



Nanopartículas semiconductoras: una alternativa para la degradación de contaminantes orgánicos presentes en agua residual y la generación de energía de manera sustentable

ISAÍAS JUÁREZ RAMÍREZ*, LETICIA M. TORRES MARTÍNEZ**, ARQUÍMEDES CRUZ LÓPEZ**, LORENA L. GARZA TOVAR*, MARÍA ELENA MEZA DE LA ROSA**



Dentro de las operaciones industriales que vierten residuos tóxicos en el agua, la industria de los colorantes constituye una de las más indeseables, pues le confiere al agua características nocivas para la salud humana; lo que ha ocasionado que la legislación mundial sea bastante estricta con las concentraciones permitidas de este tipo de contaminantes en el agua residual.¹

Una alternativa recientemente utilizada en la solución de problemas ambientales es la nanotecnología, tecnología importante, ya que a través de ella es posible la creación y el uso de materiales, dispositivos y sistemas a nivel nanométrico, para emplearlos en el tratamiento y purificación del agua.² Además, el uso de esta tecnología, en combinación con las tecnologías convencionales: la filtración, intercambio iónico, precipitación, la adsorción sobre carbón activado, cloración, floculación, osmosis inversa, entre otras,³⁻⁶ podría

permitir la eliminación y no sólo transferir el contaminante de una fase acuosa a otra sin destruirlo.

Los recientes desarrollos químicos relacionados con la degradación oxidativa han permitido mejoras significativas en la descontaminación de agua residual y aire. Todo ello a través de los procesos o tecnologías llamadas de oxidación avanzada (TAO's), entre las que se clasifica la fotocatalisis heterogénea. Estas tecnologías o procesos emergentes han tenido una gran aplicación en los últimos años en los países industrializados como Japón, Corea, Australia y, recientemente, México, en donde la fotocatalisis se ha empleado para la degradación de compuestos orgánicos y la conversión de agua en hidrógeno.⁷⁻¹² El desarrollo de nanomateriales fotocatalíticos, así como el diseño de reactores prototipo que sean capaces de funcionar bajo la acción de luz visible es uno de los grandes retos en la actualidad. Dentro de los materiales semiconductores que han sido reportados con altas actividades fotocatalíticas se puede mencionar el TiO_2 , el fotocatalizador más empleado por excelencia. Otros semiconductores que han mostrado excelentes propiedades fotocatalíticas son los calcogenuros, que presentan valores de

□ El presente artículo está basado en la investigación "Nanopartículas semiconductoras: una alternativa para la degradación de contaminantes orgánicos presentes en agua residual y la generación de energía de manera sustentable", galardonada con el Premio de Investigación UANL 2008 en la categoría de Ingeniería y Tecnología, otorgado en sesión solemne del Consejo Universitario, en septiembre de 2008.

* Instituto de Ingeniería Civil, UANL
e-mail: ijuarez@fic.uanl.mx

**Departamento de Ecomateriales y Energía FIC-UANL.

energía de banda prohibida, E_g , menores a 3.2 eV, y que son fotoactivos, sin embargo presentan la problemática de sufrir corrosión fácilmente; mientras que los óxidos con valores de E_g mayores a 3.2 eV no son capaces de activarse bajo la acción de luz visible (figura 1). Otros óxidos semiconductores que han llamado la atención en los últimos años pertenecen a la familia de las perovskitas, como el LiTaO_3 y el NaTaO_3 , que han demostrado ser potencialmente fotoactivos por acción de luz (UV), debido a sus amplias energías de banda prohibida.

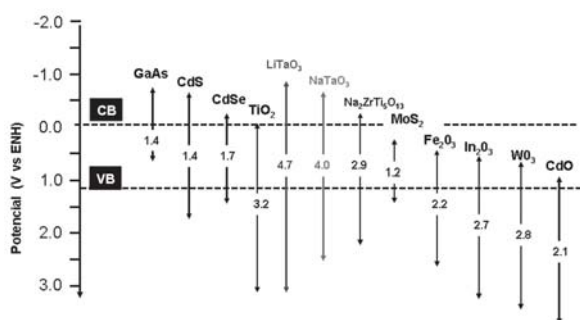


Fig. 1. Posición de las bandas de valencia y bandas de conducción para diferentes semiconductores.

En relación a los óxidos con estructura tipo perovskita, en nuestro laboratorio se ha sintetizado y caracterizado la familia de perovskitas simples ATaO_3 ($A = \text{Li, Na y K}$) por reacción en estado sólido y por el método de sol-gel, encontrando actividades fotocatalíticas en reacciones de degradación de compuestos orgánicos en solución acuosa, inclusive mayores que los correspondientes preparados por estado sólido y que el TiO_2 (P-25).¹³ Por esta razón, los óxidos con estructura tipo perovskita son de gran interés en el presente trabajo. Buscando mejorar su comportamiento en reacciones de óxido/reducción para degradar compuestos orgánicos en solución o en la conversión de agua en H_2 , y ser activos con la luz visible, se ha decidido doparlos con una pequeña cantidad de La, Sm, Nd e Y.

Puesto que una de las partes esenciales en los sistemas fotocatalíticos es el diseño y preparación de los óxidos semiconductores, se aplicará para

su síntesis un método de química suave como el sol-gel, el cual permitirá controlar ciertos factores como la porosidad, área superficial, forma y tamaño de partícula, factores que inciden directamente sobre la microestructura, reactividad y forma final del óxido semiconductor.

Por otra parte, la reacción de conversión de agua en hidrógeno requiere del diseño de reactores fotocatalíticos, los cuales basan su operación en el uso de sólidos en suspensión, estos reactores requieren de una etapa de proceso para la separación y recuperación del catalizador al final de la reacción. Hasta ahora, en la bibliografía se han reportado diferentes aproximaciones de geometrías de reactores a nivel piloto que permiten la degradación de compuestos orgánicos o generación de hidrógeno empleando la fotocatalisis.¹⁴⁻¹⁶ Considerando lo anterior, en la figura 2 se presenta el prototipo de reactor semipiloto de tipo H, para la conversión de agua, diseñado y construido en el Laboratorio de Ecomateriales y Energía de la Facultad de Ingeniería Civil, en la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL).

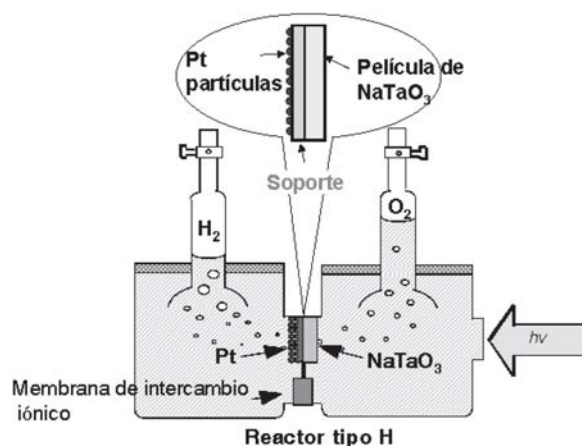


Fig. 2. Reactor de tipo H para la generación de H_2 a nivel semipiloto.

Experimental

La preparación de la familia de óxidos semiconductores de fórmula general $\text{NaMO}_3:A$ ($M = \text{Ta y Nb}$; $A = \text{La, Sm, Nd e Y}$), se llevó a cabo a través del método sol-gel y reacción en estado sólido.

Método sol-gel

Se mezclaron cantidades estequiométricas de etóxido de tántalo, $Ta(OC_2H_5)_5$, (Aldrich 99.98%), para el caso de los tantalatos, y etóxido de niobio, $Nb(OC_2H_5)_5$, (Aldrich 99.95%) para el caso de los niobatos. En cada caso se agregó etanol (DEQ 99.8%) en proporción molar etanol: etóxido de 83:10. Posteriormente se agregó, gota a gota, una solución acuosa de acetato de sodio, $Na(CH_3CO_2)$, (Aldrich 99.7%) cuya relación molar agua: etóxido fue de 101:5, durante 1 hora 30 minutos. Finalmente se agregó una solución 1% molar de acetato de lantano para el dopaje, $La(CH_3CO_2)_3$, (Aldrich 99.9%); acetato de samario, $Sm(CH_3CO_2)_3$, (99.9%); acetato de neodimio, $Nd(CH_3CO_2)_3$, (Aldrich 99.9%), y nitrato de itrio, $Y(NO_3)_3 \times 6H_2O$, (Aldrich 99.9%). La mezcla se dejó reaccionar durante siete días a 70°C y se mantuvo bajo reflujo y agitación vigorosa todo el tiempo; el sistema se dejó en maduración durante 24 horas. Como producto se obtuvo un gel, el cual se secó a 70°C por 48 horas, y después se trató térmicamente a diferentes temperaturas para su calcinación (400°C, 600°C y 800°C); en todos los casos se utilizó una rampa de calentamiento de 1°C/min.

Método de reacción en estado sólido

Se llevó a cabo la mezcla de carbonato de sodio, Na_2CO_3 , (Aldrich 99%), óxido de tántalo, Ta_2O_5 , (Aldrich 99%) para el caso de los tantalatos y óxido de niobio, Nb_2O_5 , (Aldrich, 99%) para el caso de los niobatos, así como la adición de los siguientes reactivos para realizar el dopaje: óxido de lantano, La_2O_3 , (Aldrich 99.999%), óxido de samario, Sm_2O_3 , (Aldrich 99.99%), óxido de neodimio, Nd_2O_3 , (Aldrich 99.99%) y óxido de itrio, Y_2O_3 , (Aldrich 99.999%). Esta mezcla se calcinó a 850°C durante tres horas. Posteriormente se molió la mezcla y se sometió a un nuevo calentamiento a 850°C durante doce horas bajo una rampa de calentamiento de 10°C/min. En cada

caso 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.

Difracción de rayos-X (XRD)

A través de este análisis se determinó la presencia de las fases cristalinas en cada una de las muestras analizadas en un difractómetro Bruker modelo D8 Advance, con radiación Cu Ka ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). En cada uno de los análisis se utilizó un tamaño de paso de 0.25°/seg.

Microscopía electrónica

Mediante el análisis en el microscopio electrónico de barrido (SEM) se observó la microestructura de los óxidos semiconductores y, además, a través del análisis por dispersión de energía (EDS), se determinó la presencia del dopante. El análisis se llevó a cabo en un microscopio JEOL JSM-6490LV de bajo vacío. Para llevar a cabo el análisis, las muestras se recubrieron con una fina película de oro; las condiciones de operación del equipo fueron: voltaje de aceleración de 20 kV con una distancia de trabajo de 11 mm. Mientras que para observar en detalle las nanopartículas fue necesario un microscopio electrónico de transmisión. Este último análisis se llevó a cabo en la Universidad de Sun Moon, Corea del Sur, con el apoyo del profesor Soo Wahn Lee.

Análisis térmico (DTA/TGA)

A través de este análisis se determinó la naturaleza de los diferentes fenómenos endotérmicos y exotérmicos ocurridos durante el tratamiento térmico. El análisis se llevó a cabo en un termoanalizador SDTQ600 TA Instruments, y se utilizó alúmina (Al_2O_3) como material de referencia. La muestra fue calentada desde 25°C hasta 850°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min., bajo flujo constante de N_2 gas (100 ml/min).

Fisisorción de $N_2(g)$

Mediante la fisisorción de N_2 gas se determinó el área superficial específica de cada uno de los óxidos preparados. El análisis se llevó a cabo en un equipo NOVA 2000e Quantachrome Instruments, y mediante las curvas de adsorción-desorción se determinó la cantidad de N_2 adsorbido en la superficie del material; el análisis se llevó a cabo a temperatura criogénica de 77 K.

Termodesorción programada (TPD)

Se utilizó la técnica de termodesorción programada de CO_2 para conocer la naturaleza de los sitios activos de cada uno de los semiconductores preparados. El análisis se llevó a cabo en un equipo CHEMBET 3000 Quantachrome Instruments. La superficie de la muestra sólida se expuso a un flujo constante de CO_2 . Posteriormente, se llevó a cabo la calcinación de la muestra a $850^\circ C$ y se detectaron las señales correspondientes al gas quimisorbido. La concentración del gas quimisorbido y el % de sitios activos se determinaron mediante los datos de la curva obtenida; para estos cálculos fue necesario conocer el área superficial específica de cada uno de los óxidos semiconductores.

Energía de banda prohibida (E_g)

La determinación de la energía de banda prohibida, E_g , de cada uno de los óxidos semiconductores se llevó a cabo en un espectrofotómetro de ultravioleta-visible Perkin-Elmer Lambda 35, el cual cuenta con una esfera de integración para el análisis de sólidos (análisis de reflectancia difusa). La medición se realizó en el intervalo de longitud de onda de 900 nm y 200 nm.

Pruebas fotocatalíticas

Todos los óxidos se probaron como fotocatalizadores en la reacción de degradación de

compuestos orgánicos tóxicos presentes en solución acuosa y en la reacción de conversión de agua en H_2 . Estas reacciones se llevaron a cabo bajo radiación de luz visible y luz ultravioleta. Los compuestos orgánicos a degradar fueron los colorantes orgánicos rodamina B (RB) y azul de metileno (AM). Las pruebas se llevaron a cabo en un reactor tipo *batch* equipado con una lámpara de Xenón de 6,500 K para la región visible y para la región ultravioleta se utilizó una lámpara de W de 115 V, ~ 60 Hz, 0.16 Amps con longitud de onda de 254 nm. Para el caso de la degradación de RB, 250 mg de catalizador se pusieron en contacto con 200 mL de una solución de 10 ppm. Mientras que para la degradación de AM se utilizaron 200 mg de catalizador en 200 mL de una solución de 30 ppm. La reacción se llevó a cabo durante seis a ocho horas; tiempo en el cual se realizaron muestreos para seguir la evolución de la reacción de degradación a través del análisis de espectrofotometría UV/Vis.

Para llevar a cabo la reacción de conversión de agua en H_2 , primero fue necesario diseñar y construir un reactor prototipo para estas reacciones. Una vez construido el reactor, se procedió a su calibración y, después, a la realización de las pruebas fotocatalíticas; 1 g de fotocatalizador y se adicionó a 300 mL de agua destilada, y el sistema se selló herméticamente para ser irradiado con luz UV durante tres horas, con muestreos periódicos cada 30 min. El análisis de H_2 y O_2 se llevó a cabo mediante el muestreo automático de los productos de reacción en línea y se detectó con un cromatógrafo de gases Varian CP380.

Resultados

XRD

Cada uno de los óxidos preparados por el método sol-gel se calcinó a diferentes temperaturas, $400^\circ C$, $600^\circ C$ y $800^\circ C$, y se analizó por difracción de rayos-X, al igual que los óxidos preparados por reacción en estado sólido calcinados a

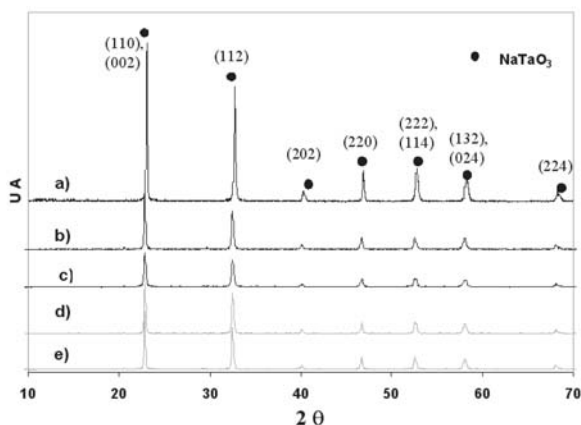


Fig. 3. Patrones de difracción de rayos-X de los tantalatos preparados por sol-gel (800°C) y reacción en estado sólido (850°C); los valores de hkl fueron asignados en base al patrón ortorrómbico Pcmn. a) SG-NaTaO₃, b) SG-NaTaO₃:La, c) SG-NaTaO₃:Sm, d) ES-NaTaO₃:La, y e) ES-NaTaO₃:Sm.

850°C. En la figura 3 se muestran los difractogramas correspondientes a los tantalatos preparados ambos métodos.

Cada uno de los picos presentes en los difractogramas correspondió perfectamente con el patrón de difracción de rayos-X de la fase ortorrómbica NaTaO₃ según consta en la base de datos (JCPDF 73-0878).¹⁷ Sin embargo, en los patrones de los óxidos dopados con neodimio e itrio se detectó la presencia de otra fase, Na₂Ta₄O₁₁. Tal parece que la presencia del dopante retarda la cristalización de fase NaTaO₃ en el siguiente orden: Sm < La < Nd < Y. Con base en los resultados anteriores, es posible afirmar que los óxidos dopados con Sm y La presentaron la fase NaTaO₃ de forma pura. Por tal motivo, se decidió llevar a cabo el refinamiento de sus parámetros de celda por el método Rietveld; para este cálculo se tomaron como base los datos reportados para la fase ortorrómbica NaTaO₃, Pcmn, $a = 5.5213 \text{ \AA}$, $b = 7.7952 \text{ \AA}$, y $c = 5.4842 \text{ \AA}$ [JCPDF 73-0878]. En la tabla I se muestran los resultados obtenidos de este refinamiento.

La ligera diferencia observada en los parámetros de celda de cada uno de los óxidos analizados se debe a que la estequiometría de cada una de las muestras es diferente a la de la mezcla inicial, de-

Tabla I. Parámetros de celda de los tantalatos preparados por sol-gel (SG) y estado sólido (ES).

Óxido	Método de síntesis	Parámetros de celda				
		a/Å	b/Å	c/Å	Volumen/Å ³	R _{wp} [*]
NaTaO ₃ *	ES	5.52396(5)	7.79408(8)	5.48418(9)	236.11(7)	9.88
NaTaO ₃	SG	5.51994(2)	7.79172(5)	5.48674(1)	235.98(4)	8.89
La/NaTaO ₃	ES	5.51759(6)	7.79030(1)	5.49081(9)	236.01(5)	10.09
La/NaTaO ₃	SG	5.51909(8)	7.79518(3)	5.48674(1)	236.05(2)	9.57
Sm/NaTaO ₃	SS	5.51697(2)	7.78963(1)	5.48397(3)	235.67(4)	10.64
Sm/NaTaO ₃	SG	5.52052(7)	7.79197(6)	5.48553(9)	235.96(4)	8.16

* Estos datos son muy similares a los reportados para NaTaO₃ en la base de datos JCPDF 73-0878. Además, se encontró que la fase Na₂Ta₄O₁₁, aparece en una proporción menor a 4%.

vido a una probable volatilización de sodio. Por lo anterior, no es posible concluir que los óxidos de lantano y samario se hayan incorporado a la estructura de la perovskita, formando una solución sólida. Las longitudes de enlace de ambos son más grandes que el correspondiente de tantalato-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.

Caracterización estructural por microscopía electrónica

En las micrografías de SEM de la figura 4 se observa que ambos óxidos presentan nanopartículas, las cuales tienden a formar aglomerados, algunos de ellos de forma esférica menores a una micra. De acuerdo a lo observado, el óxido NaTaO₃:La preparado por sol-gel presenta las nanopartículas de menor tamaño. Si bien no existe una homoge-

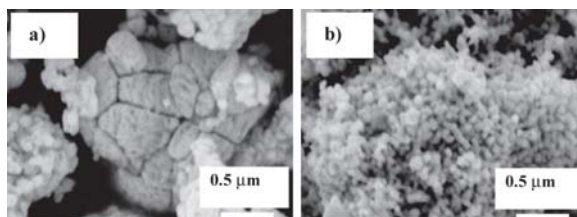


Fig. 4. Micrografías de SEM de las nanopartículas semiconductoras: a) SG-NaTaO₃:La, T = 800°C, b) SG-NaTaO₃:Sm, T = 800°C.

neidad completa en cada uno de los materiales analizados, la presencia de partículas tan pequeñas provoca que éstas aparezcan depositadas sobre los aglomerados formados.

Con la finalidad de determinar la presencia de los elementos La y Sm en cada una de las muestras preparadas, se llevó a cabo el microanálisis por EDS en cada una de ellas. En la figura 5 se muestra el espectro del análisis por EDS del tantalato dopado con La, preparada por sol-gel.

Se detectó una menor proporción del dopante en la muestra preparada por sol-gel en comparación con la cantidad detectada en la muestra preparada por estado sólido. La diferencia se debe a que se produce una mejor dispersión y distribución del dopante fase líquida durante la preparación por el método sol-gel, mientras que por estado sólido hay una lenta difusión de estos elementos para incorporarse a la fase NaTaO_3 , y, por lo tanto, es más fácil que se concentren en ciertas zonas de la muestra provocando heterogeneidad.

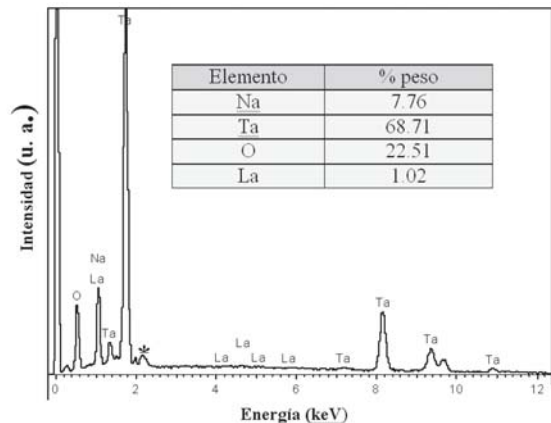


Fig. 5. Espectro de EDS del tantalato dopado con La, preparado por sol-gel.

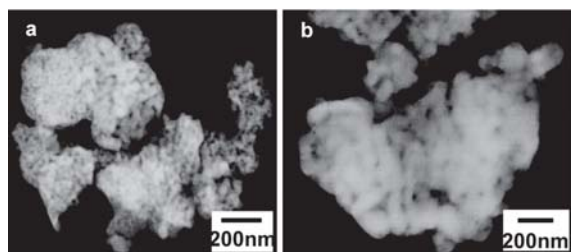


Fig. 6. Micrografías TEM correspondientes a los óxidos NaTaO_3 dopados con Sm y La, preparados por sol-gel y calcinados a 800°C .

El tamaño nanométrico de las partículas observadas anteriormente por SEM se corroboró a través de la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la figura 6 se muestran las micrografías TEM correspondientes a los óxidos NaTaO_3 dopados con Sm y La, respectivamente, preparados por el método sol-gel. En ambas micrografías se observa claramente la presencia de aglomerados formados por nanopartículas de tamaño menor a 50 nm.

Análisis térmico (DTA/TGA)

En la figura 7 se muestran los termogramas de la muestra fresca del tantalato dopado con La, preparado por sol-gel. Se observa la presencia de dos picos endotérmicos (A y B), atribuidos a la eliminación del agua y a la volatilización de la materia orgánica, y un pico exotérmico (C), relacionado con la cristalización de la fase NaTaO_3 . Los resultados obtenidos de este análisis corroboraron lo observado anteriormente por DRX, en donde las muestras calcinadas a 600°C ya mostraban la presencia de la fase NaTaO_3 .

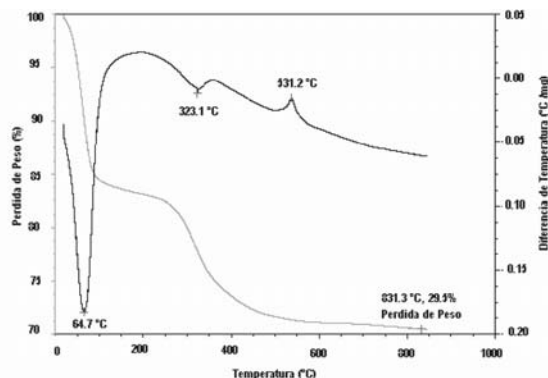


Fig. 7. Termograma de la muestra fresca del tantalato dopado con La, preparado por el método sol-gel.

Fisiorción de N_2

El óxido que presentó el mayor valor de área superficial fue el tantalato dopado con Sm, preparado por sol-gel y calcinado a 400°C ($60 \text{ m}^2/\text{g}$), 600°C ($25 \text{ m}^2/\text{g}$) y 800°C ($20 \text{ m}^2/\text{g}$). Mientras

que los óxidos preparados por estado sólido mostraron valores de área superficial por debajo de los $10 \text{ m}^2/\text{g}$ (figura 8). 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.

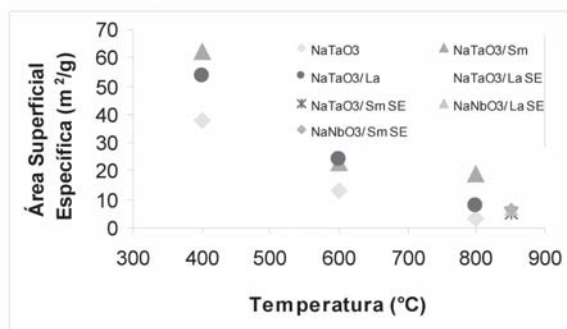


Fig. 8. Área superficial específica de los tantalatos dopados con La, Sm, Nd e Y, preparados por ambos métodos, sol-gel y estado sólido.

Energía de banda prohibida (E_g)

Los cálculos de la energía de banda prohibida, E_g , mostraron que los valores de cada uno de los óxidos analizados están por encima de 3.6 eV , lo que indica que estos óxidos absorben a longitudes de onda menores a 400 nm . Lo anterior sugiere que si se utiliza luz UV durante su aplicación, podrá tener un mejor desempeño fotocatalítico. En la figura 9 se observa que los valores más altos de E_g corresponden a los tantalatos dopados con La y Sm

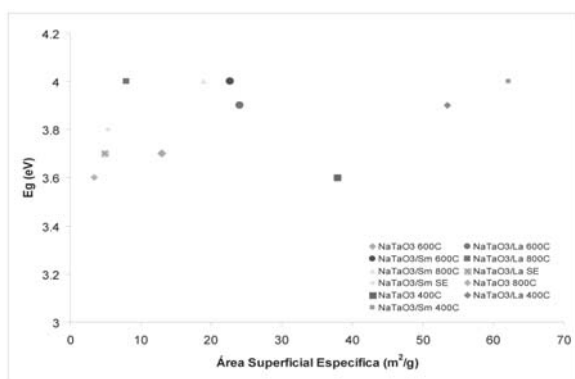


Fig. 9. Valores de E_g para los tantalatos conteniendo La y Sm, preparados por Sol-Gel y estado sólido.

Análisis TPD- CO_2

La figura 10 muestra las curvas de TPD- CO_2 para los tantalatos preparados por sol-gel, calcinados a 800°C y preparados por estado sólido a 850°C . De acuerdo a los resultados obtenidos, la alcalinidad de los óxidos analizados disminuye en el siguiente orden: $\text{NaTaO}_3:\text{Sm}$ ($25 \mu\text{mol CO}_2/\text{g}$) > $\text{NaTaO}_3:\text{La}$ ($20 \mu\text{mol CO}_2/\text{g}$) > NaTaO_3 ($13 \mu\text{mol CO}_2/\text{g}$). Mientras que en las muestras preparadas por estado sólido, la alcalinidad fue menor de 50% ($6 \mu\text{mol CO}_2/\text{g}$). Lo anterior es debido a la formación de sitios activos o poros en la superficie de la muestra producidos por la volatilización del agua y solventes orgánicos durante la calcinación de los óxidos preparados por sol-gel.

Con base en estos resultados, se concluye que los tantalatos poseen sitios básicos (presentes a bajas temperaturas), y esto probablemente favorezca la absorción de moléculas orgánicas, lo cual podría traducirse en una mejor eficiencia fotocatalítica para estos óxidos semiconductores.

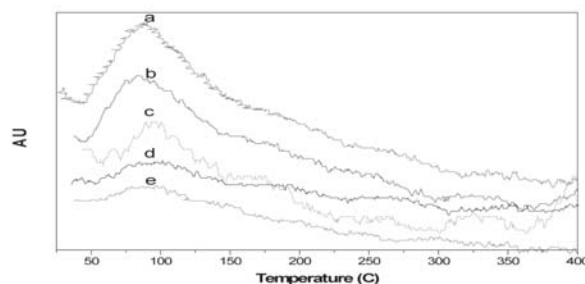


Fig. 10. Análisis TPD- CO_2 de los tantalatos, a) SG- $\text{NaTaO}_3:\text{Sm}$, b) SG- $\text{NaTaO}_3:\text{La}$, c) SG- NaTaO_3 , d) ES- $\text{NaTaO}_3:\text{La}$ y e) ES- $\text{NaTaO}_3:\text{Sm}$.

Pruebas fotocatalíticas

Reacción de degradación de rodamina B

En la figura 11 se muestran los resultados de la actividad fotocatalítica de los óxidos semiconductores $\text{NaTaO}_3:\text{A}$ ($\text{A} = \text{La}$ y Sm) preparados por ambos métodos de síntesis, sol-gel y estado sólido.

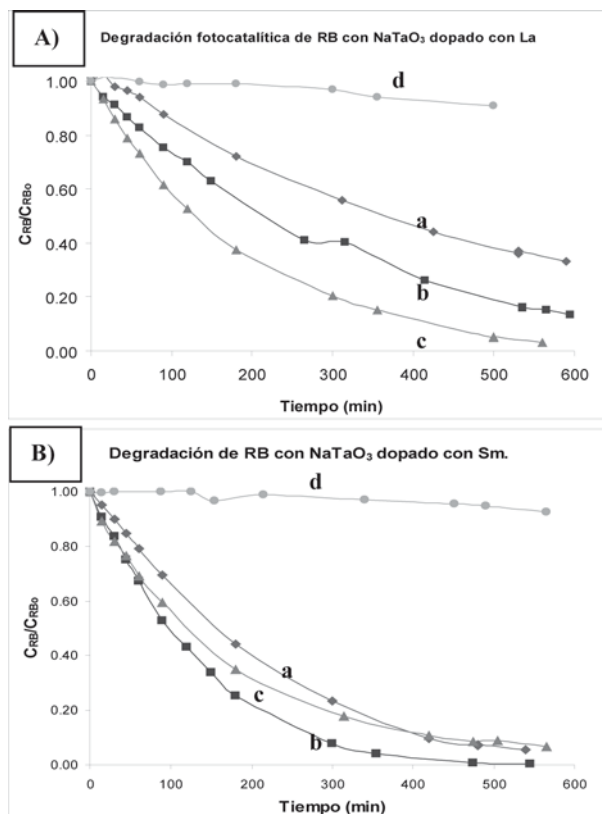


Fig. 11. Curvas de degradación de Rodamina B, se utilizaron como fotocatalizadores a los óxidos: A) $\text{NaTaO}_3:\text{La}$ y B) $\text{NaTaO}_3:\text{Sm}$, preparados por sol-gel; a) SG-400°C, b) SG-600°C, c) SG-800, y estado sólido d) ES-850°C.

Se encontró que la reacción de degradación de RB mostró una disminución en la concentración inicial mayor a 90%, cuando se utilizaron como fotocatalizadores los tantalatos dopados con La y Sm. Los más eficientes fueron los óxidos preparados por sol gel y calcinados a 600°C y 800°C. Mientras que los tantalatos, con Nd e Y, mostraron una degradación de aproximadamente 60%. Con los datos obtenidos de las curvas de degradación se calcularon los parámetros cinéticos, y se encontró que la reacción de degradación de RB corresponde a un modelo cinético de primer orden. En la figura 12 se muestra la correlación entre el modelo cinético y los resultados experimentales para el óxido $\text{NaTaO}_3:\text{Sm}$.

En general, los mejores resultados se obtuvieron cuando se usaron los óxidos $\text{NaTaO}_3:\text{A}$ (A =

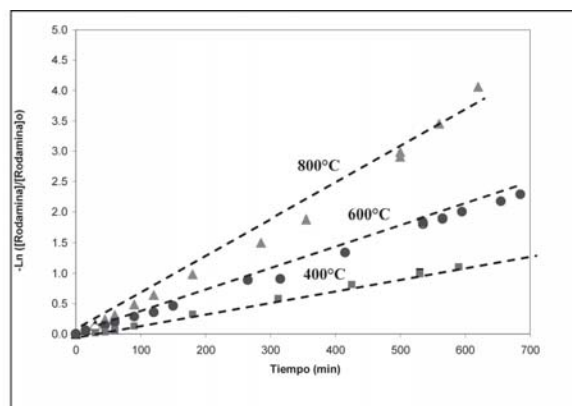


Fig. 12. Correlación del modelo cinético para la reacción de RB, se utilizó como fotocatalizador al óxido $\text{NaTaO}_3:\text{Sm}$ preparados por sol-gel.

La y Sm), preparados por Sol-Gel y calcinados a 600°C y 800°C. Estos óxidos fueron capaces de alcanzar 50% de conversión de la concentración inicial ($t_{1/2}$) de Rodamina B en 125 min., y 92 min., respectivamente. La reactividad de los óxidos semiconductores utilizados en la reacción de degradación de RB aumenta en el siguiente orden: $\text{Sm} > \text{La} > \text{Y} > \text{Nd}$. Los niobatos que fueron preparados por sol-gel también se probaron en la reacción de degradación de RB. Sin embargo, estos óxidos mostraron baja actividad fotocatalítica con valores de $t_{1/2}$ superiores a 1000 min.

Reacción de degradación de azul de metileno

En la figura 13 se muestran las curvas de reacción de degradación de AM, se utilizaron como fotocatalizadores los óxidos $\text{NaTaO}_3:\text{A}$ (A = La y Sm) preparados por sol-gel y calcinados a 600°C, y 800°C, así como los preparados por estado sólido a 850°C. De acuerdo con lo observado en las curvas, se determinó que utilizando ambos óxidos se alcanza una degradación mayor a 90%, y que a diferencia de lo observado en la RB, los óxidos preparados por estado sólido ahora sí presentaron degradación de AM, alcanzando degradaciones de más de 90%. Este comportamiento se observó también para los óxidos dopados con Nd e Y.

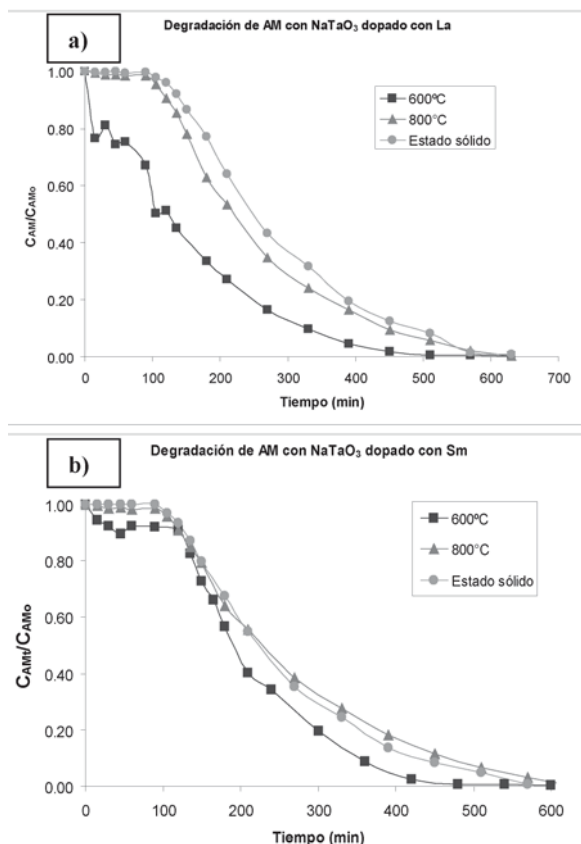


Fig. 13. Curvas de degradación de azul de metileno, se utilizaron como fotocatalizadores a los óxidos $\text{NaTaO}_3\text{:A}$ (A = La y Sm), preparados por sol-gel y estado sólido.

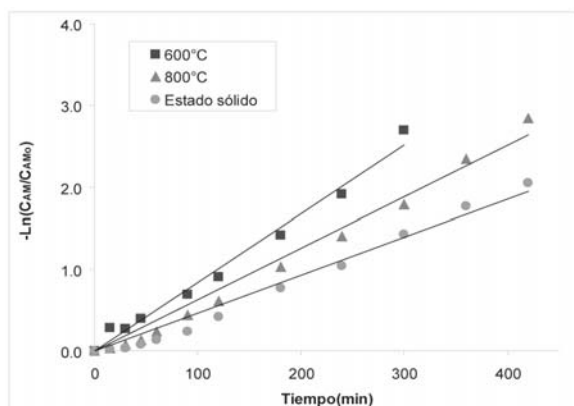


Fig. 14. Modelo cinético para la reacción de degradación de AM, el óxido $\text{NaTaO}_3\text{:Sm}$ se utilizó como fotocatalizador.

En la figura 14 se muestra el modelo cinético para la reacción de degradación de AM. Se puede observar claramente la correlación entre los datos experimentales y el modelo de primer orden sugerido para esta reacción. Con base en este modelo, 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.

En la tabla II se muestran los valores de los parámetros cinéticos y los porcentajes de degradación de azul de metileno, utilizando como fotocatalizadores los óxidos $\text{NaTaO}_3\text{:A}$ (A = La, Sm, Nd e Y). De acuerdo a lo observado en esta tabla, los mejores resultados fueron obtenidos para el óxido $\text{NaTaO}_3\text{:Sm}$, 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

Tabla II. % de degradación de AM, se utilizaron como fotocatalizadores a los óxidos $\text{NaTaO}_3\text{:A}$ (A = La, Sm, Nd e Y) preparados por sol-gel y calcinados a 600°C y 800°C, y estado sólido a 850°C.

Óxido	T/°C	% Degradación	k/min ⁻¹	t _{1/2} /min
NaTaO ₃	SG-600	95	0.0078	89
	SG-800	97	0.0079	88
	ES-850°C	91	0.0059	117
NaTaO ₃ :La	SG-600	66	0.0084	83
	SG-800	96	0.0063	110
	ES-850°C	96	0.0047	147
NaTaO ₃ :Sm	SG-600	91	0.0106	65
	SG-800	96	0.0059	117
	ES-850°C	99	0.0067	103
NaTaO ₃ :Nd	SG-600	78	0.0080	87
	SG-800	93	0.0059	117
	ES-850°C	95	0.0059	117
NaTaO ₃ :Y	SG-600	91	0.0094	74
	SG-800	94	0.0049	141
	ES-850°C	98	0.0076	91

conversión del AM en aprox., 80 min, a excepción del óxido dopado con Sm, para el cual su $t_{1/2}$ es de 65 min. Los óxidos preparados por estado sólido lograron la conversión de 50% en aproximadamente 110 min. De esta forma, el orden que siguen los óxidos, de acuerdo a su actividad fotocatalítica en la reacción de degradación de AM, difiere del observado para la reacción de degradación de RB, en este caso se encontró el siguiente orden: $Sm > Y > La > Nd$. Tal parece que la presencia de la fase secundaria, $Na_2Ta_4O_{11}$, favorece la actividad fotocatalítica del óxido $NaTaO_3:Y$, probablemente porque está actuando como cocatalizador.

De acuerdo con los resultados anteriores, se puede concluir que el método de preparación de los materiales semiconductores juega un papel muy importante sobre su eficiencia fotocatalítica en la reacción de degradación de contaminantes orgánicos como la RB y el AM. En este sentido, los semiconductores preparados por el método sol-gel fueron mejores que los preparados por estado sólido. Este comportamiento se infirió, previamente, con base en los resultados de los análisis de caracterización, difracción de rayos-X, microscopía electrónica, análisis térmico, y análisis textural, realizados a cada uno de los óxidos semiconductores. Las diferencias observadas en las eficiencias fotocatalíticas mostradas por cada uno de los óxidos semiconductores se atribuyen a la presencia de la fase cristalina $NaTaO_3$. Sin embargo, en el caso del óxido dopado con itrio, suponemos que la presencia de la fase secundaria, $Na_2Ta_4O_{11}$, está actuando como cocatalizador.

Generación de hidrógeno

Las pruebas preliminares de la reacción de conversión de agua en H_2 revelaron que el óxido semiconductor $NaTaO_3:Sm$, preparado por estado sólido, tiene la capacidad de producir 35.1 mmol/h. En la figura 15 se presenta la evolución de la reacción de conversión del agua con respecto al tiempo.

Aunque este es un valor menor al reportado anteriormente utilizando otro tipo de materiales,¹⁸ este resultado es alentador ya que a partir de este mecanismo se diseñó la ingeniería del reactor a nivel piloto. Además, se debe considerar que el sistema se encuentra en etapa de pruebas preliminares, y que el material utilizado fue el óxido preparado por estado sólido, por lo que es de esperarse que al utilizar el óxido preparado por sol-gel se logre optimizar el sistema.

Conclusiones

- A través del método de síntesis sol-gel fue posible obtener por primera vez las familias de óxidos $NaMO_3:A$ ($M = Ta$ y Nb ; $A = La, Sm, Nd, Y$), a 600 y 800°C. Estos óxidos corresponden a sólidos formados por nanopartículas con estructura tipo perovskita, los cuales presentaron tamaños menores a 50 nm.

- Se encontró que la presencia de pequeñas concentraciones de La, Sm, Nd e Y, tienen el efecto de retardar la cristalización de la fase $NaTaO_3$ en el siguiente orden: $Sm < La < Nd < Y$.

- Todos los óxidos preparados por sol-gel presentaron altos valores de área superficial específica, los cuales fueron hasta cuatro veces mayores a los presentados por los óxidos preparados por reacción en estado sólido.

- La mejor eficiencia fotocatalítica la presentó el óxido semiconductor $NaTaO_3:Sm$ preparado por sol-gel y calcinado a 600°C, para degradar ambos compuestos orgánicos, RB y AM, bajo luz UV ($t_{1/2} = 92$ min, $t_{1/2} = 65$ min, respectivamente).

- En el caso del óxido $NaTaO_3:Y$, al parecer la presencia de la fase secundaria, $Na_2Ta_4O_{11}$, favorece la actividad fotocatalítica en la reacción de degradación de azul de metileno, si se compara con el rendimiento mostrado por el óxido $NaTaO_3:La$, esto se debe probablemente a que la fase $Na_2Ta_4O_{11}$ está actuando como cocatalizador.

- Se diseñó y construyó un reactor fotocatalítico prototipo para llevar a cabo las pruebas de la

conversión fotocatalítica del agua en hidrógeno y oxígeno para la generación de energía limpia.

Las pruebas preliminares de la reacción de conversión de agua mostraron que sí es factible llevar a cabo la generación de hidrógeno en nuestro laboratorio y que la reacción puede ser optimizada con el empleo de materiales semiconductores preparados por Sol-Gel.

Resumen

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis y caracterización de nanopartículas de óxidos semiconductores, tipo perovskita de las familias con fórmula general, $\text{NaMO}_3\text{:A}$ ($M = \text{Ta}$ y Nb ; $A = \text{La}$, Sm , Nd e Y). Estos óxidos se obtuvieron a 600 y 800°C. Además, se encontró que estos semiconductores presentan excelentes propiedades como fotocatalizadores en las reacciones de degradación de contaminantes orgánicos, tales como rodamina B (RB) y azul de metileno (AM), así como en la reacción de conversión de agua en hidrógeno como fuente de energía. En particular, el fotocatalizador $\text{NaTaO}_3\text{:Sm}$ presentó el menor tiempo de vida media para ambas reacciones, degradación de RB ($t_{1/2} = 92$ min) y degradación de AM ($t_{1/2} = 65$ min). Este mismo material se probó en la reacción de conversión de agua utilizando el reactor prototipo diseñado y construido en nuestro laboratorio para la generación de hidrógeno.

Palabras clave: Nanopartículas, Semiconductores, Fotocatalizadores, Degradación, Energía.

Abstract

In the present work the synthesis and characterization of semiconductor nanoparticles perovskite-type of families with general formula $\text{NaMO}_3\text{:A}$ ($M = \text{Ta}$ y Nb ; $A = \text{La}$, Sm , Nd e Y) was carried out. These oxides were obtained at 600 and 800°C. Furthermore, it was found that these semiconductors showed excellent properties as photocatalysts in degradation reactions of organic

pollutants, such as Rhodamine B (RB) and Methylene Blue (MB), as well as the water splitting reaction to produce H_2 as energy source. Particularly, $\text{NaTaO}_3\text{:Sm}$ photocatalysts showed the lowest half time life for both organic degradation reactions, RB ($t_{1/2} = 92$ min) and MB ($t_{1/2} = 65$ min). This material was tested in a water splitting reaction using the prototype reactor designed and constructed in our laboratory for the generation of hydrogen.

Keywords: Nanoparticles, Semiconductors, Photocatalyst, Degradation, Energy.

Agradecimiento

Los autores desean agradecer al Conacyt (Ref. 35415-U), SEP-Conacyt (Ref. 42910-R y 43800), Semarnat (Ref. 2004-01-C01-00394) y a la UANL (Paicyt-2006) por el apoyo financiero brindado a este proyecto de investigación.

Referencias

1. Thomas G. Spiro, William M. Stigliani, "Chemistry of the Environment" 2ed, Prentice Hall (2003).
2. J. Theron, J.A. Walker, and T.E. Cloete, *Critical Reviews in Microbiology*, (2008), 34, 43-69.
3. J.M. Hermann, *Catalysis Today*, (1999), 53, 115-129.
4. H. Lacheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, Ch. Guillard J. M. Hermann, *Appl. Catal. B: Environ.* (2002), 39, 75-90.
5. Augugliaro V., Litter M., Palmisano L., Soria J., *J. of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, (2006), 7, 127-144.
6. S.H. Lin, C.F. Peng, *Wat. Res.* (1996) 30, 587-592.
7. J.P. Scott y D.F. Ollis, *Environ. Progress*, (1995), 14, 88-103.
8. M. Momirlan, T.N. Veziroglu, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (2002), 6, 141-

- 179.
9. D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue and K. Domen, *Nature*, (2006), 440, 295-296.
 10. T.V. Gerven, G. Mul, J. Moulijn, A. Stankiewicz, *Chemical Engineering Process* (2007), 46, 781-789.
 11. H. Kato and A. Kudo, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (2001), 145, 129-133.
 12. L.M. Torres-Martínez, A. Martínez de la Cruz, L.L. Garza Tovar, A. Cruz López and I. Juárez, *The First International Workshop for Research and Networking among Mexican and Korean Universities in Ecomaterials Processing*, (2007), 111-116.
 13. Leticia M. Torres-Martínez, Lorena L. Garza Tovar and Eduardo M. López, *R. Ceramic Transactions Series*, (2006), 193, 197-211.
 14. A. Alexiadis and I. Mazzarino, *Chemical and Engineering Processing*, (2005), 44, 453-459.
 15. Saber T., Cesconeto G., José H. J. and R. F. P. M. Moreira, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (2002), 149, 147-154.
 16. Matsuoka M., Kitano M., Takeuchi M., Tsujimaru K., Anpo M., Thomas J. M., *Catalysis Today*, (2007), 122, 51-61.
 17. ICCD. Maint PDF database 2005.
 18. Luna Urzúa, Carlos. Tesis de maestría. UANL, 2006.

Recibido: 9 de septiembre de 2008

Aceptado: 12 de septiembre de 2008