

SÍNTESIS Y CATÁLISIS DE PEROVSKITAS DEL TIPO ABX₃ (A = K, NA), B= Ti, X= O DOPADAS CON LANTANO

Synthesis and catalysis of type ABX₃ perovskites (A = k, na) B= Ti, X=O lanthanum
doped

Autor 1: LAURA CRISTINA FLOREZ TABARES

Escuela de Química, Universidad Tecnológica De Pereira ,Pereira Risaralda

lauri.card07@hotmail.com

Resumen— Este trabajo se basa en el estudio de sólidos semiconductores con estructura tipo perovskita de la forma ABX₃ donde A = Na, K, B= Ti, X= O. Estos semiconductores podrían ser usados como fotocatalizadores en la obtención de hidrógeno a partir del agua o de soluciones acuosas. Es de anotar que el hidrógeno se ha catalogado como la fuente de energía para el futuro, usándolo por ejemplo, en motores de combustión interna o en celdas de combustible para la producción de energía. La búsqueda de nuevos fotocatalizadores con mayor eficiencia en la producción del hidrógeno, facilitaría el uso de este como recurso renovable y amigable con el medio ambiente. En la actualidad se produce hidrógeno, pero su producción no es limpia, es decir, implica el uso de combustibles fósiles o carbón, así como el uso de electricidad que puede provenir de una termoeléctrica con altas emisiones de gases con efecto invernadero. En este trabajo se espera sintetizar y caracterizar una serie de compuestos del tipo perovskita (de la forma ABX₃, donde A = K, Na). Estos compuestos serán dopados con lantano. El método de Pechini será la manera de su síntesis y se evaluará su actividad fotocatalítica en la degradación de soluciones de colorantes en este caso azul de metileno.

Palabras clave— Azul de Metileno, Catálisis, Dopaje, Fotocatalisis, Perovskitas.

Abstract— This work is based on the study of solid type semiconductor structure perovskite ABX₃ form where A = Na, K. These semiconductors could be used as photocatalysts for producing hydrogen from water or aqueous solutions. It should be noted that hydrogen has been listed as the energy source for the future, using for example, in internal combustion engines or fuel cells for energy production. The search for new photocatalysts with greater efficiency in hydrogen production, facilitate the use of this as a renewable resource and friendly environment. Currently hydrogen is produced, but production is

not clean, that is, involves the use of fossil fuels or coal, and the use of electricity that can come from a thermal power with high emissions of greenhouse gases. This work is expected to synthesize and characterize a series of compounds of perovskite (of ABX₃, where A = K, Na form). These compounds will be doped lanthanum. The method Pechini be the manner of their synthesis and their photocatalytic activity will be evaluated in the degradation of dye solutions in this case methylene blue.

Key Word — Catalysis, Doping, methylene blue, photocatalysis, perovskites, Synthesis, UV

I. INTRODUCCIÓN

Las perovskitas son óxidos metálicos mixtos, que deben su importancia en gran medida a la capacidad que presentan para sustituir total o parcialmente sus átomos constituyentes A o B por elementos de transición (las posiciones A pueden ser ocupadas por iones alcalinos, alcalinotérreos o tierras raras, mientras que las posiciones B están ocupadas generalmente por un metal de transición), los cuales le confieren propiedades físicas y químicas especiales que bajo ciertas condiciones pueden ser aplicadas en el desarrollo de nuevas tecnologías [1]. También son materiales que tienen como fórmula general ABX₃, donde A y B son cationes metálicos y B es pequeño en relación con A. El ion A es un metal alcalino, alcalinotérreo o de tierras raras de coordinación dodecaédrica y B es un metal de transición con coordinación octaédrica. Por su parte los átomos X son aniones no metálicos; el caso más común es que se trate de átomos de oxígeno, pero en el sentido más estricto y general, los sitios X pueden estar ocupados también por miembros de la familia de los halógenos: flúor, cloro o bromo. Las perovskitas son minerales

abundantes de la tierra y por sus propiedades eléctricas pueden ser aislantes, semiconductores, conductores iónicos (en los que los iones son los portadores de corriente a través del cristal), conductores semejantes a los metales y en los últimos años superconductores a alta temperatura. Las perovskitas constituyen hoy la materia prima de la industria electrocerámica que mueve muchos miles de millones de dólares al año a pesar de que aún no se les aplica industrialmente en todas sus posibilidades como superconductores [2–4].

La figura 1 muestra la estructura ideal de éstos materiales; en esta figura en a) se representa una celda cúbica con un catión A en el centro y ocho cationes B más pequeños ocupando los vértices,

12 átomos de oxígeno están en los puntos medios de las aristas. Las perovskitas ideales tienen estructura cúbica perfecta mostrada en b) en donde los seis aniones de oxígeno que rodean a cada catión B forman los vértices de un octaedro (en amarillo). Un conjunto de ocho octaedros en los vértices de un cubo rodean a un catión A y el cristal es una red continua de tales agrupamientos mostrados en c). En d) se presentan varios agrupamientos de ocho octaedros alrededor de un catión A en una estructura perovskita.

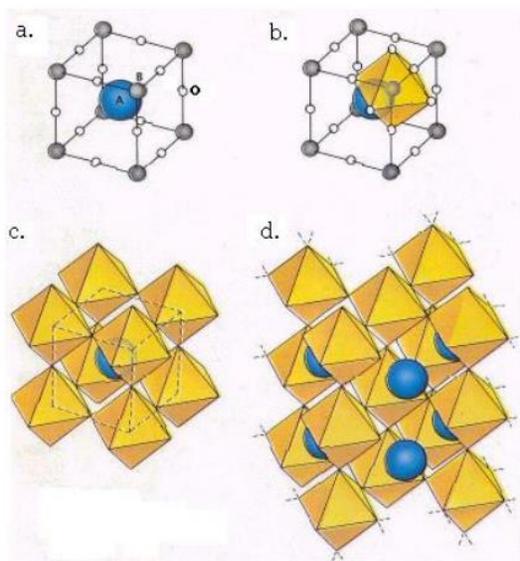


Figura 1. Unidad estructural básica de los óxidos mixtos tipo perovskita

Las perovskitas de lantano ofrecen características interesantes como soportes para catalizadores metálicos; la reducción controlada de estos materiales puede dar como resultado la dispersión de partículas finas del metal de transición sobre sesquióxidos La_2O_3 ; para el caso de perovskitas de lantano y un ejemplo junto con este es el cobalto su reducción da como resultado partículas de cobalto dispersas sobre óxido de lantano. La sustitución de lantano por otros iones de elementos de tierras raras de menor radio iónico disminuye la

estabilidad y baja la temperatura a la cual ocurre la reducción. Dependiendo del ión sustituyente puede suceder o no la reoxidación del elemento de transición. La producción de gas de síntesis se ve favorecida por la presencia de sustituyentes de lantano que disminuyan la reoxidación. En perovskitas de LnCoO_3 se ha encontrado mayor actividad y selectividad.

II. CONTENIDO

1. CALCULOS PARA REACTIVOS

- Na_2TiO_3

Para TiCl_4 :

$$7,04 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{189,8 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,336 \text{ g TiCl}_4$$

Para Na_2CO_3 :

$$7,04 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{105,99 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,746 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

Para La_2O_3 :

$$1,04 \times 10^{-3} \text{ mol La} \times \frac{1 \text{ mol La}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol La}} = 7,04 \times 10^{-4} \text{ mol La}_2\text{O}_3$$

$$7,04 \times 10^{-4} \text{ mol La}_2\text{O}_3 \times \frac{326 \text{ g La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol La}_2\text{O}_3} = 0,2295 \text{ g La}_2\text{O}_3$$

Para Acido acético:

$$7,04 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 4 = 0,0281 \text{ mol AC} \times \frac{192,12 \text{ g AC}}{1 \text{ mol AC}} = 5,41 \text{ g AC}$$

Para etilenglicol:

$$0,0281 \times 4 = 0,0843 \text{ mol EG} \times \frac{62,07 \text{ g EG}}{1 \text{ mol EG}} = 5,23 \text{ EG}$$

$$5,23 \text{ g EG} \times \frac{\text{cm}^3}{1,11 \text{ g}} = 4,71 \text{ ml EG}$$

- K_2TiO_3

Para TiCl_4 :

$$5,74 \times 10^{-3} \text{ mol TiCl}_4 \times \frac{189,8 \text{ g TiCl}_4}{1 \text{ mol TiCl}_4} = 1,089 \text{ g TiCl}_4$$

Para K_2CO_3 :

$$5,74 \times 10^{-3} \text{ mol } K_2CO_3 \times \frac{138 \text{ g } K_2CO_3}{1 \text{ mol } K_2CO_3} = 0,79 \text{ g } K_2CO_3$$

Para La₂O₃:

$$1,148 \times 10^{-3} \times \frac{1 \text{ mol } La_2O_3}{2 \text{ mol } La} = 5,74 \times 10^{-4} \text{ mol } La_2O_3$$

$$5,74 \times 10^{-4} \text{ mol } La_2O_3 \times \frac{326 \text{ g } La_2O_3}{1 \text{ mol } La_2O_3} = 0,187 \text{ g } La_2O_3$$

Para Acido Acetico:

$$5,74 \times 10^{-3} \times 4 = 0,0229 \text{ mol } AC \times \frac{192,12 \text{ g } AC}{1 \text{ mol } AC} = 4,41 \text{ g } AC$$

Para Etilenglicol:

$$0,0229 \times 3 = 0,068 \text{ mol } EG \times \frac{62,07 \text{ g } EG}{\text{mol } EG} = 4,22 \text{ g } EG$$

$$4,22 \text{ g } EG \times \frac{\text{cm}^3}{1,11 \text{ g}} = 3,802 \text{ ml } EG$$

2. METODO DE PREPARACION DE MUESTRAS

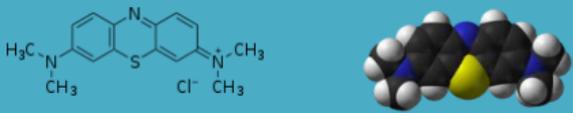
- Método del Complejo Polimerizable o Método de Pechini:

En este método se usó sales solubles como carbonato de sodio (Na₂CO₃) y Carbonato de Potasio (K₂CO₃), que previamente a realizar las síntesis se calcularon las cantidades requeridas; los cuales están anteriormente están citados. Como fuente de lantano se usa oxido de lantano. Todas las sales son solubilizadas en metanol y etilenglicol (con adición de ácido cítrico como agente quelante) adicionandole calor, esta parte se procede adicionar el oxido de lantano y agua en porción de 4ml para solubilizar está al igual con unas gotas de HNO₃ de esto se obtiene una solución la cual se hace evaporar para eliminar el H₂O. Para continuar se agrega metanol 10ml y etilenglicol 5ml para dar paso a la sal sea el caso; de allí se le agrega el acido acético y teniendo cuidado se le agrega TiCl₄. En agitación constante se lleva la temperatura aproximadamente a 80°C. Una vez alcanzada la disolución total se eleva la temperatura a unos 130°C para alcanzar la condensación del polímero. Este polímero se lleva a calcinación por 2 h a 350°C. El polvo negro obtenido es

macerado en mortero de ágata con ayuda de unas gotas de acetona y llevado a la mufla a 850°C por 24 h, para alcanzar las fases requeridas.

3. DEGRADACION DE AZUL DE METILENO

Para la preparación de la solución de azul metileno se hizo de acuerdo a la concentración deseada que fue en 100 ppm, la degradación se realizó bajo la radiación de UV y radiación luz negra. La disminución de la concentración de azul de metileno se seguirá por el método espectrofotométrico.

	
Nombre químico	3,7-bis (dimetilamino)- Cloruro d fenazonio Cloruro de tetrametilitionina
Fórmula química	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Masa molecular	319,85 g/mol
Densidad	1.757g/cm ³
Punto de fusión	100 °C
Punto de ebullición	Se descompone

Fuente: <https://core.ac.uk/download/pdf/16305412.pdf>

Figura 2. descripción del azul del metileno.

El método espectrofotométrico se realizó bajo una longitud de onda de 664 nm y se obtuvo los siguientes resultados:

- **RADIACIÓN UV**

- **Na₂TiO₃**

Tiempo (Minutos)	Absorbancia
<i>t</i> ₀	1,316
5	1,282
10	1,278
15	1,269
20	1,114
30	1,109
45	1,224
60	1,222
75	1,233
90	1,226
105	1,101
120	1,203
135	1,203
150	1,201
165	1,193
180	1,093

Tabla 1. Resultado de la radiación Uv al que se sometio el Na₂TiO₃ medidas a 664nm.

- **K₂TiO₃**

Tiempo (Minutos)	Absorbancia
<i>t</i> ₀	0,023
5	0,022
10	0,025
15	0,026
20	0,024
30	0,025
45	0,026
60	0,026
75	0,021
90	0,021
105	0,021
120	0,022
135	0,022
150	0,023
165	0,024
180	0,022

Tabla 2. Resultado de la radiación UV al que se sometio el K₂TiO₃ medidas a 664nm.

Al iniciar la prueba se tomò un espacio de media hora la solucion en agitacion constante, luego pasados esos 30 minutos se enfrento a la radiacion y toma una primera muestra para un tiempo cero y luego se procede a tomar muestras cada 5 minutos cuando no muestrò una variacion significativa se tomaron muestras cada 15 minutos hasta completar 126 minutos.

• **RADIACIÓN LUZ NEGRA**

- **NaTiO₃**

Tiempo (Minutos)	Absorbancia
<i>t₀</i>	3,413
5	3,270
10	3,278
15	3,284
20	3,285
25	3,290
30	3,296
35	3,299
40	3,289
45	3,281
50	3,282
55	3,263
66	3,274
76	3,259
86	3,211
96	3,191
111	3,190
126	3,030

Tabla 3. Resultado de la radiación luz negra al que se sometio el Na₂TiO₃ medidas a 664nm.

- **K₂TiO₃**

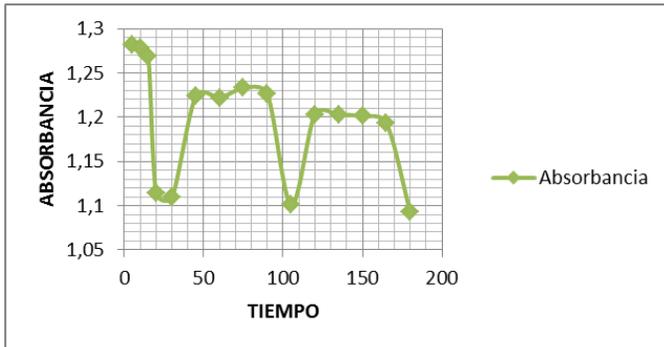
Tiempo (Minutos)	Absorbancia
<i>t₀</i>	3,145
5	3,217
10	3,256
15	3,253
20	3,235
25	3,144
30	3,231
35	3,230
40	3,164
45	3,239
50	3,174
55	3,230
66	3,200
76	3,114
86	3,115
96	3,001
111	3,002
126	3,001

Tabla 4. Resultado de la radiación luz negra al que se sometio el K₂TiO₃ medidas a 664nm.

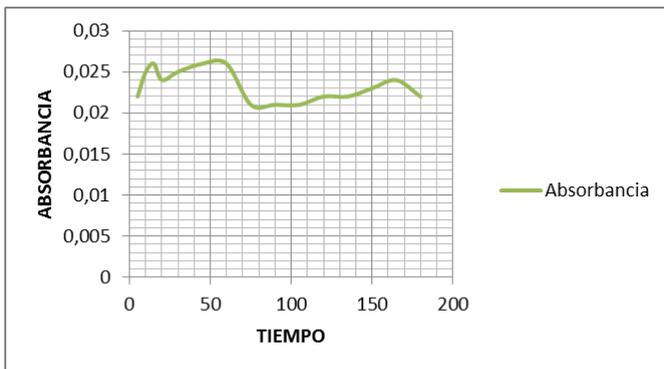
Al iniciar la prueba se tomó un espacio de media hora la solución en agitación constante, luego pasados esos 30 minutos se enfrentó a la radiación y toma una primera muestra para un tiempo cero y luego se procede a tomar muestras cada 5 minutos cuando no mostrò una variación significativa se tomaron muestras cada 15 minutos hasta completar 126 minutos.

III. ANALISIS DE RESULTDOS

- UV



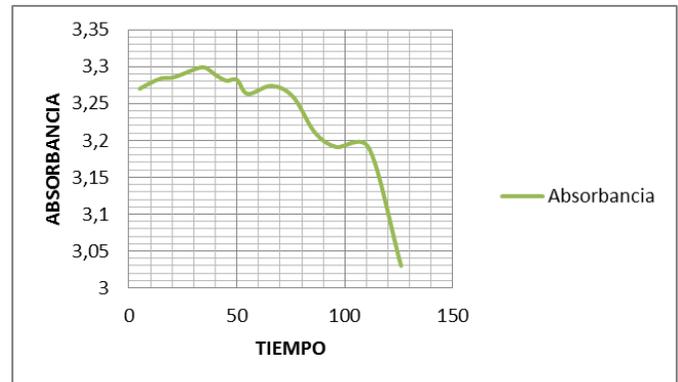
Gráfica 1. Curva para Na_2TiO_3 de tiempo vs absorbancia.
Gráfica hecha por el autor*



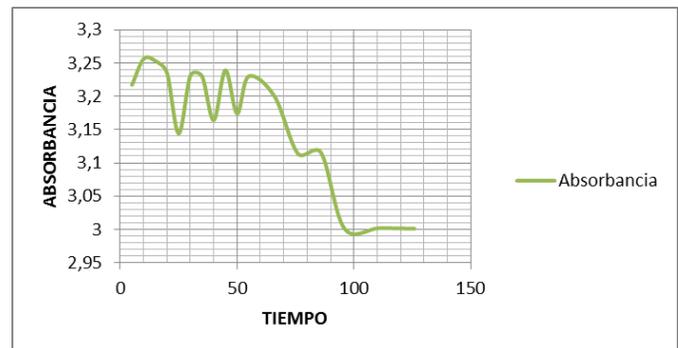
Gráfica 2. Curva para K_2TiO_3 de tiempo vs absorbancia.
Gráfica hecha por el autor*

En el momento de hacer el análisis frente a la radiación UV la solución de azul de metileno con las sales, se obtuvo que la degradación del colorante no es favorable ya que la oxidación frente al tiempo no varía y esto se evidencia en las gráficas 1 y 2, la variación de las absorbancias en el tiempo no son mayores o representativas para determinar que por esta radiación es viable degradar el colorante en procesos industriales, lo cual se refleja en los porcentajes de degradación del 14,74% para Na_2TiO_3 y para el K_2TiO_3 no se observó cambios lo cual se obtuvo un 0% de degradación.

- LUZ NEGRA



Gráfica 3. Curva para Na_2TiO_3 de tiempo vs absorbancia.
Gráfica hecha por el autor*



Gráfica 4. Curva para K_2TiO_3 de tiempo vs absorbancia.
Gráfica hecha por el autor*

En la radiación en luz negra en los dos casos la degradación arrojó resultados positivos y se puede ver en las gráficas 3 y 4 donde la oxidación del colorante disminuye con el tiempo, lo que podemos concluir que sería un método posible para casos industriales donde los residuos estén contaminados con colorantes, teniendo porcentajes de degradación de 7,33% para el Na_2TiO_3 y para el K_2TiO_3 del 31,17%.

Lo que se buscaba era proceso catalítico promovido por energía aportada por una determinada longitud de onda, que se basa en la adsorción directa o indirecta de energía radiante (luz negra o UV) capaz de excitar un sólido al grado de hacer que se comporte como un material conductor, en la superficie del cual se desarrollaron reacciones de óxido-reducción, las cuales generaban radicales libres muy reactivos, al mismo tiempo que reacciona con las especies a su alrededor, rompiendo el enlace más débil de la molécula y reduciendo u oxidándolos hasta convertirlos en especies menos complejas

sin que el catalizador sufra cambios químicos y poder dar fe de que este método serviría en su totalidad para casos mas grandes aunque no todos los resultados fueron negativos como lo fue en la radiación de luz negra.

IV. CONCLUSIONES

En sentido a lo obtenido en los procedimientos con los catalizadores utilizados y el que mejor nos proporcionò resultados fue el Na_2TiO_3 el cual en las dos radiaciones arrojó valores de degradación positivos de acuerdo a lo utilizado, el K_2TiO_3 solo fue positivo en uno de los procedimientos por esta razón no es uno de los mejores a utilizar en posteriores ensayos, Por esto los resultados se deben única y exclusivamente al efecto del material fotocatalizador inmerso en la solución.

La actividad fotocatalítica de las perovskitas estudiadas está estrechamente relacionada con su estructura, y esta a su vez, con el procedimiento de síntesis empleado, de esta forma los resultados promisorios obtenidos nos encamina a promover la investigación hacia el desarrollo de este catalizador variando su composición, métodos de síntesis, y el uso de diversas técnicas de caracterización.

V. REFERENCIAS

1. Tofan C, Klvana D, Kirchenrova J. Applied Catalysis A: General. 2002; 226: 225-240.
2. T. González-Carreño, M.P. Morales, C.J. Serna, Preparation of uniform Fe_2O_3 particles with nanometer size by spray pyrolysis, Mater. Lett. 18 (1993) 151–155.
3. Luciano Bautista Suarez 2011; 31:33-35 <https://core.ac.uk/download/pdf/16305412.pdf>
4. Khartob V, Yaremchenko A, Valente A, Sobyenin V, Belyaev D, Veniaminov S, Tshipis E, Azula A, Frade J, Rocha
5. J. Solid State Ionics. 2006; 65: 21-30
6. Ximena Delgado J, Jenny Mera C. Jhon Burbano <http://www.riuuq.edu.co/index.php/riuuq/article/viewFile/214/207>

