



Desarrollo de semiconductores con estructuras tipo perovskitas para purificar el agua mediante oxidaciones avanzadas

LETICIA M. TORRES MARTÍNEZ*, ISAÍAS JUÁREZ RAMÍREZ**,
XIOMARA L. GARCÍA MONTELONGO**, ARQUÍMEDES CRUZ LÓPEZ**



Una de las preocupaciones sociales de la investigación en ciencia y tecnología de materiales, a nivel mundial, es en torno al medio ambiente y el desarrollo sostenible, lo cual se plasma en la búsqueda de nuevas tecnologías para la generación de fuentes alternas de energía renovables, de dispositivos energéticamente más eficientes y materiales reciclables, con aplicaciones en tratamientos avanzados de remediación de suelos, agua y aire, entre otras.

Entre estos tratamientos avanzados se encuentran los procesos (o tecnologías) de oxidación avanzada (PAO's o TAO's, por sus siglas en inglés), los cuales son cada vez más empleados en la mayoría de los países industrializados para la remediación de agua, generalmente en pequeña o mediana escala. Lo anterior, debido a que los métodos 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.

□ El presente artículo está basado en la investigación "Desarrollo de semiconductores con estructuras tipo perovskitas para purificar el agua mediante oxidaciones avanzadas", galardonada con el Premio de Investigación UANL 2010 en la categoría de Ciencias Exactas, otorgado en sesión solemne del Consejo Universitario, en septiembre de 2010.

El entendimiento de los principios fisicoquímicos de la fotocatalisis heterogénea, clasificada en los procesos avanzados de oxidación (PAO's), ha permitido el desarrollo de investigaciones de nuevos materiales semiconductores para su aplicación en la oxidación completa de diversos compuestos orgánicos aromáticos presentes en agua residual, degradación de gases de invernadero y reducción/oxidación de metales pesados, presentes en suelos y agua contaminada.¹

La fotocatalisis heterogénea ofrece ventajas significativas frente a otras por su mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy elevada por la participación de radicales libres, principalmente el radical hidroxilo (HO·), y por sus propiedades adecuadas para degradar cualquier compuesto orgánico en concentraciones bajas.

Este método para purificar agua puede usarse solo o combinado con los métodos convencionales. En la fotocatalisis heterogénea se emplea un material semiconductor activado por cierta cantidad de energía, generalmente luz UV, para generar intermediarios muy reactivos, de potencial oxidante o reductor alto, los cuales atacan y destruyen los compuestos orgánicos que son recalci-

**Departamento de Ecomateriales y Energía, FIC.

*Instituto de Ingeniería Civil, UANL.

e-mail: lettorresg@yahoo.com

trantes. En este tipo de reacciones fotoinducidas, el material semiconductor juega un papel primordial, por lo que el desarrollo de nuevos óxidos semiconductores con mejores características físico-químicas y estructurales que el TiO_2 , fotocatalizador comercialmente utilizado, es objetivo de muchas investigaciones relacionadas con la fotocatalisis ambiental, en busca de mejores eficiencias en las diversas reacciones fotocatalíticas. Por ello, materiales semiconductores como: SrTiO_3 , $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Cs}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, NaNbO_3 , NaTaO_3 , $\text{NaTaO}_3:\text{La}$, WO_3 , $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, BaTi_4O_9 , $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, y $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, se han probado en reacciones fotocatalíticas, principalmente para la reacción de descomposición del agua;²⁻¹³ sin embargo, algunos de éstos también se han probado en reacciones de degradación de compuestos orgánicos.¹⁴⁻²⁶

De los materiales que han mostrado alta actividad fotocatalítica en este tipo de reacción, se pueden mencionar los óxidos semiconductores con estructura tipo perovskita simple, ABO_3 , y doble laminar, $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_7$, los cuales han llamado considerablemente la atención debido a sus características estructurales, que les permiten incluso incorporar iones dentro de su estructura, lo que ayuda a mejorar considerablemente sus propiedades fotocatalíticas.^{2,4,6,27-30}

Generalmente, los óxidos con estructura tipo perovskita se han preparado con el método de reacción en estado sólido, ya que se requieren altas temperaturas para formar su estructura cristalina, generando que sus propiedades texturales se vean afectadas y, por ende, disminuya su eficiencia en reacciones de fotocatalisis. Recientemente su síntesis se ha llevado a cabo por diversos métodos, en un intento por mejorar sus características texturales. En particular, algunos óxidos, como NaTaO_3 y $\text{NaTaO}_3:\text{La}$, se han obtenido por diversos métodos alternos, como sol-gel¹⁹⁻²¹ microondas,¹⁰ electrohilado,²³ hidrotermal^{8,15,26} y solvotermal,²⁷ mientras que el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ se ha fabricado por métodos como el de polimerización

compleja²⁸ y el hidrotermal.²⁹ Se ha observado para este tipo de óxidos, con estructura tipo perovskita simple y doble laminar que, cuando se emplean métodos de síntesis alternos a la reacción en estado sólido, sus propiedades fotofísicas y texturales mejoran considerablemente. Además, se ha reportado que cuando el ángulo de enlace O-M-O es cercano a 180° se presenta una alta energía de excitación que permite una mayor movilidad del par hueco-electrón generado,^{3,27,30-33} mejorando con ello su actividad fotocatalítica.

Por otra parte, debido a que los colorantes y las pinturas son parte de los principales contaminantes presentes en los efluentes industriales, la eliminación del color del agua residual de textiles ha sido objeto de estudio por la potencial toxicidad de los colorantes y por los grandes problemas de visibilidad que se pueden presentar.³⁴ Algunas estimaciones recientes indican que aproximadamente 12% de los colorantes sintéticos textiles empleados cada año se pierden durante la manufactura y los procesos de operación, y 20% de estos colorantes entran en contacto con el ecosistema, a través de los efluentes generados en los tratamientos de agua residual industrial.³⁵ La mayoría de los colorantes son compuestos orgánicos o metal-orgánicos, cuya estructura se forma principalmente de grupos de anillos aromáticos, lo que en ocasiones complica más su eliminación mediante los tratamientos convencionales. En la figura 1 se muestran las estructuras del cristal violeta y azul de metileno, colorantes por lo común presentes en aguas residuales.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la preparación por el método sol-gel de óxidos semiconductores nanoestructurados, los cuales pertenecen a las familias del tipo perovskita simple, ABO_3 , y doble laminar, $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_7$, como el NaTaO_3 , $\text{NaTaO}_3:\text{A}$ ($\text{A} = \text{La}, \text{Sm}$) y $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$), respectivamente. Estos óxidos estudiados en la reacción de conversión de agua en hidrógeno mostraron la capacidad de degradar contaminantes orgánicos presentes comúnmente en agua residual, como el azul de metileno, cristal

violeta y rojo alizarín S, a partir de una reacción de óxido-reducción llevada a cabo bajo la acción de luz UV. El seguimiento de estas reacciones se realizó con la técnica de espectrofotometría de UV-Vis.

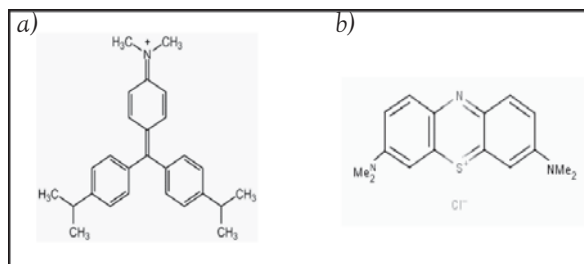


Fig. 1. Estructura química del a) cristal violeta y b) azul de metileno.

Metodología experimental

Síntesis por el método sol-gel

El NaTaO_3 se preparó al mezclar cantidades estequiométricas de etóxido de tántalo, $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ (Aldrich 99.98%), etanol (DEQ 99.8%) y acetato de sodio, $\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$ (Aldrich 99.7%), el cual fue adicionado gota a gota. Para la síntesis de las perovskitas simples dopadas, el catión se incorporó al mismo tiempo que el precursor de sodio, en una solución 1% molar, empleando como precursores acetato de lantano, $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (Aldrich 99.9%) y acetato de samario, $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (99.9%). Por otra parte, las perovskitas dobles laminares se prepararon con isopropóxido de estroncio, $\text{Sr}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ (Aldrich, 99.9%), o acetato de estroncio, $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (Aldrich, 97%), o etilenglicol, como disolvente, y etóxido de tántalo, $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ (Aldrich, 99.98%) y $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ (Aldrich, 99.95%). En general, los óxidos preparados por el método sol-gel se dejaron reaccionar de 4 a 7 días a 70°C , bajo agitación vigorosa, manteniendo el sistema en reflujo. Al finalizar, las mezclas se mantuvieron en reposo de 24 a 36 horas. Los geles obtenidos se secaron a

70°C por 48 horas, y a continuación fueron tratados térmicamente, en un rango de temperaturas entre 400 y 850°C para las perovskitas simples, y entre 800 y 1000°C para las perovskitas dobles, por al menos cuatro horas.

Síntesis por reacción en estado sólido

Los óxidos semiconductores preparados con el método de reacción en estado sólido se obtuvieron mediante la mezcla de carbonato de sodio, Na_2CO_3 (Aldrich 99%) y óxido de tántalo, Ta_2O_5 (Aldrich 99%); en las perovskitas dopadas se utilizaron, además, óxido de lantano, La_2O_3 (Aldrich 99.999%) y óxido de samario, Sm_2O_3 (Aldrich 99.99%). La mezcla se colocó en un crisol de alúmina, se calcinó a 850°C durante tres horas para eliminar el CO_2 . Posteriormente, la mezcla se molió y se sometió a un nuevo calentamiento a 850°C , durante doce horas. En cada síntesis se agregó un exceso de 5% en peso de Na_2CO_3 (Aldrich 99%) para compensar la posible volatilización de Na_2O durante la reacción. En el caso de las perovskitas dobles, el Sr_2TaO_7 se preparó con carbonato de estroncio, SrCO_3 (Aldrich, 99.9%) y óxido de tántalo, Ta_2O_5 (Aldrich, 99.99%), mientras que el $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ empleó Nb_2O_5 (Aldrich, 99.9%). Se colocaron cantidades estequiométricas y secas de los reactivos en un mortero de ágata, y se mezclaron los polvos. Después de un tiempo se prepararon pastillas, se colocaron en crisoles de platino y se sometieron a diferentes temperaturas (800 - 1050°C) y tiempos de reacción (12-24 h).

Caracterización

Con la finalidad de conocer las características estructurales y determinar las propiedades físico-químicas de cada uno de los óxidos semiconductores preparados, los sólidos se analizaron a través de diversas técnicas, como: difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión

(MET), espectroscopía de infrarrojo (IR), análisis térmico (ATD/ATG), análisis textural (fisisorción de N_2) y espectrofotometría de ultravioleta-visible (UV-Vis).

Pruebas fotocatalíticas

Las pruebas fotocatalíticas de degradación de los compuestos orgánicos (azul de metileno para las perovskitas simples y cristal violeta y rojo alizarín para las dobles) se llevaron a cabo en un reactor tipo batch equipado, con una lámpara de radiación monocromática ($\lambda = 254$ nm) y con una intensidad de $2000 \mu W.cm^{-2}$. La evolución de la reacción se realizó siguiendo una banda característica de cada colorante ($\lambda = 257$ nm para azul de metileno, $\lambda = 590$ nm para cristal violeta, y $\lambda = 259$ nm para el rojo alizarín S) de la solución problema. Cada quince minutos se tomaron alícuotas de la solución expuesta a la luz UV y se analizaron en el espectrofotómetro de UV-Vis. A partir de lo anterior, se estableció la conversión del colorante, al normalizar la concentración de la solución a tiempo t , con respecto a la concentración inicial. Para asegurar que el desempeño del material no esté ligado con un fenómeno de superficie, antes de iniciar cualquier reacción fotocatalítica se llevaron a cabo pruebas de adsorción. Para ambos colorantes se empleó una relación 1:1 catalizador: colorante de una solución de 10 ppm.

Resultados y discusión

DRX de Perovskitas Simples ($NaTaO_3$, y $NaTaO_3:A$, A = La, Sm)

En la figura 2 se muestran los resultados de DRX de las perovskitas simples calcinadas a $600^\circ C$, los cuales muestran la completa cristalización de la fase principal ($NaTaO_3$), al coincidir cada uno de los picos presentes en el difractograma con el patrón de rayos-X de la fase ortorrómbica del $NaTaO_3$, según consta en la base de datos (JCPDF 73-0878).³⁶ Los mismos materiales tratados

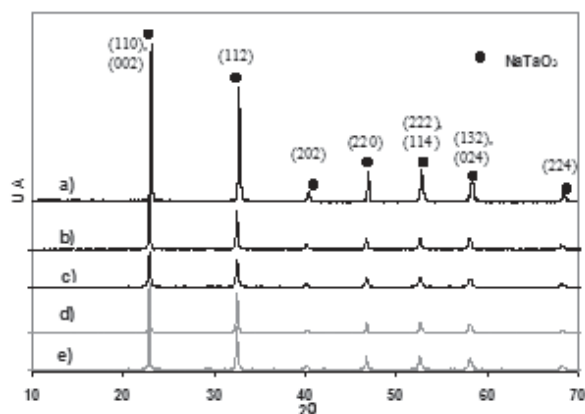


Fig. 2. Patrones de DRX de los tantalatos de sodio: a) $NaTaO_3$ -SG, b) $NaTaO_3$:La-SG, c) $NaTaO_3$:Sm-SG, d) $NaTaO_3$:La-ES, e) $NaTaO_3$:Sm-ES.

térmicamente a $800^\circ C$ revelan la completa cristalización del $NaTaO_3$. En el caso de las muestras preparadas por estado sólido a $850^\circ C$, se observó la presencia de las fases $NaTaO_3$ y $Na_2Ta_4O_{11}$. Tal parece que la presencia de La y Sm retarda la cristalización de la fase principal, y en algunos casos favorece la formación de la fase secundaria en el siguiente orden: $Sm < La$. Estas tendencias son similares a resultados previamente reportados.¹⁹ Con base en los resultados de difracción de rayos-X, es posible afirmar que los óxidos dopados con Sm y La, preparados por sol-gel, presentaron la fase $NaTaO_3$ de forma pura. Por tal motivo, se llevó a cabo el refinamiento de sus parámetros de celda por el método Rietveld (DRX) con el programa Topas RTM. Para este cálculo se tomaron como base los datos reportados para la fase ortorrómbica $NaTaO_3$, $Pcmn$, $a = 5.5213 \text{ \AA}$, $b = 7.7952 \text{ \AA}$, y $c = 5.4842 \text{ \AA}$, y $Vol = 236.04$ [JCPDF 73-0878].³⁶ Como se puede observar en la tabla I, los parámetros de celda del $NaTaO_3$ dopado con La o Sm por cualquiera de las rutas de síntesis son más pequeños que los parámetros del $NaTaO_3$ preparado por estado sólido. Estas variaciones pueden asociarse con cambios en la estequiometría final, ya que todas las muestras presentaron diferente contenido de sodio del ini-

Tabla I. Concentración de sodio y parámetros de celda de las perovskitas simples.

Óxido	% Na	Parámetros de celda			
		a/Å	b/Å	c/Å	Volumen/Å ³
NaTaO ₃ -ES	8.19	5.52396(5)	7.79408(8)	5.48418(9)	236.11(7)
NaTaO ₃ -SG	8.69	5.51994(2)	7.79172(5)	5.48674(1)	235.98(4)
NaTaO ₃ -La-ES	7.75	5.51759(6)	7.79030(1)	5.49081(9)	236.01(5)
NaTaO ₃ -La-SG	7.85	5.51909(8)	7.79518(3)	5.48674(1)	236.05(2)
NaTaO ₃ -Sm-ES	7.39	5.51697(2)	7.78963(1)	5.48397(3)	235.67(4)
NaTaO ₃ -Sm-SG	7.66	5.52052(7)	7.79197(6)	5.48553(9)	235.96(4)

Nota: Los parámetros de celda del NaTaO₃-ES son muy similares a los de la base de datos, JCPDF 73-0878. En todos los óxidos analizados se detectó la presencia de Na₂Ta₄O₁₁, en una proporción menor a 4 %. La cantidad teórica de sodio en NaTaO₃ debe ser de 9.12%.

cial, indicando que una parte de éste se volatilizó. Por lo anterior, no es posible concluir que los óxidos de lantano y samario se hayan incorporado a la estructura de la perovskita para formar una solución sólida. Las longitudes de enlace de ambos átomos son más grandes que el correspondiente de tántalo-oxígeno, por lo que en caso de una sustitución parcial en los sitios octaédricos, esperaríamos un aumento en el volumen de las celdas unitarias. Como esto no se observa, no podemos afirmar que estos óxidos están dentro de la misma, por lo que, probablemente, se encuentren sobre la superficie del material.

DRX de perovskitas dobles laminares (Sr₂M₂O₇, M = Ta, Nb)

En la figura 3 se muestran los patrones de DRX de la perovskita doble laminar, Sr₂Ta₂O₇, preparada por el método sol-gel (figura 3a) y reacción en estado sólido (figura 3b). Los patrones de DRX de las muestras preparadas por sol-gel con isopropóxido de estroncio como precursor muestran que a 600°C el material calcinado presenta picos anchos que denotan el inicio de la formación de una fase, los cuales mejoraron su grado de cristalinidad a 800°C. A 900°C, es evidente la obtención de la fase ortorrómbica Sr₂Ta₂O₇ (JCPDF 30-1304).³⁶ En el caso de los niobatos preparados por el método sol-gel también se obtuvo la fase deseada; sin embargo, algunos picos no se identificaron ni como fase binaria del siste-

ma ni como productos que se hayan generado a partir de los precursores que se emplearon en la síntesis. Por otro lado, al llevar a cabo la síntesis de estas fases por estado sólido, no se presentó ningún problema, ya que, bajo estas condiciones de reacción, las señales características de cada una de las fases son altamente cristalinas, y coinciden con su respectivo patrón de DRX reportado. En este caso se establecieron nuevas condiciones para la síntesis de estos óxidos tipo perovskita doble laminar, por reacción en estado sólido, al disminuir la temperatura y el tiempo, 147°C y 188 h, para la síntesis de Sr₂Ta₂O₇, y 67°C y 138 h, para la síntesis de Sr₂Nb₂O₇, con respecto a lo reportado en la bibliografía.³⁷

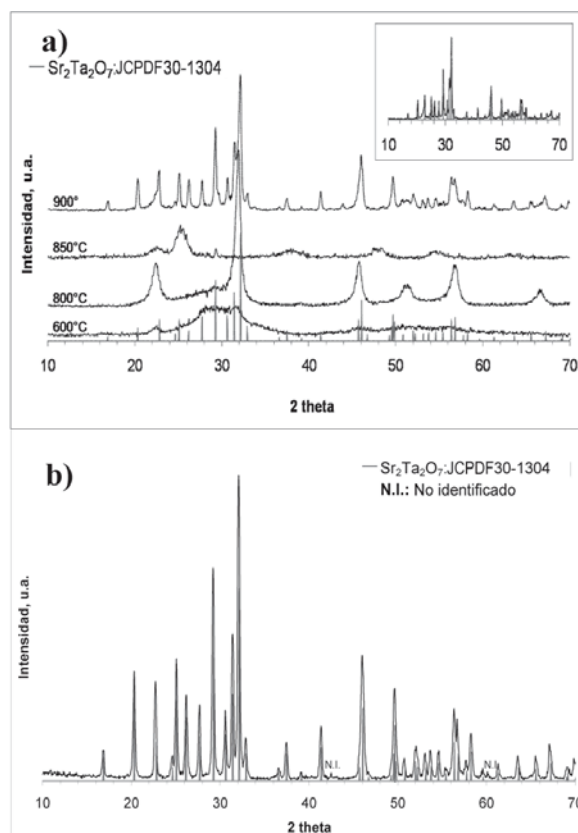


Fig. 3. Patrones de difracción de rayos-X de las perovskitas dobles laminares: a) Sr₂Ta₂O₇-SG y b) Sr₂Ta₂O₇-ES.

MEB de perovskitas simples (NaTaO_3 y $\text{NaTaO}_3:\text{A}$, $\text{A} = \text{La}, \text{Sm}$)

El análisis por MEB de los óxidos preparados por el método sol-gel reveló la presencia de materiales nanoestructurados. En la figura 4 se observa que los sólidos tienden a formar aglomerados, algunos de éstos de forma esférica menores a una micra. De acuerdo a lo observado, en el semiconductor $\text{NaTaO}_3:\text{La}$, preparado por sol-gel y calcinado a 600°C , la presencia del dopante favoreció la formación de nanopartículas de menor tamaño, con respecto al NaTaO_3 . Por otro lado, los óxidos preparados por estado sólido presentan partículas de tamaño mayor a una micra, incluso partículas sinterizadas de tamaño mayor a cinco micras. Si bien no hay una homogeneidad completa en cada uno de los materiales analizados, la presencia de partículas tan pequeñas provoca que éstas aparezcan depositadas sobre los aglomerados formados. La presencia de Sm y La se detectó con el microanálisis de EDS.

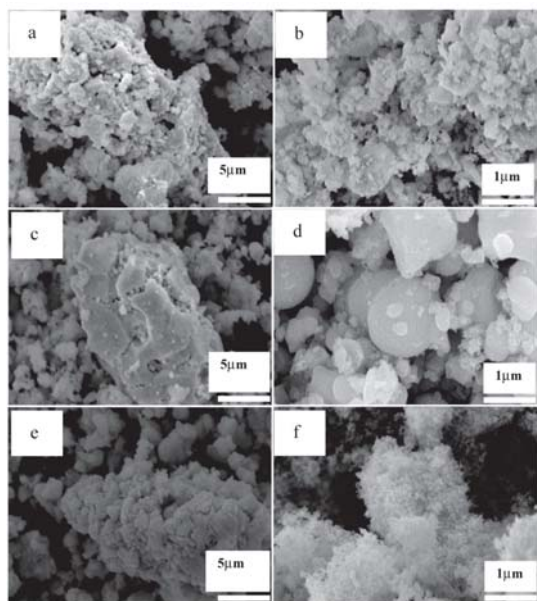


Fig. 4. Micrografías de los óxidos semiconductores con estructura tipo perovskita simple, preparados por sol-gel a 600°C y estado sólido a 850°C : a) NaTaO_3 -ES, b) NaTaO_3 -SG, c) $\text{NaTaO}_3:\text{La}$ -ES, d) $\text{NaTaO}_3:\text{La}$ -SG, e) $\text{NaTaO}_3:\text{Sm}$ -ES, f) $\text{NaTaO}_3:\text{Sm}$ -SG.

MET de perovskitas simples (NaTaO_3 y $\text{NaTaO}_3:\text{A}$, $\text{A} = \text{La}, \text{Sm}$)

Por otro lado, el tamaño nanométrico de las partículas también fue analizado por MET. En la figura 5 se muestra la imagen correspondiente a la perovskita NaTaO_3 dopada con La, preparada por el método sol-gel y calcinada a 600°C . En la imagen se observa la presencia de aglomerados formados por cubos de tamaño menor a 50 nm. Queda de manifiesto que a través del método sol-gel se logró la preparación de óxidos semiconductores, con tamaño de partícula en escala nanométrica, lo cual se traduce en materiales con áreas específicas grandes, siendo esto favorable para mejorar la eficiencia fotocatalítica en reacciones superficiales.

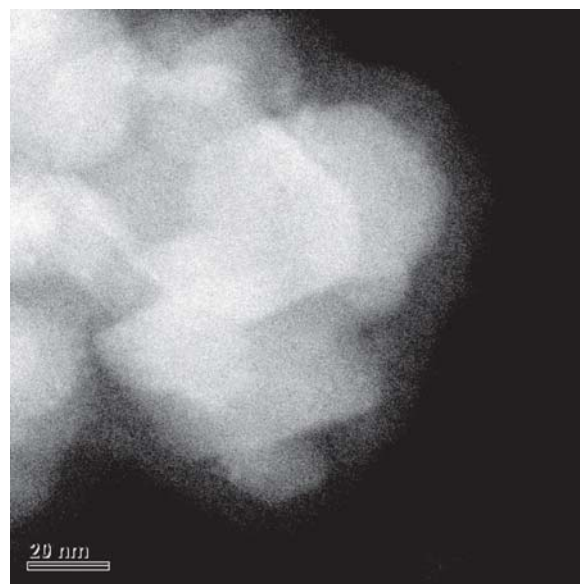


Fig. 5. Micrografía del análisis por MET correspondientes a la muestra de $\text{NaTaO}_3:\text{La}$ preparada por sol-gel, y calcinada a 600°C .

MEB de perovskitas dobles laminares ($\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$, $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$)

En la figura 6 se muestran las micrografías obtenidas de las muestras de la familia de perovskitas dobles laminares $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$), sintetizadas por la técnica de sol-gel, utilizando acetato

de estroncio (AC), isopropóxido de estroncio (ISO), o etilenglicol (EG) como disolvente, y también los óxidos preparados por reacción en estado sólido (ES).

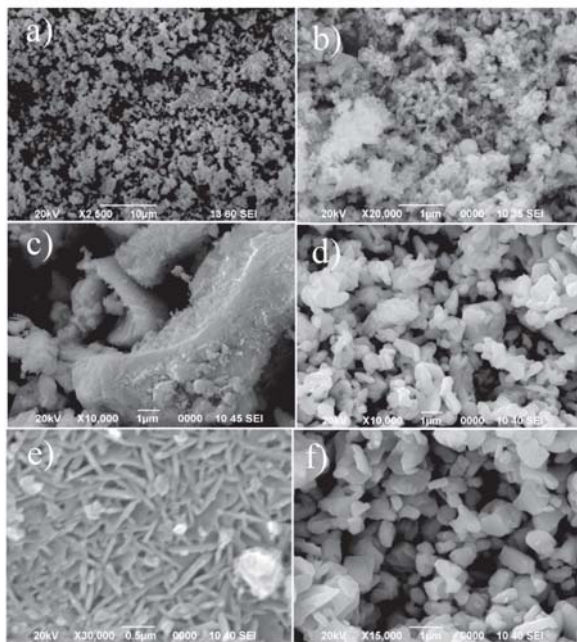


Fig. 6. Micrografías de perovskitas dobles laminares, $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (A = Ta, Nb) preparadas por el método sol-gel y reacción en estado sólido: a) $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -AC, b) $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -ISO, c) $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -EG, d) $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -ES, e) $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -EG y f) $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -ES.

En el caso de los tantalatos de estroncio se aprecia una homogeneidad en las morfologías de los materiales preparados por sol-gel con acetato de estroncio (7a) y por reacción en estado sólido (7d). Se aprecian aglomerados de partículas semiesféricas con tamaños promedios de 0.5 micras. Estos aglomerados están compuestos por partículas semiesféricas, con tamaños menores a los 0.4 micras, por lo que podría tratarse de materiales nanoestructurados. En el caso del tantalato de estroncio preparado con acetato de estroncio (7a) no se logran distinguir formas definidas, debido a que los reactivos no reaccionan completamente. Cuando el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ se preparó con isopropóxido de estroncio, fue posible apreciar partículas alargadas en forma de fibras de 0.5 micras, en promedio (7b). En las micrografías correspondientes al

$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado con etilenglicol (7c) es notable la diferencia de morfologías con el resto de las imágenes; aquí se observan partículas en forma de láminas con tamaños variables, las cuales tienden a agruparse y a formar una serie de capas, y a su vez forman cúmulos de fibras de aproximadamente 0.5 micras. Por otro lado, el niobiato de estroncio se obtuvo mediante la síntesis con etilenglicol, a manera de partículas alargadas con tamaños menores que los 0.5 micras (7e); además, se observó la presencia de aglomerados de partículas con mayores tamaños, que posiblemente formó la segunda fase que se detectó en los resultados de difracción de rayos-X. Para el $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ sintetizado por reacción en estado sólido, se observaron partículas mayores a 0.5 micras (7f).

Análisis térmico (ATD/ATG) y análisis de infrarrojo (IR) de las perovskitas simples y dobles laminares

El análisis térmico de cada una de las muestras frescas de los óxidos preparados por sol-gel mostró una pérdida total en peso de ~30%, en el intervalo de 25 a 900°C, que correspondió a la eliminación del agua, solventes y la combustión de la materia orgánica residual del proceso de síntesis empleado. Lo anterior estuvo asociado a la presencia de picos endotérmicos, mientras que el único pico exotérmico correspondió a la cristalización de las fases deseadas para cada óxido. El análisis de IR corroboró estos resultados al detectarse, en las muestras frescas, la presencia de bandas correspondientes a los grupos orgánicos residuales. Mientras que en las muestras calcinadas por encima de los 800°C se observó únicamente la presencia de la banda correspondiente al enlace metálico M-O de los óxidos analizados.

Fisorción de nitrógeno (determinación de S_{BET})

El análisis de fisorción de N_2 sobre los óxidos semiconductores reveló que el área superficial es-

pecífica S_{BET} disminuye, al aumentar la temperatura de calcinación. En la tabla II se presentan los resultados de área superficial obtenidos para las perovskitas simples y dobles laminares. El óxido que presentó el mayor valor de área superficial fue el tantalato de sodio dopado con Sm, preparado por sol-gel y calcinado a 600°C ($25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y 800°C ($\sim 20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), mientras que los óxidos preparados por reacción en estado sólido mostraron valores de área superficial por debajo de los $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Los altos valores de área superficial de cada uno de los óxidos preparados por sol-gel confirman el hecho de que a través de este método se obtienen nanopartículas. Por otro lado, los óxidos que presentaron los menores valores de área superficial fueron el tantalato y el niobiato de estroncio, ambos presentaron áreas específicas menores a $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; sin embargo, estos resultados son sobresalientes, ya que en la bibliografía estos materiales se reportan con nula área superficial.³⁸

Tabla II. Valores de S_{BET} de las perovskitas simples y dobles laminares preparadas por sol-gel y reacción en estado sólido.

Catalizador	Área superficial específica, S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)					
	Sol-gel				Reacción en estado sólido	
	600°C	800°C	850°C	900°C	850°C	1030°C
NaTaO ₃ :Sm	25	19	--	--	5	--
NaTaO ₃ :La	20	8	--	--	5	--
NaTaO ₃	18	4	--	--	5	--
Sr ₂ Ta ₂ O ₇ -EG	--	--	--	5	--	3
Sr ₂ Nb ₂ O ₇ -EG	--	5	--	--	--	3
Sr ₂ Ta ₂ O ₇ -AC	--	7	--	6	--	3
Sr ₂ Nb ₂ O ₇ -AC	--	5	--	--	--	3
Sr ₂ Ta ₂ O ₇ -ISO	--	--	12	--	--	3

Espectroscopía de ultravioleta-visible (determinación de E_g)

En la tabla III se resumen los valores de E_g obtenidos para las perovskitas simples y dobles laminares preparadas por ambas rutas de síntesis. A partir de los cálculos realizados, se determinó que el ancho de banda de cada uno de los óxidos analizados se encuentra en el rango de 3.6 y 4.7 eV, lo que indica que estos óxidos absorben luz a

longitudes de onda menores a 400 nm. Lo anterior sugiere que para lograr la excitación de los electrones es necesario irradiarlos con luz ultravioleta para lograr un mejor desempeño fotocatalítico.

Tabla III. Valores de E_g de las perovskitas simples y dobles laminares preparadas por sol-gel y reacción en estado sólido.

Catalizador	Sol-gel	E_g , eV	Reacción en estado sólido	E_g , eV
NaTaO ₃	600°C	3.6	850°C	4.0
	800°C	4.0		
NaTaO ₃ :Sm	600°C	4.0		3.8
	800°C	4.0		
NaTaO ₃ :La	600°C	3.9		3.7
	800°C	4.0		
Sr ₂ Nb ₂ O ₇ -EG	800°C	3.8	1030°C	4.0
Sr ₂ Ta ₂ O ₇ -EG	900°C	4.4		4.7
Sr ₂ Ta ₂ O ₇ -ISO	850°C	4.6		
Sr ₂ Ta ₂ O ₇ -AC	800°C	4.0		
	900°C	3.8		
	1000°C	4.0		

Degradación de azul de metileno-perovskitas simples (NaTaO₃ y NaTaO₃:A, A = La, Sm)

En la figura 7 se muestran las curvas de degradación del azul de metileno, utilizando como fotocatalizadores los óxidos NaTaO₃:A (A = La, Sm) preparados por sol-gel y calcinados a 600 y 800°C, así como los preparados por estado sólido a 850°C. Para ambos semiconductores, se observa que la relación de disminución de la concentración (C_{AM}/C_{AM0}) se incrementó inversamente proporcional con la temperatura de tratamiento térmico, y produjo una caída más rápida de este parámetro. Es decir, los tantalatos calcinados a 600°C fueron los más activos seguidos por las mismas muestras tratadas térmicamente a 800°C, y finalmente los materiales preparados por reacción en estado sólido (850°C). Debido a que al realizar las pruebas preliminares se encontró que el colo-

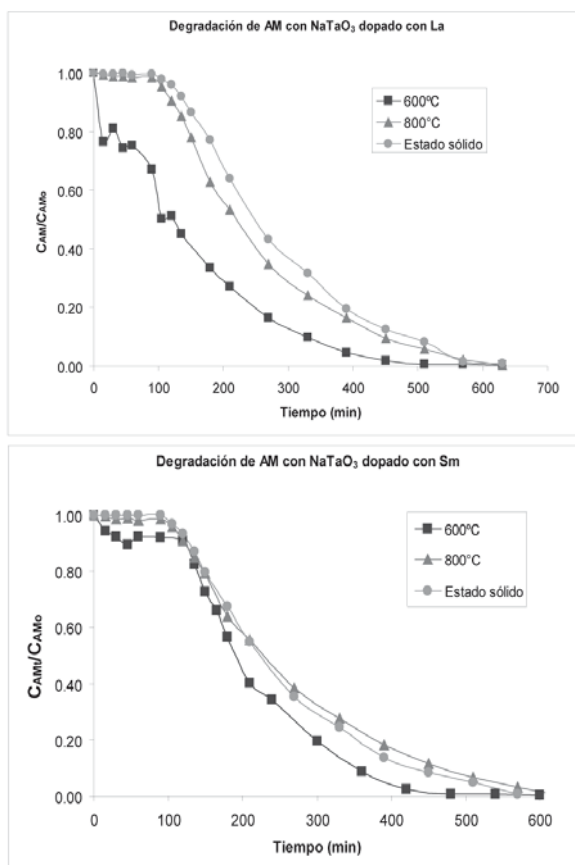


Fig. 7. Curvas de degradación de azul de metileno, utilizando como fotocatalizador a los óxidos NaTaO₃:A (A = La, Sm), preparados por sol-gel y reacción en estado sólido.

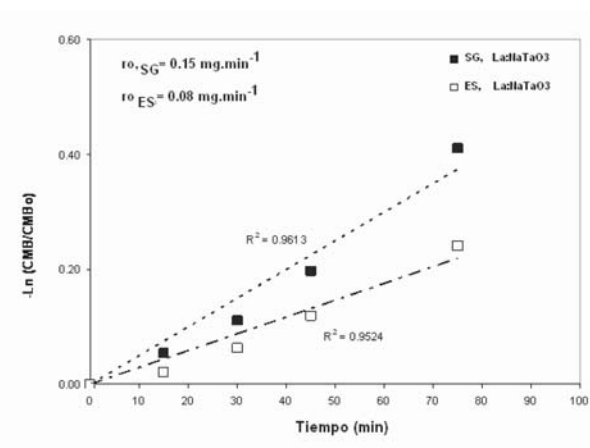


Fig. 8. Modelo cinético para la reacción de degradación de AM, utilizando como fotocatalizador al NaTaO₃:La preparado por sol gel (600°C) y estado sólido (850°C).

rante se adsorbe en el fotocatalizador, se decidió agregar peróxido de hidrógeno (H₂O₂), ya que este reactivo no influye directamente sobre la reacción, es decir, no hay oxidación del colorante por parte del H₂O₂ bajo estas condiciones experimentales, sólo favorece a la reacción de degradación del azul de metileno al actuar como iniciador de la misma.

A partir del modelo anterior, se calcularon los parámetros cinéticos de la reacción de degradación de AM, y se encontró que en la mayoría de los casos el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) fue menor a 100 min (tabla IV). Los mejores resultados se obtuvieron para el óxido NaTaO₃:Sm, preparado por sol-gel y calcinado a 600°C. En general, se observa que todos los óxidos preparados por sol-gel y utilizados como fotocatalizadores son capaces de alcanzar 50% de conversión del AM, en aproximadamente 80 min, con excepción del tantalato de sodio dopado con Sm, cuyo tiempo de vida media ($t_{1/2}$) fue menor, -65 min. Por otra parte, los óxidos preparados por estado sólido lograron la conversión de 50% en aproximadamente 110 min. A partir de lo antes expuesto en este sistema en estudio, se establece el siguiente orden de actividad: NaTaO₃:Sm > NaTaO₃:La > NaTaO₃.

En la figura 8 se muestra el modelo cinético para la reacción de degradación de azul de metileno (AM). Se observa claramente que el modelo sugerido se ajusta a una línea recta.

Tabla IV. Parámetros cinéticos de la reacción de degradación de azul de metileno, utilizando las perovskitas simples como fotocatalizadores.

Catalizador	Sol-gel		Estado sólido			
	600°C		850°C			
	k (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	k (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)		
NaTaO ₃	0.0078	89	0.0078	88	0.0098	117
NaTaO ₃ :La	0.0098	71	0.0068	102	0.0050	139
NaTaO ₃ :Sm	0.0106	65	0.0059	117	0.0067	103

Reacción de degradación de cristal violeta-perovskitas dobles laminares ($\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$, $\text{M} = \text{Ta}$, Nb)

Como se menciona en la descripción del desarrollo experimental, las perovskitas dobles laminares se evaluaron en la degradación fotocatalítica del cristal violeta y el rojo alizarín S en solución acuosa. Debido a que el semiconductor no mostró importante actividad fotocatalítica a pH 5, se procedió a acidificar las soluciones con una disolución de H_2SO_4 1N. Estas nuevas condiciones nos permiten eliminar las contribuciones de fotólisis, además de establecer que la señal característica del

cristal violeta no se modificó, ya que la banda de absorción sólo mostró un pequeño desplazamiento de 592 a 590 nm, y un incremento en la intensidad (1.5 a 2.3). En la figura 9 se presentan las curvas de la reacción de degradación de cristal violeta a pH 3, utilizando la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (figura 9a), y su correspondiente modelo cinético de primer orden (figura 9b).

A partir de la pendiente de la recta y las condiciones iniciales de la reacción (C_0 , t , etc.), se calcularon los parámetros cinéticos de la degradación del cristal violeta, y se observó que en la mayoría de los casos el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) fue menor a lo reportado para la titania P25.³⁹ En la tabla V se reportan los principales parámetros cinéticos obtenidos con las perovskitas dobles laminares en la degradación de cristal violeta.

Al comparar los resultados obtenidos en este trabajo de investigación con lo reportado en la degradación del CV con otros materiales, se observa que las perovskitas dobles laminares presentan mayores porcentajes de degradación, en tiempos de reacción fotocatalítica menores.^{38,39}

Degradación de rojo alizarín S-perovskitas dobles laminares ($\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$, $\text{M} = \text{Ta}$, Nb)

Los tantalatos y niobatos de estroncio evaluados en las reacciones de fotocatalisis de rojo alizarín S mostraron un comportamiento similar al observado para la degradación de cristal violeta. En la tabla VI se muestran, a manera de resumen, los parámetros cinéticos obtenidos para esta reacción de degradación.

Prácticamente todos los materiales presentaron actividad fotocatalítica superior a la fotólisis de los colorantes, tanto a pH 3 como a pH 5. Estos resultados, para ambos valores de pH, no muestran una variación significativa, además de que no se distingue claramente un efecto del pH sobre los porcentajes de degradación, ya que solamente el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -ES destaca cuando se trabajó a pH 3, y el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -EG cuando se realizó a pH 5.

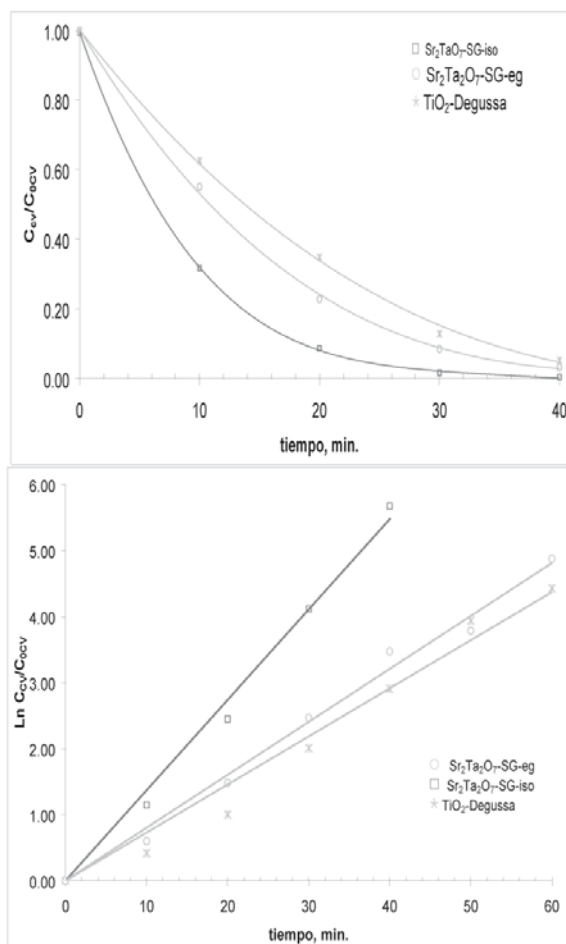


Fig. 9. Degradación de cristal violeta a pH 3: a) curvas de degradación, b) modelo cinético de primer orden.

Tabla V. Parámetros cinéticos de la degradación de cristal violeta a pH 3 y 5, utilizando como fotocatalizadores las perovskitas dobles laminares.

Catalizador	pH 3		pH 5	
	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
Fotólisis	0.0181	38	0.0482	14
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{-AC}$ (900°C)	0.0277	25	--	--
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{-ISO}$	0.1370	5	0.0408	17
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{-EG}$	0.0802	9	0.1055	7
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{-ES}$	0.0623	11	0.0622	11
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-EG}$	0.0903	8	0.0231	30
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-ES}$	0.0396	18	0.0378	18
TiO_2 Degussa P25	0.0729	10	0.0448	15

Tabla VI. Parámetros cinéticos de la degradación del rojo alizarín S a pH 3 y 5, utilizando como fotocatalizadores las perovskitas dobles laminares.

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

Conclusiones

En general, los óxidos tipo perovskita simple y doble laminar preparados por sol-gel mostraron que están compuestos con tamaño de partícula menor a 50 nm, para el caso de los óxidos NaTaO_3 y $\text{NaTaO}_3\text{:A}$ (A = La, Sm), y menor a 400 nm

para el caso de los óxidos $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M = Ta, Nb). El refinamiento por el método Rietveld (DRX) corroboró que los óxidos NaTaO_3 y $\text{NaTaO}_3\text{:A}$ (A = La, Sm) presentan la estructura cristalina NaTaO_3 de la fase ortorrómbica. En el caso de los óxidos $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M = Ta, Nb) se establecieron nuevas condiciones para su síntesis por el método de reacción en estado sólido, con menores tiempos y más bajas temperaturas que lo reportado en la bibliografía.

Los óxidos semiconductores sintetizados en este trabajo mostraron alta eficiencia fotocatalítica para la degradación de contaminantes orgánicos presentes comúnmente en agua residual, como el azul de metileno, el cristal violeta y el rojo alizarín S.

Aunque no se aclara aún cuál variable tiene mayor peso en la actividad fotocatalítica, el empleo del método sol-gel ayudó a mejorar considerablemente las propiedades estructurales y las propiedades físico-químicas de los materiales estudiados, y fue fundamental para lograr una mejora sustancial en el desempeño fotocatalítico de ambas familias de perovskitas, en la degradación de contaminantes orgánicos.

La presencia de un agente dopante, en el caso de las perovskitas simples, tiene un efecto favorable, ya que permite controlar la cristalización de la fase y mantener altos valores de área superficial específica en este tipo de óxidos semiconductores, en comparación con los óxidos preparados por reacción en estado sólido.

En el caso de las perovskitas dobles laminares, el uso de un disolvente adecuado durante el proceso sol-gel ayudó a mejorar la cristalinidad de la fase deseada a más baja temperatura, y mantuvo además áreas específicas ligeramente mayores a las obtenidas por los materiales preparados por reacción en estado sólido.

Por lo anterior, los óxidos semiconductores preparados en este trabajo, NaTaO_3 , $\text{NaTaO}_3\text{:A}$ (A = La, Sm), y $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M = Ta, Nb), por el método sol-gel, pueden considerarse como potenciales candidatos a utilizarse en reacciones de oxidación avanzada para la purificación de agua.

Resumen

En este trabajo se llevó a cabo la preparación a través del método sol-gel y la reacción en estado sólido de óxidos semiconductores pertenecientes a las familias del tipo perovskita simple, ABO_3 y doble laminar, $A_2M_2O_7$, como el $NaTaO_3$, $NaTaO_3:A$ ($A = La, Sm$), y $Sr_2M_2O_7$ ($M = Ta, Nb$), respectivamente. Éstos fueron probados en la reacción de degradación fotocatalítica de azul de metileno, cristal violeta y rojo alizarín S. En particular, la perovskita simple, $NaTaO_3:Sm$, mostró la mejor eficiencia para la degradación de azul de metileno ($t_{1/2} = 65$ min), mientras que la perovskita doble laminar, $Sr_2Ta_2O_7$, fue eficiente para degradar tanto el cristal violeta ($t_{1/2} = 5$ min), como el rojo alizarín S ($t_{1/2} = 25$ min). Para el caso del cristal violeta la eficiencia fue incluso mayor a la mostrada por la titania P25 Degussa. La eficiencia fotocatalítica mostrada por los óxidos tipo perovskita simple la hemos relacionado a la formación de su estructura cristalina y a los valores de área superficial específica, además del efecto favorable del dopante. Mientras que en el caso de los óxidos tipo perovskita laminar, la eficiencia se debió a la presencia de la fase cristalina y al pH del medio de reacción. Además, debido a que todos estos óxidos mostraron valores de E_g alrededor de 4.0 eV, su actividad fue favorable bajo la acción de luz UV.

Palabras clave: Sol-gel, Perovskita simple, Perovskita doble laminar, $NaTaO_3$, $Sr_2M_2O_7$ ($M = Ta, Nb$).

Abstract

In this work, the synthesis of single and double perovskite oxides, $NaTaO_3$, $NaTaO_3:A$ ($A = La, Sm$), and $Sr_2M_2O_7$ ($M = Ta, Nb$), respectively, was carried out through sol-gel and solid state reaction methods. These oxides were tested as photocatalysts on the photocatalytic degradation of Methylene Blue, Crystal Violet, and Alizarin

Red S. Particularly, single perovskite $NaTaO_3:Sm$ showed the highest photocatalytic efficiency for Methylene Blue degradation ($t_{1/2} = 65$ min), whereas double perovskite $Sr_2Ta_2O_7$ showed the highest efficiency for Crystal Violet and Alizarin Red S degradation ($t_{1/2} = 5$ min and $t_{1/2} = 25$ min., respectively). In fact $Sr_2Ta_2O_7$ photocatalytic efficiency was higher than that showed by TiO_2 P25 Degussa for Crystal Violet degradation. Simple perovskite efficiency was related to the crystal structure formation and the high specific surface area values due to the synthesis method used. Furthermore, the presence of dopant agents is also contributing to this efficiency. On the other hand, efficiency showed by double perovskites was due to the crystal structure formation and the pH of the reaction media. Additionally, photocatalytic efficiency under UV-light was favored because all materials showed E_g values close to 4.0 eV.

Keywords: Sol-gel, Simple perovskite, Double layered perovskite, $NaTaO_3$, $Sr_2Ta_2O_7$, $Sr_2Nb_2O_7$.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la UANL el apoyo financiero, a través de los proyectos Paicyt: CA1522-07 y CA1507-07, al Conacyt, por el apoyo económico a través de los proyectos de Cooperación Bilateral México-Korea 2007-2009, y Ciencia Básica 84809, así como al Promep, por el apoyo financiero, a través de los proyectos 103.5/07/2523 y 103.5/07/3578.

Referencias

1. R. Al-Rasheed, SWCC, Jeddah (2005).
2. H. Kato *et al.* Chem. Lett. 33 (10), 348 (2004).
3. Kakihana, M. *et al.* J. Catal. 232 (1), 102-107 (2005).
4. Kudo *et al.* Chem. Lett. 34 (1), 54-55 (2005).
5. K. Domen *et al.* Chem. Commun. 3829 (2005).

6. Kudo *et al.* Chem. Lett. 35 (9), 1052-1053 (2006).
7. K. Domen *et al.* Nature 440, 295 (2006).
8. X. Zhou *et al.* Appl. Surf. Sci. 255, 2803-2807 (2008).
9. Z. Lia *et al.* Int. J. Hydrogen 34, 147-152 (2009).
10. Z.G. Zou *et al.* Solid State Ionics 180, 1539-1542 (2009).
11. G. Li. Mater. Chem. Phys. 121 (1-2), 42-46 (2010).
12. Y. Wang *et al.* Reac. Kinet. Mech. Cat. 99 (2), 485-491, (2010).
13. X. Tang *et al.* J. Solid State Chem. 183 (1), 192-197 (2010).
14. G. Meng *et al.* Mater. Res. Bull. 42 (2) 334-344 (2007).
15. X. Li *et al.* J. Phys. Chem. C 113, 19411-19418 (2009).
16. Y. Jiang *et al.* Mater. Chem. Phys. 96, 234-239 (2006).
17. L. Torres-Martínez *et al.* Ceramic Transactions Series 193, 197-211 (2006).
18. S. Hwang *et al.* J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 183, 176-181 (2006).
19. L. Torres-Martínez *et al.* Mater. Sci. Forum 544-545, 103-106 (2007).
20. W. Lin *et al.* Appl. Phys. Lett. 89 (21), 211904-211904-3 (2006).
21. H. Teng *et al.* Appl. Catal. A-Gen. 331, 44-50 (2007).
22. J. Li *et al.* J. Sol-Gel Sci. Technol. 53 (2), 480-484 (2010).
23. H. Cheng *et al.* Chem. Lett. 38 (3), 214 (2009).
24. Y. Zhu *et al.* Chem. Lett. 33 (7), 900-901 (2004).
25. M. Kakihana *et al.* Chem. Mater. 14 (8), 3369-3376 (2002).
26. G. Chen *et al.* Int. J. Hydrogen Energ. 34 (5), 2113-2120 (2009).
27. Kudo *et al.* J. Phys. Chem. B 104 (3) 571-575 (2000).
28. K. Rajeshwar J. Appl. Electrochem. 37 (7) 765-787 (2007).
29. Fujishima *et al.* Int. J. Hydrogen Energ. 32 (14) 2664-2672 (2007).
30. Kudo *et al.* Chem. Phys. 339 (1-3), 104-110 (2007).
31. Kudo *et al.* J. Phys. Chem. B 106 (48), 12441-12447 (2002).
32. Kudo *et al.* J. Am. Chem. Soc. 125 (10) 3082-3089 (2003).
33. Kudo *et al.* Catal. Today 78 (1-4), 561-569 (2003).
34. K. Rajeshwar *et al.* J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Reviews. 9 (4), 171-192 (2008).
35. E. Rueda *et al.* Ind. Eng. Chem. Res. 46 (24), 8255-8263 (2007).
36. ICDD, software; PDF Maint Database V.4, 2005
37. S. Ji *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (6), 1315-1321 (2005).
38. Gupta *et al.* Dyes Pigments 66 (3) 189-196 (2005).
39. Lu *et al.* Dyes Pigments 75 (2), 434-442 (2007).

Recibido: 01 de agosto de 2010

Aceptado: 01 de septiembre de 2010