

ESTUDIO DE LA INCIDENCIA DEL ION TIPO A' EN LA FASE RUDDLESDEN-  
POPPER (RP) DE FÓRMULA  $A'_2La_2Ti_3O_{10}$  Y SU INTERCAMBIO IONICO SOBRE  
LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE  $H_2$

DANIELA CASTRILLÓN BEDOYA

FRANCY JULIETH OSORIO VELEZ

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

FACULTAD DE TECNOLOGÍAS

ESCUELA DE QUÍMICA

PEREIRA

2016

ESTUDIO DE LA INCIDENCIA DEL ION TIPO A' EN LA FASE RUDDLESDEN-  
POPPER (RP) DE FÓRMULA  $A'_2La_2Ti_3O_{10}$  Y SU INTERCAMBIO IONICO SOBRE  
LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE  $H_2$

DANIELA CASTRILLÓN BEDOYA

FRANCY JULIETH OSORIO VELEZ

Requisito parcial para optar al título de Químico Industrial

DIRECTOR

HOOVER ALBEIRO VALENCIA SANCHEZ

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

FACULTAD DE TECNOLOGÍAS

ESCUELA DE QUÍMICA

PEREIRA

2016

NOTA DE ACEPTACION DE TRABAJO DE GRADO

ESTUDIO DE LA INCIDENCIA DEL IÓN TIPO A' EN LA FASE  
RUDDLESDEN-POPPER (RP) DE FÓRMULA  $A'_2La_2Ti_3O_{10}$  Y SU  
INTERCAMBIO IONICO SOBRE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA PARA  
LA PRODUCCIÓN DE  $H_2$

Presentado por:

DANIELA CASTRILLÓN BEDOYA  
FRANCY JULIETH OSORIO VELEZ

Los suscritos director y jurado del presente trabajo de grado, una vez realizada la versión escrita y presenciado la sustentación oral, decidimos otorgar:

La nota de: \_\_\_\_\_

Con la connotación de: \_\_\_\_\_

Para la constancia firmamos en la ciudad de Pereira hoy: \_\_\_\_\_

Director: Hoover Albeiro Valencia Sánchez

Firma: \_\_\_\_\_

Jurado: Yenny Patricia Ávila Torres

Firma: \_\_\_\_\_

## DEDICATORIA

Agradezco en primer lugar a Dios por permitirme llegar donde estoy, por iluminar mi camino, por llenarme de fortaleza y paciencia para guiarme hacia esta gran meta en mi vida pero más que todo le agradezco inmensamente por darme el mejor de los regalos la vida y una maravillosa familia.

A mis padres les agradezco por su apoyo, por creer en mí y por inculcarme todos los valores que hacen de mi la persona que soy, a ellos les dedico todos mis triunfos y éxitos.

A Juan David Velásquez por ser una persona incondicional, un apoyo fundamental en todo momento y por siempre tener una voz de aliento en los momentos más difíciles, y también agradezco a toda mi familia que de alguna manera han puesto su granito de arena para culminar satisfactoriamente esta etapa de mi vida.

Daniela Castrillón Bedoya

## DEDICATORIA

A mi familia, en especial a mis padres Flor Alba y Diego Enrique quienes con su esfuerzo, amor y dedicación me han guiado en cada etapa de mi vida y han hecho de mí lo que soy hoy en día.

A mis amigas por su apoyo incondicional, su acompañamiento, por estar conmigo en los momentos que más las he necesitado, por escucharme, por los consejos y por estar para mí durante la realización de este trabajo.

Francy Osorio

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Tecnológica de Pereira así como a la Vicerrectoría de Investigaciones, Innovación y Extensión por el presupuesto dispensado para realizar este proyecto.

A la Universidad del Quindío por prestarnos sus instalaciones para realizar el análisis por Absorción Atómica.

De igual manera al Profesor Jhon Alexander Rodríguez Espinosa por el préstamo de equipo para la medición de Absorción Atómica en la Universidad del Quindío.

A la escuela de Química por permitirnos emplear sus instalaciones para llevar a cabo la realización de esta investigación.

Al profesor Hoover Albeiro Valencia Sánchez por su apoyo y dedicación para guiarnos en cada paso hasta concluir este proyecto.

A nuestro jurado, la profesora Yenny Patricia Ávila Torres por su colaboración y asesoría en este trabajo.

A nuestras familias por el apoyo incondicional que nos brindaron para el cumplimiento de esta gran meta.

Y a todos los que de alguna manera aportaron en la realización de este trabajo.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>RESUMEN</b> .....	15
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	16
<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	18
<b>1. MARCO TEÓRICO</b> .....	21
1.1 PEROVSKITAS .....	21
1.1.1 Propiedades de las perovskitas.....	24
1.1.2 Estructuras derivadas de las perovskitas .....	25
1.2 INTERCAMBIO IÓNICO .....	29
1.3 FOTOCATÁLISIS .....	32
1.4 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO .....	34
1.4.1 Electrólisis de Alta Temperatura.....	36
1.4.2 Ciclos termoquímicos (REDOX) de alta temperatura.....	37
1.4.3 Procesos Fotoelectrolíticos.....	37
1.4.4 Procesos fotobiológicos.....	38
1.4.5 Procesos Fotocatalíticos .....	39
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	40
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	40
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	40
<b>3. METODOLOGÍA</b> .....	41
3.1 Materiales.....	41
3.1.1 Reactivos .....	41
3.1.2 Equipos .....	41

3.1.3 Material de vidrio .....	42
3.2 Procedimiento .....	42
3.2.1 Síntesis de compuestos en fase (RP).....	42
3.2.2 Intercambio Iónico .....	45
3.2.3 Impregnación con Oxido de Niquel (NiO) .....	46
3.2.4 Fotocatálisis .....	47
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>49</b>
4.1 Síntesis de compuestos en fase (RP).....	49
4.2 Intercambio Iónico .....	53
4.3 Fotocatálisis .....	59
4.4 Verificación Actividad Fotocatalizadores.....	76
4.5 Análisis DRX .....	79
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>86</b>
<b>6. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>88</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>89</b>
<b>8. ANEXOS .....</b>	<b>96</b>



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Celda unidad de la perovskita ideal simple, $ABX_3$ . Cationes A (esfera naranja), B (esferas verdes), aniones X (esferas rojas). .....	22
<b>Figura 2.</b> Estructura Ideal de la perovskita .....	23
<b>Figura 3.</b> Elementos de la Tabla Periódica que pueden ocupar los sitios A o B. <sup>35</sup> .....	24
<b>Figura 4.</b> Estructuras laminares derivadas de la perovskita paralelas al plano (100). .....	27
<b>Figura 5.</b> Esquema de la síntesis de fases metaestables por métodos de química suave .....	31
<b>Figura 6.</b> Esquema de una celda fotoelectroquímica (PEC) <sup>62</sup> . .....	38
<b>Figura 7.</b> Método del complejo polimerizable (PC) o método de Pechini, método usado en la síntesis de los compuestos. ....	44
<b>Figura 8.</b> Formación de gel utilizando el método del complejo polimerizable (PC) o método Pechini. ....	45
<b>Figura 9.</b> Reactor radiación UV. ....	48
<b>Figura 10.</b> Reactor utilizado en la degradación de azul de metileno. ....	77
<b>Figura 11.</b> Patrón DRX para $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ . <sup>80</sup> .....	79
<b>Figura 12.</b> Patrón DRX de $K_2La_2Ti_3O_{10}$ . <sup>81</sup> .....	80
<b>Figura 13.</b> Patrón DRX para el $La_2O_3$ . <sup>82</sup> .....	85
<b>Figura 14.</b> Patrón DRX $La_{2/3}TiO_3$ . <sup>83</sup> .....	85

## LISTA DE GRÁFICAS

<b>Gráfica 1.</b> Curva de Calibración de Metanol.....	60
<b>Gráfica 2.</b> Normalización de la concentración en la degradación de Metanol con los fotocatalizadores provenientes del $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . .....	67
<b>Gráfica 3.</b> Normalización de la concentración en la degradación de Metanol con los fotocatalizadores provenientes del $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . .....	68
<b>Gráfica 4.</b> Normalización de la concentración en la degradación de Metanol con los fotocatalizadores provenientes de $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . .....	69
<b>Gráfica 5.</b> Normalización de la concentración en la comparación de los diferentes fotocatalizadores sin carga de co-catalizador. ....	71
<b>Gráfica 6.</b> Normalización de la concentración en la comparación de los diferentes fotocatalizadores con carga de co-catalizador de 0,05 % NiO. ....	72
<b>Gráfica 7.</b> Normalización de la concentración en la comparación de los diferentes fotocatalizadores con carga de co-catalizador de 0,1 % NiO. ....	74
<b>Gráfica 8.</b> Normalización de la concentración en la comparación de los diferentes fotocatalizadores con carga de co-catalizador de 0,2 % NiO. ....	75
<b>Gráfica 9.</b> Normalización de la degradación de azul de metileno con diferentes catalizadores y sin catalizador. ....	78
<b>Gráfica 10.</b> Comparación espectros DRX del compuesto original y del compuesto intercambiado, proveniente del $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . .....	81
<b>Gráfica 11.</b> Comparación espectros DRX del compuesto original y del compuesto intercambiado, proveniente del $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . .....	82
<b>Gráfica 12.</b> Comparación espectros DRX del compuesto original y del compuesto intercambiado, proveniente del $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . .....	83

**Gráfica 13.** Comparación de espectros DRX obtenidos de los diferentes compuestos. ....84

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Volumen de Nitrato de Niquel adicionada a cada muestra según la concentración final de NiO .....	47
<b>Tabla 2.</b> Concentración teórica y concentración medida en absorción atómica a cada uno de los fotocatalizadores obtenidos en la primera síntesis. ....	51
<b>Tabla 3.</b> Concentración teórica y concentración medida en absorción atómica a cada uno de los fotocatalizadores obtenidos en la segunda síntesis. ....	52
<b>Tabla 4.</b> Concentración real de los metales en la perovskita, para la primera síntesis. ....	53
<b>Tabla 5.</b> Concentración real de los metales en la perovskita, para la segunda síntesis, primer intercambio.....	54
<b>Tabla 6.</b> Concentración real de los metales en la perovskita, para la segunda síntesis, segundo intercambio. ....	54
<b>Tabla 7.</b> Comparación de la concentración teórica con el 100 % exceso de los metales con la concentración práctica, para la primera síntesis. ....	56
<b>Tabla 8.</b> Comparación de la concentración teórica con el 100 % exceso de los metales con la concentración práctica, para la segunda síntesis, primer intercambio realizado.....	56
<b>Tabla 9.</b> Comparación de la concentración teórica con el 100 % exceso de los metales con la concentración práctica, para la segunda síntesis, segundo intercambio realizado. ....	57
<b>Tabla 10.</b> Porcentajes de pérdidas para la primera síntesis. ....	58

<b>Tabla 11.</b> Porcentajes de pérdidas para la segunda síntesis, primer intercambio iónico realizado. ....	58
<b>Tabla 12.</b> Porcentajes de pérdidas para la segunda síntesis, segundo intercambio iónico realizado. ....	59
<b>Tabla 13.</b> Curva de Calibración de Metanol. ....	59
<b>Tabla 14.</b> Áreas obtenidas en el cromatógrafo de gases, después de 3 horas de exposición en radiación UV. ....	61
<b>Tabla 15.</b> Concentraciones de las soluciones de Metanol después de la radiación UV. ....	62
<b>Tabla 16.</b> Porcentajes de degradación de Metanol con fotocatalizador. ....	63
<b>Tabla 17.</b> Degradación por luz UV de la solución de metanol sin fotocatalizador. ....	63
<b>Tabla 18.</b> Concentraciones obtenidas de la degradación de metanol con los diferentes fotocatalizadores derivados del sodio. ....	64
<b>Tabla 19.</b> Concentraciones obtenidas de la degradación de metanol con los diferentes fotocatalizadores derivados del potasio ....	65
<b>Tabla 20.</b> Concentraciones obtenidas de la degradación de metanol con los diferentes fotocatalizadores derivados del litio. ....	65
<b>Tabla 21.</b> Absorbancia de Azul de Metileno en contacto con diferentes catalizadores y sin catalizador. ....	77

## LISTA DE ANEXOS

<b>Anexo 1.</b> Curva de calibración realizada por el cromatografo de gases. ....	96
<b>Anexo 2.</b> Cromatograma de la solución al 14 % de metanol en ausencia de fotocatalizador después de 3 horas de exposición a la luz UV. ....	97
<b>Anexo 3.</b> Cromatograma de la solución al 14 % de metanol en presencia de fotocatalizador después de 3 horas de exposición a la luz UV. ....	98
<b>Anexo 4.</b> Cromatograma de la solución al 14 % de metanol, antes de empezar el proceso de fotocátalisis con los diferentes fotocatalizadores. ....	99
<b>Anexo 5.</b> Cromatograma de la solución de metanol con el fotocatalizador $H_2La_2Ti_3O_{10}\cdot NiO$ 0,1 %, proveniente del $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ , después de una hora de exposición a la radiación UV. ....	100
<b>Anexo 6.</b> Cromatograma de la solución de metanol con el fotocatalizador $H_2La_2Ti_3O_{10}\cdot NiO$ 0,1 %, proveniente del $K_2La_2Ti_3O_{10}$ , después de una hora de exposición a la radiación UV. ....	101
<b>Anexo 7.</b> Cromatograma de la solución de metanol con el fotocatalizador $H_2La_2Ti_3O_{10}\cdot NiO$ 0,1 %, proveniente del $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ , después de una hora de exposición a la radiación UV. ....	102

## RESUMEN

La obtención de hidrógeno por medio de fuentes limpias y renovables usando la actividad fotocatalítica de las de capas perovskitas en la fase Ruddlesden-Popper (RP) de fórmula  $A'_2La_2Ti_3O_{10}$ , el objetivo de este proyecto, enfocó su estudio en el ion tipo A' sintetizando tres compuestos usando K, Na y Li.

Además, se realizó un intercambio iónico de los metales alcalinos en medio ácido para analizar los compuestos iniciales y los intercambiados en cuanto a su capacidad de intercambio, por medio de Absorción Atómica.

Posteriormente se realizó la impregnación a las muestras intercambiadas con Oxido de Níquel (NiO). El propósito, evaluar la influencia de éste co-catalizador en la producción de hidrógeno, por fotocátalisis, usando como técnica de seguimiento cromatografía de gases.

Se obtuvo como resultado que los fotocatalizadores con mayor porcentaje de degradación fueron los de Sodio y Potasio, impregnados con co-catalizador a una concentración de 0,1 %.

Se confirmó, además, la actividad de los fotocatalizadores. Esta confirmación se llevó a cabo tras degradación de un colorante (azul de metileno) bajo radiación de lámpara de luz negra.

## INTRODUCCIÓN

El empleo de combustibles fósiles como fuente de energía primaria se remonta a los siglos XI-XII cuando en China se inició con la quema de carbón (aunque la demanda de este combustible se intensificó durante la revolución industrial). Posteriormente a mediados del siglo XX el petróleo sustituyó al carbón, convirtiéndose en la fuente más utilizada.<sup>1</sup> Desde entonces se ha creado una dependencia de este combustible debido a su economía y facilidad de extracción. El modelo energético mundial que se ha presentado se basa casi en su totalidad al consumo de combustibles fósiles (81,2 %) del cual el 36,3 % corresponde al petróleo, 24,9 % al gas natural y el 21 % al carbón.<sup>2</sup>

Sin embargo, estos recursos no son renovables y tienden a su agotamiento inminente. Por otro lado, los combustibles fósiles en el proceso de combustión generan CO<sub>2</sub>, considerado uno de los principales causantes del efecto invernadero y del calentamiento global.<sup>3</sup>

Analizando las consecuencias que trae el uso de las fuentes de energía tradicionales, ha surgido la necesidad de investigar nuevas fuentes que mitiguen o eliminen tales consecuencias negativas, por esto se ha presentado otros sistemas energéticos basados en fuentes de energía renovables, que además son amigables con el medio ambiente.

En este sentido el hidrógeno podría jugar un papel importante pues puede ser usado para almacenar, para transportar y utilizar dicha energía cuando sea conveniente.<sup>4</sup>

Es por esto que se ha dado el término economía del hidrógeno que responde a una visión del futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica, serviría para alimentar el grueso de las 2 necesidades energéticas de la sociedad. Esta propuesta reduciría la dependencia actual sobre los combustibles fósiles, ya



que la capacidad de almacenamiento y transporte de energía de alta calidad hace del hidrógeno un excelente vector energético.<sup>5</sup> Igualmente se disminuiría la contaminación atmosférica y la emisión de gases de efecto invernadero, puesto que el único residuo generado por una pila de combustible es agua.<sup>6</sup>

Observando todas las ventajas que tiene la obtención de hidrógeno como fuente de energía renovable, el presente trabajo quiso realizar un estudio para llevar a cabo este proceso usando una metodología de obtención de hidrógeno a través de fotocatalisis heterogénea. Esta consiste en un proceso fotoquímico que involucra la adsorción de la luz por parte de un catalizador (en este caso capas de perovskitas) para llevar a cabo reacciones de óxido-reducción, cabe resaltar que se eligió este método ya que no se han realizado estudios profundos a nivel Nacional en ésta área y menos usando esta técnica como fuente de obtención de hidrógeno.

## JUSTIFICACIÓN

Recientemente ha habido un creciente interés en el estudio de capas perovskitas, que poseen una gran variedad de interesantes propiedades, incluyendo superconductividad<sup>7</sup>, Magnetorresistencia colosal<sup>8</sup>, ferroelectricidad<sup>9</sup> y actividad catalítica<sup>10,11</sup>.

Las perovskitas laminares son intercrecimientos de perovskita y otras estructuras, consistiendo de dos placas de perovskita dimensional intercalados con cationes o unidades catiónicas estructurales. Dion–Jacobson, fases Ruddlesden– Popper y fases Aurivillius forman las principales familias de capas perovskitas estrechamente relacionados. La serie Dion– Jacobson de capas perovskitas,  $A' [A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{12,13}$ , tales como la fase  $RbLaNb_2O_7$ , tiene un catión por unidad de fórmula de la capa intermedia. Las fases Ruddlesden–Popper,  $A'_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{14,15}$ , tipificados por  $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ , tienen dos cationes por unidad de fórmula de la capa intermedia y poseen dos veces la densidad de carga de las fases Dion–Jacobson. Fases Aurivillius,  $Bi_2O_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{16-18}$ , incluyendo  $Bi_2W_2O_9$  para enfatizar la ubicación del óxido de bismuto en la capa intermedia, son intercrecimientos de perovskita y óxido de bismuto y tiene una red covalente de  $(Bi_2O_2)^{2+}$  entre las losas de perovskita bidimensional.

La atención sobre este tipo de estructuras se da, debido a las propiedades interesantes que exhiben, como intercambio iónico<sup>19</sup>, intercalación<sup>20</sup> y catálisis<sup>21,22</sup>. Estas propiedades pueden ser controladas dependiendo de la elección de los cationes A- y B- del sitio.

Entre varias aplicaciones de capas perovskitas, la actividad fotocatalítica puede proporcionar fuentes limpias y renovables para el combustible de hidrógeno en el futuro. Desde que el electrodo de  $TiO_2$  fue el primero estudiado para la descomposición de agua bajo la irradiación de la luz UV, los óxidos de una variedad de fotocatalizadores, principalmente Ti, Nb y Ta, han sido reportados

como eficaces para la descomposición fotocatalítica de agua. Se demostró el uso de intercambio iónico en capas de óxidos,  $K_4Nb_6O_{17}$  y  $K_2La_2Ti_3O_{10}$ , que fueron estudiados como fotocatalizadores eficaces para descomponer el agua. Se explicó que estos materiales dispuestos en capas, utilizan su intercapa como sitios de reacción, donde el proceso de recombinación electrón–hueco podría ser retrasado por la separación física de los sitios de reacción, separando así los portadores de carga (electrones y huecos) generados por fotoabsorción. Por otra parte, recientemente se han desarrollado catalizadores basados en Ta como una nueva clase de fotocatalizador. En un análisis realizado, primero se estudió las propiedades fotocatalíticas de muchos catalizadores basados en Ta, tales como  $Sr_2Ta_2O_7$ <sup>47</sup> y  $NaTaO_3$ <sup>23</sup>.

$A_2SrTa_2O_7$  (A=H, Li, K y Rb) todos tipo tantalatos, son nuevos miembros de la perovskita algunos del tipo Ruddlesden–Popper<sup>24,25</sup>. Estos materiales están compuestos por capas de hojas de perovskita Sr–Ta y situados en la capa intermedia se encuentra los iones de potasio.<sup>26</sup>

Materiales de la forma  $A_2SrTa_2O_7$  actúan como nuevos fotocatalizadores basados en Ta con estructuras bidimensionales. Se ha publicado el primer ejemplo exitoso de capas tipo perovskita, el tantalato  $Li_2CaTa_2O_7$ , este compuesto se caracterizó por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica, con grupo espacial Fmmm, similar a la estructura  $Li_2SrNb_2O_7$ .<sup>26</sup>

El interés se muestra especialmente entonces, sobre los tantalatos del tipo Dion-Jacobson o Ruddlesden-Popper. Esto debido a que, su actividad fotocatalítica es superior, gracias a la presencia o a la posibilidad de la intercalación de agua, cationes o al intercambio iónico que favorece la separación de los portadores de carga, creando sitios de reacción y permitiendo una mejor carga de los co-catalizadores. En la literatura se reporta compuestos como  $K_4Nb_6O_{17}$  y  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  que son altamente activos.<sup>27</sup>

Se han concluido mediante estudios que la actividad fotocatalítica de estructuras del tipo Dion–Jacobson  $A'Ca_2Ta_3O_{10}$  ( $A'=Cs, Rb, K, Na, Li$ )<sup>28,29</sup>, se han centrado en su capacidad de hidratación. La hidratación en la capa intermedia se observa cuando  $A'=Na$  únicamente, mientras que los otros sistemas son anhidros. La actividad fotocatalítica en presencia del catalizador NiOx fue fuertemente dependiente de  $A'$ , aumentando en el orden  $Cs < Rb < K < Na < Li$ . La segunda mayor actividad para  $A=Na$  parece ser susceptible a su hidratación en la capa intermedia. Sin embargo, cabe señalar que la fase que contiene Li exhibe la mayor actividad a pesar de su estructura anhidra. Este comportamiento hace pensar en una fuerte dependencia de la hidratación con el tipo de ion, en este caso el Na. El estudio sobre la incidencia del tipo de metal alcalino usado en la capacidad de intercambio, se hace atractiva para este trabajo.<sup>30</sup>

Para estudiar la incidencia del Na, se han estudiado, por ejemplo,  $A'_{1-x}Na_xCa_2Ta_3O_{10} \cdot nH_2O$  ( $A'=K$  y  $Li$ ), reemplazando parcialmente el Na por Li. De este modo se puede apreciar la dependencia de la cantidad de Na con la capacidad de hidratación. Estos compuestos se caracterizaron mediante difracción de rayos x (DRX), análisis térmico gravimétrico (TG), FT-IR y Raman para discutir la relación entre los iones de los metales alcalinos ( $AO$ ), la capa intermedia actividad hidratación y fotocatalíticos.<sup>30</sup>

# 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1 PEROVSKITAS

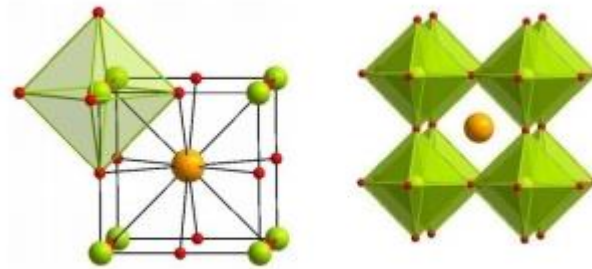
Las perovskitas son materiales cerámicos, formados por elementos metálicos y no metálicos constituidos principalmente por enlaces iónicos y/o covalentes; en general, son frágiles con baja ductilidad. Se comportan usualmente como buenos aislantes eléctricos y térmicos debido a la ausencia de electrones conductores a temperatura ambiente, poseen altas temperaturas de fusión y, así mismo, una estabilidad relativamente alta en la mayoría de los medios agresivos, por causa de la estabilidad de sus enlaces fuertes.<sup>31</sup>

Durante las últimas tres décadas se ha intensificado el estudio de materiales tipo perovskita debido a la variedad de sus propiedades físicas y en consecuencia sus potenciales aplicaciones tecnológicas. La investigación de sus características morfológicas, estructurales, mecánicas, eléctricas y fisicoquímicas, ha revelado la gran cantidad de posibilidades de optimización y mejoramiento de los procesos eléctricos, ópticos y termodinámicos en estos materiales cerámicos, a través de modificaciones estructurales inducidas mediante sustituciones composicionales parciales, deficiencias iónicas (vacancias) o introducción de defectos.<sup>32</sup>

Al realizar ligeras modificaciones de la arquitectura ideal de la perovskita a menudo se producen nuevas propiedades. No existe una correlación exacta entre las características estructurales y la respuesta eléctrica del material, ya que una determinada modificación estructural, no genera un grado particular de conductividad eléctrica. Cada vez que se altera la estructura ideal surge la posibilidad de nuevas propiedades.<sup>33</sup>

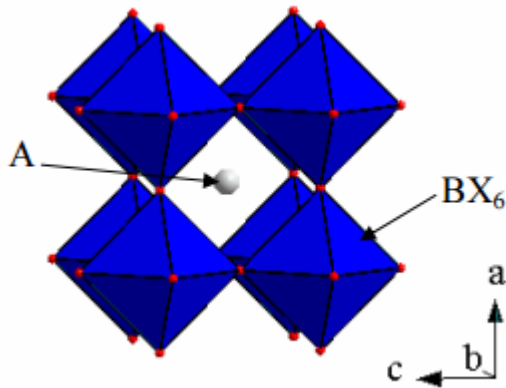
La estructura ideal de la perovskita tiene como fórmula general  $ABX_3$ , donde A es generalmente un catión voluminoso y electropositivo y B es un catión más

pequeño, perteneciente a los metales de transición, o un elemento del bloque p; X es un óxido o un haluro. Como se muestra en la Figura 1, el catión A se encuentra rodeado por 12 aniones formando un cubo-octaedro mientras que el catión B se sitúan en el centro de un octaedro; los aniones X están coordinados a dos cationes B y a cuatro A.



**Figura 1.** Celda unidad de la perovskita ideal simple,  $ABX_3$ . Cationes A (esfera naranja), B (esferas verdes), aniones X (esferas rojas).

El extenso grupo de materiales que presentan como elementos estructurales fundamentales octaedros  $BX_6$  conectados entre sí de diferentes maneras, constituye el grupo cuyas propiedades han sido y continúan siendo las más estudiadas tanto por los químicos como los físicos de estado sólido. Dentro de estas estructuras construidas a partir de octaedros, las basadas en el tipo estructural perovskita representan el campo de investigación más activo debido a su gran flexibilidad estructural tanto desde el punto de vista de sustituciones aniónicas como catiónicas. Como se observa en la Figura 2, esta estructura se puede describir a partir de un armazón tridimensional de octaedros  $BX_6$  que comparten todos sus vértices en cuyos intersticios cubooctaédricos se acomodan los cationes A de mayor tamaño.<sup>34</sup>



**Figura 2.** Estructura Ideal de la perovskita

Cada catión B, que define el vértice de los cubos vecinos, está enlazado a los seis aniones que lo rodean pertenecientes a cada una de las seis aristas del cubo que convergen en el vértice. Los aniones definen los vértices de un octaedro. El catión A, anteriormente visto como el centro de un cubo, se considera ahora rodeado por ocho octaedros con vértices compartidos, cada uno de los cuales contiene un catión B en el centro. Cuando el catión A es demasiado pequeño con relación a los cationes B, los octaedros, cuyos ejes están alineados en una perovskita ideal, se inclinan y giran; la estructura cambia alrededor de los cationes A, reduciendo la simetría y alterando las propiedades ópticas, elásticas y eléctricas, entre otras.<sup>35</sup>

Las perovskitas presentan gran flexibilidad en cuanto a su composición, incorporando muchos de los elementos de la tabla periódica en sus intersticios o realizando sustitución de sus átomos. En la figura 3 se observa la gran variedad de elementos que pueden formar a los sitios A o B.<sup>35</sup>

H																	A	Átomos de sitio A							He
Li	Br																		B	N	C	O	F	Ne	
Na	Mg															B	N	C	O	F	Ne				
K	Ca	Sc														Al	P	Si	S	Cl	Ar				
Rb	Sr	Y	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Ge	Se	Br	Kr								
Cs	Ba	La	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sb	Sn	Te	I	Xe								
Fr	Ra	Ac	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Bi	Pb	Po	At	Rn								

**Figura 3.** Elementos de la Tabla Periódica que pueden ocupar los sitios A o B.<sup>35</sup>

### 1.1.1 Propiedades de las perovskitas

Debido a la diversidad de estructuras y composiciones químicas, las perovskitas presentan una amplia variedad de propiedades, tales como buena conductividad mixta de iones y electrones, una elevada conductividad eléctrica o iónica, y una elevada actividad catalítica.

En todo tipo de materiales se pueden evidenciar propiedades eléctricas o magnéticas que van ligadas a la estructura y ordenamiento estequiométrico; por lo tanto, estos materiales exhiben comportamientos específicos en cada caracterización eléctrica o magnética que se les realice. Así, es posible inferir si dichos materiales son aislantes, superconductores, semiconductores y ferroeléctricos, o si presentan magnetorresistencia y/o espinmetalicidad, además de otras propiedades.<sup>35</sup>

Entre las diversas aplicaciones de las perovskitas en capas, la actividad fotocatalítica es uno de los más difíciles, ya que potencialmente puede proporcionar fuentes limpias y renovables de combustible de hidrógeno en el futuro. Desde que el electrodo de TiO<sub>2</sub> se estudió por primera vez para la descomposición del agua bajo irradiación de luz ultravioleta, una variedad de



fotocatalizadores, principalmente a base de óxidos de Ti, Nb, y Ta, se han notificado a ser eficaz para la descomposición fotocatalítica de agua.<sup>17</sup>

### **1.1.2 Estructuras derivadas de las perovskitas**

Las estructuras derivadas de la perovskita se pueden definir como fases relacionadas con la estructura base mediante la pérdida de una o más operaciones de simetría de la estructura básica. Estos derivados se pueden originar mediante rotación o inclinación de los octaedros, debido a que el catión A es demasiado grande o demasiado pequeño para ocupar el hueco cubo-octaédrico; desplazamiento de los cationes B respecto al centro del octaedro o distorsiones del octaedro debido a efectos Jahn-Teller.<sup>36</sup>

Los derivados sustitucionales de la perovskita se denominan perovskitas complejas. Así, aquellas en las que la sustitución se produce en una sola posición ( $AA'BO_3$  o  $A(BB')O_3$ ) se conocen como perovskitas dobles, pero cuando la sustitución se produce en ambas posiciones ( $AA'BB'O_3$ ) se forman perovskitas cuádruples. Una ocupación incompleta de la posición A y/o un ordenamiento de los cationes en las posiciones A y B pueden reducir la simetría. Otros compuestos que pueden considerarse derivados de la perovskita resultan de la presencia de exceso de aniones (fases de Dion-Jacobsen), deficiencia aniónica (Brownmillerita) o por incorporación de otros componentes (fases de Ruddlesden Popper), fases de Aurivillius, superconductores de alta temperatura.

Las perovskitas laminares o en capas se pueden describir como estructuras que mantienen un motivo fundamental el cual consiste en una red infinita de octaedros unidos por sus vértices en dos direcciones, en la estructura perovskita

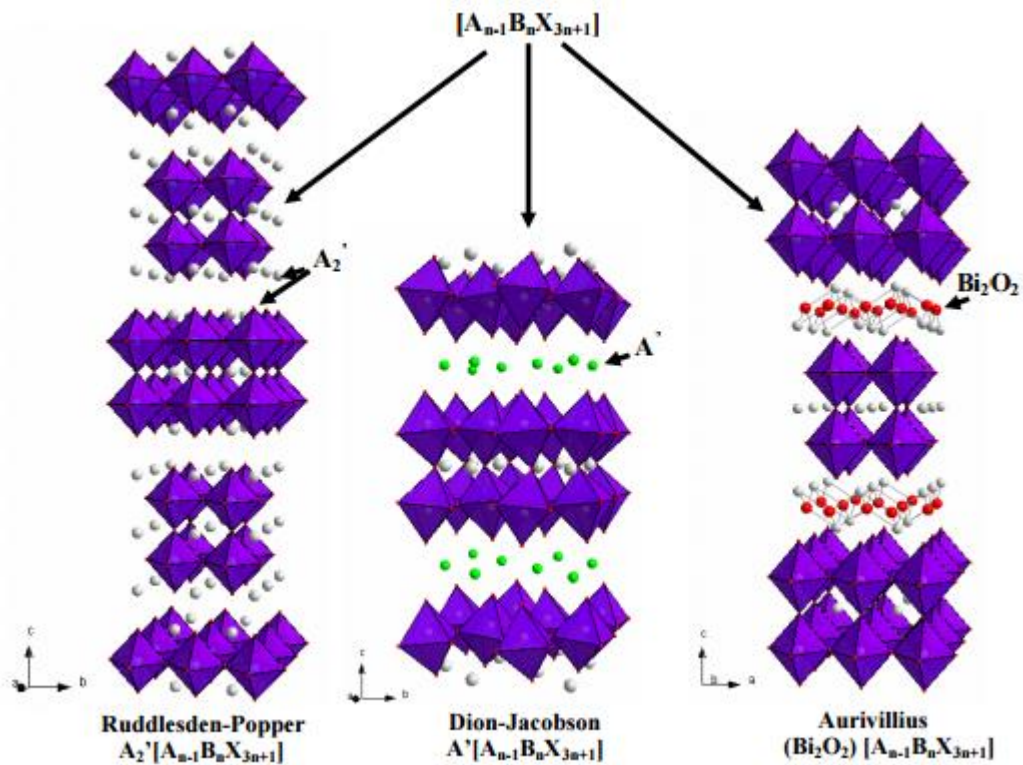
Actualmente, dichas perovskitas laminares constituyen cinco grupos de compuestos homólogos que se definen en función de la composición de la capa y/o la orientación de la misma con respecto al aristotipo cúbico. Tales familias son:

1. Las series de Ruddlesden-Popper de fórmula general  $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$  o  $A'[A_{n-1}B_nX_{3n+1}]$  de láminas paralelas al plano  $\{001\}$ .
2. Las series de Dion-Jacobson de fórmula  $A_2'[A_{n-1}B_nX_{3n+1}]$  también con láminas paralelas al plano  $\{001\}$ .
3. Las fases de Aurivillius cuya fórmula general se describe como  $(Bi_2O_2)[A_{n-1}B_nX_{3n+1}]$  y es la última familia cuyas láminas se apilan paralelas al plano  $\{001\}$ .
4. Las series  $A_nB_nX_{3n+2}$  con las láminas paralelas al plano  $\{110\}$ .
5. Los compuestos  $A_{n+1}B_nX_{3n+3}$  en las que el apilamiento de capas es paralelo al plano  $\{111\}$ .

Estos compuestos pueden describirse a sí mismo como perovskitas hexagonales con vacantes catiónicas ordenadas. Estas perovskitas laminares bidimensionales constituyen un amplio campo de investigación debido a la diversidad de propiedades que presentan como por ejemplo su actividad foto catalítica, conductividad iónica, luminiscencia, materiales de intercalación y propiedades eléctricas y magnéticas.<sup>37</sup>

Dentro de las perovskitas con estructura en capas, nos centraremos con aquellas que se apilan paralelas al plano  $\{001\}$ , es decir las fases de Ruddlesden-Popper, Dion-Jacobson y Aurivillius. Entender la estructura de estas tres familias no resulta complicado, además es fundamental a la hora de entender las estructuras de los superconductores de alta temperatura, ya que son derivados de estas familias con deficiencia aniónica. El motivo estructural común que caracteriza a estas fases es un bloque tipo perovskita de fórmula general  $[A_{n-1}B_nX_{3n+1}]$  donde  $n$  ( $1 < n < \infty$ ) indica

el espesor, en número de octaedros, del bloque perovskita. La diferencia entre las distintas estructuras son las capas que se alternan con el bloque perovskita a lo largo de  $c$ , siendo una capa sencilla de cationes en las fases Dion-Jacobson, una doble capa de cationes alternados en las fases de Ruddlesden-Popper y una capa ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ) en las fases de Aurivillius como puede observarse en la Figura 4.



**Figura 4.** Estructuras laminares derivadas de la perovskita paralelas al plano (100).

### 1.1.2.1 Fases de Ruddlesden-Popper

Los óxidos relacionados en capas con estructuras de perovskita tienen la fórmula general  $A_m [A'_{n-1} B_n O_{3n+1}]$ , donde  $A'_{n-1} B_n O_{3n+1}$  es el estrato de perovskita, A es un catión de capa intermedia generalmente un metal alcalino, B es un metal de transición y A' es un metal alcalino o metal de tierra rara. Cuando  $m = 2$  la capa de perovskita se denomina fase Ruddlesden-Popper. En la serie Ruddlesden-Popper,  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  es un catalizador para el proceso de disociación del agua,  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$  y  $Sr_2RuO_4$  son superconductores,  $Sr_4V_3O_{9.7}$  y  $La_4Ni_3O_{10}$  son metálicos y la  $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$  es magnetorresistencia colosal.<sup>38,39</sup>

En el presente trabajo nos centraremos en la perovskitas de tipo fases de Ruddlesden-Popper la cual tiene una fórmula general  $A'_2 [A_{n-1} B_n O_{3n+1}]$ , son de gran interés por las propiedades que exhiben, tales como intercambio iónico y la intercalación, la conductividad iónica, disociación del agua a través de fotocátalisis fotocatalíticamente, gran magnetorresistencia, conducción protónica y exfoliación en las formas protonadas.<sup>40</sup>

Las Perovskitas en capas son ampliamente utilizadas en inorgánica como la piedra angular para los híbridos, que poseen muchas propiedades interesantes, intrigantes estructuras de red y las posibilidades de aplicación profundas. La forma protonada de las perovskitas en capas de fases Ruddlesden-Popper se puede obtener por tratamiento con ácido. Es un compuesto anfitrión excelente y sirve como un catalizador excepcional para diversos contaminantes orgánicos.

Si los cationes de metales alcalinos son intercalados en los espacios entre capas, todo el material aparecerá con conductividad iónica.<sup>41</sup>

Tradicionalmente, estos materiales se preparan por métodos de cerámica de alta temperatura. En términos de reactividad química, se ha demostrado que los

cationes de capa intermedia se pueden intercambiar con otros cationes o unidades catiónicas por baja temperatura, reacciones topoquímica.

Métodos topoquímicos incluyen intercambio iónico, la intercalación / desintercalación, exfoliación y deshidratación / condensación reacciones. Estos métodos proporcionan acceso a una amplia variedad de fases metaestables que no se puede formar por reacciones de estado sólido tradicionales.

En la serie Ruddlesden-Popper y Dion-Jacobson, los cationes de capa intermedia se pueden intercambiar fácilmente a bajas temperaturas. Esto conduce a la formación de nuevas fases que pueden ser ya sea en capas o tridimensionalmente entre sí. El enorme número de nuevos compuestos sintetizados ha demostrado el éxito de reacciones de intercambio de iones.<sup>42</sup>

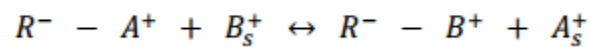
## 1.2 INTERCAMBIO IÓNICO

El intercambio iónico es una operación de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. En el proceso de intercambio iónico ocurre una reacción química en la que los iones móviles hidratados de un sólido son intercambiados por iones de igual carga de un fluido. Este proceso consiste en pasar el fluido sobre un intercambiador catiónico y/o aniónico sólido, reemplazando los cationes y/o aniones por el ion hidrógeno ( $H^+$ ) y/o el ion hidroxilo ( $OH^-$ ) respectivamente.<sup>43</sup>

En una reacción de intercambio iónico un átomo o una molécula que ha ganado o perdido un electrón, y que por lo tanto adquiere una carga positiva o negativa, se intercambia por otra partícula de igual signo, pero de naturaleza diferente. Esta última partícula inicialmente está ligada a la superficie de un cuerpo sólido inerte y pasa a solución y su lugar es ocupado por otra partícula que queda retenida (temporalmente) en la superficie del polímero o soporte. Este soporte sólido puede ser una zeolita natural o un polímero sintético, aunque en la actualidad por su

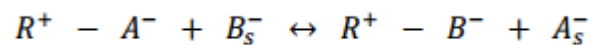
mayor capacidad de intercambio y menor costo, casi siempre se emplea una resina sintética.<sup>44</sup>

Cuando el intercambiador iónico, generalmente sólido posee en su estructura cargas negativas será capaz de retener e intercambiar iones cargados positivamente, llevándose a cabo la reacción de intercambio catiónico (Ec. 1).



[Ec. 1]

Donde  $R^-$  representa al intercambiador catiónico,  $A^+$  al catión intercambiable del sólido y  $B_s^+$  al catión intercambiable de la disolución que pasa por el sólido; por simplicidad se ha representado al catión como monovalente, pero puede tener cualquier carga. Cuando el intercambiador iónico generalmente sólido posee en su estructura cargas positivas será capaz de retener e intercambiar iones cargados negativamente, llevándose a cabo la reacción de intercambio aniónico (Ec. 2).

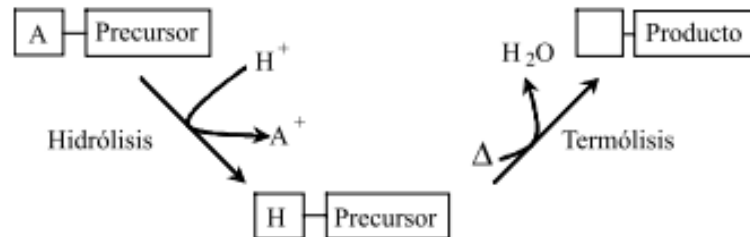


[Ec 2]

Donde  $R^+$  representa al intercambiador aniónico,  $A^-$  al anión intercambiable del sólido y  $B_s^-$  al anión intercambiable de la disolución que pasa por el sólido; por simplicidad se ha representado al anión como monovalente, pero puede tener cualquier carga. Los primeros productos empleados en la industria como intercambiadores iónicos fueron las zeolitas inorgánicas de origen natural, como los silicatos de aluminio; después se introdujeron los intercambiadores iónicos orgánicos, hechos a partir de productos naturales sulfonados como el carbón, la lignita y la turba; sin embargo, en la actualidad se utilizan resinas sintéticas en su mayoría de poliestireno-divinilbenceno conocidas como resinas de intercambio iónico.<sup>31</sup>

Los sólidos que presentan estructuras relacionadas con las perovskitas se sintetizan empleando altas temperaturas, o bien mediante métodos de química suave utilizando temperaturas más bajas. Otro de los métodos utilizados es el intercambio iónico, mediante el cual pueden prepararse fases termodinámicamente inestables. Suelen obtenerse materiales de estructura semejante a la del compuesto de partida, por lo que es importante usar los precursores adecuados para obtener el producto deseado. Es bien conocido que los óxidos que contienen iones alcalinos pueden intercambiar dichos iones por protones, siendo utilizados como precursores en la síntesis de óxidos metaestables. Un ejemplo sería el intercambio de iones sodio por protones en el óxido  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  para dar  $\text{H}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , el cual por deshidratación conduce al óxido metaestable  $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$ .

La síntesis de fases metaestables por métodos de química suave tiene lugar siguiendo el esquema que se presenta a continuación (Figura 5).<sup>32</sup>



**Figura 5.** Esquema de la síntesis de fases metaestables por métodos de química suave

### 1.3 FOTOCATÁLISIS

Las crecientes preocupaciones ambientales relacionadas con el amplio uso de los combustibles fósiles no renovables (petróleo, gas natural y carbón) y una demanda de energía en constante aumento, obligará a la humanidad, tarde o temprano, para aprovechar fuentes limpias y sostenibles de energía. Se espera que la fotocatalisis pueda hacer una gran contribución tanto al tratamiento del medio ambiente (limpieza de emisiones y la purificación del agua) como a las energías renovables.<sup>33</sup>

Sin embargo, estos fotocatalizadores de óxido sólo están activos bajo radiación UV. Con respecto al espectro solar, sólo una pequeña fracción (aprox. 74%) de la energía solar entrante se encuentra en la región ultravioleta, mientras que la luz visible en el espectro solar es mucho más abundante (aprox. 46%). Por lo tanto, es esencial como una alternativa activa a los fotocatalizadores-UV, desarrollar fotocatalizadores de luz visible porque son estables y altamente eficientes para la práctica y para la producción a gran escala de hidrógeno utilizando energía solar.<sup>33</sup>

Un fotocatalizador absorbe radiación UV y / o visible (Vis) de la luz solar o una fuente de luz. Los electrones en la banda de valencia del fotocatalizador son excitados a la banda de conducción, mientras que los huecos quedan en la banda de valencia. Esto, por lo tanto, crea el electrón negativo ( $e^-$ ) y el hueco positivo ( $h^+$ ). Esta etapa se denomina estado "foto-emocionado" de los semiconductores, y la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción se conoce como la "brecha entre bandas".<sup>33</sup>

Este debe corresponder a la longitud de onda de la luz para que sea absorbido eficazmente por el fotocatalizador. Después de la fotoexcitación, los electrones excitados y los agujeros se separan y migran a la superficie del fotocatalizador.<sup>45</sup>

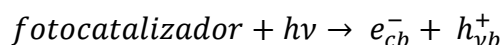


El desarrollo de la fotocatalisis ha sido el foco de considerable atención en los últimos años, la fotocatalisis se utiliza en una variedad de productos, en una amplia gama de áreas de la investigación, incluyendo campos ambientales y relacionados con la energía.<sup>34</sup>

Tras el avance de la división de agua reportado por Fujishima y Honda en 1972, las propiedades fotocatalíticas de ciertos materiales se han utilizado para convertir la energía solar en energía química, para oxidar o reducir los materiales, para obtener materiales útiles que incluyen hidrógeno e hidrocarburos, y para eliminar los contaminantes y bacterias en superficies de paredes y en el aire y el agua. De los muchos fotocatalizadores diferentes, el TiO<sub>2</sub> ha sido ampliamente estudiado y utilizado en muchas aplicaciones debido a sus fuertes capacidades oxidantes para la descomposición de los contaminantes orgánicos, superhidrofilicidad, más estabilidad química, larga durabilidad, no toxicidad, bajo costo, y transparencia a la luz visible.<sup>34</sup>

Es bien conocido que hay muchos factores que pueden ejercer una influencia significativa en el rendimiento fotocatalítico, incluyendo el tamaño, superficie específica, volumen de poros, estructura de poros, fase cristalina, y las facetas de superficie expuesta.<sup>46</sup>

Sistemas fotocatalíticos de energía solar son prometedoras tecnologías para generar hidrógeno debido a su potencial de bajo costo. La fotocatalisis es un proceso de oxidación en el que la luz solar ultravioleta se utiliza para activar los semiconductores por una formación de par electrón-hueco en el fotocatalizador, a través de la adsorción de fotones, como sigue:



Estudios anteriores de Ray (1999) muestran que el ancho de banda de un fotón absorbido por el fotocatalizador promoverá un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, siempre que el fotón tenga energía suficiente para cubrirlo. Este tipo de fotocatalizador es importante en términos de la obtención de un mayor número de moles de hidrógeno. Los fotocatalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  se han utilizado más comúnmente para este propósito.<sup>47</sup>

Recientemente, se ha tenido éxito en la fabricación de nuevos fotocatalizadores donantes altamente dopados (110) en capas perovskita y se descubrió que los fotocatalizadores cargados de níquel muestran altos rendimientos cuánticos para la división de agua bajo luz ultravioleta. Estos nuevos fotocatalizadores son una serie de estructuras homólogas con una composición genérica de  $A_mB_mO_{3m+2}$  ( $m=4, 5$ ;  $A= \text{Ca, Sr, La}$ ;  $B= \text{Nb; Ti}$ ).<sup>48</sup>

Desde que el electrodo de  $\text{TiO}_2$  se estudió por primera vez para la descomposición del agua bajo radiación ultravioleta, una variedad de fotocatalizadores, principalmente óxidos bases de  $\text{Ti}$ <sup>49</sup>,  $\text{Nb}$ <sup>50</sup>, y  $\text{Ta}$ <sup>51-55</sup>, se han notificado que son eficaces para la descomposición fotocatalítica de agua. Sayama et al.<sup>38</sup> fue el primero en demostrar el uso de óxidos laminares con ion intercambiable  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  y  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , como fotocatalizadores eficaces para la disociación del agua. Se explicó que estos materiales estratificados utilizan su espacio entre capas como sitios de reacción, donde el proceso de recombinación electrón-hueco podría ser retrasado por la separación física entre ellos.<sup>17</sup>

## 1.4 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Teniendo en cuenta el agotamiento de las reservas de combustibles fósiles en el mundo y la creciente contaminación ambiental, los sistemas energéticos basados en el hidrógeno han atraído una gran atención debido a su carácter

ambientalmente limpio. El hidrógeno es un portador de energía limpia debido a que la energía química almacenada en el enlace H-H que se libera fácilmente cuando se combina con el oxígeno, produce sólo agua como producto de reacción.<sup>44</sup>

El hidrógeno es también un portador de energía versátil que se produce actualmente a partir de una variedad de fuentes de energía primarias (naturales) por ejemplo: gas, nafta, petróleo pesado, el metanol, la biomasa, los residuos, el carbón, y las energías, solar, eólica y nuclear.<sup>44</sup>

Fuera del ciclo del carbono, existen métodos para la generación de hidrógeno (H<sub>2</sub>) como la producción de éste a partir de la radiación solar, la cual atrae la mayor atención debido a su potencial para utilizar la abundancia de esta energía.<sup>44</sup>

Esta cantidad grande y difusa de la energía solar debe ser capturada, convertida, y almacenada en forma de un portador de energía tal como hidrógeno para superar el ciclo diario y la intermitencia de la radiación solar. La energía solar se puede utilizar para producir hidrógeno a partir de agua en forma de calor, luz o electricidad.<sup>56</sup>

El sol es la fuente de energía que permite la vida en la Tierra. Todos los combustibles fósiles que se vienen empleando desde hace siglos son consecuencia de la acumulación de energía solar a lo largo de millones de años. La cantidad de energía procedente del sol se estima en aproximadamente  $1.74 \times 10^{14}$  kW/año<sup>57</sup>, mientras que la cantidad de energía fósil (petróleo, gas natural y carbón) consumida durante 2012 fue de  $2.66 \times 10^9$  kW<sup>58</sup>. En consecuencia, la cantidad de energía que llega a la Tierra en forma de radiación solar es entre cuatro y cinco órdenes de magnitud mayor que la que se consume en forma de energía fósil. El sol es por tanto una fuente de energía imprescindible para afrontar un futuro en el que el petróleo ha rebasado ya el máximo en la curva de Hubbert o “pico de petróleo”.<sup>59</sup>

Desde comienzos del siglo XXI, el hidrógeno se ha promovido como el vector energético capaz de amortiguar las principales carencias de las energías renovables. Para que el hidrógeno cumpla el papel de vector energético sostenible, deben darse dos circunstancias: el material de partida debe ser abundante y sustituible, y la fuente energética, imprescindible para su producción, también debe tener carácter renovable. Aunque son varios los métodos propuestos para la producción de hidrógeno de origen renovable, como el producido a partir de la electrólisis de agua (siempre que la energía eléctrica tenga un carácter renovable como el hidroeléctrico) o mediante gasificación de biomasa (con vapor de agua), existen otros métodos para producir hidrógeno mediante energía solar directa. Éstos métodos se encuentran en un estado de madurez todavía incipiente, y no pueden considerarse una alternativa real en el presente, pero la constituirán en un futuro a medio/ largo plazo.<sup>60</sup>

Entre los métodos para la obtención de Hidrógeno se encuentran:

#### **1.4.1 Electrólisis de Alta Temperatura**

La electrólisis de alta temperatura no difiere significativamente de la electrólisis a temperatura ambiente. Al igual que esta última, consiste en dos reacciones redox complementarias. Cuanto mayor es la temperatura de operación, menor es el requerimiento eléctrico para la electrólisis; por tanto, temperaturas altas favorecen la electrólisis a menores costos energéticos. El requisito de elevadas temperaturas de operación hace que los reactores solares sean dispositivos indispensables en ese campo, siendo posible además la utilización de elementos modulares adaptados a pequeñas producciones.<sup>54</sup>

### **1.4.2 Ciclos termoquímicos (REDOX) de alta temperatura**

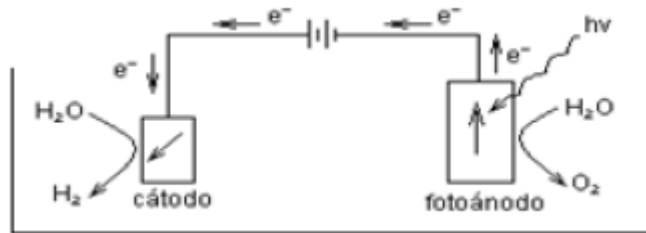
La descomposición directa de agua resulta muy compleja debido a las condiciones extremas para llevar a cabo el proceso. Para mitigar parcialmente los requerimientos energéticos, puede recurrirse a la adopción de ciclos termoquímicos que utilizan materiales intermedios, generalmente óxidos metálicos como los de Fe, Ti, Mn, Co, Mg, Zn, Ce e incluso óxidos mixtos de estos mismos metales (incluidas algunas perovskitas). Los ciclos basados en óxidos de hierro son los más estudiados. Estos sistemas constituyen procesos relativamente simples que no requieren productos corrosivos ni tóxicos. A diferencia de la termólisis directa, el hidrógeno formado puede ser retirado sin dificultad ya que no hay posibilidad de recombinación con  $O_2$ , que se ha retirado en la etapa de reducción (alta temperatura). Finalmente, en la producción del hidrógeno no se genera ni CO ni  $CO_2$ .<sup>54,61</sup>

### **1.4.3 Procesos Fotoelectrolíticos**

La fotoelectrólisis (o descomposición fotoelectroquímica), consiste en la producción de hidrógeno a partir de la descomposición de agua por medios electrolíticos. A diferencia del método anteriormente expuesto, la energía eléctrica necesaria para llevarla a cabo es provista por el propio electrodo (semiconductor), al ser iluminado por radiación solar. Esto evita (o reduce considerablemente), el uso de energía eléctrica externa.

La Figura 6 describe esquemáticamente el proceso. Cuando un catalizador del tipo semiconductor, es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor que la brecha entre sus bandas, se produce la absorción de estos fotones y la consecuente generación de pares electrón-hueco, electrones libres en la banda de conducción y foto-huecos en la banda de valencia. Simultáneamente, si éste está en contacto con el agua, ésta se puede disociar en sus componentes, generando

así la producción de hidrógeno. Según J, Rodríguez et al., aquellos materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea  $H^+/H_2$  son capaces de reducir al agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea  $H_2O/O_2$  pueden oxidarla.<sup>62</sup>



**Figura 6.** Esquema de una celda fotoelectroquímica (PEC)<sup>62</sup>.

#### 1.4.4 Procesos fotobiológicos

Tanto las algas microscópicas como algunas bacterias (cianobacterias) son capaces de absorber radiación solar y almacenarla en forma de almidón o glucógeno. Ésta energía es liberada posteriormente según las necesidades metabólicas del microorganismo. Así mismo, determinadas especies de estos microorganismos y en determinadas circunstancias, son capaces de generar hidrógeno aun no formando parte de su ciclo vital. La producción de hidrógeno puede propiciarse mediante la adopción de determinadas técnicas de cultivo, incluyendo la manipulación genética. De este modo puede compatibilizarse las funciones propias del microorganismo (alimentación, crecimiento y reproducción), con las de producción de  $H_2$ .<sup>63</sup>

Como ejemplo cabe nombrar la microalga *Chlamydomonas Reinhardtii*, capaz de producir hidrógeno mediante hidrogenasa. La enzima hidrogenasa juega un papel importante en su metabolismo anaerobio por catalizar la descomposición o

generación de hidrógeno dado su carácter aceptor o donador de electrones. Ésta, se ve inhibida por la presencia de  $O_2$  que se produce durante la fotosíntesis, en el tiempo necesario de crecimiento de la microalga. Por tanto, para favorecer la generación de hidrógeno por parte de la hidrogenasa, es necesario alternar periodos de iluminación que mantengan el crecimiento y reproducción, con anóxicos que permitan la liberación de  $H_2$ . Así mismo, mediante manipulación genética se busca reducir el número de cloroplastos (responsables de la fotosíntesis), o introducir aminoácidos “de relleno” que bloqueen el acceso del  $O_2$  al núcleo de hierro de la hidrogenasa, pero permitan la liberación de  $H_2$  (aprovechando su considerable diferencia de tamaño molecular y la rápida difusión de éste al medio externo a través de la membrana celular).<sup>64</sup>

#### **1.4.5 Procesos Fotocatalíticos**

La producción de hidrógeno mediante fotocatalisis se basa en la utilización de un fotocatalizador suspendido en agua, sin la concurrencia explícita de dos electrodos. El catalizador es capaz de captar fotones de radiación solar, y generar electrones y huecos a lo largo de su superficie, favoreciendo la descomposición de la molécula de agua. Para favorecer la absorción de una determinada longitud de onda, puede hacerse uso de pigmentos. Adicionalmente, y a diferencia de la fotoelectrólisis, se producen conjuntamente  $O_2$  y  $H_2$ , por lo que su separación constituye una complicación adicional en cuanto a seguridad y purificación sensibles.<sup>65</sup>

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GENERAL

- Estudiar la incidencia del ión tipo A' en la fase Ruddlesden-Popper (RP) de fórmula  $A'_2La_2Ti_3O_{10}$  y su intercambio iónico sobre la actividad fotocatalítica para la producción de  $H_2$ .

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar compuestos variando el ión tipo A' por K, Na y Li en la fase Ruddlesden-Popper (RP) de fórmula  $A'_2La_2Ti_3O_{10}$ .
- Realizar el intercambio iónico del metal alcalino (K, Na y Li) por hidrógeno en los compuestos sintetizados.
- Realizar la evaluación por Absorción Atómica para la determinación del intercambio iónico sobre las muestras sintetizadas (K, Na y Li).
- Efectuar la impregnación de las muestras obtenidas después de realizar el intercambio iónico, con óxido de níquel (NiO) para evaluar la influencia de éste en la fotocatalisis (producción de Hidrógeno).
- Evaluar la cantidad de Hidrógeno obtenido fotocatalíticamente a cada uno de los compuestos obtenidos después de realizar el intercambio iónico y la impregnación, por medio de cromatografía de gases y de una manera indirecta, siguiendo la degradación de un agente sacrificante (metanol).



### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1 Materiales

##### 3.1.1 Reactivos

- Etilenglicol,  $C_2H_6O_2$
- Metanol,  $CH_3OH$
- Oxido de Lantano,  $La_2O_3$
- Ácido Nítrico Concentrado,  $HNO_3$
- Cloruro de Titanio,  $TiCl_4$
- Ácido Cítrico,  $C_6H_8O_7$
- Carbonato de Potasio,  $K_2CO_3$
- Carbonato de Sodio,  $Na_2CO_3$
- Cloruro de Litio,  $LiCl_2$
- Nitrato de Níquel,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
- Fenolftaleína
- Hidróxido de sodio 1 M,  $NaOH$
- Biftalato de Potasio,  $C_8H_5KO_4$
- Acetona,  $C_3H_6O$
- Papel filtro 602 H

##### 3.1.2 Equipos

- Mufla
- Espectrofotometro de Absorción Atómica Thermo Nicolet, modelo S4, Serie GE 711662
- Cromatógrafo de Gases Shimadzu GC-2014
- Reactor de radiación UV, Lámpara UV de 25 W

### 3.1.3 Material de vidrio

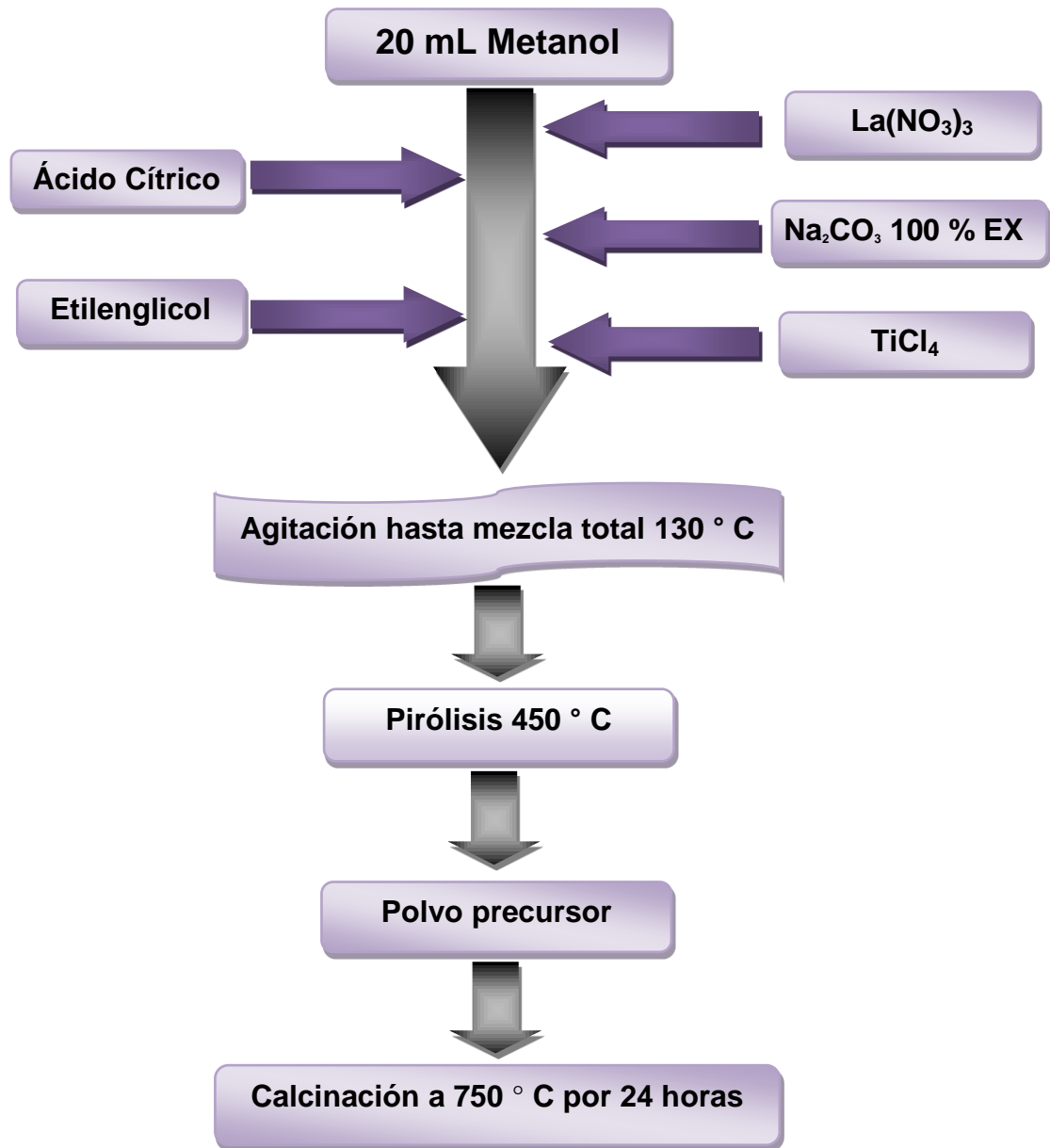
- 3 Cápsulas de porcelana grande
- 9 Cápsulas de porcelana pequeña
- 5 Vidrio reloj
- 5 Espátulas
- 1 Mortero de Agata
- 10 Balón Volumétrico de 100 mL
- 6 Balón Volumétrico de 50 mL
- 1 Bureta de 25 mL
- 3 Equipos de filtración al vacío
- 6 Varillas de Agitación
- 2 Pipeta graduada de 10 mL
- 2 Pipeta Volumétrica 20 mL
- 1 Pipeta Volumétrica de 5 mL
- Micropipeta 1000  $\mu$ L

## 3.2 Procedimiento

### 3.2.1 Síntesis de compuestos en fase (RP)

Los compuestos de interés son perovskitas del tipo Ruddlesden-Popper de la forma  $A'_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  donde el catión A es Potasio (K), Sodio (Na) o Litio (Li). Todos los compuestos fueron sintetizados por medio de la técnica del complejo polimerizable (PC) o método Pechini (Figura 7)<sup>42, 66-71</sup>. Este método de síntesis consiste en usar las sales solubles de los metales, como lo son sus carbonatos ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Merck, 99%;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Merck, 99 %), en el caso de Litio se utilizó el Cloruro ( $\text{LiCl}_2$ , Carlo Erba, 98 %), el Cloruro de Titanio ( $\text{TiCl}_4$ , Merck, 99 %), el Nitrato de Lantano ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) se preparó a partir del Oxido de Lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ , Fisher Scientific, 99 %) con Ácido Nítrico

concentrado (Fisher Scientific, 65 %). Los Carbonatos de los metales alcalinos se adicionaron en exceso (100 %) para prevenir pérdidas de estos metales por evaporación en el proceso térmico, como es recomendado por Ikeda et al.<sup>57</sup>. Inicialmente todas las sales fueron solubilizadas en metanol (Merck, 99,9 %) hasta disolución completa, aumentando la temperatura hasta 80 °C, y con adición de etilenglicol. La solución debe ser completamente translúcida, sin muestras de sólidos suspendidos ni precipitados. Posteriormente, bajo agitación se adiciona ácido cítrico, éste ayuda a la estabilización de las sales metálicas disueltas atrapando los iones y formando un complejo de citratos. El método de Pechinni o Complejo Polimerizable, tiene su nombre debido a la formación de un complejo entre el ácido cítrico y el etilenglicol. Este complejo encapsula los iones de los metales e inhibe la formación de partículas o agregados durante la síntesis. Una vez alcanzada la mezcla homogénea con ausencia total de partículas, se aumenta la temperatura hasta 130 °C, con el objeto de realizar la condensación del polímero. La condensación del polímero se nota por el aumento en la viscosidad de la mezcla. El calentamiento se continúa hasta la formación de un gel café (figura 8). Este gel se lleva a la mufla a una temperatura de 450 °C por dos horas en un capsula de porcelana. El resultado de este primer tratamiento térmico es un sólido negro o grisáceo, llamado sólido precursor. El precursor se muele en mortero de ágata usando acetona como medio dispersivo y se lleva posteriormente a la mufla en nave de alta alúmina, a una temperatura de 750 °C por 24 horas. El resultado es un sólido de color diverso según el lantánido usado, en este caso, blanco para el Lantano. Adicionalmente, y con el fin de obtener solo la fase hidratada y libre de los metales alcalinos en exceso, los sólidos obtenidos se suspenden en agua desionizada bajo agitación durante 30 minutos, seguido de filtración y secado a 80 °C por 2 a 3 horas.



**Figura 7.** Método del complejo polimerizable (PC) o método de Pechini, método usado en la síntesis de los compuestos.



**Figura 8.** Formación de gel utilizando el método del complejo polimerizable (PC) o método Pechini.

### 3.2.2 Intercambio Iónico

A los fotocatalizadores sintetizados en este trabajo se les realizó intercambio iónico, pasaron de ser  $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  y  $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  a  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . Con el fin de verificar que el intercambio iónico no afecta la estructura cristalina de los diferentes fotocatalizadores se les realiza un análisis por DRX. El intercambio iónico fue realizado mediante reflujo con  $\text{HNO}_3$  3 M, con calentamiento suave a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  y agitación constante durante 24 horas. Los sólidos correspondientes se filtraron y se secaron al aire<sup>72-74</sup>. Para asegurar el intercambio iónico se realizó titulación de una alícuota de 5 mL de ácido nítrico, a la cual se le realizó una dilución de 10 veces para ser valorado con hidróxido de sodio 0,1 N en presencia de fenolftaleína como

indicador, este procedimiento se realizó con el fin de evaluar la cantidad de hidrógeno que se intercambió.

El tamaño y la morfología de los cristales se conservan después del tratamiento ácido que muestra que la forma protonada de los compuestos no se obtiene por un proceso de disolución-redeposición y que el intercambio se produce por un mecanismo topotáctico.<sup>59</sup>

### **3.2.3 Impregnación con Oxido de Niquel (NiO)**

Todos los fotocatalizadores sintetizados en este trabajo fueron impregnados con níquel como co-catalizador en la forma NiO. La impregnación fue realizada bajo el siguiente procedimiento, como lo describen Zhang et al.<sup>75</sup>, Hwang et al.<sup>31</sup>, Hu et al.<sup>76</sup>, Kato et al.<sup>77</sup>, Kato et al.<sup>78</sup>. Se preparó una solución madre de concentración de 0,049 % de nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), para impregnar tres concentraciones diferentes de cada fotocatalizador. La primera concentración fue de 0,05 %, la segunda de 0,1 % y la tercera de 0,2 % de NiO, esto se realizó con el fin de estudiar la actividad fotocatalítica de los diferentes compuestos a diferentes concentraciones del co-catalizador.

Se tomó aproximadamente 0,45 g del fotocatalizador para ser impregnado con el co-catalizador, De acuerdo a la concentración deseada del co-catalizador se adicionó el volumen requerido, según la tabla 1.

**Tabla 1.** Volumen de Nitrato de Niquel adicionada a cada muestra según la concentración final de NiO

<b>Concentración co-catalizador (%)</b>	<b>Volumen solución madre Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (mL)</b>
0,05	2
0,1	4
0,2	8

La mezcla fue homogenizada por medio de varilla de agitación en un crisol de porcelana. Los fotocatalizadores impregnados se llevaron a calcinar a 400°C por 2 horas, obteniéndose el óxido de níquel (NiO).

### **3.2.4 Fotocatálisis**

La evaluación fotocatalítica se llevó a cabo en un reactor con lámpara UV. La lámpara cuenta con una potencia de 400 W y va ubicada dentro del reactor. El reactor cuenta con cuatro ventiladores que permiten la refrigeración del sistema, además cuenta con la facilidad de poner cuatro agitadores magnéticos para montar cuatro muestras simultaneas como se observa en la figura 9. Primero se realizó una curva de calibración de metanol para determinar las concentraciones de las muestras, igualmente se realizó un ensayo preliminar para determinar la concentración óptima de la solución de metanol a utilizar, para esto se tomaron como concentraciones 2, 5, y 14 % volumen de metanol y alrededor de 0,5 g de fotocatalizador, de igual manera se tomó 50 mL de cada una de estas soluciones sin fotocatalizador, estas muestras fueron expuestas a luz UV durante 3 horas en el reactor, para posteriormente ser llevadas al cromatógrafo de gases. De acuerdo a los resultados obtenidos se tomó

como concentración óptima la de 14 % volumen de metanol. Para evaluar la actividad fotocatalítica, se colocaron 50 mL de mezcla metanol/agua (14 % volumen de metanol), y alrededor de 0,5 g de fotocatalizador, impregnado y sin impregnar con co-catalizador. Antes de encender la lámpara UV, se encienden los agitadores a una velocidad moderada y constante, luego se enciende la lámpara UV e inicia la cuenta del tiempo para la recolección de muestras. Las muestras se inyectan directamente a un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014, con detector de llama por ionización, calentado a 350 °C, la columna usada es MXT-5 de acero inoxidable (30 m de largo x 0,25 mm de diámetro interior), la temperatura de la columna se mantuvo a 40 °C durante 1 min y luego 120 °C durante 1 min, el flujo de la columna fue 1,29 mL/min, la fase estacionaria es 5 % difenil y 95 % dimetil polisiloxano. El gas de arrastre usado fue Helio a un flujo de 66,6 mL/min, a una presión de 98,2 kPa. El volumen de inyección fue 0,2 µL y la temperatura del puerto de inyección 250 °C, modo de inyección Split (método implementado en el cromatógrafo de gases, por el profesor Federman Castro Eusse, para la separación de solventes). La inyección se realizó aproximadamente cada 30 minutos de reacción por un periodo de 3 h. La evaluación del hidrógeno producido se supone de manera indirecta midiendo la degradación de metanol mediante la curva de calibración.



**Figura 9.** Reactor radiación UV.



## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Síntesis de compuestos en fase (RP)

Los compuestos sintetizados originalmente ( $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  y  $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ), fueron llevados a un volumen de 100 mL de agua con el fin de obtener una suspensión. Luego de una agitación por 30 minutos, y de una filtración, el filtrado se evaluó por absorción atómica, para verificar la presencia de cada uno de los metales y también para determinar la concentración de los metales alcalinos (K, Na y Li) que quedaron en exceso.

A continuación, se muestra como se determina la concentración teórica de cada uno de los metales en exceso, en los respectivos fotocatalizadores:

#### a) Cantidad de Na teórica en exceso en el fotocatalizador $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

$$\begin{aligned} & g \text{ Fotocatalizador sintetizado} * \frac{\text{peso molecular Na}}{\text{Peso molecular del fotocatalizador}} \\ & * 2(\text{exceso } 100\%) = \text{Peso Na obtenido} \\ & 3,4214 \text{ g Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} * \frac{45,98 \text{ g Na}}{1099,38 \text{ g Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}} * \frac{1000 \text{ mg Na}}{1 \text{ g Na}} * 2 \\ & = 286,19 \text{ mg Na} \end{aligned}$$

#### Concentración de Na en el fotocatalizador $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

$$\text{Concentración de Na} = \frac{286,19 \text{ mg Na}}{0.1 \text{ L H}_2\text{O}} = \mathbf{2861,90 \text{ ppm}}$$

**b) Cantidad de K teórica en exceso en el fotocatalizador  $K_2La_2Ti_3O_{10}$**

$$3,3738 \text{ g } K_2La_2Ti_3O_{10} * \frac{78,2 \text{ g } K}{1131,6 \text{ g } K_2La_2Ti_3O_{10}} * \frac{1000 \text{ mg } K}{1 \text{ g } K} * 2$$
$$= 466,29 \text{ mg } K$$

**Concentración de K en el fotocatalizador  $K_2La_2Ti_3O_{10}$**

$$\text{Concentración de K} = \frac{466,29 \text{ mg } K}{0,1 \text{ L } H_2O} = 4662,97 \text{ ppm}$$

**c) Cantidad de Li teórica en exceso en el fotocatalizador  $Li_2La_2Ti_3O_{10}$**

$$3,2712 \text{ g } Li_2La_2Ti_3O_{10} * \frac{13,882 \text{ g } Li}{1067,28 \text{ g } Li_2La_2Ti_3O_{10}} * \frac{1000 \text{ mg } Li}{1 \text{ g } Li} * 2$$
$$= 85,09 \text{ mg } Li$$

**Concentración de Li en el fotocatalizador  $Li_2La_2Ti_3O_{10}$**

$$\text{Concentración de Na} = \frac{85,09 \text{ mg } Li}{0,1 \text{ L } H_2O} = 850,96 \text{ ppm}$$

En la siguiente tabla se muestra la concentración teórica con el 100 % en exceso de los correspondientes metales alcalinos con respecto a la concentración obtenida mediante absorción atómica al analizar el filtrado producido en la última etapa de la síntesis.

La concentración obtenida por absorción atómica corresponde a la concentración de los metales en exceso que se encuentran en la respectiva suspensión.

**Tabla 2.** Comparación de la concentración teórica y la obtenida a través de absorción atómica para cada uno de los fotocatalizadores en la primera síntesis.

<b>Fotocatalizador</b>	<b>Concentración teórica con el 100 % exceso de los metales (ppm)</b>	<b>Concentración de los metales en exceso (ppm)</b>
$\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	2861,90	478,00
$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	4662,97	792,84
$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	850,96	156,40

Debido a que en la primera síntesis no se obtuvo la cantidad necesaria de cada fotocatalizador, se realizó una segunda síntesis de cada uno estos con el fin de continuar con los objetivos de dicho trabajo.

Por lo tanto, para esta segunda obtención de dichos fotocatalizadores, se debió realizar de igual manera una lectura por absorción atómica para verificar la presencia de los respectivos metales. Sin embargo, el compuesto  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  sintetizado por segunda vez, al realizar la calcinación correspondiente ya explicada en la metodología este se debió separar en dos partes debido a que la nave de alúmina no tenía la capacidad suficiente para

la cantidad de este compuesto. Por lo tanto, la primera parte al ser calcinada se dejó por 24 horas más del tiempo sugerido en la metodología.

A continuación, se observa la concentración teórica con el 100 % en exceso para la segunda síntesis de los metales correspondientes, analizada a través de la técnica de absorción atómica como se realizó en la primera síntesis.

**Tabla 3.** Comparación de la concentración teórica y la obtenida a través de absorción atómica para cada uno de los fotocatalizadores en la segunda síntesis.

<b>Fotocatalizador</b>	<b>Concentración teórica con el 100 % exceso de los metales (ppm)</b>	<b>Concentración de los metales en exceso (ppm)</b>
$\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	2858,39	22,56
$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	4868,08	209,00
$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	2765,61	44,84
$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	2660,20	48,02

El análisis realizado por absorción atómica se realizó con el fin de conocer la concentración de los metales que se encontraba en exceso en los fotocatalizadores sintetizados, ya que estos, son solubles en agua, porque se encuentran en forma de óxidos, mientras que los fotocatalizadores son insolubles.

## 4.2 Intercambio Iónico

Luego de la realización del intercambio iónico descrito en la metodología, de cada compuesto se obtuvo una solución la cual contiene el metal alcalino intercambiado. Estas soluciones se analizaron por el método de absorción atómica con el fin de conocer la concentración de cada metal alcalino que se encontraba en la estructura antes de realizar el respectivo intercambio iónico.

**Tabla 4.** Concentración real de los metales en la perovskita, para la primera síntesis.

<b>Fotocatalizador</b>	<b>Concentración real de los metales (ppm)</b>
$\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	1689,00
$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	1799,00
$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	468,10

Se realizó el mismo procedimiento para los compuestos obtenidos en la segunda síntesis, en la siguiente tabla se observa los resultados obtenidos para dichos fotocatalizadores leídos por absorción atómica luego del intercambio iónico, la diferencia en las concentraciones de estos puede atribuirse a que aunque son las mismas fases sintetizadas, y la metodología fue igual para todas, los procesos de síntesis no son repetitivos, es decir, nunca serán totalmente iguales, debido a que factores el tiempo afectan la síntesis de los compuestos obtenidos.

**Tabla 5.** Concentración real de los metales en la perovskita, para la segunda síntesis, primer intercambio.

<b>Fotocatalizador</b>	<b>Concentración real de los metales (ppm)</b>
$\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	1147,00
$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	2075,00
$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	1667,00
$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	331,92

Debido a que la cantidad de los fotocatalizadores ( $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ) luego del primer intercambio iónico no era la necesaria para realizar los análisis posteriores, se decidió realizar un segundo intercambio iónico a los compuestos sintetizados originalmente en la segunda síntesis con el fin de obtener la cantidad requerida.

Por lo cual dichos compuestos se llevaron también por Absorción Atómica y se observan los resultados en la siguiente tabla:

**Tabla 6.** Concentración real de los metales en la perovskita, para la segunda síntesis, segundo intercambio.

<b>Fotocatalizador</b>	<b>Concentración real de los metales (ppm)</b>
$\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	755,00
$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	2442,00

Con el fin de conocer la cantidad de los metales que se encontraba en cada estructura con el exceso, se procede a realizar una suma de las concentraciones después de la síntesis que corresponde a la concentración en exceso de cada uno de los metales alcalinos y la concentración obtenida después del intercambio iónico que es la concentración real del metal alcalino que se encontraba dentro de la estructura. Los correspondientes cálculos se encuentran a continuación:

### **Concentración práctica de cada metal:**

Se muestra como ejemplo el cálculo para obtener la concentración práctica para el  $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , pero se procede de igual manera para los demás compuestos.

#### ➤ **$\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$**

Concentración en exceso del metal [ ]: 478,00 ppm

Concentración real del metal alcalino que se encontraba dentro de la estructura [ ]: 1689,00 ppm

***Concentración práctica*** = [ ]Exceso metal + [ ]Real del metal en la estructura

$$\text{Concentración práctica} = (478,00 + 1689,00) \text{ ppm} = 2167,00 \text{ ppm}$$

En la siguiente tabla se muestran los datos obtenidos para dicha comparación:

**Tabla 7.** Comparación de la concentración teórica con el 100 % exceso de los metales con la concentración práctica, para la primera síntesis.

<b>Fotocatalizador</b>	<b>Concentración teórica con el 100 % exceso de los metales (ppm)</b>	<b>Concentración práctica (ppm)</b>
$\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	2861,90	2167,00
$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	4662,97	2591,84
$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	850,96	624,50

Se realizó el mismo procedimiento para los fotocatalizadores obtenidos en la segunda síntesis realizada, en la siguiente tabla se observa los resultados obtenidos:

**Tabla 8.** Comparación de la concentración teórica con el 100 % exceso de los metales con la concentración práctica, para la segunda síntesis, primer intercambio realizado.

<b>Fotocatalizador</b>	<b>Concentración teórica con el 100 % exceso de los metales (ppm)</b>	<b>Concentración practica (ppm)</b>
$\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	2858,39	1169,56
$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	4868,08	2284,00
$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	2765,61	1711,84
$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	2660,20	379,94



De igual manera se realizó el cálculo para los fotocatalizadores obtenidos en la segunda síntesis, a los cuales se les realizó un segundo intercambio iónico para completar la cantidad necesaria que se requería de estos compuestos.

**Tabla 9.** Comparación de la concentración teórica con el 100 % exceso de los metales con la concentración práctica, para la segunda síntesis, segundo intercambio realizado.

<b>Fotocatalizador</b>	<b>Concentración teórica con el 100 % exceso de los metales (ppm)</b>	<b>Concentración practica (ppm)</b>
Na <sub>2</sub> La <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	2858,39	777,56
K <sub>2</sub> La <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	2765,61	2486,84

Con los datos de las tablas 7, 8 y 9 es posible determinar los porcentajes de pérdidas de los metales correspondientes, en cada una de las fases, los porcentajes de pérdidas se determinaron de la siguiente manera:

$$\% \text{ Pérdida} = \frac{[\text{teórica con } 100\% \text{ exceso del metal}] - [\text{práctica}]}{[\text{teórica con } 100\% \text{ exceso del metal}]} * 100$$

Como ejemplo se muestra para el Na<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, en la primera síntesis

:

$$\% \text{ Pérdida} = \frac{2861,90 - 2167}{2861,90} * 100 = 24,28 \%$$

En la siguiente tabla se observa los porcentajes de pérdidas para los diferentes fotocatalizadores obtenidos en la primera síntesis:

**Tabla 10.** Porcentajes de pérdidas para la primera síntesis.

<b>Fotocatalizador</b>	<b>Porcentaje de pérdidas (%)</b>
$\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	24,28
$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	44,42
$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	26,61

De igual manera se realiza los cálculos para los fotocatalizadores obtenidos en la segunda síntesis, con el primer intercambio realizado:

**Tabla 11.** Porcentajes de pérdidas para la segunda síntesis, primer intercambio iónico realizado.

<b>Fotocatalizador</b>	<b>Porcentaje de pérdidas (%)</b>
$\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	59,08
$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	53,08
$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	38,10
$\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	85,72

**Tabla 12.** Porcentajes de pérdidas para la segunda síntesis, segundo intercambio iónico realizado.

<b>Fotocatalizador</b>	<b>Porcentaje de pérdidas (%)</b>
$\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	72,80
$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	10,08

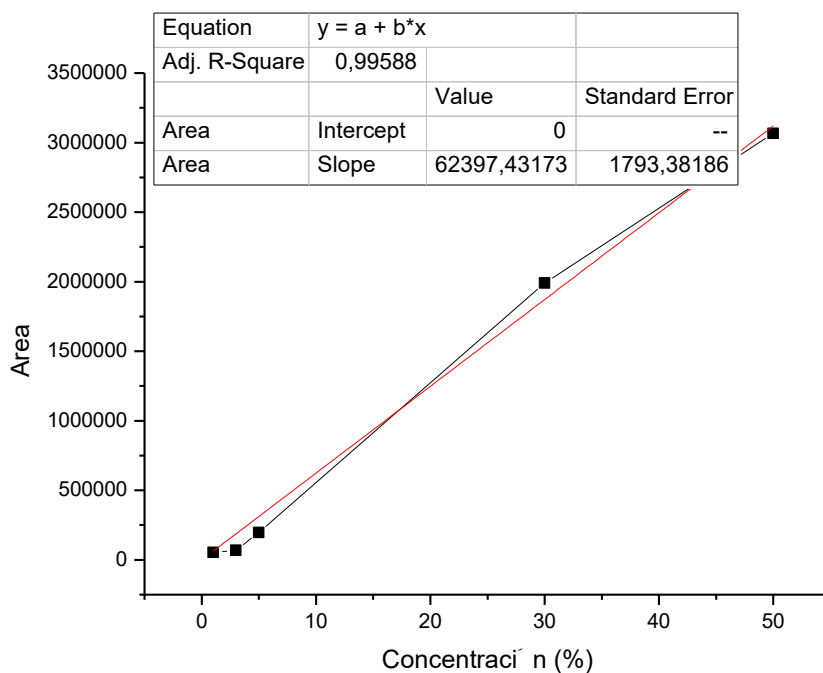
Como se observa en las tablas 10, 11 y 12, en los procesos de obtención de los fotocatalizadores  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , se presentan pérdidas de los metales, esto debido a que todas las reacciones químicas no se llevan a cabo en las mismas condiciones, pues estas varían dependiendo del momento en el que se realicen, encontrándose factores como la humedad, no es constante en el tiempo y afecta las medidas y por consiguiente los resultados de los análisis.

### 4.3 Fotocatálisis

En la siguiente tabla se encuentran los datos con los que se construyó la curva de calibración:

**Tabla 13.** Curva de Calibración de Metanol.

<b>Concentración Metanol (% V)</b>	<b>Área bajo la curva</b>
1	52607
3	69127
5	197364
30	1991199
50	3067048



**Gráfica 1.** Curva de Calibración de Metanol

De la gráfica anterior se obtiene la ecuación con la cual se determinará las concentraciones de las muestras que se sometieron a luz UV.

$$y = 62397,43173 x$$

La concentración óptima se determinó exponiendo a radiación UV durante tres horas, tres soluciones de metanol a diferentes concentraciones con la misma cantidad de fotocatalizador, además se expuso tres soluciones de las mismas concentraciones de metanol sin fotocatalizador, para así realizar la comparación de cuál de estas soluciones fue degradada en mayor proporción por el fotocatalizador.

**Tabla 14.** Áreas obtenidas en el cromatógrafo de gases, después de 3 horas de exposición en radiación UV.

<b>Concentración Metanol (%V)</b>	<b>Área sin Fotocatalizador</b>	<b>Área con fotocatalizador</b>
2	11731	2522
5	14416	2848
14	22471	3826

A continuación, se muestra un ejemplo para calcular la concentración de las soluciones:

$$y = 62397,43173 x$$

Dónde:

$y$  es el área

$x$  la concentración (%)

Despejando la concentración:

$$x = \frac{y}{62397,43173}$$

➤ Para la concentración de 2 %, sin fotocatalizador:

$$x = \frac{11731}{62397,43173} = 0,18 \%$$

➤ Para la concentración de 2 %, con fotocatalizador:

$$x = \frac{2522}{62397,43173} = 0,04 \%$$

En la siguiente tabla se observa los resultados para las demás concentraciones:

**Tabla 15.** Concentraciones de las soluciones de Metanol después de la radiación UV.

Concentración (%)	Concentración sin fotocatalizador (%)	Concentración con fotocatalizador (%)
2	0,18	0,04
5	0,23	0,05
14	0,36	0,06

Para determinar el mayor porcentaje de degradación de metanol en presencia de fotocatalizador, se procede de la siguiente manera:

➤ Para concentración de 2 % en Metanol:

$$\% \text{ Degradación de Metanol} = \frac{0,18 - 0,04}{0,18} * 100 \% = 77,78 \%$$

**Tabla 16.** Porcentajes de degradación de Metanol con fotocatalizador.

<b>Concentración (%)</b>	<b>Degradación de Metanol (%)</b>
2	77,78
5	78,26
14	83,33

De acuerdo a la tabla anterior, se observa que el mayor porcentaje de degradación de metanol corresponde a la solución de metanol al 14 % en volumen, por lo cual se concluye que ésta es la concentración óptima para la degradación por luz UV.

De la tabla 12 se puede afirmar, que la solución de metanol al 14% sin fotocatalizador es la que obtiene mayor porcentaje de degradación, como se muestra a continuación

**Tabla 17.** Degradación por luz UV de la solución de metanol sin fotocatalizador.

<b>Concentración Metanol (% Volumen)</b>	<b>Concentración inicial Metanol (% Volumen)</b>	<b>Concentración final Metanol (% Volumen)</b>
14	12,77	0,36

Porcentaje de degradación de la luz UV en la solución al 14 % en Metanol:

$$\% \text{ Degradación} = \frac{(12,77 - 0,36)}{12,77} * 100 \% = 97,18 \%$$

De acuerdo a la tabla anterior se observa que el metanol es degradado en un 97,18 % sólo por la luz UV. Este es un porcentaje alto comparado con la degradación de la solución de metanol usando los diferentes fotocatalizadores, lo que indicaría poca actividad de los fotocatalizadores.

El seguimiento de la reacción fotocatalítica se realizó por cromatografía de gases (cromatografo Shimadzu), tomando muestras aproximadamente cada 30 minutos durante 180 minutos.

Dichos resultados se listan en la siguiente tabla, donde se puede observar la concentración obtenida en las degradaciones de metanol usando cada uno de los fotocatalizadores impregnados con co-catalizador NiO y sin impregnar.

➤ **Fotocatalizadores provenientes del compuesto con Sodio ( $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ )**

**Tabla 18.** Concentraciones obtenidas de la degradación de metanol con los diferentes fotocatalizadores derivados del sodio.

<b>DEGRADACIÓN DE METANOL CON EL FOTOCATALIZADOR DERIVADO DEL SODIO <math>\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}</math></b>								
TIEMPO (min)	$\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ SIN IMPREGNAR		$\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}\cdot\text{NiO}$ 0,05%		$\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}\cdot\text{NiO}$ 0,1%		$\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}\cdot\text{NiO}$ 0,2%	
	[ % ]	Área	[ % ]	Área	[ % ]	Área	[ % ]	Área
0	12,77	796976	12,77	796976	12,77	796976	12,77	796976
30	0,75	47002	0,29	18351	1,15	71548	-	-

Según la tabla anterior, al cabo de 30 minutos de exposición a la radiación UV, la concentración de metanol ha disminuido en gran proporción, es evidente que la mayor degradación de metanol se observa con el fotocatalizador impregnado con NiO al 0,05 %.



➤ **Fotocatalizadores provenientes del compuesto con Potasio ( $K_2La_2Ti_3O_{10}$ )**

**Tabla 19.** Concentraciones obtenidas de la degradación de metanol con los diferentes fotocatalizadores derivados del potasio.

<b>DEGRADACIÓN DE METANOL CON EL FOTOCATALIZADOR DERIVADO DEL POTASIO <math>H_2La_2Ti_3O_{10}</math></b>								
TIEMPO (min)	$H_2La_2Ti_3O_{10}$ SIN IMPREGNAR		$H_2La_2Ti_3O_{10}\cdot NiO$ 0,05%		$H_2La_2Ti_3O_{10}\cdot NiO$ 0,1%		$H_2La_2Ti_3O_{10}\cdot NiO$ 0,2%	
	[ % ]	Área	[ % ]	Área	[ % ]	Área	[ % ]	Área
0	12,77	796976	12,77	796976	12,77	796976	12,77	796976
30	2,20	137579	1,47	91695	2,52	157069	1,32	82661

Al igual que con los fotocatalizadores provenientes del sodio, los fotocatalizadores derivados del potasio presentan la mayor degradación de metanol a los 30 minutos obteniéndose que el fotocatalizador impregnado con NiO al 0,2 % presentan un porcentaje de degradación de 92,56 %.

➤ **Fotocatalizadores provenientes del compuesto con Litio ( $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ )**

**Tabla 20.** Concentraciones obtenidas de la degradación de metanol con los diferentes fotocatalizadores derivados del litio.

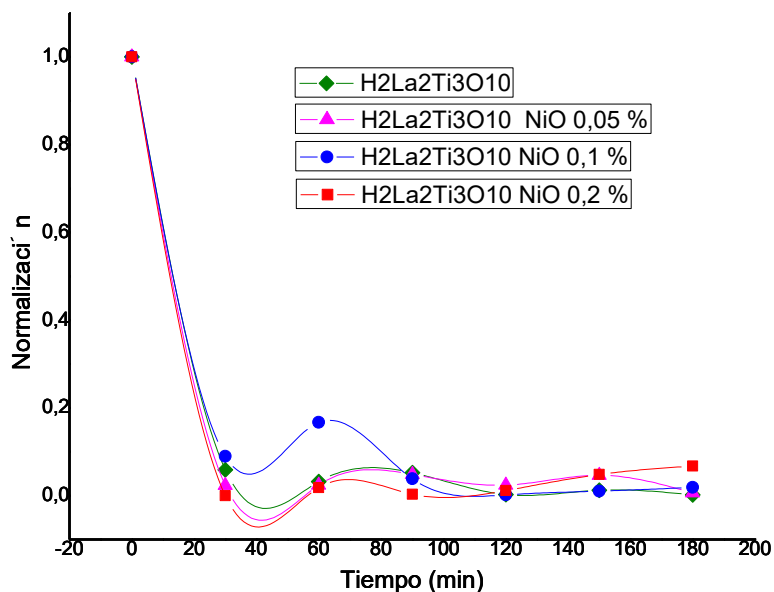
<b>DEGRADACIÓN DE METANOL CON EL FOTOCATALIZADOR DERIVADO DEL LITIO <math>H_2La_2Ti_3O_{10}</math></b>								
TIEMPO (min)	$H_2La_2Ti_3O_{10}$ SIN IMPREGNAR		$H_2La_2Ti_3O_{10}\cdot NiO$ 0,05%		$H_2La_2Ti_3O_{10}\cdot NiO$ 0,1%		$H_2La_2Ti_3O_{10}\cdot NiO$ 0,2%	
	[ % ]	Área	[ % ]	Área	[ % ]	Área	[ % ]	Área
0	12,77	796976	12,77	796976	12,77	796976	12,77	796976
30	0,37	22902	3,77	235169	1,77	110528	0,20	12330
60	0,07	4342	0,31	19170	0,13	8260	0,05	3403

De la tabla anterior los fotocatalizadores provenientes del litio, al cabo de 60 minutos de exposición a la radiación UV, se ha alcanzado el máximo de degradación de metanol, observándose que la mayor degradación se obtiene con el fotocatalizador que se encuentra impregnado con NiO 0,2 %.

Para fines prácticos las gráficas se realizaron con la normalización de la concentración de metanol, que se encuentran en las anteriores tablas.

➤ **Fotocatalizadores derivados del  $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$**

En la siguiente gráfica se observa los resultados obtenidos por cromatografía de gases para el fotocatalizador  $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , después de realizar el intercambio iónico  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  y la respectiva impregnación con el fotocatalizador, esto se realizó con fines comparativos e identificar cual fotocatalizador presenta mayor eficiencia en la degradación de metanol.

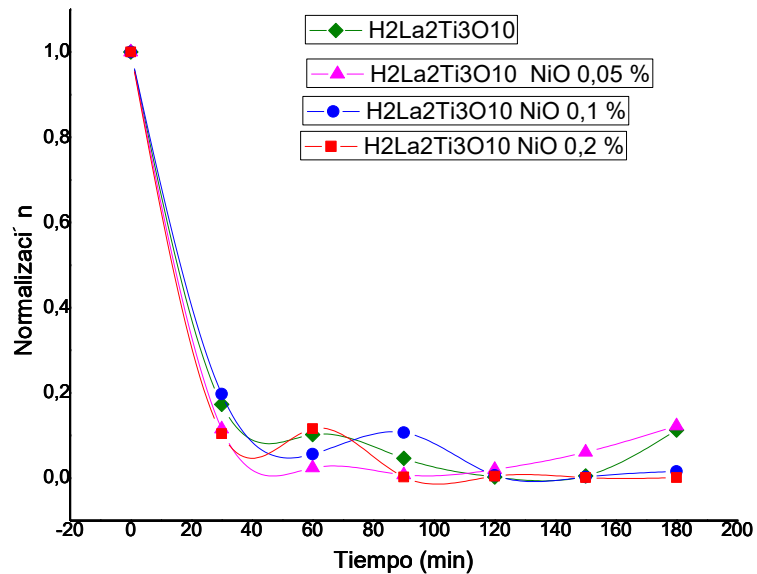


**Gráfica 2.** Normalización de la concentración en la degradación de Metanol con los fotocatalizadores provenientes del  $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ .

De la gráfica anterior se observa que todos los fotocatalizadores provenientes del sodio presentan el mismo comportamiento hasta los 30 minutos de exposición a radiación UV, mostrando así que el mayor porcentaje (97,72 %) de degradación de metanol ocurre en este tiempo, lo que indica que la reacción ha finalizado y es por esto, que después de este tiempo se observa que la concentración de metanol oscila de manera constante, esto se debe a fluctuaciones causadas por el ruido del equipo.

➤ **Fotocatalizadores derivados del  $K_2La_2Ti_3O_{10}$**

En la siguiente gráfica se identifica el comportamiento de los fotocatalizadores provenientes del potasio, al igual que los fotocatalizadores provenientes del sodio, se realiza una gráfica con la normalización de la concentración de metanol para facilitar el análisis comparativo entre los diferentes fotocatalizadores.



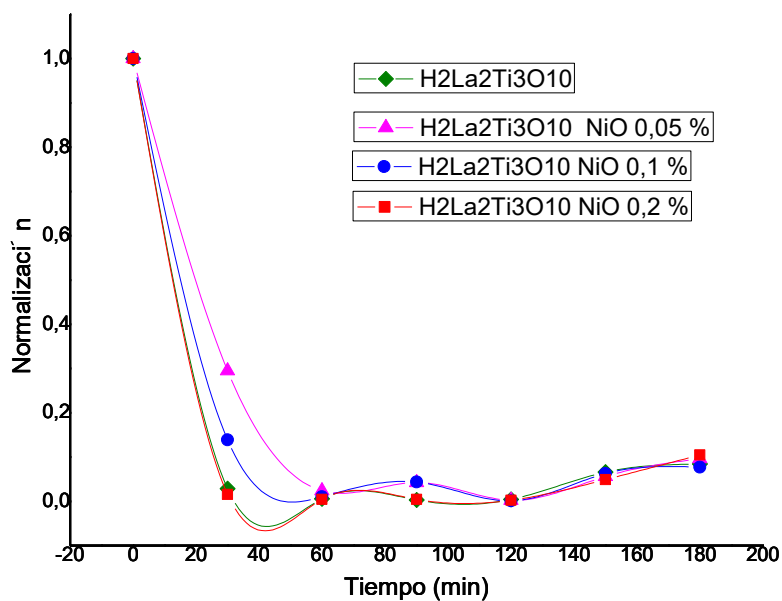
**Gráfica 3.** Normalización de la concentración en la degradación de Metanol con los fotocatalizadores provenientes del  $K_2La_2Ti_3O_{10}$ .

De esta gráfica se deduce que los diferentes fotocatalizadores provenientes del  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  presentan el mismo comportamiento hasta los 30 minutos, este es el tiempo al cual se consigue la mayor degradación de metanol, en un

porcentaje de 89,66 %, después de este tiempo se observa las fluctuaciones causadas por el equipo, ya que al momento de llegar a los 30 minutos la degradación de metanol ha finalizado.

➤ **Fotocatalizadores derivados del  $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$**

Por último, se representa el comportamiento de los fotocatalizadores provenientes del Litio en la degradación de metanol impregnado con co-catalizador y sin impregnar, en este caso, también se realizó la normalización de los datos de concentración de metanol que se observa en la tabla 17.



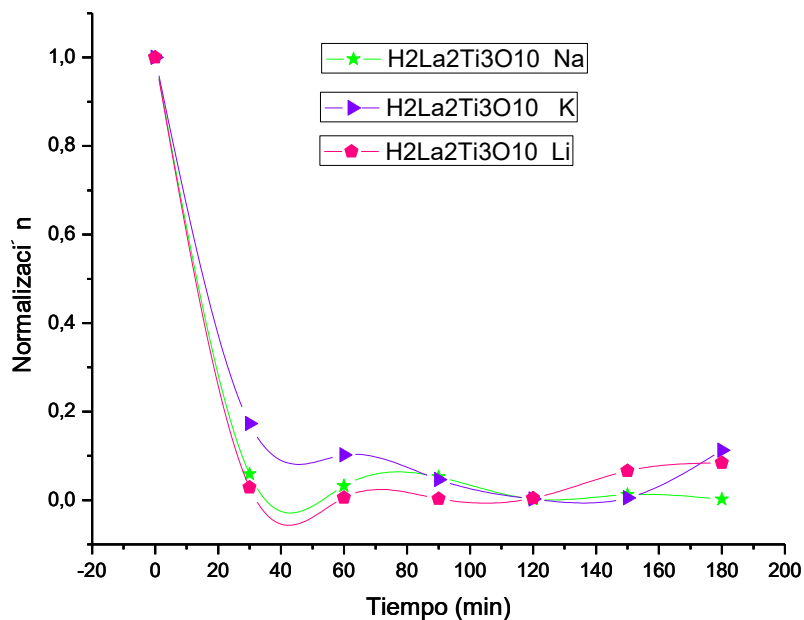
**Gráfica 4.** Normalización de la concentración en la degradación de Metanol con los fotocatalizadores provenientes de  $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ .

Según la gráfica 4, los fotocatalizadores provenientes del  $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  presentan el mismo comportamiento, lo que nos indica que todos los fotocatalizadores son recomendables para la degradación de metanol mediante el uso de luz UV, la mayor degradación de metanol se obtiene a los 60 minutos de exposición, con un porcentaje de degradación de 99,45 %, después de este tiempo, ya se hace evidente las fluctuaciones causadas por el ruido del equipo. Sin embargo, se observa que los fotocatalizadores con carga de co-catalizador de 0,05 y 0,1 % respectivamente son más lentos para empezar la degradación de la solución de metanol.

Con los datos comprendidos en las tablas 15, 16 y 17, se realiza una comparación de los diferentes fotocatalizadores, ahora respecto a la carga de co-catalizador, como se muestra a continuación:

#### ➤ **Eficiencia de los fotocatalizadores**

En primer lugar, se realiza una comparación de los fotocatalizadores sin carga de co-catalizador con el fin de verificar la actividad que tiene cada uno de estos para degradar, para dicha comparación se realiza una gráfica con los datos de concentración de metanol normalizados para facilidad de análisis.



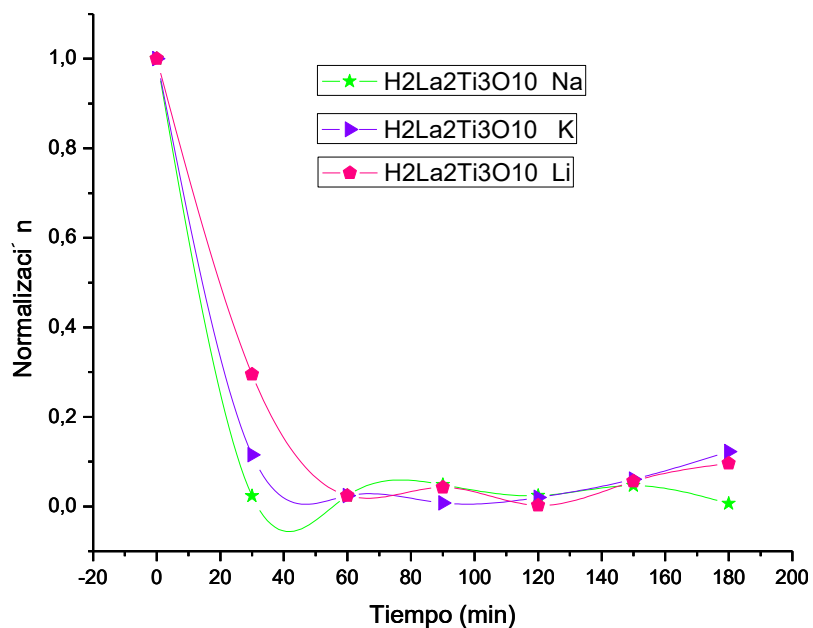
**Gráfica 5.** Normalización de la concentración en la comparación de los diferentes fotocatalizadores sin carga de co-catalizador.

A pesar de que el fotocatalizador proveniente del  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  es más lento en la degradación de metanol, según la gráfica 5, los diferentes fotocatalizadores presentan el mismo comportamiento en la degradación de metanol hasta los 30 minutos, que es el tiempo al cual ha finalizado la degradación del agente sacrificante, ya que en este tiempo se alcanza el mayor porcentaje de degradación de 97,10 % que corresponde al fotocatalizador derivado de  $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ . Después de 30 minutos de exposición a radiación de luz UV, se observa que hay fluctuaciones, las cuales corresponden al ruido causado por el equipo.

Seguido se realiza el mismo procedimiento anterior con los fotocatalizadores impregnados con la solución de co-catalizador a diferentes concentraciones 0,05 %, 0,1 % y 0,2 % respectivamente. A continuación, se observa la representación para cada una de las concentraciones y su normalización correspondiente.

➤ Co-catalizador al 0,05 %

A continuación, se presenta la gráfica de la concentración de metanol normalizada, para los fotocatalizadores con carga de co-catalizador de 0,05 %.



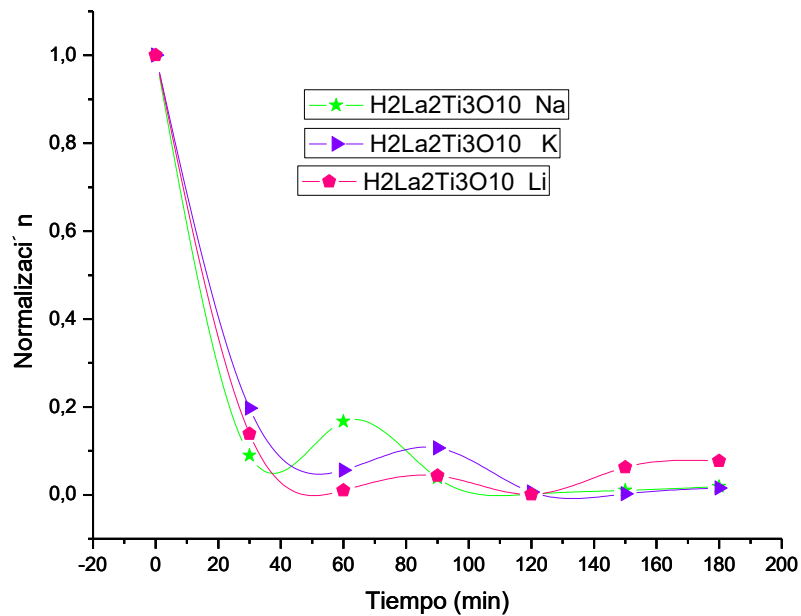
**Gráfica 6.** Normalización de la concentración en la comparación de los diferentes fotocatalizadores con carga de co-catalizador de 0,05 % NiO.



Al analizar el comportamiento de los fotocatalizadores impregnados con co-catalizador al 0,05 % se observa que el comportamiento de los diferentes fotocatalizadores es similar, lo que indica que son aptos para la degradación de metanol. Sin embargo, se observa que el fotocatalizador proveniente del litio es más lento en empezar la degradación de ésta solución. Es evidente que al cabo de 30 minutos se alcanza el mayor porcentaje de degradación del agente sacrificante, en este caso, se logra con el fotocatalizador proveniente del  $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ .

➤ Co-catalizador al 0,1 %

Para los diferentes fotocatalizadores con carga de co-catalizador de 0,1 %, se presenta la siguiente gráfica con datos normalizados de concentración de metanol, esto para facilidad de análisis comparativos.

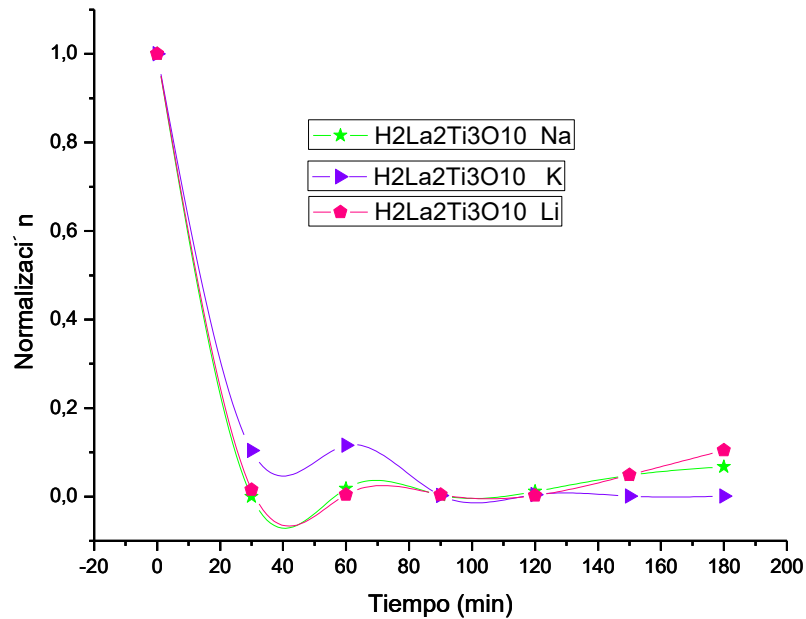


**Gráfica 7.** Normalización de la concentración en la comparación de los diferentes fotocatalizadores con carga de co-catalizador de 0,1 % NiO.

En la gráfica 7 se observa el comportamiento de los fotocatalizadores al ser impregnados con la solución de NiO al 0,1 %, esta gráfica indica que los tres fotocatalizadores provenientes de diferentes metales tienen el mismo comportamiento hasta los 30 minutos que es el tiempo al cual se logra la mayor degradación de metanol, para el caso de los fotocatalizadores impregnados, el mayor porcentaje de degradación se logra con el fotocatalizador proveniente del sodio.

➤ Co-catalizador al 0,2 %

De igual manera se presenta la gráfica para los diferentes fotocatalizadores impregnados con co-catalizador a una concentración de 0,2 %, la gráfica se construyó con los datos normalizados de la concentración de metanol.



**Gráfica 8.** Normalización de la concentración en la comparación de los diferentes fotocatalizadores con carga de co-catalizador de 0,2 % NiO.

En la gráfica anterior se observa como los diferentes fotocatalizadores presentan el mismo comportamiento en la degradación de metanol, aunque es evidente que el fotocatalizador proveniente del  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  es más lento en empezar la degradación. Al cabo de 30 minutos de exposición a la luz UV la degradación de metanol ha llegado al mayor porcentaje, por lo que los datos superiores a este tiempo corresponden a fluctuaciones del equipo.

Como se mencionó anteriormente el metanol es degradado en un 97,18 % por la luz UV, y la mayor degradación que se alcanza en presencia de fotocatalizador impregnado es de 99,45 %, y sin impregnar es de 99,61 %, la diferencia entre estos porcentajes es mínima, teniendo en cuenta que la degradación obtenida en presencia de fotocatalizador corresponde al 97,22 %. En comparación con el porcentaje de degradación que se logra por la exposición a la luz UV, y el que se logra en presencia de fotocatalizador la diferencia es muy pequeña, por lo que para lograr esta diferencia tan mínima en presencia de fotocatalizadores sintetizados con el fin de degradar el metanol, se decidió realizar un ensayo para la verificación de la actividad de los fotocatalizadores.

#### **4.4 Verificación Actividad Fotocatalizadores**

Esta prueba se realiza con el fin de verificar la actividad que tiene el fotocatalizador, para ello se emplea azul de metileno como agente a degradar y como fotocatalizador se decide escoger solo uno de estos debido a su comportamiento similar en la degradación de soluciones metanol-agua. El ensayo fue realizado con el fotocatalizador  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}\cdot\text{NiO}$  0,05 % proveniente del  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , así mismo se realiza la verificación con el azul de metileno sin ningún catalizador, también con el fotocatalizador sin impregnar y otra solución con óxido de titanio como catalizador para realizar una comparación entre estos, la cantidad usada de los diferentes fotocatalizadores fue aproximadamente 0,5 g, para 50 mL de la solución de azul de metileno. No se realizó curva de calibración. La degradación se evalúa en el cambio de la absorbancia.

Se pesa una muestra de azul de metileno de 0,2 mg y se afora en un balón de 100 mL para obtener una muestra homogénea y de una concentración

conocida de 2 ppm. Posteriormente, se lleva a cabo un barrido en el espectrofotómetro para obtener la longitud de onda de máxima absorción. A continuación, la solución fue llevada al reactor que se muestra en la figura 10 donde se expuso a la luz de dos lámparas negras de 12 W cada una bajo agitación magnética. La degradación se siguió, tomando alícuotas cada 30 minutos, de la misma manera se realizó el procedimiento para los demás ensayos.



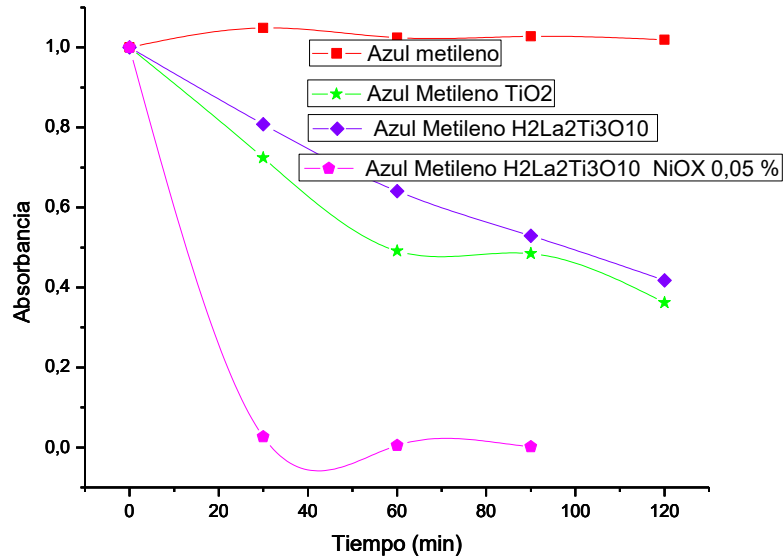
**Figura 10.** Reactor utilizado en la degradación de azul de metileno.

Los datos obtenidos después de dos horas, se observan en la siguiente tabla:

**Tabla 21.** Absorbancia de Azul de Metileno en contacto con diferentes catalizadores y sin catalizador.

Tiempo (min)	Absorbancia Azul metileno	Absorbancia con Fotocatalizador $H_2La_2Ti_3O_{10}$	Absorbancia con Fotocatalizador $H_2La_2Ti_3O_{10}$ -NiO 0,05 %	Absorbancia con Catalizador $TiO_2$
0	0,6725	0,6379	0,6418	0,6725
30	0,6954	0,5155	0,0171	0,4871
60	0,6892	0,4087	0,0032	0,3302
90	0,6914	0,3376	0,0010	0,3260
120	0,6856	0,2665	-0,0029	0,2433

A continuación, se observa una gráfica de los datos anteriores, la cual fue realizada con los datos normalizados de absorbancia, esto se hace para facilidad de análisis comparativo.



**Gráfica 9.** Normalización de la degradación de azul de metileno con diferentes catalizadores y sin catalizador.

La finalidad de la normalización de las absorbancias es la facilidad de análisis, ya que todas las líneas como se observa en la gráfica empiezan del mismo valor, en este caso uno.

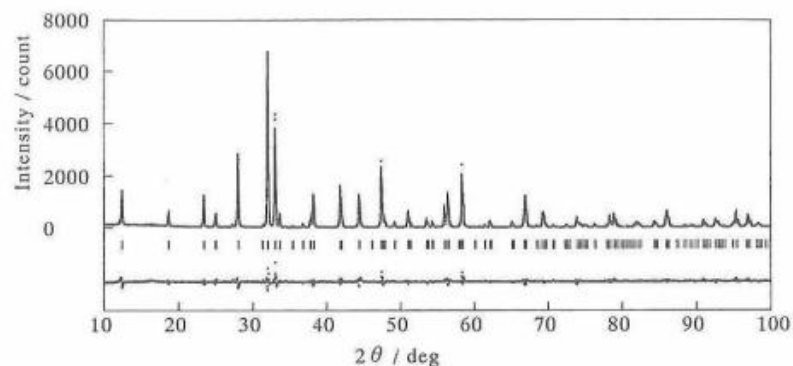
En la gráfica 9 se observa que el azul de metileno sin catalizador expuesto a la luz negra, presenta una concentración estable, mientras que el azul de metileno en presencia de óxido de titanio es degradado en un 63,82 % en 120 minutos, el fotocatalizador  $H_2La_2Ti_3O_{10}$  sin carga de co-catalizador degrada el azul de metileno en un 58,22 % en el mismo tiempo, es un porcentaje alto, pero es evidente que el fotocatalizador  $H_2La_2Ti_3O_{10} \cdot NiO$  0,05 % lo degrada en

un 99,84 % en 90 minutos, una excelente degradación. El análisis indica que los fotocatalizadores se encuentran activos, ya que como ilustra la tabla a medida que pasa el tiempo se degrada el azul de metileno disminuyendo su absorbancia y por lo tanto su concentración, además cabe resaltar que si el catalizador se encuentra con carga de co-catalizador será más eficiente que sin carga, lo que nos indica que en mayor concentración de co-catalizador la degradación será más eficaz en menor tiempo.

#### 4.5 Análisis DRX

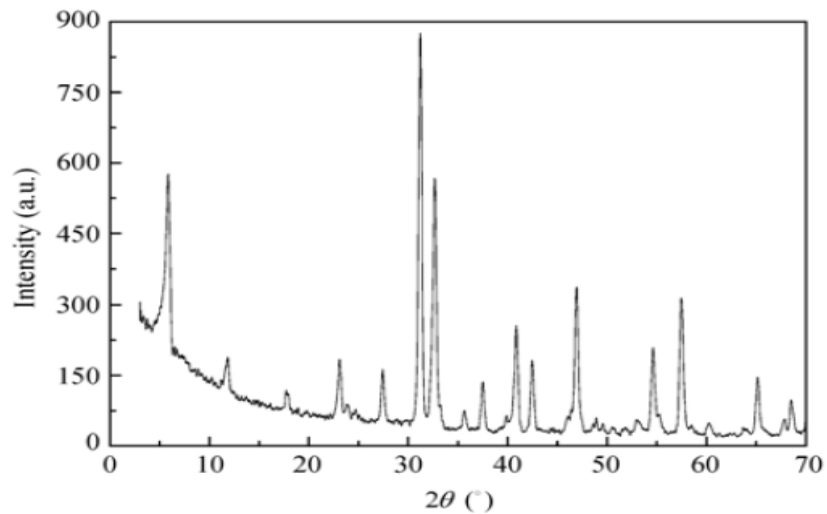
En la técnica de DRX la representación de la intensidad de la radiación tras interactuar con la muestra en función del ángulo de incidencia ( $2\theta$ ), se denomina difractograma o patrón de difracción, y es característico de cada fase cristalina. Esta técnica es de máxima utilidad para el estudio de sólidos cristalinos, aportando información sobre la fase cristalina.<sup>79</sup>

En la literatura se puede evidenciar el patrón de difracción de rayos X y los picos característicos de la perovskita  $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , como se muestra en la siguiente figura.<sup>80</sup>



**Figura 11.** Patrón DRX para  $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ .<sup>80</sup>

De igual manera para el  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  también se puede encontrar otro tipo de espectros correspondientes a su análisis por la técnica de DRX como se observa a continuación.<sup>81</sup>



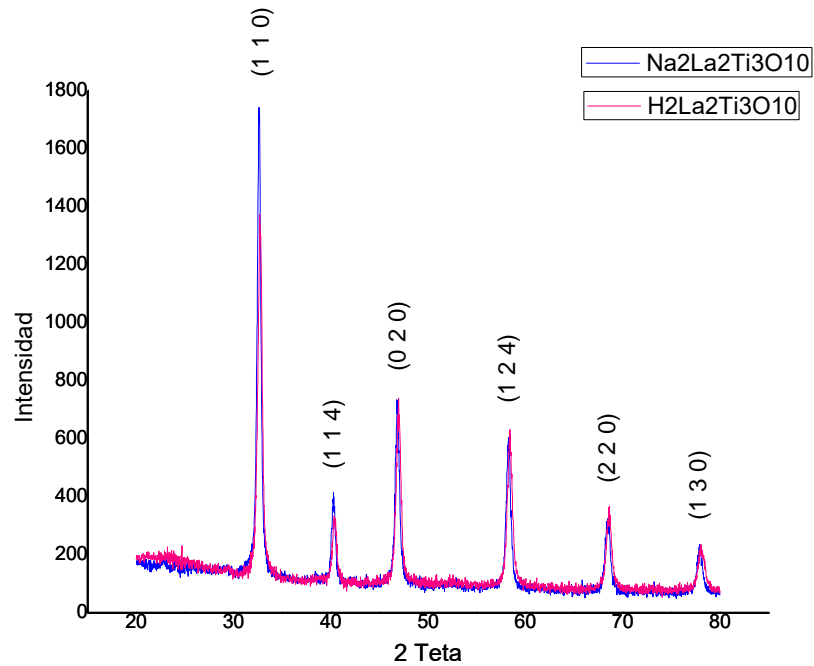
**Figura 12.** Patrón DRX de  $K_2La_2Ti_3O_{10}$ .<sup>81</sup>

Para la perovskita correspondiente al Li ( $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ ), no se encontró algún patrón de DRX en la literatura, debido tal vez a su poco estudio.

A continuación se realiza una comparación de los espectros de DRX obtenidos en este estudio, correspondientes a los compuestos sintetizados originalmente y a los compuestos intercambiados, respectivamente.



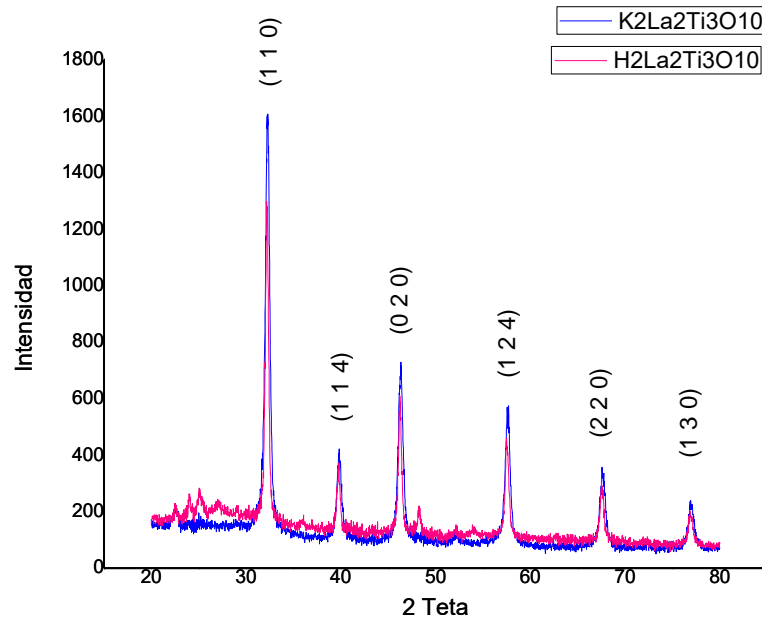
- Comparación entre el compuesto original  $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  y el compuesto intercambiado  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  correspondiente.



**Gráfica 10.** Comparación espectros DRX del compuesto original y del compuesto intercambiado, proveniente del  $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ .

De acuerdo a la gráfica 10, ambos espectros de los compuestos original e intercambiado tienen la misma estructura, lo que demuestra que la estructura de la perovskita de interés en este caso  $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  no se ve afectada por el ion sodio o por el ion hidrógeno ya que como se observa, los picos se presentan en el mismo ángulo, aunque varía un poco la intensidad.

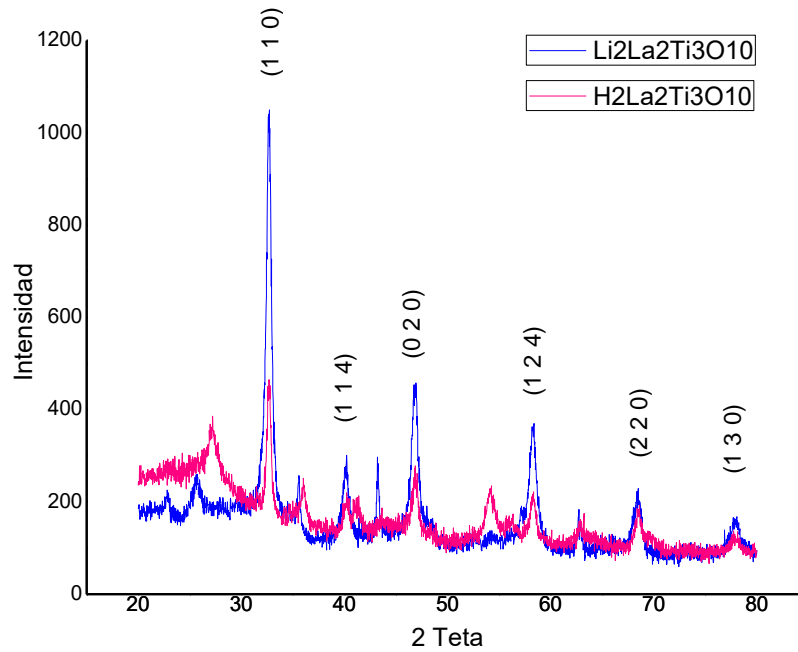
- Comparación entre el compuesto original  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  y el compuesto intercambiado  $H_2La_2Ti_3O_{10}$  correspondiente.



**Gráfica 11.** Comparación espectros DRX del compuesto original y del compuesto intercambiado, proveniente del  $K_2La_2Ti_3O_{10}$ .

Como se observa en la anterior gráfica el espectro del  $K_2La_2Ti_3O_{10}$ , empieza a presentar una impureza alrededor de  $2\theta = 25^\circ$ , y el  $H_2La_2Ti_3O_{10}$ , presenta más impurezas, pero aun así los dos espectros conservan la misma estructura entre sí, lo que quiere decir que ambos compuestos tiene la estructura correspondiente a la perovskita de interés, al igual que el sodio, el potasio no afecta, o afecta en mínima parte la estructura, como se muestra en la anterior gráfica los picos se observan en el mismo ángulo.

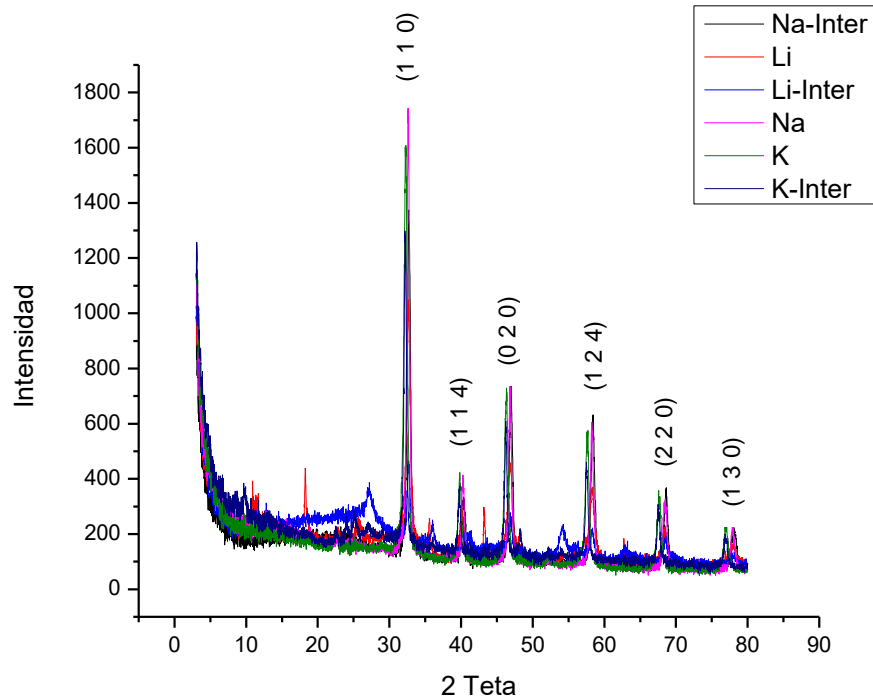
- Comparación entre el compuesto original  $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  y el compuesto intercambiado  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  correspondiente.



**Gráfica 12.** Comparación espectros DRX del compuesto original y del compuesto intercambiado, proveniente del  $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ .

Los patrones que se observan en la anterior gráfica presentan mayor cantidad de impurezas, ya que estos no son ordenados como se observó en el caso del sodio y del potasio. Estas impurezas pueden deberse al tamaño del litio, a diferencia de los demás estudiados, es el de menor tamaño, lo que podría proporcionar un cambio en el patrón de difracción. Las impurezas también podrían ser correspondientes a otro tipo de fases formadas durante la síntesis del compuesto original  $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ .

- Comparación de todos los espectros DRX obtenidos para los diferentes compuestos.



**Gráfica 13.** Comparación de espectros DRX obtenidos de los diferentes compuestos.

Como se observa en la gráfica 13, el patrón del litio (línea roja) y de litio intercambiado (línea azul) son los únicos que presentan impurezas, (otras direcciones). Estas impurezas corresponden a otras fases como lo son ser el  $\text{La}_2\text{O}_3$  y el  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  ya que como se muestra a continuación dichas fases poseen picos identificados en los espectros anteriores.

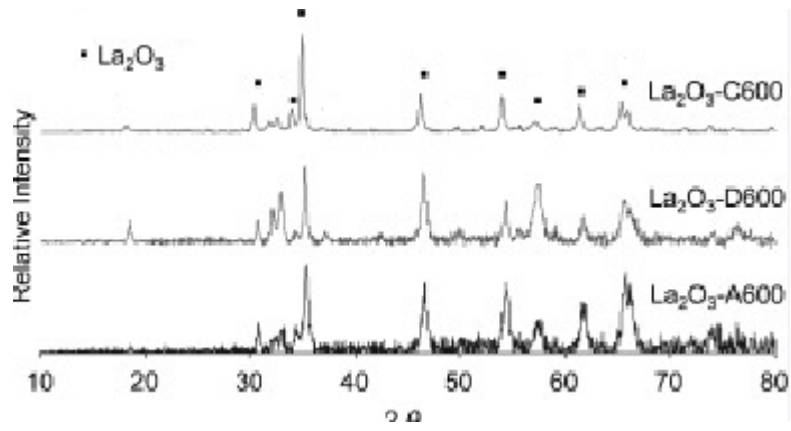


Figura 13. Patrón DRX para el  $\text{La}_2\text{O}_3$ .<sup>82</sup>

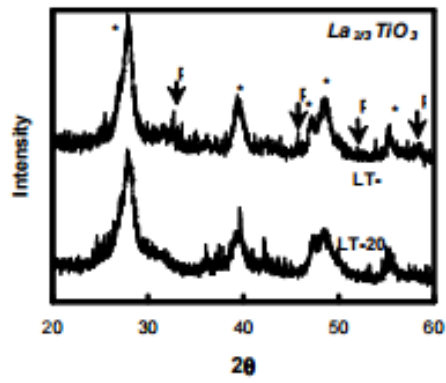


Figura 14. Patrón DRX  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ .<sup>83</sup>

## 5. CONCLUSIONES

- La concentración de metanol elegida para la determinación de la producción de hidrógeno de forma indirecta con los fotocatalizadores sintetizados (K, Na, Li), fue la solución de 14%, debido a que en el análisis experimental realizado, esta fue la que presentó mayor porcentaje de degradación.
- Con los datos obtenidos mediante absorción atómica se concluye que el intercambio iónico se realizó de manera exitosa, lo que indica que de las respectivas estructuras salieron los metales correspondientes e ingresó el hidrógeno para obtener los fotocatalizadores de fórmula  $H_2La_2Ti_3O_{10}$ .
- En el proceso de obtención de las muestras para el análisis de este trabajo, síntesis e intercambio iónico de las perovskita, se observó que se presentan porcentajes de pérdida de los metales en estudio, pero es de resaltar que el que presenta mayor porcentaje es el de Li, esto se le atribuye a que es el de menor peso molecular y el más soluble en agua.
- Según los resultados obtenidos mediante cromatografía de gases, no se observa diferencia significativa en los porcentajes de degradación de metanol con los diferentes fotocatalizadores con carga y sin carga de co-catalizador NiO.
- De acuerdo al análisis realizado para la actividad fotocatalítica de los catalizadores sintetizados en este trabajo, se concluye que los fotocatalizadores de fórmula  $H_2La_2Ti_3O_{10}$ , provenientes de diferentes fases de perovskitas, se encuentran activos ya que degradan en un alto porcentaje al azul de metileno.

- Los fotocatalizadores con carga de co-catalizador NiO son más eficientes que los que no presentan co-catalizador, ya que estos presentan mayor porcentaje en la degradación de azul de metileno, en el mismo tiempo de exposición a la luz de lámpara negra.
- A pesar que en el espectro DRX del litio se presentan impurezas debidas a otras fases, en todos los espectros se observa la estructura de la perovskita de interés de la fase RP, como era de esperarse la estructura no se vio afectada después de realizar el intercambio iónico.
- El sodio es el ion más estable para sintetizar una perovskita ya que como se pudo determinar en el análisis por DRX este no contiene impurezas y su estructura no se ve afectada al realizar intercambio iónico.

## 6. RECOMENDACIONES

- La degradación de metanol es un proceso que ocurre en mayoría solo por exposición a radiación UV, sin utilizar fotocatalizador, es por esta razón que se recomienda realizar la medición directa de producción de Hidrógeno, mediante un equipo especializado en este proceso, ya que así será más fácil la cuantificación de este compuesto.
- Es recomendable realizar otro tipo de análisis a las perovskitas para conocer su estructura y su comportamiento.
- Se recomienda realizar estudios posteriores a las perovskitas sintetizadas en este trabajo, centrando el interés a la proveniente del Na ya que mostró mejores resultados.



## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. C. A. Grimes, O. K. Varghese & S. Ranjan. Light, Water, hydrogen: The solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis. 572 (2008).
2. Key World Energy Statics (En Línea). <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,31287,en.htm> / **International Energy Agency**, (2012).
3. K. Villa Gómez. Estudio de la producción de Hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea. 3–5 (2013).
4. J. Martínez & A. García. El Hidrógeno combustible: Métodos de obtención y aplicación a la generación eléctrica. *Ing. Quím.* 124–131 (2003).
5. E. Zoulias & LyMBERopoulos, N. Hydrogen-based autonomous power systems. *Ed Springer* 25–40 (2008).
6. J. A. Botas, J. A. Calles, J. Dufour & G. San Miguel. La economía del Hidrógeno-una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI. 1. Producción y almacenamiento de Hidrógeno. *Grupo Ing. Quím. Ambient.*
7. P. A. Salvador, K. B. Greenwood, J. R. Mawdsley, K. R. Poepelmeier & T. O. Mason. *Chem Mater* **11**, 1760–1770 (1999).
8. K. L. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura & Y. Tokura. *Nature* **395**, 677–680 (1998).
9. P. W. Rehrig *et al.* *Phys.* **86**, 1657–1661 (1999).
10. M. A. Pena & J. L. G. Fierro. *Chem Mater* **12**, 812–817 (2000).
11. M. Machida, J. Yabunaka & T. Kijima. *Chem Mater* **12**, 812–817 (2000).
12. M. Dion, M. Ganne & M. Tournoux. *Mater Res Bull* **16**, 1429–1435 (1981).
13. A. J. Jacobson, J. W. Johnson & J. T. Lewandowski. *Inorg Chem* **24**, 3727–3729 (1985).

14. S. N. Ruddlesden & P. Popper. *Acta Crystallogr* **10**, 538–539 (1957).
15. S. N. Ruddlesden & P. Popper. *Acta Crystallogr* **11**, 54–55 (1958).
16. B. Auruvillius. *Ark Kemi* **1**, 463–480 (1949).
17. B. Auruvillius. *Ark Kemi* **1**, 499–512 (1949).
18. B. Auruvillius. *Ark Kemi* **2**, 519–527 (1950).
19. P. J. Olliver & T. E. Mallouk. *Chem Mater* **10**, 2585–2587 (1998).
20. R. E. Schaak & T. E. Mallouk. *Chem Mater* **12**, 3427–3434 (2000).
21. K. Shimizu *et al.* *Phys Chem* **6**, 1064–1069 (2004).
22. K. Shimizu *et al.* *Chem Mater* **17**, 5161–5166 (2005).
23. H. Kato & A. Kudo. *J Am Chem Soc* **125**, 3082–3089 (2003).
24. T. A. Kodenkandath & J.B. Wiley. *Mater Res Bull* **35**, 1737–1742 (2000).
25. N. S. P. Bhuvanesh, M.P. Crosnier-Lopez, H. Duroy & J. L. Fourquet. *J Mater Chem* **9**, 3093–3100 (1999).
26. J. Rodriguez-Carvajal. FULLPROF Program: Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns. *ILL Grenoble* (1990).
27. Z. Liang *et al.* Synthesis, crystal structure, and photocatalytic activity of a new two-layer Ruddlesden–Popper phase,  $\text{Li}_2\text{CaTa}_2\text{O}_7$ . *J. Solid State Chem.* **181**, 964–970 (2008).
28. M. Machida, T. Mitsuyama, K. Ikeue, S. Matsushima & M. Arai. *J Phys Chem B* **109**, 7801 (2005).
29. T. Mitsuyama, A. Tsutsumi, T. Hata, K. Ikeue & M. Machida. *Bull Chem Soc Jpn* **81**, 401 (2008).
30. T. Mitsuyama, A. Tsutsumi, S. Sato, K. Ikeue & M. Machida. Relationship between interlayer hydration and photocatalytic water splitting of  $\text{A}_0$

- 1\_xNaxCa2Ta3O10\_nH2O(A 0 ¼K and Li). *J. Solid State Chem.* **181**, 1419–1421 (2008).
31. I. Georgaki, E. Vasilaki & N. Katsarakis. A Study on the Degradation of Carbamazepine and Ibuprofen by TiO<sub>2</sub> & ZnO Photocatalysis upon UV/Visible-Light Irradiation. *Am. J. Anal. Chem.* **5**, 518–534 (2014).
32. A. Di Trolio & R. Larciprete. *Appl Phys* **100**, 13907 (2006).
33. W. F. Smith. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. *Mc Graw Hill* **2**, 19 (1993).
34. J. F. Ackerman. *J. Solid State Chem.* **62**, 92 (1986).
35. J. Roa-Rojas. Propiedades y aplicaciones de nuevos materiales de tipo Perovskita. (2008).
36. P. C. Burns, F. C. Hawthorne, A. M. Hofmeister & S. C. Moret. *Phys Chem* **23**, 141 (1996).
37. R. D. Shanon & L. Katz. *Acta Crystallogr* **B80**, 816 (1974).
38. K. Toda *et al.* *J Mater Chem* **9**, 799 (1999).
39. K. Toda, T. Teranishi, M. Takahashi, Z. Ye & M. Sato. *Solid State Ion.* **115**, 501 (1998).
40. T. Pagnier *et al.* Phase transition in the Ruddlesden–Popper layered perovskite Li<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *J. Solid State Chem.* **182**, 317–326 (2009).
41. Y. Wang *et al.* Preparation of a Li<sup>+</sup> intercalated organic derivative of the Ruddlesden–Popper phase H<sub>2</sub>CaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *J. Alloys Compd.* **645**, 24–28 (2015).
42. D. Neiner. New Ruddlesden-Popper Perovskites Obtained by Topochemical Methods. *Universiity New Orleans Theses Diss.* (2005).
43. D. W. Hwang *et al.* Photocatalytic Water Splitting over Highly Donor-Doped (110) Layered Perovskites. *J. Catal.* **193**, 40–48 (2000).

44. R. Marchand, L. Brohan & M. Tournoux. A new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate  $K_2Ti_8O_{17}$ . *Mater. Res. Bull.* **15**, 1129–1133 (1980).
45. X. Chen, S. Shen, L. Guo & S. S. Mao. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chem Rev* **110**, 6503–6570 (2010).
46. K. Nakata & A. Fujishima. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. *J. Photochem. Photobiol. C* **13**, 169–189 (2012).
47. E. Oralli, I. Dincer & G. F. Naterer. Solar photocatalytic reactor performance for hydrogen production from incident ultraviolet radiation. *Int. J. Hydrog. Energy* **36**, 9446–9452 (2011).
48. H. G. Kim, D. W. Hwang, S. W. Bae, J. H. Jung & J. S. Lee. Photocatalytic water splitting over  $La_2Ti_2O_7$  synthesized by the polymerizable complex method. *Catal. Lett.* **91**, 193–198 (2003).
49. T. Tanaka *et al.* *Chem Mater* **9**, 1063–1064 (1997).
50. K. Sayama, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya & T. Onishi. *J Phys Chem* **95**, 1345–1348 (1991).
51. A. Kudo & H. Kato. *Chem Lett* **26**, 867–868 (1997).
52. T. Ishihara, H. Nishiguchi, K. Fukamachi & Y. Takita. *J Phys Chem B* **103**, 1–3 (1999).
53. A. Kudo, H. Kato & S. Nakagawa. *J Phys Chem B* **104**, 571–575 (2000).
54. H. Kato & A. Kudo. *J Phys Chem B* **105**, 4285–4292 (2001).
55. A. Kudo & H. Kato. *J Am Chem Soc* **125**, 3082–3089 (2003).
56. R. M. Navarro, M. C. Alvarez, F. del Valle, J. A. Villoria & J. L. Fierro. Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation. *Chem Sus Chem* **2**, 471–485 (2009).
57. Z. Tiang & C.Y. Zhao. A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications. *Appl. Energy* **104**, 538–553 (2013).

58. U.S. Energy Information Administration. Annual Energy Outlook 2014. (2014).
59. W. Zittel, J. Zerhusen & M. Zerta. Fossil and Nuclear Fuels - The Supply Outlook. (2013).
60. J. Plou, P. Durán & J. A. Peña. Perspectiva sobre la producción de hidrógeno por métodos emergentes basados en energía solar y de alta temperatura. *Grupo Catálisis Sep. Mol. E Ingeniería React. CREG* **34**, 12–16 (2014).
61. P. Charvin, S. Abanades, G. Flamant & F. Lemort. Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production. *Energy* **32**, 1124–1133 (2007).
62. J. Rodriguez, R. J. Candal, J. Solís, W. Estrada & M. A. Blesa. El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. *Toner* 129–146 (2005).
63. I. Akkerman, M. Janssen, J. Rocha & R. H. Wijffels. Photobiological hydrogen production: photochemical efficiency and bioreactor design. *Int. J. Hydrog. Energy* **27**, 1195–1208 (2002).
64. I. Karapinar & F. Kargi. Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme Microb. Technol.* **38**, 569–582 (2006).
65. Z. Wang, R. R. Roberts, G. F. Naterer & K. S. Gabriel. Comparison of thermochemical, electrolytic, photoelectrolytic and photochemical solar-to-hydrogen production technologies. *Int. J. Hydrog. Energy* **37**, 16287–16301 (2012).
66. Y. Yamashita, M. Tada, M. Kakihana, M. Osada & K. Yoshida. Synthesis of RuO<sub>2</sub>-loaded BaTiO<sub>2</sub><sub>n + 1</sub> (n = 1, 2 and 5) using a polymerizable complex method and its photocatalytic activity for the decomposition of water. *J Mater Chem* **12**, 1782–1786 (2002).

67. C. Mariappan, C. Galven, M. P. Crosnier-López, F. Le Berre & O. Bohnke. Synthesis of nanostructured  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  powder by a Pechini-type polymerizable complex method. *J. Solid State Chem* **179**, 450–456 (2006).
68. H. Takahashi *et al.* Synthesis of NiO-loaded  $\text{KTiNbO}_5$  photocatalysts by a novel polymerizable complex method. *J. Alloys Compd.* **285**, 77–81 (1999).
69. A. Takagaki *et al.* Highly Dispersed Niobium Catalyst on Carbon Black by Polymerized Complex Method as PEFC Cathode Catalyst. *J. Electrochem. Society* **156**, B811–B815 (2009).
70. S. Ikeda *et al.* Preparation of a high active photocatalyst,  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , by polymerized complex method and its photocatalytic activity of water splitting. *J. Mater. Res.* **13**, 852–855 (1998).
71. M. Yoshino, M. Kakihana, W. Cho, H. Kato & A. Kudo. Polymerizable complex synthesis of pure  $\text{Sr}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_7$  solid solutions with high photocatalytic activities for water decomposition into  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$ . *Chem Mater* **14**, 3369–3376 (2002).
72. F. Le Berre, M. P. Crosnier-López & J. L. Fourquet. Structural and thermal studies of  $\text{H}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$ , a protonated layered perovskite. *Mater. Res. Bull.* **41**, 825–833 (2006).
73. Y. Li, G. Chen, C. Zhou & Z. Li. Photocatalytic Water Splitting Over a Protonated Layered Perovskite Tantalate  $\text{H}_{1.81}\text{Sr}_{0.81}\text{Bi}_{0.19}\text{Ta}_2\text{O}_7$ . *Catal. Lett.* **123**, 80–83 (2008).
74. R. Abe, S. Ikeda, N. Kondo, M. Hara & K. Domen. Novel methods for preparation of ion-exchangeable thin films. *Thin Solid Films* **343-344**, 156–159 (1999).
75. W. Zhang, J. Tang & J. Ye. Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite  $\text{MSnO}_3$  (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts. *J. Mater. Res.* **22**, 1859–1871 (2007).

76. C. C. Hu & H. Teng. Structural features of p-type semiconducting NiO as a co-catalyst for photocatalytic water splitting. *J. Catal.* **272**, 1–8 (2010).
77. H. Kato & A. Kudo. Highly efficient decomposition of pure water into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts. *Catal. Lett.* **58**, 153–155 (1999).
78. H. Kato, K. Asakura & A. Kudo. Highly Efficient Water Splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over Lanthanum-Doped NaTaO<sub>3</sub> Photocatalysts with High Crystallinity and Surface Nanostructure. *J Am Chem Soc* **125**, 3082–3089 (2003).
79. L. Fernández Velasco. Fotodegradación oxidativa de fenol con catalizadores TiO<sub>2</sub>-C. Análisis de la respuesta fotoquímica de la fase carbonosa. 44 (2012).
80. K. Toda, Y. Kameo, M. Fujimoto & M. Sato. Crystal structure and ionic conductivity of a Layered perovskite, Na<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **102**, 737–741 (1994).
81. C. Wenquan *et al.* Preparation of Pt/K<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> and its photo-catalytic activity for hydrogen evolution from methanol water solution. **49**, 162–168 (2006).
82. J. M. Porto López & E. Aglietti. Síntesis de LaFeO<sub>3</sub> por activación mecanoquímica de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Céramicos Refract. Vítreos* **9**, 1–6 (2008).
83. V. V. Srdie & R. R. Djenadie. Nanocrystalline titanate powders: synthesis and mechanisms of perovskite particles formation. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **7**, 3005–3013 (2005).

## 8. ANEXOS

### Anexo 1. Curva de calibración realizada por el cromatografo de gases.

#### Calibration Curve - Analytical Line 1 - Channel 1

ID#:1 Name:Metanol

$$f(x)=1.55361664261e-005*x+1.09133510315$$

$$R=0.997856957785 \quad R^2=0.995718508199$$

MeanRF:2.38219501686e-005 RFS:1.16392212581e-005 RFRSD:48.859229306

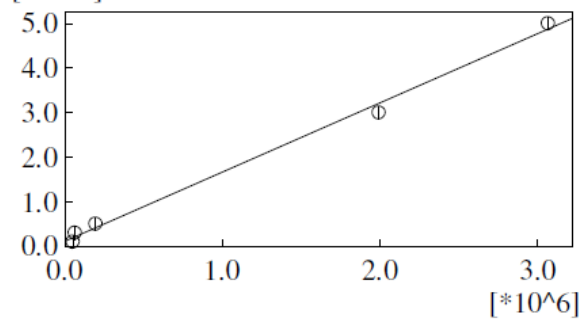
CurveType:Linear

ZeroThrough:Not through

WeightedRegression:None

External Standard

[\*10<sup>1</sup>]



No.	Conc.	Area
1	1.000	52607
2	3.000	69127
3	5.000	197364
6	30.000	1991199
7	50.000	3067048



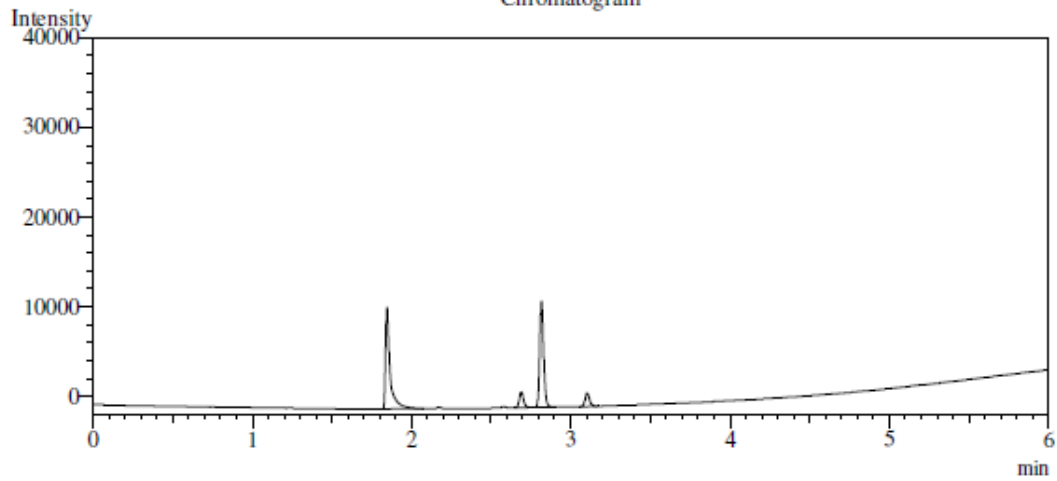
**Anexo 2.** Cromatograma de la solución al 14 % de metanol en ausencia de fotocatalizador después de 3 horas de exposición a la luz UV.

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA  
RESULTADOS ANALISIS CROMATOGRÁFICO  
ESCUELA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA**

Información de la muestra

Fecha/Date : 10/7/2015 1:19:32 PM  
 Muestra/Sample Name : Metanol B 14%  
 Identificación/Sample ID : Metanol B 14%  
 Vol. Inyección/Injection Volume (uL) : 0.20  
 Archivo/Data Name : C:\GCsolution\Data\DOCENCIA\TRABAJOS DE GRADO\Francy Osorio Velez\Metanol B 14%.gcd  
 Metodo/Method Name: C:\GCsolution\Data\DOCENCIA\TRABAJOS DE GRADO\Francy Osorio Velez\Metodo Metanol.gcm

Chromatogram



Peak Table - Channel 1

Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Units	Mark	Name
1	1.847	22471	11212	1.440	%		Metanol
2	2.690	3282	1742	0.000			
3	2.817	20548	11783	0.000			
4	3.104	2843	1453	0.000			
<b>Total</b>		49144	26190				

Quantitative Results - Channel 1

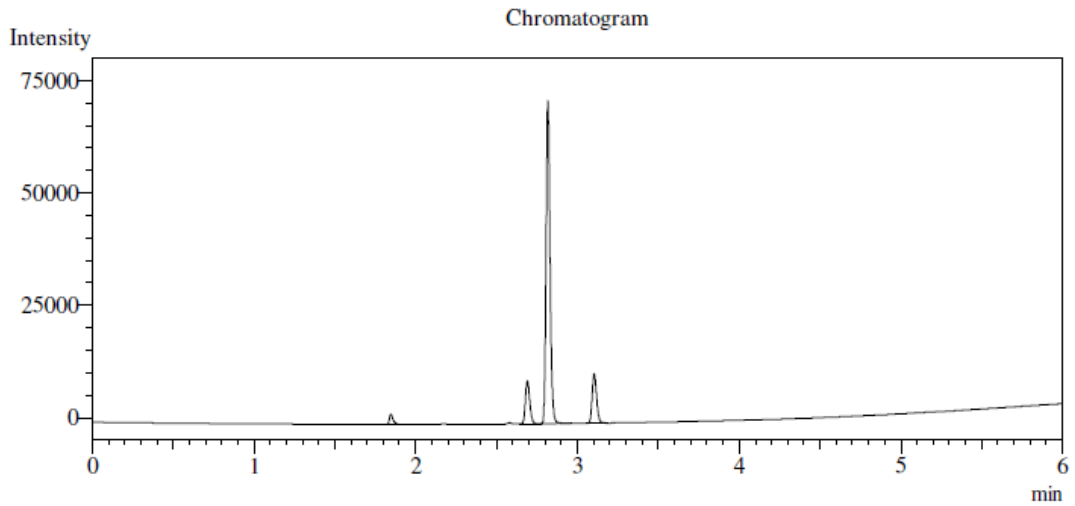
ID#	Name	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Units
1	Metanol	1.847	22471	11212	1.440	%

**Anexo 3.** Cromatograma de la solución al 14 % de metanol en presencia de fotocatalizador después de 3 horas de exposición a la luz UV.

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA  
RESULTADOS ANALISIS CROMATOGRÁFICO  
ESCUELA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA**

Información de la muestra

Fecha/Date : 10/7/2015 12:47:49 PM  
Muestra/Sample Name : Metanol 14%  
Identificación/Sample ID : Metanol 14%  
Vol. Inyección/Injection Volume (uL) : 0.20  
Archivo/Data Name : C:\GCsolution\Data\DOCENCIA\TRABAJOS DE GRADO\Francy Osorio Velez\Metanol 14%.gcd  
Metodo/Method Name: C:\GCsolution\Data\DOCENCIA\TRABAJOS DE GRADO\Francy Osorio Velez\Metodo Metanol.gcm



Quantitative Results - Channel 1

ID#	Name	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	Metanol	1.846	3826	2302	1.151	%

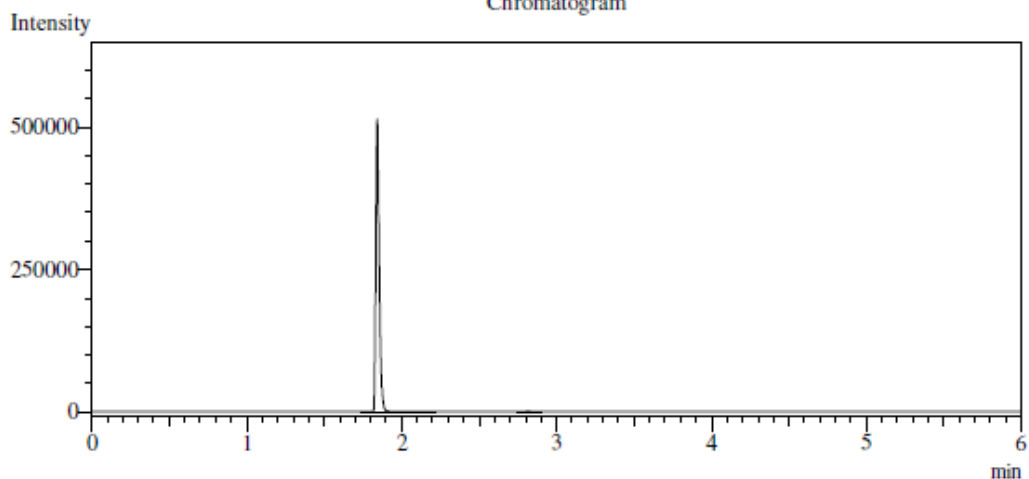
**Anexo 4.** Cromatograma de la solución al 14 % de metanol, antes de empezar el proceso de fotocátalisis con los diferentes fotocatalizadores.

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA  
RESULTADOS ANALISIS CROMATOGRÁFICO  
ESCUELA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA**

Información de la muestra

Fecha/Date : 10/13/2015 4:12:05 PM  
 Muestra/Sample Name : Metanol 14%  
 Identificación/Sample ID : Metanol 14%  
 Vol. Inyección/Injection Volume (uL) : 0.20  
 Archivo/Data Name : C:\GCsolution\Data\DOCENCIA\TRABAJOS DE GRADO\Francy Osorio Velez\Curva\Metanol 14%.gcd  
 Metodo/Method Name: C:\GCsolution\Data\DOCENCIA\TRABAJOS DE GRADO\Francy Osorio Velez\Metodo Metanol.gcm

Chromatogram



Peak Table - Channel 1

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units	Mark	Name
1	1.843	796976	508471	13.473	%	S	Metanol
2	2.816	1478	801	0.000		V	
<b>Total</b>		798454	509272				

Quantitative Results - Channel 1

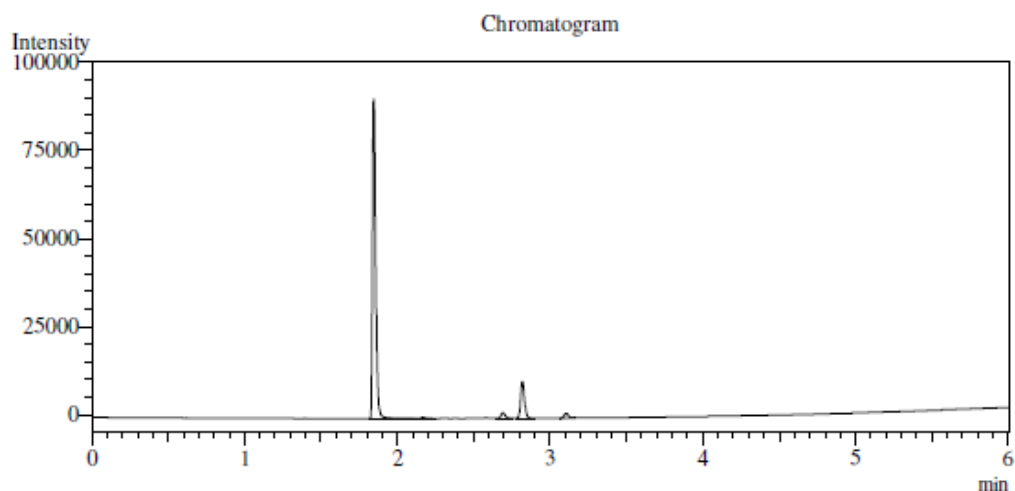
ID#	Name	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	Metanol	1.843	796976	508471	13.473	%

**Anexo 5.** Cromatograma de la solución de metanol con el fotocatalizador  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}\cdot\text{NiO}$  0,1 %, proveniente del  $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , después de una hora de exposición a la radiación UV.

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA  
RESULTADOS ANALISIS CROMATOGRÁFICO  
ESCUELA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA**

Información de la muestra

Fecha/Date : 10/7/2015 2:33:13 PM  
 Muestra/Sample Name : Na 2 60  
 Identificación/Sample ID : Na 2 60  
 Vol. Inyección/Injection Volume (µL) : 0.20  
 Archivo/Data Name : C:\GCsolution\Data\DOCENCIA\TRABAJOS DE GRADO\Francy Osorio Velez\Na 2 60.gcd  
 Metodo/Method Name: C:\GCsolution\Data\DOCENCIA\TRABAJOS DE GRADO\Francy Osorio Velez\Metodo Metanol.gcm



Peak Table - Channel 1

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units	Mark	Name
1	1.846	133341	89798	3.163	%	S	Metanol
2	2.692	2952	1562	0.000			
3	2.819	18092	10167	0.000			
4	3.106	2609	1360	0.000			
<b>Total</b>		156994	102887				

Quantitative Results - Channel 1

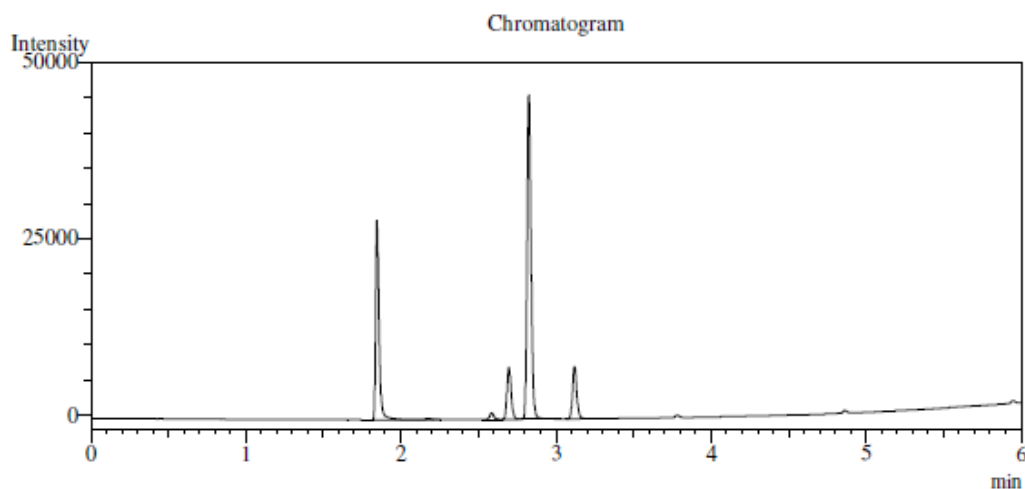
ID#	Name	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	Metanol	1.846	133341	89798	3.163	%

**Anexo 6.** Cromatograma de la solución de metanol con el fotocatalizador  $H_2La_2Ti_3O_{10} \cdot NiO$  0,1 %, proveniente del  $K_2La_2Ti_3O_{10}$ , después de una hora de exposición a la radiación UV.

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA  
RESULTADOS ANÁLISIS CROMATOGRAFICO  
ESCUELA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA**

Información de la muestra

Fecha/Date : 10/8/2015 10:57:52 AM  
 Muestra/Sample Name : K 2 60  
 Identificación/Sample ID : K 2 60  
 Vol. Inyección/Injection Volume (uL) : 0.20  
 Archivo/Data Name : C:\GCsolution\Data\DOCENCIA\TRABAJOS DE GRADO\Francy Osorio Velez\K 2 60.gcd  
 Metodo/Method Name: C:\GCsolution\Data\DOCENCIA\TRABAJOS DE GRADO\Francy Osorio Velez\Metodo Metanol.gcm



Peak Table - Channel 1

Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Units	Mark	Name
1	1.846	44644	27990	1.785	%	S	Metanol
2	2.586	1769	900	0.000			
3	2.697	13952	7335	0.000		V	
4	2.826	81194	45562	0.000		V	
5	3.120	14039	7315	0.000			
<b>Total</b>		155598	89102				

Quantitative Results - Channel 1

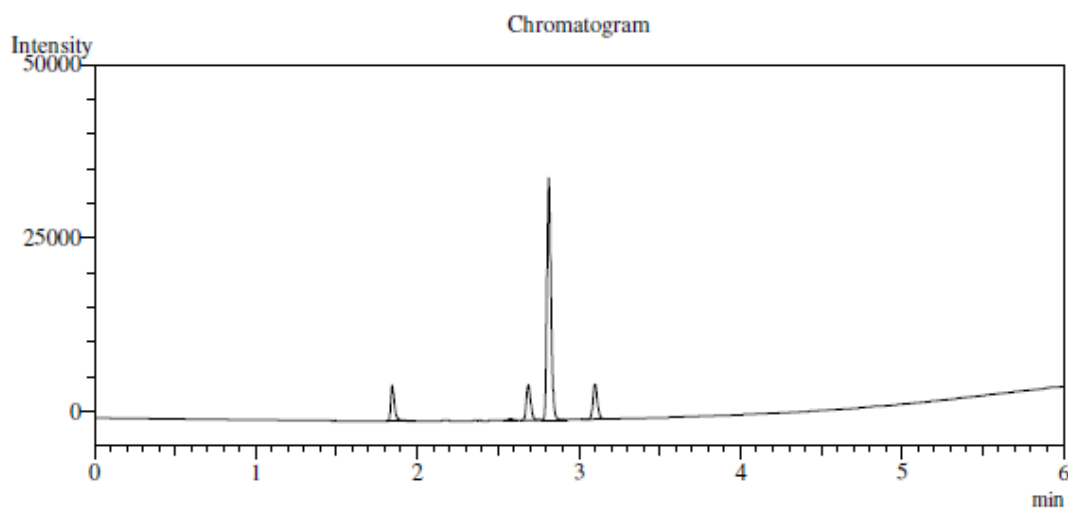
ID#	Name	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Units
1	Metanol	1.846	44644	27990	1.785	%

**Anexo 7.** Cromatograma de la solución de metanol con el fotocatalizador  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}\cdot\text{NiO}$  0,1 %, proveniente del  $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , después de una hora de exposición a la radiación UV.

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA  
RESULTADOS ANALISIS CROMATOGRÁFICO  
ESCUELA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA**

Información de la muestra

Fecha/Date : 10/9/2015 10:42:19 AM  
 Muestra/Sample Name : Li 2 60  
 Identificación/Sample ID : Li 2 60  
 Vol. Inyección/Injection Volume (µL) : 0.20  
 Archivo/Data Name : C:\GCsolution\Data\DOCENCIA\TRABAJOS DE GRADO\Francy Osorio Velez\Li 2 60.gcd  
 Metodo/Method Name: C:\GCsolution\Data\DOCENCIA\TRABAJOS DE GRADO\Francy Osorio Velez\Metodo Metanol.gcm



Peak Table - Channel 1

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units	Mark	Name
1	1.845	8260	5037	1.220	%		Metanol
2	2.578	460	249	0.000			
3	2.688	9552	5049	0.000			
4	2.815	59798	34076	0.000			
5	3.101	9539	4966	0.000			
<b>Total</b>		87609	49377				

Quantitative Results - Channel 1

ID#	Name	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units
1	Metanol	1.845	8260	5037	1.220	%