

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL



SINTESIS DE $Sr_2M_2O_7$ ($M = Ta, Nb$) Y ESTUDIO DE SUS
PROPIEDADES FOTOCATALITICAS EN LA DEGRADACION
DE COLORANTES ORGANICOS PRESENTES EN
AGUAS RESIDUALES

Por

XIOMARA LISETTE GARCIA MONTELONGO

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA AMBIENTAL

MAYO, 2009

T
TD468
G3
2009
c.1



1090020080

POSGRADO

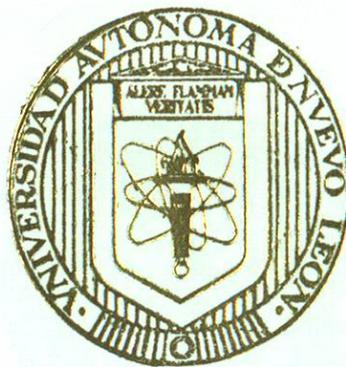


BIBLIOTECA

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON



FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL



T
TD468
G3
2009
c.1

SINTESIS DE $Sr_2M_2O_7$ ($M = Ta, Nb$) Y ESTUDIO DE SUS
PROPIEDADES FOTOCATALITICAS EN LA DEGRADACION
DE COLORANTES ORGANICOS PRESENTES EN
AGUAS RESIDUALES

Por

XIOMARA LISETTE GARCIA MONTELONGO

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA AMBIENTAL

MAYO, 2009



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. Pedro L. Valdez Tamez

Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigaciones

Facultad de Ingeniería Civil, UANL

Estimado Dr. Valdez Tamez:



Por este medio le comunico que la estudiante Q.E. Xiomara Lisette García Montelongo pasante de la Maestría en Ingeniería Ambiental ha concluido satisfactoriamente su trabajo de tesis "Síntesis de $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) y estudio de sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de colorantes orgánicos presentes en aguas residuales", por lo que se le otorga el título de Maestra en Ingeniería Ambiental de acuerdo a lo establecido en el Reglamento de la Ley General de Educación Superior de México.

SÍNTESIS DE $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES

ORGÁNICOS PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES

Por

XIOMARA LISETTE GARCÍA MONTELONGO

ATENTAMENTE

Como requisito parcial para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS con especialidad en Ingeniería Ambiental

Dr. Yvonne Rodríguez González
Directora de tesis

Mayo, 2009

Dr. Xiomara Lisette García Montelongo
Co-Directora de tesis



UANL

POSGRADO



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. Pedro L. Valdez Tamez

Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación

Facultad de Ingeniería Civil, UANL

Estimado Dr. Valdez Tamez:

Por este medio le comunicamos a usted que la **L.Q.I. Xiomara Lisette García Montelongo**, pasante de la **Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental**, ha concluido satisfactoriamente su trabajo de tesis, titulado: **“Síntesis de $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) y estudio de sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de colorantes orgánicos presentes en aguas residuales”**, por lo que no tenemos inconveniente en solicitarle que de las instrucciones necesarias para iniciar los trámites de solicitud de examen de grado de la L.Q.I. García Montelongo de acuerdo al Reglamento de Exámenes Profesionales de nuestra institución.

Agradecemos de antemano su atención a la presente solicitud, y quedamos a sus apreciables órdenes para cualquier aclaración.

ATENTAMENTE

“ALERE FLAMMAM VERITATIS”

Cd. Universitaria, a 18 de Marzo de 2009.



Dr. Vicente Rodríguez González

Director de tesis



Dra. Lorena L. Garza Tovar

Co-Directora de tesis



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. Pedro L. Valdez Tamez
Subdirector Estudios de Posgrado e Investigación
Facultad de Ingeniería Civil, UANL

Obj. 6 SOEPI 173-09

Estimado Dr. Valdez Tamez:

Por medio de la presente, nos permitimos comunicarle que se ha concluido la tesis: **"Síntesis de $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) y estudio de sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de colorantes orgánicos presentes en aguas residuales"**, la cual ha sido realizada por la estudiante de la Maestría en Ciencias con especialidad en Ingeniería Ambiental, L.Q.I. Xiomara Lisette García Montelongo y dirigida por un servidor y co-dirigida por la Dra. Lorena L. Garza Tovar. Por tal motivo, solicitamos de la manera más atenta la **EVALUACIÓN** de la misma a través del comité correspondiente.

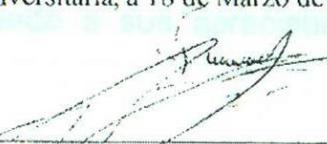
Finalmente, de acuerdo con el protocolo oficial de nuestra institución, para la aprobación de Tesis de Maestría, se anexa a la presente dos ejemplares impresos para que sean turnados a los evaluadores que el comité designe.

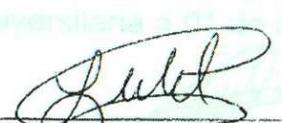
Agradeciendo de antemano las atenciones prestadas, quedo a sus órdenes apreciables para cualquier aclaración y en espera de su respuesta, nos despedimos enviándole un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE

"ALERE FLAMMAM VERITATIS"

Cd. Universitaria, a 18 de Marzo de 2009.


Dr. Vicente Rodríguez González
Director de Tesis


Dra. Lorena L. Garza Tovar
Co-Directora de Tesis

c.c.p: Departamento de Eco-materiales y Energía

Cd. Universitaria Apto. Postal No. 17
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. CP 66450
Tels. 8352-4969 Fax: 8376-0477



Aniversario

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Recibido
19/03/09



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

POSGRADO



BIBLIOTECA



FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Oficio SDEPI 173-09

ING. LÁZARO VARGAS GUERRA

Director del Departamento de Escolar y de
Archivo de la UANL

PRESENTE. -

Estimado Ing. Vargas:

Por este conducto me permito comunicarle que la **L.Q.I. Xiomara Lisette García Montelongo**, pasante de la **Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental**, ha solicitado su examen de grado, para lo cual a cubierto la totalidad de los requisitos académicos y administrativos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales y el Reglamento General de Estudios de Posgrado de nuestra Institución. De la manera más atenta, le solicito su colaboración para que se de el trámite correspondiente en el Departamento a su digno cargo.

Sin más por el momento, quedo a sus apreciables órdenes para cualquier duda o aclaración.

ATENTAMENTE,
"ALERE FLAMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria a 01 de abril del 2009.

DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ.
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación



SUB DIRECCION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACION

C.c.p. Archivo.
Rtp.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

COMPROBANTE DE CORRECCIÓN

Tesista: XIOMARA LISETTE GARCÍA MONTELONGO

Tema de la tesis: SÍNTESIS DE $Sr_2M_2O_7$ ($M=Ta, Nb$) Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES ORGÁNICOS PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES

Este documento certifica la corrección DEFINITIVA
Del trabajo de tesis arriba identificado, en los aspectos: ortográfico, metodológico y estilístico.

Recomendaciones adicionales:

(NINGUNA)

Nombre y firma de quien corrigió:

Arq. Ramón Longoria Ramírez

Dr. Pedro I. Valdez tamez

Subdirector de estudios de posgrado e investigación

Ciudad Universitaria, a 1º de abril de 2009.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Dr. José Ricardo Gómez Romero

Profesor Distinguido

Departamento de Química

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Marzo 30 del 2009

Dr. Pedro L. Valdez Taméz
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación
Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León

Apreciado Dr. Valdez:

Por este conducto me permito informarle que he leído y analizado cuidadosamente la tesis **"SÍNTESIS DE $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb) Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES ORGÁNICOS PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES"** que presenta la alumna **XIOMARA LISETTE GARCÍA MONTELONGO**, como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en Ingeniería Ambiental.

Encuentro el tema de gran actualidad por la necesidad de generar tecnología que permita rescatar afluentes acuíferos altamente contaminados. La originalidad de la misma reside en el uso de tantalatos y niobatos materiales novedosos que sin duda, tendrán una gran importancia en el desarrollo de prototipos para su uso en las plantas de tratamiento de aguas residuales industriales.

En la presentación del manuscrito se encuentra un orden apropiado de presentación acompañado de bibliografía reciente y adecuadamente seleccionada. Los antecedentes permiten ubicar la problemática a resolver en forma clara y gráficamente explícita. La parte experimental detalla cuidadosamente como se llevo a cabo el estudio brindando información que permite la reproductibilidad de los experimentos realizados en otros laboratorios. Para la investigación empleo varias técnicas de caracterización como fisiorción de nitrógeno, difracción de rayos-x, espectroscopía en el infrarojo, análisis térmico diferencial, espectroscopía UV-vis, y microscopía electrónica de barrido que son las técnicas más adecuadas para la caracterización de estos materiales.

Los estudios de fotodegradación de los colorantes Cristal de Violeta y Rojo Alizarin S, viola empleando los materiales sintetizados en los laboratorios de la UANL, permiten observar que los tantalatos y niobatos son potencialmente magníficos fotocatalizadores para la eliminación de colorantes en medios acuosos.

Unidad Iztapalapa

San Rafael Atlixco #186, Col. Vicentina, México D.F., 09340, Apdo. Postal 55-534.

Tels : (52-55)-58-04-4668, (52-55)-58-04-4669, Fax: (52-55)-58-04-4666, E-mail: gomr@xanum.uam.mx



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA



Por la calidad experimental y científica de la tesis me permito comunicarle que en mi opinión dicho trabajo reúne ampliamente los requisitos para obtener el Grado de Maestro en Ciencias con especialidad en Ingeniería Ambiental.

Atentamente

Dr. José Ricardo Gómez Romero.
Investigador Nacional Nivel III

UNIDAD IZTAPALAPA

Av. San Rafael Atlixco 186 Col. Vicentina, Del. Iztapalapa CP 09340 México, DF Tel. 5804-4600



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ

Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación

Facultad de Ingeniería Civil

Universidad Autónoma de Nuevo León

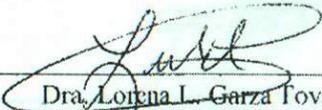
Presente.-

Estimado Dr. Valdez:

En atención a la carta en la que se me designa como evaluador de la tesis titulada "*Síntesis de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) y estudio de sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de colorantes orgánicos presentes en aguas residuales*" que presenta la L.Q.I. **Xiomara Lisette García Montelongo**, como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias con especialidad en Ingeniería Ambiental, tengo a bien informarle que he leído y evaluado la calidad de la tesis mencionada, y le he externado personalmente a la L.Q.I. García Montelongo mis comentarios, sugerencias y correcciones de dicho documento, quien ha atendido todas y cada una de ellas; por lo que, habiendo revisado nuevamente la tesis, me permito informar a usted que ésta cuenta con mi aprobación para que la estudiante García Montelongo pueda seguir con los trámites necesarios para la defensa de la misma.

Sin otro particular, me despido enviándole un cordial saludo y quedando a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

ATENTAMENTE
"ALERE FLAMMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria, a 01 de Abril de 2009


Dra. Lorena L. Garza Tovar
Profesor Investigador

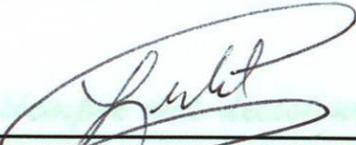


**SÍNTESIS DE $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES
FOTOCATALÍTICAS EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES
ORGÁNICOS PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES**

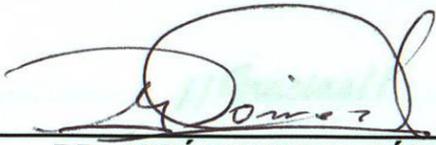
Aprobación de la Tesis:



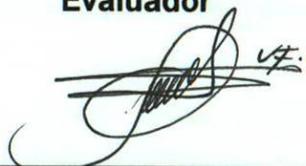
DR. VICENTE RODRÍGUEZ GONZÁLEZ
Director de tesis



DRA. LORENA LETICIA GARZA TOVAR
Co-Directora de tesis



DR. JOSÉ RICARDO GÓMEZ ROMERO
Evaluador



DR. PEDRO LEOBARDO VALDEZ TAMEZ
Sub-Director de Posgrado, FIC, UANL

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios y a muchas personas que me han brindado su apoyo para poder presentarles hoy este trabajo de tesis, fruto de tiempo y dedicación, de horas de leer, hacer, pensar, escribir y reescribir. Es este oportuno momento brindarles un pequeño reconocimiento a todos ellos, que directa o indirectamente hicieron que todo esto se pudiera realizar.

Gracias a mi principal *A mis padres:* especial de padre, quien me dio la

Jesús García Gutiérrez y Martina Alicia Montelongo Bañuelos

adultera: Dios

**Quienes han apoyado siempre mis decisiones y a quienes les
debo lo que hasta ahora soy.**

Gracias a esos dos personas en las cuales yo sé que siempre habré respaldado estar aquí,

quienes son el principal motivo de **¡¡Gracias!!** y sus mejor personas siempre, quienes

me enseñaron a hacer bien las cosas y desde ahí me guían y me enseñan a estudiar y

trabajar hasta conseguir mis metas, el padre Jesús García Gutiérrez y la madre Martina

Alicia Montelongo Bañuelos, les doy muchas gracias por todo lo que me han dado.



AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios y a muchas personas que me han brindado su apoyo puedo presentarles hoy este trabajo de tesis, fruto de tiempo y dedicación, de horas de leer, hacer, pensar, analizar y escribir. En este apartado quisiera brindarles un pequeño reconocimiento a todos ellos, que directa o indirectamente hicieron que todo esto se pudiera realizar.

Gracias, a mi principal apoyo, quien me dió la capacidad de pensar, quien me dió la oportunidad de vivir tan grata experiencia, quien me da siempre las fuerzas necesarias para salir adelante: Dios.

Gracias, a esas dos personas sin las cuales yo ni siquiera hubiera imaginado estar aquí, quienes son mi principal motivo de salir adelante, superarme y ser mejor persona siempre, quienes me enseñaron a hacer bien las cosas y desde niña me guiaron y me alentaron a estudiar y trabajar hasta conseguir mis sueños, mi padre: Jesús García Gatiérrez y mi madre: Martina Alicia Montelongo Bañuelos, los amo, muchas gracias por todo lo que me han dado.

Gracias, a quien me brindó la oportunidad de iniciarme en el mundo de la investigación y poco a poco de la docencia, quien durante poco más de tres años me ha hecho aprender innumerables cosas y le he aprendido otras tantas, quien me ha ayudado a crecer profesional y personalmente: **Dra. Leticia Torres Guerra.**

Gracias, a todas las personas que me brindaron su tiempo y apoyo para poder realizar parte de. Gracias, a las personas que han confiado en mi desde que inicié mis labores en el Departamento de Ecomateriales y Energía, a los directores de la Facultad de Ingeniería Civil que siempre han apoyado al grupo de investigación: **Ing. Oscar Moreira Flores y M.I. Luis Manuel Aranda Maltéz** y a todo el personal administrativo del Instituto de Ingeniería Civil. Además quisiera agradecer al **Dr. Pedro Valdéz Tamez** el apoyo brindado para poder concluir este trabajo de tesis.

Gracias, a mis compañeros del departamento de Ecomateriales y Energía quienes me ayudaron. Gracias, a quienes estuvieron siempre conmigo, quienes me guiaron para desarrollar este trabajo, esas dos personas que se convirtieron en gratas amistades, a mi director de tesis: **Dr. Vicente Rodríguez González** y mi co-directora de tesis: **Dra. Lorena L. Garza Tovar.** Les agradezco de todo corazón el tiempo y el apoyo que me dedicaron, sobre todo en las situaciones más difíciles, gracias por no dejarme sola 😊.

Gracias, a mi evaluador de tesis: Dr. José Ricardo Gómez Romero, por todo el apoyo brindado y las aportaciones que permitieron incrementar la calidad de este trabajo de investigación, gracias por compartir sus conocimientos con una servidora.

Gracias a todas las personas que me brindaron su tiempo y espacio para poder realizar parte de mi trabajo experimental en sus laboratorios, gracias al Dr. Azael Martínez de la Cruz y al M.C. Ulises Matías García. También, gracias al Dr. Alfredo Aguilar, a la M.C. Karina del Ángel, al Dr. Ricardo Gómez, al L.Q.I. Miguel Ángel Raíz Gómez y a la Dra. Anabel Álvarez por su apoyo en la caracterización de los materiales. Sin ustedes no hubiera podido concluir este trabajo, se los agradezco demasiado.

Gracias, a mis compañeros del departamento de Ecomateriales y Energía, quienes son los que motivan con sus alegrías y palabras de aliento a que este trabajo sea un poco más fácil de realizar. A toda la raza que siempre me apoyó, mil gracias. En especial quisiera agradecerles a Chelito, Lilia, Francisco, Miguel, y Santiago porque fueron realmente los que vivieron toda mi etapa de desarrollo de esta tesis y a Astrid, Ceoy y Pepe, espero haberles dejado un poco de enseñanza con este trabajo. En este punto quisiera hacer un reconocimiento especial a mi amiga y

excompañera **Ma. Elena Meza** porque fue ella la que me enseñó muchas de las cosas que he aprendido en este lugar, gracias **Nena** por todo lo que me enseñaste.

Gracias a todos los que me han brindado su apoyo y motivación, gracias a todos los que me han brindado su apoyo y motivación.

Gracias, a todo el equipo mayor de **EyE**, a los **Drs. Isaías Juárez, Arquimedes Cruz, Odilón Vázquez, Antonio Zaldivar y Francisco Vázquez** por las aportaciones que hicieron a mi trabajo a lo largo de su desarrollo. A la **Srita. Cristina Cisneros** y la **M.C. Eloira Zarazúa** por su aliento, motivación, porras y buenos deseos que siempre me han brindado.

Gracias, a quienes aunque no están conmigo directamente, han sido una fuente de inspiración y motivación para cumplir esta meta, me refiero a mis amigos: **Juan Carlos, Nelly, Juan Manuel, Aldo, Erik, Lali, Samantha y Martín**. Gracias a cada uno de ustedes por estar conmigo cuando más los necesito y hacerme saber y sentir que las verdaderas amistades no se quedan en un salón de clases. Los quiero mucho.

Gracias a los demás integrantes de mi familia, a mis hermanos **Brenda Carolina y Jesús García Montelongo**, y mis dos sobrinos: **Jesús Roberto y Daniel Alejandro**, quienes saben lo importante que es esto para mí, los quiero mucho a todos.

Gracias, a quien inició como mi compañero de trabajo, después fue mi compañero de clases, se convirtió en uno de mis mejores amigos y ahora es la persona con la que comparto esta gran emoción de terminar juntos esta nueva etapa. Gracias amor por estar conmigo y brindarme siempre tu apoyo y comprensión, gracias Francisco J. Alejandro Sandoval por estar a mi lado.

Gracias de nuevo Dios por mandarme tantos ángeles que me ayudan a salir adelante y no estar sola.

*Si puedes saber realmente lo que piensa un niño, eres
siempre judicosa, amable y te escuchas.*

GRACIAS A TODOS.

Xio

RESUMEN

Xiomara Lisette García Montenegro Fecha de presentación: Mayo, 2009

Trabajo de grado presentado para optar al título de Maestría en Ingeniería Civil, en el marco de la especialidad de Ingeniería Civil, en la Universidad Autónoma de Buenos Aires.

Facultad de Ingeniería Civil

Título del estudio: SÍNTESIS DE BLENDS TiO_2/TA Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS EN LA DEGRADACIÓN DE LOS GRANDES ORGANICOS PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES.

Número de páginas: 143 Condiciones para el grado de Maestría en Ingeniería Civil especialidad en

"Si queréis saber realmente lo que piensa una mujer, cosa siempre peligrosa, miradla y no la escuchéis."

Área de Estudios

Propósito y Método del Estudio: El objetivo de este trabajo es la síntesis de la fotocatalisis heterogénea como un proceso eficiente de tratamiento de aguas residuales. Para esto se desarrollaron materiales basados en TiO_2 y TA con esta estructura: TiO_2/TA y fórmula general $\text{Ti}_x\text{M}_y\text{O}_z$ ($\text{M} = \text{Ta}$) con este propósito: investigar de la degradación de colorantes orgánicos. Los colorantes se utilizaron, específicamente con la intención de evaluar el efecto del método de síntesis utilizado y el grado de conversión que se obtiene en diferentes condiciones y diferentes colorantes. Los materiales fueron caracterizados por los métodos de difracción de rayos X en polvo, análisis térmico, espectroscopía infrarroja, espectroscopía ultravioleta-visible, análisis textural (método BET) y microscopía electrónica de barrido. Posteriormente fueron realizados los estudios fotocatalíticos evaluando para eso los diferentes tipos de colorantes orgánicos: el cristal violeta y el rojo metilo. A las degradaciones de dichos colorantes se realizaron a dos diferentes velocidades de flujo de agua residual, empleando luz ultravioleta (254 nm), luz ambiente y luz de día natural. Finalmente se calcularon los parámetros cinéticos como la constante de velocidad aparente (k) y el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) para poder concluir si los colorantes poseían actividad fotocatalítica y bajo qué condiciones se obtienen mejores resultados.

Oscar Wilde

Conclusiones y Conclusiones: La síntesis de los materiales de este trabajo se realizó en la atmósfera de los productos de síntesis, tanto utilizando el método de síntesis en solución, como en los procedimientos de síntesis en fase sólida. Los resultados de los estudios de degradación de colorantes orgánicos se realizaron a 25°C y 30°C, utilizando luz de día natural y luz de 254 nm, a 100 y 200 rpm, para evaluar el efecto de la velocidad de flujo de agua residual.

RESUMEN

Xiomara Lisette García Montelongo **Fecha de graduación: Mayo, 2009**

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título del estudio: SÍNTESIS DE $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES ORGÁNICOS PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES.

Número de páginas: 141

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con especialidad en Ingeniería Ambiental

Área de Estudio: Ingeniería Ambiental

Propósito y Método del Estudio: En este trabajo de tesis se propone a la fotocatalisis heterogénea como un proceso alternativo de tratamiento de agua residual. Para ello se desarrollaron materiales laminares con estructura tipo perovskita y fórmula general $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) con alta actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes orgánicos. Los métodos de síntesis empleados para la obtención de estos compuestos fueron: el método cerámico tradicional y el proceso sol-gel, al cual se le realizaron dos variaciones (precursores y disolventes empleados). Los materiales fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos-X en polvos, análisis térmico, espectroscopía infrarroja, espectroscopía ultravioleta-visible, análisis textural (método BET) y microscopía electrónica de barrido. Posteriormente fueron realizadas las evaluaciones fotocatalíticas empleando para ello dos diferentes tipos de colorantes orgánicos: el cristal violeta y el rojo alizarín S. Las degradaciones de dichos colorantes se realizaron a dos diferentes valores de pH, en un reactor batch, empleando luz ultravioleta (254 nm), bajo agitación y aireación constante. Finalmente, se calcularon los parámetros cinéticos como la constante de velocidad aparente (k) y el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) para poder concluir si los materiales presentan actividad fotocatalítica y bajo qué condiciones se obtienen mejores resultados.

Contribuciones y Conclusiones: La primer contribución importante de este trabajo de tesis es la optimización de las condiciones de síntesis de los materiales en la reacción en estado sólido, ya que se lograron disminuir 147°C y 188 h lo reportado en la bibliografía para el $Sr_2Ta_2O_7$ y 67°C y 138 h para el $Sr_2Nb_2O_7$. Adicionalmente, se logró preparar el

$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ por el método sol-gel. Esta técnica de química suave permitió obtener materiales cuya morfología tiene una apariencia de microfibras. A pH 3 el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, obtenido por el método sol-gel con isopropóxido de estroncio, presentó la mejor actividad fotocatalítica en la degradación de cristal violeta con un $t_{1/2} = 5$ min. A este mismo valor de pH se logró minimizar la adsorción de los colorantes en los materiales preparados. La sustitución del Ta por el Nb en la estructura de los materiales se observó en la eficiencia de las degradaciones fotocatalíticas, únicamente en los compuestos preparados por el método cerámico tradicional, siendo más activa la fase $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$.

INTRODUCCIÓN 2

Referencias 6

1 ANTECEDENTES 8

DR. VICENTE RODRÍGUEZ GONZÁLEZ
Director de tesis

DRA. LORENA L. GARZA TOVAR
Co-Directora de tesis

1.1 El agua, recurso vital en el planeta 8

1.2 Métodos de abastecimiento del agua 11

1.2.1 Tratamiento de agua residual 14

1.2.2 Tratamiento de agua residual en México 17

1.3 Tratamientos avanzados de agua residual 13

1.3.1 Procesos fotocatalíticos 16

1.4 Fotocatálisis heterogénea 16

1.4.1 Materiales empleados como fotocatalizadores 17

1.4.1.1 El óxido de titanio 21

1.4.1.2 Otros materiales semiconductores 22

Fotocatalizadores 22

1.5 Materiales con estructuras porosas 23

1.6 Cobrenos modelados en las propiedades fotocatalíticas con los metales Sr , Ba , Ca , Ta , Nb 25

1.6.1 Cristal violeta 26

1.6.2 Rojo alizarín 3 31

1.7 Hipótesis 32

1.8 Objetivos 33

Parte	ÍNDICE	Página
-------	--------	--------

	1.3.1 Objetivo general	33
Parte	1.3.2 Objetivos particulares	Página
	Referencias	36
	INTRODUCCIÓN	2
	Referencias	6
	1 ANTECEDENTES	8
	2.1.1 Síntesis de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) por reacción	
	1.1 <i>El agua, recurso natural en problemas</i>	8
	1.2 <i>Métodos de descontaminación del agua</i>	11
	1.2.1 <i>Tratamientos de agua residual.</i>	11
	1.2.2 <i>Tratamientos de agua residual en México.</i>	12
	1.3 <i>Tratamientos avanzados de oxidación en agua residual.</i>	13
	1.3.1 <i>Procesos fotoquímicos.</i>	16
	1.4 <i>Fotocatálisis heterogénea</i>	16
	1.4.1 <i>Materiales empleados como fotocatalizadores.</i>	21
	1.4.1.1 <i>El dióxido de titanio.</i>	21
	1.4.1.2 <i>Otros materiales empleados como fotocatalizadores.</i>	22
	1.5 <i>Materiales con estructura tipo perovskita</i>	23
	1.6 <i>Colorantes modelo empleados en las pruebas fotocatalíticas con los materiales $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$).</i>	28
	1.6.1 <i>Cristal violeta.</i>	29
	1.6.2 <i>Rojo alizarín S.</i>	31
	1.7 <i>Hipótesis</i>	32
	1.8 <i>Objetivos.</i>	33

Parte

Página

1.8.1	Objetivo general	33
1.8.2	Objetivos particulares	33
Referencias.	Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental	35
2	MÉTODO EXPERIMENTAL	41
2.1	Métodos de síntesis de la familia $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$)	41
2.1.1	Síntesis de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) por reacción en estado sólido	44
2.1.2	Síntesis de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) por el método sol-gel.	46
2.1.2.1	Síntesis de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) por el método sol-gel, con isopropóxido de estroncio (método SG-iso).	47
2.1.2.2	Síntesis de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) por el método sol-gel, empleando etilenglicol como disolvente (método SG-eg).	50
2.2	Caracterización de los materiales $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$).	54
2.2.1	Caracterización por análisis térmico gravimétrico y diferencial (ATG-ATD).	54
2.2.2	Caracterización por difracción de rayos X en polvos (DRX en polvos).	55
2.2.3	Caracterización por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF)	56
2.2.4	Caracterización por espectroscopía de ultravioleta- visible (UV-Vis) con una esfera de integración.	57
2.2.4	Caracterización de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) por espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) con esfera de integración	82

2.2.5	Caracterización mediante fisiorción de nitrógeno.	59
2.2.6	Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental semicuantitativo.	61
2.3	<i>Pruebas fotocatalíticas con la familia $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$).</i>	61
	Referencias.	67
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	69
3.1	<i>Caracterización de la familia de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$).</i>	69
3.1.1	Caracterización de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) por análisis térmico gravimétrico y diferencial (ATG-ATD).	69
3.1.1.1	Método SG-iso.	70
3.1.1.2	Método SG-eg.	72
3.1.2	Caracterización de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) por difracción de rayos X en polvos (DRX en polvos).	75
3.1.2.1	Método SG-iso.	75
3.1.2.2	Método SG-eg.	79
3.1.2.3	Reacción en estado sólido	85
3.1.3	Caracterización de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF).	89
3.1.3.1	Método SG-iso.	89
3.1.3.2	Método SG-eg.	91
3.1.4	Caracterización de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) por espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) con esfera de integración.	93

Parte	Página
3.1.5 Caracterización de $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) mediante fisisorción de nitrógeno.	94
3.1.6 Caracterización de $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) por microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental semicuantitativo.	99
3.1.6.1 Reacción en estado sólido	99
3.1.6.2 Método SG-iso.	103
3.1.6.3 Método SG-eg.	104
3.2. Evaluación de la actividad fotocatalítica de $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb).	109
3.2.1 Evaluación de la actividad fotocatalítica de $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) sobre la degradación de cristal violeta y comparación con el TiO_2 Degussa P25.	110
3.2.1.1. Estudio cinético de las reacciones de degradación de cristal violeta.	119
3.2.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica de $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) sobre la degradación de rojo alizarín S y comparación con el TiO_2 Degussa P25.	123
3.2.2.1. Estudio cinético de las reacciones de degradación de rojo alizarín S	130
Referencias.	136
4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	139
4.1 Conclusiones.	139
4.2 Recomendaciones.	140

Tabla	Página
LISTA DE TABLAS	
Tabla	Página
I.	Tipos de tratamiento de agua residual. 12
II.	Tecnologías avanzadas de oxidación. 15
III.	Condiciones de tratamientos térmicos empleados para la reacción en estado sólido de la familia $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb). . . . 45
IV.	Resumen de las condiciones de síntesis encontradas en este trabajo acerca de la familia $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb). 53
V.	Resumen de resultados observados por difracción de rayos-X en polvos en las síntesis de la familia $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) 88
VI.	Resultados de análisis elemental semicuantitativo promedio para la muestra $Sr_2Ta_2O_7$ -ES 101
VII.	Resultados de análisis elemental semicuantitativo promedio para la muestra $Sr_2Nb_2O_7$ -ES. 103
VIII.	Resultados de análisis elemental semicuantitativo promedio para la muestra $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-iso. 104
IX.	Resultados de análisis elemental semicuantitativo promedio para la muestra $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-eg 106

Tabla		Página
LISTA DE FIGURAS		
Fig. X.	Resultados de análisis elemental semicuantitativo promedio para la muestra $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-SG-eg}$	108
1.1.	Distribución del agua en la Tierra.	9
XI.	Porcentajes de degradación del CV con 30 min. de irradiación UV a pH 3 y 5.	119
1.2.	Grupos de polares según su nivel de ingresos.	9
XII.	Parámetros cinéticos de la degradación de CV a pH 3 y 5. . . .	121
1.3.	Tratamiento convencional de agua residual.	13
XIII.	Porcentajes de degradación del RAS con 30 min. de irradiación UV a pH 3 y 5.	130
1.4.	Existencia de óxido de titanio.	18
XIV.	Parámetros cinéticos de la degradación de RAS a pH 3 y 5. . .	132
1.5.	Estructura cristalina del SrTiO_3	23
XV.	Relación de propiedades texturales y/o E_g con la actividad fotocatalítica mostrada en la degradación de cristal violeta a pH 3 y pH 5.	134
1.6.	Estructura química del cristal violeta.	30
XVI.	Relación de propiedades texturales y/o E_g con la actividad fotocatalítica mostrada en la degradación de rojo alizarín S a pH 3 y pH 5.	135
2.1.	Método empleado para la síntesis por reacción en estado sólido.	46
2.2.	Equipo de síntesis empleado en los métodos de química suave.	48

Figura	Página
2.3. Reactor de tubos concéntricos con inmersión de lámpara, tipo batch, empleado en las pruebas de fotocatalisis heterogénea.	62
3.10. Difractograma del $Sr_2Nb_2O_7$ -SG-eg obtenido a $800^\circ C$.	63
3.1. Termograma del $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-iso en atmósfera de nitrógeno.	70
3.11. Difractograma del $Sr_2Ta_2O_7$ -ES obtenido a $1030^\circ C$.	71
3.2. Termograma del $Sr_2Nb_2O_7$ -SG-eg en atmósfera de nitrógeno.	73
3.12. Difractograma del $Sr_2Nb_2O_7$ -ES obtenido a $1030^\circ C$.	74
3.3. Difractogramas del $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-iso obtenidos a 800 y $850^\circ C$, durante 4 h.	75
3.13. Espectros de absorción del $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-iso.	76
3.4. Difractogramas del $Sr_2Nb_2O_7$ -SG empleando acetato de estroncio como precursor y obtenidos a 600 , 800 y $850^\circ C$, durante 4 h.	77
3.14. Difractogramas del $Sr_2Nb_2O_7$ -SG empleando acetato de estroncio como precursor y obtenidos a 600 , 800 y $850^\circ C$, durante 4 h.	77
3.15. Valores de E_g obtenidos por la ecuación de Kubelka	78
3.5. Difractograma del $Sr_2Nb_2O_7$ -SG empleando acetato de estroncio como precursor y obtenido a $850^\circ C$, durante 4 h.	78
3.16. Isotermias de adsorción de $Sr_2Ta_2O_7$ ($M=Ta, Nb$)	79
3.6. Difractogramas del $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-eg obtenidos a 600 , 800 , 850 y $900^\circ C$, durante 4 h.	80
3.17. Isotermias de adsorción del $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-eg	80
3.7. Difractograma de los productos de la calcinación a $800^\circ C$, durante 4 h, en la síntesis del $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-eg	81
3.18. Isotermias de adsorción del $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-eg	81
3.8. Difractograma del $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-eg obtenido a $900^\circ C$, durante 4 h	82

Figura	Página
3.9. Difractogramas del $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -SG-eg obtenidos a 800, 850 y 900°C, durante 4 h	83
3.10. Difractograma del $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -SG-eg obtenido a 800°C, durante 4 h	84
3.11. Difractograma del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -ES obtenido a 1030°C, durante 12 h	85
3.12. Difractograma del $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -ES obtenido a 1030°C, durante 12 h	86
3.13. Espectros de infrarrojo del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -SG-iso.	90
3.14. Espectros de infrarrojo del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -SG-eg.	92
3.15. Valores de E_g obtenidos por la ecuación de Kubelka Munk, para la familia de $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb).	94
3.16. Isotermas de adsorción de $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb) obtenidos por ES.	95
3.17. Isotermas de adsorción del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -SG-iso.	96
3.18. Isotermas de adsorción de $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb) obtenido por el método SG-eg.	96

Figura	Página
3.19. Comparación de áreas superficiales del $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) respecto a la temperatura.	97
3.20. Imágenes MEB del $Sr_2Ta_2O_7$ -ES.	100
3.21. Imágenes MEB del $Sr_2Nb_2O_7$ -ES.	102
3.22. Imagen MEB del $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-iso.	103
3.23. Imágenes MEB del $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-eg.	105
3.24. Imágenes MEB del $Sr_2Nb_2O_7$ -SG-eg.	107
3.25. Curva de fotólisis del CV a pH 3 y pH 5.	111
3.26. Cinética de primer orden de la fotólisis del CV a pH 3 y pH 5.	111
3.27. Curvas de degradación del CV a pH 3 empleando el $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb)-ES y el TiO_2 Degussa P25.	112
3.28. Curvas de degradación del CV a pH 5 empleando el $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb)-ES y el TiO_2 Degussa P25	113
3.29. Curvas de degradación del CV a pH 3 empleando el $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-iso y el TiO_2 Degussa P25.	114
3.30. Curvas de degradación del CV a pH 5 empleando el $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-iso y el TiO_2 Degussa P25.	114

Figura	Página
3.31.	Curvas de degradación del CV a pH 3 empleando el $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb)-SG-eg y el TiO_2 Degussa P25. 115
3.32.	Curvas de degradación del CV a pH 5 empleando el $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb)-SG-eg y el TiO_2 Degussa P25. 116
3.33.	Curvas con mejores resultados en la degradación del CV a pH 3. 117
3.34.	Curvas con mejores resultados en la degradación del CV a pH 5. 117
3.35.	Cinética de primer orden de la degradación del CV, a pH 3, de los tres mejores materiales 120
3.36.	Cinética de primer orden de la degradación del CV a pH 5 de los tres mejores materiales. 120
3.37.	Curva de fotólisis del RAS a pH 3 y pH 5. 123
3.38.	Cinética de primer orden de la fotólisis del RAS a pH 3 y pH 5. 124
3.39.	Curvas de degradación del RAS a pH 3 empleando el $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb)-ES y el TiO_2 Degussa P25. 125
3.40.	Curvas de degradación del RAS a pH 5 empleando el $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb)-ES y el TiO_2 Degussa P25 125

Figura	Página
3.41. Curvas de degradación del RAS a pH 3 empleando el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -SG-iso y el TiO_2 Degussa P25.	126
3.42. Curvas de degradación del RAS a pH 5 empleando el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -SG-iso y el TiO_2 Degussa P25.	127
3.43. Curvas de degradación del RAS a pH 3 empleando el $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb)-SG-eg y el TiO_2 Degussa P25.	128
3.44. Curvas de degradación del RAS a pH 5 empleando el $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb)-SG-eg y el TiO_2 Degussa P25.	128
3.45. Cinética de primer orden de la degradación del RAS a pH 3 empleando los materiales $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb) que no presentaron adsorción.	131
3.46. Cinética de primer orden de la degradación del RAS a pH 5 empleando los materiales $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb) que presentaron adsorciones menores al 20%.	131

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso vital para la vida y es un soporte del desarrollo económico y social en todo el mundo. Sin embargo, en las últimas décadas este recurso se ha convertido en un punto estratégico en la economía y la sustentabilidad de las naciones, debido al problema de la escasez y la calidad del mismo.

El problema ha sido incrementado potencialmente en los últimos años, debido al desarrollo del sector industrial y al exponencial crecimiento demográfico. Diversas fuentes humanas, clasificadas como puntuales y difusas, añaden agentes contaminantes al agua. Las fuentes puntuales descargan agentes contaminantes en localizaciones específicas a través de tuberías o de alcantarillas en el agua superficial, mientras que las fuentes de contaminación difusa son las que no se pueden localizar en un solo sitio de descarga (1).

En el nivel mundial, el sector industrial y el agrícola son los principales generadores de la contaminación. De hecho, unos 300-500 millones de toneladas de metales pesados, solventes, resinas tóxicas y otros desechos de la industria se van vertiendo año tras año.

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso vital para la vida y es un soporte del desarrollo económico y social en todo el mundo. Sin embargo, en las últimas décadas este recurso se ha convertido en un punto estratégico en la economía y la sustentabilidad de los países, debido al problema de la escasez y la calidad del mismo.

El problema de contaminación del agua se ha visto incrementado potencialmente en los últimos años, debido al desarrollo del sector industrial y al exponencial crecimiento demográfico. Diversas fuentes humanas, clasificadas como puntuales y difusas, añaden agentes contaminantes al agua. Las fuentes puntuales descargan agentes contaminantes en localizaciones específicas a través de tuberías o de alcantarillas en el agua superficial, mientras que las fuentes de contaminación difusa son las que no se pueden localizar en un solo sitio de descarga [1].

En el nivel mundial, el sector industrial y el agrícola son los principales generadores de la contaminación. De hecho, unos 300-500 millones de toneladas de metales pesados, solventes, restos tóxicos y otros desechos de la industria se van acumulando año tras año.

En los países en desarrollo, como México, un 70% de los desechos industriales se vierte al agua, sin tratamiento, contaminando así los cuerpos de agua disponibles [2] y ocasionando distintos niveles de contaminación en prácticamente todos estos cuerpos. En el 2006, un estudio de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) reveló que en México la calidad del agua está en un estado crítico, ya que ocupa el sitio 106 de una lista de 120 países [3].

En la actualidad, la evaluación de la calidad del agua en nuestro país se lleva a cabo utilizando tres indicadores: la demanda bioquímica de oxígeno a cinco días (DBO_5), la demanda química de oxígeno (DQO) y los sólidos suspendidos totales (SST) [4]. El reporte del 2008, generado por la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) "Estadísticas del Agua en México", señaló que más del 30% del agua superficial mexicana se encuentra contaminada, considerando la demanda química de oxígeno [5].

El Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI) reportó, en el 2007, que México genera una cantidad de $7.66 \text{ km}^3/\text{año}$ de agua residual, de la cual se trata solamente $2.50 \text{ km}^3/\text{año}$ [6]. En el país se tiene un mayor problema con los residuos de las industrias azucareras, químicas, papeleras, electrónicas y alimenticias, las cuales son responsables de la mayoría de la contaminación de los cuerpos de agua [7].

En la República Mexicana, el desperdicio, la falta de pago por el servicio, la contaminación del recurso, además de su inadecuada utilización, han dado lugar a que la nación se encuentre entre los países con una disponibilidad de agua promedio baja, ubicándola en el lugar 81, en el nivel mundial [8].

La principal medida que se ha tomado para disminuir el problema de la contaminación del agua en el país ha sido el impulso de los tratamientos de agua y de las plantas tratadoras de agua residual. De manera general, los sistemas de tratamiento de agua residual incluyen los procesos de pre-tratamiento, tratamiento primario, biológico, y terciario [9].

Actualmente están emergiendo otras tecnologías, dada la resistencia a degradarse que están presentando diversos contaminantes complejos; tal es el caso de los colorantes orgánicos generados en el agua residual de diversas industrias, principalmente la textil. Considerando el carácter complejo y biorresistente que presentan estos compuestos, su tratamiento requiere de una combinación de tecnologías físicas, químicas y biológicas. Las nuevas propuestas que están siendo ampliamente aplicadas incluyen a las tecnologías de oxidación avanzada, destacando considerablemente la fotocatalisis heterogénea como una posibilidad de tratamiento de los efluentes de las industrias textiles [10]. Uno de los fotocatalizadores ampliamente utilizado es el TiO_2 ; sin embargo, presenta algunas limitantes en su aplicación. Debido a esto, se están desarrollando materiales más efectivos, capaces de ser empleados en este tipo de reacciones, como lo son las perovskitas [11].

En este trabajo se propone a la fotocatalisis heterogénea como una alternativa en los tratamientos de agua residual, empleando para ello materiales con estructura tipo perovskita laminar, con fórmula general $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$). Se planteó desde la síntesis de estos materiales por diversos métodos, como lo son: la reacción en estado sólido y la técnica sol-gel, hasta su aplicación en las reacciones de degradación de colorantes orgánicos. Lo que

se buscó en este trabajo de tesis fue la optimización de las condiciones de síntesis, reportadas en la bibliografía, para la reacción en estado sólido, además de encontrar una alternativa de síntesis por un método de química suave, como el sol-gel; para lo cual se propuso realizarle dos variantes a dicho método, con la finalidad de establecer las condiciones de síntesis adecuadas. Posteriormente, estos materiales fueron evaluados para determinar su actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes orgánicos, como el cristal violeta y el rojo alizarín S, a dos valores de pH.



5. Comisión Nacional del Agua. Estadísticas del agua en México. SEMAR, México (2008).
6. <http://www.bingl.org/multimedia/imagenes/espandir/imagenes/28b9.html>, consultada el 06 marzo 2009, 11:36 h.
7. http://www.imacmexico.org/rev_es.php?ID=16768_2088432-00_TOPIC, consultada el 06 de marzo de 2009, 17:27 h.
8. Estadísticas a propósito del día mundial del agua. Datos nacionales. Boletín del INEGI, publicado en México, D.F. el 22 de marzo de 2007.
9. Sette, R., Jiménez, D., De Lora, F. Tratamiento de aguas residuales. Revienta (1986).
10. Pekakis, P., Katsoukoulaki, N., Mantzavinos, D. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis. Water Res. 40: 1276-1286 (2006).
11. Miyachi, M., Takeda, M., Tadanaka, H. Photocatalytic activity of Si/TiO₂ coated with nitrogen and tartronic under visible light illumination. Langmuir 20: 232-236 (2004).

REFERENCIAS

1. Manahan, S. **Introducción a la química ambiental**. Reverté, México (2007).
2. http://www.unesco.org/water/wwap/facts_figures/agua_industria.shtml, consultada el 05 de marzo de 2009, 15:13 h.
3. http://www.cronica.com.mx/nota.php?id_nota=232056, consultada el 06 de marzo de 2009, 10:20 h.
4. http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/cd_compendio08/compendio:2008/compendio2008/10.100.8.236_8080/ibi_apps/WFServlet28b9.html, consultada el 06 marzo de 2009, 11:38 h.
5. Comisión Nacional del Agua. **Estadísticas del agua en México**, SEMARNAT, México (2008).
6. <http://www.inegi.org.mx/est/contenidos/espanol/rutinas/ept.asp?t=mamb102&s=est&c=6039>, consultada el 06 de marzo de 2009, 11:17 h.
7. http://www.imacmexico.org/ev_es.php?ID=16788_208&ID2=DO_TOPIC, consultada el 05 de marzo de 2009, 17:27 h.
8. **Estadísticas a propósito del día mundial del agua. Datos nacionales**. Boletín del INEGI, publicado en México, D.F. el 22 de marzo de 2007.
9. Sette, R., Jiménez, D., De Lora, F. **Tratamiento de aguas residuales**. Reverté (1996).
10. Pekakis, P., Xekoukoulotakis, N., Mantzavinos, D. **Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis**. *Water Res.* 40: 1276–1286 (2006).
11. Miyauchi, M., Takashio, M., Tobimatsu, H. **Photocatalytic activity of SrTiO₃ codoped with nitrogen and lanthanum under visible light illumination**. *Langmuir* 20: 232-236 (2004).



CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 El agua, recurso natural en problemas.

CAPÍTULO 1

El agua es el líquido más común sobre la Tierra, cubre el 72% de la superficie del planeta y es indispensable para la vida, ya que contiene alrededor del 65% de agua en masa [1].

ANTECEDENTES

Casi toda el agua de la Tierra, el 97.5%, está en los océanos, el 2.5% restante se encuentra en forma de agua dulce, en donde el 68.7% corresponde a los glaciares, el 30.1% a las aguas subterráneas, 0.5% a las capas de hielo permanentemente congeladas (permafrost) y 0.4% al agua superficial y de la atmósfera [2]. En la figura 1.1 se presenta la distribución del agua en la Tierra.

En el 2001 la UNESCO reportó los usos del agua, clasificándolos por grupos de países según su nivel de ingresos [3]. En la figura 1.2 se muestra de manera gráfica dicha información.



CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 El agua, recurso natural en problemas.

El agua es el líquido más común sobre la Tierra, cubre el 72% de la superficie del planeta y es indispensable para la vida, ya que contiene alrededor del 65% de agua en masa [1].

Figura 1.1. Distribución del agua en la Tierra

Casi toda el agua de la Tierra, el 97.5%, está en los océanos, el 2.5% restante se encuentra en forma de agua dulce, en donde el 68.7% corresponde a los glaciares, el 30.1% a las aguas subterráneas, 0.8% a las capas de hielo permanentemente congeladas (permafrost) y 0.4% al agua superficial y de la atmósfera [2]. En la figura 1.1 se presenta la distribución del agua en la Tierra.

En el 2001 la UNESCO reportó los usos del agua, clasificándolos por grupos de países según su nivel de ingresos [3]. En la figura 1.2 se muestra de manera gráfica dicha información.

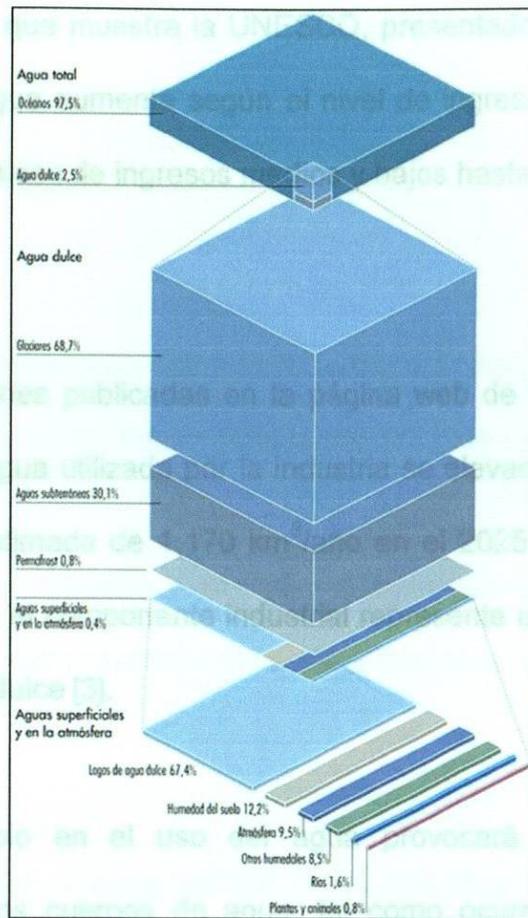


Figura 1.1. Distribución del agua en la Tierra.

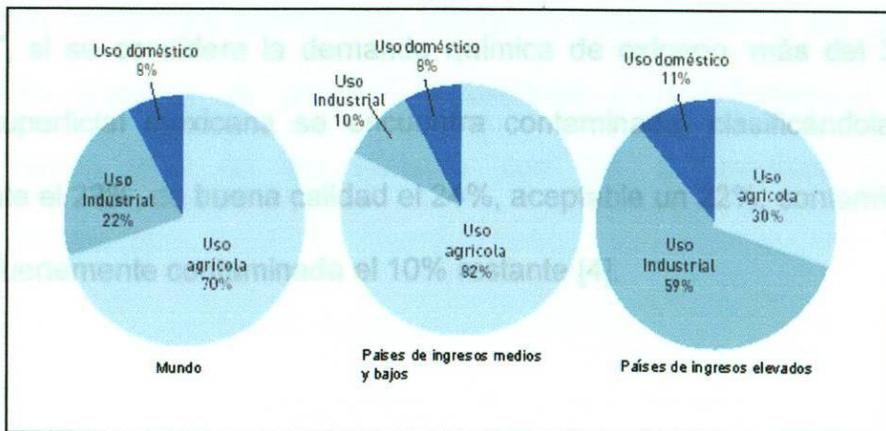


Figura 1.2. Usos del agua por grupos de países según su nivel de ingresos.

Según los datos que muestra la UNESCO, presentados en la figura 1.2, el uso industrial del agua aumenta según el nivel de ingresos del país, variando desde el 10%, en países de ingresos medios y bajos hasta el 59% en países de ingresos elevados.

Según proyecciones publicadas en la página web de esta organización, el volumen anual de agua utilizada por la industria se elevará de 752 km³/año en 1995 a una cifra estimada de 1,170 km³/año en el 2025. Además, en el año 2025 se espera que el componente industrial represente un 24% del total de la extracción de agua dulce [3].

Este gran cambio en el uso del agua provocará un aumento en la contaminación de los cuerpos de agua, tal como ocurre ya en México, en donde, según el reporte del 2008 generado por la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), "Estadísticas del Agua en México", si se considera la demanda química de oxígeno, más del 30% del agua superficial mexicana se encuentra contaminada, clasificándola como: excelente el 22%, de buena calidad el 24%, aceptable un 22%, contaminada un 22% y fuertemente contaminada el 10% restante [4].

1.2 Métodos de descontaminación del agua.

1.2.1 Tratamientos de agua residual.

El grado de tratamiento requerido para un agua residual depende fundamentalmente de los límites de vertido para el efluente.

Existen diferentes métodos para tratar el agua residual. En la Tabla I se presenta la clasificación convencional de estos procesos, muy empleados en la actualidad [5].

De manera general, el agua residual recibe tres tipos de tratamiento en los sistemas convencionales. El tratamiento primario se emplea para la eliminación de los sólidos en suspensión y los materiales flotantes. El tratamiento secundario comprende tratamientos biológicos convencionales. En cuanto al tratamiento terciario, su objetivo fundamental es la eliminación de los contaminantes que no se eliminan con los tratamientos biológicos convencionales [5].

En el año 2007, las industrias mexicanas instalaron 29.9 m³ de agua residual de 2041 plantas en operación a nivel nacional [4]. Estas plantas operan con el sistema convencional de tratamiento de agua residual, como se muestra en la figura 1.3.

Tabla I

Tipos de tratamiento de agua residual [5].

<i>Tratamiento primario</i>
Cribado o desbrozo, sedimentación, flotación, separación de aceites, homogenización, neutralización.
<i>Tratamiento secundario</i>
Lodos activados, aireación prolongada, estabilización por contacto, modificaciones del sistema de lodos activados, lagunaje con aireación, estabilización por lagunaje, filtros biológicos, discos biológicos, tratamientos anaeróbicos.
<i>Tratamiento terciario o avanzado</i>
Microtamizado, filtración, precipitación y coagulación, adsorción, intercambio iónico, ósmosis inversa, electrodiálisis, cloración y ozonización, procesos de reducción de nutrientes, otros.

1.3 Tratamientos avanzados de oxidación en agua residual

1.2.2 Tratamientos de agua residual en México.

Para la aplicación de los métodos de tratamiento se debe tener en cuenta

En el año 2007, las industrias mexicanas trataron 29.9 m³/s de agua residual en 2021 plantas en operación a nivel nacional [4]. Estas plantas operan con el sistema convencional de tratamiento de agua residual, como el que se muestra en la figura 1.3.

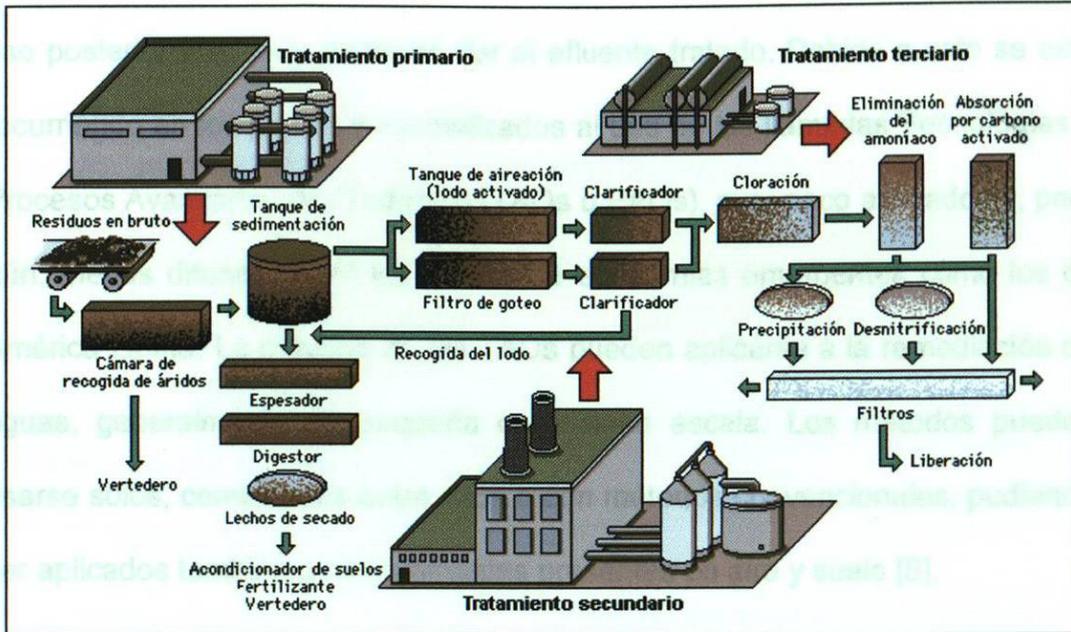


Figura 1.3. Tratamiento convencional de agua residual [6].

El área metropolitana de Monterrey, a través de un sistema de cuatro plantas de tratamiento con capacidad para $8.95 \text{ m}^3/\text{s}$, trata el 100% del agua residual, contando actualmente con un flujo de $8.25 \text{ m}^3/\text{s}$ [7].

1.3 Tratamientos avanzados de oxidación en agua residual.

Para la aplicación de los métodos de tratamiento se debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas del agua residual o los efluentes a tratar [8].

En algunos casos, los procedimientos convencionales resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por la legislación ambiental o por el



uso posterior que se le pretende dar al efluente tratado. Debido a esto se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs o PAOs), muy poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de las TAOs pueden aplicarse a la remediación de aguas, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos, combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes presentes en aire y suelo [8].

La mayoría de los PAOs son procesos que se realizan a temperatura ambiente y que utilizan energía para generar intermediarios muy reactivos, de potencial oxidante o reductor alto, los cuales atacan y destruyen a los compuestos orgánicos estables. La mayoría de estos procesos involucran la generación de cantidades significativas de radicales libres hidroxilo, OH^{\bullet} , los cuales, en disolución acuosa, son muy efectivos como agentes oxidantes [9].

La luz ultravioleta (UV) se utiliza a menudo para iniciar la producción de radicales hidroxilo y, de esta manera, iniciar las oxidaciones de los diferentes compuestos [9].

En la Tabla II se muestran las diferentes modalidades que se conocen dentro de los procesos avanzados de oxidación, clasificados como procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos [8].

Tabla II

Tecnologías avanzadas de oxidación.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Oxidación con agua sub/ y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/ H_2O_2
Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	UV/ O_3
Plasma no térmico	Foto-Fenton y relacionadas (fotocatálisis homogénea)
Descarga electrohidráulica- Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea

Algunas de las ventajas de estos procesos son: que transforman químicamente el contaminante, logran la mineralización completa de la materia orgánica, no se generan lodos que después tienen que ser tratados, tienen una alta utilidad con contaminantes refractarios que soportan los tratamientos biológicos, logran atacar contaminantes presentes en bajas concentraciones

(niveles de ppb), no se forman subproductos de reacción o se llegan a formar en bajas concentraciones, entre otras [10].

Las TAOs son especialmente útiles como un proceso preliminar a los tratamientos biológicos para contaminantes resistentes a la biodegradación o como un proceso posterior para generar una mejor calidad del agua, antes de la descarga a los cuerpos receptores.

1.3.1 Procesos fotoquímicos.

La excelente capacidad de los radicales hidroxilo para oxidar compuestos orgánicos, sugiere también la utilidad de explorar su generación fotoquímica. Algunas de las ventajas de los procesos fotoquímicos son: que es posible utilizar los procesos fotocatalíticos directos, que evita el uso de O_3 , que aumenta la velocidad de reacción, que evita cambios de pH drásticos, que aumenta la flexibilidad del sistema y que reduce los costos operativos [8].

1.4 Fotocatálisis heterogénea.

La fotocatalisis heterogénea es una tecnología que se está expandiendo rápidamente, como una técnica complementaria para el tratamiento de agua y aire [11].

El proceso de tratamiento y/o purificación de agua mediante fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional; debido a que, por un lado, la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes y, por otro lado, la posibilidad del empleo de energía solar para la promoción de este proceso proporciona un valor agregado a este método ambientalmente amigable y altamente eficiente [8, 12].

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador, normalmente un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos [8].

El proceso general de catálisis heterogénea puede desglosarse en cinco pasos independientes [10]:

- 1) Transferencia de los reactivos de la fase del fluido a la superficie del catalizador.
- 2) Adsorción de al menos uno de los reactivos.
- 3) Reacción en la fase adsorbida.

- 4) Desorción del (de los) producto(s).
- 5) Remoción de los productos de la región interfacial.

Cuando un catalizador semiconductor es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la de la energía de banda prohibida (*band-gap*) E_g ($h\nu = E_g$), ocurre una absorción de estos fotones y la creación dentro del conjunto de pares electrón-hueco (reacción 1), que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y en fotohuecos en la banda de valencia, este proceso se muestra en la figura 1.4. Simultáneamente, en presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre una adsorción espontánea y, dependiendo del potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, se verifica una transferencia de electrones hacia las moléculasceptoras (reacción 2), mientras que un fotohueco positivo es transferido a una molécula donadora (en realidad la transferencia del hueco corresponde a la cesión de un electrón por parte de la especie donadora al sólido, reacción 3) [10].



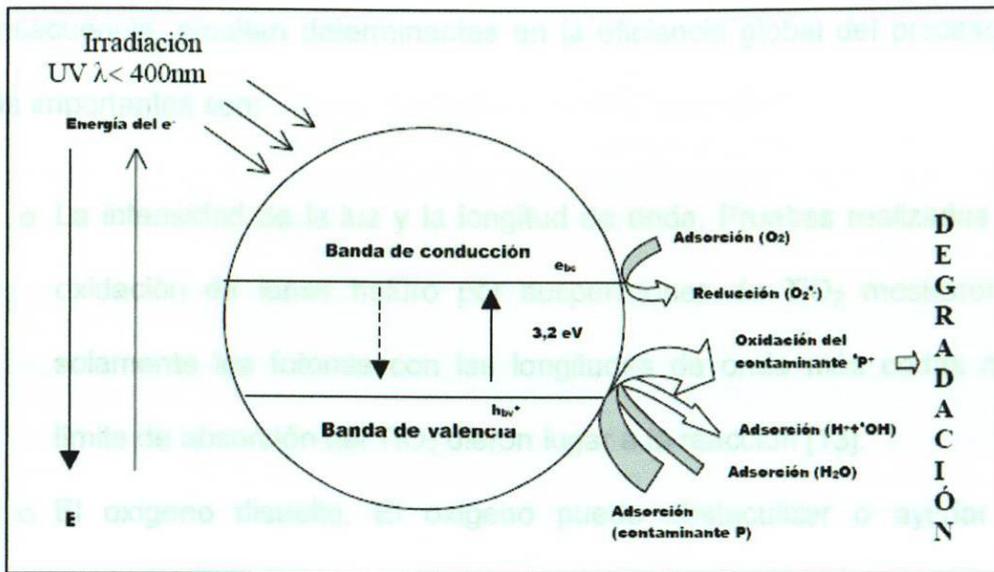


Figura 1.4. Diagrama virtual de las bandas de energía de una partícula esférica de dióxido de titanio [10].

Cada ion formado subsiguientemente reacciona para formar los intermediarios y los productos finales. Como consecuencia de las reacciones (1-3), la excitación fotónica del catalizador aparece como el primer paso de la activación de todo el sistema de catálisis [5].

La fotocatalisis heterogénea está siendo ampliamente aplicada en diversas tecnologías, como son: remoción de trazas de metales de compuestos inorgánicos, destrucción de compuestos orgánicos, desinfección de agua, degradación de materia orgánica natural y como tratamiento para el agua de mar [11].

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y, como

consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. Los más importantes son:

- La intensidad de la luz y la longitud de onda. Pruebas realizadas en la oxidación de iones haluro por suspensiones de TiO_2 mostraron que solamente los fotones con las longitudes de onda más cortas que el límite de absorción del TiO_2 dieron lugar a la reacción [13].
- El oxígeno disuelto. El oxígeno puede obstaculizar o ayudar a la degradación de los contaminantes, esto dependerá del mecanismo que siga la aireación [13].
- El pH. Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador [8, 13].
- Otros iones. Al igual que el oxígeno disuelto, la presencia de otros iones, como cloruros, sulfatos, nitratos, entre otros, puede disminuir o elevar la eficiencia de la reacción [13].
- Las características del catalizador. En general, son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme y una forma esférica de las partículas [8].



1.4.1 Materiales empleados como fotocatalizadores.

Los semiconductores de interés en fotocátalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. A los fines de la fotocátalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el “gap” de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen de la superposición de los niveles atómicos de los electrones de valencia [8].

1.4.1.1 El dióxido de titanio.

El material que inicialmente se empleó como fotocatalizador es el dióxido de titanio, debido a sus características inocuas, su elevada estabilidad y su bajo costo [14]. Dicho semiconductor produce pares electrón-hueco en la región ultravioleta (200-400 nm), que inician la formación de radicales superficiales capaces de oxidar los contaminantes orgánicos y biológicos adsorbidos. Sin embargo, la aplicación de este material se ve restringida debido a que cuenta con una energía de banda prohibida de aproximadamente 3.2 eV, lo que requiere longitudes de onda en la región de ultravioleta cercano (387.5 nm) para una excitación eficiente y para una rápida recombinación de cargas [15].

Las aplicaciones en las que se ha empleado el TiO_2 son amplias, destacan las reacciones fotocatalíticas de herbicidas [16], insecticidas [17], compuestos orgánicos [18, 19], antibacteriales [20], medicamentos [21] y colorantes [22].

La limitante de este material, al no poseer la capacidad de trabajar bajo radiación visible, abre la posibilidad de desarrollar nuevos semiconductores que sí lo puedan hacer.

1.4.1.2 Otros materiales empleados como fotocatalizadores.

Adicionalmente al dióxido de titanio, existen otros materiales que han reportado actividad fotocatalítica, como: SnO_2 , ZnO , SrTiO_3 [23], MIn_2O_4 (M: metal alcalino) [24, 25], $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ [26], entre otros.

Los semiconductores han atraído la atención de los investigadores, debido a su potencial en la degradación de colorantes y otras sustancias orgánicas contaminantes; sin embargo, el proceso de fotocátalisis también se ha aplicado como una alternativa en la generación de energía.

Existen algunos materiales que tienen la capacidad de convertir el agua en H_2 y O_2 y otros que son la base en la elaboración de celdas solares. En los últimos años se ha venido empleando una variedad de óxidos binarios para realizar estas reacciones, de entre los cuales se encuentran: el WO_3 , Fe_2O_3 , ZnO , SnO_2 , NiO , CdO , PdO , Cu_2O , CuO , Bi_2O_3 [27], ZrO , Ta_2O_5 [28]. También

se han empleado óxidos ternarios como el FeTiO_3 , YFeO_3 , LuRhO_3 , BaSnO_3 , CaTiO_3 , KNbO_3 , $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$, KTaO_3 , CdSnO_3 , LaRhO_3 , NiTiO_3 , LaMnO_3 [27], SrTiO_3 , $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, BaTi_4O_9 [28].

De los óxidos ternarios destacan los materiales que presentan estructura tipo perovskita.

1.5 Materiales con estructura tipo perovskita.

Las perovskitas tienen una fórmula general ABO_3 , cuya estructura está formada por octaedros de BO_6 en donde el catión A se encuentra ocupando los intersticios [27]. En la figura 1.5 se muestra el arreglo tridimensional del SrTiO_3 que permite una mejor visualización de la estructura de las perovskitas [28].

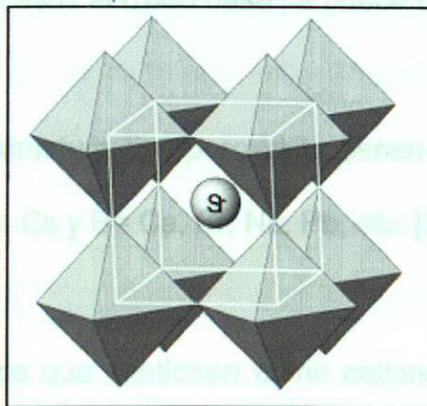


Figura 1.5 Estructura cristalina del SrTiO_3 [28].

También existen perovskitas más complejas, las cuales tienen dos diferentes cationes que pueden ocupar cualquiera de los sitios A o B. Muchos de estos materiales tienen una estructura laminar, como los pertenecientes a la serie Dion-Jacobson, con fórmula general: $AM_{n-1}B_nO_{3n+1}$ (por ejemplo $KCa_2Ti_3O_{10}$), Ruddlesden-Popper cuya fórmula general es $A_2M_{n-1}B_nO_{3n+1}$ (por ejemplo $K_2La_2Ti_3O_{10}$) [27], además de los tantalatos y niobatos con fórmula general $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) [29].

Recientemente se han publicado resultados acerca del empleo de materiales con estructura tipo perovskita, como fotocatalizadores en procesos de oxidación avanzada, como el reportado por Rivas y col., quienes emplearon el $LaTi_{0.15}Cu_{0.85}O_3$ en sus estudios de degradación del ácido pirúvico [30].

Las familias de los compuestos Bi_2MNbO_7 (M= Al, Ga, In), $A_2B_2O_7$, $InMO_4$ (M= Nb, Ta) contienen las mismas unidades estructurales con octaedros de TaO_6 ó NbO_6 . En estos casos el óxido base se puede definir como M_2O_5 [27].

Los niobatos con estructura tipo perovskita tienen la fórmula general $A[B_{n-1}Nb_nO_{3n+1}]$ con A= K, Rb, Cs y B= Ca, Sr, Na, Pb, etc. [27].

En general, los óxidos que contienen como cationes metales de transición con configuración electrónica d^0 , como el Ti^{4+} , Nb^{5+} ó Ta^{5+} tienen amplios valores de E_g , por lo que serán activados bajo irradiación ultravioleta, como lo hace el TiO_2 . Existen diversos tantalatos y niobatos con estructuras laminares

de los que ya se tiene reporte que presentan actividad en la conversión fotocatalítica del agua, destacando los de fórmula general $A_2M_2O_7$ y $AB_2Nb_3O_{10}$ [27].

Dos materiales con estructura tipo perovskita, ampliamente estudiados en la producción de hidrógeno a partir de H_2O son el $Sr_2Ta_2O_7$ y el $Sr_2Nb_2O_7$. Estos compuestos presentan altos rendimientos en la producción de H_2 en comparación con otros materiales [31]. En el 2000, Kudo y col. trabajaron con estos materiales con la finalidad de proponer nuevos fotocatalizadores y de estudiar el efecto de la sustitución de Ta por Nb en la estructura [32].

De acuerdo con lo reportado en la bibliografía, los tantalatos y niobatos de estroncio ($Sr_2Ta_2O_7$ y $Sr_2Nb_2O_7$) son compuestos isoestructurales debido a que el radio iónico del Ta^{5+} (0.64 Å) es similar al del Nb^{5+} (0.70 Å) [32, 33]. Ambos presentan una estructura ortorrómbica, en donde cada átomo de Ta o Nb está coordinado con seis átomos de oxígeno en una geometría octaédrica. Los átomos de estroncio están rodeados de estas unidades octaédricas [34]. Aún cuando estos materiales presentan la misma estructura, tienen temperaturas de Curie (T_C) muy diferentes. El $Sr_2Ta_2O_7$ es paeléctrico a la temperatura ambiente con una $T_C = -107^\circ C$, mientras que el $Sr_2Nb_2O_7$ muestra características ferroeléctricas a la temperatura ambiente y su T_C es de $1342^\circ C$ [35]. Este comportamiento se debe a la distorsión que se da en los octaedros de NbO_6 , la cual se muestra en la figura 1.6 [36].

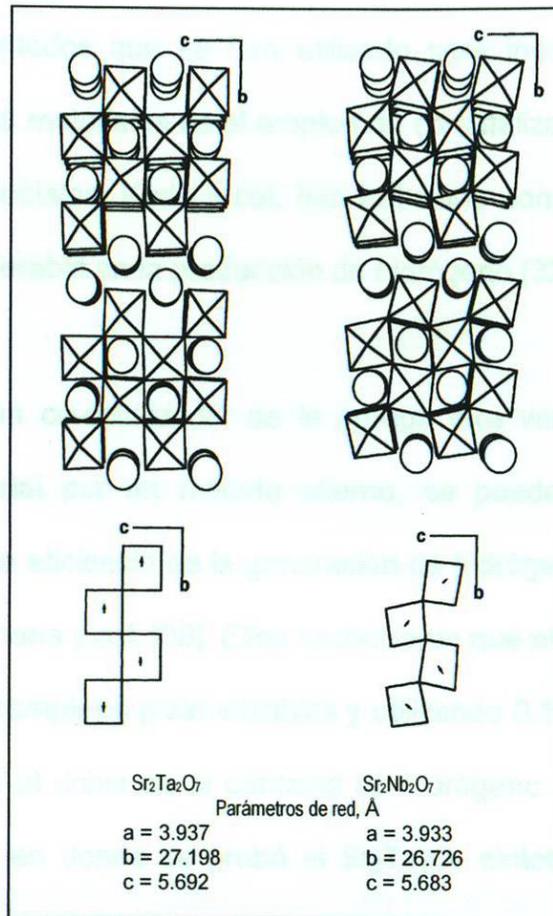


Figura. 1.6. Estructura cristalina del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y el $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ [36].

Estos materiales han sido estudiados en forma individual y adicionalmente los investigadores se han dado a la tarea de preparar las soluciones sólidas de los mismos para determinar la relación entre la estructura cristalina y la actividad fotocatalítica que han mostrado. Kudo y col. presentaron diferentes reportes de la actividad fotocatalítica de la solución sólida de $\text{Sr}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$, encontrando que las composiciones donde $x=0$ son las que presentaron una mejor actividad [36, 37].

Uno de los métodos que se han utilizado para incrementar la actividad fotocatalítica de los materiales es el empleo de co-catalizadores. En el caso de los tantalatos y niobatos, Kudo y col. han trabajado con el NiO, encontrando una mejora considerable en la producción de hidrógeno [32, 36-38].

Si al uso de un co-catalizador se le agrega otra variable como lo es el sintetizar el material por un método alternativo, se pueden provocar mejoras considerables en la eficiencia de la generación de hidrógeno, como lo reportan en su trabajo Kakihana y col. [39]. Ellos encontraron que el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por el método de complejos polimerizables y utilizando 0.15% de NiO como co-catalizador genera el doble de la cantidad de hidrógeno que lo reportado por Kudo en el 2003, en donde se probó el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por el método cerámico tradicional, empleando el mismo co-catalizador [31, 39].

Otro método que se ha empleado con la finalidad de incrementar la producción fotocatalítica de hidrógeno en los materiales con estructura laminar es el de incorporar cationes entre las capas de los mismos. Shimizu y col. lograron incorporar H, K y Rb entre las láminas de la estructura y encontraron que aunque sí presentan actividad, los rendimientos no son tan altos como los mostrados por los materiales sin estos cationes [40].

En trabajos más recientes se reportan estudios del dopaje del $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ con nitrógeno, con la finalidad de activar el material bajo luz visible. Lee y col. presentan resultados en donde se puede apreciar el incremento que se da al

realizar el dopaje a los niobatos de estroncio [41], logrando incluso mejorar los obtenidos por Kakihana en su trabajo del 2002 [37]; sin embargo, al realizar el dopaje con nitrógeno, la estructura ortorrómbica original cambió a una estructura cúbica [41].

Considerando la alta actividad mostrada en la conversión de agua por los tantalatos y niobatos y a las investigaciones que se han realizado sobre la aplicación de los materiales laminares en degradaciones fotocatalíticas de compuestos orgánicos [42], se decidió investigar el empleo de estas estructuras tipo perovskita en la degradación fotocatalítica de colorantes orgánicos.

1.6 Colorantes modelo empleados en las pruebas fotocatalíticas con

los materiales $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb).

1.6.1 Cristal violeta

Los colorantes y las pinturas son parte de los principales contaminantes presentes en los efluentes industriales [43, 44]. La eliminación del color del agua residual de la industria textil ha sido objeto de estudio por la potencial toxicidad de los colorantes y por los grandes problemas de visibilidad que se pueden presentar.

En el nivel mundial, cada año se manufacturan cerca de 0.7 millones de toneladas de colorantes orgánicos para ser utilizados por los sectores textil, de

curtido, pinturas industriales, alimentos, plásticos, cosméticos y electrónicos, principalmente [45].

Algunas estimaciones recientes indican que aproximadamente el 12% de los colorantes sintéticos textiles empleados cada año se pierden durante la manufactura y los procesos de operación y el 20% de estos colorantes entran en contacto con el ecosistema a través de los efluentes generados en los tratamientos de agua residual industrial [46].

En este trabajo de tesis se decidió trabajar con dos colorantes que fueron elegidos considerando su estructura química. Uno pertenece al grupo de trifenilmetano (cristal violeta) y el otro se clasifica como antraquinona (rojo alizarín S).

1.6.1 Cristal violeta.

El cristal violeta forma parte de la clasificación de trifenilmetanos en los colorantes. Su estructura química se presenta en la figura 1.7.

debido a que presenta propiedades antifúngicas, antibióticas y antiparasitarias [49, 50]; también para reducir las infecciones bacteriológicas [51] y como detergente, champú, en aplicaciones dermatológicas, lajas de dientes, engrasantes y tintas, entre otras [52].

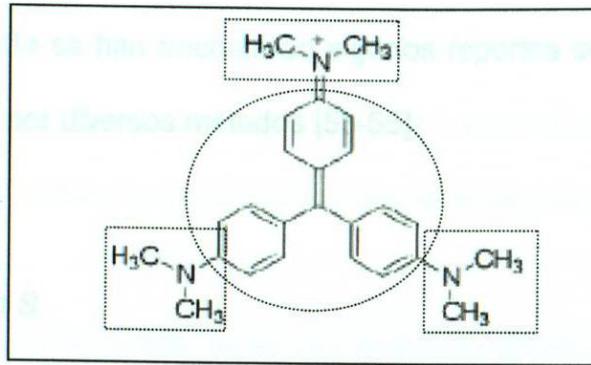


Fig. 1.7. Estructura química del cristal violeta.

Este tipo de moléculas contiene en su estructura un grupo de átomos que son los responsables del color, los cuales se conocen como grupos cromóforos. En el cristal violeta el grupo cromóforo es la estructura del trifenilmetano [47], la cual aparece indicada con el círculo punteado en la figura 1.7.

Adicionalmente a los grupos cromóforos existen moléculas que algunas estructuras presentan, las cuales son capaces de intensificar el color. Estos grupos reciben el nombre de auxocromos [47]. El cristal violeta cuenta con tres auxocromos correspondientes al NR_2 , señalados en los recuadros punteados de la misma figura.

El cristal violeta ha sido empleado en diversas actividades microbiológicas, debido a que presenta propiedades antifúngicas, antisépticas y antiprotozoarios [49, 50]; también para realizar las tinciones bacteriológicas [51] y como detergente, shampoo, en aplicaciones dentales, tarjeta de circuitos, impresoras y tintas, entre otros [52].

En la bibliografía se han encontrado algunos reportes sobre la degradación de este colorante por diversos métodos [53-55].

recubrimiento para vidrio y anticorrosivos, además de las pinturas [52].

1.6.2 Rojo alizarín S.

Al igual que el cristal violeta, ya se han realizado estudios en la degradación del rojo alizarín S, empleando diferentes técnicas [57-60].

Como ya se mencionó anteriormente, el rojo alizarín S pertenece al grupo de colorantes que tienen estructura tipo antraquinona. En la figura 1.8 se muestra la estructura del rojo alizarín S.

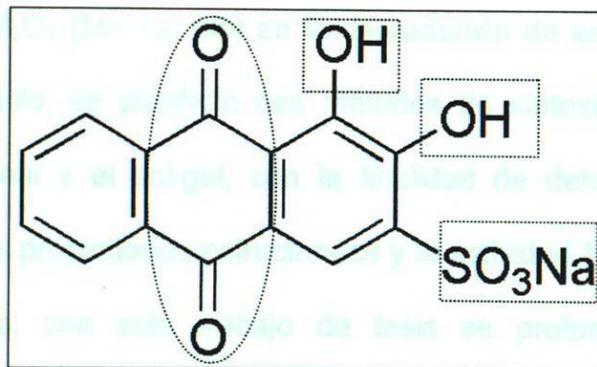


Figura 1.8. Estructura química del rojo alizarín S.

Este colorante tiene como grupo cromóforo la estructura quinoide, la cual se señala en el círculo punteado de la figura 1.8 y presenta tres auxocromos, de los cuales dos son el grupo OH^- y uno es el SO_3^- , tal como se indica en la figura anterior.



Este colorante ha sido empleado en el área de la medicina, principalmente en la histología [56], como recubrimiento antirreflexivo, fotorreceptor, recubrimiento para vidrio y anticorrosivo, además de las pinturas [52].

Al igual que el cristal violeta, ya se han realizado estudios en la degradación del rojo alizarín S, empleando diferentes técnicas [57-60].

1.6 Objetivo general

Tomando en consideración esta recopilación de información y como ya se ha mencionado previamente, este trabajo de investigación pretende evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales tipo perovskita con estructura laminar de la familia $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) en la degradación de estos dos colorantes orgánicos. Para ello, se plantean dos métodos de síntesis, como lo son el cerámico tradicional y el sol-gel, con la finalidad de determinar la relación existente entre las propiedades estructurales y la actividad fotocatalítica que se muestre. Además, con este trabajo de tesis se pretende proponer una alternativa más para los tratamientos de agua residual industrial.

1) Sintetizar los compuestos $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) mediante dos métodos: cerámico tradicional y sol-gel.

1.7 Hipótesis.

2) Comparar las propiedades fotocatalíticas y estructurales de los compuestos sintetizados a través de métodos cerámico tradicional y sol-gel.

Al obtener materiales laminares tipo perovskita con estructura $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) mediante diferentes métodos de síntesis, se logrará controlar algunas

propiedades fisicoquímicas y/o estructurales, permitiendo aplicar estos materiales en la degradación fotocatalítica de colorantes orgánicos.

1.8 Objetivos

1.8.1 Objetivo general.

Sintetizar y caracterizar los compuestos tipo perovskita laminar de fórmula general $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb), para ser empleados como fotocatalizadores en la degradación de colorantes orgánicos.

1.8.2 Objetivos particulares.

- 1) Sintetizar los compuestos $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) mediante dos métodos: estado sólido y sol-gel.
- 2) Caracterizar las propiedades fisicoquímicas, estructurales y texturales de los compuestos sintetizados a través de técnicas como: difracción de rayos-X en polvos, análisis térmico, espectroscopía infrarroja, análisis de área superficial (método BET), espectroscopía ultravioleta-visible (E_g) y microscopía electrónica de barrido (incluyendo análisis por EDS).

- 3) Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales preparados, en las reacciones de degradación de colorantes orgánicos, como el rojo alizarín S y el cristal violeta, a pH 3 y 5.
- 4) Evaluar la actividad fotocatalítica del TiO₂ Degussa P25, en las reacciones de degradación de colorantes orgánicos, como el rojo alizarín S y el cristal violeta, a pH 3 y pH 5, para realizar una comparación de la eficiencia de los materiales preparados.
- 5) Determinar los parámetros cinéticos, como la constante de velocidad de la reacción (k) y el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de las reacciones estudiadas.
- 6) Establecer el posible efecto del pH en las reacciones de degradación de los colorantes.
- 7) Establecer la posible relación entre la estructura cristalina de los materiales sintetizados y sus propiedades fotocatalíticas.

REFERENCIAS

1. Brown, T. L., LeMay, H., Bursten, B. **Química, la ciencia central**. Pearson Prentice Hall, México (1998).
2. <http://www.ecologiaverde.com/2008/05/19/distribucion-del-agua-en-el-mundo/>, consultada el 05 de marzo de 2009, 14:38 h.
3. http://www.unesco.org/water/wwap/facts_figures/agua_industria.shtml, consultada el 05 de marzo de 2009, 15:13 h.
4. Comisión Nacional del Agua. **Estadísticas del agua en México**, SEMARNAT, México (2008).
5. Sette, R., Jiménez, D., De Lora, F. **Tratamiento de aguas residuales**, Reverté (1996).
6. <http://www.ross.com.es/cwh/depurado.htm>, consultada el 07 de marzo de 2009, 13:45 h.
7. <http://www.sadm.gov.mx/sadm/jsp/seccion.jsp?id=139>, consultada el 06 de marzo de 2009, 15:07 h.
8. Blesa, M. **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea**. Texto colectivo elaborado por red CYTED VIII-G, Argentina (2001).
9. Baird, C. Seymour, R. **Química ambiental**, Reverté, versión en español (2001).
10. Blesa, M., Blanco, J. **Tecnologías emergentes para estudiar los problemas del tratamiento de agua en países en desarrollo**. Texto colectivo elaborado por red Solar Safe Water, España (2004).
11. Al-Rasheed, R. **Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview**, Presentado en el 4° Simposio de la Corporación de Conversión de Agua Salina (SWCC en sus siglas en inglés), Jeddah (2005).
12. Bandala, E., Corona, Raúl., Uscanga, M. **Aplicación de procesos avanzados de oxidación en la desactivación secuencial de microorganismos resistentes en agua**. *Ciencia...Ahora*, N° 20, año 10, 52 (2007).
13. Kabra, K., Chaudhary, R., Sawhney, R. **Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43: 7683-7696 (2004).

14. Chiing, Ch., Chung, L. **Mechanistic studies of the photocatalytic degradation of methyl green: An investigation of products of the decomposition processes.** *Environ. Sci. Technol.* 41: 4389-4396 (2007).
15. Srinivasan, M., White, T. **Degradation of methylene blue by three-dimensionally ordered macroporous titania.** *Environ. Sci. Technol.* 41: 4405-4409 (2007).
16. Pelentridou, K., Stathatos, E., Karasali, H., Lianos, P. **Photodegradation of the herbicide azimsulfuron using nanocrystalline titania films as photocatalyst and low intensity black light radiation or simulated solar radiation as excitation source,** *J. Hazard. Mater.* 163: 756-760 (2009).
17. Han, S., Li, J., Xi, H., Xu, D., Zuo, Y. Zhang, J. **Photocatalytic decomposition of acephate in irradiated TiO₂ suspensions.** *J. Hazard. Mater.* 163: 1165-1172 (2009).
18. Xiang, S., Zhi, L., Shan, X., Jun, G. **Degradation of nitrobenzene using titania photocatalyst co-doped with nitrogen and cerium under visible light illumination.** *J. Hazard. Mater.* 162: 1193-1198 (2009).
19. Nikolaki, M., Zerva, C., Philippopoulos, C. **Photocatalytic oxidation of 1,3-dichloro-2-propanol aqueous solutions with modified TiO₂ catalysts,** *Appl. Catal. B-Environ.*, Artículo en prensa.
20. Sayilkan, F., Asiltürk, M., Kiraz, N., Burunkaya, E., Arpaç, E., Sayilkan, H. **Photocatalytic antibacterial performance of Sn⁴⁺-doped TiO₂ thin films on glass substrate.** *J. Hazard. Mater.* 162: 1309-1316 (2009).
21. Rizzo, L., Meric, S., Kassinos, D., Guida, M., Russo, F. Belgiorno, V. **Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays.** *Water Res.* 43: 979-988 (2009).
22. Janus, M., Morawski, A. **New method of improving photocatalytic activity of commercial Degussa P25 for azo dyes decomposition.** *Appl. Catal. B-Environ.* 75: 118-123 (2007).
23. Miyauchi, M., Takashio, M., Tobimatsu, H. **Photocatalytic activity of SrTiO₃ codoped with nitrogen and lanthanum under visible Light illumination,** *Langmuir.* 20: 232-236 (2004).
24. Tang, J., Zou, Z., Katagiri, M., Kako, T., Ye, J. **Photocatalytic degradation of MB on MIn₂O₄ (M = alkali earth metal) under visible light: effects of crystal and electronic structure on the photocatalytic activity.** *Catal. Today.* 93-95: 885-889 (2004).



25. Tang, J., Zou, Z., Katagiri, M., Kako, T., Ye, J. **Photocatalytic degradation of methylene blue on CaIn_2O_4 under visible light irradiation.**, *Chem. Phys. Lett.* 382: 175-179 (2003).
26. Chihuan, H., Mingyuan, G. **Preparation, characterization and photocatalytic properties of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ powders.** *Scripta Mater.* 55: 481-484 (2006).
27. Krishnan, R. **Hydrogen generation at irradiated oxide semiconductor-solution interfaces.** *J. Appl. Electrochem.* 37: 765-787 (2007).
28. Xu, H., Navrotsky, A., Su, Y., Balmer, M. **Perovskite solid solutions along the NaNbO_3 - SrTiO_3 join: phase transitions, formation enthalpies, and implications for general perovskite energetics.** *Chem. Mater.* 17: 1880-1886 (2005).
29. Kato, H., Kudo, A. **New tantalate photocatalysts for water decomposition into H_2 and O_2 .** *Chem. Phys. Lett.* 295: 487-492 (1998).
30. Rivas, F., Carbajo, M., Beltrán, F., O. Gimenoa, Frades, **Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites.** *J. Hazard. Mater.* 155: 407-414 (2008).
31. Kato, H., Kudo, A. **Photocatalytic water splitting into H_2 and O_2 over various tantalate photocatalysts.** *Catal. Today.* 78: 561-569 (2003).
32. Kudo, A., Kato, H., Nakagawa, S. **Water splitting into H_2 and O_2 on new $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Nb}$ and Ta) photocatalysts with layered perovskites structures: factors affecting the photocatalytic activity.** *J. Phys. Chem. B.* 104: 571-575 (2000).
33. <http://www.quimicaweb.net/tablapperiodica/paginas/niobio.htm>, consultada el 17 de marzo de 2009, 15:25.
34. Seraji, S., Wu, Y., Limmer, S., Chou, T., Nguyen, C., Forbess, M., Cao, G. **Processing and properties of vanadium doped strontium niobate,** *Mater. Sci. Eng. B* 88: 73-78 (2002).
35. Okuwada, K., Nakamura, S., Nozawa, H. **Crystal growth of layered perovskite $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ film by the sol-gel technique.** *J. Mater. Res.* 14: 855-860 (1999).
36. Kato, H., Kudo, A. **Energy structure and photocatalytic activity for water splitting of $\text{Sr}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ solid solution.** *J. Photoch. Photob. A.* 145: 129-133 (2001).

37. Yoshino, M., Kakihana, M., Cho, W., Kato, H., Kudo, A. **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 H_2 and O_2 .** *Chem. Mater.* 14: 3369-3376 (2002).
38. Kudo, A. Development of photocatalyst materials for water splitting. *Int. J. Hydrogen Energ.* 31: 197–202 (2006).
39. Yoshioka, K., Petrykin, V., Kakihana, M., Kato, H., Kudo, A. **The relationship between photocatalytic activity and crystal structure in strontium tantalates.** *J. Catal.* 232 102–107 (2005).
40. Shimizu, K., Tsuji, Y., Hatamachi, T., Toda, K., Kodama, T., Satoh, M., Kitayama, Y. **Photocatalytic water splitting on hydrated layered perovskite tantalate $\text{A}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A = H, K, and Rb).** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6: 1064–1069 (2004).
41. Sang, M., Pramod, H., Hyun, K., Dong, W., Jum, S., Sang, W., Jae, S. **Photocatalytic hydrogen production from water–methanol mixtures using N-doped $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ under visible light irradiation: effects of catalyst structure.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7: 1315-1321 (2005).
42. Dong W., Kyung Y., Jindo, K., Hyun., K., Sang, W., Jae, S. **Photocatalytic degradation of CH_3Cl over a nickel-loaded layered perovskite.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 42: 1184-1189 (2003).
43. <http://www.medio-ambiente.info/modules.php?op=modload&name=News&file=article&sid=191>, consultada el 06 de marzo de 2009, 12:15 h.
44. <http://www.lenntech.com/espanol/papel-celulosa.htm>, consultada el 06 de marzo de 2009, 12:22 h.
45. Rajeshwar, K., Osugi, M., Chanmanee, W., Chenthamarakshan, C., Zaroni, M., Kajitvichyanukul, P., Krishnan, R. **Review heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media.** *J. Photochem. Photobio. C: Photochemistry Reviews.* 9: 15–36 (2008).
46. Pirillo, S., Luján, M., Rueda, E. **Adsorption of Alizarin, Eriochrome Blue Black R, and Fluorescein Using Different Iron Oxides as Adsorbents.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 46: 8255–8263 (2007).
47. Macy, R. **Química orgánica simplificada.** Reverté (1976).
48. http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/meiq/perez_I_oa/capitulo4.pdf, consultada el 09 de marzo de 2009, 11:20 h.

49. http://www.ihcworld.com/_protocols/special_stains/alizarin_red_s.htm, consultada el 09 de marzo de 2009, 11:33 h.
50. Sabnis, R. **Handbook of acid-base indicators**. CRC Press. Estados Unidos de América (2008).
51. Mohamed, A., Nasr, B., Abdellatif, G. **Electrochemical degradation of anthraquinone dye Alizarin Red S by anodic oxidation on boron-doped diamond**. *Dyes Pigments*. 73: 86-89 (2007).
52. Liu, N., Wu, T., Zhao, J., Hidaka, H. Serpone, N. **Photoassisted degradation of dye pollutants. 8. Irreversible degradation of alizarin red under visible light radiation in air-equilibrated aqueous TiO₂ dispersions** *Environ. Sci. Technol.* 33: 2081-2087 (1999).
53. Choudhary, E., Capalash, N., Sharma, P. **Genotoxicity of degradation products of textile dyes evaluated with rec-assay after photo Fenton and ligninase treatment**. *J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.* 23: 279–285 (2004).
54. Gao, J., Yu, J., Lu, Q., He, X., Yang, W., Li, Y., Pu, L., Yang, Z. **Decoloration of alizarin red S in aqueous solution by glow discharge electrolysis**. *Dyes Pigments*. 76: 47-52 (2008).
55. Andersen, W., Turnipseed, S., Karbiwnyk, C., Lee, R., Clark, S., Rowe, D., Madson, M., Miller, K. **Multiresidue method for the triphenylmethane dyes in fish: Malachite green, crystal (gentian) violet, and brilliant green**. *Anal. Chimic. Acta*. Artículo en prensa (2008).
56. Lilley, L., Aucker, R., Lake, R., Gómez del Campo, R. **Farmacología en enfermería**, Elsevier, Edición 2, España (1999).
57. Rodríguez, E. **Bacteriología general: Principios y prácticas de laboratorio.**, Editorial Universidad de Costa Rica (2005).
58. Chiing, Ch., Fu, M., Kung, Ch., Chia, W., Chung, L. **Photocatalyzed N-demethylation and degradation of cristal violet in titania dispersions under UV irradiation**. *Dyes Pigments*. 75: 434-442 (2007).
59. Sahoo, C., Gupta, A., Anjali, P. **Photocatalytic degradation of Crystal Violet (C.I. Basic Violet 3) on silver ion doped TiO₂**. *Dyes Pigments*. 74: 283-287 (2007).
60. Alshamsi, F., Albadwawi, A., Alnuaimi, M., Rauf, M., Salman, S. **Comparative efficiencies of the degradation of Crystal Violet using UV/hydrogen peroxide and Fenton's reagent**. *Dyes Pigments*. 74: 283-287 (2007).

CAPÍTULO 2

MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1 Métodos de síntesis de la familia $Sr_2M_2O_7$ ($M = Ta, Nb$).

C A P Í T U L O 2

Actualmente existe una gran variedad de métodos para preparar materiales sólidos; la elección del método dependerá de las características que se estén buscando, en relación con sus propiedades físicas, químicas, estructurales y morfológicas.

MÉTODO EXPERIMENTAL

En este trabajo se sintetizó la familia de los compuestos tipo perovskitas laminares, con fórmula general $Sr_2M_2O_7$ ($M = Ta, Nb$). Se emplearon dos métodos de síntesis: reacción en estado sólido y sol-gel. En el caso del método sol-gel se realizaron dos variaciones en las condiciones de reacción: 1) en relación al tipo de precursor (diferente naturaleza química) y 2) al disolvente empleado (buscar un mejor control de la hidrólisis).

El método cerámico tradicional (reacción en estado sólido) se eligió por ser el más utilizado para obtener sólidos policristalinos. Este consiste en mezclar

CAPÍTULO 2

MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1 Métodos de síntesis de la familia $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb).

Actualmente existe una gran variedad de métodos para preparar materiales sólidos; la elección del método dependerá de las características que se estén buscando, en relación con sus propiedades físicas, químicas, estructurales y morfológicas, por mencionar solo algunas.

En este trabajo se sintetizó la familia de los compuestos tipo perovskitas laminares, con fórmula general $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb). Se emplearon dos métodos de síntesis: reacción en estado sólido y sol-gel. En el caso del método sol-gel se realizaron dos variaciones en las condiciones de reacción: 1) en relación al tipo de precursor (diferente naturaleza química) y 2) al disolvente empleado (buscar un mejor control de la hidrólisis).

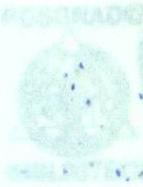
El método cerámico tradicional (reacción en estado sólido) se eligió por ser el más utilizado para obtener sólidos policristalinos. Éste consiste en mezclar

directamente los precursores, en estado sólido, los cuales generalmente son óxidos o carbonatos de los metales [1-3]. En este tipo de reacciones las muestras se someten a diferentes tratamientos térmicos controlados hasta encontrar las condiciones de equilibrio termodinámico y cinético en las cuales se logran obtener las fases cristalinas puras, calentando a altas temperaturas (por lo general superiores a los 1100°C) y utilizando tiempos de reacción largos (mayores a 12 h). Una y de residuos orgánicos, evaporación del disolvente, reacciones de deshidroxilación y cambios estructurales [6].

Debido a las altas temperaturas que se requieren en este tipo de síntesis, se hace necesario buscar alternativas para lograr eficientizar las condiciones experimentales para la obtención de los materiales cerámicos, pretendiendo disminuir la cantidad de energía empleada para realizarlas [4].

En el curso de la síntesis como son: la temperatura, la agitación, la solubilidad de los precursores, el tiempo de acción, el pH, entre otros.

Para preparar materiales con partículas finas y morfologías de orden nanométrico se requieren estrategias que permitan controlar el crecimiento de las mismas durante su formación. Se han desarrollado métodos de síntesis de química suave que permiten tener un control cinético de la reacción [5]. Uno de los métodos más empleado es el proceso sol-gel, que permite lograr una alta pureza, buena homogeneidad, controlar la porosidad y preparar materiales con grandes áreas superficiales. Las reacciones involucradas en la síntesis son las correspondientes, primeramente, a una pre-gelación para que posteriormente se realice la post-gelación. El primer paso, correspondiente a la hidrólisis, se logra a través de la adición de agua, teniendo un cuidadoso control del pH y de la temperatura de reacción. Mientras se efectúa el proceso de hidrólisis, se



realiza, a la par, una polimerización; es decir, se van formando micelas, las cuales continúan incrementándose hasta la formación del gel. Comúnmente se realiza un secado en aire para la eliminación de los disolventes para lograr así la formación de un xerogel. Una vez que finalizó la gelación del material, se realiza el segundo paso, que ocurre cuando se lleva a cabo el secado y la calcinación del mismo. En la post-gelación se llevan a cabo los procesos de: desorción de agua y de residuos orgánicos, evaporación del disolvente, reacciones de deshidroxilación y cambios estructurales [6].

Este método de síntesis presenta algunas desventajas al momento de ponerlo en práctica, ya que se requiere tener el control de la reacción, por lo que es necesario considerar diversos parámetros que afectan el curso de la síntesis como son: la temperatura, la agitación, la solubilidad de los precursores, el tiempo de adición, el pH, entre otros.

En esta investigación se emplearon ambos métodos de síntesis para obtener los materiales de interés, $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) y poder hacer una comparación, relacionando sus propiedades fisicoquímicas con su actividad fotocatalítica.

Las pastillas preparadas se colocaron en crisoles de platino y se sometieron a diferentes temperaturas (800-1050°C) y tiempos de reacción (12-24 h), los cuales se muestran en la Tabla III. Todos los tratamientos se realizaron bajo atmósfera de aire y con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, a excepción de la decarbonatación (800°C) en la que se empleó una velocidad de calentamiento de 1°C/min. Este proceso de

2.1.1 Síntesis de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) por reacción en estado sólido.

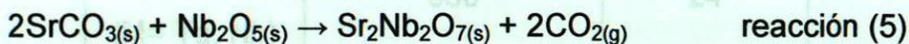
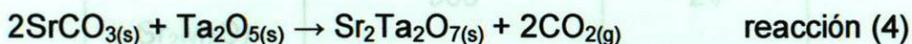
es decir, eliminar el CO_2 presente y, a partir de ellos se inició la reacción en

es Los compuestos $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) fueron preparados por reacción en estado sólido utilizando carbonato de estroncio, $SrCO_3$ (Aldrich, 99.9%) y pentóxido de tántalo, Ta_2O_5 (Aldrich, 99.99%) o pentóxido de niobio, Nb_2O_5 (Aldrich, 99.9%), respectivamente.

TABLA III

Considerando las reacciones (4) y (5), se colocaron cantidades estequiométricas y secas de los reactivos en un mortero de ágata y se realizó la mezcla de los polvos durante 12 min., empleando acetona para lograr una

homogenización completa.



Después de este tiempo, y con ayuda de una prensa hidráulica (Carver Company), se formaron pastillas de los polvos, con la finalidad de lograr un mayor contacto entre las partículas y favorecer su reacción. Se aplicaron presiones de 7 a 8 toneladas métricas. Las pastillas preparadas se colocaron en crisoles de platino y se sometieron a diferentes temperaturas (800-1050°C) y tiempos de reacción (12-24 h), los cuales se muestran en la Tabla III. Todos los tratamientos se realizaron bajo atmósfera de aire y con una velocidad de calentamiento de 5°C/min., a excepción de la descarbonatación (800°C) en la que se empleó una velocidad de calentamiento de 1°C/min. Este proceso de

descarbonatación se hizo con la finalidad de obtener los óxidos de los metales; es decir, eliminar el CO₂ presente y, a partir de ellos se inició la reacción en estado sólido, a temperaturas superiores. En la Tabla III se presentan las condiciones bajo las cuales fueron preparados los materiales, empleando el método cerámico tradicional.

TABLA III

Condiciones de tratamientos térmicos empleados para la reacción en estado sólido de la familia Sr₂M₂O₇ (M= Ta, Nb).

Familia	Temperatura, °C	tiempo, h
Sr ₂ M ₂ O ₇ (M= Ta, Nb)	800	6
	900	24
	950	24
	1000	24
	1030	12

Al finalizar cada tratamiento térmico, las pastillas se molieron y los polvos obtenidos se homogenizaron y fueron analizados mediante difracción de rayos-X en polvos para identificar las fases presentes. Posteriormente, esta misma muestra se sometió a la misma temperatura nuevamente, por otras 12 h (tiempo máximo 24 h). La temperatura de reacción se aumentó con incrementos de 50°C hasta encontrar las condiciones termodinámicas y cinéticas óptimas de síntesis, lo que significa que ya no se observaron cambios

en las fases presentes, a medida que se aumentaba la temperatura o el tiempo de reacción.

Si era posible obtener la fase por este método, reportado en la bibliografía para la síntesis de cerámicos con estructura tipo perovskita laminar

[7] En la figura 2.1 se muestran los pasos del método que se siguió al emplearse la reacción en estado sólido como método de síntesis.

A continuación se explica en forma detallada el método que se siguió para la

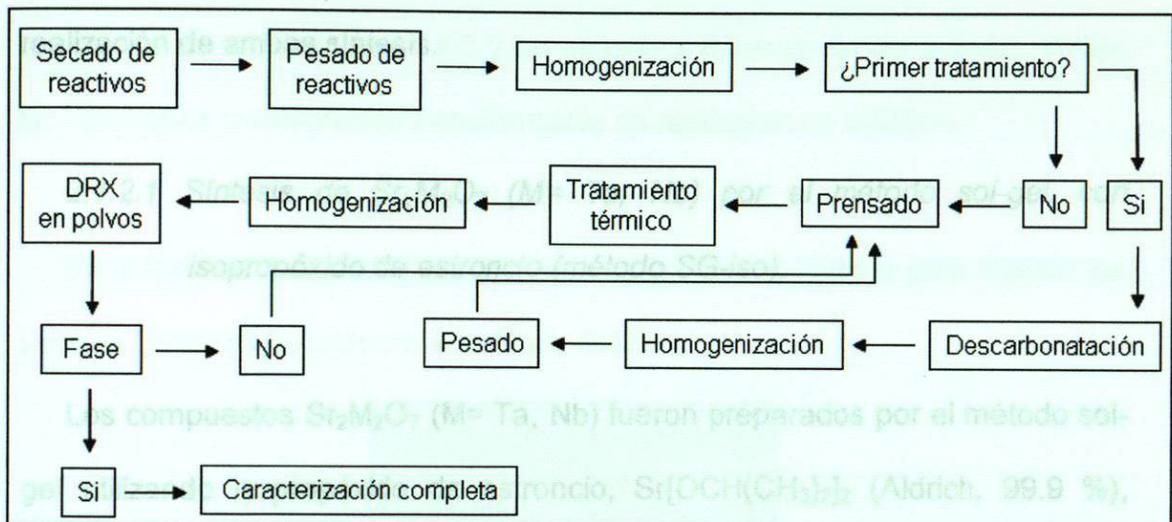


Figura 2.1. Método empleado para la síntesis por reacción en estado sólido.

Ta(OC₂H₅)₅ (Aldrich, 99.98%) o óxido de niobio, Nb(OC₂H₅)₅ (Aldrich,

99.95%), respectivamente utilizando como disolventes agua desionizada,

2.1.2 Síntesis de Sr₂M₂O₇ (M= Ta, Nb) por el método sol-gel.

etanol (DEQ, 90.8%) e isopropanol (D&Q, 90%).

Para preparar los materiales por el método sol-gel se realizaron dos modificaciones a la síntesis convencional. El primer método, al que de aquí en adelante se le denominará método "SG-iso", utilizó como precursores el isopropóxido de estroncio y el etóxido de tántalo. El segundo, llamado método "SG-eg", corresponde a la síntesis que se realizó en ausencia de agua, sustituyéndola por etilenglicol como disolvente, partiendo de acetato de

estroncio y etóxido de tántalo. Estos cambios se hicieron con la finalidad de determinar si era posible obtener la fase por este método, reportado en la bibliografía para la síntesis de cerámicos con estructura tipo perovskita laminar [7].

A continuación se explica en forma detallada el método que se siguió para la realización de ambas síntesis.

2.1.2.1 Síntesis de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) por el método sol-gel, con

isopropóxido de estroncio (método SG-iso).

Los compuestos $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) fueron preparados por el método sol-gel utilizando isopropóxido de estroncio, $Sr[OCH(CH_3)_2]_2$ (Aldrich, 99.9 %), acetato de estroncio, $Sr(C_2H_3O_2)_2$ (Aldrich, 97%) y etóxido de tántalo, $Ta(OC_2H_5)_5$ (Aldrich, 99.98%) o etóxido de niobio, $Nb(OC_2H_5)_5$ (Aldrich, 99.95%), respectivamente, utilizando como disolventes agua desionizada, etanol (DEQ, 99.8%) e isopropanol (DEQ, 90%).

Con base en la reacción (6) se determinaron los gramos de los precursores que se necesitaban para la síntesis del $Sr_2Ta_2O_7$.

Teniendo preparados los embudos con las respectivas soluciones de alcóxidos, se inició la adición del etóxido de tántalo. Después de 10 minutos se



reacción (6)

En un matraz bola de tres bocas se colocó una mezcla con relación 1:2.5 de agua desionizada:etanol, a la cual se le ajustó el pH a 10 con una disolución de hidróxido de amonio al 50%. La mezcla se sometió a reflujo a 70°C bajo agitación constante. Por otro lado, se preparó una solución de isopropóxido de estroncio en isopropanol, en una relación 1:11 y se colocó en un embudo de adición. Posteriormente, se disolvió el etóxido de tántalo en etanol, considerando una relación 1:1.3 y se agregó a un embudo de adición. Todas las relaciones mencionadas anteriormente se realizaron en mililitros.

En la figura 2.2 se muestra el sistema con el que se trabajó para realizar las síntesis de los materiales por el método SG-iso.



Figura 2.2. Equipo de síntesis empleado en los métodos de química suave.

Teniendo preparados los embudos con las respectivas soluciones de gotas controlado del acetato de estroncio al etanol que se encontraba en el alcóxidos, se inició la adición del etóxido de tántalo. Después de 10 minutos se matriz, después de 60 min. se inició la adición del etóxido de niobio, en un tiempo de 90 min. El etóxido que contenía el alcóxido de niobio se lavó con 10

empezó a gotear el isopropóxido de estroncio. El tiempo total de adición fue de 40 minutos. Se procuró que ambas adiciones terminaran en forma simultánea, directamente al matraz, tratando de conseguir una mejor homogenización. La reacción permaneció a $70 \pm 3^\circ\text{C}$ durante 96 h. Pasado este tiempo se retiró el reflujo y se permitió la evaporación de los disolventes durante 36 h. Al finalizar este período se pesó el material obtenido y se distribuyó en porciones para realizar los diferentes tratamientos térmicos.

La síntesis de los compuestos con Nb se realizó utilizando acetato de estroncio en lugar del isopropóxido. *Ta, Nb) por el método sol-gel, empleando etilenglicol como disolvente (método SG-eg)*

Para obtener el $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ se basó en la reacción (7):

Los compuestos $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ta, Nb}$) se obtuvieron por el método sol-gel $2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{s}) + 2\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5(\text{l}) + 38\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7(\text{s}) + 28\text{CO}_2(\text{g}) + 31\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ *Ta(OC₂H₅)₅ (Aldrich, 99.93%) o etóxido de niobio, Nb(OC₂H₅)₅ (Aldrich, 99.96%), respectivamente, empleando etilenglicol (DEO, grado reactivo) como disolvente.*

Considerando una relación molar, disolvente:alcóxido, de 3:1 se colocó etanol en un matraz bola de tres bocas, bajo agitación constante. El pH se ajustó a 9, con hidróxido de amonio al 50%. Se preparó una solución acuosa de acetato de estroncio 2.5:1 y se colocó en un embudo de adición. En otro embudo se trasvasó la cantidad necesaria de etóxido de niobio. Se inició el goteo controlado del acetato de estroncio al etanol que se encontraba en el matraz, después de 60 min. se inició la adición del etóxido de niobio, en un tiempo de 90 min. El embudo que contenía el alcóxido de niobio se lavó con 10

mL de etanol, para arrastrar el material que se empezaba a hidrolizar por el contacto con la humedad del ambiente; además, se adicionaron 5 mL de etanol directamente al matraz, tratando de conseguir una mejor homogenización. La mezcla se mantuvo bajo agitación constante y reflujo a $70\pm 3^\circ\text{C}$ por 72 h. Pasado este tiempo, se retiró el reflujo para permitir la evaporación del disolvente durante 24 h. Finalmente, se dejó el producto de reacción en una estufa, a 70°C , para obtener el material fresco y para a partir de éste, separar diferentes porciones para realizar los tratamientos térmicos necesarios.

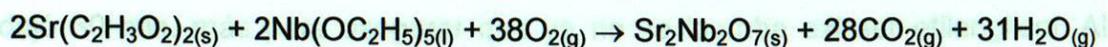
2.1.2.2 Síntesis de $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$) por el método sol-gel, empleando etilenglicol como disolvente (método SG-eg).

Los compuestos $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$) se obtuvieron por el método sol-gel utilizando acetato de estroncio, $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (Aldrich, 97 %) y etóxido de tántalo, $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ (Aldrich, 99.98%) o etóxido de niobio, $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ (Aldrich, 99.95%), respectivamente, empleando etilenglicol (DEQ, grado reactivo) como disolvente.

Para realizar los cálculos se consideraron las reacciones (8) y (9) que se muestran a continuación:



reacción (8)



material residual se le realizaron diversos tratamientos térmicos por reacción (9)

fase laminar.

Para los tantalatos de estroncio, en este método, el primer paso correspondió a la preparación de una mezcla con relación 1:16, de acetato de estroncio en etilenglicol, que se colocó a reflujo, a una temperatura de $70 \pm 3^\circ\text{C}$, con agitación constante durante 60 min. Por otro lado, se preparó una solución 1:14 de etóxido de tántalo:etilenglicol y se dejó en reflujo, a la misma temperatura, por 30 min. Concluido este tiempo, la solución del etóxido de tántalo se trasvasó a un embudo de adición y se procedió a iniciar el goteo de la misma, en el matraz que contenía el alcóxido de estroncio. Dicho proceso se completó en 2 h. Se continuó con el reflujo y la agitación por 30 min. más, tiempo establecido para llevar a cabo la reacción en forma completa.

Las relaciones de alcóxidos:disolventes mencionadas corresponden a volumen en mililitros. El equipo de síntesis empleado es similar al mostrado en la figura 2.2.

Para extraer todo el disolvente fue necesario llevar a cabo una destilación utilizando un equipo rotavapor (Yamato RE200). El matraz que contenía el producto de síntesis se mantuvo a 97°C durante 10 h. La temperatura del agua de reflujo se mantuvo a $8 \pm 2^\circ\text{C}$, con hielo, para asegurar el proceso de condensación del disolvente destilado. Después de las 10 h de destilación se

dejó 30 min. más para asegurar que ya no se lograba extraer etilenglicol. Al material residual se le realizaron diversos tratamientos térmicos para obtener la fase laminar.

En la síntesis de los niobatos de estroncio, se utilizó una relación 1:24.5 de acetato de estroncio:etilenglicol que se colocó a reflujo a $70\pm 3^\circ\text{C}$ bajo agitación constante por 1h. Por otro lado, se preparó una solución 1:21.5 de etóxido de niobio:etilenglicol y se dejó en reflujo, bajo las mismas condiciones por 30 min. Concluido este tiempo la solución del etóxido de niobio se trasvasó a un embudo de adición y se procedió a iniciar el goteo de la misma, en el matraz que contenía el alcóxido de estroncio. Dicho proceso se completó en 45 min. Se continuó con el reflujo y la agitación por 30 min. más, tiempo establecido para llevar a cabo la reacción en forma completa.

Las relaciones de alcóxidos:disolventes mencionadas corresponden a volumen en mililitros. El equipo de síntesis empleado es similar al mostrado en la figura 2.2.

De igual manera que en la síntesis del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ por este mismo método, fue necesario utilizar un rotavapor para la eliminación del disolvente, en este caso se hizo a $160\pm 2^\circ\text{C}$ por 3 h. El agua de reflujo se mantuvo a una temperatura de $8\pm 2^\circ\text{C}$ con hielo. Después de las 3 h, se dejó otros 15 min. para comprobar que

no había más etilenglicol que evaporar. Al sólido residual se le realizaron diversos tratamientos térmicos para obtener la fase binaria.

En la Tabla IV se muestra, a manera de resumen, las diferentes síntesis que se llevaron a cabo y la nomenclatura con la cual serán manejadas en el presente trabajo.

Para lograr una caracterización completa de los materiales se emplearon diferentes técnicas como: difracción de rayos X en polvos (DRX), análisis térmico gravimétrico y diferencial (ATG-ATD), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTF), espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis), fisión de nitrógeno (empleando el método BET) y microscopia electrónica

TABLA IV

Resumen de las condiciones de síntesis encontradas en este trabajo acerca de la familia $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb).

Nomenclatura	Método de síntesis	Precursores	Disolventes
$Sr_2Ta_2O_7$ -ES	Cerámico	$SrCO_3 + Ta_2O_5$	Acetona
$Sr_2Nb_2O_7$ -ES	Tradicional	$SrCO_3 + Nb_2O_5$	
$Sr_2Ta_2O_7$ -SG-iso	Sol-Gel	$Sr[OCH(CH_3)_2]_2 + Ta(OC_2H_5)_5$	Agua, etanol, isopropanol
$Sr_2Nb_2O_7$ -SG-iso		$Sr(C_2H_3O_2)_2 + Nb(OC_2H_5)_5$	Agua, etanol
$Sr_2Ta_2O_7$ -SG-eg		$Sr(C_2H_3O_2)_2 + Ta(OC_2H_5)_5$	Etilenglicol
$Sr_2Nb_2O_7$ -SG-eg		$Sr(C_2H_3O_2)_2 + Nb(OC_2H_5)_5$	



2.2 Caracterización de los materiales $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$).

2.2.1 Caracterización por análisis térmico gravimétrico y diferencial (ATG-ATD).

Los productos de reacción obtenidos en las diversas rutas de síntesis fueron caracterizados para determinar sus propiedades estructurales, fisicoquímicas y morfológicas.

que permitió observar los cambios en el peso de las muestras, como los cambios de fase que sufre la muestra (ATD), además de que identifica las

Para lograr una caracterización completa de los materiales se emplearon diferentes técnicas como: difracción de rayos X en polvos (DRX), análisis térmico gravimétrico y diferencial (ATG-ATD), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF), espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis), fisisorción de nitrógeno (empleando el método BET) y microscopía electrónica de barrido con análisis elemental semicuantitativo (MEB-EDS). Gracias a dichas técnicas fue posible identificar las fases presentes, las principales propiedades fisicoquímicas y la morfología de cada fotocatalizador obtenido.

2.2.2 Caracterización por difracción de rayos X en polvos (DRX).

2.2.1 Caracterización por análisis térmico gravimétrico y diferencial (ATG-ATD).

Los productos de reacción de las rutas de síntesis de cada

Las muestras frescas obtenidas en las síntesis por el método sol-gel fueron evaluadas mediante análisis térmicos para determinar su estabilidad respecto a la temperatura y/o los diferentes fenómenos de descomposición, cristalización o fusión de los materiales. Con esta técnica fue posible establecer las

temperaturas a las cuales se realizarían los tratamientos térmicos para obtener las fases de interés.

El equipo empleado fue un analizador térmico simultáneo SDTQ600 TA Instruments, que permitió conocer los eventos endo y/o exotérmicos, como los cambios de fase que sufre la muestra (ATD), además de que identifica las pérdidas o ganancias de la misma, en peso (ATG).

2.2.3 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF)

Se colocaron aproximadamente 10 mg de muestra y 10 mg de alúmina, material empleado como referencia, sobre crisoles de platino, los cuales se sometieron a un tratamiento térmico, desde 30°C hasta 1200°C, utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min., bajo un flujo constante de nitrógeno de 100 mL/min.

2.2.2 Caracterización por difracción de rayos-X en polvos (DRX en polvos).

Los productos de reacción de todos los tratamientos térmicos de cada síntesis fueron caracterizados mediante esta técnica, para lograr identificar las fases presentes, así como las características estructurales de las mismas. Se utilizó un difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8 Advance, con radiación $\text{CuK}\alpha$ y longitud de onda de 1.5418Å. Para realizar la identificación de

las fases presentes en los materiales se empleó el programa EVA y la base de datos del equipo, los correspondientes al Powder Diffraction File (PDF) [8].

Aproximadamente 1 g del material fue colocado, para su análisis, en un portamuestras de acrílico. El intervalo de ángulos 2θ para el análisis de los materiales fue de 10 a 70°.

2.2.3 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF).

Dadas las características de la técnica de sol-gel de utilizar alcóxidos y trabajar a bajas temperaturas, es importante efectuar un análisis que complemente la caracterización de los diferentes productos de reacción. La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier fue el método que permitió observar el comportamiento que presentaron los materiales a diferentes temperaturas, en relación con los grupos funcionales (materia orgánica) presentes.

Con esta técnica se pudieron identificar de manera clara los grupos funcionales presentes en los polvos, así como en los materiales frescos obtenidos por el método sol-gel.

Las pruebas se llevaron a cabo en un equipo Nicolet 380, en el cual se colocaron 10 mg de muestra sólida en polvo, que fueron presionados con una punta de diamante para su medición. El barrido se realizó en un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . A todos los análisis se les realizó primeramente una corrida de blanco (aire) para eliminar la contribución de los picos de CO_2 , presente en el aire, que pueden interferir en una correcta interpretación de los resultados.

Al emplear la reflectancia difusa como alternativa de medición, se obtuvo la seguridad de que toda la radiación será reflectada, para obtener con mayor precisión el valor de energía de banda prohibida por medio de la esfera de integración.

Una propiedad primordial, en cualquier material semiconductor, es el valor de la energía de banda prohibida, E_g , ya que dicho valor permite relacionar condiciones como el tipo de irradiación con el que se activarán los materiales en las pruebas fotocatalíticas. La espectroscopía de ultravioleta-visible con esfera de integración fue utilizada para determinar los valores de E_g .

El equipo que se empleó para obtener los espectros de los materiales preparados fue un espectrofotómetro de ultravioleta-visible Perkin Elmer modelo Lambda 35, equipado con una esfera de integración para sólidos. Sobre un portamuestras de teflón se colocaron 0.50 g de fotocatalizador, obteniendo siempre el mismo espesor de muestra, y se cubrió con una tapa de cuarzo. Se realizó un barrido espectral en el intervalo de longitud de onda de

200 a 900 nm, con una velocidad de barrido de 120 nm/min. y se empleó un estándar de teflón antes de cada medición.

Las mediciones se realizaron empleando los % de reflectancia difusa, y haciendo uso del modelo matemático de Kubelka-Munk (KM), uno de los tratamientos matemáticos más empleados para la determinación en forma más precisa del E_g . Al emplear la reflectancia difusa como alternativa de medición, se obtuvo la seguridad de que toda la radiación será reflectada, para obtener con mayor precisión el valor de energía de banda prohibida por medio de la ecuación mencionada.

Mediante el software del equipo se hace directamente el cambio a la función KM, basado en la ecuación (1), obteniendo una gráfica en función de la energía. Realizando el cambio de esa energía a eV se pudieron extrapolar los valores para obtener directamente el valor de energía de banda prohibida.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty}')^2}{2R_{\infty}'} = \frac{\alpha}{S} \quad \text{ecuación (1)}$$

Donde

$$R_{\infty}' = \frac{R_{\infty} \text{ muestra}}{R_{\infty} \text{ referencia}} \quad \text{ecuación (2)}$$

La espectroscopía UV-Vis, en su modo de análisis de líquidos, se utilizó para determinar la concentración de los colorantes en el transcurso de las

reacciones de degradación. Los análisis se realizaron en celdas de cuarzo de 1 mL de capacidad, utilizando como blanco agua desionizada, el barrido espectral fue de 200 a 900 nm con una velocidad de barrido de 240 nm/min. y considerando la absorbancia como unidad de medición.

ecuación (4)

2.2.5 Caracterización mediante fisisorción de nitrógeno.

Para determinar el área superficial de los sólidos preparados se empleó la técnica de fisisorción de nitrógeno. Las pruebas se realizaron en un analizador textural Nova 2000e de Quantachrome Instruments.

Con los datos obtenidos para cada muestra y utilizando el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) se efectuaron los cálculos del área superficial mediante la ecuación (3) [9].

$$AS = \left(\frac{P_0 v_B}{RT_0} \right) NS \quad \text{ecuación (3)}$$

Donde AS es el área superficial en \AA^2 , $P_0 = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 0^\circ\text{C}$, R es la constante de los gases, v_B el volumen correspondiente a v_m (dicho valor se obtiene con base en el postulado BET, expresado en la ecuación (4)). N es el número de Avogadro y S es el área ocupada sobre la superficie por una molécula de gas. En esta determinación se utilizó nitrógeno en su punto normal

de ebullición. A esta temperatura (-183°C) el área de la molécula de nitrógeno se toma igual a 16.2 Å² [9].

$$\frac{P}{v(P^0 - P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad \text{ecuación (4)}$$

En la fórmula anterior v es el volumen, reducido a las condiciones estándar, del gas adsorbido a la presión P y temperatura T , P^0 la presión de vapor saturado del nitrógeno a la misma T , v_m el volumen del gas, reducido a las condiciones estándar, adsorbido cuando la superficie se cubre con una capa unimolecular, y c es una constante a una temperatura dada, aproximadamente igual a:

$$c = e^{(E_1 - E_L)/RT} \quad \text{ecuación (5)}$$

Aquí E_1 es el calor de adsorción de la primera capa y E_L es el calor de licuefacción del gas.

Para realizar estos análisis se emplearon 200 mg de catalizador, que se colocaron en una celda de cuarzo que se sometió a una relación de presiones P/P^0 de 0.05 a 1.00, las cuales están dentro del intervalo en el que se cumple lo propuesto por la ecuación BET. Las muestras fueron previamente desgasificadas a una temperatura de 300°C durante 8 horas.

2.2.6 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental semicuantitativo.

Dichas moléculas fueron elegidas según su naturaleza y su estructura química, con base en los contaminantes que usualmente se encuentran en los efluentes industriales.

La microscopía electrónica de barrido permitió identificar la morfología que presentan los materiales obtenidos, además de que por medio del análisis elemental semicuantitativo se comprobó la distribución de los elementos en los compuestos modelo orgánicos seleccionados fueron: cristal violeta (10 ppm, Aldrich, certificado por la comisión de tintas biológicas) y rojo añil (20 ppm, Aldrich, certificado por la comisión de tintas biológicas).

Las pruebas se realizaron a pH 3 y pH 5.

El análisis por MEB fue realizado con un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío, marca JEOL JSM-6490LV, equipado con una sonda de microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDS). Una pequeña muestra de los polvos se distribuyó sobre una cinta de carbón, en un portamuestras de acero inoxidable, para posteriormente recubrir la superficie con una capa conductora (de oro) y lograr observar su morfología. Se hicieron observaciones de la morfología utilizando magnificaciones de 5000, 10000, 15000 y 20000 aumentos. Para verificar semicuantitativamente la composición química en cada material, se realizaron análisis EDS puntuales.

2.3 Pruebas fotocatalíticas con la familia $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb).

Los productos de reacción de cada síntesis en los que se observó la formación de distintas fases cristalinas fueron evaluados para determinar su

actividad fotocatalítica bajo irradiación ultravioleta, empleando para ello diversos colorantes modelo. Dichas moléculas fueron elegidas según su naturaleza y su estructura química, con base en los contaminantes que usualmente se encuentran en los efluentes industriales.

Los compuestos modelo orgánicos seleccionados fueron: cristal violeta (10 ppm, Aldrich, certificado por la comisión de tintas biológicas) y rojo alizarin S (20 ppm, Aldrich, certificado por la comisión de tintas biológicas). Las pruebas se realizaron a pH 3 y pH 5.

Las pruebas de fotocatalisis se realizaron en un reactor de inmersión, tipo batch, de borosilicato, en donde se colocaron 150 mL de disolución del compuesto a degradar y 150 mg de cada catalizador, bajo agitación constante.

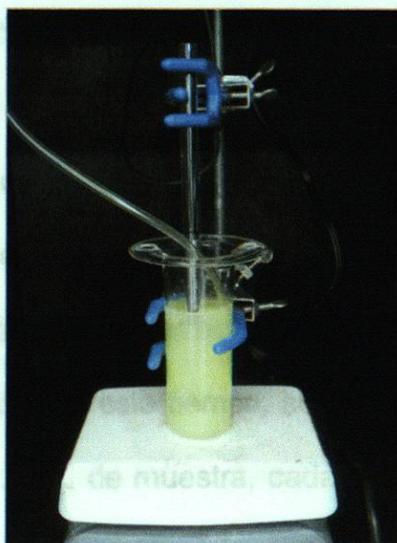


Figura 2.3. Reactor de tubos concéntricos con inmersión de lámpara, tipo batch, empleado en las pruebas de fotocatalisis heterogénea.

En la figura 2.3 se muestra una imagen del reactor utilizado para las pruebas de fotocatalisis heterogénea. La recuperación del sólido empleado se realizó mediante evaporación del líquido residual.

Se empleó una lámpara tipo pluma (marca UVP Products modelo P/N 90-0012-01), que trabaja en una longitud de onda de 254 nm y con una intensidad de $4400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Dicha lámpara se colocó en un tubo de cuarzo, el cual se sumergió completamente en la solución que permaneció bajo un flujo constante de aire seco de 1 mL/s. En las pruebas en las que se ajustó el pH de las soluciones se utilizó H_2SO_4 1N, hasta alcanzar un pH estable de 3. Se utilizó un equipo de espectroscopia de ultravioleta-visible.

Después de realizar el ajuste de pH se observó, mediante espectroscopia de UV-Vis, si existía desplazamiento en el valor de longitud de máxima absorción de la muestra, para poder conocer si se modificó la estructura del colorante.

Para calcular los parámetros cinéticos de cada reacción, tales como la

La dispersión se dejó bajo agitación constante y flujo de aire durante 60 min., en ausencia total de cualquier tipo de luz. En este período se buscó establecer el equilibrio de adsorción-desorción entre el fotocatalizador y el colorante, por lo que se colocó en una caja negra para que no recibiera irradiación de ningún tipo; además, el burbujeo con aire favoreció la formación de radicales $\text{OH}\cdot$. Transcurrido este tiempo, se encendió la lámpara y se inició la toma de alícuotas de 2 mL de muestra, cada 10 min., durante 2 h. Para la

toma de alícuotas se emplearon filtros de nylon de $0.45 \mu\text{m}$, obteniendo así muestras líquidas libres de catalizador. El pH de la solución es un parámetro

importante cuando se realizan pruebas de degradación, por lo que fue monitoreado al principio y al final de cada reacción. La recuperación del sólido empleado se realizó mediante evaporación del líquido residual.

Las cinéticas de la reacción de degradación de cada una de las pruebas se estudiaron registrando la evolución de los picos de absorción máxima, correspondientes al grupo cromóforo, de cada colorante respecto al tiempo, a método de vida fraccional, en el cual el tiempo necesario para descomponer una longitud de onda de 590 nm para el cristal violeta y una longitud de onda de 259 nm para el rojo alizarín S. Las mediciones se llevaron a cabo en un equipo de espectroscopía de ultravioleta-visible.

Una vez que se realizaron las mediciones de concentración del colorante, a medida que transcurría la reacción de degradación, los datos fueron graficados para calcular los parámetros cinéticos de cada reacción, tales como la constante de velocidad específica (k) y el tiempo de vida media ($t_{1/2}$), para de esta manera evaluar la eficiencia fotocatalítica de los semiconductores probados.

El valor de $t_{1/2}$ es el período de vida media de la reacción. De acuerdo con la ecuación (9), es:

Inicialmente se graficaron los datos para determinar si seguían un modelo de cinética de primer orden, debido a que se parte de un solo reactivo que se está convirtiendo en uno o más productos de reacción. Considerando este modelo, al inicio de la reacción, es decir a $t=0$ min., se tiene una disminución de la concentración, llamado a , de cero y después de un tiempo t ese cambio de concentración aumentará. Entonces es posible decir que [9]: las reacciones de

$$\int_0^x \frac{dx}{a-x} = \int_0^t k_1 dt \quad \text{ecuación (6)}$$

$$[-\ln(a-x)]_0^x = [k_1 t]_0^t \quad \text{ecuación (7)}$$

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t \quad \text{ecuación (8)}$$

Para comprobar que las reacciones son de primer orden, se siguió el método de vida fraccional, en el cual el tiempo necesario para descomponer una fracción definida de reactivo, ordinariamente la mitad, se determina para

ciertos valores diferentes de a . Cuando la mitad del reactivo se ha

descompuesto, el tiempo necesario para llevar a cabo esta descomposición, según la ecuación (9), es:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{a}{a/2} \quad \text{ecuación (9)}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad \text{ecuación (10)}$$

El valor de $t_{1/2}$ es el período de vida media de la reacción. De acuerdo con la ecuación anterior (10) el período de vida media de una reacción de primer orden es independiente de la concentración inicial.

En cualquier caso, para claridad total, deben establecerse las unidades de tiempo y concentración que determinan la constante de velocidad específica, k , lo mismo que su temperatura. Sin embargo, en el caso de las reacciones de

primer orden, y solo en éstas, no importan las unidades en las que se exprese la concentración, puesto que k depende de la relación de las dos concentraciones [9]. Así, en todas las cinéticas de este trabajo se han manejado los valores de absorbancia obtenidos en las mediciones de ultravioleta-visible directamente y no con las concentraciones, para realizar los cálculos de la constante de velocidad y el tiempo de vida media, cuidando siempre de obtener gráficas lineales con factores de correlación, r , mayores que 0.999.

Para poder realizar una evaluación de la eficiencia fotocatalítica de los materiales, también se realizaron las reacciones fotocatalíticas utilizando como material de referencia al TiO_2 Degussa P25, ya que es uno de los fotocatalizadores más estudiados con estos colorantes [10,11].

1. Machida, M., Yaguchi, J., Kikuchi, T. Synthesis and photocatalytic property of layered perovskite Lanthanates, $\text{RbLnTa}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Pr, Nd, and Sm). *Chem. Mater.* 12: 2317-2320 (2000).
2. Sato, Y., Yoshimura, S., Chino, T., Nishino, G., Goto, M., Ohta, O. Processing and properties of vanadium doped strontium niobate. *Mater. Sci. Eng. B* 88: 73-78 (2002).
3. Wang, Y., Wang, Y., Wang, Y., Wang, Y. NaTaO_3 catalysts for efficient water splitting. *J. Phys. Chem. B* 107: 14383-14387 (2003).
4. West, A. R. *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley & Sons, Great Britain (1984).
5. Kumar, T. Perovskite related oxides: development of new synthetic methods, materials and properties. *Proc. 9th Conf. on Solid State Chem. India* (2004).
6. Kishimoto, S., Ohtsuka, T., Kudo, A. TiO_2 photocatalysis. *Catal. Today* 35: 293-317 (1997).
7. Babooram, K., Ye, Z. G. New soft chemical routes to ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. *Chem. Mater.* 18: 532-540 (2006).
8. International Center Diffraction Database. Powder Diffraction File-2 Release (2005).
9. Maron, S., Preton, C. *Fundamentos de fisicoquímica*. Editorial Limusa, México (1975).
10. Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, Ch., Hammann, J. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Appl. Catal. B-Environ.* 39: 75-90 (2002).
11. Senthikumar, S., Porkodi, K. Heterogeneous photocatalytic decomposition of Crystal Violet in UV-illuminated sol-gel derived nanocrystalline TiO_2 suspensions. *J. Colloid. Interf. Sci.* 288: 184-18 (2005).

REFERENCIAS

1. Machida, M., Yabunaka, J., Kijima, T. **Synthesis and photocatalytic property of layered perovskite tantalates, $\text{RbLnTa}_2\text{O}_7$ (Ln) La, Pr, Nd, and Sm.** *Chem. Mater.* 12: 812-817 (2000).
2. Seraji, S., Wu, Y., Limmer, S., Chou, T., Nguyen, C., Forbess, M., Cao, G.Z. **Processing and properties of vanadium doped strontium niobate.** *Mater. Sci. Eng. B* 88: 73–78 (2002).
3. Yamakata, A., Ishibashi, T., Kato, H., Kudo, A., Onishi, H. **Photodynamics of NaTaO_3 catalysts for efficient water splitting.** *J. Phys. Chem. B* 107: 14383-14387 (2003).
4. West, A. R. **Solid state chemistry and its applications.** *John Wiley & Sons*, Great Britain (1984).
5. Kumar, T. **Perovskite related oxides: development of new synthetic methods, materials and properties.** *Tesis de doctorado.* Instituto de Ciencia, India. (2004).
6. González, R., López, T., Gómez, R. **Sol-Gel preparation of supported metal catalysts.** *Catal. Today.* 35: 293-317 (1997).
7. Babooram, K., Ye, Z. G. **New soft chemical routes to ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$.** *Chem. Mater.* 18: 532-540 (2006).
8. **International Center Diffraction Database. Powder Diffraction File-2 Release** (2005).
9. Maron, S., Prutton, C. **Fundamentos de fisicoquímica.** *Editorial Limusa.* México (1975).
10. Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, Ch., Herrmann, J. **Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania.** *Appl. Catal. B-Environ.* 39: 75-90 (2002).
11. Senthilkumaar, S. Porkodi, K. **Heterogeneous photocatalytic decomposition of Crystal Violet in UV-illuminated sol-gel derived nanocrystalline TiO_2 suspensions.** *J. Colloid. Interf. Sci.* 288: 184-18 (2005).

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de la familia de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$).

3.1.1 Caracterización de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) por análisis térmico gravimétrico y diferencial (ATG-ATD).

Las muestras frescas obtenidas por el método sol-gel fueron sometidas a un análisis térmico gravimétrico y diferencial con la finalidad de conocer los

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se discutirán en forma detallada los resultados de la caracterización de los productos de reacción obtenidos por los diferentes métodos de síntesis, así como los generados en la evaluación fotocatalítica de degradación de colorantes, para ello se realizaron comparaciones con la actividad fotocatalítica del TiO_2 Degussa P25.

3.1 Caracterización de la familia de $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb).

3.1.1 Caracterización de $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb) por análisis térmico gravimétrico y diferencial (ATG-ATD).

Figura 3.1. Termograma del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -SG-iso en atmósfera de nitrógeno.

Las muestras frescas obtenidas por el método sol-gel fueron sometidas a un análisis térmico gravimétrico y diferencial con la finalidad de conocer los

cambios químicos que pudieran presentar, tales como: estabilidad térmica, transiciones cristalinas, cambio de estado, etc. figura, los fenómenos de pérdida

en peso y diferencia de temperatura se superponen en cierto grado dificultando

la 3.1.1.1 Método SG-iso. por lo que se requirió del uso de una herramienta matemática; esto es, la derivada de la curva, con respecto a la temperatura.

En la figura 3.1 se muestra el termograma que se obtuvo al someter material fresco (secado a 70°C por 24 h) de la síntesis del $Sr_2Ta_2O_7$ preparado con isopropóxido de estroncio, en una atmósfera de nitrógeno. El termograma obtenido para los materiales que contienen Nb mostró un comportamiento similar, por lo que no se presenta en este trabajo.

ambiente y 100°C y corresponde a la eliminación de solventes volátiles y agua

atrapada en el material en forma de humedad. La segunda pérdida en peso, de

-4% (B), se observó entre los 100 y 220°C. Ésta se asocia con la eliminación

de agua que encuentra como parte de la estructura química del material.

Como a las pérdidas anteriores aparecen los fenómenos endotérmicos

correspondientes (1) y (2) en la derivada de ATG. La tercera y cuarta pérdidas en

peso, de -2% (C) y -3% (D), ocurren en los intervalos de temperatura

390-450°C y 550-650°C respectivamente, y corresponden a fenómenos de

combustión de la materia orgánica, los cuales se pueden asociar a los

fenómenos endotérmicos correspondientes (3) y (4) entre 200-350°C y

sexta pérdida en peso (E) y (F), los cuales ocurren en los intervalos de

temperatura de 650-850°C y 850-1100°C, se atribuyeron

a

endotérmico que fue observado en el intervalo de 300 y 1000°C. En el intervalo

de 550 y 650°C se detectó un pico exotérmico (5), que no está asociado con un

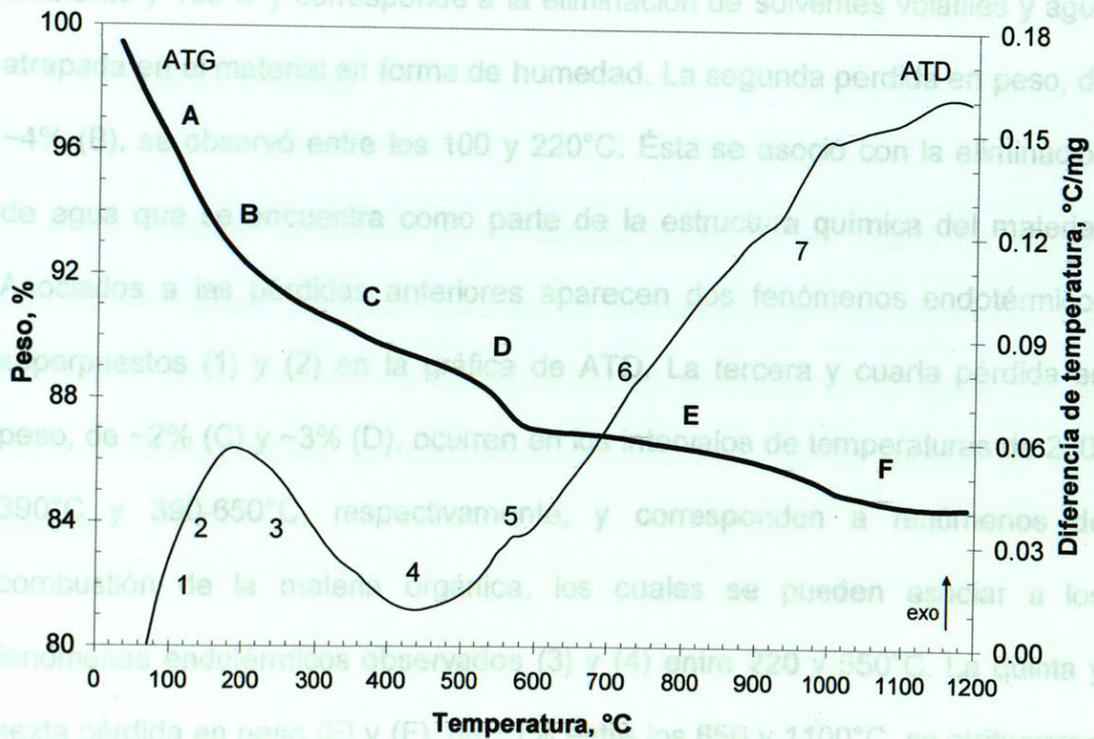


Figura 3.1. Termograma del $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-iso en atmósfera de nitrógeno.

El análisis termogravimétrico muestra una pérdida en peso total de ~15% de la muestra. Como se puede observar en esta figura, los fenómenos de pérdida en peso y diferencia de temperatura se superponen en cierto grado dificultando la definición de los picos por lo que se requirió del uso de una herramienta matemática; esto es, la derivada de la curva, con respecto a la temperatura. Con dichas gráficas fue más sencillo elucidar los límites de las temperaturas de cada transición.

A continuación se describen los fenómenos observados en el termograma. La primera pérdida en peso, de ~5% (A), se encontró entre la temperatura ambiente y 100°C y corresponde a la eliminación de solventes volátiles y agua atrapada en el material en forma de humedad. La segunda pérdida en peso, de ~4% (B), se observó entre los 100 y 220°C. Ésta se asoció con la eliminación de agua que se encuentra como parte de la estructura química del material. Asociados a las pérdidas anteriores aparecen dos fenómenos endotérmicos superpuestos (1) y (2) en la gráfica de ATD. La tercera y cuarta pérdida en peso, de ~2% (C) y ~3% (D), ocurren en los intervalos de temperaturas de 230-390°C y 390-650°C, respectivamente, y corresponden a fenómenos de combustión de la materia orgánica, los cuales se pueden asociar a los fenómenos endotérmicos observados (3) y (4) entre 220 y 550°C. La quinta y sexta pérdida en peso (E) y (F), de ~1% entre los 650 y 1100°C, se atribuyeron a procesos de deshidroxilación. A dicho fenómeno se le asoció un pico endotérmico que fue observado en el intervalo de 900 y 1000°C. En el intervalo de 550 y 650°C se detectó un pico exotérmico (5), que no está asociado con un

aumento en peso, por lo que puede atribuirse a una posible cristalización de fase, transición estructural (cambio de fase) o reacción química. Otro pico exotérmico (6) fue detectado en el intervalo de temperatura de 700 y 800°C. Éste tampoco está asociado a una ganancia de peso por lo que se puede atribuir a una transición de estructura. Un último pico endotérmico fue observado en el intervalo de 900 y 1000°C (7), el cual sí presenta una pérdida en peso menor, correspondiente a la deshidroxilación.

Con base en estos resultados, se decidió realizar calcinaciones de los materiales a temperaturas superiores a los 600°C.

3.1.1.2 Método SG-eg.

El análisis termogravimétrico muestra una pérdida en peso total de ~55% del sólido. A las muestras obtenidas por el método SG-eg se les realizó un análisis térmico simultáneo, siguiendo las mismas condiciones que las anteriores. Los resultados de la muestra de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -SG-eg aparecen en la figura 3.2. El $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -SG-eg mostró un comportamiento similar y no se incluye en este trabajo.

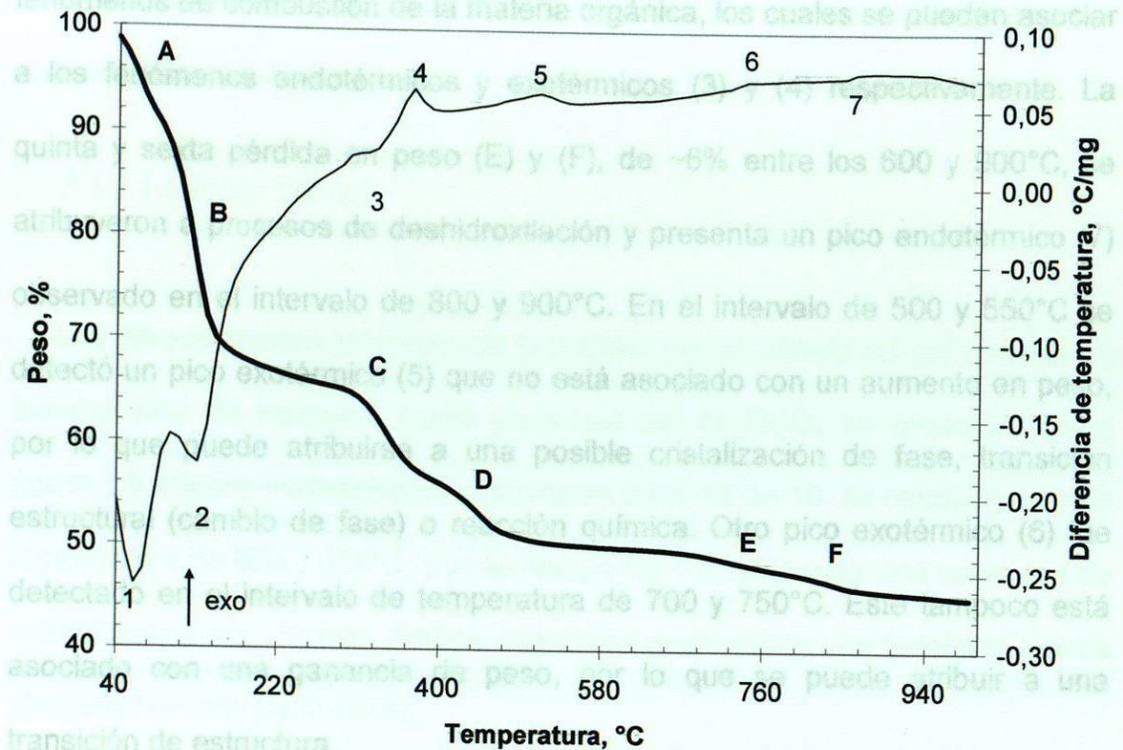


Figura 3.2. Termograma del $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-SG-eg}$ en atmósfera de nitrógeno.

Como se observa en la figura anterior, la muestra que fue preparada empleando etilenglicol pierde un mayor porcentaje de peso, debido a que contiene una mayor cantidad de materia orgánica, así como los picos endotérmicos son más pronunciados debido a que los procesos de combustión de la materia orgánica son mayores.

El análisis termogravimétrico muestra una pérdida en peso total de ~55% del del sólido. A continuación se describen los fenómenos observados en el termograma. La primera pérdida en peso, de ~10% (A), se encontró entre la temperatura ambiente y 100°C y corresponde a la eliminación de solventes volátiles y agua atrapada en el material en forma de humedad. La segunda pérdida en peso, de ~23% (B), se observó entre los 100 y 220°C. Ésta se asoció con la eliminación de agua que se encuentra como parte de la estructura química del material. Asociados a las pérdidas anteriores aparecen dos fenómenos endotérmicos sucesivos (1) y (2) en la gráfica de ATD. La tercera y cuarta pérdida en peso, de ~10% (C) y ~6% (D), ocurren en los intervalos de temperatura de 230-390°C y 390-550°C, respectivamente, y corresponden a

fenómenos de combustión de la materia orgánica, los cuales se pueden asociar a los fenómenos endotérmicos y exotérmicos (3) y (4) respectivamente. La quinta y sexta pérdida en peso (E) y (F), de ~6% entre los 600 y 900°C, se atribuyeron a procesos de deshidroxilación y presenta un pico endotérmico (7) observado en el intervalo de 800 y 900°C. En el intervalo de 500 y 550°C se detectó un pico exotérmico (5) que no está asociado con un aumento en peso, por lo que puede atribuirse a una posible cristalización de fase, transición estructural (cambio de fase) o reacción química. Otro pico exotérmico (6) fue detectado en el intervalo de temperatura de 700 y 750°C. Éste tampoco está asociado con una ganancia de peso, por lo que se puede atribuir a una transición de estructura.

Como se observa en la figura anterior, la muestra que fue preparada empleando etilenglicol pierde un mayor porcentaje de peso, debido a que contiene una mayor cantidad de materia orgánica, así como los picos endotérmicos son más pronunciados debido a que los procesos de combustión de la materia orgánica son mayores.

Con base en estos resultados se decidió realizar calcinaciones de los materiales, a temperaturas superiores a los 600°C.

Figura 3.3. Difractogramas del Sr₂Ta₂O₇-SG-iso obtenidos a 800 y 850°C.

3.1.2 Caracterización de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) por difracción de rayos X en polvos (DRX en polvos).

calcinada a 800°C son anchas y corresponden, en su mayoría, al patrón de la fase hexagonal $SrTa_4O_{11}$, reportado en la tarjeta ICDD-83-0608 [2].

3.1.2.1 Método SG-iso.

Los difractogramas obtenidos de la síntesis por el método sol-gel empleando el material es mayoritario, por ello se decidió incrementar en 50°C la isopropóxido de estroncio como precursor del $Sr_2Ta_2O_7$ se muestran en la figura 3.3. Dichos materiales se prepararon a un pH de 10, se calcinaron a una temperatura de 800 y 850°C , por un tiempo de 4 h, utilizando una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Ambos materiales presentaron una tonalidad blanca después de cada tratamiento.

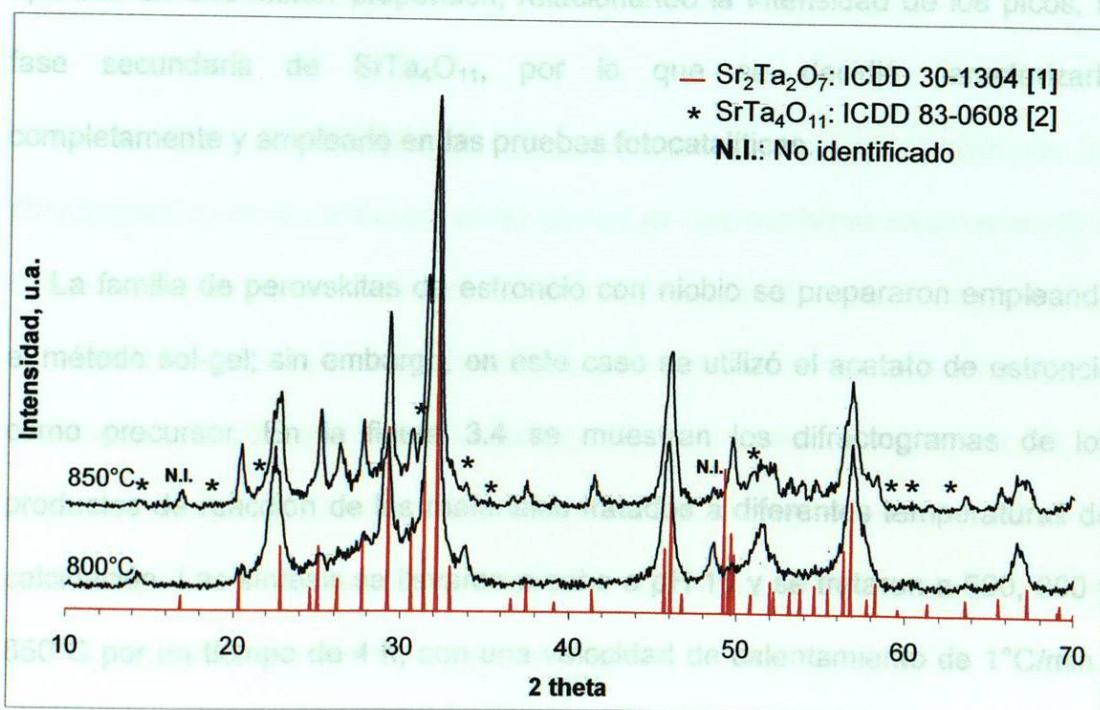


Figura 3.3. Difractogramas del $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-iso obtenidos a 800 y 850°C ,

durante 4h.

Como se puede observar en la figura anterior, las reflexiones que pertenecen a la muestra calcinada a 800°C son anchas y corresponden, en su mayoría, al patrón de la fase hexagonal $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$, reportado en la tarjeta ICDD-83-0608 [2]. Aunque destacan las reflexiones principales de la fase $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, no es posible asumir que el porcentaje con el que contribuye a la composición del material es mayoritario, por ello se decidió incrementar en 50°C la temperatura de calcinación. A 850°C se obtuvo un material en el cual aparecen picos más definidos, donde la fase cristalina principal corresponde al $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, identificado según la tarjeta ICDD-30-1304 [1]; adicionalmente, se observan dos picos que no se lograron identificar como otra fase binaria en el sistema $\text{SrO}:\text{Ta}_2\text{O}_5$. A diferencia del material calcinado a 800°C, en esta muestra aparece en una menor proporción, relacionando la intensidad de los picos, la fase secundaria de $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$, por lo que se decidió caracterizarlo completamente y emplearlo en las pruebas fotocatalíticas.

La familia de perovskitas de estroncio con niobio se prepararon empleando el método sol-gel; sin embargo, en este caso se utilizó el acetato de estroncio como precursor. En la figura 3.4 se muestran los difractogramas de los productos de reacción de los materiales tratados a diferentes temperaturas de calcinación. Las síntesis se llevaron a cabo a pH 10 y se trataron a 600, 800 y 850°C por un tiempo de 4 h, con una velocidad de calentamiento de 1°C/min., todas las muestras presentaron una tonalidad blanca al final de cada tratamiento.

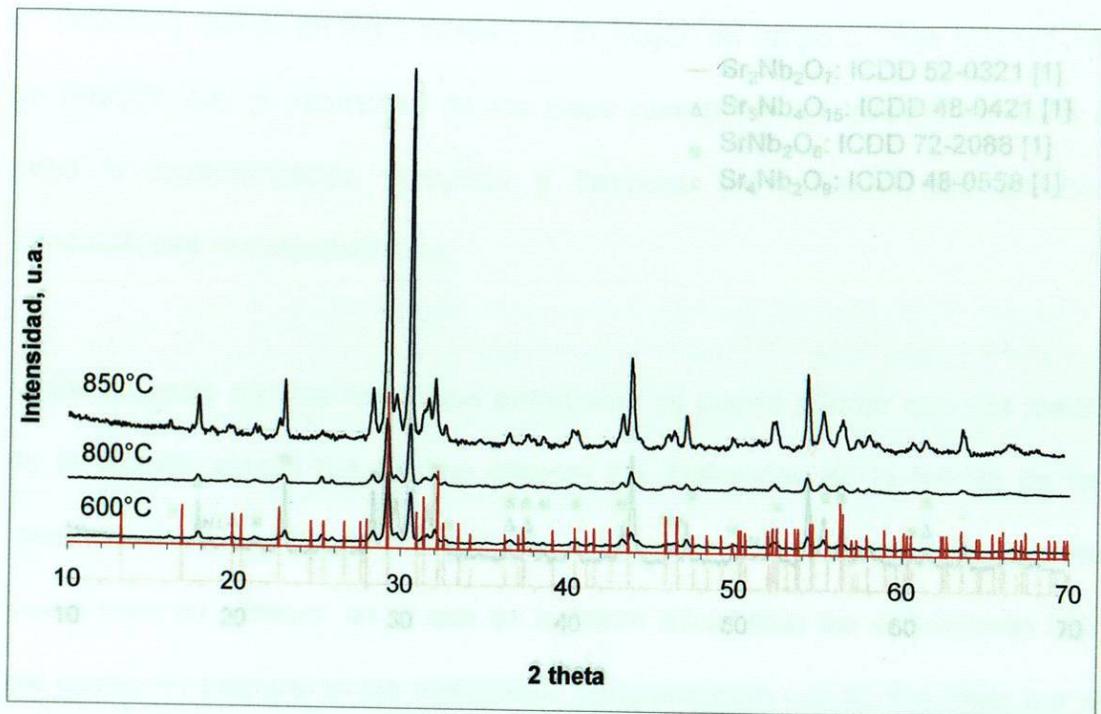


Figura 3.4. Difractogramas del Sr₂Nb₂O₇-SG empleando acetato de estroncio como precursor y obtenidos a 600, 800 y 850°C, durante 4 h.

De la figura 3.4 es posible observar que el principal cambio en los difractogramas es la definición de los picos, ya que conforme se incrementó la temperatura, los picos se fueron haciendo más angostos, pero no se presentó un cambio en relación con las fases que están presentes en cada tratamiento. El difractograma del material calcinado a 850°C se muestra en la figura 3.5, en el cual se identificaron cuatro fases presentes. Se reporta la composición del material calcinado a mayor temperatura ya que se consideró que no presentó cambios estructurales significativos. y cuyo patrón corresponde con la tarjeta ICDD 48-0421 [4]. Por último, se debe mencionar que existen dos picos que no se lograron identificar y que no corresponden a los patrones de la reacción.

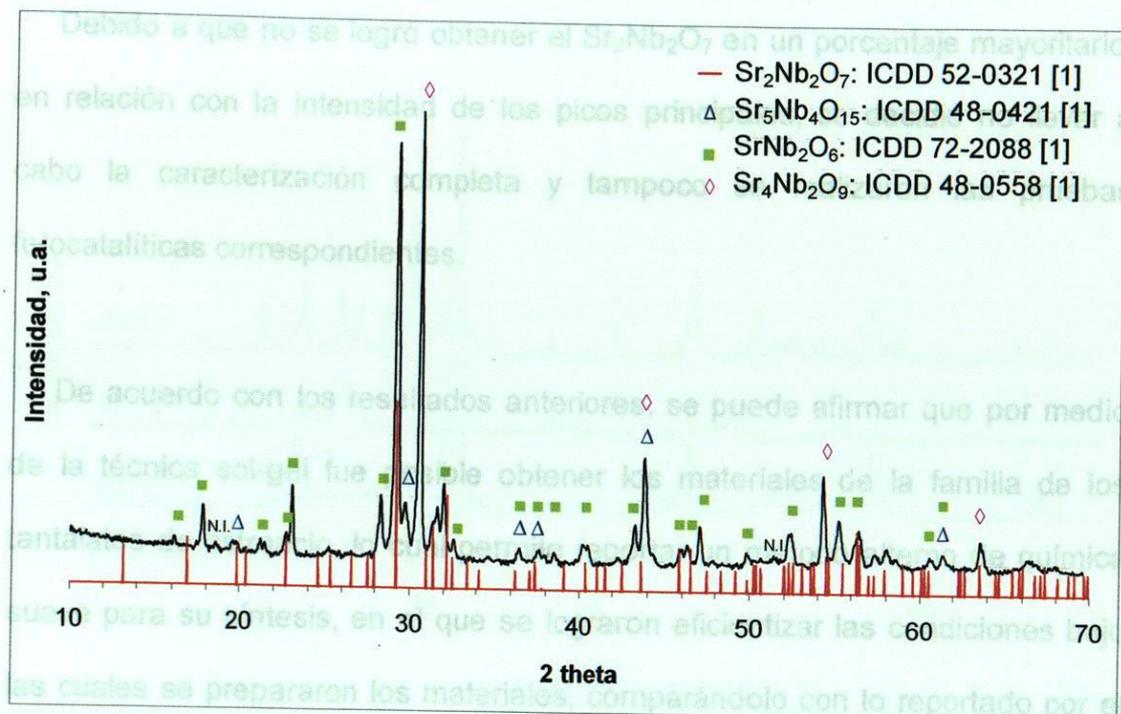


Figura 3.5. Difractograma del $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -SG empleando acetato de estroncio como precursor y obtenido a 850°C , durante 4h.

En la figura 3.5 es posible observar que las reflexiones más intensas corresponden a la fase tetragonal $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, la cual se reporta como la tarjeta ICDD 48-0558, en la base de datos del equipo [6]. La fase ortorrómbica de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ se encontró en una menor proporción y se identificó con la tarjeta ICDD 52-0321 [3]. Adicionalmente a estos dos compuestos, también se detectó la presencia de la fase monoclinica de SrNb_2O_6 , con la tarjeta ICDD 72-2088 [5]; además, se encontraron algunas reflexiones que se identificaron con la fase $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ con sistema hexagonal y cuyo patrón corresponde con la tarjeta ICDD 48-0421 [4]. Por último, se debe mencionar que existen dos picos que no se lograron identificar y que no corresponden a los precursores de la reacción.

Debido a que no se logró obtener el $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ en un porcentaje mayoritario, en relación con la intensidad de los picos principales, se decidió no llevar a cabo la caracterización completa y tampoco se realizaron las pruebas fotocatalíticas correspondientes.

De acuerdo con los resultados anteriores, se puede afirmar que por medio de la técnica sol-gel fue posible obtener los materiales de la familia de los tantalatos de estroncio, lo cual permite reportar un método alternativo de química suave para su síntesis, en el que se lograron eficientizar las condiciones bajo las cuales se prepararon los materiales, comparándolo con lo reportado por el método cerámico tradicional y la síntesis de complejos polimerizables (SCP) [7, 8], ya que en estos trabajos se obtuvieron los materiales a temperaturas superiores a los 900°C .

En la figura 3.5 se logró observar que el material calcinado a 600°C , por 4h,

3.1.2.2 Método SG-eg.

Los resultados de la síntesis del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ siguiendo la ruta SG-eg, se muestran en la figura 3.6. El polvo se sometió a tratamientos térmicos de 600, 800, 850 y 900°C , durante 4 h, utilizando una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Las diferentes temperaturas de calcinación permitieron observar la evolución estructural del material.

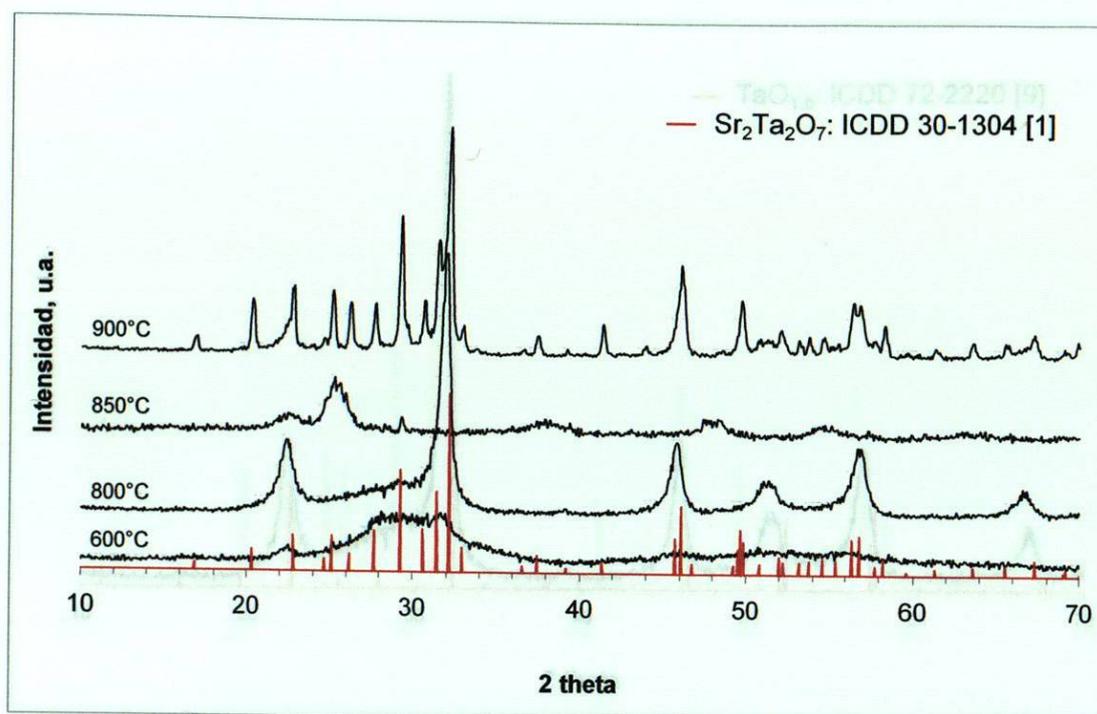


Figura 3.6. Difractogramas del Sr₂Ta₂O₇-SG-eg obtenidos a 600, 800, 850 y 900°C, durante 4h.

En la figura 3.6 se logró observar que el material calcinado a 600°C, por 4h, presenta picos anchos, que denotan el inicio de la cristalización, aquí no se distingue claramente alguna reflexión que indique la presencia de una fase cristalina. A 800°C, el material ya presenta reflexiones, sin embargo dichos picos fueron asociados con una fase tetragonal, TaO_{1.6}, identificada en la base de datos con la tarjeta ICDD 72-2220 [9], en la figura 3.7 se muestra el difractograma de dicha muestra y el patrón respectivo.

Existen algunos picos que no se lograron identificar como una fase binaria del sistema o como los precursores que se usaron para realizar la síntesis.

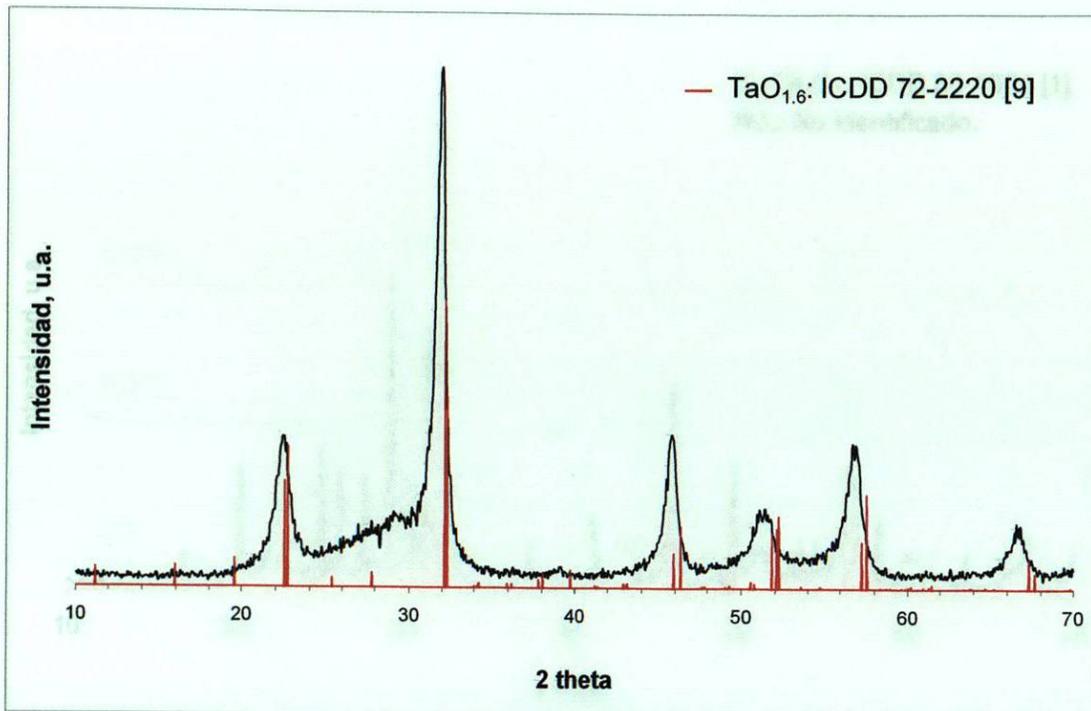


Figura 3.7. Difractograma de los productos de la calcinación a 800°C, durante 4h, en la síntesis del Sr₂Ta₂O₇-SG-eg.

Al igual que para los tratamientos a 800°C, se realizó un tratamiento a 850°C, por 4h, dando como resultado un patrón con picos anchos diferentes a la muestra del tratamiento anterior, indicando una transición estructural y/o reacción. Dichos picos no pudieron ser identificados con alguna fase reportada en el sistema SrO:Ta₂O₅. A 900°C se dio un tratamiento en el que se logró obtener la fase ortorrómbica Sr₂Ta₂O₇, la cual se identificó con la tarjeta ICDD 30-1304, reportada en la base de datos del equipo [1]. En la figura 3.8 se muestra el difractograma resultante y el patrón correspondiente. Existen algunos picos que no se lograron identificar como una fase binaria del sistema o como los precursores que se emplearon para realizar la síntesis.

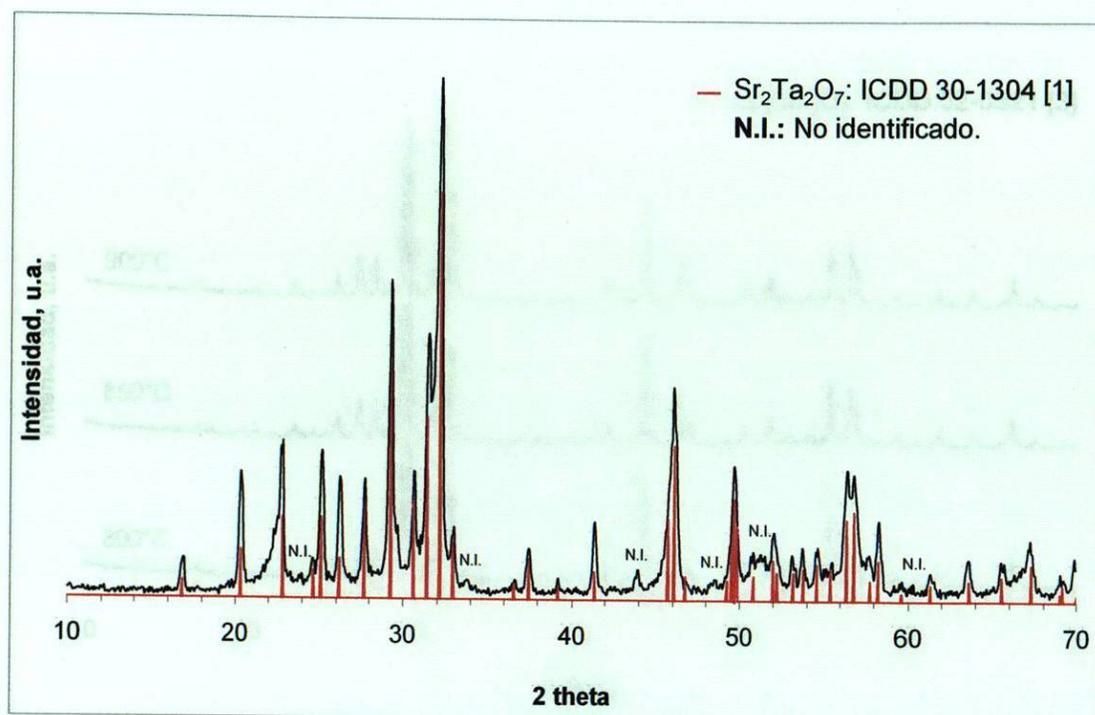


Figura 3.8. Difractograma del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -SG-eg obtenido a 900°C , durante 4h.

Al igual que para los tantalatos de estroncio, se empleó el método sol-gel con etilenglicol para sintetizar los niobatos de estroncio. Estos materiales se calcinaron a 800 , 850 y 900°C , por 4h, con una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. En la figura 3.9 aparecen los difractogramas correspondientes a dichas muestras.

En la figura 3.9 se observó la presencia del mismo patrón de difracción de rayos-X, identificado como el $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, en las muestras con diferentes tratamientos térmicos, se consideró que la temperatura no influyó de forma importante en la composición de los materiales, por lo que se se decidió caracterizar y probar los materiales calcinados a 800°C , durante 4h.

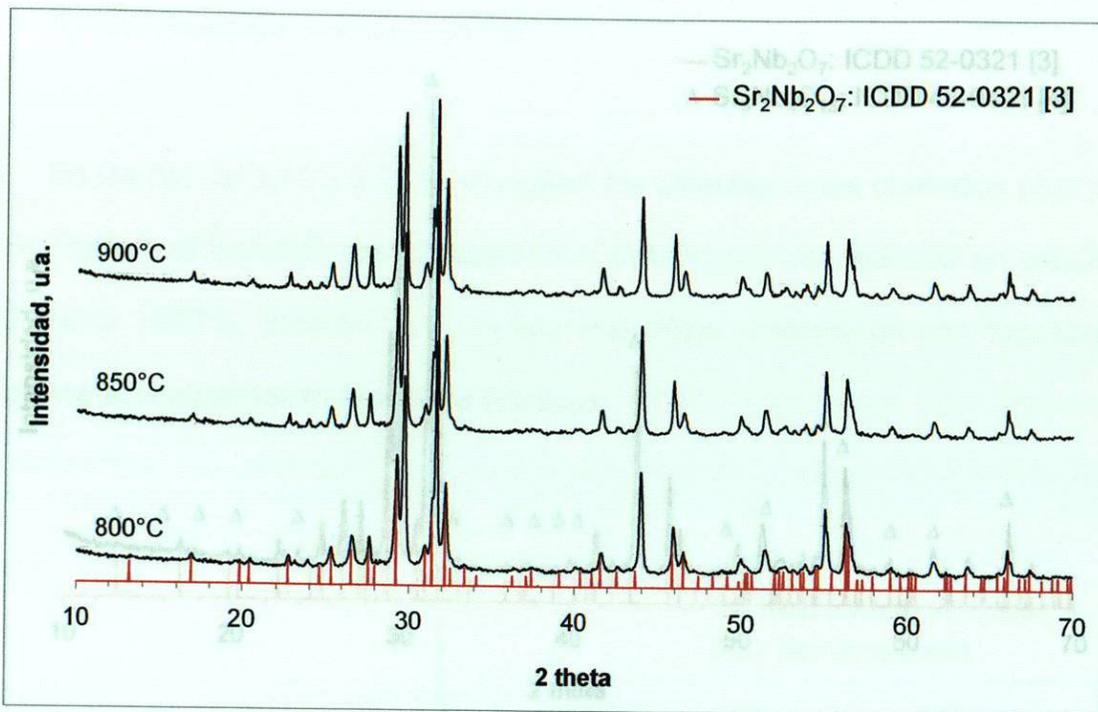


Figura 3.9. Difractogramas del $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-SG-eg}$ obtenidos a 800, 850 y 900°C, durante 4h.

Con base en los resultados mostrados en las figuras 3.8 y 3.10, en este trabajo En la figura 3.10 se muestra el patrón de la muestra calcinada a 800°C, durante 4h y las fases cristalinas identificadas. Las reflexiones principales del material calcinado a 800°C corresponden a la fase $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, con estructura hexagonal del patrón reportado en la tarjeta ICDD 48-0421 [4]. El resto de las reflexiones se identificaron como correspondientes a la fase ortorrómbica $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, identificada en la base de datos con el número de la tarjeta ICDD 52-0321 [3]. Con esta nueva propuesta se logró reducir la temperatura y el tiempo de calcinación de los materiales, comparándolos con la reacción en estado sólido reportada [7] y el MCP [8], además de que se espera incrementar el área superficial de los compuestos al utilizar una técnica de química suave.

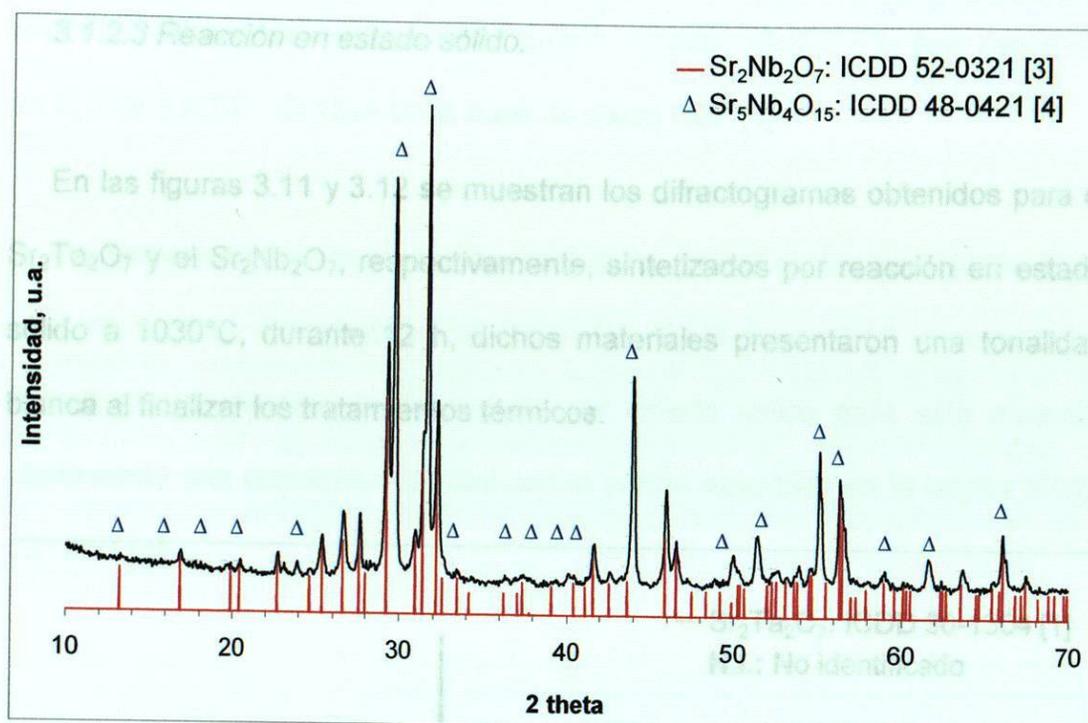


Figura 3.10. Difractograma del $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -SG-eg obtenido a 800°C , durante 4h.

Con base en los resultados mostrados en las figuras 3.8 y 3.10, en este trabajo se propone el método sol-gel, empleando etilenglicol como disolvente, como una nueva ruta de síntesis de química suave de compuestos laminares con estructura tipo perovskita, como lo son los $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$), además de los reportados en el 2006 por Ye, con fórmula $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$ [10], contribuyendo también a lo presentado por Yoshino en el 2002 [8], quien aplicó la técnica de los complejos polimerizables para obtener los tantalatos y niobatos de estroncio. Con esta nueva propuesta se logró reducir la temperatura y el tiempo de calcinación de los materiales, comparándolos con la reacción en estado sólido reportada [7] y el MCP [8], además de que se espera incrementar el área superficial de los compuestos al utilizar una técnica de química suave.

3.1.2.3 *Reacción en estado sólido.* Patrón correspondiente a la fase reportada en la tarjeta ICDD-30-1304 de la base de datos PDF [1].

En las figuras 3.11 y 3.12 se muestran los difractogramas obtenidos para el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y el $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, respectivamente, sintetizados por reacción en estado sólido a 1030°C , durante 12 h, dichos materiales presentaron una tonalidad blanca al finalizar los tratamientos térmicos.

observando una concordancia total con el patrón reportado en la tarjeta ICDD-

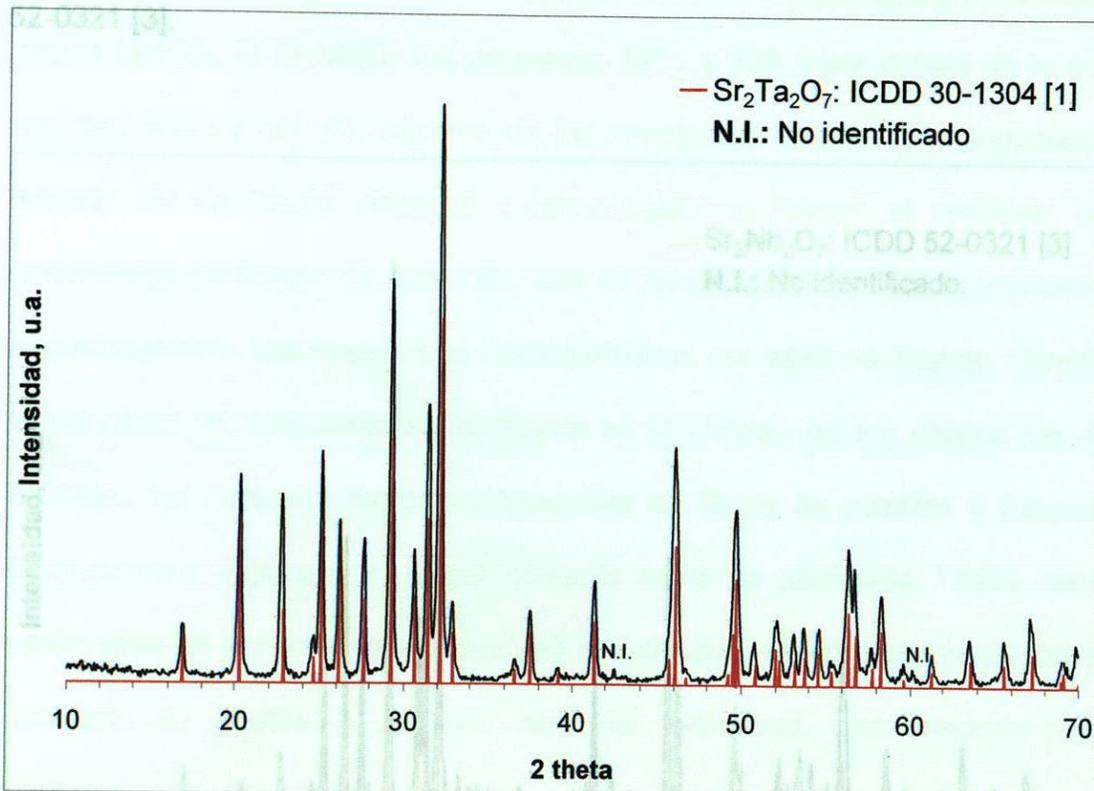


Figura 3.11. Difractograma del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -ES obtenido a 1030°C , durante 12 h.

En la figura 3.11 se verificó que, bajo las condiciones de síntesis mencionadas, se logró obtener, con una alta cristalinidad, la fase ortorrómbica de la perovskita doble laminar $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, al comparar el difractograma

Resultados y discusión

Mediante el método cerámico tradicional fue posible sintetizar en forma pura experimental con las reflexiones del patrón correspondiente a la fase reportada materiales isoestructurales del tipo perovskita laminar de estroncio; además, se en la tarjeta ICDD-30-1304 de la base de datos PDF [1].
lograron optimizar las condiciones de síntesis de lo que ha sido reportado anteriormente por otros autores [7, 8].

De manera similar que para los tantalatos de estroncio, también se logró preparar la fase ortorrómbica del $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. En la figura 3.12 se muestra el difractograma obtenido de la síntesis por estado sólido para este material, temperatura y tiempo de reacción, hasta reducir 147°C y 188 h lo reportado en la bibliografía, cuando se empleó el método cerámico tradicional [7]. Con esta misma técnica, el $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ fue preparado 67°C y 138 h por debajo de lo que reportan Kudo y col. [7]. Algunos de los principales factores que permitieron

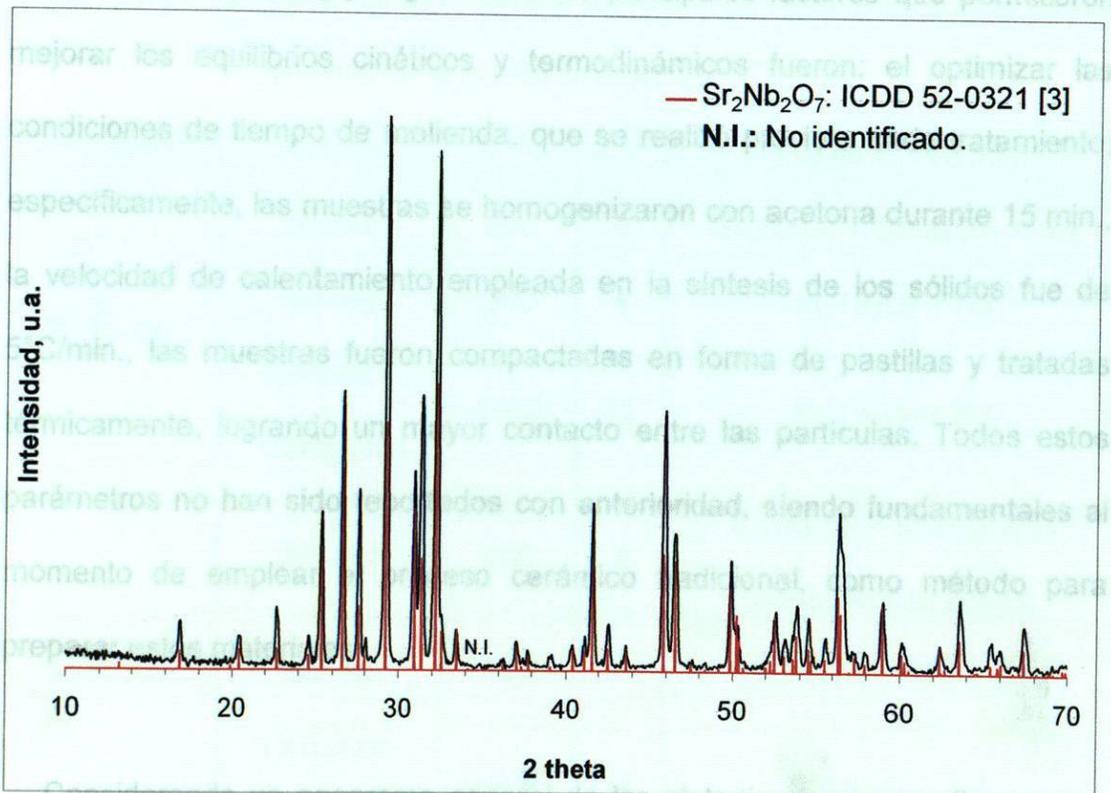


Figura 3.12. Difractograma del $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -ES obtenido a 1030°C , durante 12 h.

Mediante el método cerámico tradicional fue posible sintetizar en forma pura materiales isoestructurales del tipo perovskita laminar de estroncio; además, se lograron optimizar las condiciones de síntesis de lo que ha sido reportado anteriormente por otros autores [7, 8].

Para la síntesis del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ se lograron optimizar los parámetros de temperatura y tiempo de reacción, hasta reducir 147°C y 188 h lo reportado en la bibliografía, cuando se empleó el método cerámico tradicional [7]. Con esta misma técnica, el $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ fue preparado 67°C y 138 h por debajo de lo que reportan Kudo y col. [7]. Algunos de los principales factores que permitieron mejorar los equilibrios cinéticos y termodinámicos fueron: el optimizar las condiciones de tiempo de molienda, que se realizó previo a cada tratamiento; específicamente, las muestras se homogenizaron con acetona durante 15 min., la velocidad de calentamiento empleada en la síntesis de los sólidos fue de $5^\circ\text{C}/\text{min.}$, las muestras fueron compactadas en forma de pastillas y tratadas térmicamente, logrando un mayor contacto entre las partículas. Todos estos parámetros no han sido reportados con anterioridad, siendo fundamentales al momento de emplear el proceso cerámico tradicional, como método para preparar estos materiales.

Considerando un panorama general de las síntesis, se puede afirmar que, aunque la técnica sol-gel permitió obtener las fases de interés a menores temperaturas que la reacción en estado sólido, fue con esta última con la que se pudieron preparar materiales con una pureza y cristalinidad mayor.

Es importante mencionar que todos los materiales mencionados en la tabla anterior se caracterizaron completamente y se probaron en las reacciones de fotocatalisis heterogénea de cristal violeta y rojo alizarín, a pH 3 y 5; a excepción de los productos de la síntesis del $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ por la vía sol gel, empleando acetato de estroncio, debido a la mezcla de fases que presentaron.

3.1.3 Caracterización de $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($M= \text{Ta}, \text{Nb}$) por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF).

Mediante el análisis por IRTF fue posible determinar la presencia y/o ausencia de los grupos funcionales en las muestras calcinadas a diferentes temperaturas, así como observar la presencia del enlace metal-oxígeno (cerca de los 600 cm^{-1} [11]).

3.1.3.1 Método SG-iso.

En la figura 3.13 se muestran los espectros de infrarrojo que se obtuvieron de las muestras de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ preparadas por el método SG-iso.

fundamentales [11].

A continuación se describen las señales observadas en los espectros: entre 800 y 900 cm^{-1} , aparece un pico correspondiente al enlace C-O de los

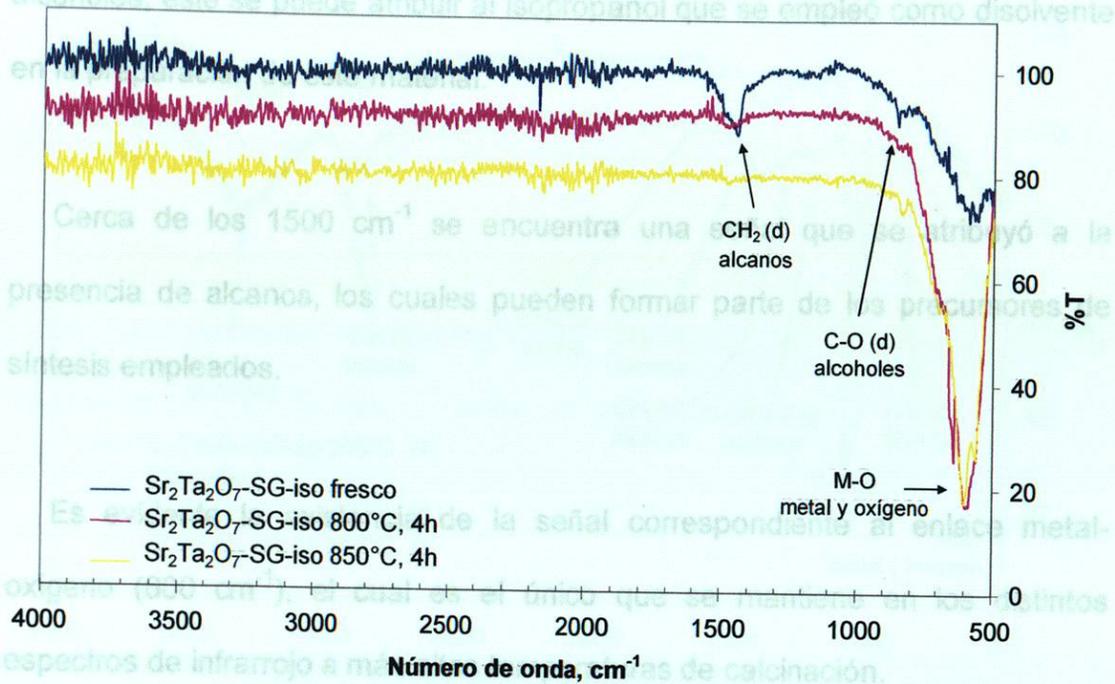


Figura 3.13. Espectros de infrarrojo del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -SG-iso.

Como se mencionó anteriormente, a temperaturas de calcinación superiores a 800°C se observó la aparición de la señal correspondiente al enlace metal-oxígeno (500 cm^{-1}), la cual se atribuyó a la presencia de los mismos. En la figura 3.13 fue posible identificar que en las muestras frescas del tantalato de estroncio, preparado por el método sol-gel-iso, se presentaron señales correspondientes a alkanos, alcohols y al enlace metal-oxígeno. Entre paréntesis se reporta la señal a la que pertenece: una vibración de tensión (t) o una deformación (d). El procedimiento para realizar la identificación de los grupos funcionales se basó en la información reportada en el Manual CRC que contiene datos de las cartas de correlación de señales espectroscópicas fundamentales [11].

A continuación se describen las señales observadas en los espectros: entre 800 y 900 cm^{-1} , aparece un pico correspondiente al enlace C-O de los

alcoholes; éste se puede atribuir al isopropanol que se empleó como disolvente en la preparación de este material.

Cerca de los 1500 cm^{-1} se encuentra una señal que se atribuyó a la presencia de alcanos, los cuales pueden formar parte de los precursores de síntesis empleados.

Es evidente la existencia de la señal correspondiente al enlace metal-oxígeno (600 cm^{-1}), el cual es el único que se mantiene en los distintos espectros de infrarrojo a más altas temperaturas de calcinación.

Como se mencionó anteriormente, a temperaturas de calcinación superiores sólo se mantiene la señal correspondiente al enlace M-O.

3.1.3.2 Método SG-eg.

La figura 3.14 presenta los espectros correspondientes para los materiales resultantes de la síntesis del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ con etilenglicol. Los espectros FTIR obtenidos para la familia de los niobatos de estroncio presentan un comportamiento similar y no se muestran en este trabajo.

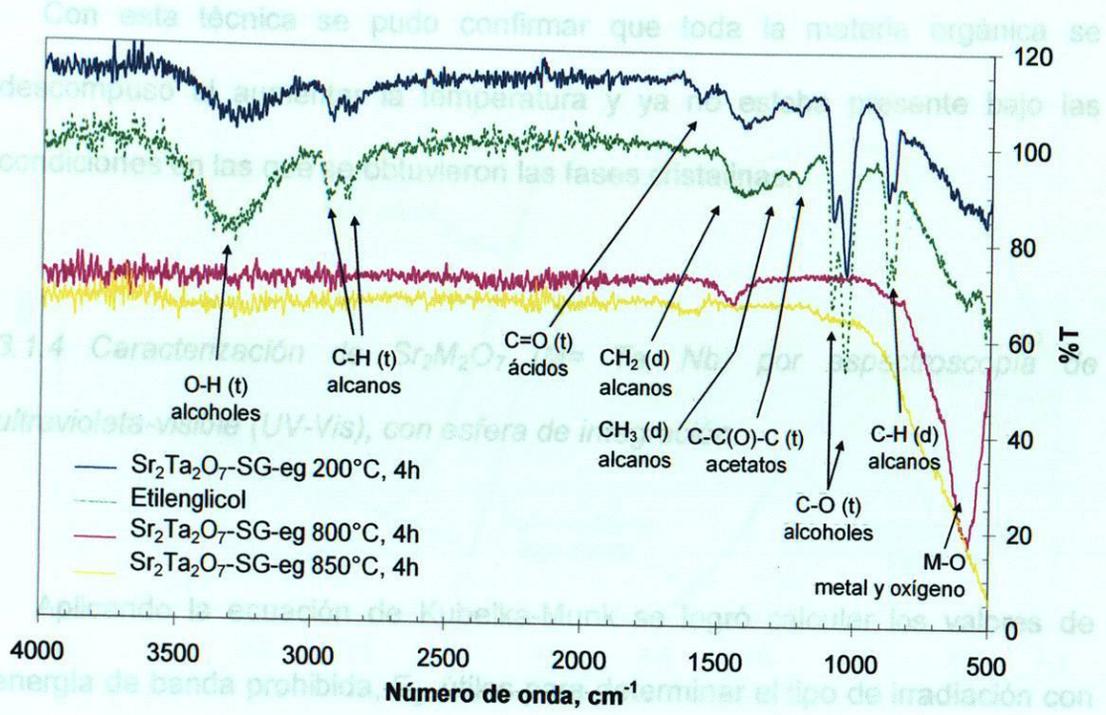


Figura 3.14. Espectros de infrarrojo del Sr₂Ta₂O₇-SG-eg.

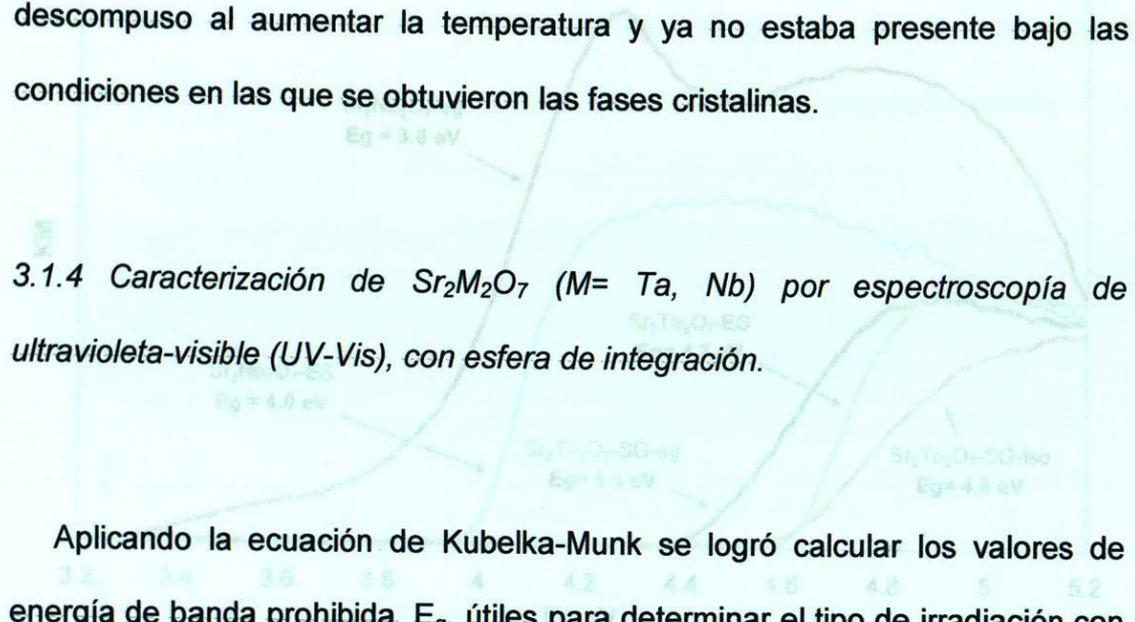
Como era de esperarse, las muestras frescas y la muestra calcinada a 200°C fueron las que presentaron las señales de los enlaces del etilenglicol, las cuales fueron desapareciendo conforme se incrementó la temperatura.

En la figura 3.14 se superpuso el espectro de infrarrojo del etilenglicol para comprobar que los picos presentes corresponden a los grupos funcionales de dicho disolvente.

Además de las señales correspondientes al etilenglicol, aparece en los 600 cm⁻¹ el pico que indica la presencia de un enlace metal-oxígeno.

Con esta técnica se pudo confirmar que toda la materia orgánica se descompuso al aumentar la temperatura y ya no estaba presente bajo las condiciones en las que se obtuvieron las fases cristalinas.

3.1.4 Caracterización de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) por espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis), con esfera de integración.



Aplicando la ecuación de Kubelka-Munk se logró calcular los valores de energía de banda prohibida, E_g , útiles para determinar el tipo de irradiación con la cual los materiales podrían ser activados para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos como los colorantes. En la figura 3.15 se reportan los gráficos obtenidos, así como los valores de E_g respectivos.

3.1.5 Caracterización de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) mediante fisicoración de

De acuerdo con los valores calculados de E_g , los materiales sintetizados absorben radiación en la región del ultravioleta. Estos valores se encuentran en el intervalo de 3.9 a 4.6 eV y dichos datos concuerdan con lo reportado en la síntesis de estos materiales, por el método cerámico tradicional [7]; sin embargo, sí existen diferencias al comparar los métodos de síntesis empleados.

Mediante el método BET se determinaron las áreas superficiales de todos los materiales preparados. En la figura 3.14 se muestran las isotermas

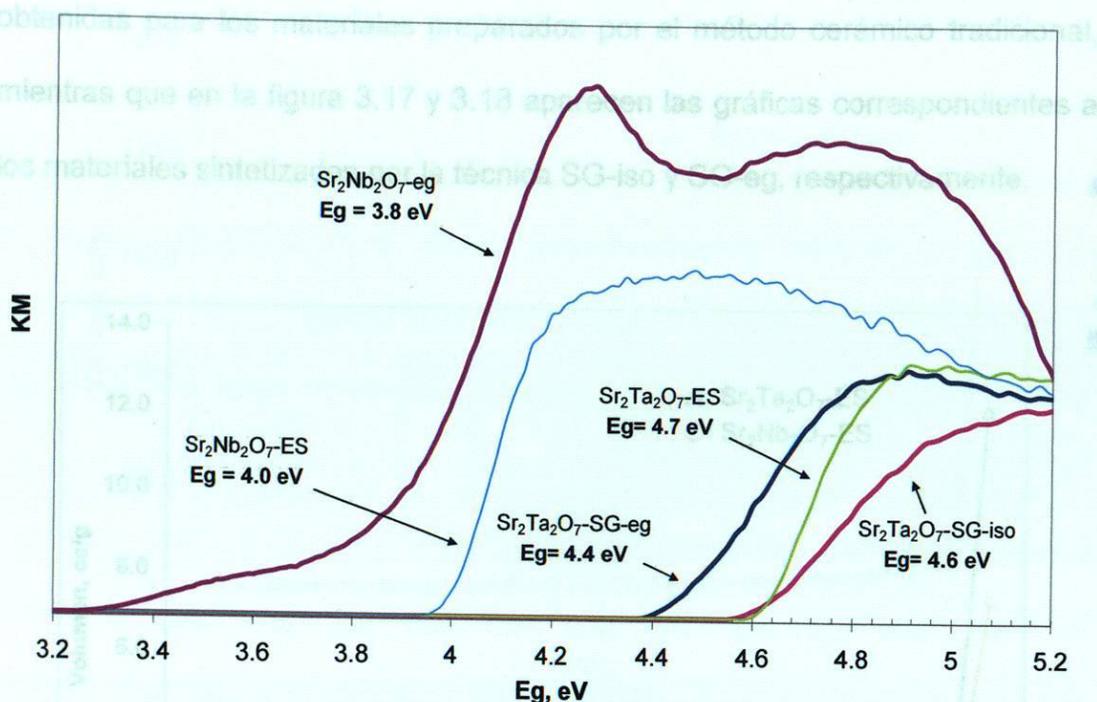


Figura 3.15. Valores de E_g obtenidos por la ecuación de Kubelka Munk, para la familia de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$).

3.1.5 Caracterización de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) mediante fisisorción de nitrógeno.

Una de las propiedades que se consideran de gran importancia cuando se trabaja con fotocatalizadores es la que respecta al área superficial, ya que esta característica está directamente relacionada con la actividad que pueden presentar los materiales en reacciones de degradación.

Mediante el método BET se determinaron las áreas superficiales de todos los materiales preparados. En la figura 3.16 se muestran las isothermas

obtenidas para los materiales preparados por el método cerámico tradicional, mientras que en la figura 3.17 y 3.18 aparecen las gráficas correspondientes a los materiales sintetizados por la técnica SG-iso y SG-eg, respectivamente.

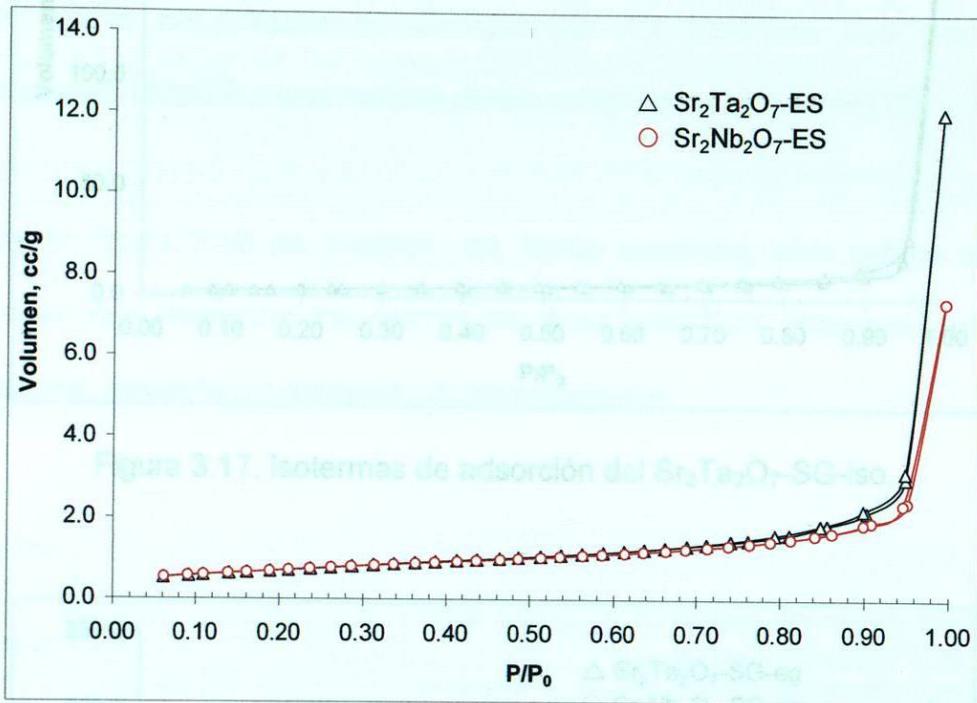


Figura 3.16. Isothermas de adsorción de Sr₂M₂O₇ (M=Ta, Nb) obtenidos por ES.

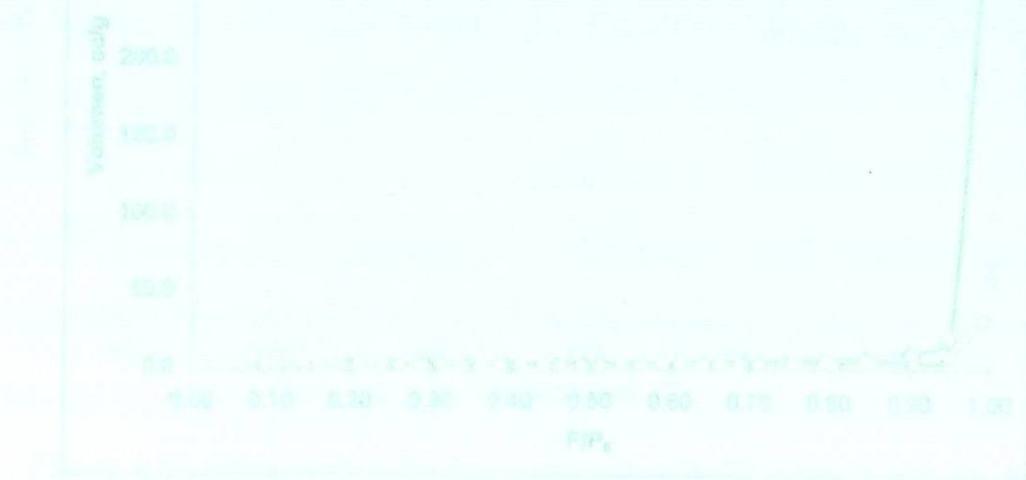


Figura 3.18. Isothermas de adsorción de Sr₂M₂O₇ (M= Ta, Nb), obtenido por el método SG-eg

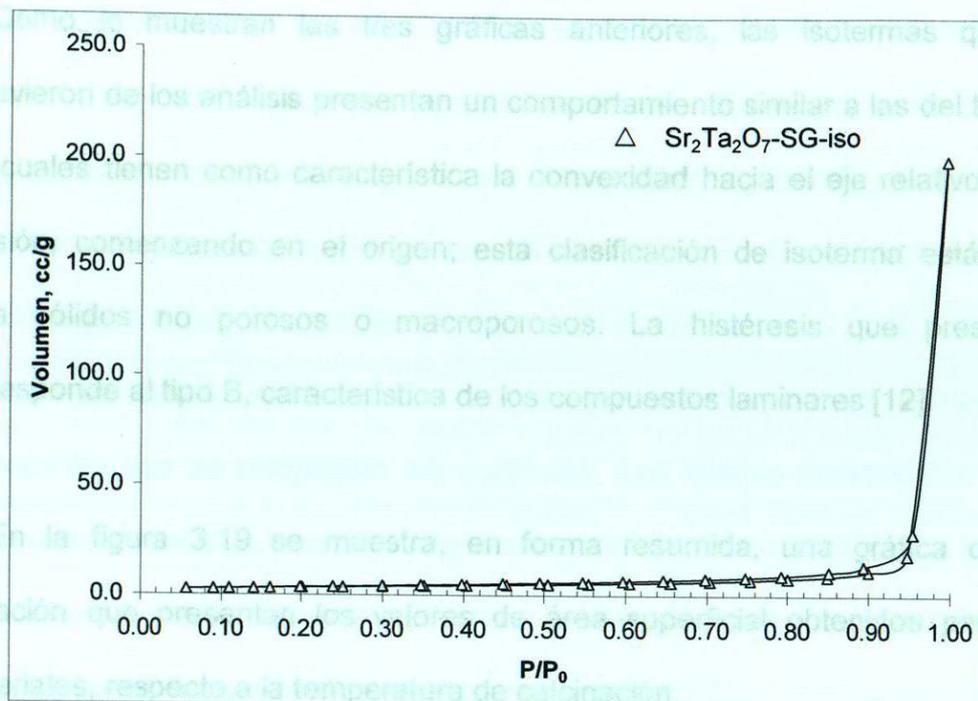


Figura 3.17. Isothermas de adsorción del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{-SG-iso}$.

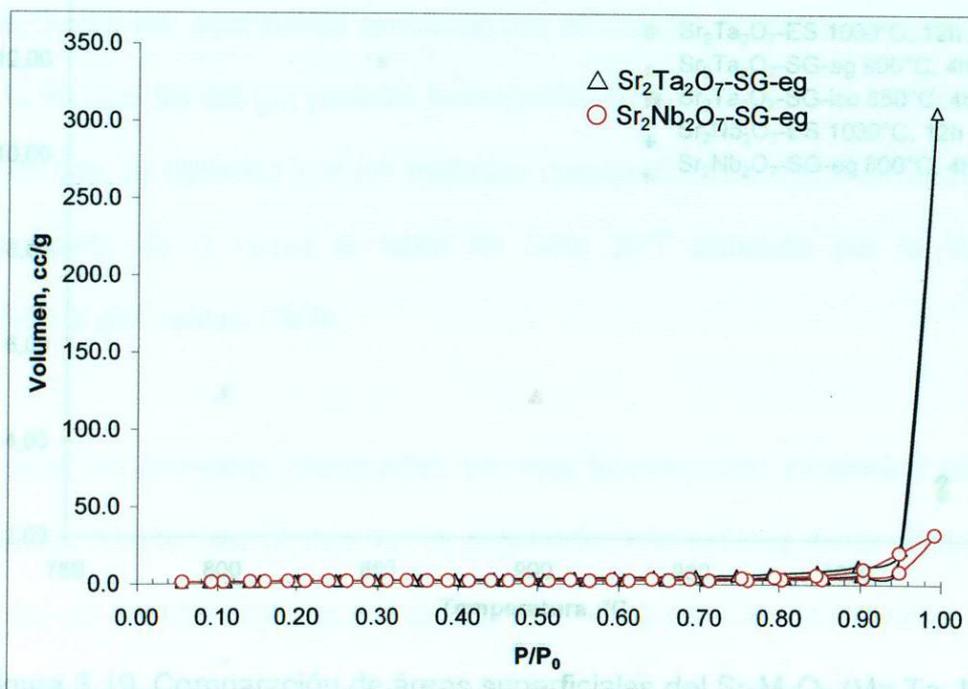


Figura 3.18. Isothermas de adsorción de $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb), obtenido por el método SG-eg.

Como lo muestran las tres gráficas anteriores, las isothermas que se obtuvieron de los análisis presentan un comportamiento similar a las del tipo III, las cuales tienen como característica la convexidad hacia el eje relativo de la presión, comenzando en el origen; esta clasificación de isoterma está dada para sólidos no porosos o macroporosos. La histéresis que presentan corresponde al tipo B, característica de los compuestos laminares [12].

En la figura 3.19 se muestra, en forma resumida, una gráfica con la variación que presentan los valores de área superficial obtenidos para los materiales, respecto a la temperatura de calcinación.

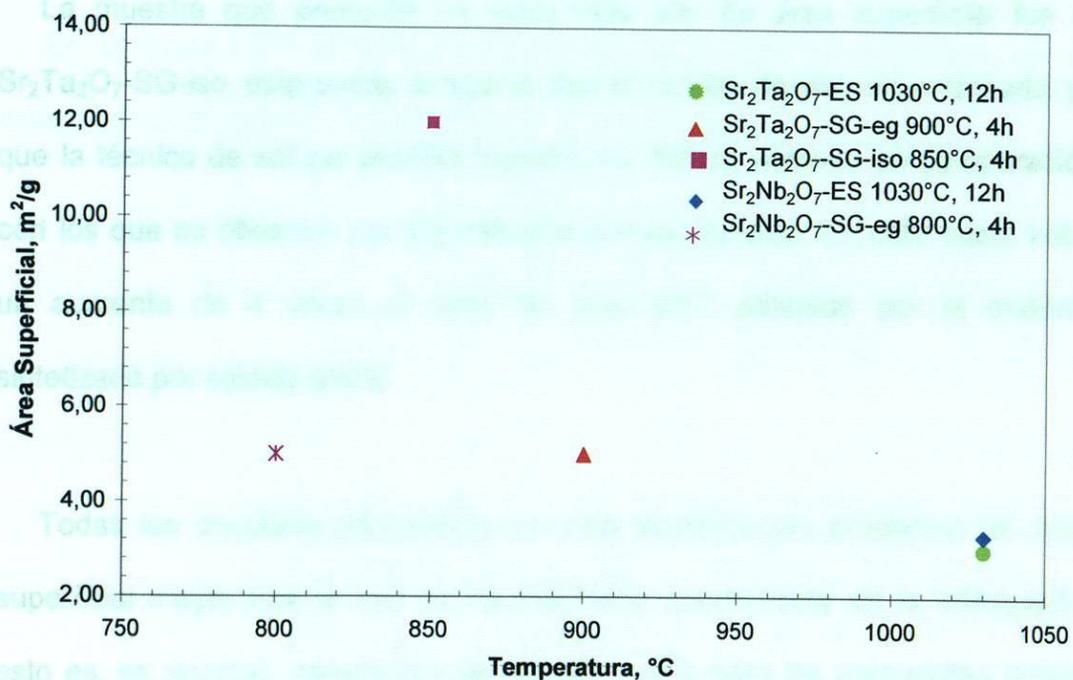


Figura 3.19. Comparación de áreas superficiales del $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb)

respecto a la temperatura.

Los valores de área superficial varían en un intervalo de 3 a 12 m²/g, de acuerdo con los resultados presentados en la figura anterior. El comportamiento mostrado sugiere que, de manera general, conforme se incrementa la temperatura, el área superficial de los materiales disminuye, esto debido a que cuando se emplean temperaturas elevadas, como es el caso de la reacción en estado sólido, ocurre una mayor sinterización del compuesto, provocando que se compacten las partículas. Los valores presentados en la figura anterior para las muestras preparadas por los diferentes métodos indican que no existe una relación respecto al área superficial de los materiales y al metal de transición que contienen en su estructura.

3.1.6.1 Reacción en estado sólido

La muestra que presentó un valor más alto de área superficial fue el Sr₂Ta₂O₇-SG-iso, esto puede asociarse con el método de síntesis empleado, ya que la técnica de sol gel permite incrementar dichos valores, en comparación con los que se obtienen por los métodos convencionales. En este caso, hubo un aumento de 4 veces el valor de área BET obtenido por el material sintetizado por estado sólido.

Todas las muestras preparadas en esta investigación presentan un área superficial mayor que la que se ha reportado previamente en la bibliografía, esto es, se reportan valores por debajo de 1 m²/g para las perovskitas dobles preparadas por el método cerámico tradicional [7], y también hay reportes que indican que los Sr₂Ta₂O₇ y los Sr₂Nb₂O₇ preparados por el método de complejos polimerizables presentan valores de 7 y 4 m²/g, respectivamente [8].

3.1.6 Caracterización de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) por microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental semicuantitativo.

Los materiales obtenidos por los diversos métodos de síntesis fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido, con la finalidad de conocer la morfología que presentan, además de llevar a cabo un análisis semicuantitativo en varios sitios de las muestras, para verificar su composición promedio.

3.1.6.1 Reacción en estado sólido.

En la figura 3.20 se muestran las micrografías que se obtuvieron de las muestras del $Sr_2Ta_2O_7$, sintetizadas por el método cerámico tradicional.

En la imagen anterior es posible observar las partículas que conforman el $Sr_2Ta_2O_7$, en magnificaciones de 5000X, 10000X y 15000X. Se logró apreciar homogeneidad en las morfologías, además de aglomerados de partículas semiesféricas con tamaños promedio de 0.5 μm . Al realizar acercamientos en esta muestra se notó que los aglomerados están compuestos por partículas semiesféricas con tamaños menores que los 0.5 μm .

El análisis por EDS permitió conocer los porcentajes, en peso, de los elementos presentes en el material. En la Tabla VI se muestra la composición

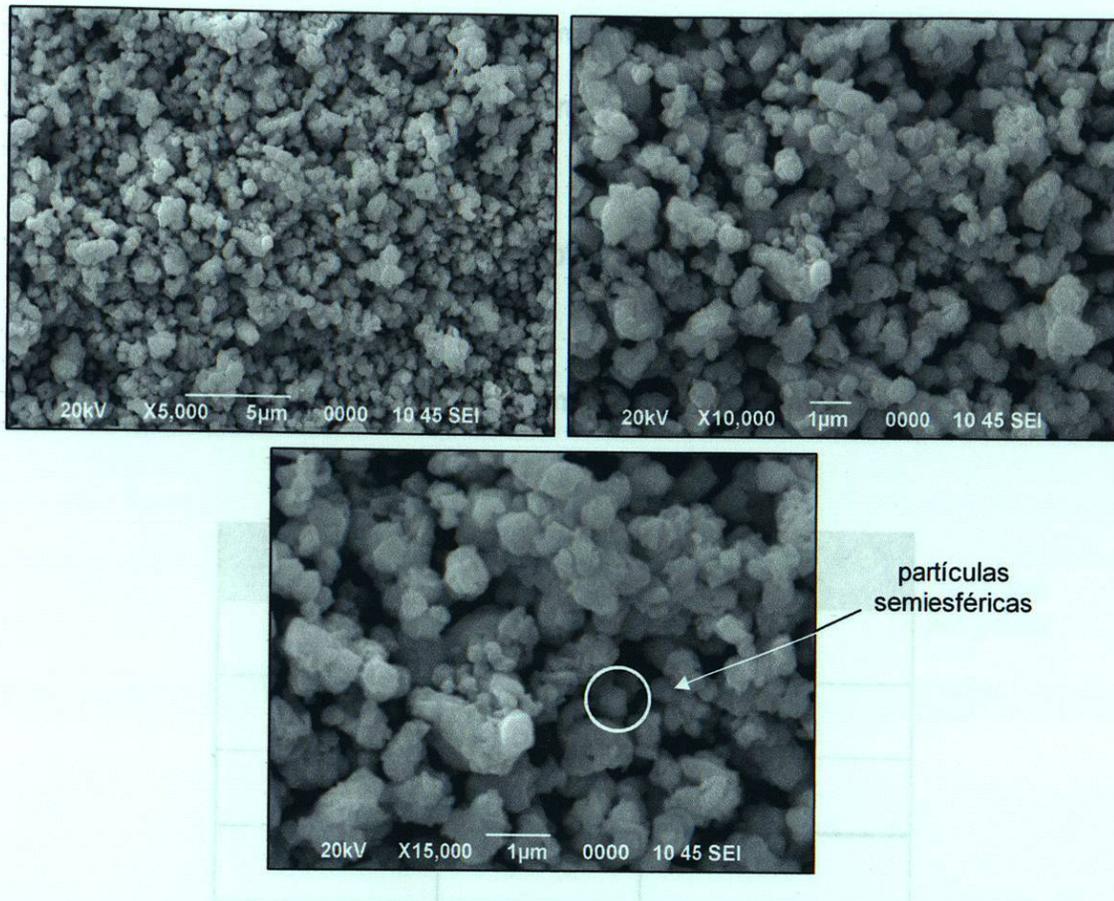


Figura 3.20. Imágenes MEB del Sr₂Ta₂O₇-ES.

En la figura 3.21 se muestran las micrografías para el caso del Sr₂Nb₂O₇-ES. En la imagen anterior es posible observar las partículas que conforman el Sr₂Ta₂O₇, en magnificaciones de 5000X, 10000X y 15000X. Se logró apreciar homogeneidad en las morfologías, además de aglomerados de partículas semiesféricas con tamaños promedios de 0.5 μm. Al realizar acercamientos en esta muestra se notó que los aglomerados están compuestos por partículas semiesféricas con tamaños menores que los 0.5 μm.

El análisis por EDS permitió conocer los porcentajes, en peso, de los elementos presentes en el material. En la Tabla VI se muestra la composición

promedio que se encontró para este material, así como el porcentaje de cada elemento que debería estar presente en forma teórica.

Tabla VI

Resultados del análisis elemental semicuantitativo promedio para la muestra

$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -ES.

Elemento	Teórico, %	Determinado, %
Sr	27	34
Ta	56	48
O	17	18
	100	100

En la figura 3.21 se muestran las micrografías para el caso del $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -ES.

A diferencia de lo observado en el caso de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -ES, aquí las partículas son mayores que las que se observaron en el caso de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -ES, de igual forma que para los tantalatos de estroncio, al observar las micrografías, los granos existentes se distinguen que los que se observaron en el caso de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -ES, del tipo granos de arroz, pero la diferencia es que en este caso se logró observar una completa homogeneidad de los granos, con el cambio de tipo X obtenido, ya que ahí se logró a observar el tipo X.

En la Tabla VII se muestran los resultados promedio del análisis por EDS para este material.

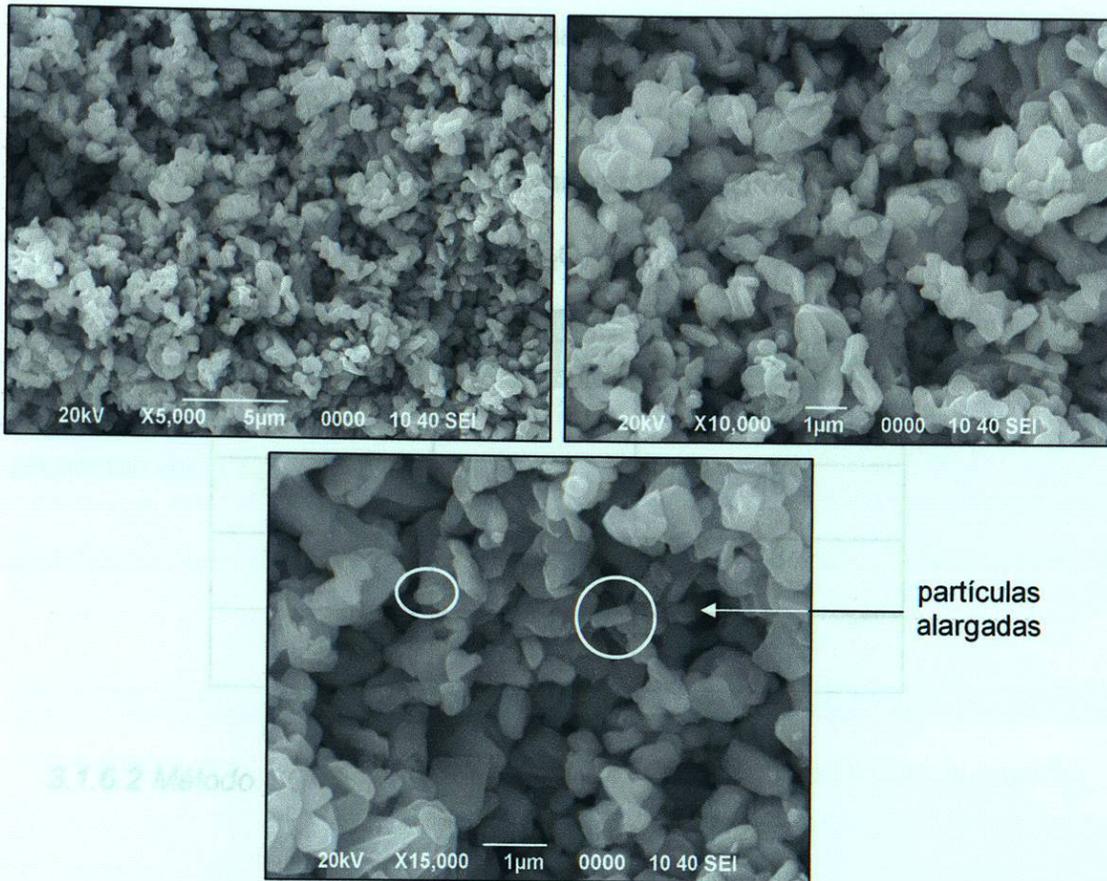


Figura 3.21. Imágenes MEB del $Sr_2Nb_2O_7$ -ES.

Las muestras de $Sr_2Nb_2O_7$ -ES fueron observadas con el microscopio electrónico de barrido. En la figura 3.22 se muestra la micrografía obtenida para el $Sr_2Ta_2O_7$ sintetizado por esta vía.

A diferencia de lo observado en las muestras de $Sr_2Ta_2O_7$ -ES, aquí las partículas son mayores que los $0.5 \mu m$, sin embargo, de igual forma que para los tantalatos de estroncio, al realizar observaciones con mayores aumentos se distingue que los aglomerados están formados por partículas alargadas, del tipo granos de arroz, pero de menores tamaños. En esta muestra se logró apreciar una completa homogeneidad, lo que concuerda con el patrón de rayos-X obtenido, ya que ahí se indica la formación de una sola fase.

En la Tabla VII se muestran los resultados promedio del análisis por EDS para este material.

Figura 3.22. Imagen MEB del $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-iso.

Tabla VII

Resultados del análisis elemental semicuantitativo promedio para la muestra

$Sr_2Nb_2O_7$ -ES.

Elemento	Teórico, %	Determinado, %
Sr	35	34
Ta	43	48
O	22	18
	100	100



3.1.6.2 Método SG-iso.

Las muestras preparadas por el método SG-iso también fueron observadas con el microscopio electrónico de barrido. En la figura 3.22 se muestra la micrografía obtenidas para el $Sr_2Ta_2O_7$ sintetizado por esta vía.



Figura 3.22. Imagen MEB del $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-iso.

En la micrografía anterior se logró apreciar de una manera más clara las partículas alargadas (en forma de fibra) que forman los aglomerados que se observan en las diferentes muestras analizadas.

al incrementar las magnificaciones dichas capas se van convirtiendo en un

De igual forma que para las muestras anteriores, se realizó el análisis elemental semicuantitativo por EDS y los promedios de los resultados se presentan en la Tabla VIII.

Tabla VIII

Resultados del análisis elemental semicuantitativo promedio para la muestra $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-iso.

Elemento	Teórico, %	Determinado, %
Sr	37	34
Ta	54	48
O	9	18
	100	100

3.1.6.3 Método SG-eg.

Figura 3.23 Imágenes MEB del $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-eg.

Para poder realizar la comparación morfológica de las muestras se tomaron micrografías de los productos de las síntesis de sol-gel con etilenglicol. En la figura 3.23 aparecen las correspondientes al $Sr_2Ta_2O_7$, en las cuales es posible

apreciar una notable diferencia comparadas con los otros métodos de síntesis. Aquí se observan partículas en forma de láminas con tamaños variables, las cuales tienden a agruparse y formar una serie de capas apiladas; sin embargo, al incrementar las magnificaciones dichas capas se van convirtiendo en un cúmulo de fibras de aproximadamente $0.5 \mu\text{m}$. A diferencia del resto de las muestras, aquí se nota una mayor cantidad de partículas alargadas.

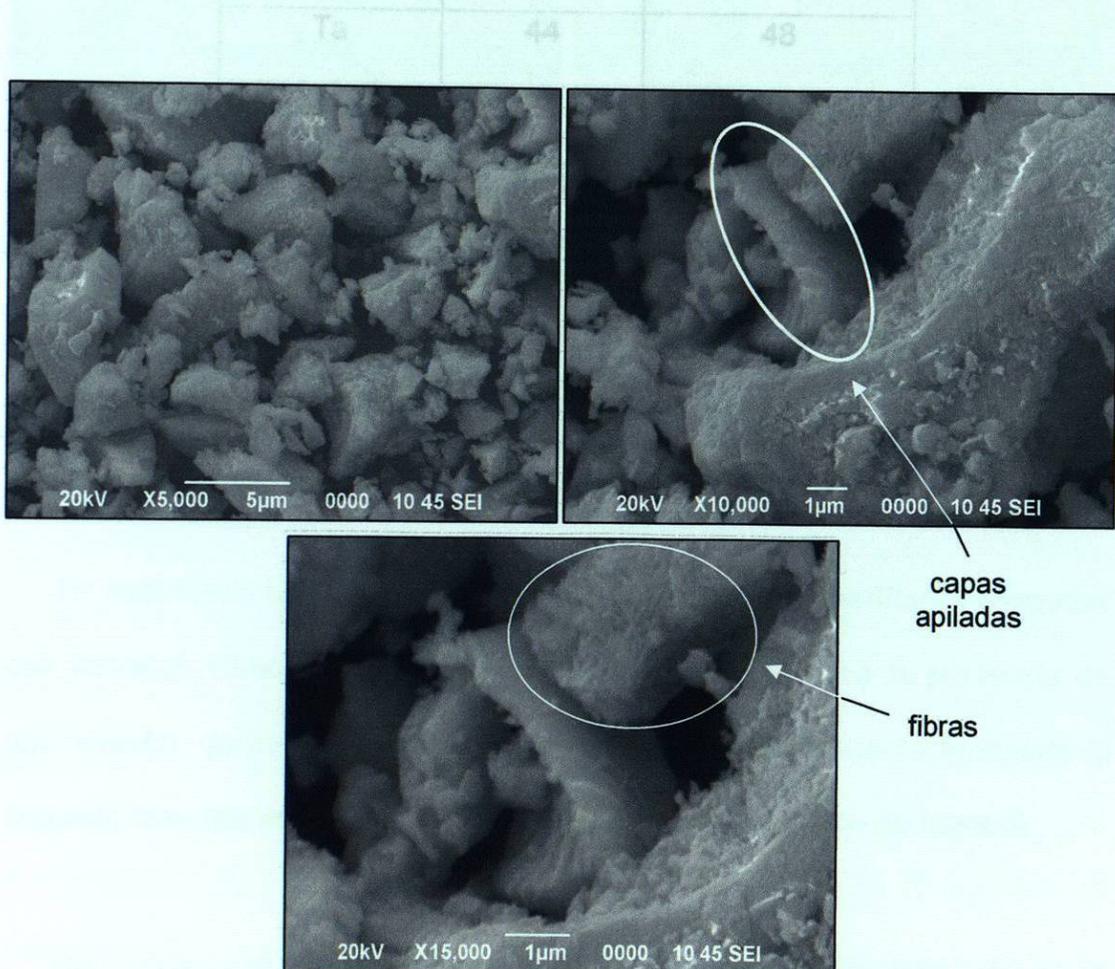


Figura 3.23 Imágenes MEB del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{-SG-eg}$.

El promedio de los resultados del análisis por EDS se muestra en la Tabla IX.

Tabla IX

Resultados del análisis elemental semicuantitativo promedio para la muestra $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -SG-eg.

Elemento	Teórico, %	Determinado, %
Sr	33	34
Ta	44	48
O	23	18
	100	100

Las micrografías correspondientes a las muestras de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ sintetizado por este método aparecen en la figura 3.24.

Figura 3.24. Imágenes MEB del $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -SG-eg.

En esta figura (3.24) se logró observar la presencia de partículas alargadas con tamaños menores que los $0.5 \mu\text{m}$; además, se apreció la presencia de aglomerados de partículas con mayores tamaños, posiblemente formando la segunda fase que se detectó en los resultados de la difracción de rayos-X.

Los porcentajes promedio de los elementos presentes se muestran en la

Tabla X.

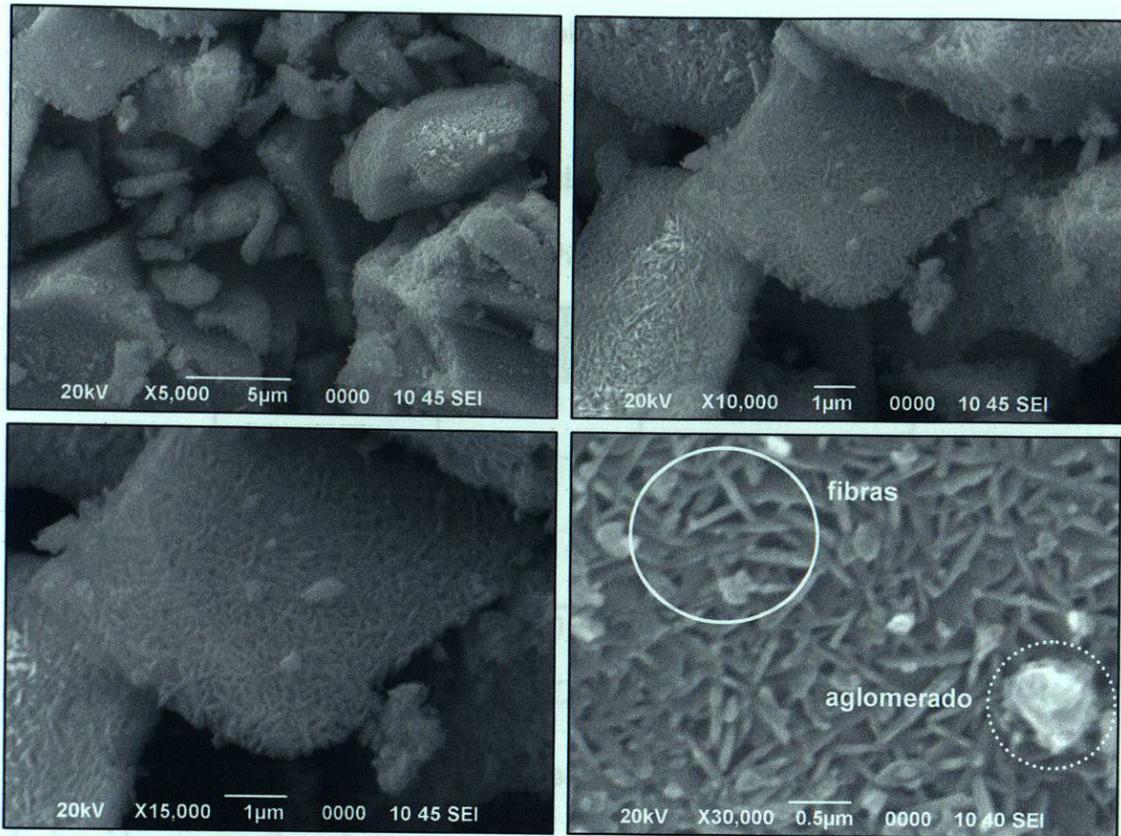


Figura 3.24. Imágenes MEB del $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-SG-eg}$.

En esta figura (3.24) se logró observar la presencia de partículas alargadas con tamaños menores que los $0.5 \mu\text{m}$; además, se apreció la presencia de aglomerados de partículas con mayores tamaños, posiblemente formando la segunda fase que se detectó en los resultados de la difracción de rayos-X.

La morfología observada coincide con lo reportado en la bibliografía, en donde se muestra la presencia de partículas alargadas. Los porcentajes promedio de los elementos presentes se muestran en la Tabla X. y colaboradores en el 2002, en donde muestran las micrografías SEM del $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ preparado a 1200°C por 1 h [12].

3.2 Evaluación de la actividad catalítica de $Sr_2M_2O_7$ ($M = Ta, Nb$).

Tabla X

Resultados de análisis elemental semicuantitativo promedio para la muestra

$Sr_2Nb_2O_7$ -SG-eg.

Elemento	Teórico, %	Determinado, %
Sr	35	34
Ta	36	48
O	29	18
	100	100

De acuerdo con las morfologías observadas con el microscopio electrónico de barrido, se puede inferir acerca del efecto que tuvo el emplear un método diferente de síntesis para una misma familia de materiales. En este caso, se lograron observar tamaños de partículas menores en los productos de las síntesis de sol-gel, lo que se vió reflejado en una mayor área superficial. Además, fue posible observar que en todas se cuenta con la presencia de fibras, con cierta heterogeneidad en los tamaños.

La morfología observada coincide con lo reportado en la bibliografía, en donde también se observa una microestructura densa, tal como lo presentaron S. Seraji y colaboradores en el 2002, en donde muestran las micrografías SEM del $Sr_2Nb_2O_7$ preparado a 1200°C por 1 h [12].

3.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica de $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb).

degradación de cristal violeta y rojo alizarín S en TiO_2 Degussa P25

Con los materiales preparados se realizaron las evaluaciones de las propiedades fotocatalíticas en reacciones de degradación de colorantes orgánicos seleccionados como moléculas contaminantes modelo (cristal violeta (figura 3.15), se estableció que el pH óptimo para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales preparados es de 3 y 5, a una longitud de onda de 254 nm. Se realizaron las evaluaciones fotocatalíticas empleando como material de referencia el TiO_2 Degussa P25, para poder realizar una comparación directa de la funcionalidad de las perovskitas laminares como fotocatalizadores. En los siguientes apartados se discuten los resultados obtenidos en cada experimento realizado.

Como se mencionó en la parte experimental, el volumen empleado de disolución de colorante fue de 150 mL, se emplearon 0.150 g de catalizador, manteniéndose en agitación constante y bajo flujo de aire seco de 1mL/min. La suspensión se mantuvo en ausencia de luz por una hora y después se encendió la lámpara de UV (254 nm) para iniciar la toma de muestra cada 10 min.

3.2.1 Evaluación de la actividad fotocatalítica de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) sobre la degradación de cristal violeta y comparación con el TiO_2 Degussa P25.

De acuerdo con los resultados de los valores de energía de banda prohibida (figura 3.15), se estableció que los experimentos para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales utilizaran luz ultravioleta, a una longitud de onda de 254 nm.

El primer paso que se siguió en las pruebas fotocatalíticas fue la determinación del tiempo de vida media de la sustancia a degradar, cuando está expuesta a luz ultravioleta, en ausencia de catalizador y en presencia de un flujo constante de 1mL/min de aire seco. Este proceso se denomina fotólisis. En la figura 3.25 se muestra la gráfica en donde se puede observar la evolución de la degradación del cristal violeta a pH 3 y pH 5, mientras que en la figura 3.26 aparece la gráfica a partir de la cual se determinaron los tiempos de vida media de las fotólisis realizadas a la disolución de cristal violeta a los dos valores de pH.

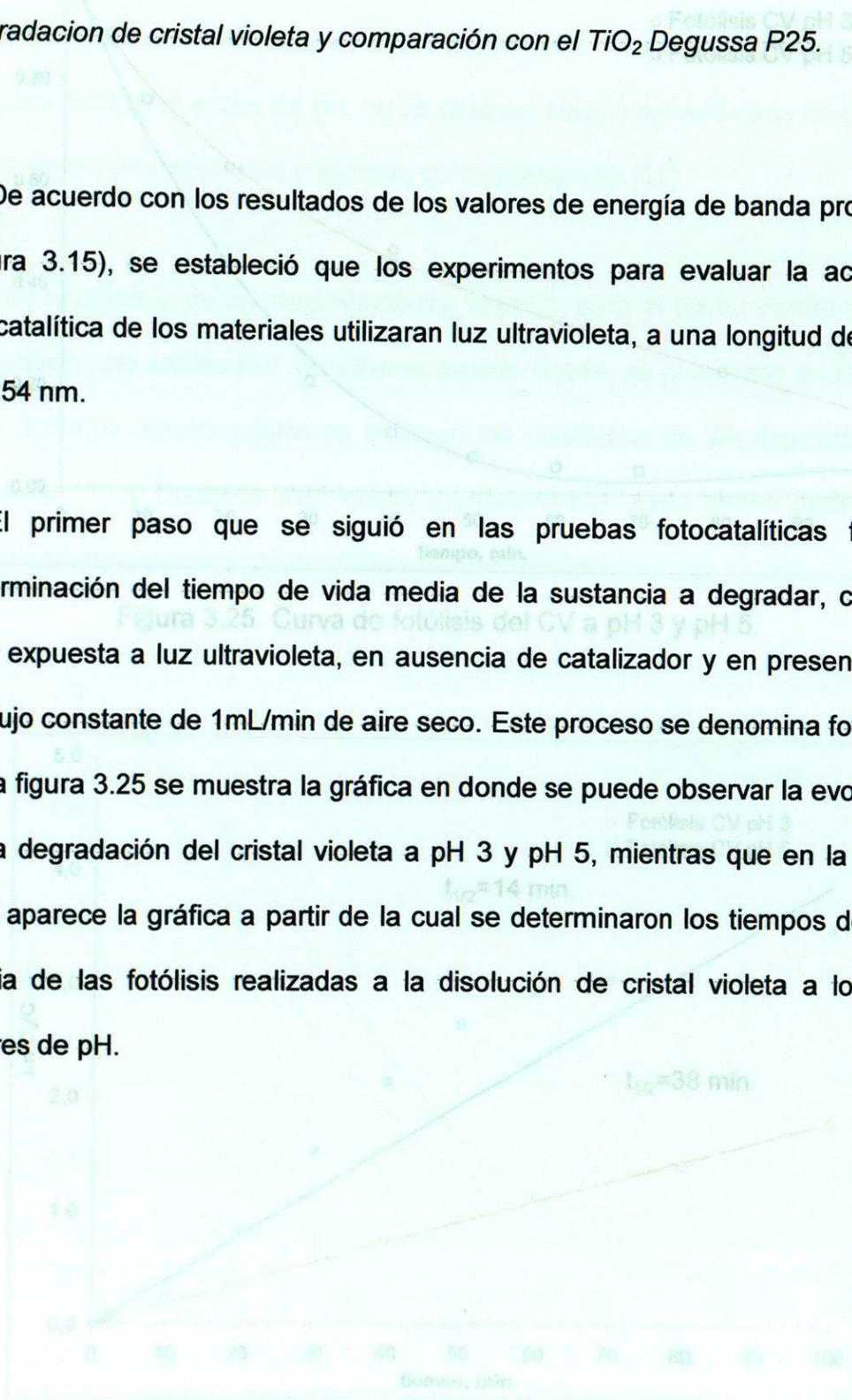


Figura 3.25. Cinética de primer orden de las fotólisis del CV a pH 3 y pH 5

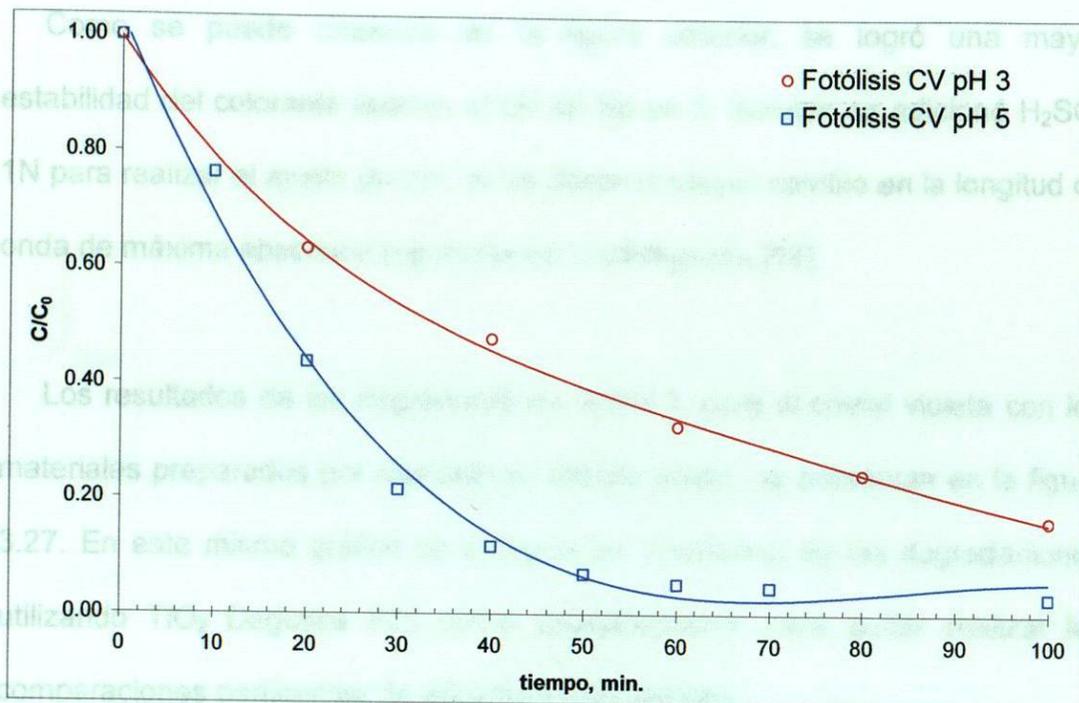


Figura 3.25. Curva de fotólisis del CV a pH 3 y pH 5.

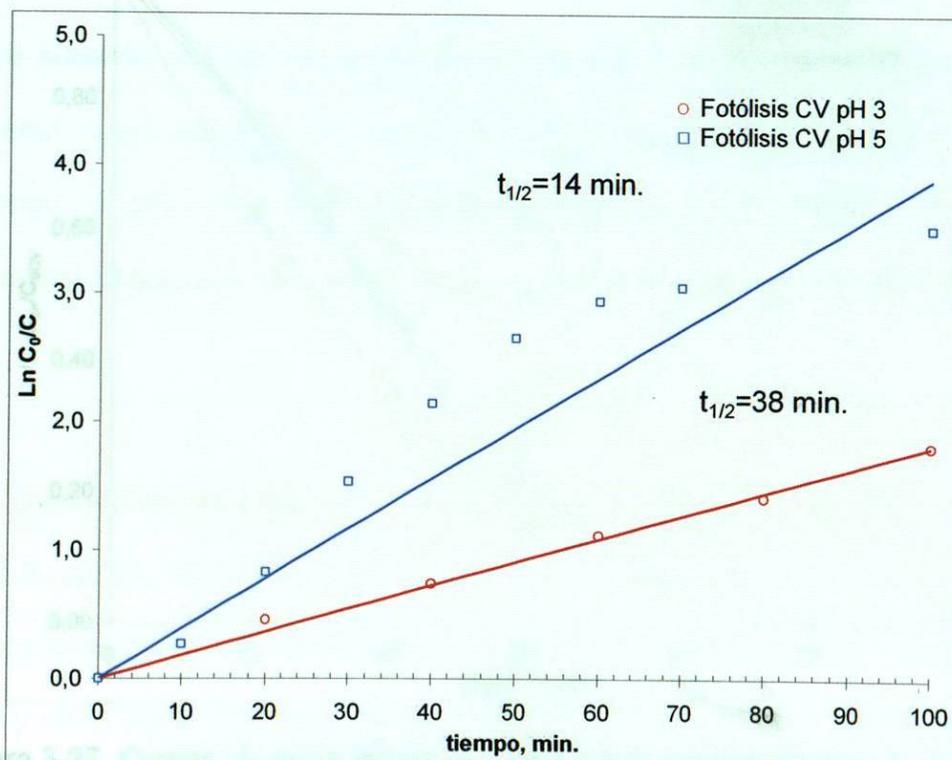


Figura 3.26. Cinética de primer orden de las fotólisis del CV a pH 3 y pH 5.

Como se puede observar en la figura anterior, se logró una mayor estabilidad del colorante cuando el pH se fijó en 3. Aunque se adicionó H_2SO_4 1N para realizar el ajuste de pH, no se observó ningún cambio en la longitud de onda de máxima absorción reportada en la bibliografía [14].

Los resultados de las degradaciones, a pH 3, para el cristal violeta con los materiales preparados por reacción en estado sólido, se presentan en la figura 3.27. En este mismo gráfico se incluyen los resultados de las degradaciones utilizando TiO_2 Degussa P25 como fotocatalizador, para poder realizar las comparaciones pertinentes de eficiencia fotocatalítica.

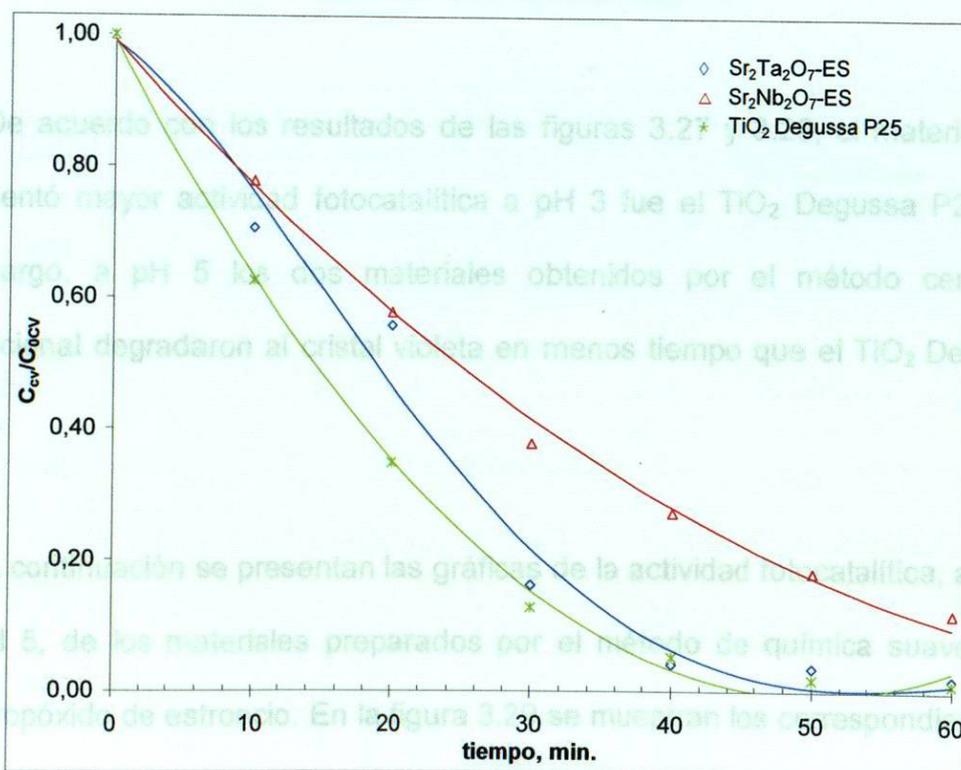


Figura 3.27. Curvas de degradación del CV a pH 3 empleando el $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb)-ES y el TiO_2 Degussa P25.

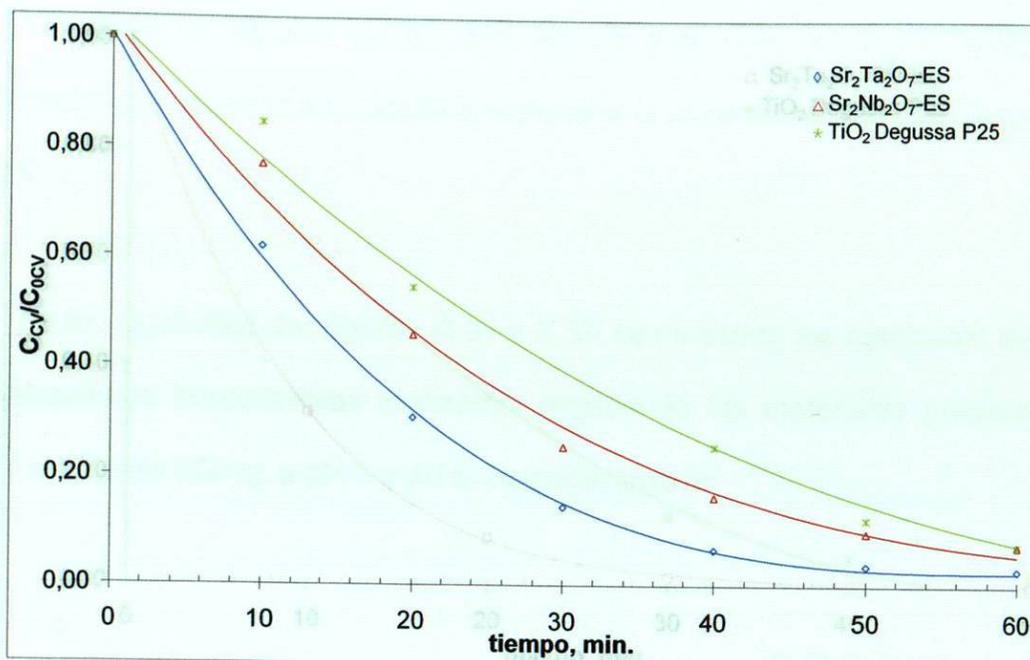


Figura 3.28. Curvas de degradación del CV a pH 5 empleando el $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb)-ES y el TiO_2 Degussa P25.

De acuerdo con los resultados de las figuras 3.27 y 3.28, el material que presentó mayor actividad fotocatalítica a pH 3 fue el TiO_2 Degussa P25; sin embargo, a pH 5 los dos materiales obtenidos por el método cerámico tradicional degradaron al cristal violeta en menos tiempo que el TiO_2 Degussa P25.

A continuación se presentan las gráficas de la actividad fotocatalítica, a pH 3 y pH 5, de los materiales preparados por el método de química suave, con isopropóxido de estroncio. En la figura 3.29 se muestran los correspondientes a pH 3 y en la figura 3.30 los que se realizaron a pH 5; además, en cada gráfica se incluye la actividad fotocatalítica del TiO_2 Degussa P25.

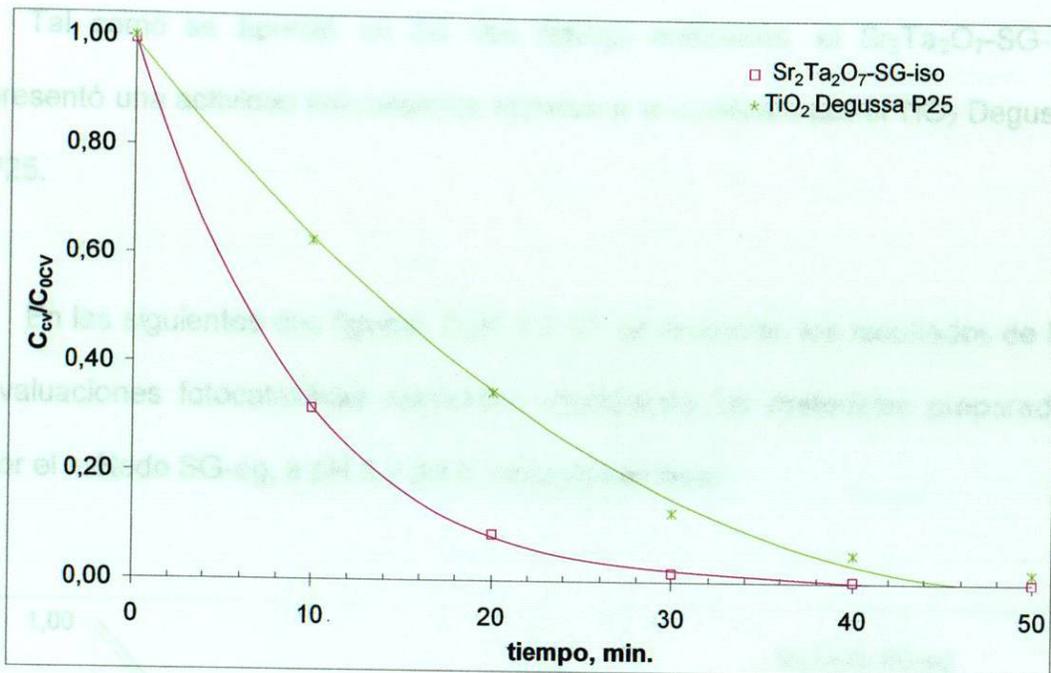


Figura 3.29. Curvas de degradación del CV a pH 3 empleando el $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-iso y el TiO_2 Degussa P25.

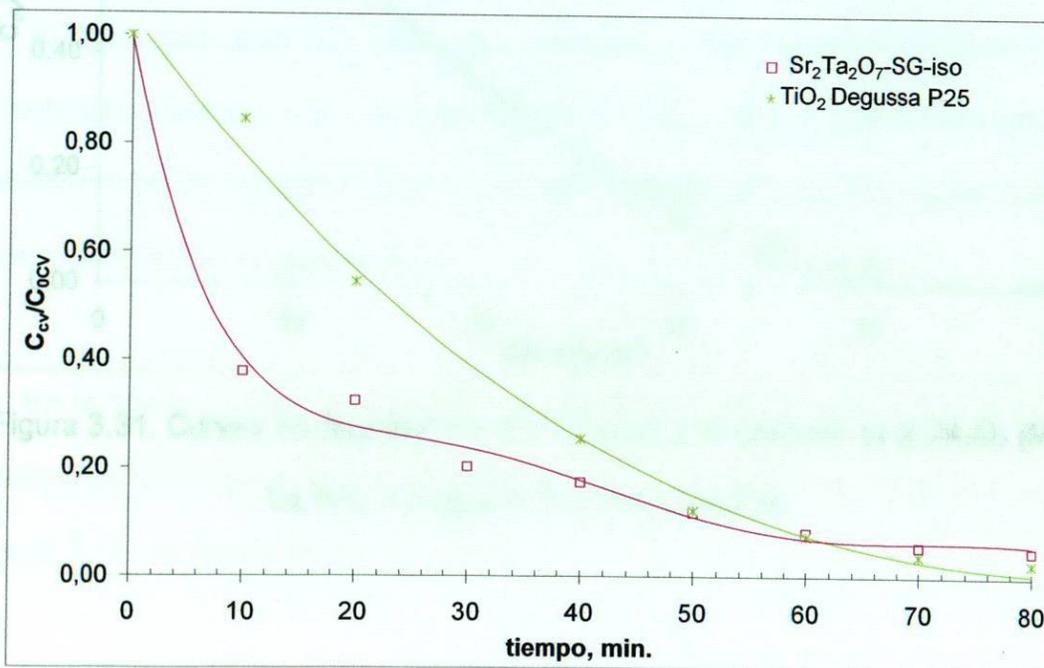


Figura 3.30. Curvas de degradación del CV a pH 5 empleando el $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-iso y el TiO_2 Degussa P25.

Tal como se apreció en las dos figuras anteriores, el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -SG-iso presentó una actividad fotocatalítica superior a la mostrada por el TiO_2 Degussa P25.

En las siguientes dos figuras, 3.31 y 3.32, se muestran los resultados de las evaluaciones fotocatalíticas realizadas empleando los materiales preparados por el método SG-eg, a pH 3 y pH 5, respectivamente.

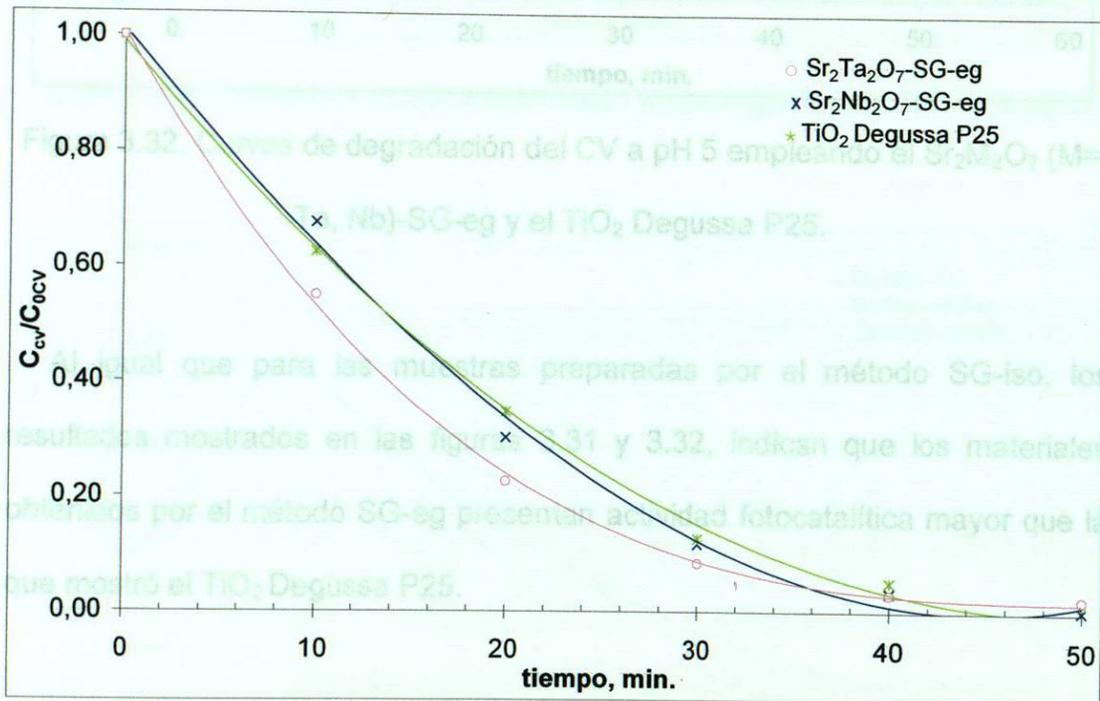


Figura 3.31. Curvas de degradación del CV a pH 3 empleando el $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb)-SG-eg y el TiO_2 Degussa P25.

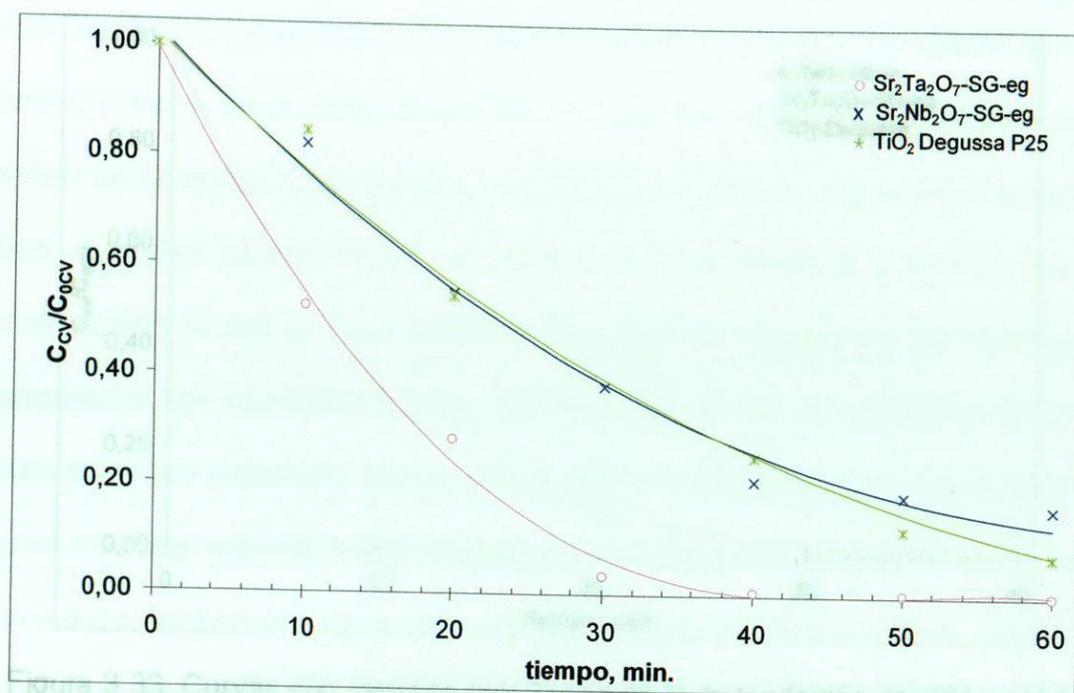


Figura 3.32. Curvas de degradación del CV a pH 5 empleando el $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb)-SG-eg y el TiO_2 Degussa P25.

Al igual que para las muestras preparadas por el método SG-iso, los resultados mostrados en las figuras 3.31 y 3.32, indican que los materiales obtenidos por el método SG-eg presentan actividad fotocatalítica mayor que la que mostró el TiO_2 Degussa P25.

En la figura 3.33 se presentan los resultados de los tres mejores materiales evaluados en la degradación fotocatalítica de CV a pH 3, mientras que en la figura 3.34 los correspondientes a pH 5.

De acuerdo con los resultados de las figuras 3.33 y 3.34, los materiales preparados por los métodos SG-iso y SG-eg presentaron una mejor actividad

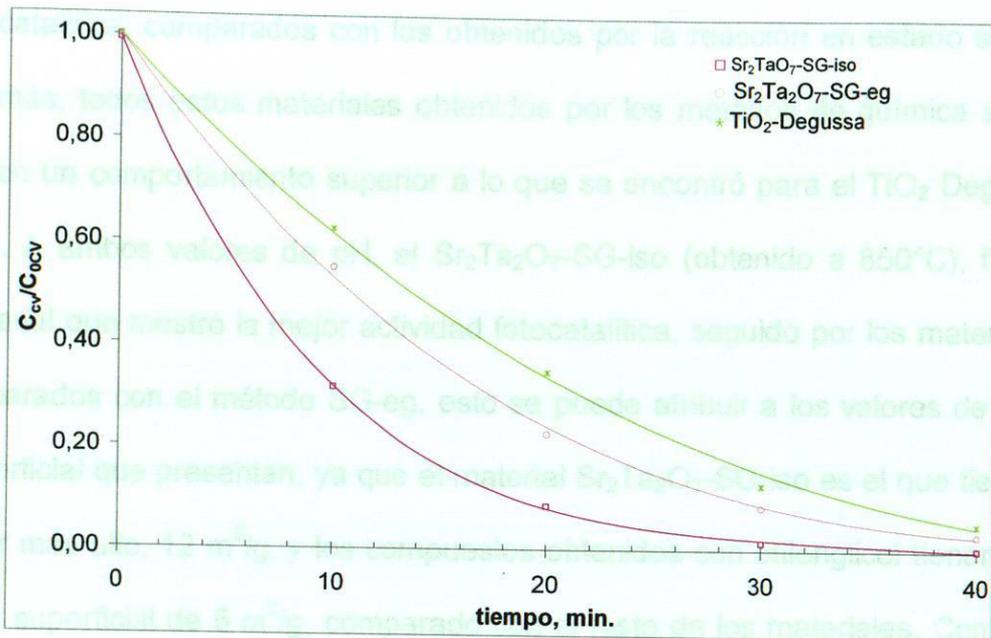


Figura 3.33. Curvas con mejores resultados en la degradación del CV a pH 3.

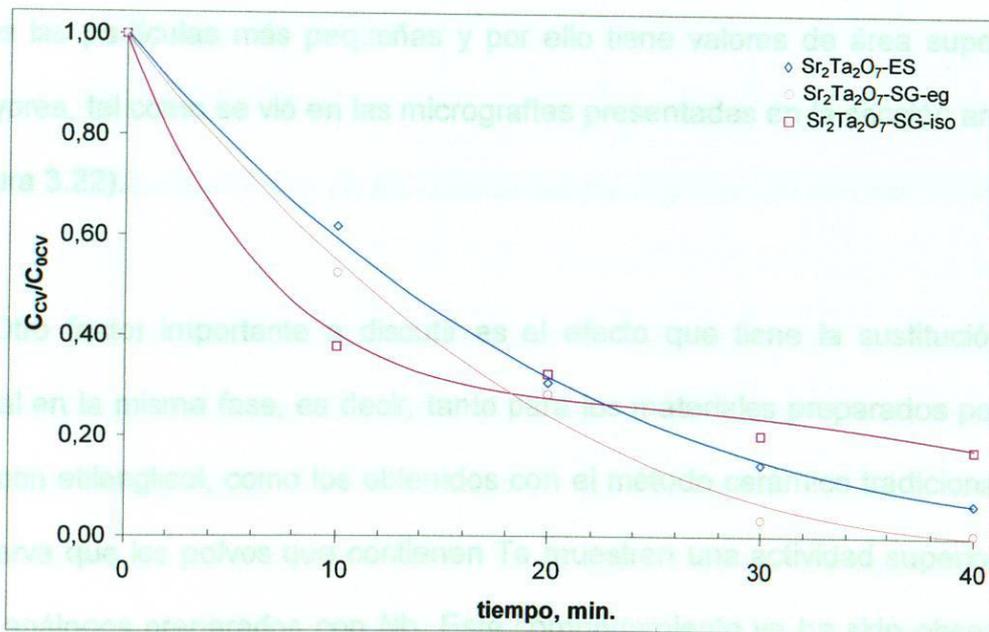


Figura 3.34. Curvas con mejores resultados en la degradación del CV a pH 5.

De acuerdo con los resultados de la figura 3.33 y 3.34, los materiales preparados por los métodos de sol-gel presentaron una mejor actividad

fotocatalítica, comparados con los obtenidos por la reacción en estado sólido; además, todos estos materiales obtenidos por los métodos de química suave tienen un comportamiento superior a lo que se encontró para el TiO_2 Degussa P25. A ambos valores de pH, el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -SG-iso (obtenido a 850°C), fue el material que mostró la mejor actividad fotocatalítica, seguido por los materiales preparados con el método SG-eg, esto se puede atribuir a los valores de área superficial que presentan, ya que el material $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -SG-iso es el que tiene el valor más alto, $12 \text{ m}^2/\text{g}$, y los compuestos obtenidos con etilenglicol tienen una área superficial de $5 \text{ m}^2/\text{g}$, comparado con el resto de los materiales. Como se sabe, el valor de área superficial está relacionado directamente con la morfología del material, por lo que se puede afirmar que el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -SG-iso tiene las partículas más pequeñas y por ello tiene valores de área superficial mayores, tal como se vió en las micrografías presentadas en la sección anterior (figura 3.22).

Otro factor importante a discutir es el efecto que tiene la sustitución del metal en la misma fase, es decir, tanto para los materiales preparados por sol-gel con etilenglicol, como los obtenidos con el método cerámico tradicional. Se observa que los polvos que contienen Ta muestran una actividad superior que sus análogos preparados con Nb. Este comportamiento ya ha sido observado en reacciones fotocatalíticas para la generación de hidrógeno y se debe principalmente a la diferencia que existe entre los niveles de la banda de conducción, ya que la del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ es mucho más amplia que la del $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ [7].

Considerando 30 minutos de irradiación ultravioleta en las reacciones, se calcularon los porcentajes de degradación en las dos condiciones de pH. Los resultados se muestran en la Tabla XI.

Tabla XI

Porcentajes de degradación del CV con 30 min. de irradiación UV a pH 3 y 5.

Porcentajes de degradación, %						
pH	Sr ₂ Ta ₂ O ₇	Sr ₂ Ta ₂ O ₇	Sr ₂ Ta ₂ O ₇	Sr ₂ Nb ₂ O ₇	Sr ₂ Nb ₂ O ₇	TiO ₂
	ES	SG-eg	SG-iso	ES	SG-eg	Degussa
3	84	92	98	62	88	87
5	85	97	80	75	62	55

3.2.1.1 Estudio cinético de las reacciones de degradación de cristal violeta.

Después de determinar los porcentajes de degradación de las reacciones fotocatalíticas realizadas, se calcularon los parámetros cinéticos de cada una de ellas. En la figura 3.35 se presentan los resultados de los 3 mejores materiales cuando se trabajó a pH 3 y en la figura 3.36 los correspondientes a los tres mejores materiales resultantes de las reacciones fotocatalíticas de cristal violeta a pH 5.

Figura 3.38. Cinética de primer orden de la degradación del CV a pH 5 de los tres mejores materiales.

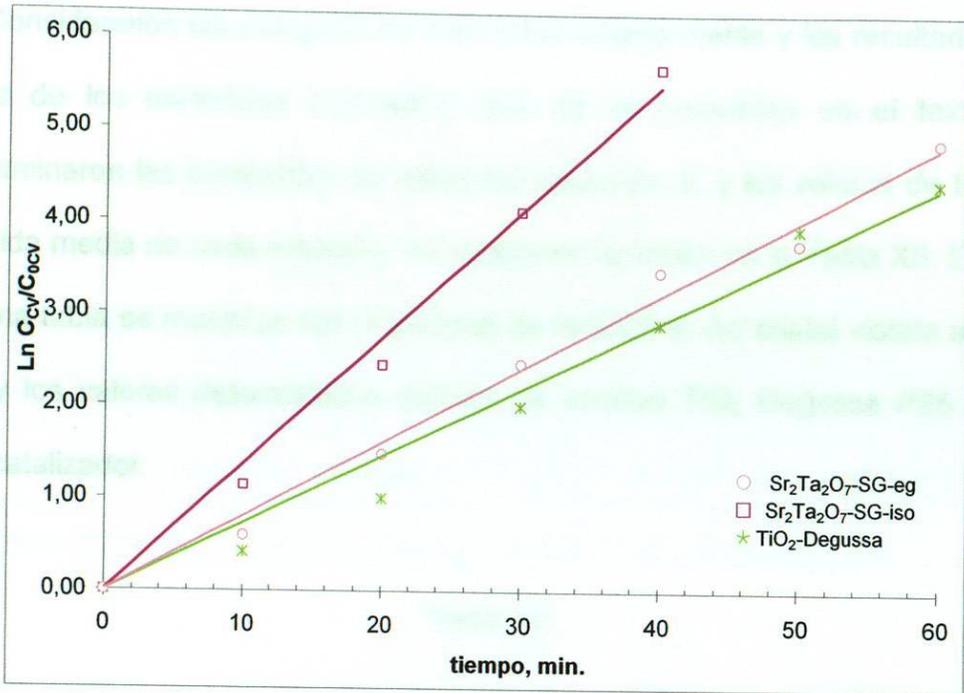


Figura 3.35. Cinética de primer orden de la degradación del CV, a pH 3, de los tres mejores materiales.

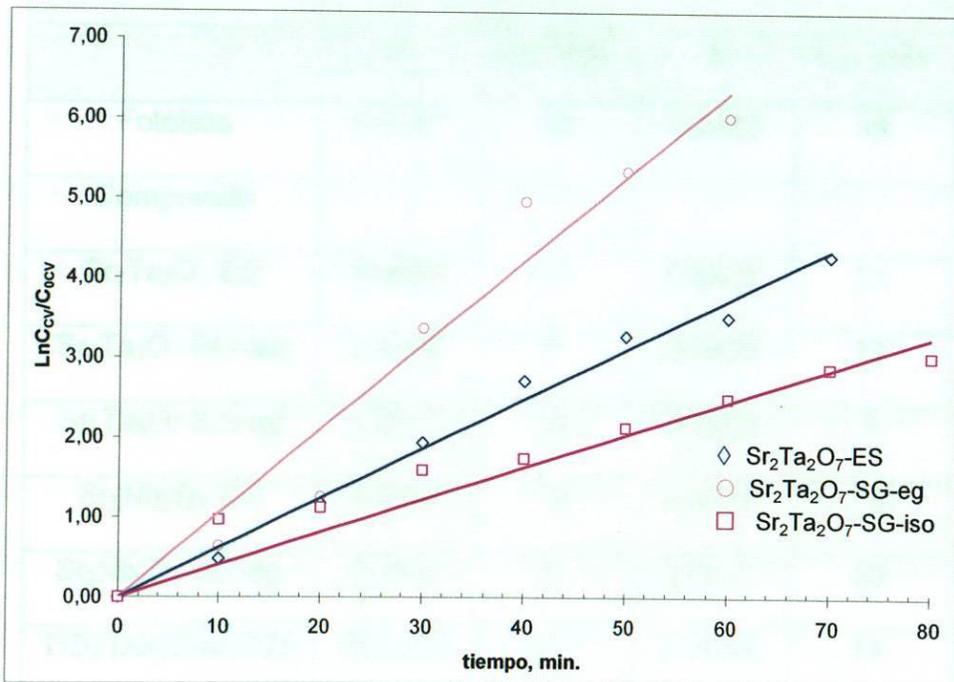


Figura 3.36. Cinética de primer orden de la degradación del CV a pH 5 de los tres mejores materiales.

Considerando las dos gráficas mostradas anteriormente y los resultados del resto de los materiales evaluados, que no se presentan en el texto, se determinaron las constantes de velocidad aparente, k , y los valores de tiempo de vida media de cada reacción, los cuales se resumen en la Tabla XII. En esa misma tabla se muestran los resultados de la fotólisis del cristal violeta a cada pH y los valores determinados cuando se empleó TiO_2 Degussa P25 como fotocatalizador.

Tabla XII

Parámetros cinéticos de la degradación de CV a pH3 y 5.

	pH 3		pH 5	
	k	$t_{1/2}$, min.	k	$t_{1/2}$, min.
Fotólisis	0.0181	38	0.0482	14
Compuesto				
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -ES	0.0623	11	0.0622	11
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -SG-iso	0.1370	5	0.0408	17
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -SG-eg	0.0802	9	0.1055	7
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -ES	0.0396	18	0.0378	18
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -SG-eg	0.0903	8	0.0231	30
TiO_2 Degussa P25	0.0729	10	0.0448	15

Como se puede apreciar en la Tabla XII, prácticamente todos los materiales presentaron actividad fotocatalítica superior a la fotólisis de los colorantes, tanto a pH 3 como a pH 5.

En la figura 3.37 se muestra la gráfica donde se puede observar la evolución de la reacción fotocatalítica del rojo alizarín 3 a pH 3 y pH 5, mientras que en la figura 3.38 aparece la gráfica a partir de la cual se determinaron los tiempos de vida media de las fotólisis realizadas al rojo alizarín 3, a los dos pH.

Cuando se trabajó a pH 3 solamente el $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -ES presentó una actividad menor al TiO_2 Degussa P25, mientras que a pH 5 solo los $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ preparados por el método cerámico tradicional y por el sol-gel con isopropóxido de estroncio presentaron una mayor actividad que el TiO_2 Degussa P25.

De acuerdo con los resultados, se puede decir que no existe un efecto generalizado en relación a trabajar a pH 3 ó pH 5 de la disolución de cristal violeta, ya que solamente hay un cambio apreciable en el tiempo de vida media en los materiales $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -SG-iso y $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -SG-eg; sin embargo, cuando se trabajó a pH 3 se logró disminuir considerablemente el fenómeno de adsorción que se observó en las evaluaciones realizadas a pH 5. Estos fenómenos ya han sido reportados previamente [15, 16].

Comparando los resultados obtenidos en este trabajo de investigación con lo reportado en la degradación del CV con otros materiales, se tiene que las perovskitas dobles laminares presentan mayores porcentajes de degradación, en tiempos de reacción fotocatalítica menores [15, 16].

3.2.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica de $Sr_2M_2O_7$ ($M= Ta, Nb$) sobre la degradación de rojo alizarín S y comparación con el TiO_2 Degussa P25.

En la figura 3.37 se muestra la gráfica donde se puede observar la evolución de la reacción fotocatalítica del rojo alizarín S a pH 3 y pH 5, mientras que en la figura 3.38 aparece la gráfica a partir de la cual se determinaron los tiempos de vida media de las fotólisis realizadas al rojo alizarín S, a los dos pH.

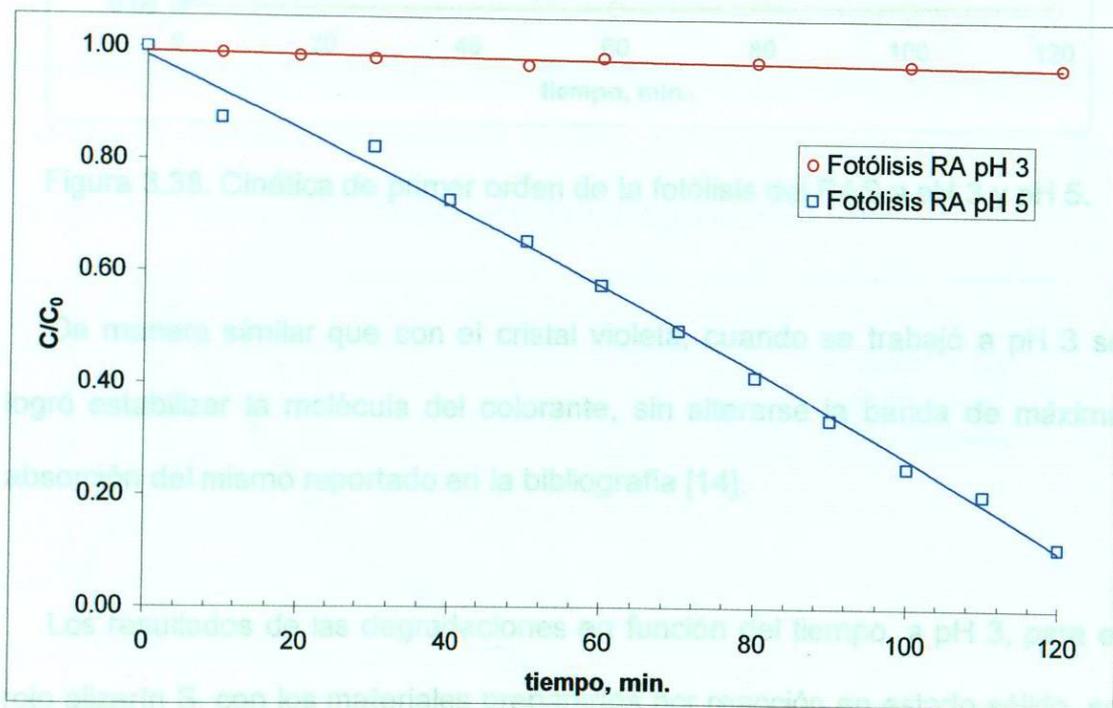


Figura 3.37. Curva de fotólisis del RAS a pH 3 y pH 5.

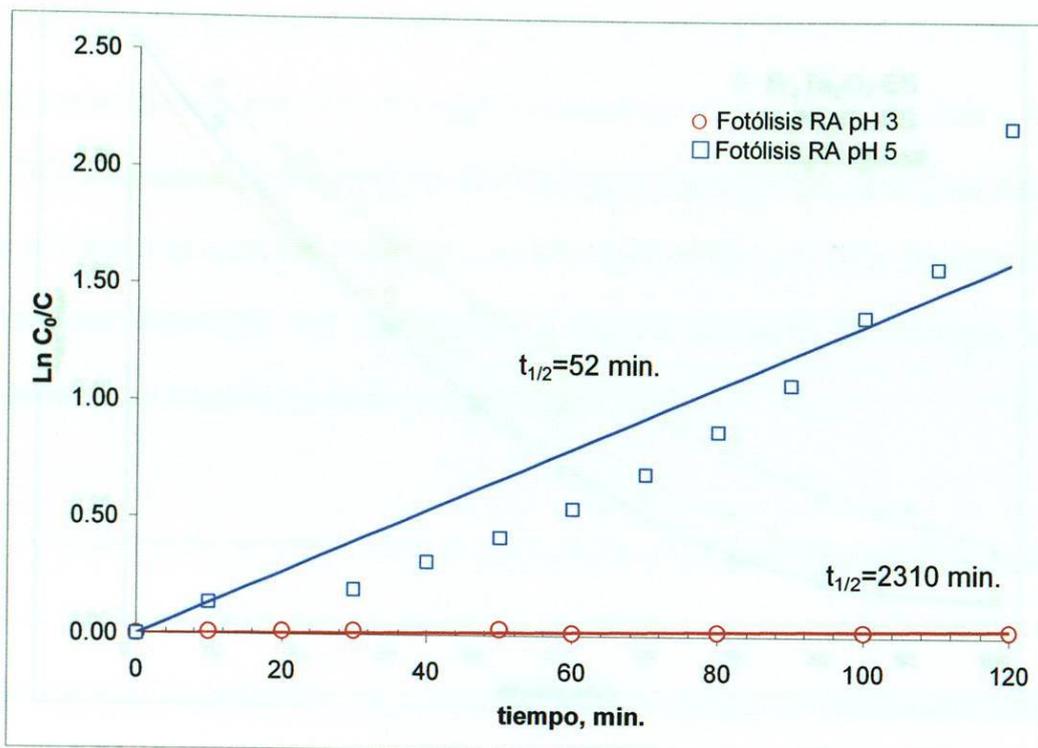


Figura 3.38. Cinética de primer orden de la fotólisis del RAS a pH 3 y pH 5.

De manera similar que con el cristal violeta, cuando se trabajó a pH 3 se logró estabilizar la molécula del colorante, sin alterarse la banda de máxima absorción del mismo reportado en la bibliografía [14].

Los resultados de las degradaciones en función del tiempo, a pH 3, para el rojo alizarín S, con los materiales preparados por reacción en estado sólido, se presentan en la figura 3.39. En este mismo gráfico se incluyen los resultados de las degradaciones utilizando TiO_2 Degussa P25 como fotocatalizador, para poder realizar las comparaciones pertinentes de eficiencia fotocatalítica.

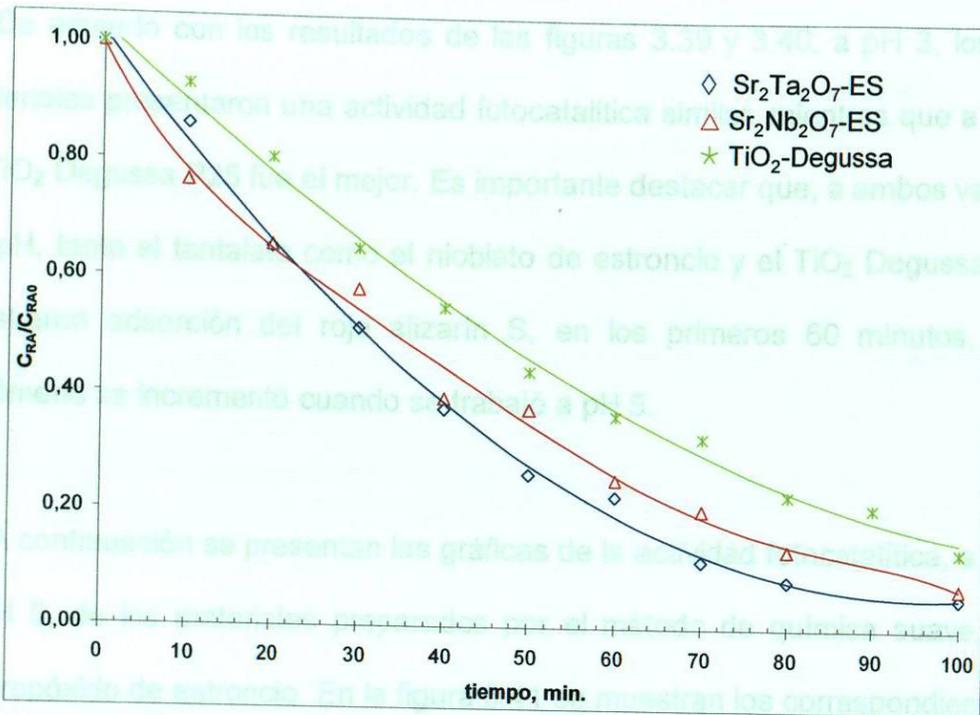


Figura 3.39. Curvas de degradación del RAS a pH 3 empleando el $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb)-ES y el TiO_2 Degussa P25.

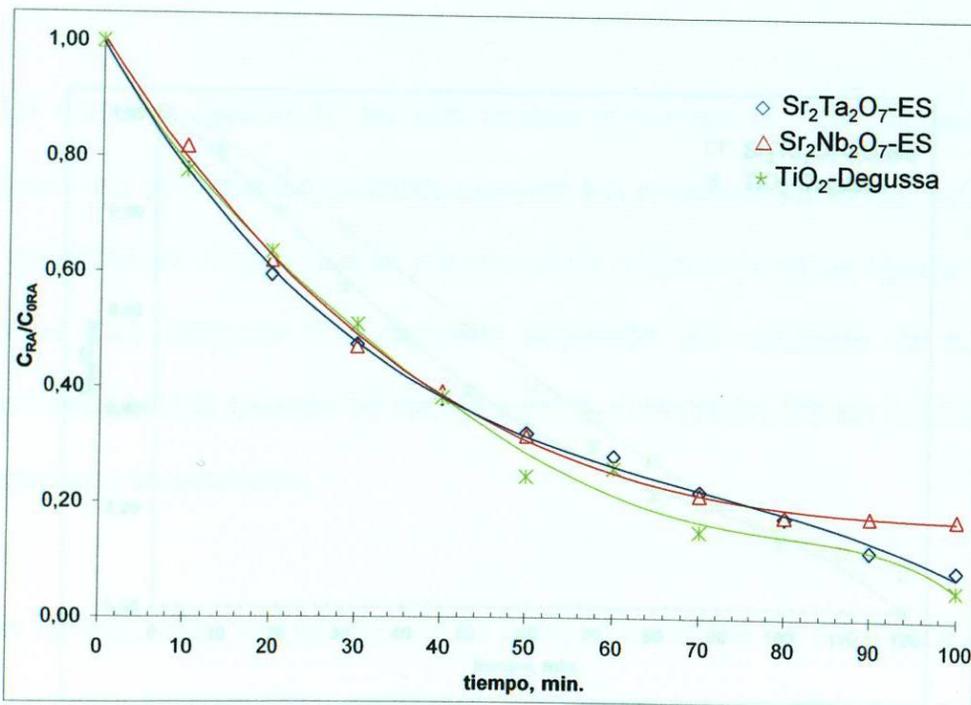


Figura 3.40. Curvas de degradación del RAS a pH 5 empleando el $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb)-ES y el TiO_2 Degussa P25.

De acuerdo con los resultados de las figuras 3.39 y 3.40, a pH 3, los tres materiales presentaron una actividad fotocatalítica similar, mientras que a pH 5 el TiO_2 Degussa P25 fue el mejor. Es importante destacar que, a ambos valores de pH, tanto el tantalato como el niobiato de estroncio y el TiO_2 Degussa P25 mostraron adsorción del rojo alizarín S, en los primeros 60 minutos, este fenómeno se incrementó cuando se trabajó a pH 5.

A continuación se presentan las gráficas de la actividad fotocatalítica, a pH 3 y pH 5, de los materiales preparados por el método de química suave, con isopropóxido de estroncio. En la figura 3.41 se muestran los correspondientes a pH 3 y en la figura 3.42 los que se realizaron a pH 5; además, en cada gráfica se incluye la actividad fotocatalítica del TiO_2 Degussa P25.

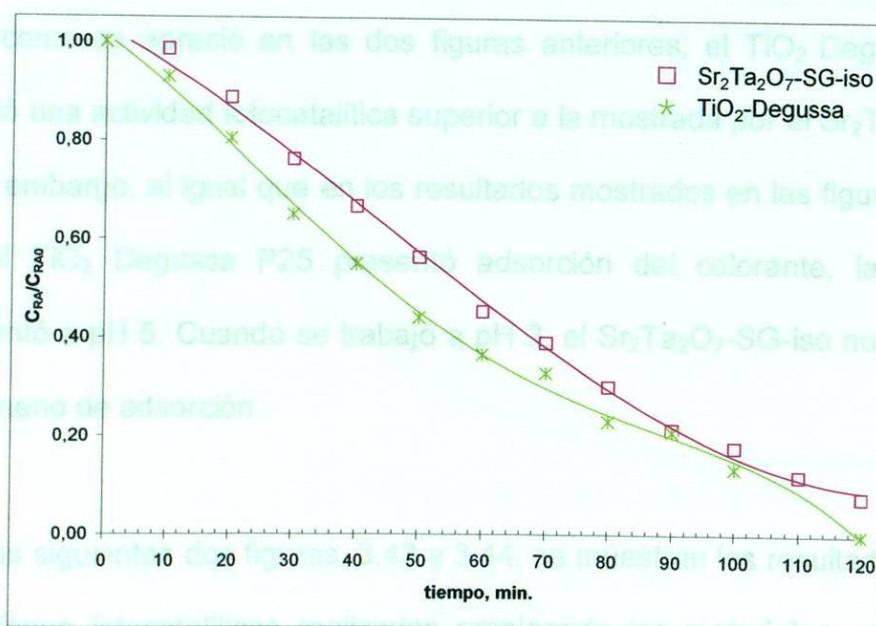


Figura 3.41. Curvas de degradación del RAS a pH 3 empleando el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{-SG-iso}$ y el TiO_2 Degussa P25.

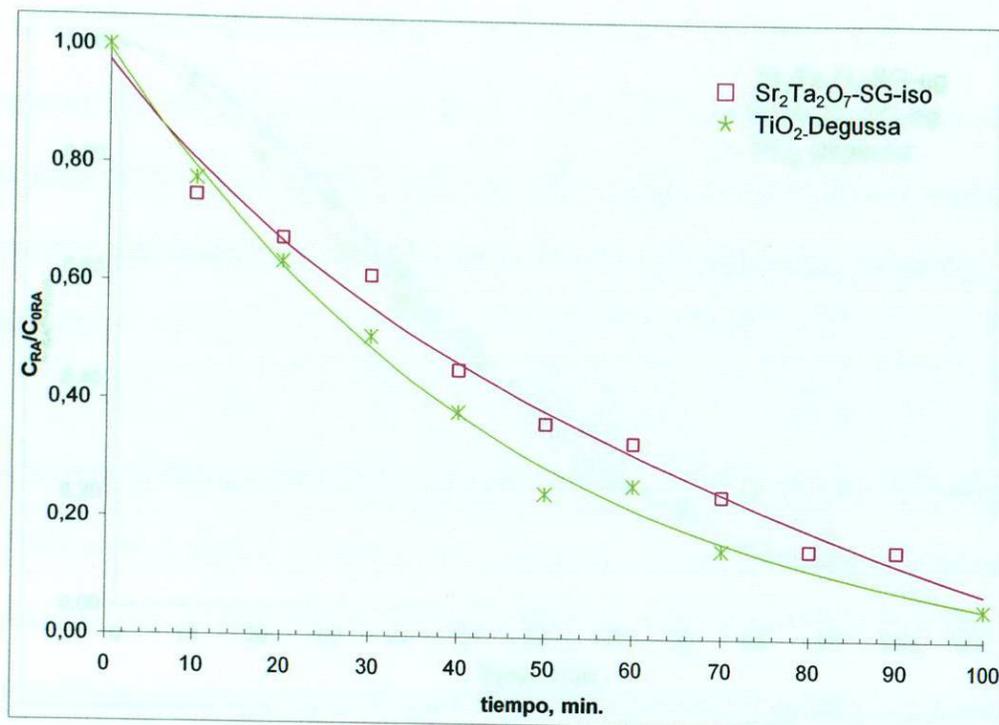


Figura 3.42. Curvas de degradación del RAS a pH 5 empleando el $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-iso y el TiO_2 Degussa P25.

Tal como se apreció en las dos figuras anteriores, el TiO_2 Degussa P25 presentó una actividad fotocatalítica superior a la mostrada por el $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-iso; sin embargo, al igual que en los resultados mostrados en las figuras 3.39 y 3.40, el TiO_2 Degussa P25 presentó adsorción del colorante, la cual se incrementó a pH 5. Cuando se trabajó a pH 3, el $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-iso no presentó el fenómeno de adsorción.

En las siguientes dos figuras, 3.43 y 3.44, se muestran los resultados de las evaluaciones fotocatalíticas realizadas empleando los materiales preparados por el método SG-eg a pH 3 y pH 5, respectivamente.

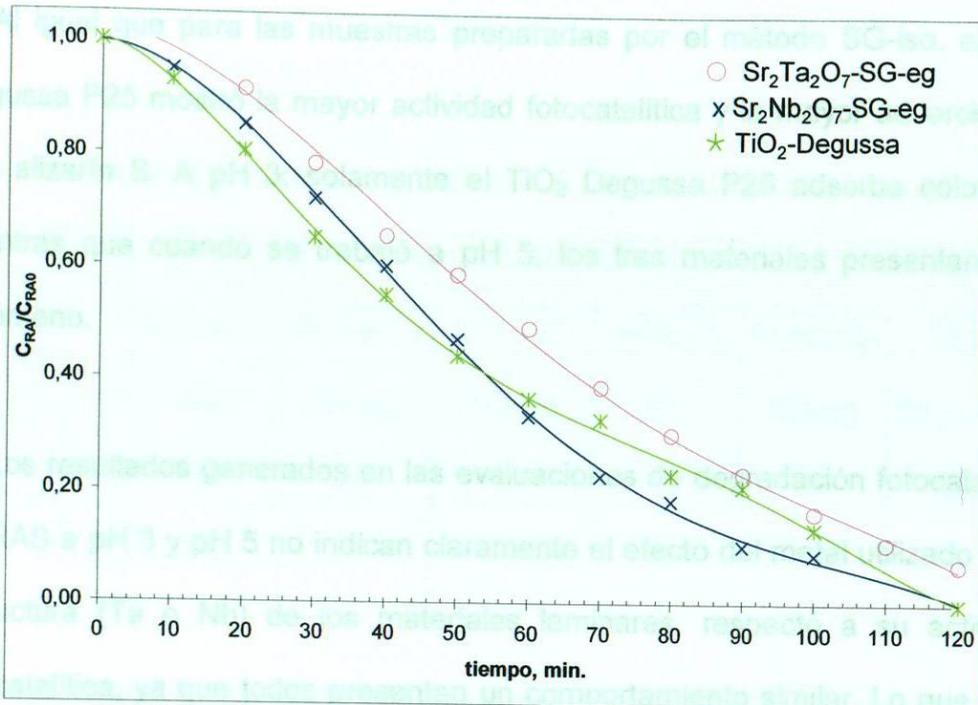


Figura 3.43. Curvas de degradación del RAS a pH 3 empleando el $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb)-SG-eg y el TiO_2 Degussa P25.

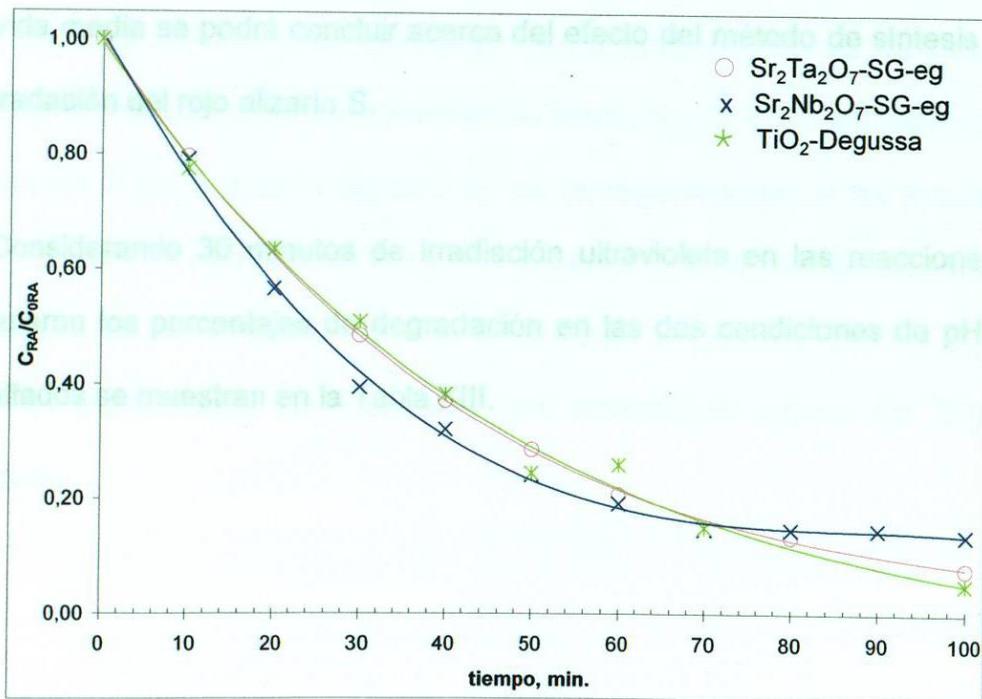


Figura 3.44. Curvas de degradación del RAS a pH 5 empleando el $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb)-SG-eg y el TiO_2 Degussa P25.

Al igual que para las muestras preparadas por el método SG-iso, el TiO₂ Degussa P25 mostró la mayor actividad fotocatalítica y la mayor adsorción de rojo alizarín S. A pH 3; solamente el TiO₂ Degussa P25 adsorbe colorante, mientras que cuando se trabajó a pH 5, los tres materiales presentan este fenómeno.

pH	Sr ₂ Ta ₂ O ₇	Sr ₂ Ta ₂ O ₇	Sr ₂ Ta ₂ O ₇	Sr ₂ Nb ₂ O ₇	Sr ₂ Nb ₂ O ₇	TiO ₂
	ES	SG-eg	SG-iso	ES	SG-eg	Degussa

Los resultados generados en las evaluaciones de degradación fotocatalítica de RAS a pH 3 y pH 5 no indican claramente el efecto del metal utilizado en la estructura (Ta o Nb) de los materiales laminares, respecto a su actividad fotocatalítica, ya que todos presentan un comportamiento similar. Lo que sí es claro es que cuando se trabajó a pH 3, se logró disminuir considerablemente el fenómeno de adsorción del colorante rojo alizarín S. Al determinar los tiempos de vida media se podrá concluir acerca del efecto del método de síntesis en la degradación del rojo alizarín S.

Presentan los resultados de estos cálculos cuando se trabajó a pH 3 y en la figura 3-40 los correspondientes a las reacciones

Considerando 30 minutos de irradiación ultravioleta en las reacciones, se calcularon los porcentajes de degradación en las dos condiciones de pH. Los resultados se muestran en la Tabla XIII.

que adsorbieron menos del 20% de colorante.

Tabla XIII

Porcentajes de degradación del RAS con 30 min. de irradiación UV a pH 3 y 5.

Porcentajes de degradación						
pH	Sr ₂ Ta ₂ O ₇	Sr ₂ Ta ₂ O ₇	Sr ₂ Ta ₂ O ₇	Sr ₂ Nb ₂ O ₇	Sr ₂ Nb ₂ O ₇	TiO ₂
	ES	SG-eg	SG-iso	ES	SG-eg	Degussa
3	49	22	24	42	28	35
5	53	51	39	53	60	49

3.2.2.1 Estudio cinético de las reacciones de degradación de rojo alizarín S.

empleando los materiales Sr₂M₂O₇ (M= Ta, Nb) que no presentaron adsorción.

Después de determinar los porcentajes de degradación de las reacciones fotocatalíticas realizadas, se calcularon los parámetros cinéticos de cada una de ellas. En la figura 3.45 se presentan los resultados de estos cálculos cuando se trabajó a pH 3 y en la figura 3.46 los correspondientes a las reacciones fotocatalíticas de rojo alizarín S a pH 5. En estas figuras sólo se muestran los resultados de los materiales que no presentaron adsorción a pH 3 y a pH 5. Sólo se consideraron los materiales que adsorbieron menos del 20% de colorante.

Figura 3.46. Cinética de primer orden de la degradación del RAS a pH 5

empleando los materiales Sr₂M₂O₇ (M=Ta, Nb) que presentaron adsorciones menores al 20%.

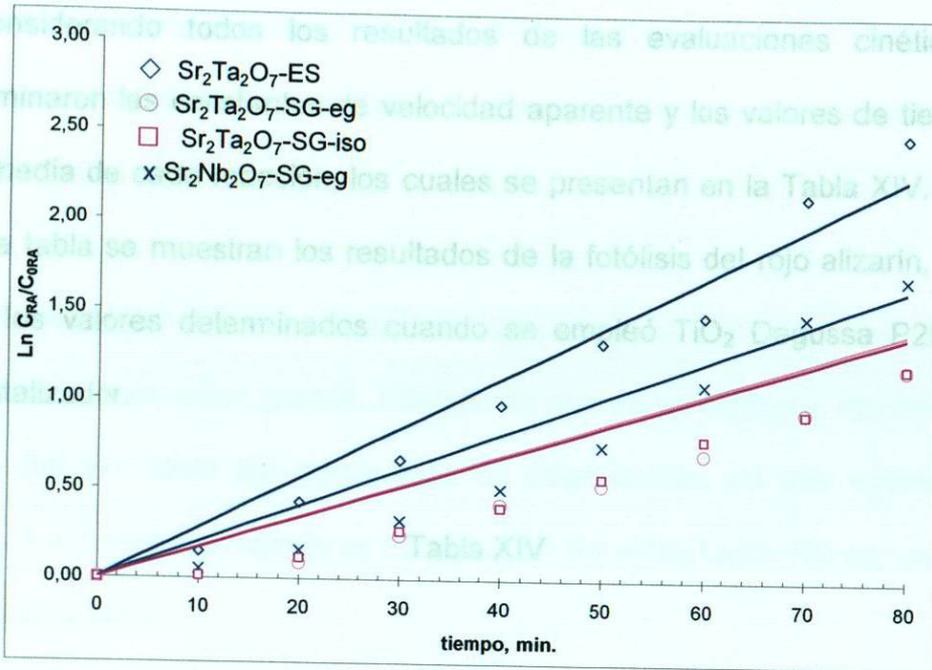


Figura 3.45. Cinética de primer orden de la degradación del RAS a pH 3 empleando los materiales $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) que no presentaron adsorción.

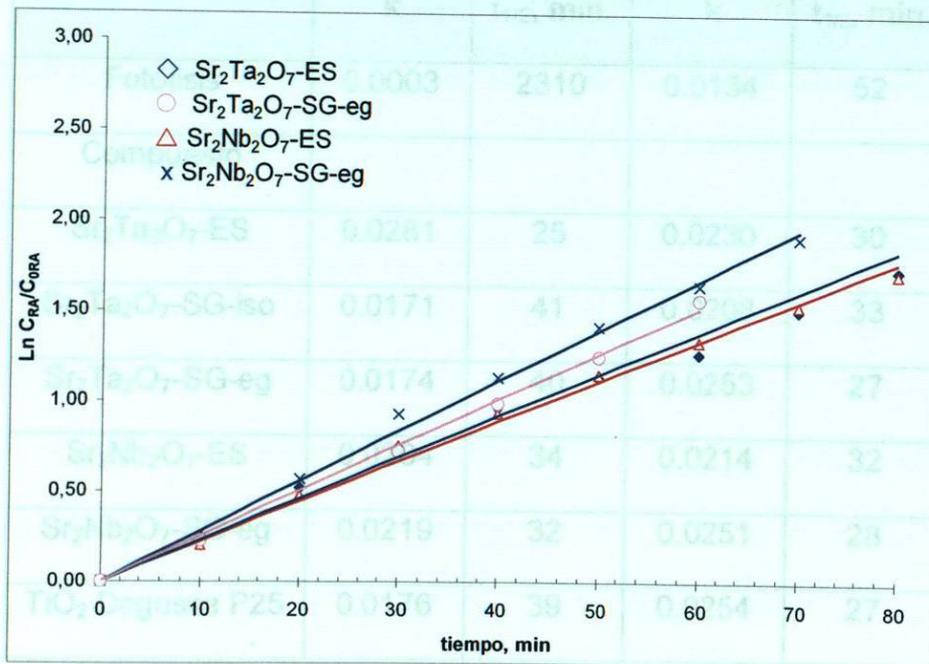


Figura 3.46. Cinética de primer orden de la degradación del RAS a pH 5 empleando los materiales $Sr_2M_2O_7$ (M=Ta, Nb) que presentaron adsorciones menores al 20%.

Considerando todos los resultados de las evaluaciones cinéticas, se determinaron las constantes de velocidad aparente y los valores de tiempo de vida media de cada reacción, los cuales se presentan en la Tabla XIV. En esa misma tabla se muestran los resultados de la fotólisis del rojo alizarín, a cada pH y los valores determinados cuando se empleó TiO_2 Degussa P25 como fotocatalizador.

Tabla XIV

Parámetros cinéticos de la degradación de RAS a pH 3 y 5.

	pH 3		pH 5	
	k	$t_{1/2}$, min.	k	$t_{1/2}$, min.
Fotólisis	0.0003	2310	0.0134	52
Compuesto				
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{-ES}$	0.0281	25	0.0230	30
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{-SG-iso}$	0.0171	41	0.0208	33
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{-SG-eg}$	0.0174	40	0.0253	27
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-ES}$	0.0204	34	0.0214	32
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-SG-eg}$	0.0219	32	0.0251	28
TiO_2 Degussa P25	0.0176	39	0.0254	27

Como se puede apreciar en la Tabla XIV, prácticamente todos los materiales presentaron actividad fotocatalítica superior a la fotólisis de los colorantes, tanto a pH 3 como a pH 5.

Propiedades texturales y/o E_g con la actividad fotocatalítica mostrada en la degradación de cristal violeta a pH 3 y pH 5.

Los resultados de las pruebas fotocatalíticas para ambos valores de pH no muestran una variación grande, además de que no se distingue claramente un efecto del pH sobre los porcentajes de degradación, ya que solamente el $Sr_2Ta_2O_7$ -ES destaca cuando se trabajó a pH 3 y el $Sr_2Ta_2O_7$ -SG-eg cuando se realizaron a pH 5.

Para poder determinar si existe una relación entre las propiedades texturales y/o de E_g con la actividad fotocatalítica mostrada para cada colorante, se realizaron dos tablas comparativas, las cuales se muestran a continuación.

Para el cristal violeta a pH 3 es claro el efecto del área superficial en la eficiencia fotocatalítica, ya que, a mayor área superficial, se obtuvieron mejores degradaciones. Sin embargo, cuando se trabajó a pH 5, el efecto que se observa es el de la sustitución del Ta por el Nb, ya que los mejores resultados los mostraron los tantalatos de estroncio, a diferencia de los niobatos, que generan el mismo valor de tiempo de vida media, independientemente del método de síntesis por el que fueron obtenidas.

Tabla XV

Relación de propiedades texturales y/o E_g con la actividad fotocatalítica mostrada en la degradación de cristal violeta a pH 3 y pH 5.

Cristal Violeta				
			pH 3	pH 5
Material	Área BET, m^2/g	E_g , eV	$t_{1/2}$, min.	$t_{1/2}$, min.
$Sr_2Ta_2O_7$ -ES	3.0	4.7	11	11
$Sr_2Nb_2O_7$ -ES	3.0	4.0	18	30
$Sr_2Ta_2O_7$ -SG-iso	12.0	4.6	5	17
$Sr_2Ta_2O_7$ -SG-eg	5.0	4.4	9	7
$Sr_2Nb_2O_7$ -SG-eg	5.0	3.8	8	30

Para el cristal violeta a pH 3 es claro el efecto del área superficial en la eficiencia fotocatalítica; ya que, a mayor área superficial, se obtuvieron mejores degradaciones. Sin embargo; cuando se trabajó a pH 5, el efecto que se observa es el de la sustitución del Ta por el Nb, ya que los mejores resultados los mostraron los tantalatos de estroncio, a diferencia de los niobatos, que generan el mismo valor de tiempo de vida media, independientemente del método de síntesis por el que fueron obtenidos.

Tabla XVI

Relación de propiedades texturales y/o E_g con la actividad fotocatalítica mostrada en la degradación de rojo alizarín S a pH 3 y pH 5.

Rojo Alizarín S				
Material	Área BET, m^2/g	E_g , eV	pH 3 $t_{1/2}$, min.	pH 5 $t_{1/2}$, min.
$Sr_2Ta_2O_7$ -ES	3.0	4.7	25	30
$Sr_2Nb_2O_7$ -ES	3.0	4.0	34	32
$Sr_2Ta_2O_7$ -SG-iso	12.0	4.6	41	33
$Sr_2Ta_2O_7$ -SG-eg	5.0	4.4	40	27
$Sr_2Nb_2O_7$ -SG-eg	5.0	3.8	32	28

En cuanto al rojo alizarín, no se puede concluir la relación que existe entre los resultados mostrados en la actividad fotocatalítica de los materiales, ya que no existe una variación considerable; el único efecto que se presenta es con respecto al pH, debido a que cuando se trabajó a pH 5 se obtuvieron tiempos de vida media menores, en comparación a cuando se trabajó a pH 3; sin embargo, esto se puede atribuir al efecto que presentaron los materiales de adsorción del colorante a este pH.

REFERENCIAS

15. Salco, C., Gupta, A., Pal, S. **Photocatalytic degradation of crystal violet (c.i. basic violet 3) on silver ion doped TiO₂.** *Dyes Pigments* 66: 189-196 (2005).
16. Ching, Ch. Fu, M. Kung, Ch. Chia, W. Chung, L. **Photocatalyzed N-demethylation and degradation of crystal violet in titanate dispersions under UV irradiation.** *Chemical Engineering Journal* 31-32: 221-222 (2001).
1. Ishizawa, N., Marumo, F. **Compounds with perovskite-type slabs. II. The crystal structure of Sr₂Ta₂O₇.** *Acta Crystallogr. B.* 32: 2564-2566 (1976).
2. Mertens, M., Coymans, J., *Materials Technology Group, Privatte Communication.* (2000).
3. Heunen, G., Ijdo, D., Helmholdt, R. **SrTa₄O₁₁: a rietveld refinement using neutron powder diffraction data.** *Acta Crystallogr. C.* 51: 1723-1725 (1995).
4. D'yachenko, O., Antipov, E., Chemical Dept. Moscow State Univ., Russia, ICDD Grant-in-Aid (1997).
5. Trunov, V., Averina, I., Velikodnyi, Y. **Refined crystal structure of Sr₂Nb₂O₆.** *Kristallografiya.* 26: 390-391 (1981).
6. Huang, Z., Yan, D., Tien, T., Chen, I. **Phase relationships in the La₂O₃-SrO-Nb₂O₅ system.** *Materials Letters.* 11: 286-290 (1991).
7. Kudo, A., Kato, H., Nakagawa, S. **Water splitting into H₂ and O₂ on new Sr₂M₂O₇ (M= Nb and Ta) photocatalysts with layered perovskite structures: factor affecting the photocatalytic activity.** *J. Phys. Chem. B* 104: 571-575 (2000).
8. Yoshino, M., Kakihana, M., Seok, W., Kato, H., Kudo, A. **Polymerizable complex synthesis of pure Sr₂Nb_xTa_{2-x}O₇ solid solutions with high photocatalytic activities for water decomposition into H₂ and O₂.** *Chem. Mater.* 14: 3369-3376 (2002).
9. Khitrova, V., Klechkovskaya, V. **Electrón-diffraction investigation of thin layers of tetragonal tantalum oxides.** *Krystallografiya.* 27: 736-741 (1982).
10. Babooram, K., Ye, Z. G. **New soft chemical routes to ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉.** *Chem. Mater.* 18: 532-540 (2006).
11. Bruno, T., Svoronos, P. **CRC Handbook of fundamental spectroscopic correlation charts.** *CRC Press.* Estados Unidos de América (2006).
12. Gregg, S., Sing, K. **Adsorption, surface area and porosity.** *Academic Press.* Estados Unidos de América (1995).
13. Seraji, S., Yun, W., Limmer, S., Chou, T., Nguyen, C., Forbess, M., Cao, G. **Processing and properties of vanadium doped strontium niobate.** *Mater. Sci. Eng. B.* 88: 73-78 (2002).
14. Sabnis, R. **Handbook of acid-base indicators.** *CRC Press.* Estados Unidos de América (2008).

15. Sahoo, C., Gupta, A., Pal, Anjali. **Photocatalytic degradation of cristal violet (c.i. basic violet 3) on silver ion doped TiO₂.** *Dyes Pigments*. 66: 189-196 (2005).
16. Chiing, Ch., Fu, M., Kung, Ch., Chia, W., Chung, L. **Photocatalyzed N-demethylation and degradation of crystal violet in titania dispersions under UV irradiation.** *Dyes Pigments*. 75: 434-442 (2007).

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y

RECOMENDACIONES

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CAPÍTULO 4

4.1 Conclusiones

Con base en las relaciones graficadas en un gráfico y en los resultados de este trabajo de investigación se concluye:

CONCLUSIONES Y**RECOMENDACIONES**

- 1) Se logró sintetizar $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M= Ta, Nb) por reacción en estado sólido (1030°C , 32h).
- 2) Se logró sintetizar $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ por reacción del método sol-gel (precursor y disolvente), que no tiene alta toxicidad y contaminación.
- 3) El valor de la energía de banda prohibida, E_g , de los materiales sintetizados, cambia de acuerdo con el método de síntesis empleado.
- 4) El método de síntesis de sol-gel permitió la obtención de materiales con morfología fibrosa con tamaño promedio de $0.5 \mu\text{m}$.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones.

Con base en los objetivos planteados en un inicio y en los resultados de este trabajo de tesis, se pueden mencionar las siguientes conclusiones:

1) Se establecieron nuevas condiciones para la síntesis de la familia $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) por reacción en estado sólido (1030°C, 12h).

2) Se logró sintetizar $Sr_2Ta_2O_7$ por variantes del método sol-gel (precursor y disolvente), que no han sido reportadas previamente.

3) El valor de la energía de banda prohibida, E_g , de los materiales sintetizados, cambia de acuerdo con el método de síntesis empleado.

4) El método de síntesis de sol-gel permitió la obtención de materiales con morfología fibrilar con tamaños promedios de 0.5 μm .

- 5) A pH 3, el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -SG-iso presentó la mejor actividad fotocatalítica, en la degradación de cristal violeta con un $t_{1/2} = 5$ min.
- 6) La disminución del pH de las disoluciones permite minimizar el efecto de la adsorción de los colorantes en los materiales preparados. *parámetros cinéticos*
- 7) El efecto de la sustitución del metal en la estructura (Ta y Nb) en la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas sólo se observó en los materiales preparados por reacción en estado sólido, de acuerdo con los resultados generados. *eficiencias fotocatalíticas, comparándolas con las reportadas en la bibliografía*

4.2 Recomendaciones.

A continuación se enlistan algunas recomendaciones que permitirán incrementar los conocimientos afines a esta tesis.

- 1) Establecer nuevas condiciones de síntesis para la obtención del $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ mediante el método sol-gel; para ello se puede emplear isopropóxido de estroncio, en lugar de acetato de estroncio.
- 2) Modificar el tamaño de las microfibras obtenidas en los métodos de química suave, mediante el uso de otros métodos de síntesis, por

ejemplo, el hidrotermal, con la finalidad de contar con valores de área superficial mayores.

- 3) Estudiar los fenómenos de adsorción que presentaron algunos de los materiales, empleando otros modelos de evaluación de los parámetros cinéticos.

- 4) Realizar pruebas en la generación de hidrógeno en las reacciones de conversión de agua, con los materiales obtenidos por reacción en estado sólido y evaluar las eficiencias fotocatalíticas, comparándolas con las reportadas en la bibliografía.

Campo de Estudio: Ingeniería y Tecnología

Biografía:

Nació en Monterrey, Nuevo León el 25 de Octubre de 1984, hija de Jesús García Quiñero y Martina Alicia Montielongo Báñuelos.

Educación:

- Agosto 2004- Julio 2008: Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León.
Grado obtenido: Licenciada en Química Industrial.

Experiencia Profesional:

- Marzo 2006- febrero 2009:
Asistente de Investigación - Departamento de Electroquímica y Energía, Instituto Tecnológico de Chetumal.
Asistente de Laboratorio - M. Teresa Guerra

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Xiomara Lisette García Montelongo

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental

Tesis: SÍNTESIS DE $Sr_2M_2O_7$ (M= Ta, Nb) Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES ORGÁNICOS PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES

Campo de Estudio: Ingeniería y Tecnología.

Biografía:

Nacida en Monterrey, Nuevo León el 25 de Octubre de 1984, hija de Jesús García Gutiérrez y Martina Alicia Montelongo Bañuelos.

Educación:

- Agosto 2001- Julio 2006: Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León.

Grado obtenido: Licenciado en Química Industrial.

Experiencia Profesional:

- Marzo 2006-Febrero 2009:

Asistente de Investigación, Departamento de Ecomateriales y Energía, Instituto de Ingeniería Civil.

Jefe directo: Dra. Leticia M. Torres Guerra.

- Marzo 2006- : González, L.L. Garza-Tovar, L.M. Torres-Martínez, X. Rodríguez González, F. Paraguay-Delgado, X. García-Montelongo, L.M. Torres-Martínez, R. Gómez, *Journal of Ceramic Processing Research* 9: 606-610 (2008).

- Enero 2006-Marzo 2006:
Prácticas Profesionales, laboratorista, Laboratorio Botánico, COSMOCEL S.A. de C.V.
Jefe directo: Ing. Ricardo Saldivar.



Artículos Publicados:

- ***Effect of the In_2O_3 Content On the Photodegradation of the Alizarin Dye by using $TiO_2-In_2O_3$ nanostructured semiconductors***, V. Rodríguez González, F. Paraguay-Delgado, X. García-Montelongo, L.M. Torres-Martínez, R. Gómez, *Journal of Ceramic Processing Research* 9: 606-610 (2008).
- ***Strontium Tantalum Oxide Perovskites-Type Structure: Synthesis and Dye Photodecomposition Properties***, V. Rodríguez-González, X.L. García-Montelongo, L.L. Garza-Tovar, Soo Whon Lee and L.M. Torres Martínez, *Research of Chemical Intermediates*, 35:187-196(2009).

Presentaciones en Congresos Internacionales:

- ***Strontium Tantalates and Strontium Niobates Perovskites-Type Structure as Photocatalysts for the Dyes Photodecomposition***, Xiomara Lisette García Montelongo, Lorena Leticia Garza Tovar, Leticia M. Torres Martínez, José Ricardo Gómez Romero y Vicente Rodríguez González, XVII International Materials Research Congress, Agosto 2008, Presentación Oral.
- ***Sol-gel Synthesis and Characterization of $Sr_2Ta_2O_7$*** , Xiomara García-Montelongo, Leticia M. Torres-Martínez, Arquímedes Cruz-López, Lorena L. Garza-Tovar. First International Workshop for R & D Networking among Mexican and Korean Universities in Eco-materials Processing, Enero de 2007, Presentación: Póster.
- ***Doping effect of La and Sm into $NaMO_3$ (M= Ta and Nb) photocatalysts in organic degradation reactions***, Ma. Elena Meza-de la Rosa, Leticia M. Torres-Martínez, Lorena L. Garza-Tovar, Azael Martínez-de la Cruz, Arquímedes Cruz-López, Xiomara García-Montelongo. 3rd International Symposium on Hybridized Materials with Super-Functions, Diciembre 2006, Presentación Oral.

Presentaciones en Congresos Nacionales:

- ***Síntesis y Caracterización de Perovskitas $Sr_2Ta_2O_7$: evaluación en la oxidación fotoasistida de colorantes textiles***, X.L. García-Montelongo,

- V. Rodríguez-González, L.L. Garza-Tovar, L.M. Torres-Martínez, X Congreso Mexicano de Catálisis, Nov. 2007, Presentación, Póster.
- ***Caracterización Estructural y Magnética de las fases laminares $FePS_3$ y $Fe_{1-x}Cd_xPS_3$*** , X.L. García-Montelongo, Tomás C. Hernández, Congreso de Ingeniería Química, Marzo 2005, Presentación, Póster.

