeno sintetizado por sol-gel utilizado para degradar azocompuestos(Zapata & Hernández, 2014), películas delgadas de TiO_2 para degradar azul de metileno(Mejía et al., 2010), interfaces de $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ sintetizadas mediante sol-gel y utilizadas para degradar azul de metileno (Jiang et al., 2009) como muchos otros compuestos formados por elementos que aún se encuentran en proceso de investigación como el Bismuto (Tang et al., 2013) que debido a su escases no han podido investigarse a fondo a pesar de demostrar una alta eficiencia en procesos fotocatalíticos (Hsieh et al., 2013). Teniendo en cuenta todos estos métodos y las posibilidades que nos proporcionan en cuanto a la obtención de materiales nanoscópicos individuales o combinados, se puede decir que la síntesis de soluciones sólidas y demás formas de los materiales cerámicos aun es un campo en constante estudio, pues a cada método se le pueden realizar modificaciones que permitirán obtener resultados distintos, además de la gran cantidad de elementos presentes en la naturaleza con posibilidades de aplicación muy altas.

Todos estos compuestos fueron estudiados utilizando técnicas de caracterización como fotoluminiscencia y transmitancia óptica(Pereyra., 2013.) espectroscopia Raman para nanoesferas de ceria (Li et al., 2011), o para Ceria Rombica (Renuka, 2013) , espectroscopia Uv-Vis de absorción (Díaz et al., 2010), espectroscopia infrarroja (Ochoa et al., 2010) que nos permiten la identificación de sus propiedades ópticas y defectos estructurales dos aspectos muy importantes para procesos fotocatalíticos. También técnicas que se utilizan para analizar las características que se esperan normalmente como estructura y tamaño, Difracción de rayos X , microscopia electrónica de transmisión, microscopia de barrido (Materiales Ceramicos, 2014: Da Róz et al., 2015).

2.2.1. Método cerámico

Este método conocido como síntesis en estado sólido, es una técnica tradicional de preparación en el que se usan sólidos para producir compuestos estables termodinámicamente. Normalmente es un método de síntesis, a altas temperaturas ($> 1.300 \text{ K}$), en el cual se ponen en contacto reactivos sólidos que previamente se mezclan en un mortero o en un molino de bolas con cantidades superiores a 20 g, y luego se calientan a temperaturas suficientemente altas para permitir interdifusión y reacciones en estado sólido. El método implica acciones simples y su uso es esencial para preparar óxidos mixtos. Entre las desventajas del método cerámico está la falta de homogeneidad de los materiales obtenidos, ya que las reacciones en estado sólido, entre los

óxidos precursores, ocurren a muy baja velocidad y se requieren temperaturas muy elevadas, lo que ocasiona un gran consumo de energía (Schwarz et al., 1995).

2.2.2. Química suave

Teniendo en cuenta las limitaciones del método cerámico como técnica para producir materiales avanzados, se han implementado y desarrollado métodos químicos más manejables que requieran una temperatura de síntesis baja. Esos métodos se han agrupado bajo el nombre de “chimie douce” (química “dulce” o “suave”) que presta atención a la estructura, estabilidad y mecanismos de formación del producto.

Las reacciones químicas “suaves” se llevan a cabo bajo condiciones controladas y moderadas (típicamente a Temperaturas < 500 °C). En estas reacciones, los elementos estructurales de los reactivos se preservan en el producto, pero la composición cambia. Este método es muy útil para aplicaciones donde se requieran modificaciones de las estructuras electrónicas de los sólidos (dopaje), diseño de nuevos compuestos metaestables, preparación de reactivos y materiales de área superficial alta para ser usados en: catálisis heterogénea, baterías y sensores (I. N. G. Jiménez, 2016).

La síntesis de materiales vía “chimie douce” se desarrolló ampliamente en la década pasada y, por lo general, involucra métodos químicos húmedos, como: coprecipitación, método del precursor, método sol-gel, síntesis hidrotermal, entre otros. A continuación, se indicará brevemente en qué consisten el método utilizado para la síntesis del material de interés para este trabajo de investigación.

Método del precursor

Este método consiste, básicamente, en conformar soluciones con ciertos reactivos de partida, remover posteriormente el solvente para obtener una mezcla amorfa o nanocristalina de iones con uno o más de los siguientes aniones: acetato, citrato, hidróxido, oxalato, alcóxido, etc. Finalmente, se calienta el “gel” o polvo resultante para inducir la(s) reacción(es) que lleven a la obtención del producto deseado.

Entre las ventajas del método se tienen la eliminación de los problemas difusionales y la falta de homogeneidad del producto, la obtención de productos a una menor temperatura que en el método cerámico, posibilidad de obtención de fases metaestables, eliminación de fases intermedias

impuras, producción de compuestos con pequeños cristalitas (alta área superficial) (Karunakaran & Gomathisankar, 2013).

Por otro lado, una desventaja del método está en la dificultad, en ciertos casos, de controlar la estequiometría exacta que se requiere en el producto final, debido a la dificultad de encontrar reactivos compatibles para trabajar.

2.3. Aspectos generales de las técnicas de caracterización

El campo de la ciencia de los materiales ha podido avanzar a grandes pasos gracias al desarrollo de nuevas y mejores técnicas de análisis, que permiten determinar características fundamentales de cada material según el método de obtención. Gracias a esto se pueden realizar cambios a los métodos de síntesis conociendo el efecto en la estructura y propiedades. En los siguientes ítems se describe brevemente en que consiste cada una de las técnicas empleadas en el presente trabajo.

2.3.1. Análisis térmico diferencial y termo gravimétrico ATD/TG

El ensayo de análisis térmico de un material involucra un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o material), en función de la temperatura, mientras la muestra se somete a un programa de calentamiento previamente especificado permitiendo medir las transiciones endotérmicas y exotérmicas. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos de caracterización que difieren en la propiedad física medida (González, 2015). Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos farmacéuticos, arcillas, minerales, metales, aleaciones, polímeros y plásticos (Madrid, 2010).

2.3.2. Espectroscopia de absorción UV-Vis

Dentro de los métodos espectrométricos o espectrofotométricos de análisis para identificar y cualificar elementos presentes en distintos medios, se encuentra la espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis). La espectroscopia describe la interacción entre la radiación electromagnética y la materia mediante los efectos de; absorción, transmisión, reflexión, refracción y dispersión. Toda radiación electromagnética viene caracterizada por una longitud de onda (λ), una frecuencia (ν) y una energía (E) que se relacionan a través de la ecuación de Plank (ecuación 2.1).

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (2.1.)$$

Específicamente, la espectroscopia UV-Vis utiliza la radiación del espectro electromagnético, cuya longitud de onda está comprendida entre los 100 y los 900 nm y su energía entre $7,469 \cdot 10^{24}$ y $9,401 \cdot 10^{23}$ eV/mol⁻¹ y su interacción con la materia para conocer las transiciones electrónicas que pueden ocurrir en un sistema. Es necesario reiterar que, para que esto suceda, y la interacción sea efectiva, es necesario que el sistema a analizar tenga un tamaño similar o menor a la longitud de onda (λ) de la radiación incidente, en caso contrario predomina el proceso de dispersión. Para las nanopartículas, con un tamaño < 100 nm, se cumple este requerimiento y por lo tanto se podrían analizar con esta técnica espectroscópica. En la figura (2.4.) se indican los detalles de la transición tomando dos niveles de energía como referencia.

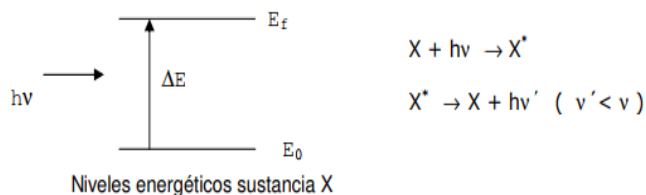


Figura 2.4. Transición tomando dos niveles de energía

Tal que la energía requerida para propiciar la transición electrónica entre estos dos estados sería:

$$\Delta E = E_f - E_0 = h\nu \quad (2.2.)$$

Donde ΔE es característico de cada sustancia, así como lo son los estados energéticos E_f y E_0 , lo que proporciona una metodología de análisis cualitativo de un analito, en una muestra. Además, la cantidad de energía E absorbida o transmitida por la muestra es proporcional a la concentración de la misma por lo que también se puede hacer un análisis cuantitativo (Química, 2010).

2.3.3. Espectroscopia Infrarroja:

La espectroscopia infrarroja se fundamenta en la absorción de radiación en el rango de longitudes de onda entre 0,7 y 400 μm por las moléculas que están vibrando. La molécula absorberá la energía del haz de radiación infrarroja cuando dicha energía sea igual a la necesaria para favorecer una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comenzaría a

vibrar de una manera determinada gracias a la energía que le suministró la radiación, energía que depende de la frecuencia o longitud de onda de la radiación incidente.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico que se puede considerar como una huella dactilar de la misma, ya que todas las moléculas (con algunas excepciones) presentan algunas vibraciones (modos vibracionales) que, al activarse, propician la absorción de energía correspondiente a una determinada longitud de onda, principalmente en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. De esta forma, analizando para que valores de las longitudes de onda absorbe una sustancia, en la zona del infrarrojo, se podría obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

2.3.4. Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con longitud de onda en el rango de 0.5 a 2.5 Å (onda corta) y su interacción con la materia puede generar dos fenómenos físicos importantes: difracción y fluorescencia. Para la caracterización de un material mediante esta técnica, se utiliza, principalmente, el fenómeno de difracción que produce un patrón característico al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con la sustancia cristalina. Específicamente, la difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente de un haz de rayos X, por parte de la materia, manteniendo la longitud de onda de la radiación incidente y propiciando un patrón de interferencia entre las ondas, en fase, que son dispersadas en determinadas direcciones del espacio (Ramón, 2007). Este fenómeno de difracción puede describirse con la ley de Bragg que predice la dirección en la que ocurre interferencia constructiva entre los haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal, dada por la ley de Bragg (ecuación 2.3.)

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.3.)$$

Los patrones de difracción de rayos X de muestras policristalinas permite la identificación de las fases cristalinas presentes en un material ya que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico. Entre los valores de parámetros estructurales que se pueden obtener de los patrones de difracción, el tamaño de cristalito es muy importante; éste se determina utilizando la fórmula de Scherrer dada por:

$$\beta = \frac{n * \lambda}{S * \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (2.4.)$$

Dónde: β es el tamaño promedio del cristal, n un factor de forma del cristal (para este caso aproximado 0.9), λ longitud de onda de la radiación utilizada, S el ancho del pico a la altura media del mismo y θ la ubicación del pico.

2.3.5. Microscopia electrónica de transmisión

Considerando la naturaleza y funcionamiento del microscopio electrónico (ME) se pueden obtener electrones acelerados con longitudes de onda hasta 1 \AA , condición que permite obtener resoluciones a nivel de unos cuantos Ångström. Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante). (J. Jiménez, 2005)

2.3.6. Fotoluminiscencia

La luminiscencia es uno de los procesos inversos a la absorción (Herman & Sitter, 1996). Mientras que en la absorción un cuanto de luz es absorbido para favorecer la excitación de un electrón, en la luminiscencia se genera un fotón como consecuencia de la recombinación entre electrones y huecos excitados. La luminiscencia en sólidos, no solo es de interés científico sino también de considerable interés tecnológico.

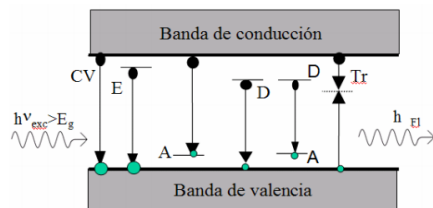


Figura 2.5. Esquema que ilustra la generación de pares electrón-hueco y las transiciones radiativas. Se ilustran los procesos de relajación CV: Bandas conducción-valencia; E: excitación; A: aceptores; D: donores; D-A: pares donador-aceptor; Tr: Trampas.

El proceso de luminiscencia requiere de una concentración no equilibrada de portadores de carga en las bandas electrónicas o en los estados electrónicos de una estructura con defectos (figura 2.5.) Si este no-equilibrio es obtenido irradiando la muestra con luz, por ejemplo, la de un láser, la recombinación radiativa es llamada fotoluminiscencia. Esta es una de las técnicas no

destructivas más sensibles y con ella se pueden analizar tanto las propiedades intrínsecas como extrínsecas de los semiconductores. La fotoluminiscencia está relacionada con la radiación emitida por un cristal, después de haber sido excitado ópticamente, y particularmente considera los caminos de recombinación radiativa de los pares electrón-hueco foto-excitados. El experimento consiste, básicamente, en registrar y medir la luz emitida por el material en estudio, considerando su longitud de onda, después de haber sido irradiado con un haz de fotones (comúnmente un láser) con una energía, normalmente, mayor al valor de la energía de su banda prohibida (Martínez Cantón, 2007).

2.4. Colorantes y sus usos

Un colorante es una sustancia capaz de teñir un determinado material (base) denominado en la industria como “materia prima”, el cual puede ser: una fibra textil, cuero, papel, plásticos o polímeros, alimentos, etc. Buena parte de los colorantes sintéticos utilizados en las industrias: textil, de alimentos y plásticos, son compuestos orgánicos cuya absorción de luz en las regiones del ultravioleta y visible se debe a transiciones electrónicas en los niveles σ ó π que forman los enlaces covalentes o en los orbitales de no enlace, denominados “n”. Los electrones que absorben un fotón de luz, de longitud de onda adecuada ubicados en estos enlaces, serán promovidos a los respectivos niveles anti-enlazantes σ^* ó π^* ; las longitudes de onda absorbidas dependen del tipo de estructura del colorante (nitrados, azufrados, azoicos etc) (Contreras, 2007). Los colorantes pueden ser clasificados según su método de aplicación (Barrios-Ziolo, Gaviria-Restrepo, Agudelo, & Cardona Gallo, 2015) como: Ácidos, Básicos Dispersos, Directos Reactivos y de Baño.

La firmeza o resistencia a la luz es un requisito fundamental que deben cumplir los colorantes que se utilizan, por ejemplo, en cortinas, alfombras y ropa de vestir. Por lo tanto, los colorantes de trifenilmetano tienen poca firmeza debido a que experimentan una reducción fotoquímica. Por su parte, los colorantes azoicos, una clase grande e importante, también son susceptibles a la foto-descomposición debido a una ruptura del enlace $-N=N-$. En este caso la foto-descomposición se puede remediar estabilizando el enlace “azo” mediante la incorporación, en su estructura, de: (1) Grupos sustituyentes atractores de electrones, en posición orto al grupo azoico, y (2) grupos voluminosos que protejan al grupo azoico y puedan formar complejos

metálicos. Por ejemplo, un compuesto o,o-dihidroxiazo formaría rápidamente complejos con el cromo, produciendo una estructura estable (Contreras, 2007).

Debido al amplio uso de las diferentes clases de colorantes y las características de resistencia a la descomposición mencionadas es importante abordar los efectos que estos tienen en la salud del ser humano y en el medioambiente (Ecotoxicidad). La presencia de colorantes en fuentes hídricas y áreas forestales lastimosamente es bastante común, ya que dependiendo del tipo de colorante aproximadamente entre un 2 y un 50% de estos compuestos son vertidos al ambiente a pesar de que son considerados compuestos resistentes a los tratamientos convencionales, debido a su origen y estructuras complejas (Martinez et al., 2014). Los principales efectos en el medio ambiente causados por estos compuestos se deben a dos factores. Primero: tienen la capacidad de inhibir la transmisión de luz en el medio acuático causando la muerte de organismos que requieren de la energía solar para su supervivencia ya que realizan procesos fotosintéticos. Segundo: Toxicidad molecular: el tipo de molécula del colorante representa un determinado nivel de toxicidad para las especies acuáticas como algas y peces, se ha comprobado que la toxicidad molecular puede ser mucho más elevada que la asociada al efecto en la transmisión de la luz, como el caso del rojo 40 para el cual se ha determinado que su toxicidad molecular es 60 veces mayor (Barrios-Ziolo et al., 2016), causando la muerte de los organismos o efectos perjudiciales en la reproducción de dichas especies (Cervantes., 2008). Los colorantes azoicos son colorantes sintéticos y son los más utilizados por la industria textil, aunque su uso está prohibido por la unión europea (Greenpeace México (19 de octubre 2016), ya que se ha comprobado que al entrar en contacto con la piel causan alergias e irritaciones y un constante contacto con estos puede llegar a causar cáncer (Martinez et al., 2014). La vida media de estos colorantes también representa un grave problema ya que por ejemplo el colorante el azul 19 tarda aproximadamente 46 años en degradarse bajo condiciones ambientales normales (Hao et al., 2000) lo cual significa que estos compuestos se acumulan con el paso de las décadas, agravando cada vez más la situación y dificultando su completa eliminación. Es por estas razones mencionadas además de aspectos que no se trataran con profundidad pero que cabe mencionar como el caso de los productos y subproductos utilizados y generados en los procesos de coloración, que pueden ser incluso de mayor toxicidad que los mismos colorantes.

2.5. Métodos de eliminación de colorantes

Las características tóxicas de los colorantes, además de que una parte de ellos se fabrican con una alta resistencia química y biológica, han llevado a desarrollar procesos de descontaminación más eficientes que permitan la eliminación de estos compuestos, reduciendo sus efectos nocivos sobre el medioambiente. Dichas técnicas permiten separar los colorantes del agua o reducirlos a compuestos más simples, de menor toxicidad y que se puedan descomponer en un menor periodo de tiempo bajo condiciones ambientales. Entre los métodos más representativos se pueden mencionar, de forma general: la filtración, la adsorción, el uso de microorganismos (biodegradación) y agentes químicos, y procesos avanzados de oxidación (dentro de los cuales se encuentra la fotocatalisis heterogénea); estos procesos se pueden clasificar según sus características como físicos, químicos, biológicos o combinados (Pavas et al., 2012) entre los más utilizados se encuentran: Adsorción y Membranas de filtración (Jiménez, 2009) (dentro de los físicos), reactivo fenton, ozonación, destrucción electroquímica, coagulación, y fotocatalisis (dentro de los fisicoquímicos). Otros métodos de gran importancia son los biológicos en los cuales se da el proceso denominado biodegradación. Este es el resultado de los procesos de digestión, asimilación y metabolización de un compuesto orgánico realizado por bacterias, hongos, protozoos y otros organismos. En principio, todo compuesto sintetizado biológicamente puede ser descompuesto biológicamente. Sin embargo, muchos compuestos químicos (lignina, celulosa, etc.) son difíciles de degradar por los microorganismos por lo que, para mejorar la actividad metabólica de estos, se pueden adicionar co-sustratos o fuentes de carbono y energías secundarias, las cuales pueden acelerar la asimilación del colorante (Barrios-Ziolo et al., 2015).

2.5.1. Uso de semiconductores en la degradación de colorantes

El uso de semiconductores en la remoción de múltiples contaminantes se viene investigando desde hace varias décadas (Gálvez et al., 2001; Fujishima et al., 2000). Un caso especial es el uso de óxidos nanométricos en diferentes presentaciones, tales como: nanopartículas (povos cerámicos), heterojunturas, películas delgadas e interfaces. Aunque el semiconductor más estudiado y utilizado, desde los inicios de la fotocatalisis, ha sido el TiO_2 (Gálvez et al., 2001), este no es el único que ha mostrado buenas propiedades fotocatalíticas. Teniendo en cuenta los aspectos presentados en el capítulo 2: métodos de obtención de los materiales, estructura electrónica, estados de oxidación, afinidad por el oxígeno y estructura de defectos, existen varios elementos con potenciales propiedades fotocatalíticas, en la forma de óxidos u otros compuestos.

Elementos como el Zn, Ga, Bi, Fe, Cd, Zr, Ce y Sn, entre otros, han sido utilizados para conformar materiales nanométricos obteniéndose resultados muy prometedores en procesos de degradación; además, estos se podrían acoplar buscando mejorar su capacidad, ampliando las posibilidades. Específicamente, el óxido de zinc ha sido empleado en la decoloración de azul de metileno, bajo radiación solar simulada, propiciando un 99% de decoloración luego de 2 horas de exposición (Li et al., 2014). Así mismo, se ha investigado la combinación de este óxido con otros compuestos con el fin de mejorar su eficiencia en el proceso fotocatalítico, tal como ocurrió con las nanopartículas de $ZnGa_2O_4$ usadas para degradar naranja de metilo y azul de metileno (Yuang et al. 2014) que mostraron una alta capacidad de degradación, incluso mejor que el TiO_2 comercial *Degussa* p-25. Otros compuestos, como el oxiclورو de bismuto $BiOCl$ (Sarwan et al, 2012) y el óxido de bismuto Bi_2O_3 (Li et al., 2013) han sido estudiados con buenos resultados, pero, debido a la poca existencia de bismuto en la corteza terrestre, no son viables para aplicaciones a gran escala. Por otro lado, se han usado estos materiales con el objetivo de mejorar la eficiencia de los semiconductores bajo luz visible formando interfaces o heterojunturas (acoplamiento de semiconductores), como las heterojunturas de TiO_2/Bi_2O_3 (Wang et al., 2011) utilizadas en la degradación de rodamina B con un 90% de eficiencia. Así mismo, se han utilizado no-óxidos como, por ejemplo, los sistemas; SnS_2 y CdS , en la degradación de rodamina B y naranja de metilo, siendo el SnS_2 el más eficiente en el proceso (Li et al, 2012).

En cuanto a la capacidad degradante del óxido de cerio (CeO_2), sistema de interés para el presente trabajo, se ha estudiado su capacidad individual así como el efecto del acoplamiento con otros semiconductores, destacándose la formación de nanocompositos de $CeO_2-Bi_2O_3$ (Li & Yan, 2009), la obtención de materiales mesoporosos de $ZrO_2-CeO_2-TiO_2$ (Li et al., 2013) y CeO_2/Bi_2O_3 (Hsieh et al., 2013), y nanofibras porosas de ZnO/CeO_2 utilizados en la degradación de rodamina B y naranja II, bajo luz visible, que mostraron alta eficiencia, hasta 100% de remoción, por ejemplo. Así mismo, se ha estudiado su capacidad degradante, en forma individual, con colorantes no biodegradables como el AO7 (naranja ácido 7) (Ji et al., 2009), requiriéndose, en este caso, tiempos de irradiación de 10 horas para la eliminación completa del contaminante (en una concentración de 70 mg/L), utilizando 1 g/L de catalizador, condiciones que indican que fue un proceso de baja eficiencia. Por otro lado, en la degradación de naranja-16 con CeO_2 se obtuvo remoción del colorante luego de 2 horas de irradiar con luz visible (Balavi et

al., 2013), mientras que para el colorante Xileno amarillo 6G en solución acuosa las nanopartículas de ceria, obtenidas mediante el proceso de sol-gel (Tambat et al., 2016), mostraron resultados de 100 % de remoción en tiempos de irradiación de 30- 40 minutos con una concentración del colorante de 10 ppm, mientras que con 20 ppm y 30 ppm la remoción fue de un 53% y 73% respectivamente. En todos los casos se utilizó una concentración de 1g/L del fotocatalizador óxido de cerio y fue excitado con una longitud de onda pico de 365 nm. Incluso se ha investigado la capacidad degradante de los iones de Cerio (III) y Cerio (IV) (Cheng et al., 2015) obteniéndose buenos resultados, al ser activados con luz UV, hasta un 80% de remoción en 40 minutos para el Cerio (III) y en 20 min para el Cerio (IV) utilizando una concentración de iones de 0.25 mmol/L en ambos casos. Demostrando que tanto como elemento como en forma de óxido el cerio es un elemento viable para aplicaciones fotocatalíticas.

Como se puede apreciar, considerando lo enunciado, el campo de investigación de las propiedades fotodegradante de los semiconductores es muy amplio ya que, si individualmente exhibe una capacidad representativa, al combinarse con otros elementos o al acoplarse con otros semiconductores las posibilidades pueden incrementarse apreciablemente. Indudablemente, que estas soluciones sólidas o acoplamiento de semiconductores presenten un buen efecto degradante, depende, también, de factores como el pH del sistema, tipo de colorante a degradar, método de síntesis del material activo, entre muchos otros, factores que hay que analizar y que pueden conducir a la obtención de resultados muy diferentes en cada caso. Los resultados obtenidos en estos estudios se pueden utilizar en pro de avanzar en el desarrollo de nuevos materiales y encontrar los campos de aplicación, así como las condiciones más adecuadas, en los que cada uno de ellos sea más eficiente.

2.6. Reactores para fotocátalisis con luz UV artificial.

Existen diferentes factores a considerar, a la hora de diseñar un reactor fotocatalítico, los cuales dependen de las condiciones de trabajo bajo las cuales se van a realizar las pruebas de foto degradación y de la complejidad de las mismas. Los reactores utilizados a nivel industrial, para el tratamiento de aguas, están constituidos por diferentes etapas que, además, complementan el proceso de fotodegradación ya que éste, por sí solo, no logra la descontaminación total del sistema; es necesario adicionar, por lo tanto, procesos de condensación, filtración, regulación del catalizador, adición de agentes oxidantes (como persulfato de sodio o peróxido de hidrógeno) o directamente el suministro de oxígeno, entre otros (Malato et al., 2004). Además, en estos

reactores luego de someter las aguas a estos procesos, ellas deben ser estabilizadas y potabilizadas (reglamento técnico del sector de agua potable y saneamiento básico RAS 2000), por lo cual sus características de funcionalidad son muy diferentes a las de un reactor que se vaya a emplear en pruebas de laboratorio. En este último, normalmente, se realizan pruebas experimentales con el fin de evaluar la capacidad fotodegradante de ciertos compuestos de interés, por lo que se trabaja con pequeños volúmenes de agua, controlando el tipo y la cantidad de contaminante además de cantidades de apenas algunos miligramos de catalizador. Las fuentes de radiación a utilizar tienen el papel más importante en este tipo de equipos ya que estas deben suministrar la energía suficiente para excitar el material, lo cual depende de la longitud o longitudes de onda que emiten, generalmente emiten un espectro con una longitud de onda pico. Una lámpara UV es un bulbo o tubo de cristal de cuarzo lleno de gas que puede ser Sodio, Mercurio, o un Halogenuro metálico (mercurio combinado con un halógeno) con dos electrodos en los extremos que, al suministrarle electricidad, forman un arco eléctrico entre ellos propiciando calentamiento y variaciones en la presión de dicho gas, así como emisión de luz. Para su funcionamiento, la fuente requiere de un dispositivo denominado “balasto” el cual puede ser electrónico o electromagnético y es el encargado del correcto encendido de la lámpara (Donnell et al., 2002). Estas lámparas presentan distribuciones espectrales con picos de emisión en determinadas longitudes de onda, según el tipo de dopaje que se utilice; para el caso del cuarzo los dopantes pueden ser: Plomo, Bismuto, Talio, Hierro, Galio, y Mercurio entre otros. (“Lámparas UV (ultravioleta),” n.d.)

CAPITULO 3
Procedimiento experimental
implementado para sintetizar las
soluciones sólidas y evaluar su capacidad
fotodegradante

3.1. Descripción general del método de obtención de la Ceria.

Específicamente, en este trabajo, se utilizó el método de precursor polimérico (Pechini) para obtener tanto la Ceria como los compuestos de Ceria. Para la realización de este método de síntesis se utilizan como precursores sales inorgánicas y/o alcóxidos, así como ácido cítrico y etilenglicol. Inicialmente se conforma una solución de etilenglicol y ácido cítrico, calentando la mezcla a ~ 100 °C, a la cual se adiciona el precursor disuelto en agua, en el presente caso el nitrato de cerio en las cantidades establecidas, en continua agitación. Posteriormente se calienta esta solución, a una temperatura de ~120°C, para favorecer las reacciones de poliesterificación y eliminación del solvente y la conformación de una resina; esta se somete a una temperatura 270°C para obtener el precalcinado.

3.1.1. Obtención de compuestos de CeO₂-TiO₂ y CeO₂-ZrO₂

Consideramos las ventajas del método Pechini en la síntesis de soluciones sólidas, donde la mezcla de los precursores se realiza a nivel atómico favoreciendo una alta pureza química del material sintetizado, reduciéndose así los gastos energéticos ya que se elimina la necesidad de procesos posteriores para mejorar dicha característica. Se estructuró y estableció una metodología con base en él (figura 3.1.). El método debe garantizar la reproducibilidad de las características de las nanopartículas de óxido de cerio (CeO₂), óxido de Cerio –Titanio y óxido de Cerio-Zirconio. Para cumplir con dicho objetivo se utilizaron precursores de alta calidad, empleados en diversos trabajos sobre síntesis y dopaje de nanopartículas, específicamente en este trabajo fueron utilizados tres precursores: el nitrato de cerio hexahidratado (Ce (NO₃)₃·6H₂O) (Alfa Aesar); de titanio, el tetrabutóxido de titanio –TBT (Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄) (MERCK) y de Zirconio, el tetrabutóxido de Zirconio (Zr[O(CH₂)₃CH₃]₄) (MERCK). Teniendo como fin obtener soluciones sólidas, para las cuales se tomaron concentraciones de 3% y 5% en moles tanto para el Titanio como para el Zirconio.

Para obtener las nanopartículas de Cerio se tomó un volumen de 13.5mL de etilenglicol al cual se adicionaron 4 gramos de ácido cítrico colocando la mezcla en agitación constante y sometiéndola a una temperatura de 100°C durante 30 minutos. Luego se adicionó el precursor de cerio disuelto en agua. Controlando el pH inicial (~0,5) de la solución y una vez esta se encuentra homogénea, se procede a adicionar hidróxido de amonio hasta obtener un pH~2 en agitación constante y evitando precipitados, obteniendo así una solución cristalina, a la cual se le trató térmicamente a 120°C durante 1.5 horas para la conformación de la resina. Finalmente, la

resina fue sometida a un tratamiento térmico de 270°C durante 2.5 horas hasta obtener el precalcinado del óxido de cerio. Las etapas del proceso se indican en la figura 3.1.

Por otro lado, para obtener las soluciones sólidas de CeO₂-Ti se siguió un proceso similar al que se empleó para obtener la Ceria. Durante la incorporación de los precursores de cerio y titanio se adicionaron las cantidades correspondientes a los porcentajes de interés, 3% y 5% de Titanio. Las etapas del proceso se indican en las figuras 3.2.

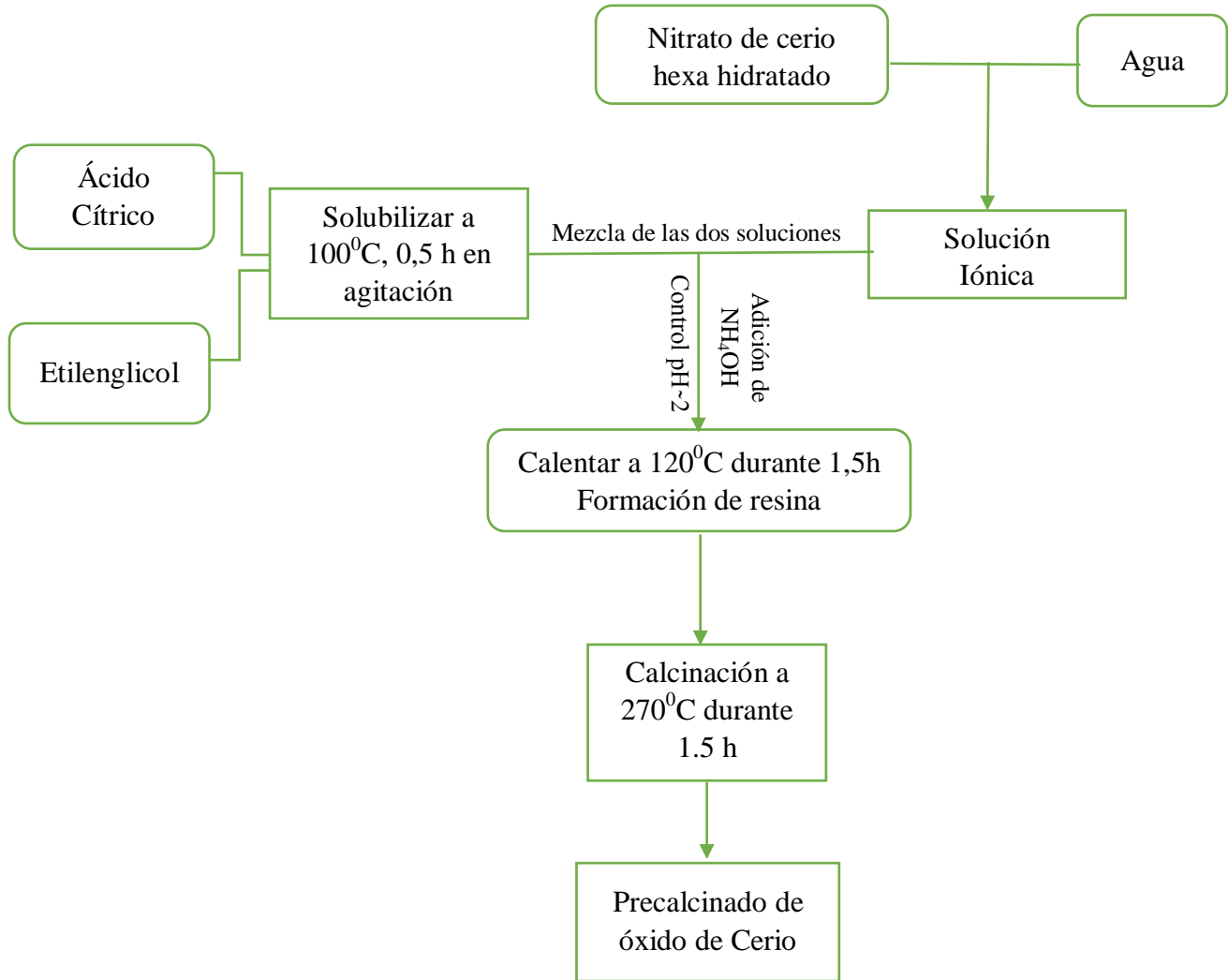


Figura 3.1. Esquemas de los procesos de síntesis utilizados para obtener el óxido de Cerio.

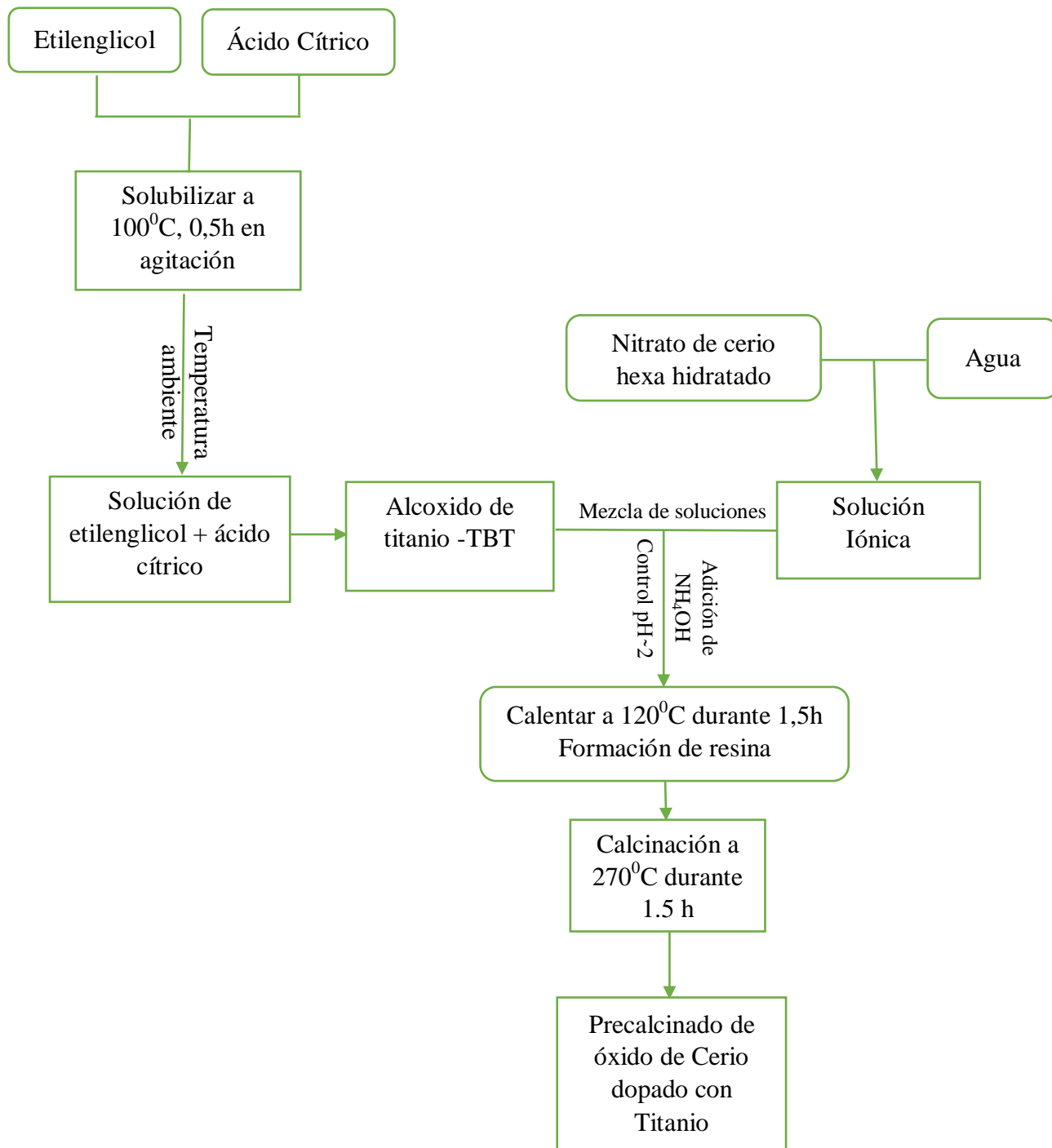


Figura 3.2. Esquemas de los procesos de síntesis utilizados para obtener soluciones sólidas CeO_2 -Ti.

El proceso de síntesis ilustrado en la figura 3.3 muestra una variación con respecto al proceso empleado para obtener el óxido de cerio dopado con titanio (figura 3.2). La modificación necesaria para llevar a cabo el dopaje se basó en solubilizar el alcóxido de circonio en etanol anhídrido, ya que este reactivo presentó una capacidad de hidrólisis mayor que la del alcóxido de

titanio por lo cual perdía rápidamente sus características físicas de viscosidad además de tornarse de color blanco y formarse precipitados, lo que ocasionó dificultad en el momento de adicionarlo a la mezcla inicial debido a la pequeña cantidad manejada en el proceso.

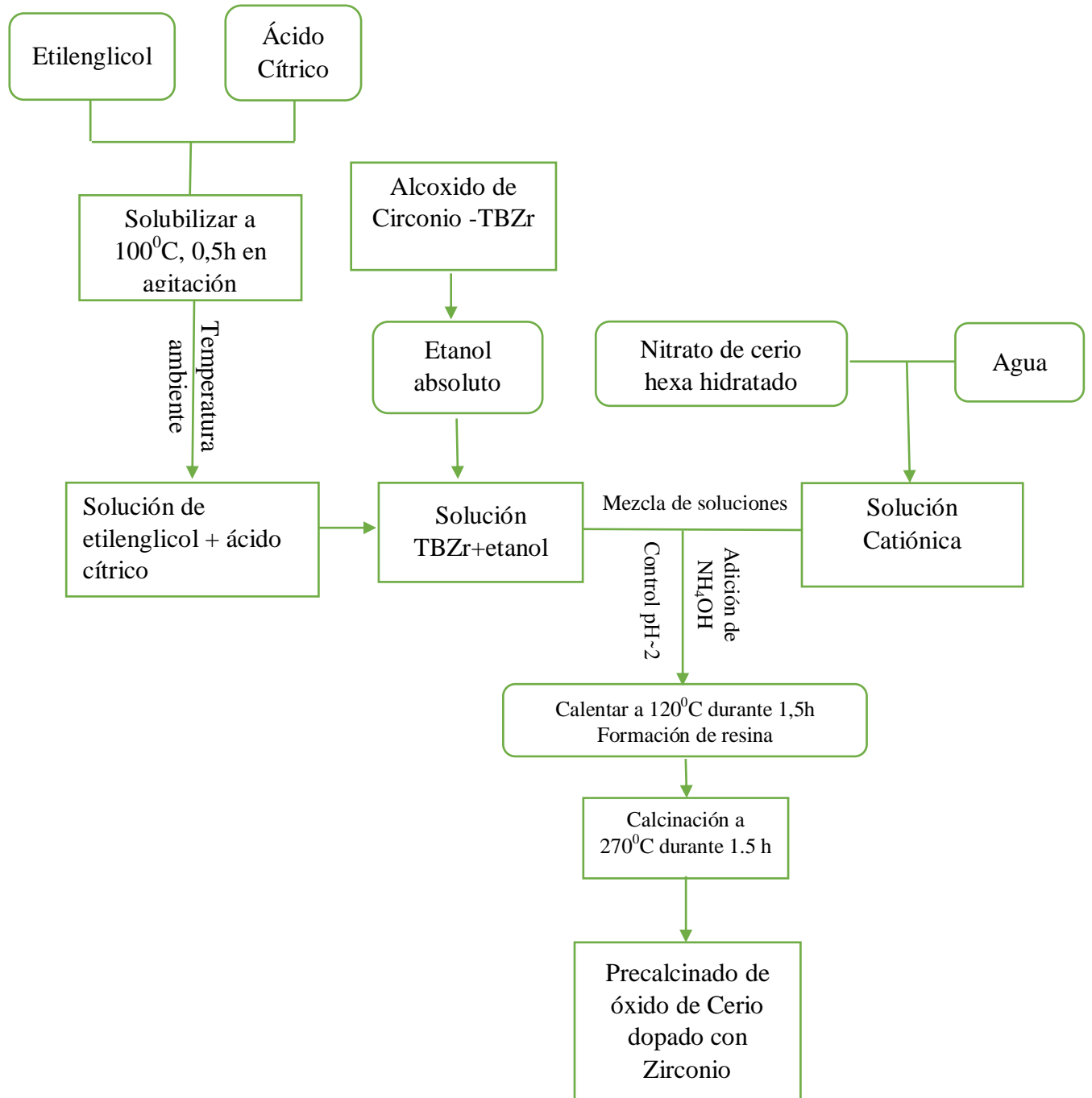


Figura 3.3. Esquemas de los procesos de síntesis utilizados para soluciones sólidas CeO_2 - Zr

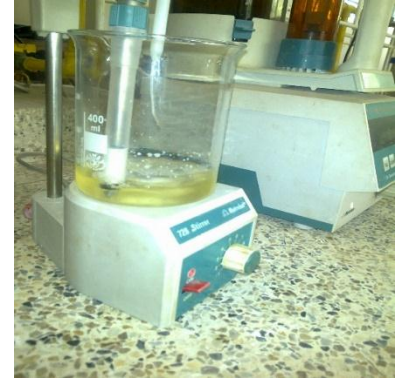
En la figura 3.4 se muestran fotografías del sistema en etapas típicas del proceso.



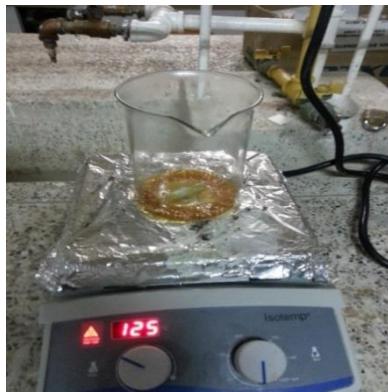
(a)



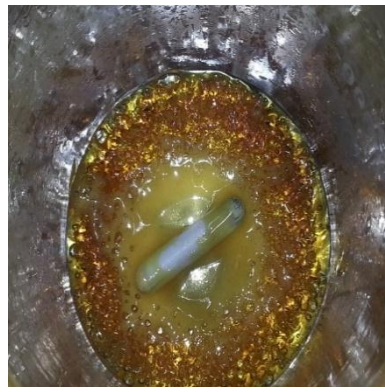
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 3.4. (a) mezcla de ácido cítrico y etilenglicol, en plancha a 125 °C y agitación constante. (b) regulación del pH de la mezcla utilizando el dosificador Metrohm 728 adicionando hidróxido de amonio de forma manual. (c) mezcla ácido cítrico, etilenglicol, nitrato de cerio hexahidratado y agua en agitación constante (d), (e) y (f) fases del proceso de formación de la resina. (g) resina colocada en el horno Haceb a 270 °C. (h) apariencia final del polvo cerámico antes de macerar.

3.2. Caracterización de los compuestos sintetizados

Una vez sintetizadas los sólidos de óxido de cerio, óxido de cerio-titanio y óxido de cerio circonio se procedió a su caracterización utilizando diferentes métodos: Análisis térmico de la resina (ATD, ATG), espectroscopias infrarrojas y absorción UV-vis, Difracción de Rayos X (DRX), microscopia electrónica de transmisión y fotoluminiscencia.

3.2.1. Análisis térmico de la matriz polimérica (resina)

Se estudió el efecto de la temperatura sobre la resina conformada inicialmente durante el desarrollo del proceso de síntesis de los compuestos. Específicamente eran de interés los cambios de peso, o termogravimetría (ATG), y los eventos endotérmicos y exotérmicos que ocurrieron en el sistema durante su calentamiento, análisis térmico diferencial (ATD). Para ello se utilizó el equipo Shimadzu 50, el cual posee un Rango de temperatura desde 20°C hasta 1200°C con Atmosfera de aire. Las velocidades de calentamiento que se pueden manejar en este equipo van desde 2 °C /min hasta 50 °C /min, la velocidad empleada en el presente trabajo fue de 10 °C /min.

3.2.2. Espectroscopia Infrarroja (IR)

Aunque la espectroscopia infrarroja se aplica frecuentemente en el análisis cualitativo de moléculas orgánicas y no tanto a la caracterización de materiales, en el caso concreto de las nanopartículas puede dar información relevante sobre las mismas debido a su pequeña dimensión (nanómetros), naturaleza supra-molecular y la importancia de la superficie frente al “bulk”, dada la alta cantidad de átomos superficiales con respecto a los átomos del “bulk” (Rubinson K.A., 2000). Considerando lo anterior, los materiales sintetizados en este trabajo, óxido de cerio, óxido de cerio –titanio y óxido de cerio Zirconio, se caracterizaron con esta técnica empleando específicamente el método de “pastillas”. Este método consiste en la fabricación de un objeto con una forma similar a la de una pastilla, el cual se forma debido a una fuerte presión aplicada al material base. En este caso, dicho material consiste de una mezcla de bromuro de potasio y el óxido a estudiar preparada en un mortero de ágata, esta mezcla homogeneizada es adicionada posteriormente en un elemento denominado “dado”, el cual posee un orificio torneado, con un pequeño espacio liso en el centro y se complementa con dos tornillos encargados de presionar el material. Para la adición, se coloca primero uno de los tornillos ubicándolo aproximadamente en

el centro del dado, sobre este es adicionada la mezcla de tal forma que quede esparcida, para posteriormente ingresar el otro tornillo y así ejercer la presión sobre el material apoyando el dado sobre un troquel con base de madera. Una vez obtenida la pastilla en el centro del dado, este es colocado en el equipo de IR de tal forma que el láser atraviese la pastilla, en el caso del presente trabajo el equipo fue el Thermo ScientificTM NicoletTM iS 10 FT-IR previamente programado en la técnica de inorgánicos KBr, permitiendo comprobar la formación del óxido, (previo a un análisis de DRX) además de identificar ciertos grupos funcionales que permitan definir las diferencias entre estos sólidos.

3.2.3. Espectroscopia de absorción UV-Vis

En el presente trabajo, la caracterización de las nanopartículas de óxido de Cerio, Ceria – Titanio, y Ceria- Zirconio empleando absorción Uv-Vis, se llevó a cabo utilizando el espectrofotómetro Génesis-6. Considerando el especial interes en la capacidad de absorción de Luz Uv, por parte de los óxidos, se utilizó la técnica de barrido con paso de 1 nm y un rango de 200 a 900 nm, lo cual permitió observar el comportamiento de la absorción de la radiación Uv por parte del material además de determinar su longitud de onda pico característica. Las suspensiones que se prepararon para realizar este ensayo, contenían 150 ppm del óxido dispersado en agua destilada usando el equipo de ultrasonido Elmasonic EH15 durante 15 minutos previos a la toma del espectro, tomando como “blanco” para dicha prueba, el agua destilada.

3.2.4. Difracción de rayos X (DRX)

El difractómetro empleado en el presente trabajo fue el modelo Rigaku Ultima IV con una fuente de cobre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) un rango de barrido de 10 a 70° utilizando un paso de 0.2°/min. En este tipo de equipos el haz es colimado por un juego de rendijas antes y después de incidir en la muestra. El juego de rendijas usado generalmente fue el 0.1 x 0.1 x 0.1 x 0.15 (grados). El barrido se realiza sincronizadamente θ -2 θ (es decir que mientras la muestra avanza un ángulo θ el detector avanza un ángulo 2 θ). De esta forma en todo momento se mantiene la geometría y el haz difractado es recogido por el detector cuando se alcanza la condición de Bragg.

3.2.5. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Para conocer la morfología y el tamaño de las partículas sintetizadas, se utilizó el microscopio electrónico JEM-1011. Para ello los polvos de Ceria, Ceria –Titanio y Ceria-Zirconio

sintetizados se dispersaron en etanol y luego se depositaron sobre rejillas de cobre a las que previamente se les había depositado una película de Forvarm (0.3%), la fabricación de estas películas se realizó en el laboratorio de microscopia de la Universidad del Cauca y consiste en la adhesión del Forvarm sobre vidrio acrílico, el cual es posteriormente sometido a un proceso de secado utilizando el calor radiante, generado mediante una lámpara de alta potencia de luz visible. Una vez seco, la película se forma sobre el vidrio y es separada del acrílico mediante su inmersión en agua. Posteriormente estas rejillas, que soportaban la muestra a analizar, se colocaron en el porta muestra del equipo que opera con condiciones establecidas.

3.2.6. Fotoluminiscencia

Con esta técnica de caracterización se analizaron las muestras sintetizadas de óxido de cerio y óxido de cerio con titanio, concentraciones 3 y 5%, para determinar cuáles son los procesos de recombinación radiativa de los pares electrón-hueco fotoexcitados, principalmente relacionados con las bandas de conducción y valencia, y los estados asociados a los defectos generados durante el proceso de síntesis del material y al dopante incorporado. Para la caracterización de estas muestras sintetizadas se utilizó el fluorímetro de la Universidad del Quindío dotado con una fuente laser de argón de 482 nm.

3.3. Diseño y construcción del fotorreactor.

Considerando las limitaciones para el diseño de los fotorreactores, los modelos utilizados para pruebas de laboratorio además de los modelos comerciales producidos por la empresa Rayonet y, sobre todo, teniendo en cuenta la metodología con la que se desarrollarían las pruebas de fotodegradación. Durante el desarrollo del presente proyecto se diseñó y construyó un equipo para estudiar el efecto fotodegradante de semiconductores, siendo de bajo costo, versátil, funcional, con un tiempo de vida útil adecuada y de fácil manejo. A continuación, se describen sus características y sus parámetros más importantes.

3.3.1 Superficie reflectante

Considerando el uso más eficiente de la radiación, se diseñó una superficie reflectante conformada por un cilindro de lámina de acero inoxidable calibre 26 (0.5mm) de 31 centímetros de diámetro, tipo espejo, cubierto en su parte media baja por un adhesivo de aluminio Mylar. La

3.3.3. Fuente primaria de alimentación

La fuente primaria de alimentación utilizada para el diseño del fotoreactor, en este trabajo, fue un acondicionador y regulador MAXTOR - modelo M-1000 (ver tabla 3.1). Esta fuente principal debe suministrar un voltaje estable para alimentar los cuatro balastos electrónicos y la fuente secundaria.

Tabla 3.1. Características de la fuente MAXTOR-M-1000.

Voltaje de entrada	80 a 140 voltios
Voltaje de salida	115 voltios \pm 5%
Frecuencia	50 /60 Hertz

3.3.4. Fuente secundaria

Se trata de una fuente conmutada tipo ATX que suministra voltajes de 3.3, 5, 7, 9 y 12 V, voltajes que se utilizan para alimentar los ventiladores que se encargan de refrigerar el interior del fotoreactor: los ventiladores de la base del equipo y el que refrigera el circuito electrónico que regula la velocidad del motor.

Durante su funcionamiento, la fuente sensa los cambios de voltaje en la salida y utiliza un circuito de realimentación que efectúa un tipo de control para mantener un voltaje de salida constante (ON Semiconductor SMPS Power Supply Design Manual). En la figura 3.6. se puede apreciar un esquema del funcionamiento del sistema.

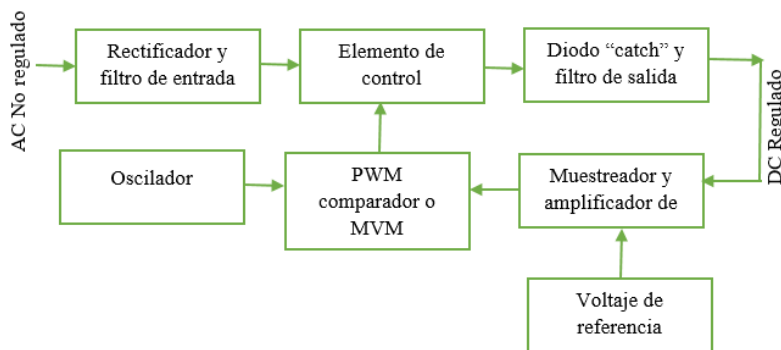


Figura 3.6. Esquema de los bloques funcionales de un regulador conmutado. Tomado de

<http://www.monografias.com/trabajos75/fuentes-conmutadas-tipo-atx/fuentes-conmutadas-tipo-atx2.shtml>.

3.3.5. Fuentes de radiación

Para este fotoreactor fueron acoplados cuatro bombillos que radiaban UV, de 9 W de potencia, con un pico de emisión en 365 nm dispuestos de forma equidistante rodeando el punto donde se ubicó la muestra a irradiar. Este tipo de lámparas son comúnmente utilizadas para secar la pintura o los circuitos impresos (PCB del inglés: Printed Circuit Board). Para la configuración y

selección de este tipo de lámpara se tomó como referencia el trabajo de Moctezuma et al. (Moctezuma, Zamarripa, & Leyva, 2003).

Un factor importante que hay que considerar cuando se trabaja a condiciones normales, empleando la radiación solar, es que solo el 5% de esta radiación tiene la energía suficiente para activar el catalizador, condición que limita las aplicaciones de este proceso involucrando la luz natural (Wright & Cairns, 1996). En el presente trabajo, la intensidad máxima proporcionada por cada bombillo, empleado en el fotorreactor, era de aproximadamente 8 mW/cm^2 , medida que se obtuvo utilizando el sensor UV ML8511, dispositivo que mide intensidades entre 0 y 15 mW/cm^2 .

3.3.6. Base soporte para los circuitos y el cilindro

Para la disposición de la fuente, el motor y los circuitos mencionados se construyó una base que constaba de una caja cuadrada, de 12 cm de alto y 31 cm de lado, con soportes para los tubos de ventilación, dos ventiladores acoplados que refrigeran los circuitos y un ventilador en el interior para enfriar los disipadores de calor de la fuente de voltaje ATX.

Para la construcción de la base se utilizaron tres materiales distintos:

- a) **vidrio acrílico** que se utilizó como soporte para los circuitos a utilizar debido a su naturaleza de aislante eléctrico y por su fácil manejo para adaptarlo a las dimensiones requeridas.
- b) **Madera** para los soportes de los tubos de ventilación, del motor y la base.
- c) **Acero inoxidable** para los lados de la base y el panel frontal. Además, en la parte superior de la base, se colocó un espejo de vidrio sobre el cual se acoplo el cilindro.

3.3.7. Ventilación

Con el fin de mantener la muestra a temperatura ambiente se instaló en el equipo un sistema de ventilación que consiste en dos ventiladores acoplados a tubos de PVC que comunican con el interior del cilindro. Uno de los tubos está ubicado en la parte inferior, a 1 centímetro de altura con respecto a la base del cilindro, y se encarga de ingresar aire que se encuentra a temperatura ambiente. El segundo ventilador está ubicado en la parte superior configurada como extractor de aire ya que el aire caliente, al ser menos denso, se ubicará en la parte superior del equipo. Esta configuración permite la circulación del aire manteniendo la temperatura dentro del cilindro. Además, en los tubos se han incorporado filtros para evitar tanto el ingreso de agentes

contaminantes o la salida de gases producto de la reacción. En la figura 3.7. se compara el comportamiento de la temperatura sin ventilación del equipo y actuando el sistema de refrigeración. Para medir la temperatura se utilizó el sensor LM35.

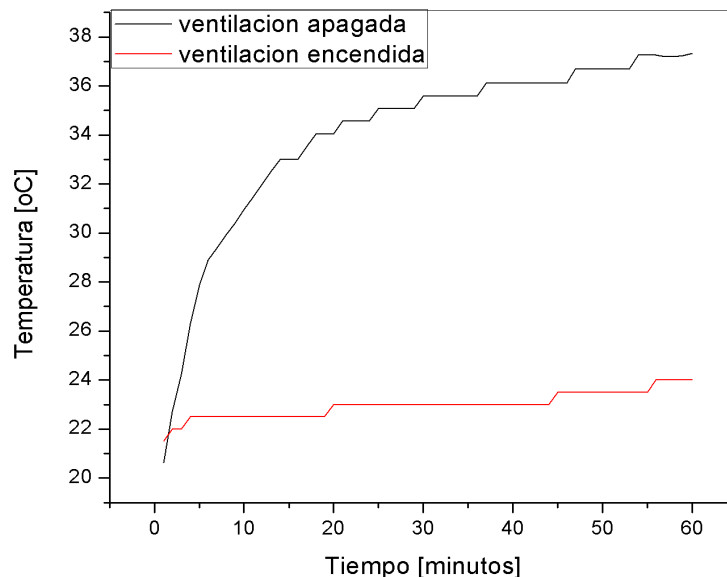


Figura 3.7. Curvas que muestran el comportamiento de la temperatura del fotorreactor sin y con ventilación.

3.3.8. Esquema del diseño del fotorreactor en el software 3D.

Un programa útil para el diseño de equipos es SolidWorks. Este es un software CAD (diseño asistido por computadora) que permite el modelado mecánico en 3D y fue desarrollado por SolidWorks Corp. El programa permite modelar piezas y conjunto de estas para extraer de ellos tanto planos técnicos como otro tipo de información necesaria para su producción. Es un programa que funciona con base en las nuevas técnicas de modelado para sistemas CAD. El proceso consiste en traspasar el interés del diseñador al sistema mediante el uso de una interfaz gráfica, permitiéndole al usuario realizar una construcción virtual de la pieza o conjunto de piezas. S.A (25 de noviembre de 2016 http://www.solidworks.es/sw/183_ESN_HTML.htm”).

En este trabajo, el programa fue utilizado para realizar un diseño previo a la construcción del fotorreactor, utilizando para ello modelos de laboratorio empleados en otros trabajos de investigación relacionados con el proceso de fotodegradación (Morales & Almanza Salgado, 2010; Moctezuma et al., 2003; Martin et al., 2014; Ramírez Arias, 2013) y en modelos comerciales como el RPR-100 de la empresa Rayonet. En la figura 3.8. se muestra el diseño del equipo utilizando el programa Solid Works.

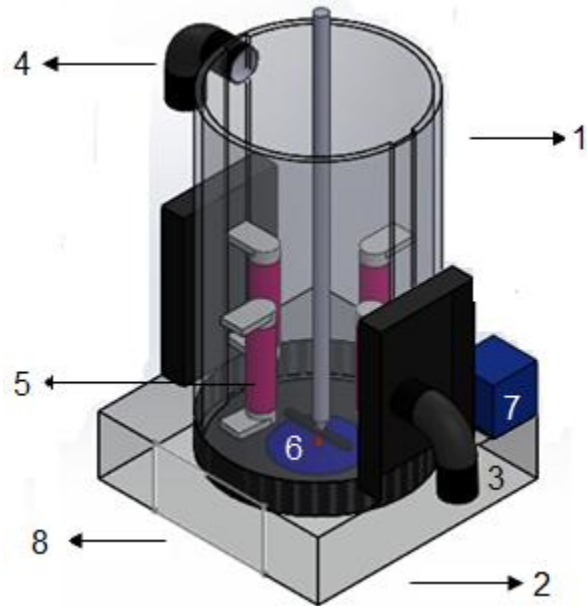


Figura 3.8. Esquema del diseño 3D del fotorreactor 2. (1) Cilindro de acero, (2) base soporte, (3) tubo de ventilación, (4) tubo de extracción de aire, (5) lámpara UV, (6) motor para la agitación, (7) fuente de voltaje regulada y (8) panel frontal.

En las figuras 3.9(a) y 3.9(b), se muestran las dimensiones del fotorreactor (vista frontal e inferior) y el equipo ya montado en el laboratorio (figura 3.10.).

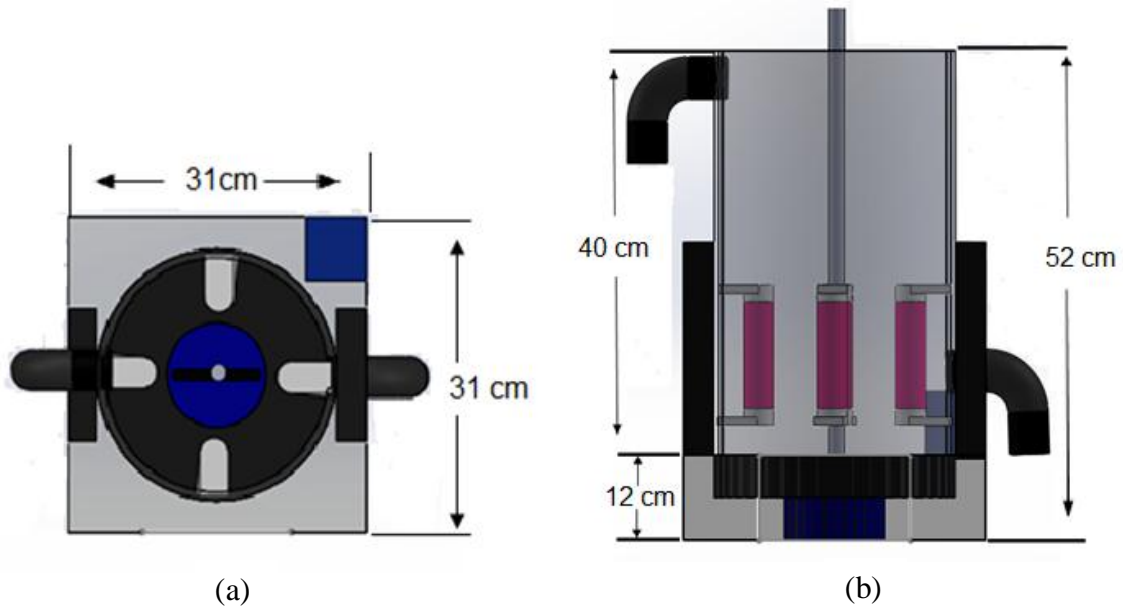


Figura 3.9. dimensiones del fotorreactor, vistas frontal (b) y vista inferior (a)



Figura 3.10. Fotografía frontal del fotorreactor ya montado y ubicado en el laboratorio.

3.4. Estudio de la capacidad fotodegradante de los sistemas sintetizados $\text{CeO}_2\text{-MO}_2$ ($\text{MO}_2=\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$)

Obtenidas las nanopartículas de óxido de cerio y las soluciones sólidas $\text{CeO}_2\text{-MO}_2$ ($\text{MO}_2=\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$), realizada su caracterización microestructural y montado el fotorreactor, se procedió a estudiar la capacidad fotocatalítica de estos materiales. Las muestras seleccionadas fueron las cinco 5 obtenidas después del tratamiento térmico a $270\text{ }^\circ\text{C}$, ya que ellas presentaron como única fase cristalina el tipo fluorita de la ceria tal como se observa en las figuras 4.6 y 4.17.

3.4.1 Procedimiento.

Para determinar la capacidad fotodegradante de los sólidos seleccionados, se estructuró una metodología que consideraba desde la preparación de las soluciones acuosas de azul de metileno a ensayar hasta la toma de las alícuotas de la solución a analizar, con espectroscopia UV-Vis, para ver el efecto de la acción de los sistemas de cerio sobre la presencia de azul de metileno en la solución.

3.4.1.1. Preparación de la solución madre de azul de metileno y obtención de la curva de calibración.

Con el fin de determinar la concentración de azul de metileno conveniente para realizar el ensayo haciendo uso de la espectroscopía UV-vis, se llevó a cabo el siguiente procedimiento para obtener la curva de calibración:

- a) Se prepararon soluciones de azul de metileno con concentraciones conocidas de azul de metileno (en mg/L).
- b) Se efectuó el barrido espectral de las muestras preparadas utilizando el espectrofotómetro UV-vis con el fin de determinar la absorbancia de las moléculas de azul de metileno, en un rango determinado de longitudes de onda.
- c) Se determinó la longitud de onda para la cual se presentaba el pico de máxima absorbancia del azul de metileno.
- d) De los espectros UV-Vis obtenidos de las soluciones patrón de azul de metileno, con concentraciones conocidas, se registraron los valores de absorbancia correspondientes a la absorbancia máxima de cada una de estas muestras.
- e) Se graficaron los datos de absorbancia vs concentración (ppm) para obtener la curva de calibración, curva que se tomó como referencia para analizar los resultados de degradación.
- f) Finalmente, se empleó el método de mínimos cuadrados para obtener la ecuación de la recta que se obtuvo en la curva de absorbancia vs concentración (ppm).

Utilizando la metodología indicada, se obtuvo la curva de calibración del azul de metileno, preparándose para ello distintas soluciones, con concentraciones entre 90 ppm y 150 ppm. Posteriormente, se realizó el barrido espectral de cada una de ellas, usando el espectrómetro UV-Vis, registrándose el valor de la absorbancia correspondiente al pico máximo de absorbancia del colorante, ubicado entre 550 y 750 nm.

3.4.1.2 Montaje experimental para las pruebas de adsorción y fotodegradación.

En el montaje utilizado para realizar las pruebas experimentales de degradación del azul de metileno, por parte de los sistemas de ceria, se utilizaron los siguientes elementos.

- Un beaker en vidrio de borosilicato donde se colocó el sistema a estudiar.

- El reactor cilíndrico diseñado en este trabajo para realizar estos ensayos, con las fuentes de radiación adecuadas dispuestas dentro de él.
- Una pipeta para extraer las alícuotas a analizar con espectroscopia UV-Vis
- Un agitador magnético para mantener en suspensión el catalizador.
- Un espectrofotómetro UV-Vis para obtener los espectros respectivos de las alícuotas de la solución de azul de metileno, que interactuó con las nanopartículas de los sistemas de ceria, para determinar su degradación como función del tiempo.

3.4.1.3 Pruebas de adsorción

Una vez conformada la solución de azul de metileno, con una concentración de 150 ppm que fue la que se definió para el estudio con base en la curva de calibración, se procedió a realizar un barrido de una alícuota de ésta usando el espectrofotómetro UV-Vis, esto para verificar que la absorbancia de la solución correspondiera a la obtenida en la curva de calibración. Luego se midieron 100 mL de la solución y se pesaron, aparte, 10 mg del sólido a utilizar para la prueba, para obtener una muestra que contuviera 100 ppm del óxido (en este caso no se habla de concentración ya que las nanopartículas no se disuelven). Esta suspensión coloidal se colocó dentro del fotorreactor, durante 1 hora con las lámparas apagadas, para permitir que las moléculas del colorante se adsorbieran sobre la superficie del catalizador

Durante esta etapa del ensayo, se tomaron 2.5 mL de la suspensión y se vació en una celda de cuarzo que se colocó en el porta muestra del espectrofotómetro para medir la absorbancia de la muestra. El barrido se realizó entre 550 y 750 nm, rango donde se ubica el máximo de absorción del azul de metileno, procedimiento que se realizó cada 10 minutos. La variación de la absorbancia, y por lo tanto de la concentración del colorante (con base en la curva de calibración), permitió determinar la adsorbancia del azul de metileno por parte del sólido presente en la suspensión sin la incidencia de radiación (activación fotónica).

3.4.1.4 Pruebas de fotodegradación

Previo a la realización de estas pruebas, se evaluó el efecto de la radiación electromagnética incidente sobre la solución de azul de metileno, prueba conocida como fotólisis; sometiendo 100mL de esta solución con 150ppm del colorante a una hora de irradiación.

Para las pruebas de degradación con activación fotónica (incidencia de radiación), el proceso que se siguió fue muy similar. Se preparó la solución, utilizando la misma cantidad de óxido o solución sólida, y se dejó 1 hora a oscuras para permitir el proceso de adsorción del azul de metileno por el sólido. A continuación, se encendieron las lámparas UV, manteniendo la muestra en agitación a suficientes rpm (revoluciones por minuto) para que el óxido no se depositara en el fondo del Beaker. Se toman alícuotas de 2.5 mL de la suspensión, cada 10 minutos, y se realizan las medidas de absorbancia en el espectrofotómetro en el mismo rango, entre 550 y 750 nm, que para las pruebas a oscuras (sin irradiación).

Los intervalos de tiempo de 10 minutos, para tomar las alícuotas del sistema y registrarles su espectro correspondiente, se definieron de la bibliografía y serían los intervalos adecuados para determinar el proceso de degradación del colorante por las muestras de ceria y soluciones sólidas de ceria. En resumen, las muestras de azul de metileno con el catalizador, fueron puestas en oscuridad durante 1 hora y al cabo de este tiempo fueron irradiadas durante el mismo lapso cada una completando un tiempo total de 2 horas de interacción del catalizador con el colorante analizando los dos casos mediante los espectros Uv correspondientes.

CAPÍTULO 4.
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de los compuestos sintetizados

Sintetizadas las nanopartículas de Ceria, $\text{CeO}_2\text{-Ti}$ y $\text{CeO}_2\text{-Zr}$ con sus diferentes concentraciones (3% y 5%), se procedió a su caracterización utilizando diferentes métodos: Análisis térmico de la resina (ATD, ATG), espectroscopia infrarroja, absorción UV-vis, Difracción de Rayos X (DRX), microscopia electrónica de transmisión y fotoluminiscencia.

4.1.1. Análisis térmico de la matriz polimérica (resina)

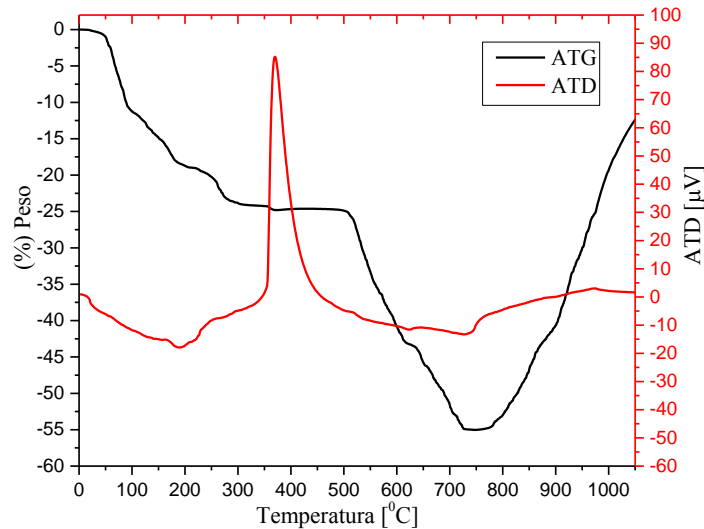


Figura 4.1. Análisis térmico de la resina obtenida durante el proceso de síntesis de la Ceria

En la curva de ATG realizado a la resina, obtenida durante el proceso de síntesis de la Ceria (figura 4.1.), se observa una disminución aproximada del 10% de masa en el rango de los 25°C y 100°C que se podría asociar a la pérdida de agua superficial adsorbida sobre la resina. Entre 100 y 350°C se observa una pérdida de peso, aproximada, del 15% que podría corresponder a la salida de agua estructural (Phoka et al., 2009). En el intervalo 500 °C - 730°C se observa la mayor pérdida de masa, aproximada del 30%, que se podría asociar a la oxidación de la fase orgánica que conformaba el sistema (Zhai et al., 2007). Finalmente, a partir de 770 °C y hasta la temperatura límite del ensayo, 1200 °C, se observa un aumento de masa de aproximadamente 40% que indicaría la oxidación de la Ceria (tomando oxígeno del medio) o sea el cambio de estado de oxidación del cerio pasando de Ce^{3+} a Ce^{4+} . Este resultado indica que el Cerio, por debajo de los 770°C, estaba, principalmente, en su menor estado de oxidación (Ce^{3+}). Con respecto al análisis termodiferencial (ATD), el mayor cambio de energía se observó en el

intervalo 350⁰C – 420⁰C donde es muy evidente un proceso exotérmico que se puede asociar a la oxidación de la fase orgánica. Además, aparece un pequeño pico endotérmico a ~ 200⁰C que correspondería a la salida de agua del sistema y un leve proceso exotérmico, sostenido, a partir de los 770⁰C y que se podría asociar a la oxidación del cerio ($Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$).

Tabla 4.1. Análisis térmico de la matriz polimérica (resina)

ΔT [⁰ C]	% pérdida de masa	Evento Físico
25 -100	10	pérdida de agua superficial adsorbida
100 - 350	15	salida de agua estructural y de algunos grupos hidroxilos
500 - 730	30	oxidación de la fase orgánica
770 - 1200	40	aumento de masa; debido a la ganancia de oxigeno

4.1.2. Espectroscopia Infrarroja (IR)

Para dar inicio a la caracterización, mediante esta técnica. Inicialmente se determinó el efecto de los tratamientos térmicos sobre el material precalcinado, a 270⁰C, obtenido durante el proceso de síntesis de la Ceria (figura 4.2.).

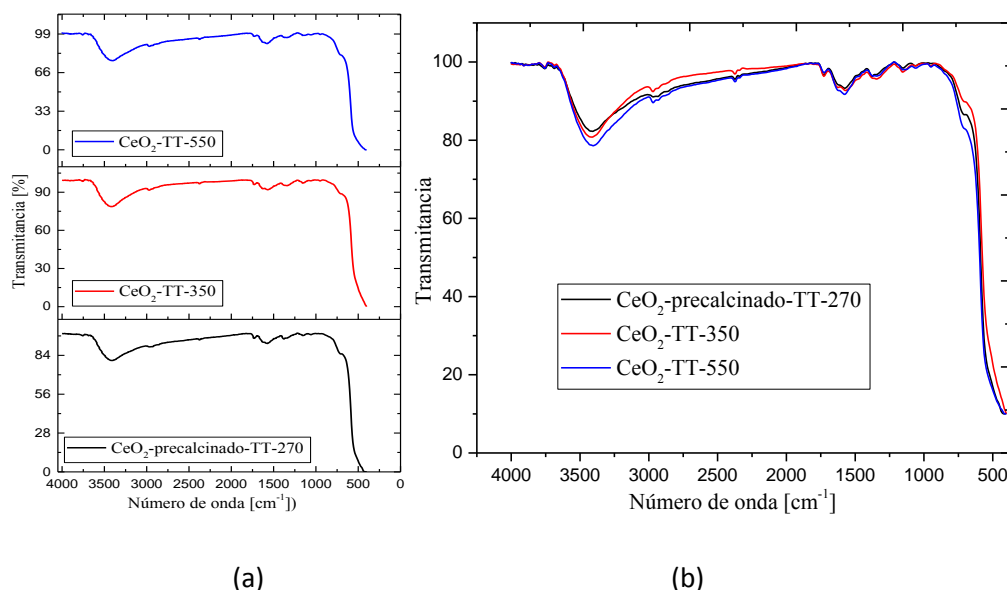


Figura 4.2. Espectros IR correspondientes a sólidos del sistema de Cerio al tratar térmicamente el precalcinado (270⁰C) a temperaturas de 350 y 550⁰C. Espectros obtenidos(a), espectros superpuestos(b).

En la figura 4.2 se observa que los espectros IR de los diferentes sólidos no presentan cambios apreciables a nivel general (figura 4.2 (b)). No se observan bandas apreciables entre 1000 y 1700

cm^{-1} lo que indica que en las muestras no existía residuos de fase orgánica. teniendo en cuenta el ATD; la temperatura óptima para la obtención del óxido estaría entre 300 y 400 $^{\circ}\text{C}$ permitiendo evaluar temperaturas cercanas por encima o por debajo de este rango tal como se utilizó en este trabajo de 270 $^{\circ}\text{C}$, dando un proceso de formación diferente al presente en el ATD/TG, ya que estos suministran información de eventos fisicoquímicos que ocurren durante el tratamiento térmico y no se pueden relacionar directamente con el procedimiento experimental. Entre 3000 y 4000 cm^{-1} se evidencia la presencia de una banda asociada a grupos hidroxilos, la banda amplia entre 400 y 900 cm^{-1} pone en evidencia la existencia de enlaces Ce-O y Ce-OH o sea la predominancia de una fase inorgánica, específicamente un óxido o un óxi-hidróxido de cerio. Este resultado indica que a los 270 $^{\circ}\text{C}$ ya se tendría óxido de cerio, o sea que el método de síntesis empleado permitiría sintetizar CeO_2 a una temperatura relativamente baja.

4.1.3. Caracterización de los compuestos $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

Considerando el resultado del ítem 4.2, a las muestras de Ceria con Titanio, en concentraciones de 3% y 5% de Titanio, se sintetizaron a 270 $^{\circ}\text{C}$, y se re realizaron las correspondientes caracterizaciones.

4.1.3.1. Espectroscopia Infrarroja (IR)

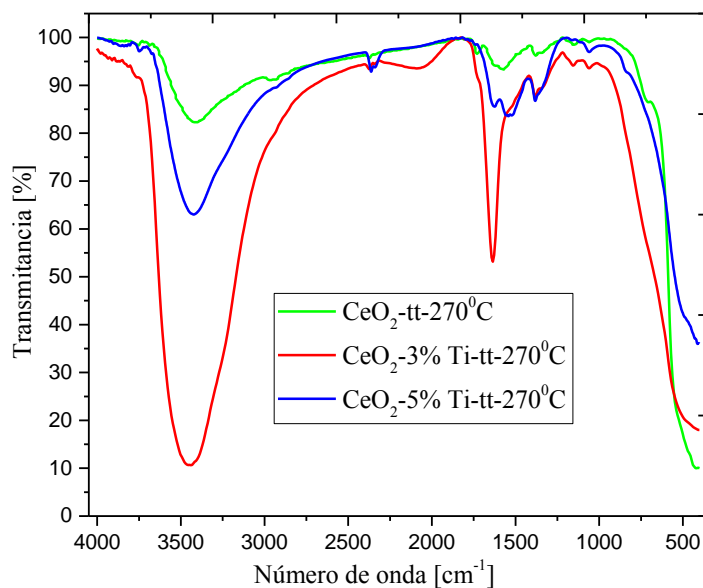


Figura 4.3. Espectros IR, muestras sólidas del sistema con cerio y cerio – titanio, con 3 y 5% de titanio sintetizados a 270 $^{\circ}\text{C}$

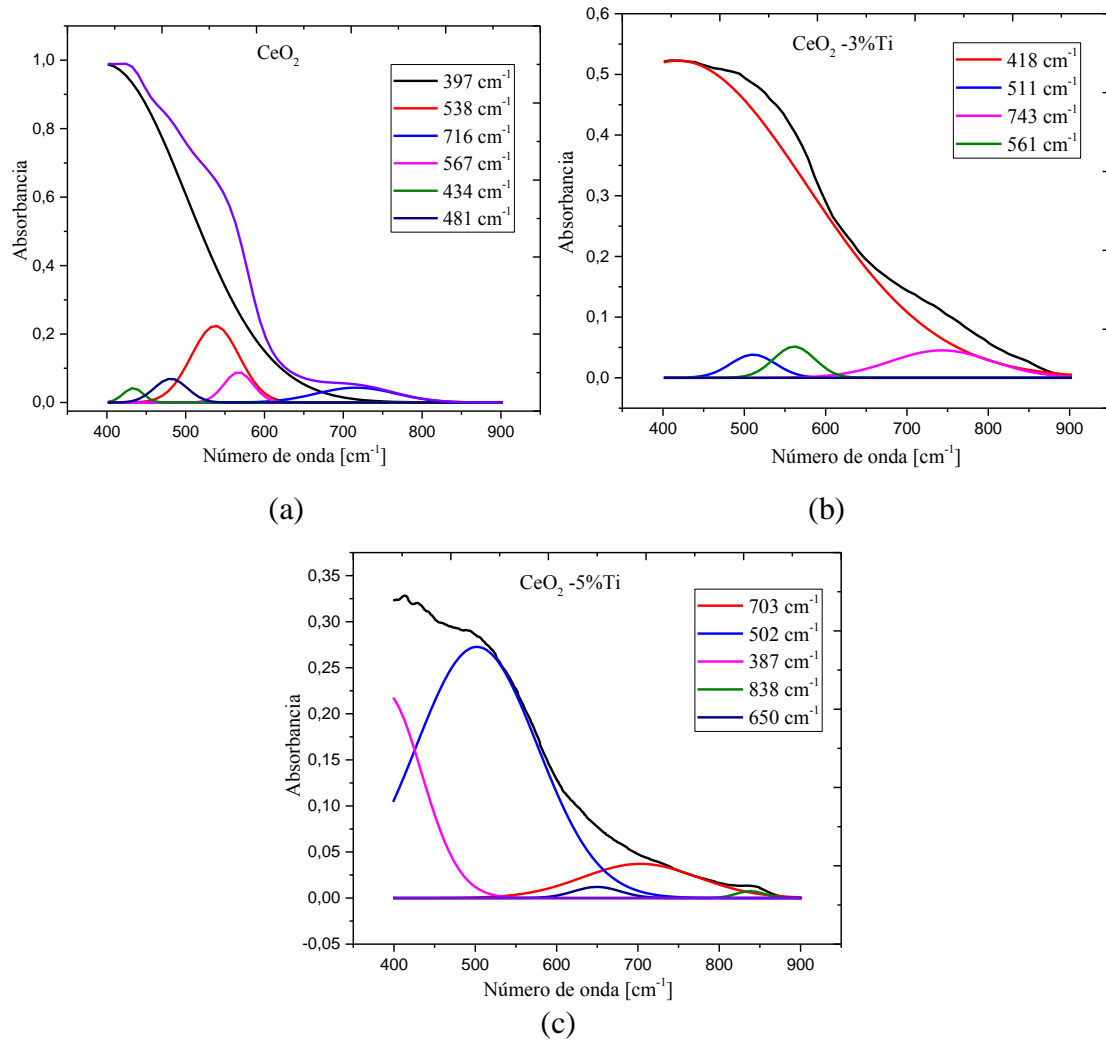


Figura 4.4. Deconvolución de los espectros IR, entre 400 y 900 cm^{-1} , correspondientes a sólidos del sistema con cerio (a) y a los que contiene Ceria con: (b) 3% y (c) 5% de Titanio, tratados a 270°C .

En la figura 4.3. se observa que los espectros IR de los diferentes sólidos, presentaron cambios apreciables a nivel general. se observan bandas entre 1000 y 1700 cm^{-1} lo que indica que en las muestras se evidencia la presencia de defectos asociados a la incorporación del titanio dentro de la estructura (Kumar & Kumar, 2008), una banda entre 3000 y 4000 cm^{-1} correspondiente a grupos hidroxilos. para su estudio más detallado se realizaron las deconvoluciones correspondientes a los sistemas en mención entre las bandas asociadas a los óxidos.

En las deconvoluciones de la figura 4.4, correspondientes a muestras de Ceria sin y con titanio, se observan cambios apreciables en las bandas características de los óxidos tales como: desplazamientos evidente en la banda 387 cm^{-1} asociada a enlaces Ce-O (Calvache et al., 2017), aparición y desaparición de bandas, principalmente la banda de 780 cm^{-1} y 830 cm^{-1} que se

pueden asociar a enlaces Ti-O (Vargas & Rodríguez-páez, 2017). Por lo tanto, la incorporación del titanio a la estructura de la Ceria ocasionó cambios locales en la misma, por deformación la celda unitaria como observa en los DRX (figura 4.7.) y/o la generación de defectos (Binetti et al., 2014),.

4.1.3.2. Espectroscopia de absorción UV-Vis

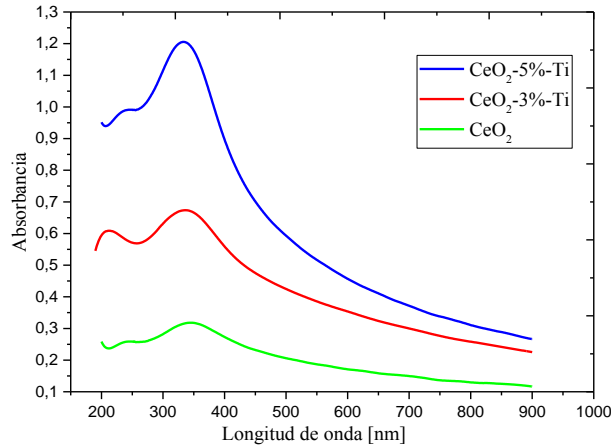


Figura 4.5. Espectros de absorción UV-Vis correspondientes a nanopartículas de Ceria y Ceria con Titanio, 3 y 5%, sintetizadas a 270⁰C

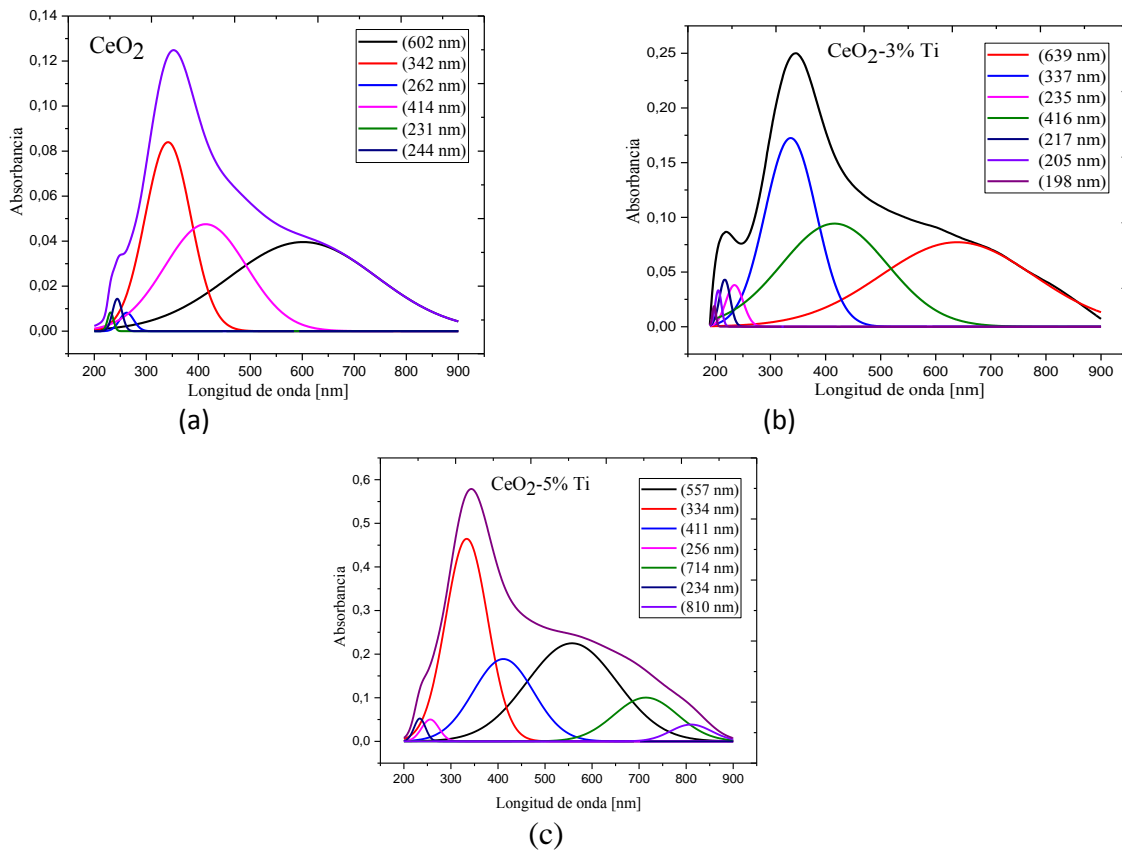


Figura 4.6. Deconvolución de los espectros de absorción UV-Vis correspondientes al CeO₂ (a) y a las muestras ceria con titanio (b) 3% y (c) 5%

En la figura 4.5. se observa un aumento progresivo en la absorbancia al incrementar el porcentaje de titanio en la muestra, así como un pequeño desplazamiento de la banda con respecto al espectro de absorción del óxido sin dopar, esto se debe a que el titanio está afectando el gap de energía (Hao et al., 2015) además de que los defectos causados por este, permiten la transición de una mayor cantidad de electrones.

Para hacer un estudio más detallado de los espectros de UV-Vis y determinar el tipo de transición electrónica que pudo ocurrir en la muestra, se realizó la deconvolución de los espectros de la figura 4.5. El resultado de este proceso se indica en la figura 4.6.

Como se puede observar en la figura 4.6. bandas que se pueden asociar a transiciones electrónicas entre orbitales localizados sobre los átomos Ce y Ti y la banda de energía de conducción del compuesto o transiciones asociadas a defectos tales como electrones atrapados o huecos, representadas por bandas de absorción ubicadas entre 500 y 800 nm correspondientes a energías de 2,5 eV y 1,6 eV respectivamente (Calvache et al., 2017), y transiciones entre orbitales localizados sobre los átomos de Ce o Ti, o entre orbitales de átomos adyacentes (transferencia de carga) que debe predominar en este sistema por la mezcla de valencias Ce^{3+} y Ce^{4+} , o promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, bandas de absorción entre 230 (5,4 eV) y 400 nm (3,1eV), que son las más intensas (West, 2014). La banda de absorción ubicada a 342 nm (3,6 eV) estaría relacionada con el gap de energía de los sistemas de Ceria ya que la literatura reporta un valor de 3,4 eV. En la figura 4.5. se observa el efecto de la incorporación del titanio a la estructura de la ceria y como modifica la respuesta del material a la absorción de la radiación, cambios como: desplazamiento de las bandas de absorción, intensidad de absorción y la aparición o desaparición de bandas. Este resultado indica que la adición de titanio a la ceria afecta las propiedades ópticas del sistema, más para la que contiene 5% de titanio, así como la aplicación de estos compuestos.

4.1.3.3. Difracción de rayos X (DRX)

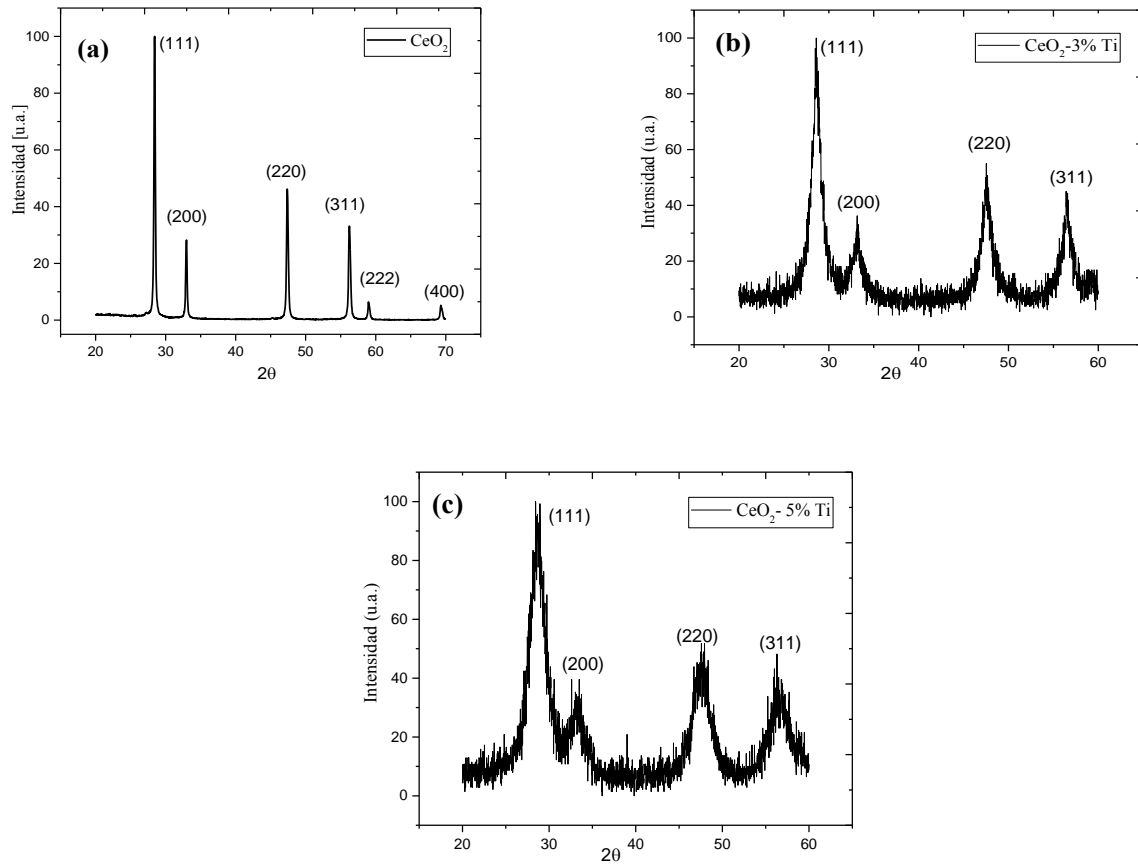


Figura 4.7. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras de Ceria (a) y Ceria con Titanio con porcentajes de (b) 3% y (c) 5%, tratados a 270°C

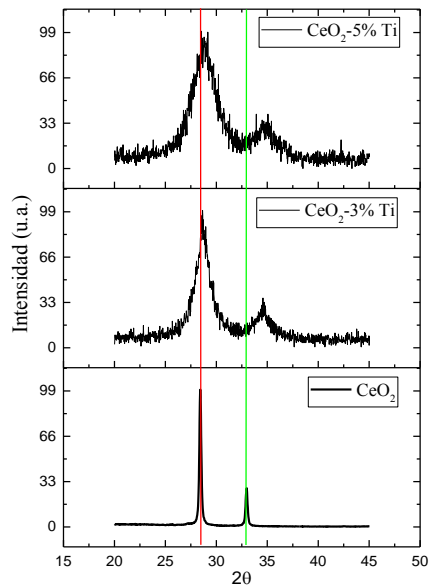


Figura 4.1. Comparación de los picos más representativos de las muestras ceria y ceria – titanio sintetizados en este trabajo, tratados a 270°C .

Con respecto a los difractogramas tomados a las muestras de óxido de cerio (figura 2.7(a)) y óxido de cerio-titanio (figuras 2.7 (b) y 2.7 (c)) se observa que los picos característicos de la estructura tipo fluorita de la ceria (PDF, 65-5923 (Cerium Oxide)) se mantienen y no aparecen nuevos picos, garantizando la misma fase cristalina (Miao et al., 2016). Con la adición del titanio se observan dos variaciones importantes de los picos mostrados en el difractograma (figura 2.8.), primero; el desplazamiento indica que los compuestos de ceria – titanio son soluciones sólidas (Moure et al., 2009). La otra característica importante es el ensanchamiento de los picos (figura 2.7.) lo cual significa que el titanio afecto la estructura cristalina de la ceria, interfiriendo también con el proceso de cristalización de los sólidos (Nair et al., 2016), (los picos son anchos y no bien definidos), mientras en la muestra de ceria los picos son agudos y esbeltos. Estas dos variaciones nos permiten comprobar que el titanio se ha incorporado en la estructura del óxido. En la tabla 4.2. se indican los valores obtenidos para el tamaño de cristalito, utilizando la ecuación Scherrer (ecuación 3.3) mencionada en el capítulo 3 respectivamente, para las muestras de ceria y ceria – titanio sintetizados en este trabajo.

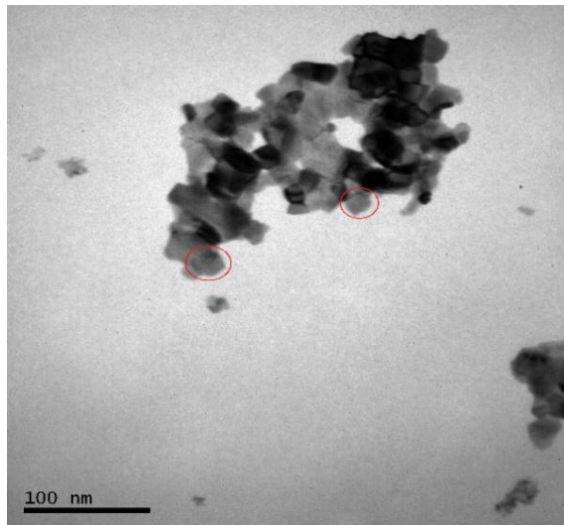
Tabla 4.2. Valores de tamaño de cristalito y parámetro de red correspondientes a las muestras de ceria y ceria – titanio, 3 y 5% de titanio, sintetizadas en este trabajo.

Muestra	Ancho a la altura media -pico más intenso	Tamaño de cristalito [Å]
CeO ₂	0,24895	22,6931
CeO ₂ -3% Ti	1,42551	3,93843
CeO ₂ -5% Ti	2,16743	2,56097

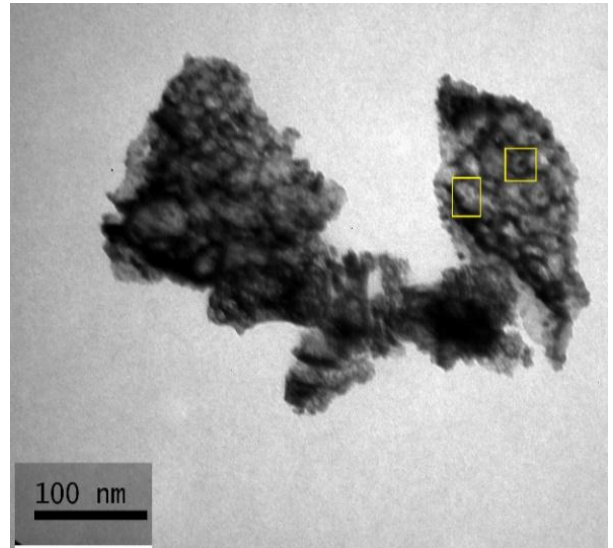
Considerando los valores de la tabla 4.2. se observa una notable disminución en el tamaño de cristalito al incrementar el contenido de titanio en las muestras, resultado que se puede justificar considerando que el radio iónico del ion cerio es 1,01Å y la del ion titanio es 0.68 Å, siendo una diferencia de 32.6% en tamaño lo que genera una deformación en la red cristalina ya que la incorporación de un ion de menor tamaño ocasiona una contracción de la celda unitaria, además de que el bajo porcentaje de dopante utilizado favorece una disminución de fases espurias (Narvaez et al., 2016).

4.1.3.4. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

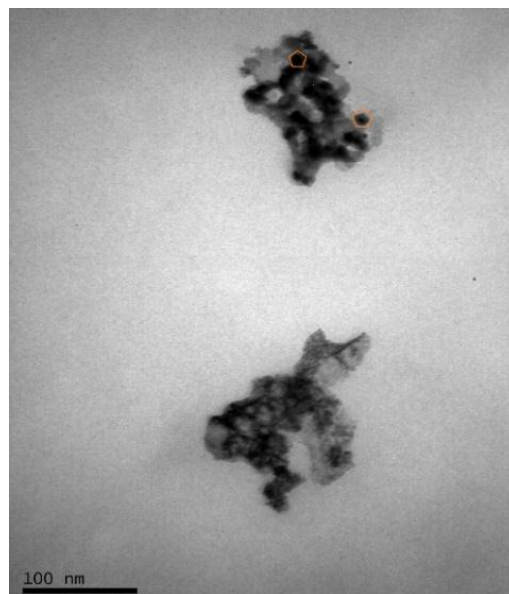
En la figura 4.9. se muestran las micrografías obtenidos con MET de las muestras de ceria y ceria – titanio sintetizadas en este trabajo.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.9. Macrografías tomadas con MET a las muestras de Ceria (a) y Ceria – Titanio con (b) 3% y (c) 5% de titanio

En las micrografías tomadas al material sintetizado, sin dopar, (figura 4.9(a)) se observan nanopartículas con un tamaño aproximado entre 10 y 20 nm, con una morfología irregular y bordes agudos. Con la adición del titanio, 3% y 5% (Figuras 4.9(b) y 4.9(c)), se observa una

disminución en el tamaño de partícula alrededor de 12nm y 8nm respectivamente adquiriendo estas una morfología esferoidal. También se observa una alta aglomeración ocasionada por el pequeño tamaño de las partículas que las hace más activas químicamente y por esto se agrupan buscando estabilidad.

4.1.3.5. Fotoluminiscencia

Con esta técnica de caracterización se analizaron las muestras sintetizadas a 270°C de óxido de cerio y óxido de cerio con titanio, concentraciones 3 y 5%. Los espectros de fotoluminiscencia obtenidos se indican en la figura 4.10.

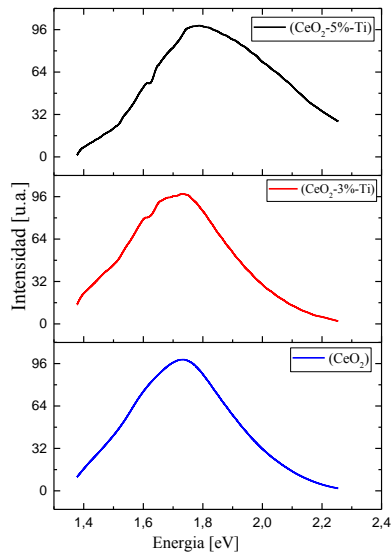


Figura 4.10. Espectros de fotoluminiscencia correspondientes a muestras de Ceria y Ceria con titanio 3% y 5%. Tratados a 270°C

Para hacer un estudio más detallado de los espectros de se realizó la deconvolución de los espectros de la figura 4.10. El resultado de este proceso se indica en la figura 4.11.

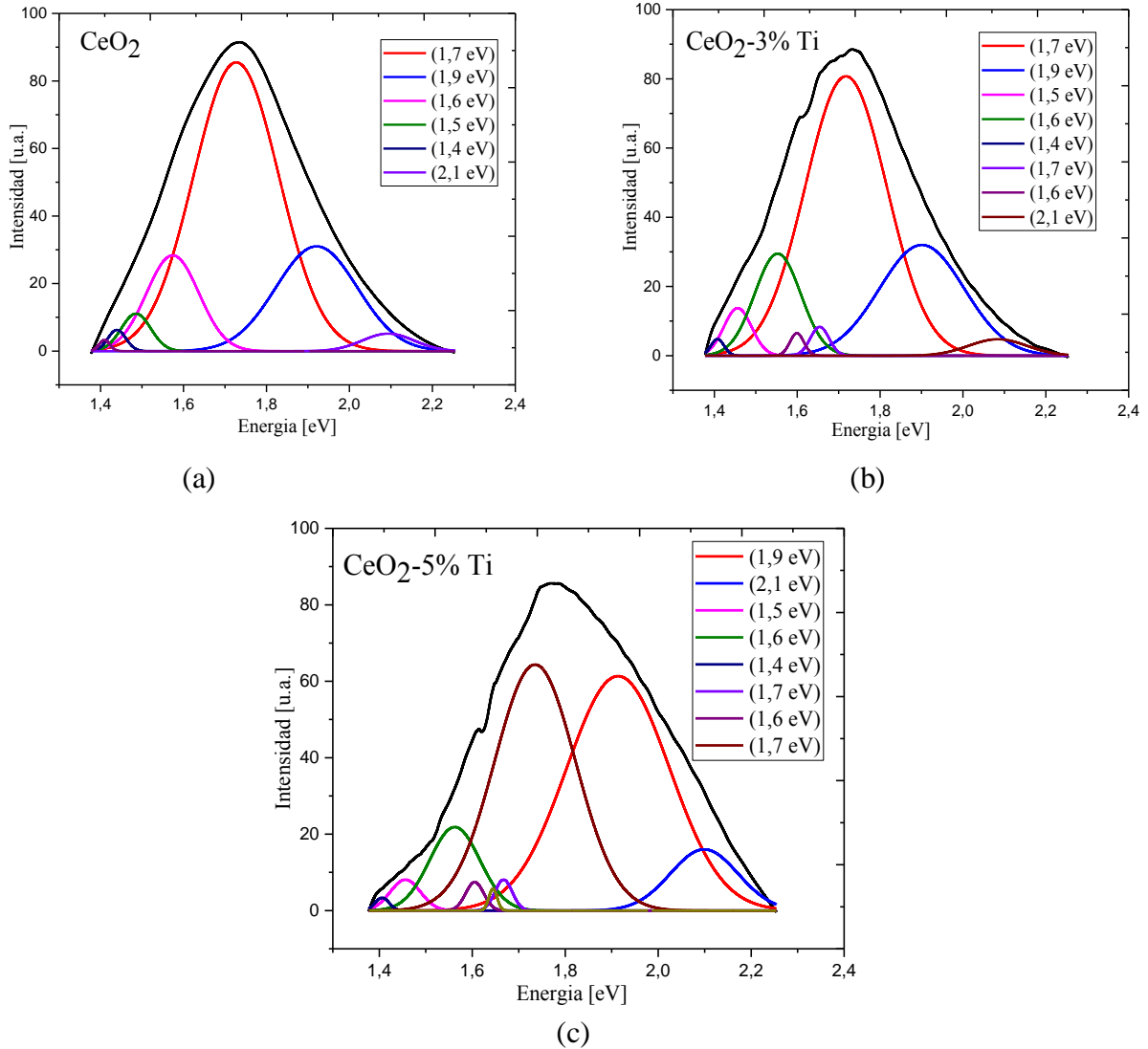


Figura 4.11. Deconvolución de los espectros de fotoluminiscencia correspondientes al CeO₂ (a) y a las muestras Ceria con Titanio (b) 3% y (c) 5%

De bido a que la fuente utilizada no suministró la energía necesaria para favorecer transiciones de electrones entre la banda de valencia y la banda de conducción (la energía de la radiación propiciada por el láser era de 2,6 eV (para la longitud de onda 482 nm) y el valor reportado para el gap de energía del CeO₂ está entre de 3,4 y 3,8eV, la información contenida en los espectros estarían relacionados con los estados energéticos de los defectos que presentan los sólidos estudiados y que se ubican en el interior del gap (Uosaki, 1990). Como se evidencio en los espectros de absorción UV-Vis (figura 4.5. y 4.6.) es muy probable que existan defectos que contengan electrones o huecos atrapados por lo que, con la incidencia del haz laser sobre el sólido, se propiciaría la transición de estos electrones hacia la banda de conducción o de

electrones de la banda de valencia hacia estos huecos. Otra transición electrónica importante ocurre entre el Ce^{3+} y Ce^{4+} (intercambio de carga). Posteriormente, el sistema se relajaría propiciando las radiaciones de los correspondientes fotones, principalmente en la región visible: rojo (energía 1,5 eV), amarillo (2,1 eV) (Mochizuki & Fujishiro, 2009), etc obteniendo espectros completos y anchos (figura 4.10.) entre dichas energías y como lo indican las deconvoluciones del espectro (figura 4.11.)

4.1.4. Caracterización de los compuestos CeO_2-ZrO_2

Considerando el resultado mostrado en el ítem 4.2, a las muestras de Ceria con Circonio, en concentraciones de 3% y 5% de Circonio, se sintetizaron a $270^{\circ}C$, y al igual que a las muestras de óxido de cerio y óxido de cerio-titanio se realizaron las correspondientes caracterizaciones. El análisis térmico realizado a la resina que contenía cerio (figura 4.1.) se tomó como referente para los tratamientos térmicos que se realizaron a los polvos de óxido de cerio – titanio y óxido de cerio - circonio.

4.1.4.1. Espectroscopia Infrarroja (IR)

En la figura 4.12. se muestran los espectros IR correspondientes al óxido de cerio sin y con dopante, 3% y 5% en moles de Circonio.

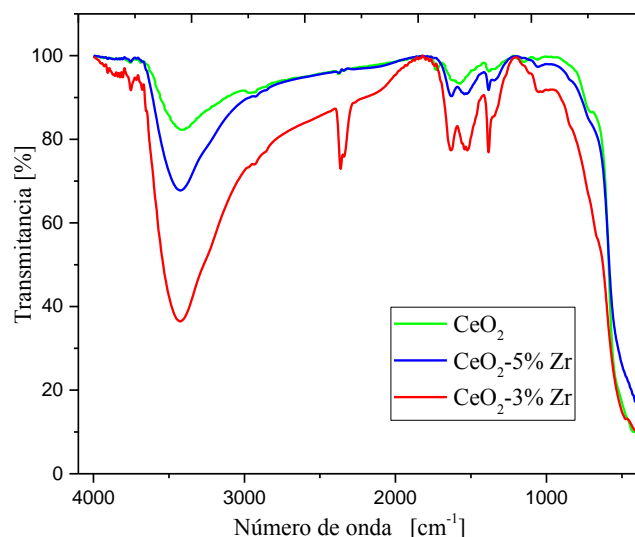


Figura 4.12. Espectros IR correspondientes a muestras de óxido de cerio y óxido de cerio-circonio con 3% y 5% de Zr, tratados a $270^{\circ}C$

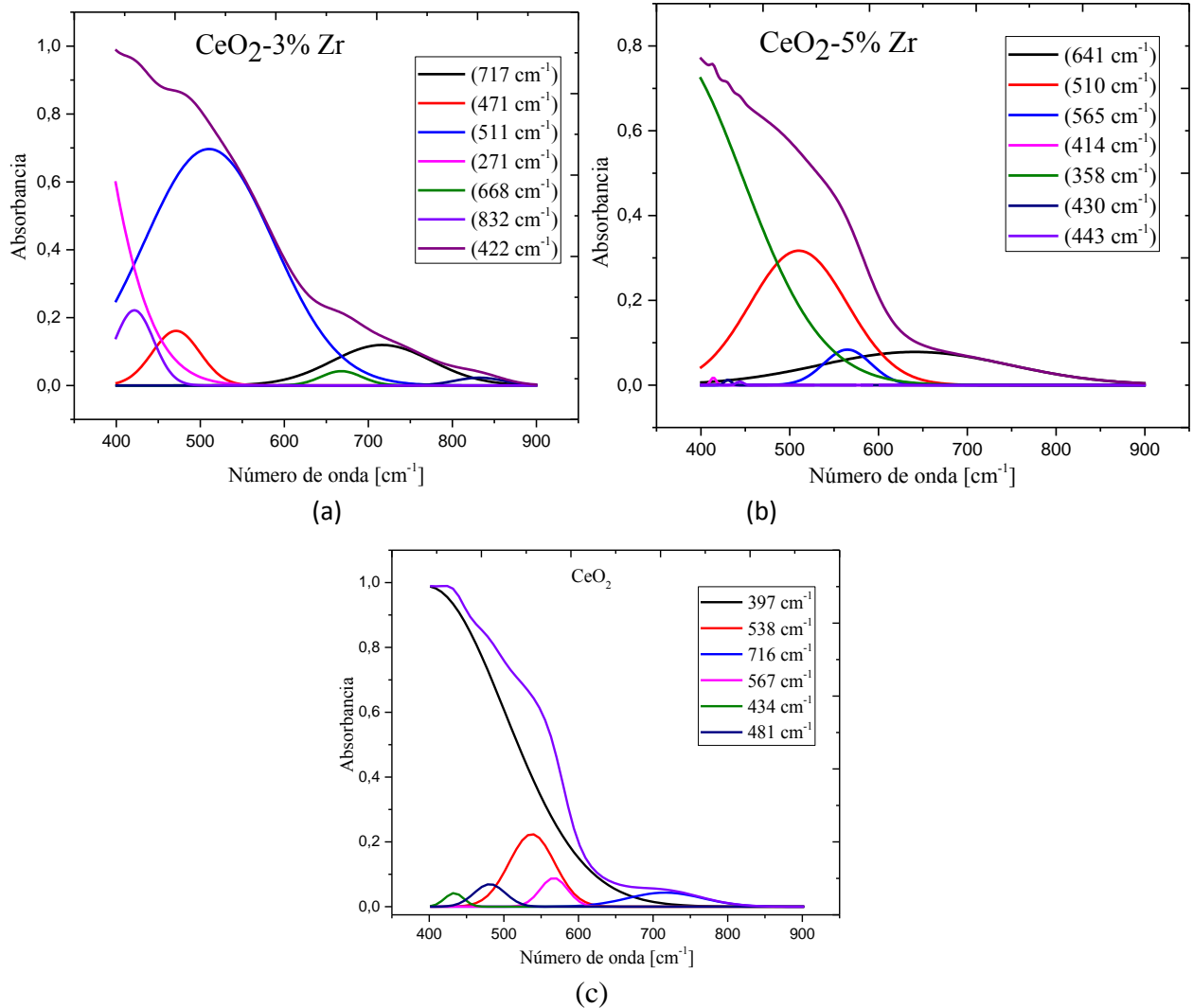


Figura 4.13. Deconvolución de los espectros, entre 400 y 900 cm^{-1} , del óxido de cerio (a) y de los sistemas (b) $\text{CeO}_2\text{-3\% Zr}$ y (c) $\text{CeO}_2\text{-5\% Zr}$, tratados a 270°C

En la figura 4.12. se observa que los espectros IR de los diferentes sólidos, presentan cambios apreciables a nivel general. se observan bandas entre 1000 y 1700 cm^{-1} lo que indica que en las muestras se evidencia la presencia de defectos asociados por la incorporación del circonio dentro de la estructura, una bandas entre 3000 y 4000 cm^{-1} asociada a grupos hidroxilos y una banda en 2500 cm^{-1} para la muestra de $\text{CeO}_2\text{-3\%Zr}$ asociada a enlaces $\text{C}=\text{O}$. para su estudio más detallado se realizaron las deconvoluciones correspondientes a los sistemas en mención entre las bandas asociadas a los óxidos.

En las deconvoluciones de la figura 4.13, correspondientes a muestras de Ceria sin y con titanio, se observan cambios apreciables en las bandas características de los óxidos, tales como

desplazamiento de los mismos bandas alrededor de 350cm^{-1} asociadas a enlaces Ce-O, valor de la absorbancia, aparición y desaparición bandas alrededor de 640 cm^{-1} asociadas a enlaces Zr-O, principalmente. Por lo tanto, la incorporación del circonio a la estructura de la Ceria ocasionó cambios locales en la misma, por deformación la celda unitaria y/o la generación de defectos.

4.1.4.2. Espectroscopia UV-Vis

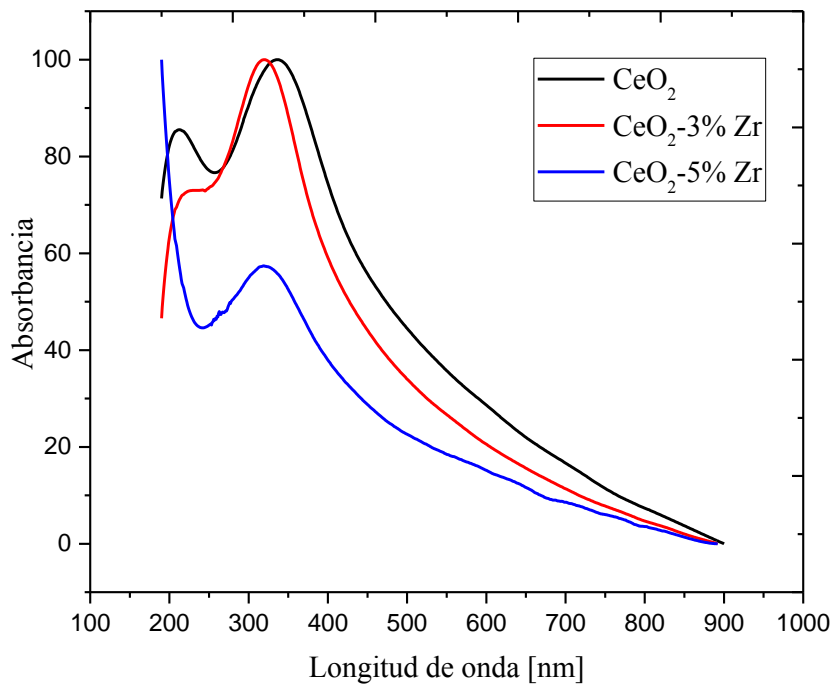


Figura 4.14. Espectros de absorbancia UV-Vis correspondientes a nanopartículas de Cerio y Cerio con Circonio, 3 y 5%, sintetizadas a 270°C

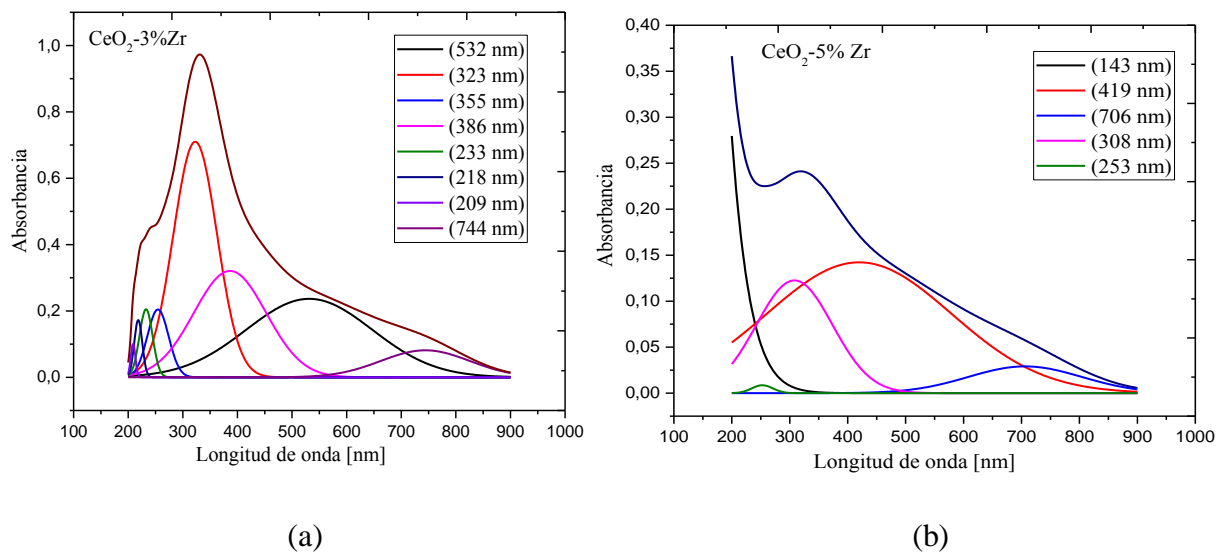


Figura 4.15. deconvoluciones, correspondientes a muestras de Cerio – Circonio con 3%(a) y 5% (b) de Zr, tratados a 270°C

Observando la figura 4.14 y 4.15(a), nuevamente son evidentes las transiciones electrónicas asociadas a defectos, que involucra a electrones o huecos atrapados en ellos, y/o a la promoción de electrones de orbitales localizados sobre uno de los átomos de Ce o Zr a la banda de conducción, bandas de absorción entre 400 (3,1eV) y 740 nm (1,7eV) , así como transferencia de carga debido, principalmente, a la presencia de las valencias mezcladas de Ce^{3+} y Ce^{4+} y a la promoción de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, bandas de absorción entre 200 (6,2eV) y 400 nm (3,1 eV). Las bandas de absorción ubicadas en 342, 323 y 419nm (3.6, 3.8 y 3 eV) respectivamente estarían relacionada con el gap de energía de los sistemas de Ceria ya que la literatura reporta un valor entre 3,4 y 3,8eV (Calvache et al., 2017). Los espectros de la figura 4.14 permiten apreciar una disminución en la capacidad de absorción de radiación Uv por parte del sistema CeO_2 -5%Zr, debido a que el óxido de circonio requiere de energías mucho más grandes para propiciar las transiciones electrónicas (Králík et al., 1998) y este porcentaje puede ser un valor crítico que dificulta las transiciones, como se aprecia en el espectro se observa un pico pronunciado por debajo de 200 nm, este valor de 5% se considera critico ya que para el valor del 3% demuestra un comportamiento similar al sistema sin dopar.

En las deconvoluciones se observan importantes cambios en las bandas: desplazamiento, cambios en los valores de absorbancia y aparición y desaparición de bandas, todo esto debido a la incorporación del circonio a la estructura tipo de fluorita de la Ceria. Por lo tanto, la incorporación del circonio modifica de manera evidente las transiciones electrónicas dentro del material sintetizado y por lo tanto sus propiedades ópticas, indicado en la figura (4.14).

4.1.4.3. Difracción de rayos X (DRX)

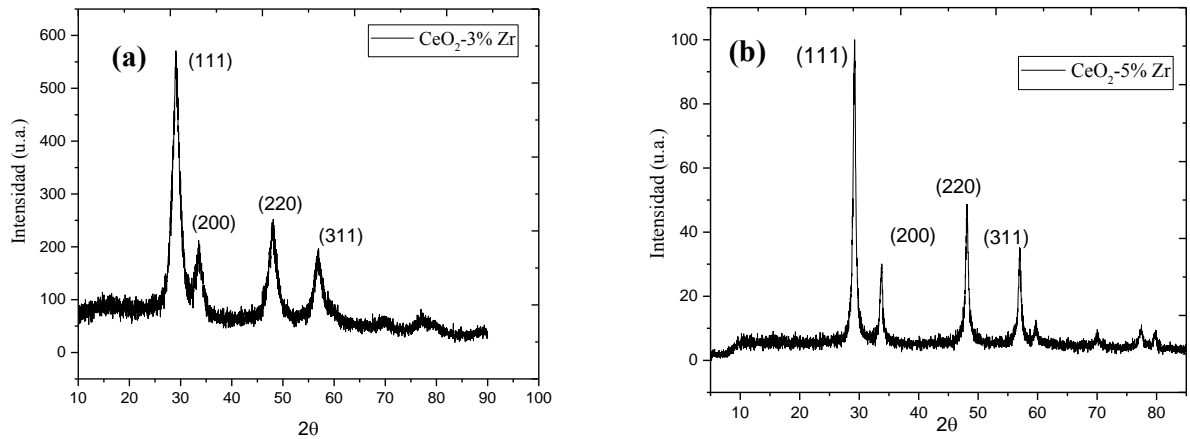


Figura 4.16. Difractogramas de rayos X correspondientes a sólidos de: (a) $\text{CeO}_2 - 3\% \text{ Zr}$ y (b) $\text{CeO}_2 - 5\% \text{ Zr}$. tratados a 270°C

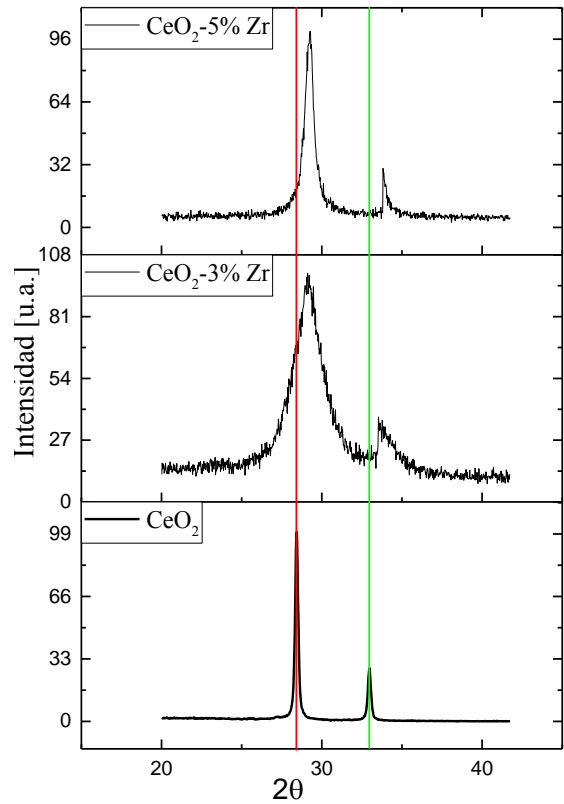


Figura 4.17. Comparación de los picos más representativos de las muestras Ceria y Ceria-Circonio sintetizados, tratados a 270°C .

Observando los difractogramas de rayos X de las muestras de óxido de cerio (figura 4.7.(a)) y óxido de cerio-circonio (figura 4.16. y figura 4.17.) los picos que allí se encuentran corresponden a una estructura tipo fluorita (PDF, 65-5923 (Cerium Oxide)). Lo que sí se evidencia es el

desplazamiento de los picos por la presencia del circonio, así como la reducción de la cristalinidad en las muestras dopadas: mientras en la Ceria sin dopante el difractograma muestra picos esbeltos y bien definidos (figura 4.16(a)), en los difractogramas de las muestras que contienen circonio, 3 y 5% (figuras 4.17(a) y 4.17 (b)) los picos son anchos y poco definidos. De acuerdo a estos resultados, las muestras sintetizadas de Ceria con Circonio, 3 y 5% de Zr, el radio iónico del circonio es 20.8% menor que el radio iónico del cerio, causando un efecto similar en la estructura cristalina como en el caso de la incorporación del titanio siendo en este caso menos drástico ya que la diferencia de tamaño es menor, el desplazamiento de los picos confirma se obtuvieron soluciones sólidas (Dutta et al., 2006).

En la tabla 4.3. se indican los valores obtenidos de tamaño de cristalito, usando las ecuaciones (3.2).

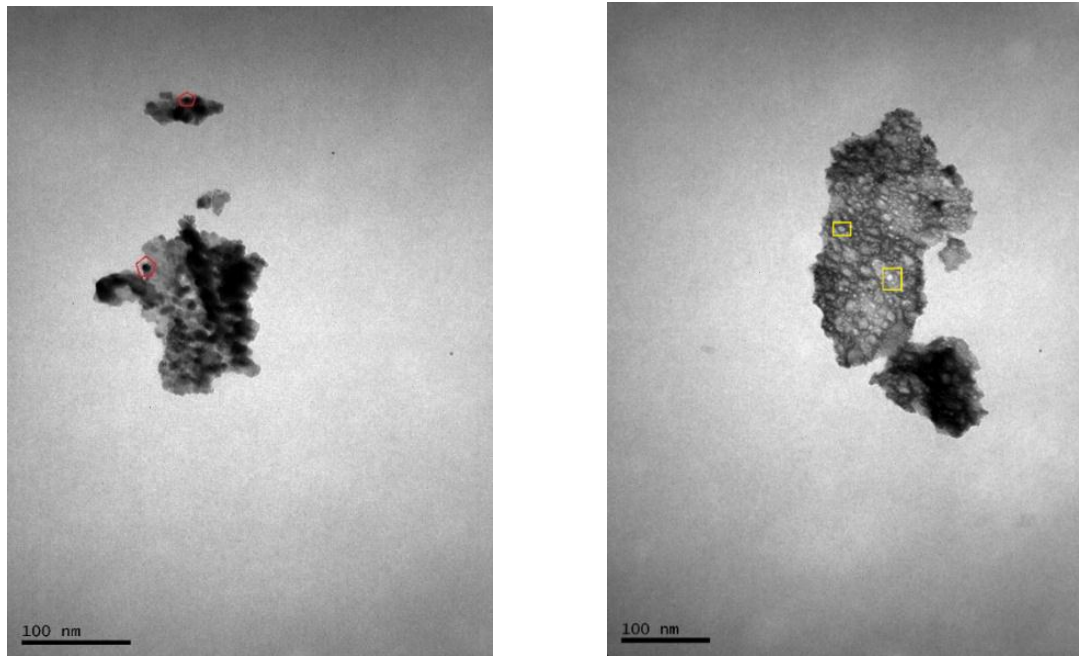
Tabla 4.3. Valores del tamaño de cristalito y el parámetro de red de las muestras de Ceria con Circonio 3 y 5% de Zr.

Muestra	Ancho a la altura media -pico más intenso	Tamaño de cristalito [Å]
CeO ₂	0,24895	22,6931
CeO ₂ -3% Zr	1,624	3,42715
CeO ₂ -5% Zr	0,4902	11,3062

Considerando los datos de la tabla 4.3. se observa una disminución en el tamaño de cristalito con la adición del circonio resultado que se puede justificar considerando que el radio iónico del ion cerio es 1,01Å y la del ion circonio es 0.80 Å, también se evidencia, que al dopar el material al 5% el tamaño de cristalito aumenta en comparación al dopar el material al 3% con Zr, pudiendo afirmar que iones del circonio estarían cambiando de la estructura de la ceria generando este efecto.

4.1.4.4. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

En la figura 2.27 se muestran las micrografías de polvos de óxido de cerio dopado con circonio, 3 y 5% de Zr tratado a 270⁰C.



(a)

(b)

Figura 4.18. Micrografías de los polvos de Ceria que contiene Circonio en los porcentajes de (a) 3% de Zr y (b) 5% de Zr, tratado a 270°C

En las micrografías de la figura 4.18, y los pequeños recuadros colocados en ellas, indican que el tamaño de las partículas que conforman los polvos de Ceria con circonio son de ~ 5 nm para el 3% ,y de ~ 8 para el 5% con una morfología esferoidal en ambos casos.

4.1.4.5. Fotoluminiscencia

En la figura 4.19 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de las muestras CeO_2 -3% Zr y de CeO_2 -5% Zr.

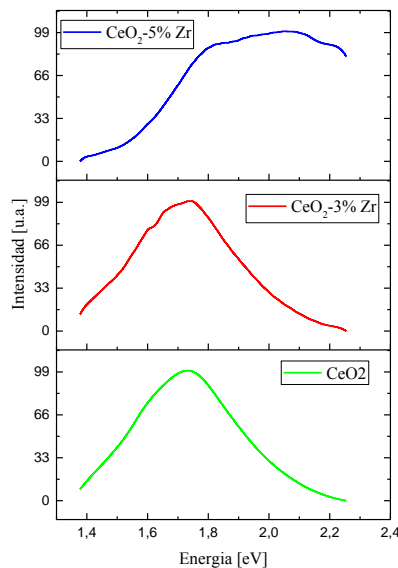


Figura 4.19. Espectros de fotoluminiscencia de las muestras CeO_2 -3% Zr y de CeO_2 -5% Zr tratados a 270°C

Para hacer un estudio más detallado de los espectros de se realizó la deconvolución de los espectros de la figura 4.19. El resultado de este proceso se indica en la figura 4.20.

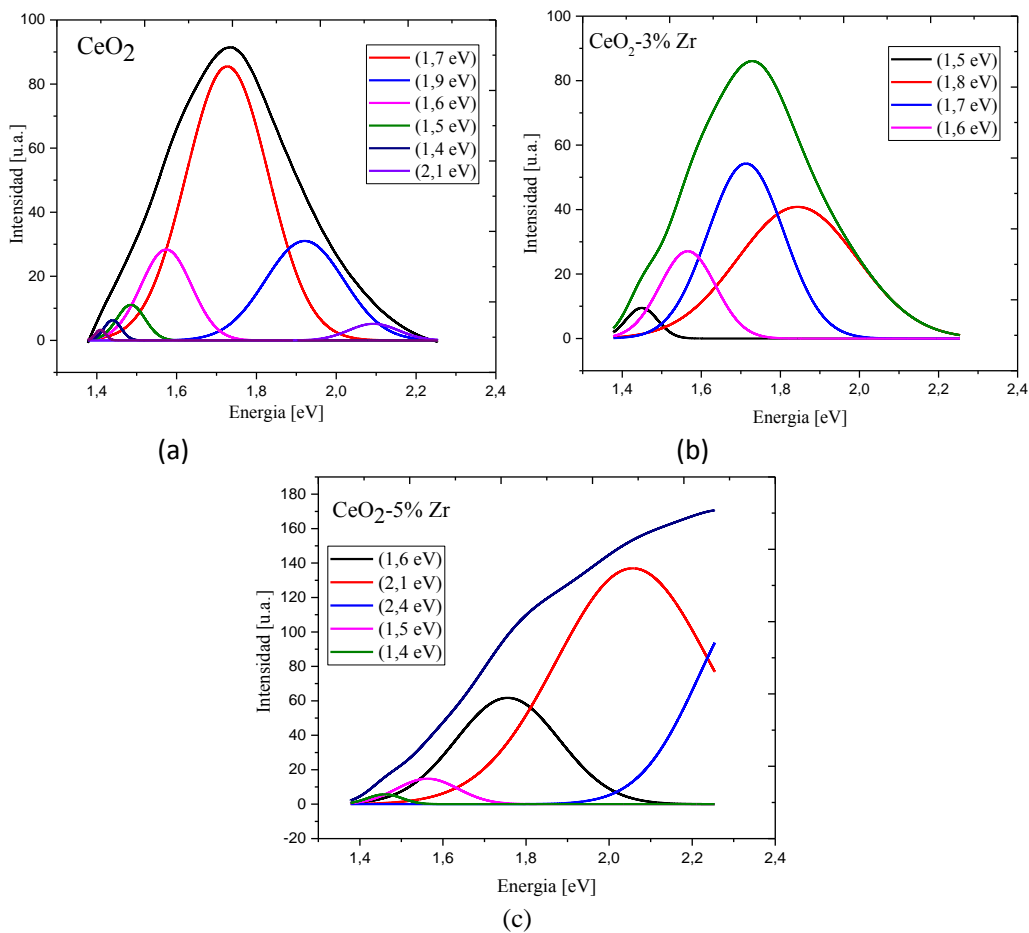


Figura 4.20. Deconvolución de los espectros de fotoluminiscencia correspondientes al CeO_2 (a) y a las muestras Ceria con Circonio (b) 3% y (c) 5% tratado a 270°C

En la figura 4.20. se observan bandas asociadas a transiciones de los electrones atrapados en los defectos a la banda de conducción y/o de electrones de la banda de valencia a los huecos atrapados en los defectos. Como se indicó, los espectros de absorción UV-Vis correspondientes a los sólidos Ceria con circonia (figura 4.15) podrían indicar la existencia de defectos que contenían electrones o huecos atrapados. Otra transición electrónica importante ocurre entre el Ce^{3+} y Ce^{4+} (intercambio de carga). Posteriormente, el sistema se relajaría propiciando las radiaciones de los correspondientes fotones, principalmente en la región visible: rojo (energía 1,5 eV), amarillo (2,1 eV), etc. como lo indican las deconvoluciones del espectro (figura 4.20.) además el espectro del sistema dopado al 5%(figura 4.19.) es más ancho, con un máximo alrededor de 2.1 eV presentando emisión de longitudes de onda correspondientes al color

amarillo asociado a los defectos causados por este demostrando que la longitud de onda de 482 nm causa un efecto diferente en este sistema que en los demás, por lo tanto podría presentarse esta misma situación al excitar con una longitud de onda distinta donde el sistema tendrá igualmente una respuesta distinta. Observando las deconvoluciones de los espectros de fotoluminiscencia es evidente las variaciones en los procesos de relajación de los sistemas Ceria – Zirconio, 3 y 5% de Zr, con respecto al que contenía solamente Ceria, comportamiento que indica diferencias de comportamiento óptico entre las muestras analizadas.

4.1.5. Fotodegradación de los sistemas sintetizados $\text{CeO}_2\text{-MO}_2$ ($\text{MO}_2=\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$)

Obtenidas las nanopartículas de óxido de cerio y las soluciones sólidas $\text{CeO}_2\text{-MO}_2$ ($\text{MO}_2=\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$), realizada su caracterización microestructural y montado el fotorreactor, se procedió a estudiar la capacidad fotocatalítica de estos materiales. Las muestras seleccionadas fueron las cinco 5 obtenidas después del tratamiento térmico a 270 °C, ya que ellas presentaron como única fase cristalina el tipo fluorita de la ceria tal como se observa en la figura 4.7 y 4.17.

3.4.6. Curva de calibración

En figura 4.21 se muestra la curva de calibración obtenida para el azul de metileno en el presente trabajo.

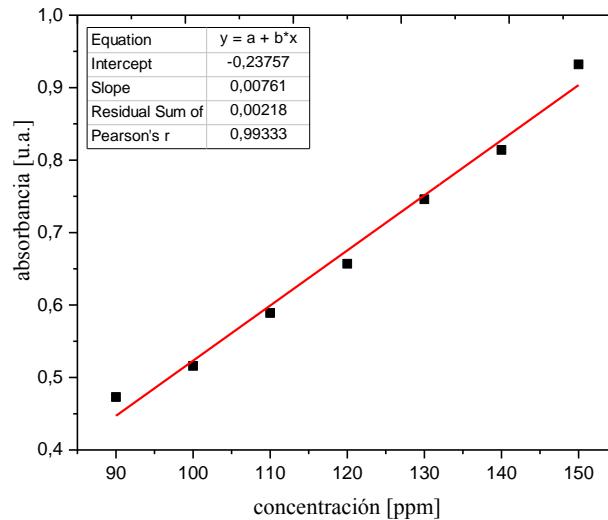


Figura 4.21. Curva de calibración del azul de metileno obtenida en el presente trabajo.

$$Y = 0.0076X - 0.2376 \quad (4.1.)$$

La obtención de la curva de calibración (figura 4.21), absorbancia en función de la concentración de azul de metileno (ppm), se puede observar que, en este rango de concentración, 90 y 150 ppm, la curva presentó un comportamiento lineal permitiendo determinar con un buen ajuste ecuación 4.1. la concentración de azul de metileno en una solución que esté en este rango de concentraciones, utilizando los parámetros obtenidos al realizar la correspondiente linealización (pendiente e intercepto), y por supuesto, a partir del dato de absorbancia correspondiente a su pico máximo de absorbancia en el UV-Vis.

4.1.7. Pruebas de adsorción

Se comparó la capacidad de adsorción de los sistemas de ceria, ceria-titanio y ceria-circonio a valores de pH: 2 utilizando ácido nítrico (HNO_3), pH~7 y pH~11 utilizando hidróxido de amonio (NH_4OH). En la figura 4.23 se muestran los resultados de adsorción de azul de metileno por parte de la ceria (figura 4.23 (a)) la ceria con 3% (figura 4.23 (b)) y 5% (figura 4.23 (c)) de titanio, a diferentes valores de pH de la suspensión.

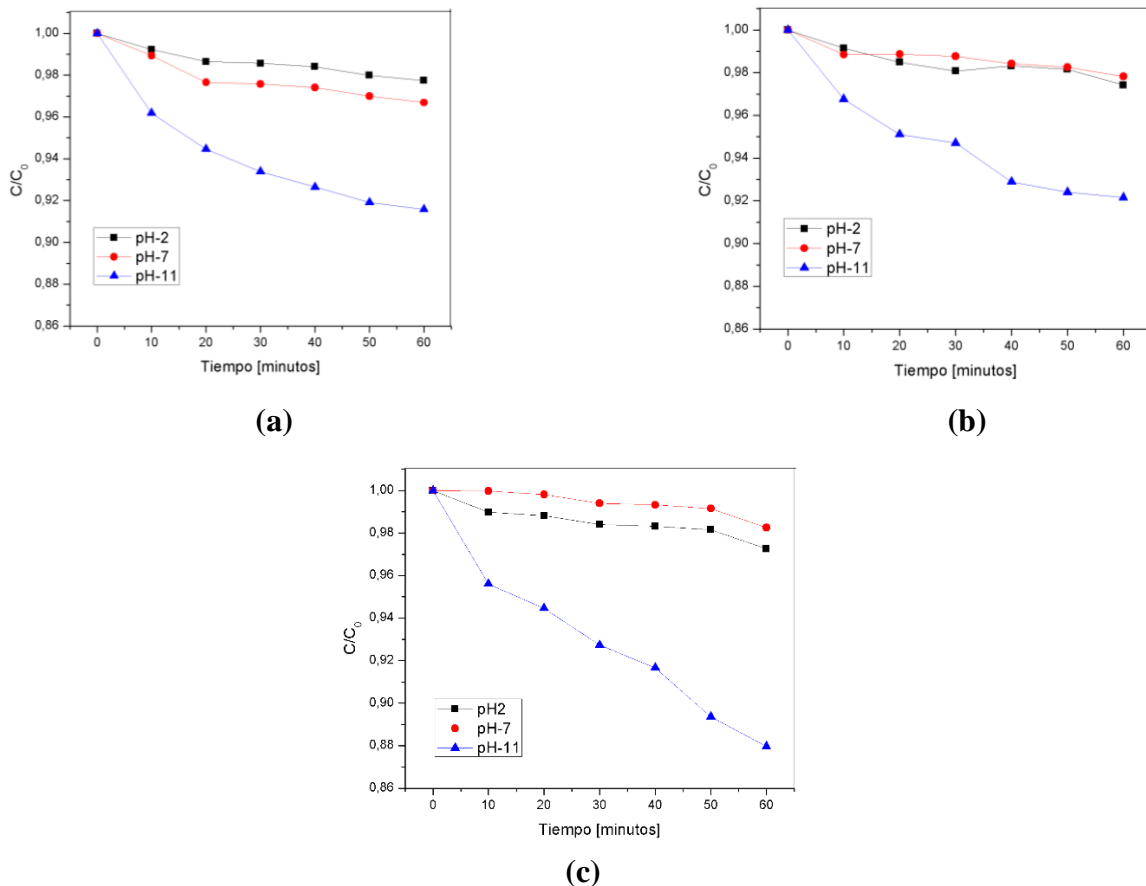


Figura 4.23. Curvas de adsorción de azul de metileno por parte del CeO_2 (a) y de la ceria con: (b) 3% y (c) 5% de titanio, presentes en la suspensión a diferentes valores de pH.

En la figura 4.24 se muestran los resultados de adsorción de azul de metileno por parte de la ceria con 3% (figura 4.24(a)) y 5% (figura 4.24(b)) de circonio (la otra solución sólida de interés para este trabajo), a diferentes valores de pH de la suspensión.

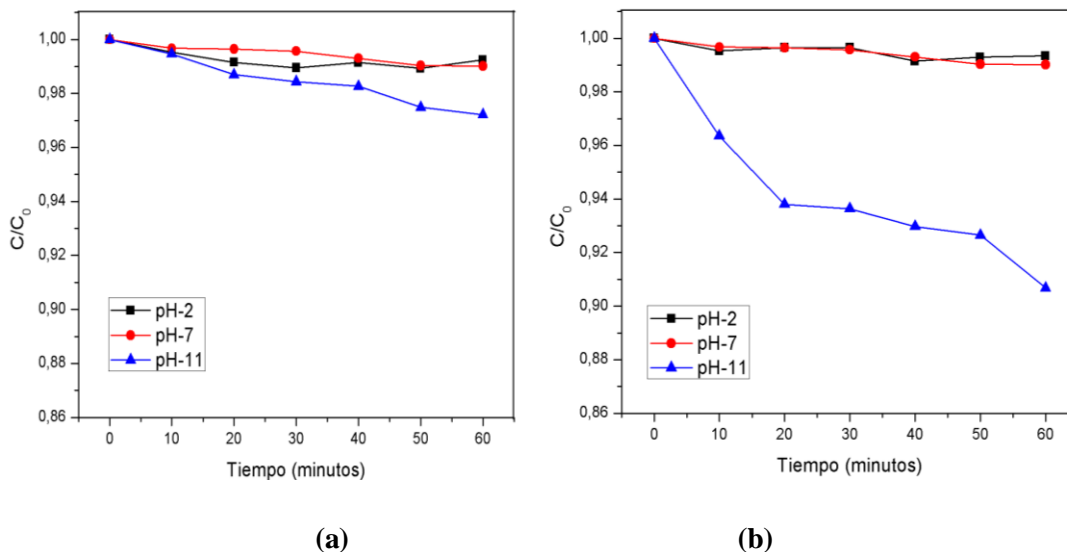


Figura 4.24. Curvas de adsorción de azul de metileno por parte de la ceria con: (a) 3% y (b) 5% de circonio, presentes en la suspensión a diferentes valores de pH.

Observando los resultados mostrados en las figuras 4.23 y 4.24 se puede apreciar que la mayor adsorbancia lo presentan los sistemas a pH ~11, con valores más altos para la ceria con 5% de titanio (figura 4.23 (c)) y más bajos para la ceria con 5% de circonio (figura 4.24(b)). Esto indica que para este valor de pH, se presenta la condición más favorable de interacción atractiva (que se refleja en una mayor adsorción) entre el sólido y las moléculas de azul de metileno al contrario de pH ácido y neutro, para disminuir el pH de la solución el cual es de aproximadamente 8.6 en condiciones normales, se adiciona ácido nítrico aumentando así la cantidad de cargas positivas en la solución debido a que el hidrógeno enlazado a uno de los oxígenos de la molécula de este ácido se desprende, por efecto de la carga presentada por los nitrógenos en la molécula de azul de metileno es del mismo signo (positiva), se produce un efecto de repulsión, además de que la carga superficial del catalizador sería del mismo signo, impidiendo así la interacción entre catalizador y colorante. Indudablemente, a pH 11, se presentaría la mayor carga superficial negativa sobre las partículas sólidas de todos los sistemas estudiados, lo que favorecería el proceso de interacción de las moléculas del colorante con las nanopartículas sintetizadas. La

molecula de azul de metileno se ve afectada por la gran cantidad de radicales OH (adicion de NH_4OH), ya que estos interactuan especialmente con los nitrogenos presentes en los extremos de la molecula, y con el cloro (Lachheb et al., 2002), causando un cambio de carga en la molecula, ademas de disminuir la estabilidad de los enlaces, causando que los radicales generados por el catalizador favorezcan la remocion de AM. Aunque la disminucion en la absorbancia de la solucion se asocia principalmente a la adsorcion de las moleculas del colorante sobre la superficie de las nanoparticulas, es posible que se presenten reacciones de oxido reduccion debido a la gran caacidad de los oxidos para almacenar oxigenos en su estructura (Dutta et al., 2006) los cuales se veran afectados por el pH elevado. Otro aspecto observado es que la concentracion no aumento en ningun punto, lo cual demuestra que si existen procesos de desorcion, estos no son significativos frente a los de adsorcion, y posibles procesos de oxido reduccion.

Para tener una información más detallada de los resultados del proceso de adsorción del azul de metileno a pH 11, por parte de las soluciones sólidas de ceria de interés para este trabajo de grado, en la figura 4.25 y la tabla 4.4 se muestra la información pertinente del sistema ceria – titania y en la figura 4.26 y tabla 4.5. la del sistema ceria – circonia.

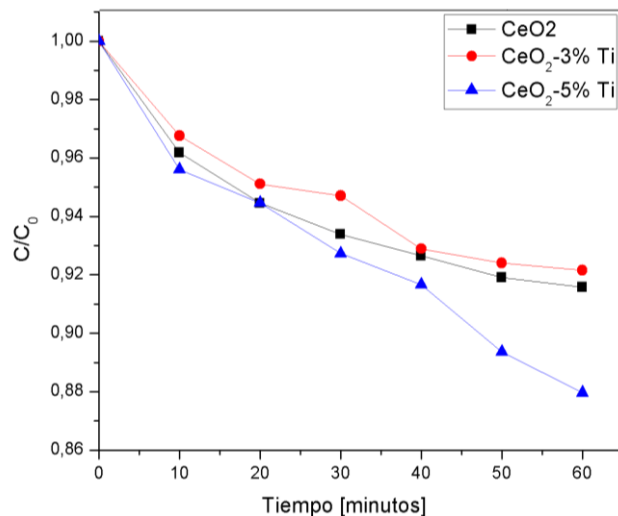


Figura 4.25. Curvas de adsorción de azul de metileno por parte de sólidos de los sistemas CeO_2 y CeO_2 - 3% Ti y CeO_2 - 5% Ti a pH11.

Tabla 4.4. porcentajes de adsorción de azul de metileno por parte de las soluciones solidas ceria-titanio a pH=11

Porcentajes de adsorción			
Tiempo (min)	CeO ₂ (%)	CeO ₂ - 3% Ti (%)	CeO ₂ - 5% Ti (%)
10	3,816	3,240	4,391
20	5,543	4,885	5,543
30	6,612	5,296	7,270
40	7,352	7,105	8,339
50	8,092	7,599	10,641
60	8,421	7,845	12,039

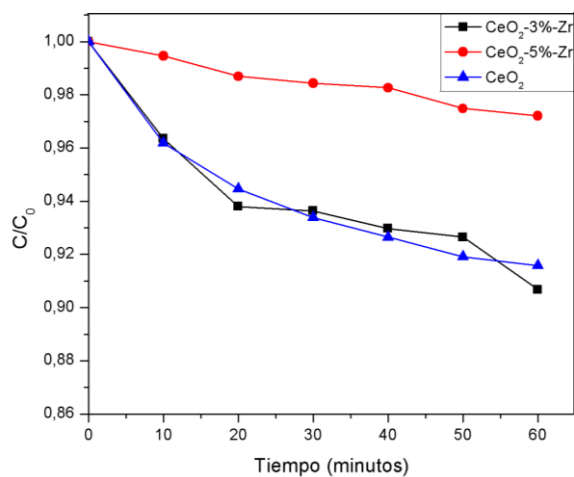


Figura 4.26. Curvas de de adsorción de azul de metileno por parte de sólidos de los sistemas CeO₂ y CeO₂- 3% Zr y CeO₂- 5% Zr a pH 11.

Tabla 4.5. Porcentajes de adsorción de azul de metileno por parte de las soluciones sólidas ceria – circonio a pH=11

Porcentajes de adsorción			
Tiempo (min)	CeO ₂ (%)	CeO ₂ -3% Zr (%)	CeO ₂ - 5% Zr (%)
10	3,816	3,651	0,533
20	5,543	6,201	1,307
30	6,612	6,365	1,565
40	7,352	7,023	1,737
50	8,092	7,352	2,513
60	8,421	9,326	2,789

4.1.8. Prueba de fotólisis

En la figura 4.22. se muestran los resultados para dos soluciones, a pH ~11, datos que fueron tomados utilizando la metodología ya mencionada.

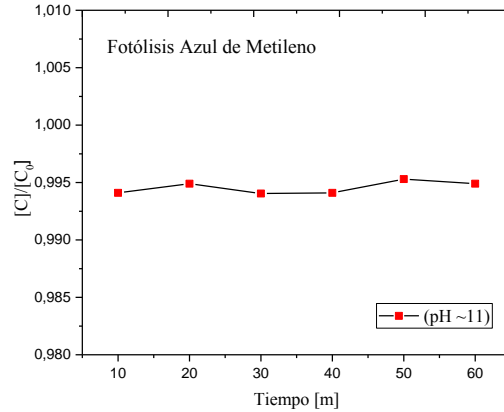


Figura 4.22. prueba de fotólisis del azul de metileno en solución (150 ppm) a diferentes valores de pH.

Como se puede observar en la figura 4.22 los efectos de la radiación en la descomposición de azul de metileno no son significativos: de ~ 0.995% a pH 11, por lo que, los cambios en la concentración de colorante, no se verá afectada por la interacción con la radiación incidente en 1 hora de interacción con la radiación.

3.4.9. Pruebas de fotodegradación.

Como se pudo observar en los ensayos de adsorción de azul de metileno (figuras 4.23 y 4.24), por parte de los sólidos de interés, los mejores resultados se obtuvieron para suspensiones a pH 11 mostrados en las (figuras 4.25 y 4.26) y (tablas 4.4 y 4.5) Por lo tanto, para realizar las pruebas de irradiación de los sistemas con radiación UV y ver su efecto en la disminución de la presencia de azul de metileno en la suspensión, se tomaron suspensiones de ceria, ceria – titanio y ceria – circonio con este valor de pH.

En las figuras 4.27 y 4.28. se muestran los resultados de fotodegradación de los sistemas ceria – titanio y ceria – circonio, respectivamente, usando la metodología indicada,

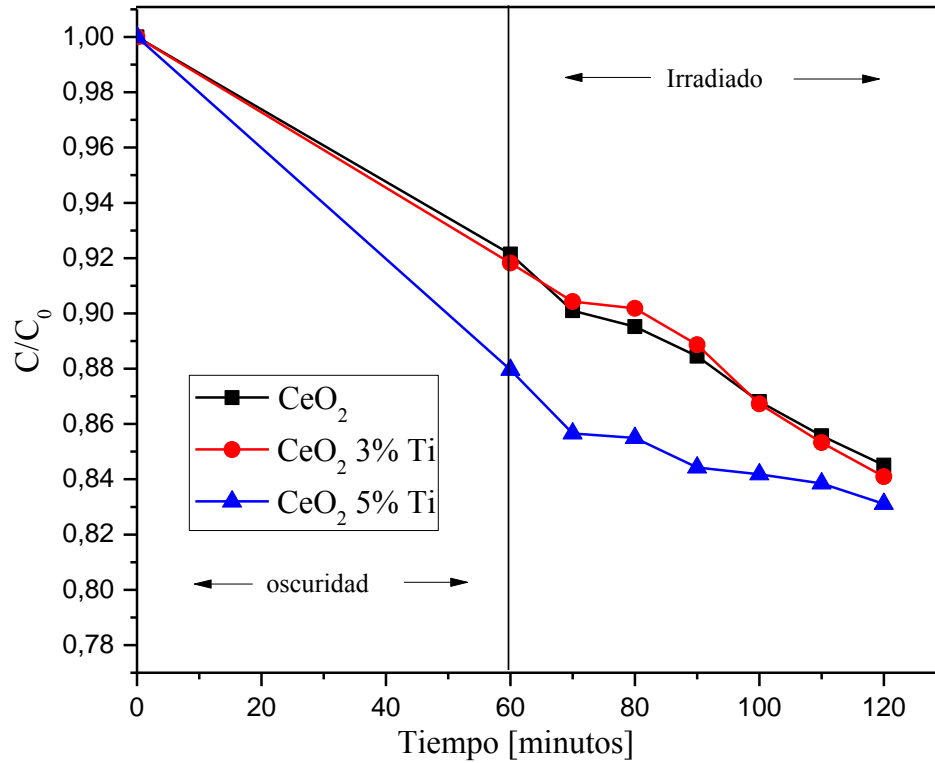


Figura 4.27. Curvas de fotodegradación del azul de metileno por parte de sólidos de los sistemas CeO₂, CeO₂-3% Ti y CeO₂-5% Ti en un medio básico (pH 11).

Tabla 4.6. Valores de los porcentajes de remoción del azul de metileno por parte de sólidos del sistema ceria – titanio, a pH- 11, bajo irradiación con UV

Porcentajes de degradación bajo luz UV			
Tiempo (horas)	CeO ₂ (%)	CeO ₂ - 3% Ti (%)	CeO ₂ - 5% Ti (%)
1*	7,905	8,174	12,539
1,2	9,901	9,572	14,342
1,3	10,477	9,819	14,507
1,5	11,546	11,135	15,576
1,7	13,191	13,273	15,822
1,8	14,424	14,671	16,151
2	15,493	15,905	16,891

1*Finalización del proceso de adsorción

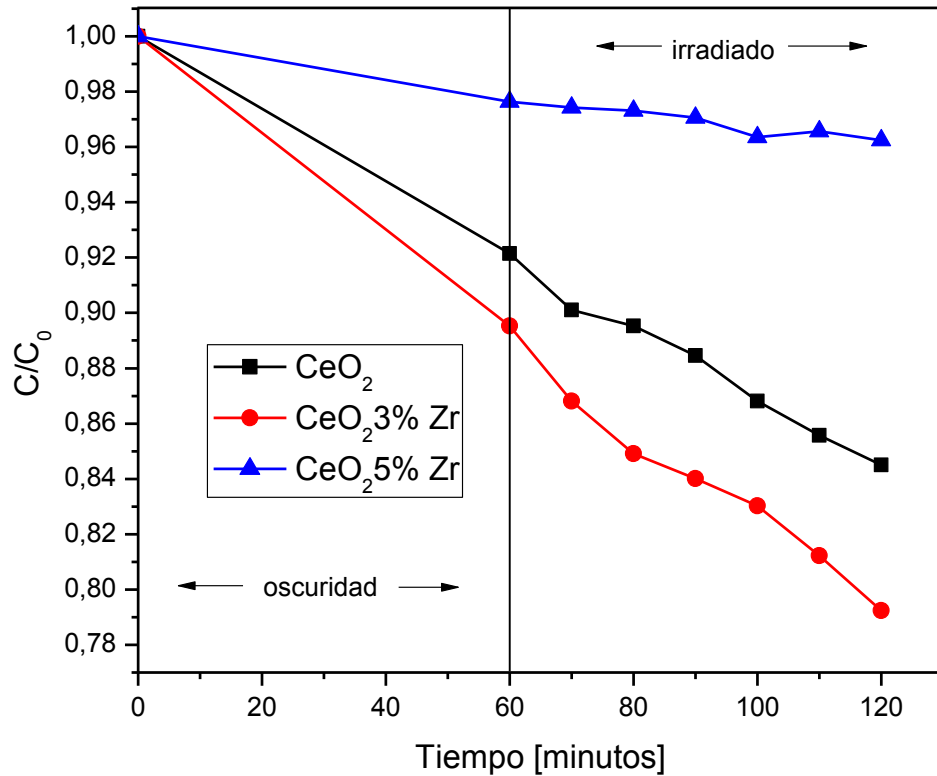


Figura 4.28. Curvas de fotodegradación del azul de metileno por parte de sólidos de los sistemas CeO₂, CeO₂-3% Zr y CeO₂- 5% Zr en un medio básico (pH=11).

Tabla 4.7. porcentajes de remoción del azul de metileno por parte de sólidos del sistema ceria – circonio, a pH~ 11, bajo irradiación con UV

Porcentajes de degradación bajo luz UV			
Tiempo (horas)	CeO ₂ (%)	CeO ₂ - 3% Zr (%)	CeO ₂ - 5% Zr (%)
1*	7,905	10,047	2,362
1,2	9,901	13,191	2,571
1,3	10,477	15,082	2,681
1,5	11,546	15,987	2,934
1,7	13,191	16,974	3,648
1,8	14,424	18,783	3,433
2	15,493	20,757	3,755

1*Finalización del proceso de adsorción

En la tabla 4.8. se indican los valores de remoción de azul de metileno por parte de sólidos de ceria, ceria – titanio y ceria – circonio presente en las suspensiones conformadas para realizar este ensayo, a pH 11, tomando 10 mg de cada sólido.

Tabla 4.8. Valores de remoción de azul de metileno por parte de sólidos de ceria, ceria – titanio y ceria – circonio presente en la suspensión, a pH 11, tomando 150 ppm de ellos.

Tiempo (horas)	CeO ₂ (%)	CeO ₂ -3% Ti (%)	CeO ₂ -5% Ti (%)	CeO ₂ -3% Zr (%)	CeO ₂ -5% Zr (%)
1*	7,905	8,174	12,539	10,047	2,362
1,2	9,901	9,572	14,342	13,191	2,571
1,3	10,477	9,819	14,507	15,082	2,681
1,5	11,546	11,135	15,576	15,987	2,934
1,7	13,191	13,273	15,822	16,974	3,648
1,8	14,424	14,671	16,151	18,783	3,433
2	15,493	15,905	16,891	20,757	3,755

1*Finalización del proceso de adsorción

Considerando los resultados experimentales obtenidos (figuras 4.27 y 4.28, tablas 4.6, 4.7 y 4.8), las soluciones sólidas presentaron una buena respuesta al ser sometidas a la irradiación con luz UV, exceptuando el sistema dopado con 5% de zirconio que presentó una menor capacidad de absorción. Por su parte, las soluciones sólidas que contenían titanio también presentaron una buena respuesta (como era de esperar por la presencia del titanio), obteniendo la mayor remoción para el sistema Ceria con 5% de titanio (~16,9% - tabla 4.8). Este resultado se podría justificar considerando características microestructurales de las soluciones sólidas Ceria – titanio. Al incorporarse el titanio en la estructura fluorita de la Ceria, este puede ocasionar deformaciones en la red y/o desbalance de carga (más si el titanio se incorpora en la estructura en sitios intersticiales), lo que podría generar defectos en la estructura, ionizados o no, que alterarían las propiedades fisicoquímicas de los sólidos y por lo tanto su funcionalidad. En los sistemas Ceria – circonio, la muestra con 3% presentó la mayor remoción de azul de metileno (~21% - tabla 4.7) mientras que la del 5% fue la más baja (~3.8% - tabla 4.8.). La incorporación de estos dopantes aumenta la capacidad de almacenamiento de oxígeno dentro de la estructura del material, debido a que el oxígeno puede formar enlaces fuertes y débiles (Dutta et al., 2006), esto a su vez favorece las reacciones de óxido reducción. Por otra parte al agregar hidróxido de amonio a la solución de azul de metileno para obtener el medio básico (pH 11), la molécula del colorante se carga negativamente causando que los nitrógenos presentes en su estructura sean atacados por radicales OH (Lachheb et al 2002), así mismo los radicales generados por la activación del

fotocatalizador atacaran con mayor facilidad a los enlaces dobles, debido a la baja estabilidad de la molécula por la concentración de radicales OH. Generalmente el azul de metileno se degrada en forma de iones sulfato, nitrato dióxido de carbono y agua (Giraldo et al., 2003; Lachheb et al., 2002) compuestos de baja toxicidad.

Teniendo en cuenta resultados reportados utilizando otros fotocatalizadores, como en el trabajo de (Bermudez et al., 2009) donde se utilizó TiO_2 degussa p25, TiO_2SO_4 y TiO_2 obtenido por sol-gel, para degradar este mismo colorante, utilizando una concentración optima de 0.9 g/L de catalizador en cada caso para una concentración de 30 ppm de AM obteniendo remoción del 100% luego de 6 horas de irradiación, en el trabajo de Lachheb (Lachheb et al.,2002) se muestra una mayor capacidad de adsorción por parte del TiO_2 a un pH básico de valor 10, además de una completa mineralización del colorante tras irradiar durante aproximadamente tres horas utilizando 500 mg del catalizador. En el trabajo de (Li et al., 2014) se degradaron soluciones con 15 mg/L de azul de metileno y 0.9 g/L de óxido de Zinc (fotocatalizador), luego de 2 horas de irradiación, en el trabajo de Mejía y Salgado (Mejía y Salgado.,2010), se utilizó una película nanoscópica de dióxido de titanio para la remoción de AM, obteniendo un 40% sin la adición de otro catalizador, y de un 95% con la adición de Persulfato, demostrando que este no solo aumenta el porcentaje de remoción sino la velocidad, siendo completa en 3 horas de irradiación. Podemos compararlos con los obtenidos en el presente trabajo, donde se utilizó una cantidad menor de fotocatalizador (100 mg/L), y una concentración mayor del colorante. Por lo tanto las soluciones solidas obtenidas, presentaron una muy buena eficiencia, ya que se lograron remociones de 16.9 y 20.7% en solo una hora de irradiación, ya que en los trabajos mencionados estos tiempos fueron de 2 y 3 horas, además que teniendo en cuenta que las concentraciones del colorante fueron mucho menores y las cantidades de fotocatalizador utilizadas mucho más grandes. Los porcentajes de remoción obtenidos en estos trabajos, equivalen a una menor proporción ya que por ejemplo un 20% de 15ppm, equivale a 3 ppm, mientras que si son 150ppm esto equivale a 13 ppm. Permitiendo una comparación de la eficiencia de los sistemas obtenidos.

Conclusiones

Se estructuraron metodologías de síntesis para obtener de manera controlada y reproducible sólidos de los sistemas Ceria, Ceria – Titanio y Ceria – Circonio, con 3 y 5% de dopante realizando tres veces su síntesis, a una temperatura de 270°C. Las partículas sintetizadas presentaron tamaño nanométrico (< 100 nm), siendo más pequeñas las dopadas con Ti y Zr, y la morfología de las mismas se afectó por la incorporación de los dopantes, obteniéndose nanopartículas esféricas. De los estudios realizados se puede concluir que estos compuestos eran soluciones sólidas y que los elementos adicionados, Titanio y Circonio, no modificaron la estructura cristalina tipo fluorita de la Ceria pero sí redujeron el tamaño de cristalito y la cristalinidad de la muestra. Los resultados de espectroscopia IR mostraron que se presentaban cambios locales en la estructura de los materiales dopados los cuales deberán afectar el comportamiento de estas soluciones sólidas en la funcionalidad de interés, degradación de moléculas orgánicas, si se considera la relación estructura-propiedades. También es evidente el efecto del Titanio y el Circonio sobre la propiedad óptica de la Ceria, cambios que fueron evidenciados en los resultados registrados en los espectros UV-Vis y de fotoluminiscencia. Estos cambios en las características ópticas de las soluciones sólidas sintetizadas también afectarían la funcionalidad de los mismos.

Durante el desarrollo de este trabajo de grado se diseñó, estructuró y montó un equipo para estudiar la capacidad fotodegradante de los semiconductores. El equipo es versátil, de fácil manejo y permite mantener una adecuada refrigeración del sistema, así como el control de la temperatura y de las fuentes de irradiación. Este equipo permitirá, estudiar la fotodegradación propiciada por otros materiales semiconductores sobre diversos contaminantes.

Este equipo permitió realizar los estudios de fotodegradación de la ceria y las soluciones sólidas ceria – titanio y ceria - circonio. El equipo cumplió con las condiciones establecidas para la realización de estos ensayos, pudiéndose realizar diferentes ensayos en continuo, demostrando que puede trabajar por largos periodos de tiempo manteniendo las condiciones de trabajo pre-establecidas.

Los sistemas sólidos de ceria estudiados exhibieron propiedades fotocatalíticas particulares, dependiendo del dopante: titanio o circonio. Después de obtener la curva de calibración del azul de metileno se decidió trabajar con una concentración de colorante de 150 ppm. Por otro lado, para los estudios de adsorción y fotodegradación de azul de metileno se tomó una concentración

de sólido de 100 ppm Con estos valores de concentración de azul de metileno y sólidos del sistema de cerio, se realizó el estudio de la adsorción de colorante (proceso sin irradiación) por parte del sólido y de allí se determinó que el pH más adecuado de trabajo era pH 11 (medio básico). De estos estudios se encontró que la máxima adsorción de azul de metileno se presentó para las soluciones sólidas: CeO₂ - 5% Ti, con un ~12.0%, y CeO₂ - 3% Zr, ~9.3%, frente a ~8.4% de la ceria.

En cuanto al proceso de fotodegradación (remoción) de azul de metileno, las soluciones sólidas más eficientes fueron: CeO₂ - 5% Ti, con un ~16.9, y CeO₂ - 3% Zr, ~20,8%, frente a ~15.5% de la ceria; la muestra que presento menor fotodegradación fue la solución sólida CeO₂ - 5% Zr, con ~3,8%. Estos resultados se podrían justificar considerando características microestructurales de las soluciones sólidas ceria – titanio o ceria - circonia. Al incorporarse el titanio o la circonia en la estructura fluorita de la ceria, estos podrían ocasionar deformaciones en la red y/o desbalance de carga (más si el elemento se incorpora en la estructura en sitios intersticiales), lo que podría generar defectos en la estructura, ionizados o no, que alterarían las propiedades fisicoquímicas de los sólidos y por lo tanto su funcionalidad. Dado que el TiO₂ es el fotocatalizador más eficiente, su presencia en estas soluciones sólidas de ceria podría favorecer la capacidad fotodegradante de las mismas, como se evidencia en los resultados, estos cambios estructurales estarían reflejados en los las espectroscopias de absorción UV- Vis e IR, como se observan en las figuras 4.4 y 4.5, respectivamente, así como en los de fotoluminiscencia (figura 4.19). La incorporación del titanio en la estructura fluorita de la ceria no solo ocasiona el desplazamiento de los picos en los difractogramas de rayos X (figura 4.16), además propicio reducción en el tamaño de cristalito y en el tamaño de las nanopartículas (figura 4.17), que se puede traducir en un aumento de la reactividad de los sólidos que favorecería la remoción del azul de metileno.

Un trabajo más cuidadoso se debe realizar con la solución sólida ceria – circonia para justificar su comportamiento. Es posible que exista una concentración crítica de circonia, en la matriz de ceria, que permita obtener una mejor eficiencia de remoción del azul de metileno, ya que con el 3% se logró un ~20,8% y con el 5% se redujo a ~3,8%. Para el caso de las soluciones sólidas ceria – titanio el comportamiento fue más lineal, la remoción de azul de metileno aumentó al incrementar el porcentaje de titanio de 3 a 5%, pasando de ~15,9 a ~16.9%, y se espera que, al incrementar más la presencia de titanio en el sólido, se favorezca la remoción del azul de metileno.

REFERENCIAS

- 200px-Fluorite_unit_cell_(ionic)_-_cropped.png (200×211). (n.d.).
- Abril Díaz, N., Bárcena Ruiz, J. A., Fernández Reyes, E., Galván Cejudo, A., Jorrín Novo, J., Peinado Peinado, J., ... Túnez Fiñana, I. (2010). Espectrofotometría : Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. *Campus Universitario de Rabanales. Departamento de Bioquímica Y Biología Molecular*, 1, 1–8. Retrieved from http://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf
- Allaenedi, G., Masrinda, S., & Aminayi, P. (2016). The Effects of Cerium Doping Concentration on the Properties and Photocatalytic Activity of Bimetallic Mo / Ce Catalyst 1, *90*(10), 2080–2088. <https://doi.org/10.1134/S0036024416080094>
- Arconada, N., Castro, Y., & Durán, A. (n.d.). Síntesis y propiedades fotocatalíticas de recubrimientos porosos de TiO₂ – anatasa producidos por sol-gel. Retrieved from <http://www.mondragon.edu/cnm08/Abstract/94.pdf>
- Arregoitia Quezada, M. I., García Alamilla, R., Hernández Enríquez, J. M., Sandoval Robles, J. G., & Paraguay Delgado, F. (2013). Síntesis y caracterización de óxido de circonio modificado con ión fosfato. *Superficies Y Vacío*, 26(1), 13–17.
- Balavi, H., Samadianian-Isfahani, S., Mehrabani-Zeinabad, M., & Edrissi, M. (2013). Preparation and optimization of CeO₂ nanoparticles and its application in photocatalytic degradation of Reactive Orange 16 dye. *Powder Technology*, 249(3), 549–555. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.09.021>
- Barrios-ziolo, L. F., & Cardona-gallo, S. A. (2016). Study of Toxicity Associated Dumping of Wastewater Containing Dyes and Pigments in the Metropolitan, 61–74.
- Barrios-Ziolo, L. F., Gaviria-Restrepo, L. F., Agudelo, E. A., & Cardona Gallo, S. A. (2015). Tecnologías Para La Remoción De Colorantes Y Pigmentos Presentes En Aguas Residuales. *Dyna*, 82(191), 118–126. <https://doi.org/10.15446/dyna.v82n191.42924>
- Beyer, L., Fernández Herrero, V., & E-libro, C. (2000). *Química inorgánica*. Ariel.
- Binetti, S., Le Donne, A., & Sassella, A. (2014). Photoluminescence and infrared spectroscopy for the study of defects in silicon for photovoltaic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 130, 696–703. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.02.004>
- Blanco, J., Malato, S., Peral, J., Sánchez, B., & Cardona, A. I. (2004). Diseño de reactores para fotocatalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. *Colección Documentos CIEMAT*, 305–328.

- Calvache-Muñoz, J., Prado, F. A., & Rodríguez-Páez, J. E. (2017). Cerium oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529, 146–159. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.059>
- Cer, M. (2014). Tema 3 . Técnicas de caracterización de materiales cerámicos ¿ Qué técnicas físicas de caracterización estructural se utilizan en los, 1–16. Retrieved from <http://www.uv.es/uimcv/Castellano/ModuloMatCeramicos/Unidad 3.pdf>
- Cerio h. (n.d.).
- Cheng, Q., Shi, W., Duan, L., Sun, B., Li, X., & Xu, A. (2015). A comparison between Ce(III) and Ce(IV) ions in photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Rare Earths*, 33(3), 249–254. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60411-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60411-7)
- Correa Zapata, J. C., & Aguirre Hernández, C. D. (2014). *Obtención, Caracterización y actividad fotocatalítica del óxido de titanio dopado con nitrógeno a partir de úrea nitrato de amonio para su utilización en la región del visible del espectro electromagnético.*
- Da Róz, A. L., de Lima Leite, F., Ferreira, M., de Oliveira, O. N., ALESSIO, P., BENITES AOKI, P. H., ... LEOPOLDO CONSTANTINO, C. J. (2015). 3 – TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS. In *Técnicas de Nanocaracterização* (pp. 75–112). <https://doi.org/10.1016/B978-85-352-8091-3.50012-9>
- Della Mea, G. B., Matte, L. P., Thill, A. S., Lobato, F. O., Benvenuti, E. V., Arenas, L. T., ... Bernardi, F. (2017). Tuning the oxygen vacancy population of cerium oxide (CeO_{2-x}, 0 < x < 0.5) nanoparticles. *Applied Surface Science*, 422, 1102–1112. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.101>
- Di Paola, A., García-López, E., Marci, G., & Palmisano, L. (2012). A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 211–212, 3–29. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.050>
- Dutta, G., Waghmare, U. V, Baidya, T., Hegde, M. S., Priolkar, K. R., & Sarode, P. R. (2006). Reducibility of Ce_{1-x}Zr_xO₂: origin of enhanced oxygen storage capacity, 108(May). <https://doi.org/10.1007/s10562-006-0040-z>
- Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1(1), 1–21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2)

- Gálvez, J. B., Rodríguez, S. M., Gasca, C. A E, Bandala, E. R., Gelover, S., & Leal, T. (2001). (2001). Purificación De Aguas Por Fotocatálisis Heterogenea, (October).
- González, F. (2015). Técnicas de Análisis Térmico. *University Canada West*, 36.
- Guerrero, V. H., Rivas, J., Rosas, N., & Valdivieso, C. (n.d.). Obtención de nanopartículas de óxidos de cinc y circonio por el método de Pechini.
- Gutiérrez, C. (2015). Las NANOPARTÍCULAS :
- H. B. Wright y W. L. Cairns. (1996). DESINFECCION DE AGUA POR MEDIO DE LUZ ULTRAVIOLETA H. B. Wright y W. L. Cairns Trojan Technologies Inc. 3020 Gore Road, London, Ontario, Canada N5V 4T7. *Trojan Technologies Inc.*, 4, 1–28. Retrieved from <http://www.ingenieroambiental.com/2info/ultravio.pdf>
- Hao, C., Li, J., Zhang, Z., Ji, Y., Zhan, H., Xiao, F., ... Su, F. (2015). Applied Surface Science Enhancement of photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles doped with CeO₂ and supported on SiO₂ for phenol degradation, 331, 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.069>
- Herman, M. A., & Sitter, H. (1996). *Molecular Beam Epitaxy* (Vol. 7). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-80060-3>
- Hsieh, S. H., Manivel, A., Lee, G. J., & Wu, J. J. (2013). Synthesis of mesoporous Bi₂O₃/CeO₂ microsphere for photocatalytic degradation of Orange II dye. *Materials Research Bulletin*, 48(10), 4174–4180. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.06.049>
- http://www.solidworks.es/sw/183_ESN_HTML.htm. (n.d.). Retrieved July 23, 2017, from http://www.solidworks.es/sw/183_ESN_HTML.htm
- Hwang, C. C., Huang, T. H., Tsai, J. S., Lin, C. S., & Peng, C. H. (2006). Combustion synthesis of nanocrystalline ceria (CeO₂) powders by a dry route. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 132(3), 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.01.021>
- IAEA. (2007). Naturally Occurring Radioactive Material (NORM V). *Naturally Occurring Radioactive Material (NORM V)*, (March), 19–22.
- James, F. (2005). Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros.
- Ji, P., Zhang, J., Chen, F., & Anpo, M. (2009). Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO₂ under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(3–4), 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.004>
- Jiang, B., Zhang, S., Guo, X., Jin, B., & Tian, Y. (2009). Preparation and photocatalytic activity of

- CeO₂/TiO₂ interface composite film. *Applied Surface Science*, 255(11), 5975–5978. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.01.049>
- Jimenes, R. C. (2009). *CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DE COLORANTES TEXTILES DE DIFERENTES CLASES QUÍMICAS POR HONGOS Y BACTERIAS*. Retrieved from <http://javeriana.edu.co/biblos/tesis/ciencias/tesis217.pdf>
- Jiménez, I. N. G. (2016). *La Química Suave: una alternativa para controlar la morfología de las partículas de óxidos mixtos de manganeso*.
- Jiménez, J. (2005). *Tema 14. Microscopía electrónica. Ampliación de Química Inorgánica. Parte II: Técnicas estructurales, 5º curso*.
- Juárez Ramíres, I., Torres Martínez, L., Cruz Lopez, A., Garza Tovar, L., & Meza, M. (2008). Nanopartículas semiconductoras: una alternativa a nanopartículas semiconductoras: alternativa para la degradación de contaminantes orgánicos presentes en agua residual y la generación de energía de manera sustentable, *XI*(4), 411–422.
- Karunakaran, C., & Gomathisankar, P. (2013). Solvothermal Synthesis of CeO₂-TiO₂ Nanocomposite for Visible Light Photocatalytic Detoxification of Cyanide. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. <https://doi.org/10.1021/sc400195n>
- Králík, B., Chang, E. k., & Louie, S. G. (1998). Structural properties and quasiparticle band structure of zirconia, *57*(12), 7027–7036.
- Kumar, A., & Kumar, J. (2008). Defect and adsorbate induced infrared modes in sol-gel derived magnesium oxide nano-crystallites. *Solid State Communications*, 147(9–10), 405–408. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.06.014>
- Lámparas UV (ultravioleta). (n.d.). Retrieved August 4, 2017, from <http://www.lamparas-ultravioleta.com/lamparas-uv.html>
- Li, J., Kalam, A., Al-Shihri, A. S., Su, Q., Zhong, G., & Du, G. (2011). Monodisperse ceria nanospheres: Synthesis, characterization, optical properties, and applications in wastewater treatment. *Materials Chemistry and Physics*, 130(3), 1066–1071. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.08.036>
- Li, K., Tang, Y., Xu, Y., Wang, Y., Huo, Y., Li, H., & Jia, J. (2013). A BiOCl film synthesis from Bi₂O₃ film and its UV and visible light photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140–141, 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.005>
- Li, L., & Yan, B. (2009). CeO₂-Bi₂O₃ nanocomposite: Two step synthesis, microstructure and photocatalytic activity. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(13), 776–779.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.04.003>

- Li, M., Zhang, S., Lv, L., Wang, M., Zhang, W., & Pan, B. (2013). A thermally stable mesoporous ZrO₂-CeO₂-TiO₂ visible light photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*, 229, 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.106>
- Li, S. Q., Zhou, P. J., Zhang, W. S., Chen, S., & Peng, H. (2014). Effective photocatalytic decolorization of methylene blue utilizing ZnO/rectorite nanocomposite under simulated solar irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 616, 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.102>
- Li, X., Zhu, J., & Li, H. (2012). Comparative study on the mechanism in photocatalytic degradation of different-type organic dyes on SnS₂ and CdS. *Applied Catalysis B: Environmental*, 123–124, 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.009>
- Lin, K. S., & Chowdhury, S. (2010). *Synthesis, characterization, and application of 1-D cerium oxide nanomaterials: A review*. *International Journal of Molecular Sciences* (Vol. 11). <https://doi.org/10.3390/ijms11093226>
- Lucia, G., Cardona, O., Didier, A., & Ávila, P. (n.d.). Síntesis y Caracterización de ZrO₂.
- Madrid, U. P. de. (2010). MÉTODOS DE ANÁLISIS TÉRMICO 1. Introducción (pp. 1–32).
- Martin, M. V, Villabrille, P. I., & Rosso, J. A. (n.d.). Degradación de fenol utilizando catalizadores de TiO₂ dopado con Ce, 2.
- Martínez Cantón, A. E. (2007). “ Fotoluminiscencia Resuelta En Tiempo Aplicada Al Estudio De Materiales Semiconductores Basados En Compuestos Ii-Vi ,” 80.
- Miao, H., Huang, G. F., Liu, J. H., Zhou, B. X., Pan, A., Huang, W. Q., & Huang, G. F. (2016). Origin of enhanced photocatalytic activity of F-doped CeO₂ nanocubes. *Applied Surface Science*, 370, 427–432. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.122>
- Mochizuki, S., & Fujishiro, F. (2009). The photoluminescence properties and reversible photoinduced spectral change of CeO₂ bulk, film and nanocrystals, 2328(10), 2320–2328. <https://doi.org/10.1002/pssb.200844419>
- Moctezuma, E., Zamarripa, H., & Leyva, E. (2003). Degradacion fotocatalitica de soluciones de alta concentracion de paraquat. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 19(3), 117–125.
- Morales Mejía, J. C., & Almanza Salgado, R. (2010). Degradación fotocatalítica de azul de metileno con el uso de vidrio con película nanoscópica de dióxido de titanio. *Conferencia Latino Americana de Energía Solar- Simposio Peruano de Energía Solar*, 1–5.
- Moure, A., Tartaj, J., & Moure, C. (2009). Synthesis , sintering and electrical properties of yttria – calcia-

- doped ceria, 29(5), 2559–2565. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.02.014>
- Nair, R. R., Arulraj, J., & Sunaja Devi, K. R. (2016). Ceria doped titania nano particles: Synthesis and photocatalytic activity. *Materials Today: Proceedings*, 3(6), 1643–1649. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.054>
- Narvaez, A., Fernanda, C., Raigoza, V., & González, P. (2016). MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELÉCTRICAS Y MAGNÉTICAS DEL BiFeO₃ POR LA INCORPORACIÓN DE Ba Y Nb. *Quim. Nova*, 40(2), 182–191.
- Neiva, L. S., Andrade, H. M. C., & Gama, L. (2011). CuO-CeO₂ catalytic systems destined for CO removal synthesized by means of the Pechini method: An evaluation of the structures obtained, 2(May), 69–75.
- Ochoa, Y., Ortegón, Y., & Rodríguez Páez, J. E. (2010). Synthesis of TiO₂, anatase phase by the sol-gel method: study of the effect of the presence of AcacH in the system. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 52, 29–40.
- Oxido de Cerio. (n.d.).
- P.Crowcroft. (2000). Regulador de velocidad para motores de c.c., 4–7.
- Pavas, E., Olaya, L., Uribe, M., & Agudelo, D. (2012). Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO₂/H₂O₂/Fe. *Revista Universidad EAFIT*, 43(146), 80–101. Retrieved from <http://publicaciones.eafit.edu.co/index.php/revista-universidad-eafit/article/view/775>
- Pereyra, J. (n.d.). Propiedades Ópticas de Materiales Nanoestructurados: Transmitancia y Fotoluminiscencia .
- Pérez Coll, D. (2005). *Materiales nanoestructurados a base de ceria para pilas de combustible propiedades de transporte iónico y electrónico*. Universidad de La Laguna.
- Phoka, S., Laokul, P., Swatsitang, E., Promarak, V., Seraphin, S., & Maensiri, S. (2009). Synthesis, structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles synthesized by a simple polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution route. *Materials Chemistry and Physics*, 115(1), 423–428. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.12.031>
- Química, D. de I. (2010). Espectroscopia Ultravioleta - Visible. In *Universidad Carlos III de Madrid* (pp. 1–9).
- Quiminet.com. (2012). óxido de zirconio.
- Rafael Contreras, R. (2007). *El origen del color en la naturaleza. Una introducción a la química del color*.

- Ramirez Arias, L. Y. (2013). Diseño, Construcción Y Puesta En Marcha De Un Reactor Tubular Fotocatalítico (Uv-a) Para La Degradación De Desechos Químicos Orgánicos.
- Ramón, L. (2007). Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5, 52.
- Recillas, S., García, A., González, E., Casals, E., Puentes, V., Sánchez, A., & Font, X. (2011). Use of CeO₂, TiO₂ and Fe₃O₄ nanoparticles for the removal of lead from water. Toxicity of nanoparticles and derived compounds. *Desalination*, 277(1–3), 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.036>
- Renuka, N. K., Praveen, A. K., & Aniz, C. U. (2013). Ceria rhombic microplates: Synthesis, characterization and catalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 169, 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.10.010>
- Rodríguez, S., Fernández, M., Bermúdez, R. C., & Morris, H. (2003). Tratamiento de efluentes industriales coloreados con *Pleurotus* spp. *Revista Iberoamericana de Micología*, 20(Journal Article), 164–168.
- Rubinson K.A., R. J. . (2000). Tablas de Bandas de Absorción - Caracterización Estructural de Materiales Cristalinos.
- Sai Saraswathi, V., & Santhakumar, K. (2017). Photocatalytic activity against azo dye and cytotoxicity on MCF-7 cell lines of zirconium oxide nanoparticle mediated using leaves of *Lagerstroemia speciosa*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 169, 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.02.023>
- Sarwan, B., Pare, B., Acharya, A. D., & Jonnalagadda, S. B. (2012). Mineralization and toxicity reduction of textile dye neutral red in aqueous phase using BiOCl photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 116, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2012.07.006>
- Schwarz, J. A., Contescu, C., & Contescu, A. (1995). Methods for Preparation of Catalytic Materials. *Chemical Reviews*, 95(3), 477–510. <https://doi.org/10.1021/Cr00035a002>
- Siñeriz, M. (2015). *Aplicaciones Arquitectónicas de los nanomateriales en base de titanio envoltentes fotocatalíticas. Etsam.*
- Tabares, J. M. (2012). Una visión general de los cerámicos de circonita—estructura, propiedades y aplicaciones. *Revista Colombiana de Materiales*, 1–18.
- Tambat, S., Umale, S., & Sontakke, S. (2016). Photocatalytic degradation of Milling Yellow dye using sol-gel synthesized CeO₂. *Materials Research Bulletin*, 76, 466–472. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.01.010>

- Tsivadze, A. Y., Ionova, G. V., & Mikhalko, V. K. (2010). Nanochemistry and supramolecular chemistry of actinides and lanthanides: Problems and prospects. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 46(2), 149–169. <https://doi.org/10.1134/S2070205110020012>
- Tuesta, E. G. (2004). Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio, 8(2)
- Uosaki, K. (1990). Characterization of semiconductors by photoluminescence and electroluminescence measurements in electrolyte solutions. *Trends in Analytical Chemistry*, 9(3), 98–103.
- Vargas, M. A., & Rodríguez-páez, J. E. (2017). Amorphous TiO₂ nanoparticles: Synthesis and antibacterial capacity. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 459, 192–205. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.018>
- Vega-Garita, V., Matamoros-Quesada, J., & Vega-Baudrit, J. (2014). Síntesis de CeO₂: propiedades del sol-gel y caracterización de las nanopartículas obtenidas. *Revista Tecnología En Marcha*, 27(3), 62–69.
- Wang, L., Zhang, J., Li, C., Zhu, H., Wang, W., & Wang, T. (2011). Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of TiO₂ Film/Bi₂O₃ Microgrid Heterojunction. *Journal of Materials Science & Technology*, 27(1), 59–63. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60026-1](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60026-1)
- West, A. R. (2014). *Solid state chemistry and its applications*. (L. John Wiley & Sons, Ed.) (Second Edi). 1990.
- Yuan, Y., Huang, J., Tu, W., & Huang, S. (2014). Synthesis of uniform ZnGa₂O₄ nanoparticles with high photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 616, 461–467. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.158>
- Zhai, Y., Zhang, S., & Pang, H. (2007). Preparation, characterization and photocatalytic activity of CeO₂ nanocrystalline using ammonium bicarbonate as precipitant. *Materials Letters*, 61(8–9), 1863–1866. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.146>
- Zollinger & Heinrich.. (2003). Color chemistry : syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments / Heinrich Zollinger and A. Iqbal.. Verlag Helvetica Chimica Acta ; Weinheim ; [Great Britain]: Wiley-VCH.

