

# PREPARACIÓN DE PEROVSKITAS PZT DOPADAS CON BARIO/LANTANO Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

## PREPARATION OF BARIUM/LANTHANUM DOPED PZT PEROVSKITES AND ASSESSMENT OF THEIR PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

Ximena Delgado J<sup>1</sup>, Jenny Mera C<sup>2</sup>, Jhon Burbano P<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>-Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis GIMFC, Universidad de Nariño, Colombia. soximde@gmail.com

<sup>2</sup>-Centro de Investigación en materiales cerámicos CIMA, Universidad de Nariño, Colombia. jennyalmc@gmail.com, jhonburbano5@gmail.com

Recibido: Agosto 10 de 2013

Aceptado: Agosto 18 de 2013

\*Correspondencia del autor .Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis GIMFC, Universidad de Nariño, Calle 18, Cra. 50 Campus Torobajo, Pasto, Colombia.

E-mail: soximde@gmail.com.

### RESUMEN

Se presentan los resultados preliminares de la evaluación de propiedades fotocatalíticas de semiconductores tipo perovskitas,  $ABO_3$ :  $Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$  (R=La, Ba). Estos materiales fueron preparados mediante el método sol-gel con variaciones de x: 0, 0.5 y 1, obteniendo óxidos cerámicos complejos de alta pureza con control de la estequiometría. Los óxidos se emplearon como fotocatalizadores para la degradación de azul de metileno, contaminante que se encuentra comúnmente presente en el agua residual. Todas las perovskitas mostraron un porcentaje de decoloración del contaminante superior al 80% en un intervalo de tiempo de 120 minutos. La actividad fotocatalítica de estos semiconductores se vio favorecida por la presencia de agentes dopantes bajo la irradiación de luz UV.

**Palabras clave:** Sol-gel, perovskita,  $Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$  (R=La, Ba), fotocatalisis.

### ABSTRACT

In this work, preliminary results about the photocatalytic activity of  $ABO_3$  perovskite semiconductors of the type  $Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$  (R=La,Ba) are presented. The materials were prepared by the sol-gel method by varying x in the range 0, 0.5 and 1.0; complex, high-purity ceramic oxides were obtained with controlled stoichiometry. The materials were employed as active photocatalysts in the degradation of methylene blue, a contaminant frequently found in textile wastewaters. All the perovskites exhibited 80% of decolourization in the range of 120 min. The photocatalytic activity was favored by the presence of doping agents under UV irradiation.

**Keywords:** Sol-gel, perovskita,  $Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$  (R=La,Ba), photocatalysis, methylene blue.

## INTRODUCCIÓN

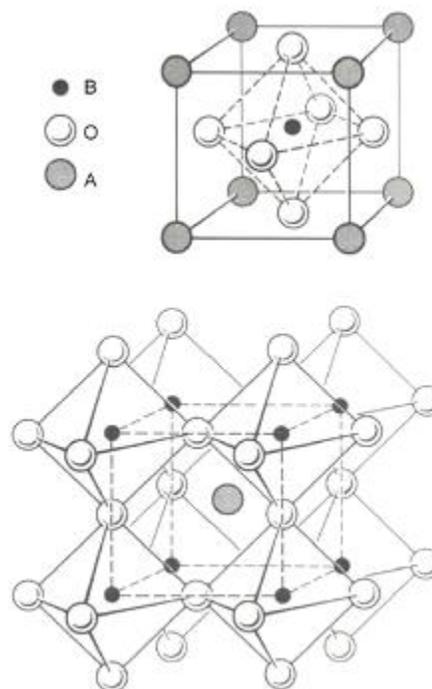
Los materiales cerámicos han sido objeto de intensa investigación científica en los últimos años debido a la amplia gama de aplicaciones y en la búsqueda de una mejor comprensión de las propiedades interesantes proporcionadas por ellos según lo expuesto por Buchanan, R y otros autores (1-3).

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 (4).

De acuerdo con Khartob *et al.* la presencia de átomos metálicos de gran tamaño, en la posición A y de iones metálicos en la posición B (figura 1), caracterizan a esta clase de compuestos como potenciales catalizadores en la combustión y oxidación de una gran número de sustancias orgánicas (5).

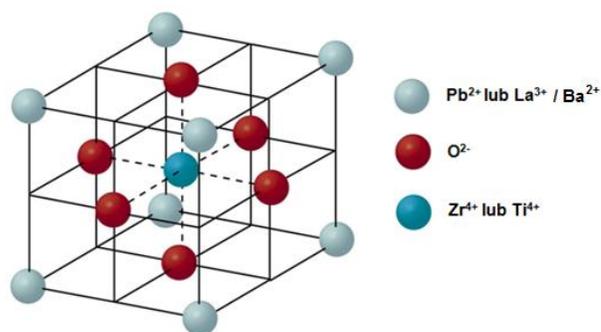
Las cerámicas cristalinas de Plomo Lantano/Bario Circonio Titanio (PLZT - PBZT), tradicionalmente han sido dominio de la química de altas temperaturas, combinando estequiométricamente sus componentes óxidos, como las preparadas por varios autores (6.7), con base en lo mencionado por Smart, L. y Moore, E. las propiedades de esta clase de materiales están relacionadas con el método de preparación que se utilice para su síntesis, de tal manera que cualquier cambio que se realice en el proceso puede inducir a alteraciones en las propiedades del producto (8). De esta manera, la síntesis de óxidos cerámicos del tipo  $Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$  (R=La,Ba) se llevó a cabo utilizando como método de síntesis sol-gel con el fin de obtener óxidos cerámicos cuyas propiedades químicas, dieléctricas, ferroeléctricas, piroléctricas y piezoléctricas entre otras; los han convertido en potenciales materiales con aplicaciones importantes como transductores, amplificadores, sensores, catalizadores e instrumentos ópticos (9).

En la celda unitaria de la estructura perovskita tipo PLZT-PBZT, de manera más enfocada, los iones de Plomo ocupan las esquinas de la celda, este lugar es co-



**Figura 1.** Representación esquemática de una estructura cristalina ideal de tipo perovskita (10).

múnmente conocido como sitio A, los Oxígenos ocupan las caras de la celda en los sitios denominados O, y el Titanio y el Circonio el centro de la celda octaédrica o sitio B (figura 2).



**Figura 2.** Estructura básica de la celda de PLZT-PBZT (11).

El titanato y zirconato de plomo  $Pb(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$  es un material de estructura perovskita, está bien establecido que la incorporación de iones  $La^{3+}$  o  $Ba^{2+}$  en los sitios ocupados por Pb en el sistema  $Pb(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$  (PZT), formando los sistemas  $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$  (PLZT) y  $Pb_{1-x}Ba_xZr_{1-y}Ti_yO_3$  (PBZT), provoca cambios significativos en sus propiedades generando gran importancia para estudios (9). Sin embargo, se ha dedicado poco a estos sistemas que contienen altas concentraciones de Ti, principalmente en materia de actividad catalítica, surgiendo así la idea de estudiar el comportamiento de estas pe-

rovsckitas, analizando los sistemas PBZT - PLZT con concentraciones definidas en una reacción específica.

Teniendo en cuenta que las perovskitas por lo general según la estabilidad de fase y sitios activos exhiben propiedades catalíticas y en relación al objetivo de esta investigación se puede citar que a este tipo de materiales es posible evaluar su actividad fotocatalítica en reacciones de oxidación, con el interés de aportar en la búsqueda de alternativas que propenden por la protección y recuperación del medio ambiente, así como la remediación de la contaminación ya ocasionada por los procesos industriales, ya que la mayoría de aguas residuales contienen en su mayoría colorantes industriales como el azul de metileno.

Por tal motivo, las investigaciones realizadas en relación a la descontaminación del agua buscan utilizar tecnologías avanzadas que logren complementar el trabajo de limpieza que ofrecen las técnicas tradicionales, como es el caso de la fotocatalisis heterogénea. Esta técnica se fundamenta en el uso de un material semiconductor que es activado por una cierta cantidad de energía (luz UV o visible) conocido como proceso fotoinducido, generando intermedios muy reactivos, de alto poder oxidante, atacando a los compuestos orgánicos presentes en la reacción. Este tipo de procesos en la actualidad juega un papel muy importante, en el desarrollo de nuevos óxidos semiconductores, siendo el objetivo de la mayoría de investigaciones sobre el tema.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Síntesis de Perovskitas

A continuación se describen las condiciones experimentales teniendo en cuenta que el tipo de perovskitas de interés en esta investigación es  $Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$  (R=La, Ba) en donde el valor de x puede ser: 0, 0.5 y 1.

### Método Sol-Gel

Utilizando el método Pechini (12), se mezcló etilenglicol con ácido cítrico en la proporción molar 4:1 a 80 °C bajo agitación y reflujo durante 30 minutos.

Los nitratos metálicos (de Pb, Zr, y Ba ó La) se mezclaron con el isopropóxido de titanio previamente disuelto en n-butanol y se sometieron a agitación constante durante 30 minutos con el citrato procedente de la reacción inicial en proporción molar 1:1 citrato: catión, siguiendo las cantidades estequiométricas establecidas y ajustando el pH del sistema a 10. Posteriormente se evaporó el solvente orgánico de los productos y

las muestras se sometieron a un tratamiento térmico a 800°C durante 4 horas obteniéndose un conglomerado de polvos homogéneos de los óxidos cerámicos (14).

### Caracterización de los óxidos

Para comprobar la efectividad del método de síntesis sol-gel, se tuvieron en cuenta estudios realizados, en donde se sintetizó la perovskita tipo PLZT a las mismas condiciones y se caracterizó el compuesto obtenido, por Difracción de rayos X (DRX), en el equipo Rigaku D/Max (III) utilizando geometría tipo Bragg-Brentano y radiación de CuK con  $\alpha = 0.15418$  nm en un barrido 2 Theta.

### Evaluación fotocatalítica

Las pruebas fotocatalíticas de degradación del colorante Azul de Metileno se realizaron por duplicado, utilizando un reactor tipo Batch de 600 mL, junto con una lámpara de radiación monocromática entre 300 y 400 nm, con una intensidad de 20 W/m<sup>2</sup>, ubicada fuera del reactor en posición axial.

Se empleó 0,5 g de óxido para una solución de azul de metileno de 10 ppm (15). Adicionalmente, la suspensión acuosa se mantuvo con burbujeo de oxígeno, agitación magnética y pH cercano a 7.0 durante todo el experimento. Para cada ensayo se realizó una etapa de pre-equilibrio por un tiempo de 30 minutos, en los cuales no se suministró radiación UV.

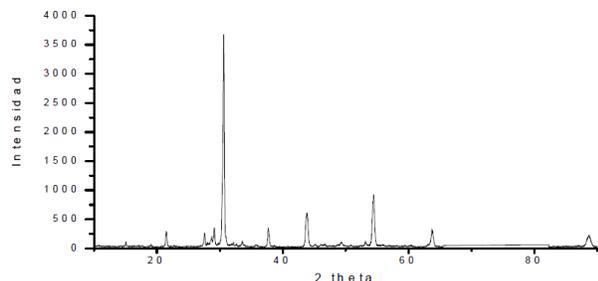
La evolución de la reacción se monitoreó retirando 10 mL de suspensión cada 15 minutos, la cuantificación se llevó a cabo realizando pruebas de absorción de la solución en un espectrómetro UV-Vis (PHARO 300) utilizando una celda Perkin Elmer de cuarzo de 10 cm, determinando la absorbancia del contaminante a un tiempo t con respecto a la concentración inicial a una longitud de onda de 665 nm.

Para relacionar la absorbancia de la solución de Azul de metileno, con la concentración de la misma, se elaboró una curva de calibración partiendo de una solución de 10 ppm y posteriormente se diluyó a concentraciones inferiores de 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 y 1 ppm, de cada solución se obtuvo un espectro de absorción en el intervalo de longitud de onda entre 400 y 800 nm, determinándose su máxima absorbancia.

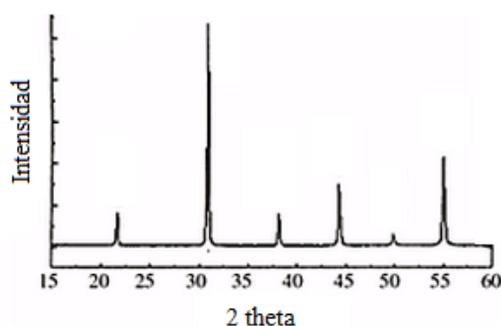
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Síntesis de Perovskitas

Se representa el difractograma obtenido en la investigación junto con el reportado en la literatura (Figuras 3 y 4):



**Figura 3.** Patrón de Difracción para PLZT obtenido experimentalmente.



**Figura 4.** Patrón de Difracción para PLZT reportado en la literatura (16).

Al comparar el difractograma reportado en la literatura con el obtenido experimentalmente se observa que se presenta la misma fase tetragonal, la cual se identificó mediante búsqueda por comparación con patrones de difracción que se encuentran en la base de datos PDF-2 de ICDD(PDF-2,1973) de la Universidad Industrial de Santander.

De acuerdo a lo anterior, la síntesis de materiales cerámicos por la técnica sol-gel representa una alternativa de síntesis interesante en comparación a los métodos comúnmente usados como la reacción del estado sólido, en los cuales no siempre se obtienen resultados positivos en la fabricación de esta clase de materiales, debido a fallas en el proceso de mezcla de los componentes óxidos o en el manejo de las temperaturas de fusión, las cuales son en muchas ocasiones difícilmente alcanzables.

Experimentalmente se observó que la estructura idealizada de la perovskita PLZT es de la forma tetragonal, en donde se generan contribuciones entre los átomos

de plomo y lantano, para favorecer con sus respectivas densidades electrónicas que se comporten como un solo componente de la estructura en la celda, al igual los átomos de circonio y titanio (Figuras 1 y 2).

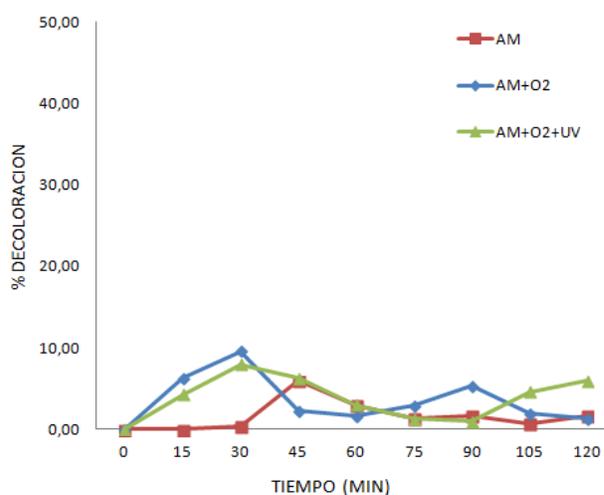
### Evaluación fotocatalítica

#### Estabilidad de la solución de Azul de metileno

Para descartar que la solución de Azul de metileno pueda degradarse por sí sola, se llevaron a cabo tres pruebas.

En la primera prueba, la solución de Azul de metileno de 10 ppm, se colocó en el sistema, sin presencia de catalizador, ni iluminación de luz UV, ni flujo de aire. De dicha solución se obtuvo su absorbancia a 665 nm cada 15 minutos durante un periodo de tiempo de 120 minutos, determinando así el porcentaje de decoloración del contaminante (Figura 5). Durante los primeros 30 minutos, la concentración permanece constante, y a los 45 minutos el porcentaje de decoloración aumenta en 6% aproximadamente, a partir de ahí no se registraron cambios significativos en la concentración de la solución; este comportamiento muestra que la solución de Azul de metileno es muy estable y no sufre cambios significativos que sean evidencia de una autodegradación.

En la segunda prueba se utilizó nuevamente una solución de Azul de metileno de 10 ppm, durante todo el proceso se burbujeó aire en la solución y la temperatura se mantuvo a 19 °C. Cada 15 minutos durante 120 minutos, se obtuvo su espectro de absorción de la solución.



**Figura 5.** Estabilidad de la solución de Azul de metileno.

Como se observa (figura 5), en los primeros 30 minutos se presentó un aumento de la decoloración inicial por debajo del 10% manteniéndose casi constante, concluyendo así que la sola presencia de oxígeno (aire) en la solución, no es una condición suficiente para efectuar cambios visibles en la solución.

La última prueba de estabilidad de la solución de azul de metileno, se realizó irradiando de manera constante luz UV, manteniendo el burbujeo de aire en la solución de 10 ppm y a temperatura constante de 19°C presentándose un comportamiento similar a la prueba 2.

Con lo anterior se puede concluir que este colorante es muy estable y que el tiempo de exposición, radiación con luz UV o la presencia de oxígeno en la solución, no son condiciones suficientes para que se lleve a cabo un proceso de oxidación de la solución, de esta manera cualquier cambio en la concentración de la solución, que esté sujeta las condiciones descritas anteriormente, se deberá única y exclusivamente al efecto del material fotocatalizador inmerso en la solución.

**Pruebas fotocatalíticas**

Para cada una de las perovskitas sintetizadas se utilizó la siguiente notación:

**Tabla 1.** Perovskitas sintetizadas.

TIPO PEROVSKITA	NOTACION
$Pb_{1}Zr_{0,40}Ti_{0,60}O_{3}$	PZT
$Pb_{0,5}La_{0,5}Zr_{0,40}Ti_{0,60}O_{3}$	PLZT
$La_{1}Zr_{0,40}Ti_{0,60}O_{3}$	LZT
$Pb_{0,5}Ba_{0,5}Zr_{0,40}Ti_{0,60}O_{3}$	PBZT
$Ba_{1}Zr_{0,40}Ti_{0,60}O_{3}$	BZT

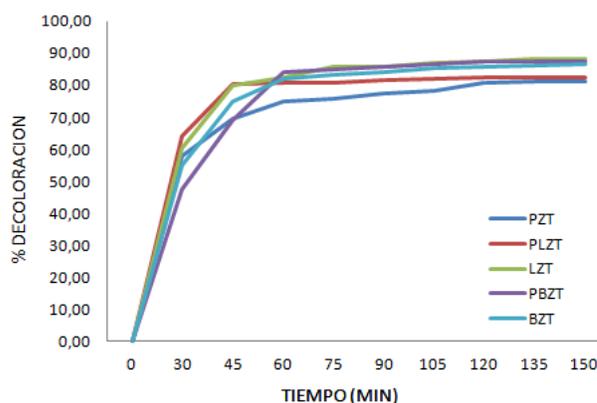
A continuación se muestra el porcentaje de decoloración de la solución de Azul de metileno en función del tiempo de reacción para los diferentes sistemas fotocatalíticos preparados (Figura 6).

Una decoloración mayor al 80% fue observada para cada uno de los sólidos, explicándose así la formación de portadores de carga en el interior del semiconductor debido a la absorción de fotones, dichos portadores de carga migran hacia la superficie y participan en la reacción de oxidación.

El aumento en el proceso de fotodegradación del azul de metileno probablemente es ocasionado por que la mezcla de metales facilita el proceso de transferencia de carga haciendo que el proceso de fotodegradación

**Tabla 2.** Porcentaje de decoloración de azul de metileno.

TIEMPO (MIN)	% DECOLORACION				
	PZT	PLZT	LZT	PBZT	BZT
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
30	57,79	64,07	60,44	47,56	54,82
45	69,35	80,25	79,92	69,02	74,97
60	74,97	80,91	82,56	84,21	81,90
75	75,96	80,91	85,87	84,87	83,22
90	77,28	81,57	85,87	85,54	84,21
105	78,27	81,90	86,86	86,53	85,20
120	80,91	82,23	87,52	87,19	85,54
135	81,24	82,23	88,18	87,19	86,20
150	81,24	82,23	88,18	87,52	86,53



**Figura 6.** Comportamiento fotocatalítico de solución de Azul de metileno.

sea más eficiente, debido a que el acoplamiento de semiconductores, permite que la iluminación de uno de ellos produzca una respuesta en otro semiconductor o en la interfaz entre los dos, aumentando la eficiencia de la separación de las cargas fotogeneradas, logrando extender la respuesta a irradiaciones menos energéticas y reducir la energía necesaria para excitar el sistema.

Como también se puede tener la presencia de sólidos metálicos sobre la superficie del semiconductor alterando las propiedades eléctricas de este, creando nuevas interfaces de tipo metal-semiconductor, buscando así la reducción de los procesos de recombinación del par hueco-electrón.

## CONCLUSIONES

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 tipo de óxidos cerámicos variando su composición, métodos de síntesis, y el uso de diversas técnicas de caracterización.

Los óxidos semiconductores sintetizados en este trabajo mostraron alta eficiencia fotocatalítica para la degradación de contaminantes orgánicos presentes comúnmente en agua residual, como el azul de metileno; con base en estos resultados, es posible concluir que, las tecnologías de fotocatalisis pueden proporcionar a la industria una poderosa herramienta para destruir desechos perjudiciales para el ambiente.

Aunque no se aclara muy bien aún cuál variable tiene mayor peso en la actividad fotocatalítica, el empleo del método sol-gel ayudó a mejorar considerablemente las propiedades estructurales y físico-químicas de los materiales estudiados.

La presencia de agentes dopantes, tiene un efecto favorable, ya que permite obtener valores más grandes de decoloración de contaminantes como el azul de metileno.

Por lo anterior, los óxidos semiconductores preparados en este trabajo, por el método sol-gel pueden considerarse como potenciales candidatos a utilizarse en reacciones de oxidación avanzada para la purificación de agua.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Buchanan R. Ceramic material for electronics. Editorial Marcel Dekker. New York 1991.
2. Jaffe B, Cook W, Jaffe H. Piezoelectric ceramics. London: Academic Press. 1971.
3. Jona F, Shirane G. Ferroelectric crystals. New York: Dover. 1993.
4. Tofan C, Klvana D, Kirchenrova J. Applied Catalysis A: General. 2002; 226: 225-240.
5. Khartob V, Yaremchenko A, Valente A, Sobyenin V, Belyaev D, Veniaminov S, Tsipis E, Azula A, Frade J, Rocha J. Solid State Ionics. 2006; 65: 21-30.
6. Bertolotti M, Mura S, Pennella E, Sensei F, Sibilica C, Montenero, A, Gnappi G, Pighi S. Optical properties of sol-gel derived ferroelectric films. J. Non-Cryst. Solids, 1995; 187: 453-456.
7. Brinker C, Keefer K, Schaefer D, Ashley C Sol-gel transition in simple silicates. J. Non-Cryst. Solids, 1982; 48: 47-64.
8. Smart L, Moore E. Química del Estado Solido: Una Introducción. 1992; 301. México: Limusa.
9. Mesquita A. Síntesis y caracterización estructural y dieléctrica del compuesto ferroeléctrico  $Pb_{1-x}R_xZr_{0.40}Ti_{0.60}O_3$  (R = La, Ba). Tesis doctorado. Sao Carlos. Universidad de Sao Paulo. 2011. 185p.
10. Tejuca L. Properties and Applications of Perovskite Type Oxides. México: Leyer. 1988; 182.
11. Mal J, Choudhary R. Structural and dielectric properties of sol-gel prepared PZT(La, K) ferroelectric ceramics. J. Phys. Chem. Solids. 1997; 58: 421-425.
12. William P. Principios de Química: Los Caminos del Descubrimiento. México: Cengage Learning Editores. 1986; 84.
13. Van der Putten A, Elzing A, Visscher W, Barendrecht E. J. Electroanal Chem. 1986; 214-523.
14. Gómez J, Mera J. Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de la cerámica ferroeléctrica tipo PLZT basada en el sistema  $Pb_{0.9}(La_{1-2/3}Kz)_{0.1}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.975}O_3$  obtenida por la técnica sol-gel". Tesis pregrado en Química. Universidad de Nariño. Colombia. 2003. 89p.
15. Lopez A, Colina J, Machuca F. Multivariable analysis for photocatalytic decolourization of methylene blue. Cali. SolarPaces. 2006; B1-S5.
16. Santos I, Zanin A, Lente M, Assis S, Favaretto R, Garcia D, Eiras J. PLZT and PLMN-PT transparent ferroelectric ceramic: processing and properties. J. Ceram. 2003; 49: no.310.