

Síntesis y caracterización de PbMoO_4 fotoactivo para la eliminación de contaminantes orgánicos de agua

Diana Berenice Hernández Urésti, Azael Martínez-de la Cruz
CIIDIT-FIME-UANL
azael70@gmail.com

RESUMEN

El molibdato de plomo (PbMoO_4) fue sintetizado en forma de polvo mediante cinco rutas de síntesis (reacción en estado sólido-SS, coprecipitación-Cop, hidrotermal-H60, sonoquímica-Sono y por radiación con microondas-MW). Las muestras resultantes fueron caracterizadas por técnicas experimentales convencionales. La actividad fotocatalítica de PbMoO_4 fue evaluada bajo irradiación UV en la reacción de degradación de rodamina B (RhB), índigo carmín (IC), naranja G (OG) y naranja de metilo (MO). En general, la actividad de las muestras preparadas siguió la secuencia $\text{MW} > \text{Sono} > \text{H60} > \text{Copp} > \text{SS}$ mostrando una importante correlación con la ruta de síntesis del material. Esta situación fue asociada con las propiedades texturales y morfológicas del óxido. Bajo condiciones ácidas, para el caso de RhB, IC y OG, las soluciones fueron rápidamente decoloradas. El análisis de carbón orgánico total (TOC) de las soluciones irradiadas de los colorantes reveló que un alto grado de mineralización de los compuestos orgánicos es posible por acción de PbMoO_4 luego de 96 h de radiación UV.

PALABRAS CLAVE

Fotocatálisis heterogénea, PbMoO_4 , molibdato, colorantes orgánicos

ABSTRACT

Lead molybdate powder (PbMoO_4) was successfully synthesized by using five routes of synthesis (solid state reaction-SS, coprecipitation-Cop, hydrothermal-H60, sonochemistry-Sono and microwave irradiation-MW). The resulting samples were characterized by conventional experimental techniques. The photocatalytic activity of PbMoO_4 samples was evaluated under UV irradiation for the degradation reaction of rhodamine B (RhB), indigo carmine (IC), orange G (OG), and methyl orange (MO). In general, the activity of samples synthesised follows the sequence $\text{MW} > \text{Sono} > \text{H60} > \text{Copp} > \text{SS}$ showing a strong correlation with the route of synthesis. This fact was associated with the textural and morphological properties of oxide. The bleaching of the organic dye solutions over PbMoO_4 photocatalyst was quickly reached for RhB, IC, and OG under acidic conditions. Total organic carbon (TOC) analysis of samples irradiated revealed that mineralization of organic dyes by the action of PbMoO_4 is feasible after 96 h of UV irradiation.

KEYWORDS

Heterogeneous photocatalysis, PbMoO_4 , molybdate, organic dyes



Artículo basado en el trabajo "Síntesis y caracterización de PbMoO_4 fotoactivo para la eliminación de contaminantes orgánicos de agua", el cual obtuvo el Premio de Investigación UANL 2013, en la categoría de Ingeniería y Tecnología, otorgado en la Sesión Solemne del Consejo Universitario de la UANL, celebrada el 29 de agosto de 2013.

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevas tecnologías de oxidación para la purificación de agua que resulten eficientes y económicamente factibles a escalas industriales se ha centrado en el uso de la energía solar como fuente energética. Una de las aplicaciones fotoquímicas que ha despertado más interés en las últimas décadas entre la comunidad científica internacional es la fotocatalisis heterogénea.

Debido a que la velocidad de recombinación hueco-electrón en el seno del semiconductor es muy superior a la velocidad de oxidación-reducción de especies contaminantes en su superficie, es indispensable establecer condiciones experimentales para promover esta separación y hacer ineficiente el proceso de recombinación de cargas. Lo anterior puede realizarse, bien mediante la modificación estructural/electrónica del semiconductor, o bien mediante la variación del medio de reacción.

El material semiconductor por excelencia utilizado como fotocatalizador es el TiO₂ en su forma cristalina de anatasa debido a su alta actividad catalítica bajo radiación ultravioleta, alta inercia ante procesos de fotocorrosión y bajo costo. Diversos trabajos han sido realizados con el fin de desarrollar fotocatalizadores con alta eficiencia en la región visible del espectro solar, como ejemplo basta mencionar a los óxidos In_{1-x}Ni_xTaO₄, CaIn₂O₄, InVO₄ y Bi₂MoO₆.¹⁻⁵

Desde el punto de vista tecnológico, la fotocatalisis heterogénea se encuentra actualmente en una fase temprana de investigación y desarrollo tecnológico. No obstante, existen dispositivos comerciales que operando bajo este principio son utilizados para la purificación de aire, principalmente en la eliminación de óxidos de nitrógeno (NO_x) y de compuestos orgánicos volátiles (VOC's) presentes en interiores de oficinas, casas y automóviles. Asimismo, el desarrollo comercial de superficies autolimpiantes como ventanas y piezas cerámicas, así como cubiertas de focos de alumbrado que operan por la presencia de un fotocatalizador es una realidad.⁶ Aunque notables avances se han reportado en el empleo de la fotocatalisis heterogénea para la remoción de contaminantes en medio acuoso, el camino a recorrer para su aplicación en grado masivo de volumen y empleo de radiación solar aún es largo.

Entre los principales problemas a los que se enfrenta la aplicación de la fotocatalisis heterogénea en medio acuoso se encuentran la dificultad en el manejo de grandes volúmenes de agua, un proceso efectivo de separación del fotocatalizador del medio una vez concluido el proceso, así como la necesidad de aumentar la eficiencia fotocatalítica del semiconductor preparado.

En contraparte, el uso de esta herramienta tecnológica presenta la ventaja de requerir una fuente de energía gratuita e inagotable como lo es la energía solar, el tratarse de un proceso no selectivo para la oxidación y mineralización de prácticamente cualquier compuesto orgánico, así como su aplicación en niveles de concentración de contaminantes donde otras técnicas son inoperantes.

En las reacciones fotocatalíticas existen factores que pueden influir de manera positiva o negativa para que éstas se puedan llevar a cabo de manera eficiente. Es precisamente objeto de estudio de la presente investigación el atender a estos factores para la consecución y desarrollo de un fotocatalizador con alta eficiencia en procesos de remoción de contaminantes en medio acuoso. La presente propuesta incluye la selección de un semiconductor (PbMoO₄) y la modificación de sus propiedades fisicoquímicas para potenciar su actividad fotocatalítica en reacciones de degradación de colorantes orgánicos. Lo anterior mediante el empleo de diversas rutas de síntesis química que emplean diferentes condiciones de tratamiento térmico/enfriamiento para la preparación de óxidos semiconductores con propiedades morfológicas y texturales diferentes que incidan en la actividad fotocatalítica del material.

EXPERIMENTACIÓN

El material PbMoO₄ fue preparado en forma policristalina mediante diferentes métodos: reacción en estado sólido (SS), coprecipitación (Cop), hidrotermal (H60), sonoquímica (Sono) y radiación con microondas (MW). Para la preparación del molibdato por el método de reacción en estado sólido se pesaron cantidades en relación estequiométrica apropiada del óxido MoO₃ y la sal Pb(NO₃)₂, se homogeneizaron y la mezcla reactiva se compactó en forma de pastilla por medio de una prensa mecánica.

Las pastillas fueron calcinadas a 950°C en un horno eléctrico durante 72 horas. Posteriormente la muestra fue enfriada a temperatura ambiente.

Para la síntesis por coprecipitación se utilizaron como precursores Pb(NO₃)₂ y (NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O. A partir de dichas sales, se prepararon dos soluciones acuosas. La solución de Pb(NO₃)₂ fue vertida lentamente gota a gota en la solución de (NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O manteniendo una agitación vigorosa y originando una suspensión de color blanco. Se ajustó a pH= 11 utilizando NH₄OH, manteniendo la suspensión en agitación durante 30 minutos adicionales. Una vez formado el precipitado, éste fue separado por filtración.

En la preparación de PbMoO₄ mediante el método hidrotermal se utilizaron como reactivos H₂MoO₄ y Pb(NO₃)₂, los cuales fueron disueltos en 75 mL de agua desionizada. Posteriormente, la disolución se mantuvo en agitación vigorosa dentro de un baño de ultrasonido y se ajustó a pH= 11 por adición de NH₄OH. La suspensión se transfirió a una autoclave de acero inoxidable. El proceso hidrotermal se realizó a 60°C con una velocidad de calentamiento de 2°C. min⁻¹ durante 10 minutos. Transcurrido este tiempo, se realizaron varios lavados con agua desionizada al precipitado resultante con el fin de neutralizar el pH (~7) y después se procedió a la evaporación del solvente a 70°C.

En la síntesis del método por sonoquímica se partió de los reactivos H₂MoO₄ y Pb(NO₃)₂ y se siguió el procedimiento experimental descrito a detalle previamente.⁷ Para la preparación de la muestra por radiación con microondas se vertieron 15 mL de etilenglicol anhídrido en un vaso de precipitado y fueron añadidos 5 mmoles de H₂MoO₄ y de Pb(NO₃)₂ con agitación constante y se ajustó a pH= 11 utilizando NH₄OH. La dispersión de color blanca fue transferida a un equipo de microondas para someterla a un calentamiento mediante la aplicación del 50% de la potencia del horno de 120W durante 20 minutos. Posteriormente, el sólido obtenido fue separado por filtración.

La caracterización estructural del óxido PbMoO₄ fue realizada por difracción de rayos-X en polvo (DRX) usando un difractómetro Bruker Advanced X-Ray Solution D8 con radiación K α del Cu (λ = 1.5418 Å). Las mediciones se realizaron en

un intervalo 2 θ de 10° a 60° con un tamaño de paso de 0.05° y un tiempo de 0.05 segundos por cada paso. La banda de energía prohibida (E_g) se determinó mediante espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer Precisely Lambda 35 UV/Vis con esfera de integración. El área superficial de los fotocatalizadores fue determinada mediante fisisorción de nitrógeno (método BET) utilizando un analizador Bel-Japan Minisorp II. La morfología de las muestras fue analizada mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio FEI Nova Nano SEM de bajo vacío con un voltaje máximo de aceleración de 3 kV.

Las reacciones de degradación fotocatalítica se llevaron a cabo en un reactor de inmersión de borosilicato con chaqueta de enfriamiento para mantener la temperatura de reacción en 25°C± 1°C. Como fuente de radiación UV fue utilizada una lámpara heterocromática de Xe de 10,000 K. La intensidad de la radiación UV fue de 1,380 μ W.cm⁻². La actividad fotocatalítica de PbMoO₄ se evaluó en la reacción de degradación de los colorantes orgánicos rodamina B (RhB), índigo carmín (IC), naranja G (OG) y naranja de metilo (MO) en solución acuosa, véase figura 1.

En un vaso de precipitado se agregaron 200 mL de una solución del colorante orgánico que contenía 200 mg de PbMoO₄ y posteriormente se transfirió a un baño de ultrasonido para la eliminación de agregados. Considerando el coeficiente de absorción molar de cada colorante, las concentraciones iniciales fueron 5, 30, 20, y 20 mg. L⁻¹ para RhB, IC, OG y MO, respectivamente. A fin de asegurar que

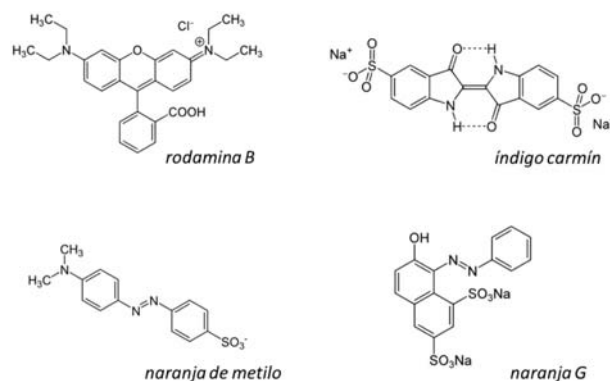


Fig. 1. Estructura molecular de colorantes de distintas familias de compuestos orgánicos.

el equilibrio de adsorción-desorción del colorante en la superficie de catalizador se hubiera alcanzado la solución se mantuvo en reposo en la oscuridad por 1 h. Después de este tiempo, la lámpara se encendió. Durante la reacción, las muestras se tomaron del reactor a diferentes intervalos de tiempo y luego se analizaron mediante un análisis colorimétrico tomando como referencia el máximo de absorción de cada colorante para determinar su concentración. Se llevaron a cabo experimentos en condiciones ácidas y básicas a pH= 4 y 10 añadiendo HNO₃ ó NH₄OH, respectivamente.

El grado de mineralización fue seguido mediante el análisis del contenido de carbón orgánico total (TOC) de las soluciones con diferentes tiempos de irradiación. Se utilizaron 250 mL de la solución del colorante (50 mg.L⁻¹ para RhB, OG y MO; y 100 mg.L⁻¹ para IC) conteniendo 250 mg de fotocatalizador. Las muestras irradiadas se analizaron en un analizador de TOC Shimadzu VSCN8.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras obtenidas por los diferentes métodos de síntesis fueron caracterizadas estructuralmente mediante difracción de rayos-X en polvo. Los difractogramas obtenidos mostraron la presencia de la fase tetragonal de PbMoO₄ sin la presencia de impurezas de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 01-071-4910, como se muestra en la figura 2.

En particular, la muestra PbMoO₄ (MW) presentó la mayor cristalinidad como lo demuestra su

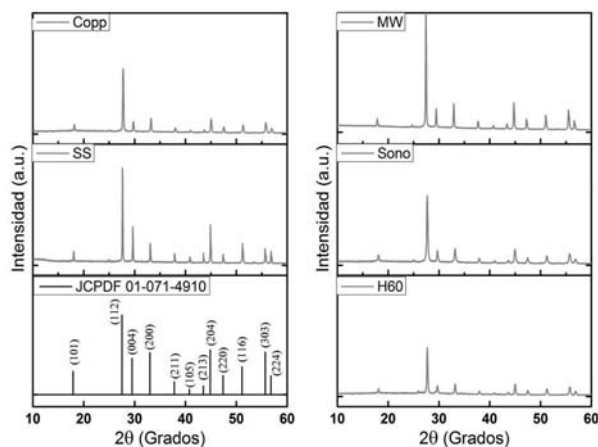


Fig. 2. Difractogramas de PbMoO₄ obtenidos mediante el método de reacción en estado sólido (SS), coprecipitación (Copp), hidrotermal (H60), sonoquímica (Sono) y radiación con microondas (MW).

difractograma con líneas de difracción bien definidas y altas intensidades.

La energía de banda prohibida se obtuvo mediante los espectros de reflectancia difusa (DRS), y los valores son mostrados en la tabla I. Todas las muestras obtenidas presentaron un valor de E_g mayor a 3 eV lo cual define que son fotocatalizadores que pueden ser activados mediante radiación UV. Para determinar el área superficial de los materiales sintetizados se realizaron análisis de fisorción de nitrógeno utilizando el método BET, véase tabla I. La muestra PbMoO₄ (SS) fue la que exhibió el menor valor de área debido a que la alta temperatura de síntesis promovió un proceso de crecimiento de partícula mediante un mecanismo de sinterización. Cuando el PbMoO₄ fue sintetizado por el resto de los métodos de síntesis, el área superficial del material se incrementó en aproximadamente un orden de magnitud, alcanzando un valor máximo de 5.98 m².g⁻¹ para PbMoO₄ (Sono).

Tabla I. Propiedades físicas de PbMoO₄ preparado por diferentes métodos de síntesis.

Método de Síntesis	Temperatura de calcinación (°C)	Energía de banda prohibida (eV)	Área superficial (m ² .g ⁻¹)
Estado sólido (SS)	950	3.10	0.20
Coprecipitación (Copp)	350	3.16	1.18
Hidrotermal (H60)	70	3.09	2.71
Sonoquímica (Sono)	70	3.19	5.98
Microondas (MW)	70	3.17	2.52

La figura 3 muestra algunas imágenes de SEM representativas de la morfología de las muestras preparadas. De acuerdo al análisis por SEM la muestra (SS) no presentó una morfología definida en particular, con ausencia de aglomerados y de tamaños superiores a 2 μm (3a). La fase obtenida mediante el método de coprecipitación presentó una morfología irregular tipo oval en sus partículas con un tamaño menor al observado para PbMoO₄ (SS), del orden de 350 nm (3b). La muestra obtenida mediante el método hidrotermal presentó una morfología de sus partículas en forma octaédrica

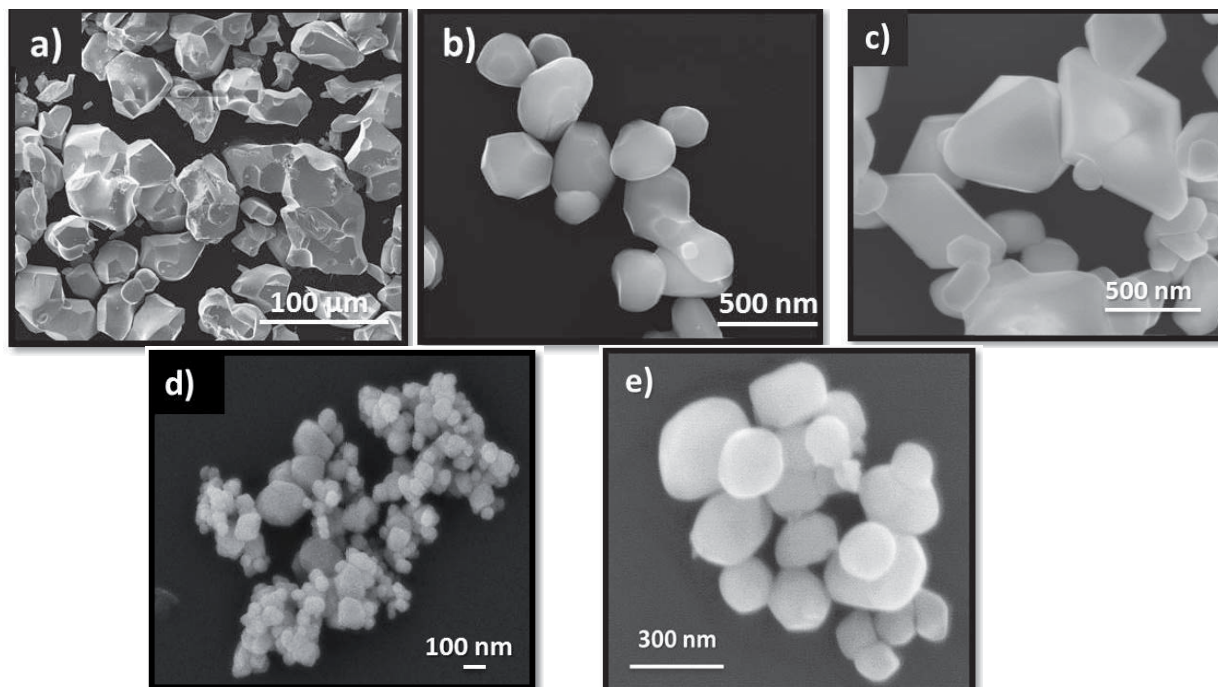


Fig. 3. Micrografías SEM de las muestras de PbMoO_4 (SS) (a), PbMoO_4 (Copp) (b), PbMoO_4 (H60) (c), PbMoO_4 (Sono) (d) y PbMoO_4 (MW) (e).

o de bipirámide con tamaño de 150-300 nm (3c). Esta morfología es ocasionada por la temperatura y la presión utilizada en el reactor hidrotermal, ya que es capaz de promover el mecanismo de nucleación, agregación y recristalización. En el proceso de coalescencia se incrementó la concentración de partículas, que durante su crecimiento probablemente causó la formación de defectos superficiales en sus caras.⁸ Las partículas presentaron una orientación preferencial al plano cristalográfico [001], ya que los cristales tendieron a formarse con una mayor velocidad de crecimiento en esa dirección.⁹

Las partículas obtenidas mediante el método de sonoquímica mostraron una morfología semiesférica utilizando como medio dispersante etilenglicol (EG) (3d). Los efectos físicos del ultrasonido como la cavitación originaron núcleos limitados durante la etapa de crecimiento de las partículas, debido al tiempo de duración de los colapsos de implosión de las burbujas en el líquido (> 1ns). Dicha implosión ocasionó una distribución homogénea en el tamaño de cristal y tamaño de partícula, disminuyendo la formación de aglomerados y obteniendo una morfología definida.

La muestra de PbMoO_4 (MW) está formada por partículas con una morfología en forma ovalada

(3e). La radiación con microondas produjo un calentamiento muy rápido de toda la suspensión que favoreció la nucleación de los cristales alcanzando una distribución de tamaño de partícula homogénea. El EG absorbe las ondas de alta frecuencia, al formarse la fase PbMoO_4 también absorbió las microondas produciendo partículas de tamaño homogéneo mediante el mecanismo de Ostwald Ripening.¹⁰ En este mecanismo, los centros de nucleación se aglomeran y disuelven generando pequeñas partículas, donde los aglomerados grandes crecen a partir de los aglomerados de partículas más pequeñas, que se disuelven y desaparecen.

En la figura 4 se resumen los resultados obtenidos para la degradación de los cuatro colorantes orgánicos utilizando como fotocatalizador PbMoO_4 sintetizado por reacción en estado sólido, co-precipitación, hidrotermal, sonoquímica y microondas bajo condiciones ácidas de $\text{pH} = 4$. Dado que los tiempos de vida media obtenidos para naranja de metilo fueron considerablemente grandes con respecto a los del resto de los colorantes, los datos de $t_{1/2}$ para este colorante fueron divididos entre 2 para ser representados y ser mejor visualizados en la figura 4.

Independientemente del método de síntesis, la actividad fotocatalítica de PbMoO_4 para la

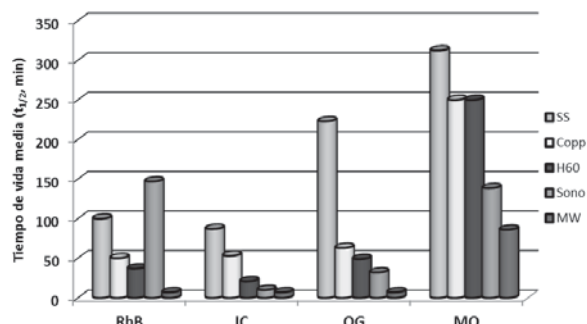


Fig. 4. Tiempo de vida media de los colorantes rodamina B (RhB), índigo carmín (IC), naranja G (OG) y naranja de metilo (MO) utilizando PbMoO_4 sintetizado por 5 rutas de síntesis. (*MO = tiempo de vida media dividido entre 2 para una mejor visualización de la figura).

degradación de los colorantes fue en la dirección $\text{IC} > \text{RhB} > \text{OG} > \text{MO}$. Este hecho es aún más notable dado que el IC fue el colorante utilizado a una mayor concentración inicial en los experimentos (30 ppm) con respecto a OG y MO (20 ppm) y aún más que con respecto a RhB (5 ppm). La dificultad para degradar OG y MO se puede asociar con la presencia de grupos funcionales azo ($-\text{N}=\text{N}-$) en sus respectivas estructuras moleculares, como se muestra en la figura 1. De acuerdo con reportes previos,¹¹ la fotodegradación de un colorante azo está asociada con el rompimiento del enlace $-\text{N}=\text{N}-$ en una etapa inicial de la reacción. No obstante, este proceso es complicado debido a que la energía promedio del enlace azo es cercano a 420 kJ mol^{-1} , considerablemente mayor al valor de energía de 286 kJ mol^{-1} requerido para la ruptura del enlace $-\text{N}-\text{C}-$ en las sucesivas de-etilaciones en el caso de la RhB.

Aún bajo esta circunstancia, es a destacar la diferencia en la dificultad de degradar las moléculas de los dos colorantes azo. En este sentido, la presencia de un grupo hidroxilo- ligado a un anillo aromático en la molécula de OG puede constituir un punto de ataque para un ataque más efectivo al anillo aromático y su posterior apertura. Por su parte, la mayor velocidad en la degradación de la molécula de IC con respecto a RhB puede correlacionarse con la apertura del anillo aromático en la etapa temprana de la degradación, a diferencia de RhB donde la etapa inicial está dominada por la de-etilación de su molécula. El análisis de los espectros de absorción de ambos colorantes parece soportar esta hipótesis (figura 5), aunque es necesario a futuro un análisis de cromatografía de líquidos acoplado a masas para

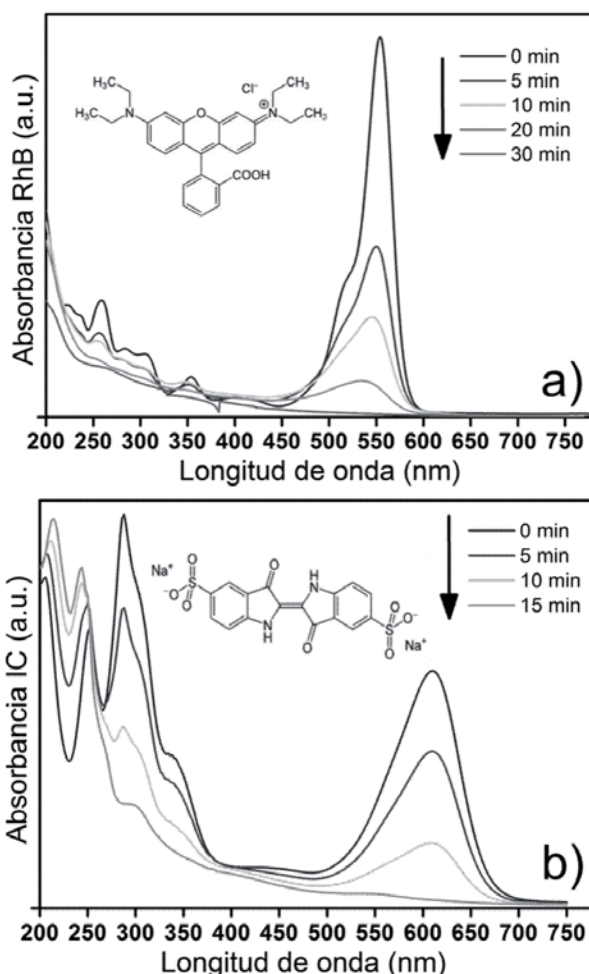


Fig. 5. Espectros de absorción característico de los colorantes rodamina B (a) e índigo carmín (b) bajo condiciones ácidas en el curso de su degradación en presencia de PbMoO_4 (MW).

la identificación de intermediarios de reacción y corroborar lo anterior.

Analizando la figura 4 desde el punto de vista del método de síntesis, en términos generales para los cuatro colorantes analizados, la actividad de PbMoO_4 fue en la dirección de $\text{MW} > \text{Sono} > \text{H60} > \text{Copp} > \text{SS}$. La única excepción a esta secuencia fue la degradación de RhB por PbMoO_4 (Sono), donde se observó un descenso notable en la actividad fotocatalítica que no pudo ser justificada con la información experimental disponible.

Las condiciones experimentales de la síntesis de PbMoO_4 por reacción en estado sólido (SS) impiden que la reacción entre reactivos se dé de manera completa, esto debido a que el crecimiento de la capa del producto entre los dos reactivos elimina la

interfase reactivo-reactivo obligando a la migración de las especies móviles a recorrer más distancias a través de la estructura cristalina del producto a medida que transcurre el tiempo de reacción. Lo anterior da como resultado un material de naturaleza heterogénea, aunque es importante señalar que por difracción de rayos-X no fue observada la presencia de impurezas (al nivel de resolución de la técnica). Adicionalmente, la alta temperatura empleada durante la síntesis de PbMoO_4 produce partículas de tamaño del orden de los 10-50 μm (análisis SEM) lo que conlleva a obtener un material con área superficial muy baja. Por último, el tamaño grande de partícula obtenido para PbMoO_4 (SS) dificulta conseguir una buena dispersión en la solución del colorante lo que sin duda afecta el área del fotocatalizador expuesta a la radiación. Por su parte, el método de co-precipitación es susceptible a la obtención de materiales heterogéneos dada la dificultad de la precipitación estequiométrica de las especies participantes al 100%. Esta condición puede afectar ligeramente la estequiometría del óxido y ser la causa de una menor actividad fotocatalítica.

Las muestras de PbMoO_4 con mayor actividad fotocatalítica (MW>Sono>H60) tienen la característica en común de haber sido preparadas en un medio líquido de reacción, situación que favorece reacciones completas y la obtención de materiales más homogéneos. De las tres muestras mencionadas, H60 fue obtenida sin un tratamiento térmico posterior a la reacción hidrotermal llevada a cabo a 60°C. Lo anterior conduce a la obtención de un material con baja cristalinidad debido a la temperatura empleada durante su síntesis. La baja cristalinidad puede ser un factor negativo en el proceso fotocatalítico debido a que los defectos en el material pueden actuar como centros de recombinación de cargas.

La formación de PbMoO_4 (MW) y PbMoO_4 (Sono) fue llevada a cabo a temperaturas de reacción locales difíciles de determinar por técnicas convencionales. No obstante, en ambos casos, por la naturaleza de ambos métodos se estiman temperaturas locales altas por lapsos de tiempo cortos, así como procesos de enfriamiento muy rápidos. Estos factores pueden promover un material con alta cristalinidad, con una baja concentración de defectos que ayude a evitar la indeseable recombinación de cargas durante el proceso fotocatalítico.

Para ambas muestras, MW y Sono, el análisis por SEM reveló la presencia de partículas pequeñas y discretas, poco propensas a la aglomeración, lo que sin duda facilita una mejor dispersión del fotocatalizador en la solución del colorante y una mayor área de exposición a la radiación de la lámpara. En este punto es importante remarcar la diferencia existente entre el área expuesta de un catalizador y la de un fotocatalizador. En el primer caso existe una relación directamente proporcional entre área superficial y concentración de sitios activos en la superficie del catalizador, mientras que para un fotocatalizador es necesario que exista una buena iluminación, en la mayor parte del tiempo, en todos los sitios para hacerlos activos al proceso.

La eficiencia en el aprovechamiento de la irradiación que incide sobre las partículas del fotocatalizador depende principalmente de la morfología y el tamaño de las partículas irradiadas, en relación con la longitud de onda y la distancia a la partícula. Estos factores pueden operar para determinar las diferentes actividades fotocatalíticas observadas entre PbMoO_4 (MW) y PbMoO_4 (Sono).

Las partículas PbMoO_4 (Sono) son las de menor tamaño con una morfología semiesférica pero presentan a su vez más aglomerados que PbMoO_4 (MW). Las partículas de PbMoO_4 (MW) son partículas de tamaño intermedio, con una distribución homogénea y morfología ovalada, dichas propiedades físicas podrían estar operando para aumentar la intensidad de la luz dispersa.

Así, una mejor dispersión de la radiación por parte de las partículas de PbMoO_4 (MW) produce una mayor iluminación en promedio de las partículas del óxido, situación que podría permitir la optimización de la radiación incidente para el proceso fotocatalítico para esta muestra.

Se realizaron experimentos consecutivos de degradación de IC utilizando de manera representativa al fotocatalizador PbMoO_4 (H60), con la finalidad de determinar la estabilidad del fotocatalizador ante sucesivos ciclos de uso. La figura 6 muestra la estabilidad de PbMoO_4 (H60) para 4 usos consecutivos del fotocatalizador en la degradación de IC, como se desprende del perfil de las curvas y del hecho que se mantuvo la eficiencia del mismo

para alcanzar un $t_{1/2}$ de 16 min. Posteriormente se analizó el fotocatalizador por difracción de rayos-X antes y después de su uso durante cuatro ciclos, como es mostrado en la figura 6b y 6c, confirmándose nuevamente la estabilidad de PbMoO₄.

Finalmente, se determinó la lixiviación de iones de Pb del catalizador PbMoO₄ durante la reacción fotocatalítica mediante la espectroscopía de absorción atómica. El análisis de la solución acuosa separada del fotocatalizador mediante centrifugación reveló que la concentración de iones de Pb es menor a 0.10 mg.L⁻¹ (límite de detección del equipo) después de 4 horas de irradiación, lo cual satisface el estándar de descarga industrial de aguas residuales TCVN 5945.

La decoloración total de la solución del colorante orgánico no indica su descomposición a intermediarios no tóxicos, menos aún su mineralización total. Como es bien sabido, la decoloración indica la destrucción de los grupos cromóforos, que son la parte de la molécula capaz de absorber luz visible para emitir diversos colores pero no da indicios del grado de conversión de la molécula compleja del colorante

a CO₂, H₂O y otras especies iónicas solubles. Para este propósito se realizó un análisis de carbón orgánico total (TOC) a muestras de colorante expuestas a diferentes tiempos de irradiación UV en presencia de PbMoO₄, véase la figura 7. Como una tendencia natural del sistema, la degradación de RhB por los cuatro fotocatalizadores exhibió un alto grado de mineralización durante las primeras 24 h de irradiación de la dispersión con luz UV, para posteriormente estabilizar el TOC durante las siguientes 72 h. Este fenómeno puede ser explicado por la formación de intermediarios en las reacciones iniciales que producen la decoloración de la solución, pero cuya naturaleza recalcitrante frena el proceso de mineralización.

En los colorantes IC y OG se observó un comportamiento similar al detallado para el caso de RhB, donde la mayor mineralización se alcanzó durante las primeras 24 h de irradiación UV, hasta obtener subproductos recalcitrantes los cuales frenaron la mineralización en etapas intermedias de la mineralización del colorante.

Cabe mencionar que para las muestras PbMoO₄ (Copp) y PbMoO₄ (Sono) la mineralización de OG no fue detenida del todo a las 24 horas de irradiación UV observándose un ligero descenso en la concentración para tiempos posteriores. Los resultados obtenidos para la mineralización de MO merecen mención aparte, y fueron caracterizados por dos comportamientos bien definidos.

En un tipo de comportamiento, la mineralización del colorante se hizo de manera gradual y con un pequeño grado de conversión a lo largo de las 96 h del experimento cuando se utilizaron como fotocatalizadores PbMoO₄ (Copp) y PbMoO₄ (Sono). Lo anterior indica el grado recalcitrante del colorante, así como de los intermediarios primarios formados, situación que está acorde con lo observado durante los experimentos de decoloración de MO.

En un segundo tipo de comportamiento, observado en PbMoO₄ (H60) y PbMoO₄ (MW), la mineralización se conduce de manera lenta y similar a la observada para el otro par de fotocatalizadores, pero variando abruptamente después de 72 h. Esto no sólo indica un mayor grado de conversión de MO para PbMoO₄ (H60) y PbMoO₄ (MW), sino una mayor velocidad de reacción. Lo anterior puede prever un comportamiento similar para PbMoO₄

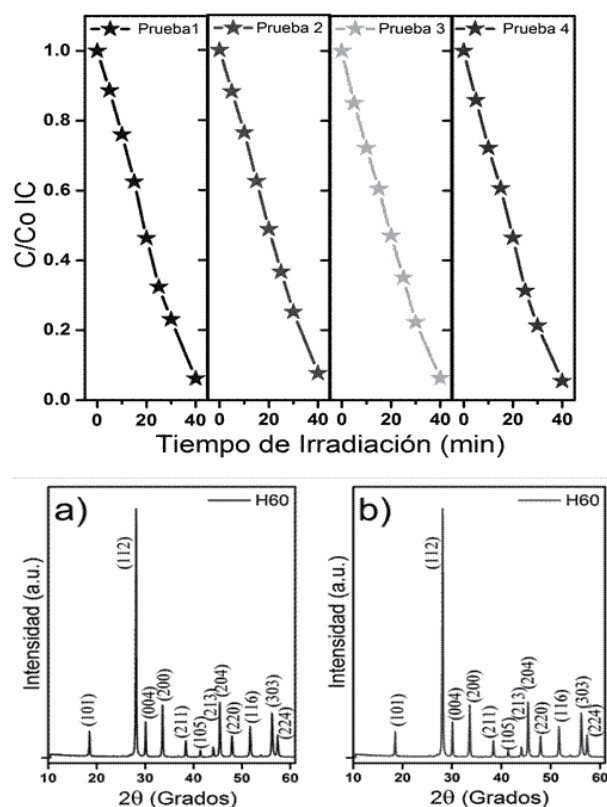


Fig. 6. Pruebas de estabilidad en la degradación fotocatalítica del índigo carmín utilizando como fotocatalizador PbMoO₄ (H60).

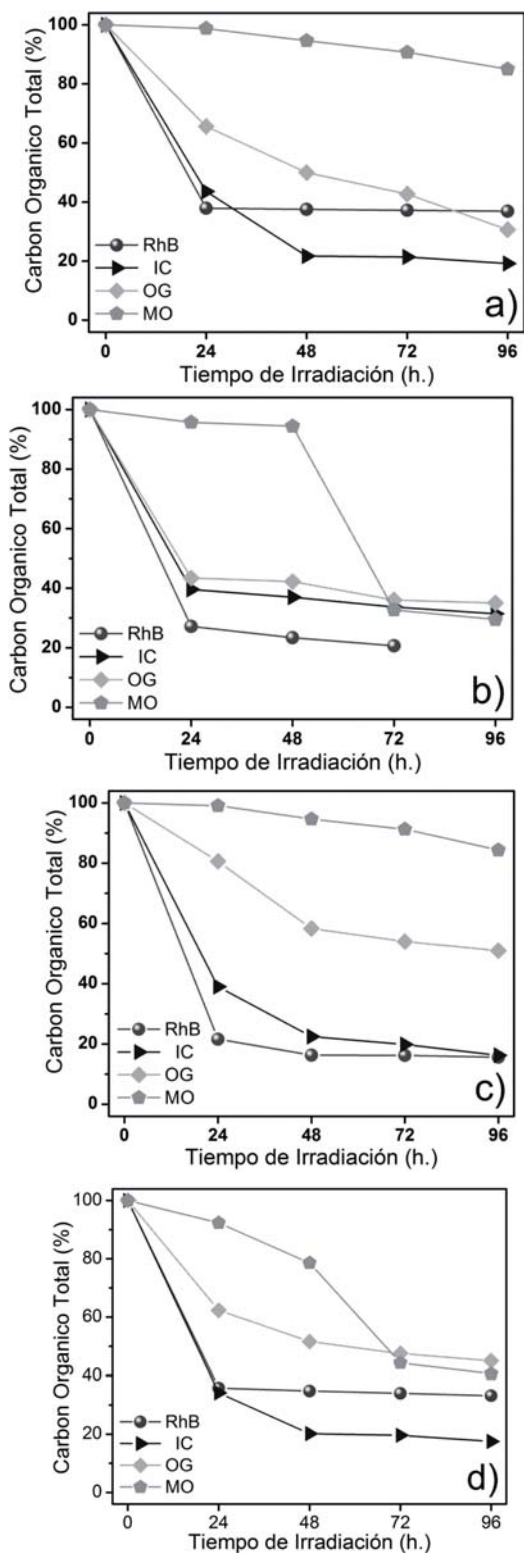


Fig. 7. Contenido en carbono orgánico total (TOC) de los contaminantes orgánicos utilizando PbMoO₄ como fotocatalizador obtenido mediante coprecipitación (a), hidrotermal (b), sonoquímica (c) y radiación de microondas (d).

(Copp) y PbMoO₄ (Sono) para más allá de las 96 h de irradiación UV. No obstante, el descenso abrupto a las 72 h en la mineralización de MO por PbMoO₄ (H60) y PbMoO₄ (MW) se ve nuevamente frenado para tiempos más largos debido a la oxidación a compuestos más estables.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación se propone al óxido semiconductor PbMoO₄ como potencial fotocatalizador en la reacción de fotodegradación de colorantes orgánicos en medio acuoso bajo radiación UV. Partiendo de la hipótesis de que la modificación de las propiedades fisicoquímicas del óxido puede potenciar su capacidad como fotocatalizador, se han propuesto 5 métodos de síntesis para revisar esta posibilidad.

Los resultados mostraron una notable diferencia en la actividad de PbMoO₄ en función del método de síntesis, observándose que la actividad fotocatalítica sigue la dirección MW > Sono > H60 > Copp > SS. La naturaleza de los métodos de síntesis, y por ende el tipo de material que produjeron (homogeneidad del material, tamaño de partícula, área superficial, morfología) son los factores que determinaron este orden de actividad fotocatalítica.

Los mejores resultados mostraron la capacidad de la muestra MW para reducir el tiempo de vida media de los colorantes rodamina B, índigo carmín y naranja G de 100, 87 y 223 min hasta sólo 7 min en los tres casos. Por un lado, esto muestra la versatilidad de PbMoO₄ para actuar efectivamente ante diferentes familias de compuestos orgánicos; y por otro lado, la efectividad del fotocatalizador al reducir el $t_{1/2}$ a valores más que competitivos para pensar en una potencial aplicación tecnológica.

Independientemente del método de síntesis, la actividad fotocatalítica de PbMoO₄ para la degradación de los colorantes fue en la dirección IC > RhB > OG > MO. La dificultad para degradar OG y MO se puede asociar con la presencia de grupos funcionales azo (-N=N-) en sus respectivas estructuras moleculares y con la formación de compuestos intermediarios estables en el curso de la reacción.

El grado de mineralización alcanzado para los cuatro colorantes estudiados, así como la estabilidad

del fotocatalizador ante sucesivos ciclos de uso y su insolubilidad en el medio de reacción son factores que justifican su potencial aplicación en procesos de purificación de agua.

A la luz de los resultados obtenidos, como trabajo futuro se vislumbra buscar las condiciones experimentales para preparar PbMoO₄ en forma de película delgada y evaluar su actividad ante un mayor espectro de especies orgánicas contaminantes (fármacos, insecticidas y plaguicidas) en aras de encaminar la posible aplicación comercial del semiconductor.

REFERENCIAS

1. R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, A. Mittal, Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments, *J. Environmental Management* 85 (2007) 956.
2. Z. G. Zou, J. H. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst, *Nature* 414 (2001) 625.
3. J. W. Tang, Z. G. Zou, J. H. Ye, Effects of Substituting Sr²⁺ and Ba²⁺ for Ca²⁺ on the structural properties and photocatalytic behaviors of CaIn₂O₄, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1644.
4. Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, Photocatalytic and photophysical properties of a novel series of solid photocatalysts, Bi₂MNbO₇ (M=Al³⁺, Ga³⁺ and In³⁺), *Chem. Phys. Lett.* 333 (2001) 57.
5. H. Kato, M. Hori, R. Kouta, Y. Shimodaira, A. Kudo, Construction of Z-scheme Type heterogeneous photocatalysis systems for water splitting into H₂ and O₂ under visible light irradiation, *Chem. Lett.* 33 (2004) 1348.
6. Q. Xu, D. V. Wellia, M. Alam Sk, K. H. Lim, J. S. C. Loo, D. W. Liao, R. Amal, T. T. Y. Tan, Superhydrophilicity-assisted preparation of transparent and visible light activated N-doped titania film, *Nanoscale* 2 (2010) 1122.
7. Y.G. Lee, J.W. Park, J.H. Kim, B.R. Min, J. Jurng, J. Kim, T.G. Lee, Comparison of mercury removal efficiency from a simulated exhaust gas by several types of TiO₂ under various light sources, *Chem. Lett.* 33 (2004) 36.
8. J.C. Sczancoski, L.S. Cavalcante, M.R. Joya, P.S. Pizani, J.A. Varela, E. Longo, M.S. Li, J.A. Andrés, Morphology and blue photoluminescence emission of PbMoO₄ processed in conventional hydrothermal, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 5812.
9. W.S.J. Liu, B. Hu, J.Y. Gong, S.H. Yu, Novel anatase TiO₂ boxes and tree-like structures assembled by hollow tubes: D,L-malic acid-assisted hydrothermal synthesis, growth mechanism, and photocatalytic properties, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 1511.
10. M.A. Mahmood, S. Baruah, J. Dutta, Enhanced visible light photocatalysis by manganese doping or rapid crystallization with ZnO nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 130 (2011) 531.
11. M. Stylidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Appl. Catal. B: Environ.* 40 (2003) 271.

