



CIENCIA **XV**UANL
ANIVERSARIO

Nuevos óxidos multifuncionales $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ y $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ para la descontaminación de agua vía fotocátalisis heterogénea

MAYRA Z. FIGUEROA TORRES*, LETICIA M. TORRES GUERRA*, MIGUEL A. RUIZ GÓMEZ*, ISAÍAS JUÁREZ RAMÍREZ*, CHRISTIAN GÓMEZ SOLÍS*



En la actualidad, la investigación y la generación de nuevos materiales constituyen un pilar básico para sustentar el desarrollo de nuevos productos y servicios que contribuyan de manera decisiva al incremento de la calidad de vida de nuestra sociedad y a la construcción de un futuro sustentable.

Una problemática que incide gravemente en la calidad de vida de millones de personas a nivel mundial es la contaminación del agua por los procesos industriales productivos, con contaminantes orgánicos e inorgánicos. La fotocátalisis heterogénea es uno de los procesos que más interés han despertado, debido a que mediante reacciones de oxidación y reducción elimina diversos contaminantes.

Por otro lado, la posibilidad de aplicar la radiación solar como fuente de energía le otorga un importante y significativo valor medioambiental posicionando al proceso como un claro ejemplo de tecnología sustentable. Sin embargo, la eficiencia del proceso fotocatalítico, así como la cantidad de radiación solar que puede ser aprovechada, depende

de las características y propiedades del material utilizado como semiconductor. De ahí la gran importancia de desarrollar materiales semiconductores avanzados que actúen como fotocatalizadores.

Entre los óxidos metálicos ternarios, los compuestos con fórmula general, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (A y B son iones metálicos), representan una familia isoestructural al mineral pirocloro, $(\text{NaCa})(\text{NbTa})\text{O}_6\text{F}/\text{OH}$. Estos compuestos son predominantemente cúbicos y de naturaleza iónica; además, en su estructura cristalina se utiliza una amplia variedad de elementos químicos en los sitios A y B, siempre y cuando se cumplan los criterios de radio iónico y neutralidad de cargas.¹⁻⁶ Los compuestos $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ presentan una gran variedad de interesantes propiedades físicas y químicas, así como importantes aplicaciones tecnológicas. Dentro de esta gran familia de óxidos, se encuentran los compuestos con fórmula $\text{A}_2^3+\text{B}^3+\text{B}^{5+}\text{O}_7$, los cuales han recibido especial atención en aplicaciones fotocatalíticas.

De acuerdo con la bibliografía, la mayoría de los óxidos tipo pirocloro, con fórmula $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ y los del tipo $\text{A}_2^3+\text{B}^3+\text{B}^{5+}\text{O}_7$, se sintetizan mediante reacción

El presente artículo está basado en la investigación "Nuevos óxidos multifuncionales $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ y $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ para la descontaminación de agua vía fotocátalisis heterogénea", galardonada con el Premio de Investigación UANL 2012, en la categoría de Ciencias Exactas, otorgado en sesión solemne del Consejo Universitario, en septiembre de 2012.

* Universidad Autónoma de Nuevo León. Departamento de Ecomateriales y Energía-FIC.
m_zylila@yahoo.com.mx

en estado sólido, a altas temperaturas durante largos periodos de tiempo; obteniéndose sólidos altamente cristalinos, pero con baja área superficial y tamaño de partícula grande.^{5,7-11} Por otro lado, la ruta sol-gel permite obtener materiales bajo condiciones moderadas de reacción, y es posible controlar la estructura cristalina, área superficial, así como el tamaño y forma de los materiales.^{3,12,13}

El presente proyecto se enfoca al desarrollo de un nuevo material $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$, con base en dos metodologías de síntesis: la reacción en estado sólido y la técnica sol-gel. Se resolvió su estructura cristalina y se estudiaron sus propiedades fisicoquímicas. La actividad fotocatalítica se evaluó en la degradación del colorante índigo carmín, bajo la exposición directa a la radiación de luz solar. Además, se realizó la síntesis por primera vez del $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$, mediante la ruta sol-gel. Se estudiaron sus propiedades fisicoquímicas y se evaluó por primera vez su actividad fotocatalítica, para la degradación del colorante cristal violeta y la reducción del cromo (VI), presentes en disolución acuosa.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Síntesis del $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ y $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ por reacción en estado sólido

Para la reacción, los óxidos Sm_2O_3 , Fe_2O_3 , In_2O_3 y Ta_2O_5 (Sigma-Aldrich, pureza > 99.9%) se usaron como reactivos, dependiendo del compuesto a sintetizar. El procedimiento fue el mismo en ambos casos. Los polvos se secaron a 200°C, durante cuatro horas, antes de la síntesis. Posteriormente, las cantidades estequiométricas de cada óxido se pesaron y se mezclaron con acetona. La molienda se realizó hasta la evaporación completa de la acetona. Cada mezcla de los sólidos obtenidos se colocó, de manera separada, en un crisol de platino, y se efectuaron

diversos tratamientos térmicos en atmósfera de aire con una rampa de calentamiento de 1°C min⁻¹, hasta completar la reacción.

Síntesis del $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ y $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ por el método sol-gel

Durante el proceso sol-gel, la cantidad estequiométrica de acetilacetato de hierro (o acetilacetato de indio) se disolvió en acetilacetona. La mezcla se mantuvo bajo agitación magnética y reflujo a 70°C por una hora. Después, el acetato de samario se disolvió en una mezcla de etilenglicol y agua, y se puso en reflujo a 70°C por una hora; posteriormente, se añadió ácido acético hasta obtener una disolución incolora. Al mismo tiempo se mezcló el etóxido de tántalo con etanol. Ambas disoluciones, la de samario y la de tántalo, se agregaron lentamente a la disolución de acetilacetato de hierro (o acetilacetato de indio). La disolución resultante se mantuvo en reflujo a 70°C por 48 horas; concluido dicho tiempo, el pH se ajustó a 10, usando una disolución de hidróxido de amonio y se mantuvo en reflujo por otras 48 horas. Finalmente, la dispersión resultante se secó a 100°C, durante 24 horas para obtener el material fresco. El material fresco se trató a diferentes temperaturas en atmósfera de aire con una rampa de calentamiento de 1°C min⁻¹, hasta completar la reacción.

Impregnación del $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$

Los materiales de $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ se impregnaron con CuO. Para esto, se preparó una disolución acuosa de concentración conocida de cobre (II), partiendo del nitrato de cobre (II). Posteriormente, se pesó de manera separada un gramo de cada material de $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$, y se le añadió a cada uno el volumen necesario de la disolución de cobre para obtener 1% teórico de CuO impregnado. Cada dispersión

se calentó a 100°C hasta la evaporación del solvente. Los polvos obtenidos se trataron térmicamente a 400°C durante una hora, para obtener el CuO impregnado en la superficie del $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$.

CARACTERIZACIÓN

Con el objetivo de determinar las características estructurales, las propiedades ópticas, morfológicas y texturales de los materiales sintetizados, se realizó la caracterización fisicoquímica mediante las técnicas de difracción de rayos X en polvos (DRX), el método de refinamiento de Rietveld, microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopía UV-vis para sólidos, microscopía electrónica de barrido (MEB) y fisisorción de nitrógeno.

PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS

Degradación del colorante índigo carmín usando $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$

Las pruebas se realizaron bajo radiación de luz solar en la ciudad de Monterrey, Nuevo León, México, utilizando botellas de vidrio como reactores. Durante los experimentos, 400 mg del material se dispersaron en 400 mL de una disolución acuosa del colorante índigo carmín, con una concentración de 10 partes por millón (ppm). Las dispersiones se mantuvieron bajo agitación en la oscuridad, durante 60 minutos, para establecer el equilibrio adsorción-desorción, y en seguida se expusieron a la radiación de luz solar para dar inicio a la reacción. Como prueba de control (fotólisis), se colocó una botella con solamente 400 mL de la disolución acuosa del colorante índigo carmín. Durante el experimento, la temperatura de las disoluciones se mantuvo a 30°C, mediante el flujo de agua fría por la parte externa de las botellas.

Para el seguimiento de la reacción, se tomaron alícuotas periódicamente durante un total de diez horas, después se centrifugaron para remover las partículas del fotocatalizador. El líquido se analizó mediante un espectrofotómetro UV-vis, para determinar el porcentaje de degradación del colorante en función del tiempo, y se tomó como referencia la banda de absorción a 610 nm.

Todas las pruebas se realizaron de manera simultánea para tener las mismas condiciones experimentales. Los datos sobre la radiación solar los proporcionó el Sistema Integral de Monitoreo Ambiental (SIMA) de Monterrey, Nuevo León, México.

Degradación del colorante cristal violeta y reducción de cromo (VI) usando $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$

Degradación del cristal violeta

Las pruebas se realizaron en un reactor de laboratorio equipado con una lámpara UV, tipo pluma (UV Products, 254 nm y 4,400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$), la cual se encuentra inmersa en la disolución mediante un tubo de cuarzo. Para los experimentos, se preparó un litro de una disolución acuosa de 10 ppm del colorante cristal violeta. El pH de la disolución se ajustó a tres, adicionando ácido sulfúrico concentrado. Después, 150 mL de la disolución se mezclaron con 100 mg del $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$. La dispersión se mantuvo bajo agitación en la oscuridad, durante 30 minutos, para establecer el equilibrio adsorción-desorción, y en seguida se encendió la lámpara para dar inicio a la reacción.

Para el seguimiento de la reacción, se tomaron alícuotas cada diez minutos, las cuales se centrifugaron para remover las partículas del fotocatalizador. El líquido se analizó mediante un espectrofotómetro UV-vis, para determinar el porcentaje de degradación del cristal violeta en función del tiempo, to-

mando como referencia la banda de absorción máxima (590 nm). Además, se le dio seguimiento al proceso de mineralización con un equipo analizador de carbono orgánico total (COT).

Reducción del cromo (VI)

Las pruebas se efectuaron con el reactor descrito antes. Para este caso, se preparó un litro de una disolución acuosa de 20 ppm de cromo (VI); con la cantidad necesaria de dicromato de potasio, la disolución se ajustó a $\text{pH}=2$, adicionando ácido sulfúrico concentrado. Luego, 150 mL de la disolución se mezclaron con 100 mg del $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$. La dispersión se mantuvo bajo agitación en la oscuridad, durante 30 minutos, para establecer el equilibrio adsorción-desorción, y después se encendió la lámpara para iniciar la reacción. Durante la reacción, se tomaron alícuotas cada 20 minutos, y se centrifugaron para remover las partículas del fotocatalizador. El líquido se analizó mediante un espectrofotómetro UV-vis, para determinar el porcentaje de remoción del cromo (VI) en función del tiempo, y se tomó como referencia la banda de absorción a 348 nm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$

Difracción de rayos X en polvos

El $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ se obtuvo por reacción en estado sólido y el método sol-gel. Mediante la reacción por estado sólido, el compuesto comenzó a cristalizar a 1200°C y la intensidad de las reflexiones aumentó, con respecto a la temperatura hasta la obtención de la fase pura a 1400°C y 36 horas de reacción. Por otro lado, el material sintetizado por sol-gel presen-

tó una serie de reflexiones bien definidas a una temperatura de 800°C , dichas reflexiones se asociaron a la estructura del $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$. En la figura 1 se aprecian los patrones de DRX, son muy similares en ambos materiales, los cuales muestran solamente la presencia de la fase pura del $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$. La diferencia observada en la intensidad y la anchura de los picos se debe a los distintos tratamientos térmicos realizados para cada ruta de síntesis.

Estos resultados indican que es factible la síntesis del compuesto $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ por ambos métodos, estado sólido y sol-gel. En particular, mediante el método sol-gel, dicho compuesto se obtiene a una temperatura mucho más baja (800°C), comparado con el método de estado sólido (1400°C). En el método sol-gel se presenta una reactividad homogénea entre los reactivos organometálicos, los cuales producen un óxido amorfo como precursor; posteriormente, bajo tratamientos térmicos moderados es posible obtener el material cristalino.

De acuerdo con los patrones de DRX obtenidos para el $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$, éstos muestran considerables diferencias, comparados con los que presentan los materiales tipo pirocloro con estructura cúbica. Por lo tanto, se puede asumir que la fase pura del nuevo

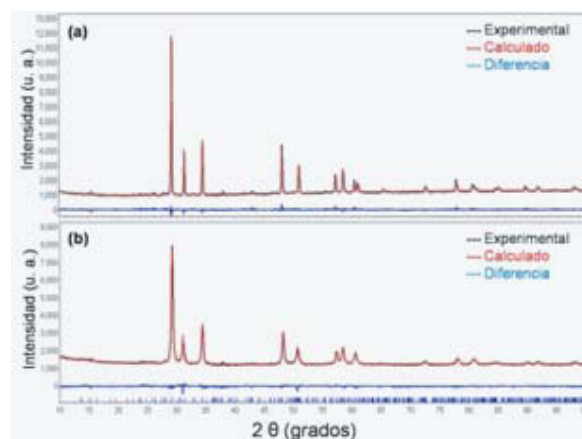


Fig. 1. Patrones DRX obtenidos del refinamiento de Rietveld del $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$, sintetizado mediante: (a) estado sólido y (b) sol-gel.

compuesto $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ se obtiene y ésta se cristaliza en un sistema diferente al cúbico. Los compuestos con fórmula general $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_7$ se consideran óxidos tipo pirocloro, y la gran mayoría posee una estructura cúbica (grupo espacial Fd-3m).^{3-10,12,14} Sin embargo, dependiendo de los elementos que se utilicen en los sitios A o BB' , estos compuestos también pueden cristalizar en estructuras de menor simetría, tales como el Bi_2FeVO_7 y Bi_2AlVO_7 (tetragonal),^{15,16} $\text{Er}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Re}_{4/3}\text{O}_7$ (trigonal),^{17,18} Y_2YbSbO_7 (ortorrómbica),¹¹ o Y_2FeMoO_7 y $\text{Bi}_2\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$ (monoclínica).^{19,20}

Determinación de la estructura cristalina

La estructura cristalina del $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ se determinó mediante el refinamiento de Rietveld con un modelo teórico para la estructura monoclínica con grupo espacial $C/2c$ (No. 15).¹⁹ Para refinar dicho modelo, se consideró que los iones Fe^{3+} y Ta^{5+} ocupan sitios atómicos equivalentes en la misma proporción cada uno de ellos. En la figura 1 se presentan los resultados del refinamiento de Rietveld, en donde se aprecia que los difractogramas experimental y calculado son muy similares, indicando que todas las reflexiones pueden ser completamente indexadas para una estructura cristalina monoclínica, con grupo espacial $C/2c$.

En la tabla I se presentan los datos cristalográficos y los factores de confiabilidad obtenidos. Se observa que los parámetros de celda obtenidos para el material sintetizado por estado sólido y sol-gel son muy similares. Dichos valores van de acuerdo a los datos previamente reportados en bibliografía para compuestos similares con estructura monoclínica.^{9,20}

La estructura monoclínica del $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ exhibe capas alternadas de Sm-O y Fe/Ta-O (figura 2(a)). La capa de Sm-O está conformada por cationes de Sm1 y Sm2 , ordenados y coordinados a ocho y siete

Tabla I. Datos cristalográficos obtenidos de los resultados del refinamiento de Rietveld del $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$.

Parámetro	Estado sólido 1400°C	Sol-gel 800°C
a (Å)	13.1307(5)	13.0913(2)
b (Å)	7.5854(3)	7.5622(6)
c (Å)	11.6425(4)	11.7358(6)
β (°)	100.971(2)	100.933(4)
Grupo espacial	$C2/c$	$C2/c$
Z	8	8
Sistema	Monoclínico	Monoclínico
R_{wp} (%)	6.19	6.85
χ^2	2.11	2.56

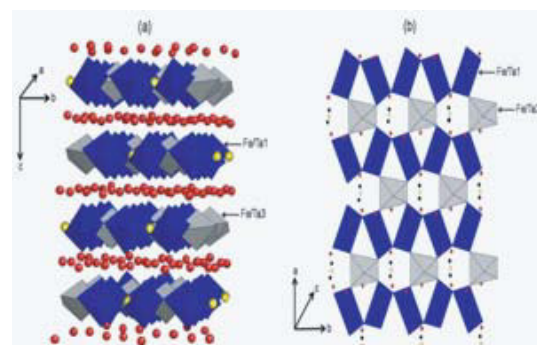


Fig. 2. Vista en poliedros de la estructura monoclínica del compuesto $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$; los octaedros de Fe/Ta1 y Fe/Ta3 están indicados. En (a) los átomos de Sm y Fe/Ta2 se representan como esferas rojas y amarillas, respectivamente. En (b) los átomos Sm , Fe/Ta2 y O , se representan como esferas rojas, amarillas y negras, respectivamente.

átomos de oxígeno, respectivamente. Por otro lado, en la capa de Fe/Ta-O , los cationes Fe/Ta1 y Fe/Ta3 están coordinados a seis átomos de oxígeno, que forman octaedros irregulares interconectados mediante una cadena tipo BTH (bronces de tungsteno hexagonales), mientras que los átomos Fe/Ta2 se localizan cerca del centro del hexágono (figura 2(b)). La cadena BTH es fundamental en las estructuras relacionadas con los óxidos tipo pirocloro.^{1,8,3} En la figura 2(b) se observa claramente que el hexágono que se forma es irregular y muy distorsionado.

Está bien documentado que la relación de los radios r_A/r_B , en los compuestos tipo pirocloro y sus

estructuras relacionadas con fórmula $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_7$, determina el sistema en que cristalizan.^{3,6,21} Luan *et al.*^{15,16} reportan que el $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ ($r\text{A}/r\text{B} = 1.82$) con estructura cúbica cambió a estructura tetragonal, cuando los sitios BB' fueron sustituidos por distintos cationes, al obtenerse los compuestos Bi_2FeVO_7 ($r\text{A}/r\text{B} = 1.97$) y Bi_2AlVO_7 ($r\text{A}/r\text{B} = 2.18$). El compuesto $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ ($r\text{A}/r\text{B} = 1.68$) cristalizó con una estructura monoclinica (grupo espacial C2/c), debido a la sustitución del sitio B del compuesto tipo pirocloro $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ ($r\text{A}/r\text{B} = 1.50$) con estructura cúbica.¹⁰ La pequeña diferencia de $r\text{A}/r\text{B}$ generada cuando el indio (In) fue sustituido por el hierro (Fe) es suficiente para inducir una distorsión en los octaedros, al provocar el cambio en la estructura cristalina.

Ambas estructuras, cúbica (Fd-3m) y monoclinica (C2/c), son muy similares.^{19,20} Para los compuestos $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_7$ con estructura monoclinica, los octaedros $[\text{BO}_6 - \text{B}'_6]$ forman intersticios de tres y seis miembros, muchas veces referido como capa BTH, la cual equivale a la capa octaédrica $\{111\}$, presente en la estructura tipo pirocloro cúbica. La estructura cúbica se basa en un arreglo tridimensional de bloques BTH, mientras que en la estructura monoclinica hay un arreglo en dos dimensiones. En la estructura monoclinica, los intersticios hexagonales formados por los octaedros los ocupan los cationes B y B', los cuales están completamente ordenados en sus sitios, a diferencia de la estructura cúbica.¹⁷

Análisis por microscopía electrónica de transmisión

Con el objetivo de confirmar los resultados del refinamiento de Rietveld, los cuales indicaron que el $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ posee una estructura monoclinica, se analizaron los patrones de difracción de electrones obtenidos por MET para el material sintetizado por estado sólido. En la figura 3 se muestran los patrones de difracción de electrones obtenidos de los ejes

de zona $[100]$ y $[-110]$. Todas las reflexiones de estos patrones de difracción fueron indexadas a la estructura cristalina monoclinica refinada (grupo espacial C2/c). Estos resultados son similares a los reportados previamente.^{19,22}

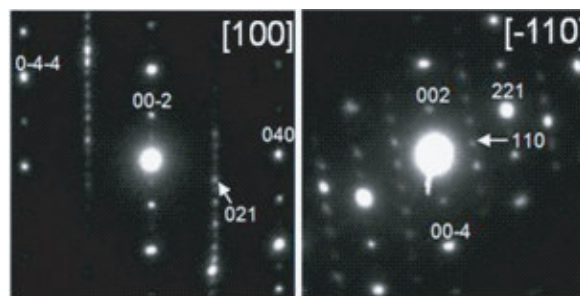


Fig. 3. Patrones de difracción de electrones del $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$, sintetizado por estado sólido.

Análisis por microscopía electrónica de barrido

Las micrografías obtenidas presentan considerables diferencias con respecto al tamaño de partícula entre ambos métodos de síntesis, como se muestra en la figura 4. Se observa que mediante el método sol-gel se obtienen partículas de aproximadamente 100-150 nm, que forman pequeños aglomerados similares a una esponja debido a la atracción entre ellas. Por el contrario, el material obtenido mediante el método de estado sólido exhibe partículas con una superficie lisa y tamaño de alrededor de 2-3 μm , debido al crecimiento entre partículas. Esto se atribuye a que la reacción en estado sólido se lleva a

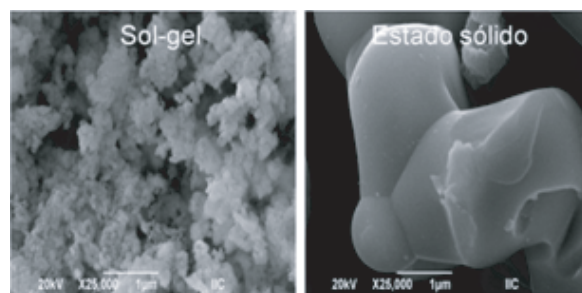


Fig. 4. Imágenes de MEB del $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$.

cabo a 1400°C, y favorece el sinterizado de partículas y el rápido incremento de su tamaño.

En el caso de los materiales $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ impregnados con CuO, la cuantificación se realizó mediante el mapeo en cinco zonas aleatorias para obtener el promedio. El contenido de CuO presente en el $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ obtenido fue de 1.2 y 1.1% para el material sintetizado por estado sólido y sol-gel, respectivamente.

Espectroscopía UV-vis para sólidos

La energía de banda prohibida del $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ se determinó mediante la relación de Tauc,²³ los valores de E_g obtenidos fueron de 1.99 eV y 2.01 eV para los materiales sintetizados por estado sólido y sol-gel, respectivamente. Los resultados anteriores revelan que el $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ puede activarse bajo longitudes de onda menores a 620 nm; por lo tanto, es factible el uso de luz visible para su activación. La capacidad del $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ para activarse bajo luz visible se relaciona directamente con la presencia de fierro (Fe) en su composición química. El fierro actúa como donador de electrones, y sus electrones 3d son fácilmente excitados por la luz visible,^{12,24,25} y genera una disminución del E_g en los compuestos que lo contienen.

Área superficial específica

Los resultados de área superficial se presentan en la tabla II, en la que se aprecia que el material sintetizado por sol-gel posee un área superficial diez veces mayor, comparado con el material sintetizado por estado sólido. Este resultado corrobora la diferencia en el tamaño de partículas observado por MEB. Asimismo, se observa que la variación en el área superficial después de la impregnación con CuO no fue significativa.

Tabla II. Área superficial de los materiales de $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$.

Material	Área superficial (m^2g^{-1})
Estado sólido	1
Sol-gel	12
CuO/Estado sólido	1
CuO/Sol-gel	11

Caracterización del $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$

Difracción de rayos X en polvos

El compuesto $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ fue previamente reportado por el método de reacción en estado sólido.¹⁰ Por tal motivo, en esta investigación se realizó la síntesis del $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$, por medio de la ruta sol-gel, y para fines de comparación también se realizó la síntesis por reacción en estado sólido.

El análisis de DRX a los diferentes tratamientos térmicos del material preparado por sol-gel revela que el $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ puede obtenerse de forma pura a 1200°C y doce horas de reacción. Por lo tanto, mediante la ruta sol-gel es posible obtener dicho óxido a condiciones moderadas de reacción, comparadas con la reacción en estado sólido, 1400°C y 72 horas.

Determinación de parámetros estructurales

El $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ sintetizado por ambos métodos fue refinado mediante el método de Rietveld, para ello se usó el modelo teórico para el sistema cúbico y grupo espacial Fd-3m previamente reportado.¹⁰ Para el refinamiento, se consideró que los iones In^{3+} y Ta^{5+} están ocupando sitios atómicos equivalentes en la misma proporción cada uno. En la figura 5 se presentan los difractogramas obtenidos del refinamiento del $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ preparado por sol-gel. Se observa

que el difractograma experimental y el calculado son similares, lo cual es indicativo de que todas las reflexiones pueden ser indexadas al sistema cúbico y grupo espacial Fd-3m.

Los resultados sobre los datos cristalográficos y los factores de confiabilidad se presentan en la tabla III. Con base en los resultados, se aprecia que el parámetro de red es muy similar en todos los casos y va de acuerdo a lo reportado en bibliografía.^{6,10}

La estructura cúbica del $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ consta de una cadena tridimensional de octaedros MO_6 (M = In, Ta) unidos por sus esquinas (figura 6). Los octaedros de MO_6 se conectan con otros mediante cadenas de MO_3 a lo largo de la dirección [001], mientras que los cationes Sm se encuentran en el centro del hexágono formado por los octaedros de

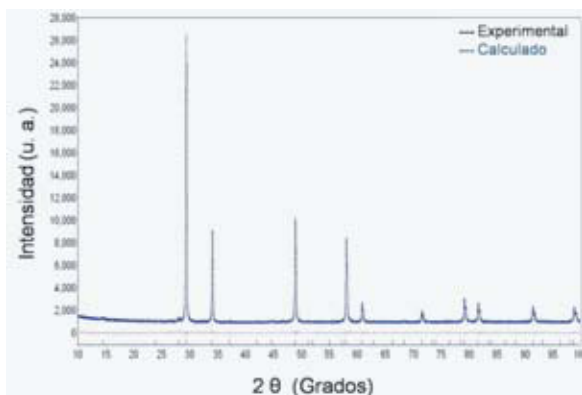


Fig. 5. Patrones DRX obtenidos del refinamiento de Rietveld del $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$, sintetizado mediante el método sol-gel.

Tabla III. Datos cristalográficos obtenidos del refinamiento de Rietveld del $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$.

Parámetro	Sol-gel 1200°C	Estado sólido 1400°C	Reportado [10]
a (Å)	10.5521(3)	10.5676(2)	10.5448(2)
O1 48(f) "x"	0.3352(4)	0.3334(6)	0.3302(3)
Grupo espacial	Fd-3m	Fd-3m	Fd-3m
Z	8	8	8
Sistema	Cúbico	Cúbico	Cúbico
R_{wp} (%)	9.8	8.6	10.1
χ^2	1.36	1.98	N.A.

MO_6 . Ambos octaedros de InO_6 y TaO_6 se encuentran distorsionados.

Análisis por microscopía electrónica de barrido

El análisis de la morfología mediante MEB reveló que los materiales preparados por la ruta sol-gel presentan partículas de tamaño alrededor de 400 nm (figura 7). También se aprecia que algunas partícula-

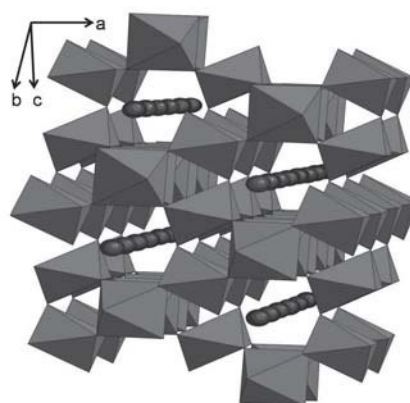


Fig. 6. Vista en poliedros de la estructura cúbica del $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$.

las comienzan a sinterizar, al aumentar su tamaño. Por otro lado, el tamaño promedio de las partículas del material preparado por reacción en estado sólido es de alrededor de 2-3 μm , para este caso fue más evidente el crecimiento de las partículas, debido al proceso de sinterización causado por la alta temperatura y el tiempo largo de reacción.

Espectroscopía UV-vis para sólidos

Los espectros de absorción UV-vis del $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ sintetizado por sol-gel y estado sólido presentaron varias bandas de absorción en la región de luz visible ($\lambda > 400$ nm). Dichas bandas se atribuyen a transiciones directas de la capa $4f$, parcialmente llena del Sm.¹⁰ También se observó que la mayor absorción se da a $\lambda < 350$ nm. El valor de E_g calculado mediante

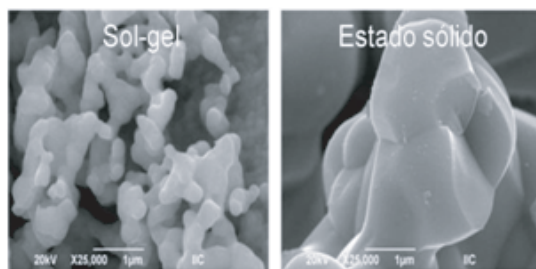


Fig. 7. Imágenes de MEB obtenidas de los materiales de $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$.

el análisis de Kubelka-Munk corresponde a 3.5 eV y 3.6 eV, para el material preparado por sol-gel y estado sólido, respectivamente. La diferencia en los valores del E_g , con respecto a lo reportado en bibliografía (2.8 eV), puede darse debido a que durante el análisis mediante Kubelka-Munk no se consideraron las transiciones $4f$ del Sm.

Área superficial específica

Los resultados de área superficial del $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ revelaron que el material preparado por sol-gel posee un área de $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, la cual es superior a la obtenida mediante reacción en estado sólido ($1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y a lo reportado previamente para este óxido ($0.47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).¹⁰ La diferencia mostrada en el valor del área superficial corrobora lo observado por MEB, donde el material preparado por sol-gel presentó menor tamaño de partícula que el material obtenido por estado sólido.

Pruebas fotocatalíticas de los materiales $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$

Las pruebas de fotodegradación se realizaron bajo las condiciones de luz solar. Los reactores con la disolución del colorante y el fotocatalizador se expusieron a la luz solar, a partir de las 9:00 a.m., hasta las 7:00 p.m., en que la energía máxima fue recibida. Además, mediante análisis UV-vis, se determinó que las botellas de vidrio permiten solamente la incidencia

de radiación con longitud de onda mayor a 300 nm.

Durante las pruebas fotocatalíticas, la intensidad del color azul de la disolución del índigo carmín disminuyó en función del tiempo. El análisis, mediante espectroscopía UV-vis de las alícuotas tomadas para darle el seguimiento a la reacción, reveló que hubo una disminución en todas las bandas de absorción del espectro del índigo carmín (610, 286, 252 y 206nm).

En la figura 8 se presenta la degradación del índigo carmín en función del tiempo de radiación, al emplear los diferentes materiales sintetizados. Es posible observar que mediante fotólisis se degrada 20% de la concentración inicial del colorante, debido a la pequeña porción de luz UV presente en la luz solar (y que no es bloqueada por la botella de vidrio), la cual participa directamente en la reacción fotoquímica.

Por otro lado, los materiales sintetizados por estado sólido solamente lograron la degradación de 5% a 10% del colorante. Esto podría ser debido a diferentes factores, tales como la baja interacción entre el material y la disolución del colorante, la baja área superficial, así como el alto grado de recombinación de las cargas. Con respecto a los materiales sintetizados por sol-gel, éstos mostraron la mayor actividad en la degradación del colorante índigo carmín, la cual fue ocho veces mayor en comparación con los materiales preparados por estado sólido.

Es bien conocido que la actividad fotocatalítica de un material está fuertemente asociada con su naturaleza y propiedades fisicoquímicas. En este caso, los materiales sintetizados por sol-gel presentan mayor área superficial y menor tamaño de partícula, permitiendo una mejor interacción entre el material y la disolución del colorante. La presencia de partículas pequeñas provee más sitios activos y disminuye la distancia de migración de las cargas fotogeneradas, hace más eficientes las reacciones de

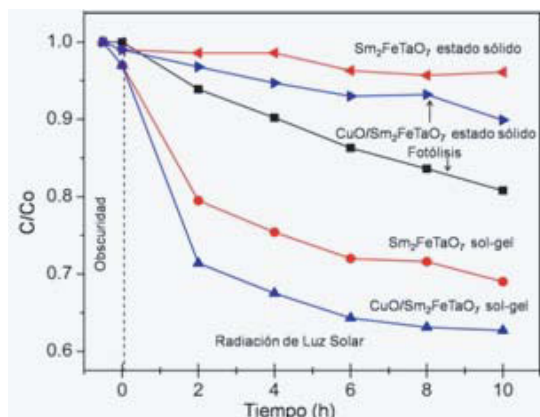


Fig. 8. Fotodegradación del índigo carmín bajo radiación de luz solar, empleando los materiales $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ y $\text{CuO}/\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$.

oxidación-reducción sobre la superficie del fotocatalizador.²⁶

El uso del CuO como cocatalizador incrementó la actividad fotocatalítica del $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$. En particular, con el material $\text{CuO}/\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ sol-gel se logró una degradación de 38% de la concentración inicial del colorante (figura 8). El CuO actúa como un colector de electrones²⁷ disminuye la recombinación de las cargas fotogeneradas y, por ende, más huecos estarán disponibles para oxidar las moléculas del colorante.²⁸ Adicionalmente, se sabe que la recombinación compite significativamente con el proceso fotocatalítico, siendo ésta la mayor limitación de la fotocatalisis, debido a que se reduce su eficiencia cuántica.²⁹

Con base a los resultados obtenidos, la relación entre el método de síntesis y el mecanismo de reacción de la degradación fotocatalítica del colorante índigo carmín se ilustra, esquemáticamente, en la figura 9: como primer paso, ambos materiales $\text{CuO}/\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ Sol-gel y $\text{CuO}/\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ estado sólido absorben fotones con energía mayor o igual que su energía de banda prohibida y producen el par hueco (h^+)-electrón (e^-). Posteriormente, las cargas generadas migran hacia la superficie, donde se lleva-

rán a cabo las reacciones de oxidación-reducción; simultáneamente, el proceso de recombinación ocurre y compite con el proceso fotocatalítico. Para nuestro caso, ambos procesos son afectados por el método de síntesis. Cuando el $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ se prepara por sol-gel, el tamaño de partícula es mucho menor que el $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ preparado por estado sólido; por lo tanto, la distancia de los electrones y huecos al migrar hacia la superficie es menor si disminuye el proceso de recombinación y, por ende, se generan más sitios activos para favorecer las reacciones superficiales.

Además, el CuO actúa como una trampa de electrones, reduciendo la recombinación, lo cual a su vez favorece que haya más huecos disponibles para formar especies oxidantes, como el radical hidroxilo, que reaccionan con el índigo carmín hasta formar CO_2 y H_2O como producto final.^{26,28}

Pruebas fotocatalíticas de los materiales $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$

Debido a que el $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ presentó un valor de $E_g \sim 3.5$ eV, dicho compuesto solamente puede ser activado con energía UV.

Degradación del colorante cristal violeta

El análisis mediante UV-vis de las alícuotas mostró que la banda de absorción máxima del cristal violeta

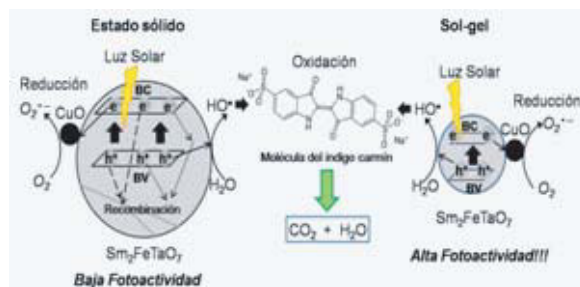


Fig. 9. Esquema del mecanismo propuesto para la degradación fotocatalítica del colorante índigo carmín. BC = Banda de conducción y BV = Banda de valencia.

($\lambda = 590 \text{ nm}$) desaparece completamente después de 60 minutos de irradiación. Adicionalmente, se aprecia una disminución considerable de la banda de absorción situada a 208 nm, lo cual es indicativo de que la destrucción de los anillos aromáticos de la molécula del cristal violeta se está llevando a cabo durante el proceso fotocatalítico.

En la figura 10 se presenta la comparativa de la actividad fotocatalítica para la degradación del colorante cristal violeta, usando el $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ preparado por estado sólido y sol-gel, así como la fotólisis. De acuerdo con el gráfico, mediante el proceso de fotólisis es posible degradar el cristal violeta en 80% de su concentración inicial. Sin embargo, en la presencia del $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ se logra prácticamente la degradación total del colorante en un tiempo de 60 minutos.

Por otro lado, aunque se observó un efecto considerable de la fotólisis durante las pruebas fotocatalíticas, lo cual indica que es posible degradar al cristal violeta con luz UV, desde el punto de vista ambiental, un objetivo importante es lograr la mineralización completa de los compuestos orgánicos, los resultados del análisis de carbono orgánico total (COT) se muestran en la figura 11, los cuales revelan que el grado de mineralización del cristal violeta aumenta debido a la presencia del fotocatalizador.

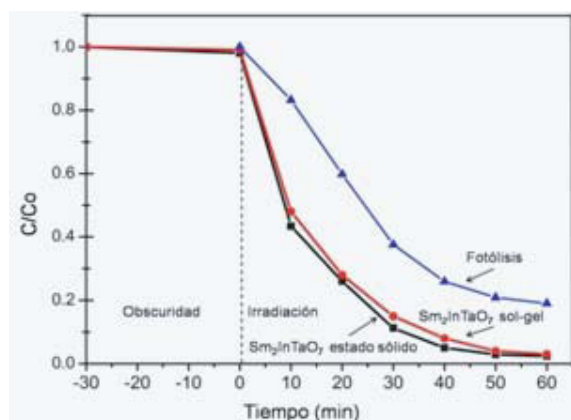


Fig. 10. Degradación del cristal violeta al usar los materiales de $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$.

En particular, se aprecia que en presencia del $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ se logra mineralizar alrededor del 65 a 70% del cristal violeta, siendo el material sintetizado por sol-gel el de mayor eficiencia; mientras que en el proceso de fotólisis solamente se mineralizó 25% del cristal violeta. Esto indica que el $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ presenta actividad fotocatalítica para mineralizar el cristal violeta hasta sus productos finales, CO_2 , H_2O , así como iones inorgánicos.

Fotorreducción del cromo (VI)

Los materiales de $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ sintetizados por estado sólido y sol-gel se evaluaron en la reducción fotocatalítica de iones Cr (VI) presentes en la fase acuosa. Debido a que la reacción de fotorreducción de Cr (VI) se favorece bajo condiciones ácidas,³⁰ las pruebas fotocatalíticas se realizaron a $\text{pH} = 2$.

El análisis mediante UV-vis mostró una disminución constante en función del tiempo de la banda de absorción situada a $\lambda = 348 \text{ nm}$, lo cual indica que la fotorreducción de Cr (VI) a Cr (III) se realizó. Además, se detectó una banda de absorción cercana a $\lambda = 585 \text{ nm}$, la cual aumenta en función del tiempo de reacción; dicha banda de absorción es una evidencia clara de la presencia de Cr (III) en la disolución. Este resultado se corroboró mediante el análisis de una disolución de nitrato de cromo (III) em-

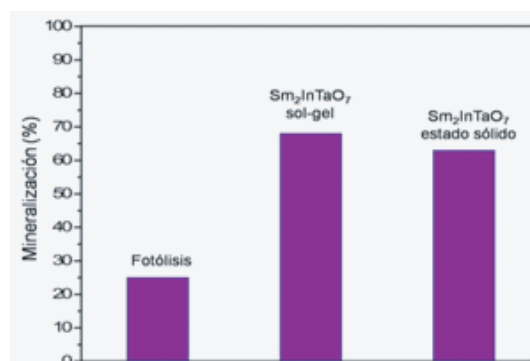
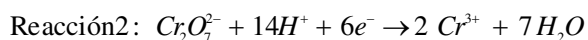
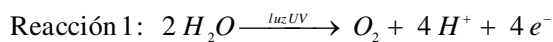


Fig. 11. Análisis del COT en la reacción de degradación del colorante cristal violeta.

pleado como referencia. Para verificar si parte del Cr (III) se adsorbe en la superficie del material $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$, se procedió a recuperar el material al finalizar la reacción; el polvo se filtró y se secó a 50°C , luego se analizó mediante espectroscopía de reflectancia difusa. En dicho análisis, solamente se detectaron las bandas de absorción características del $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$; por lo tanto, el Cr (III) no está adsorbido en la superficie del fotocatalizador y permanece en disolución como fue discutido anteriormente.

Los resultados de la fotorreducción de Cr (VI) se presentan en la figura 12, en la cual se observa que mediante el proceso de fotólisis es posible reducir en 28% el contenido de Cr (VI). Dicha disminución se atribuye a la radiación de luz UV,³¹ la cual en primera instancia (reacción 1) genera el rompimiento de la molécula del agua y subsecuentemente (reacción 2) se lleva a cabo la reducción del Cr (VI). Por otro lado, en presencia del $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ la reacción de reducción del Cr (VI) se ve favorecida al alcanzar 52% y 40% para el material sintetizado por sol-gel y estado sólido, respectivamente.



Los resultados anteriores indican que el compuesto $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ es capaz de lograr la fotorreducción de iones Cr (VI) presentes en la fase acuosa. En el caso del material sintetizado por sol-gel, se observó una mayor eficiencia al compararlo con el material sintetizado por estado sólido. Dicha diferencia podría estar asociada con la mayor área superficial obtenida por el método sol-gel. Además, el material obtenido por sol-gel presentó menor tamaño de partícula, lo que significa que los pares hueco-electrón, fotogenerados, migran de manera más rápida hacia

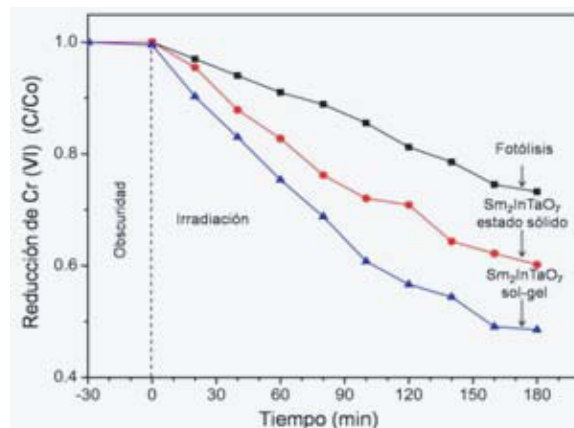


Fig. 12. Fotorreducción de Cr (VI), en la ausencia y presencia de los materiales de $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$.

la superficie del fotocatalizador, y se genera una mayor cantidad de sitios activos, en los cuales se realizan las reacciones de oxidación-reducción.²⁶

CONCLUSIONES

Es posible llevar a cabo la síntesis del nuevo óxido tipo pirocloro de composición $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ de manera pura, utilizando tanto el método de estado sólido como el de sol-gel, así como la síntesis de $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ por sol-gel. Se determinó que cuando se utiliza sol-gel como método de síntesis, los polvos obtenidos presentan un tamaño de partícula pequeño y un área superficial de un orden de magnitud mayor, en comparación con el método de estado sólido.

El $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ cristaliza en el sistema monoclinico y grupo espacial C2/c, mientras que el $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ cristaliza en el sistema cúbico y grupo espacial Fd-3m.

Ambos materiales, $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ y $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$, son potencialmente aplicables a la degradación de contaminantes en solución acuosa, como el colorante índigo carmín, el cristal violeta y la reducción de iones cromo (VI), respectivamente. En particular, las características del material $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ permiten su uso como un fotocatalizador bajo condiciones reales y variantes de radiación solar.

RESUMEN

En esta investigación se reporta la síntesis por primera vez del óxido tipo pirocloro, con composición $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$, por el método de estado sólido y el método sol-gel, así como el óxido con composición $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ por el método sol-gel. Los resultados de la caracterización estructural revelaron que el compuesto $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ cristalizó en el sistema monoclinico con el grupo espacial C2/c, mientras que el compuesto $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ cristalizó en el sistema cúbico y grupo espacial Fd-3m. Esto indica que un factor muy importante en este tipo de compuestos es la elección de los elementos químicos, ya que de ello depende la estructura cristalina que presentará el material. Para ambos óxidos, cuando se utilizó el método sol-gel como ruta de síntesis se obtuvieron los materiales de forma pura a menor temperatura y tiempo de reacción que cuando se utiliza el método de estado sólido. Además, los resultados de la caracterización indican que el método de síntesis también es determinante en las propiedades morfológicas y superficiales de los mismos, principalmente, en su tamaño de partícula y aunado a ello su valor de área superficial específica. La evaluación fotocatalítica mostró que los óxidos tipo pirocloro $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ y $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ son materiales multifuncionales atractivos para emplearse como fotocatalizadores en las reacciones de eliminación de contaminantes tóxicos presentes en solución acuosa, como el colorante índigo carmín, cristal violeta así como la reducción del cromo (VI).

Palabras clave: Materiales avanzados, Sol-gel, Fotocatálisis solar, Degradación de colorantes, Reducción de cromo (VI).

ABSTRACT

This work reports the synthesis of a new pyrochlore compound $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ by both solid state reaction and sol-gel synthesis routes as well as the first time synthesis of the $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ by sol-gel. The results revealed that $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ crystallized in the monoclinic system with space group C2/c and the $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ in the cubic system with a space group Fd-3m. This indicates that an important factor that determines the crystal structure of the compound is the nature and size of the elements used. Moreover, it was also found that when sol-gel was used as synthesis route, it is possible to synthesize the materials at lower temperature and less reaction time when compared with solid state reaction. Both materials prepared by sol-gel processing present lower particle sizes and one order of magnitude higher in the specific surface area values than the solid state produced compounds. Additionally, the photocatalytic results showed that indigo carmine molecule can be degraded under solar light irradiation using $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$, while $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ is able to cause the photoreduction of Cr (VI) ions and degrade crystal violet dye in aqueous solution.

Keywords: Advanced materials, Sol-gel, Solar photocatalysis, Dyes degradation, Cr (VI) reduction

Agradecimientos

Los autores agradecen a la UANL por el apoyo financiero, otorgado a través de los proyectos Paicyt-UANL 2010 clave IT607-10, IT176-09 e IT171-09; al Conacyt, por el apoyo económico a través de los proyectos de Ciencia Básica 2007, clave 84809 y clave 83923, así como Ciencia Básica 2008 clave 98740, y el apoyo de beca de doctorado a los M.C. Miguel A. Ruiz Gómez y M.C. Christian Gómez Solís.

REFERENCIAS

1. C.K. Matsuda, F.F. Ivashita, A. Paesano, Jr., E.V. Pannunzio Miner, M.C. Blanco, R.E. Carbonio, J.B. Marimon da Cunha, L. Ghivelder. *Physical Review B*, 81 (2010) 014417.
2. P. Strobel, S. Zouari, R. Ballou, A. Cheikh-Rouhou, Jean-Claude Jumas, J. Olivier-Fourcade. *Solid States Science*, 12 (2010) 570.
3. B. Vijaya Kumar, R. Velchuri, G. Prasad, B. Sreedhar, K. Ravikumar, M. Vithal. *Ceramics International*, 36 (2010) 1347.
4. Z. Teixeira, L. Otubo, R. Figueredo Gouveia, O. Luiz Alves. *Materials Chemistry and Physics*, 124 (2010) 552.
5. M. Sellami, V. Caignaert, M. Hamdad, A. Bekka, N. Bettahar. *Journal Alloys and Compounds*, 482 (2009) 13.
6. M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao. *Progress in Solid State Chemistry*, 15 (1983) 55.
7. J. Luan, K. Ma, B. Pan, Y. Li, X. Wu, Z. Zou. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 321 (2010) 1.
8. J. Luan, M. Ni, K. Ma, Y. Li, Z. Zou. *Chemical Engineering Journal*, 167 (2011) 162.
9. X. Tang, H. Ye, Z. Zhao, H. Liu, C. Ma. *Catalysis Letters*, 133 (2009) 362.
10. X. Tang, H. Ye, H. Liu, C. Ma, Z. Zhao. *Journal of Solid State Chemistry*, 183 (2010) 192.
11. J. Luan, K. Ma, Y. Li, Z. Zou. *Journal of Materials Science*, 46 (2011) 813.
12. L.L. Garza-Tovar, L.M. Torres-Martínez, D. Bernal Rodríguez, R. Gómez, G. del Ángel. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 247 (2006) 283.
13. M. Martos, B. Julián-López, E. Cordoncillo, P. Escribano. *Journal of Physical Chemistry B*, 112 (2008) 2319.
14. A. N. Radhakrishnan, P. Prabhakar Rao, K. S. Sibi, M. Deepa, P. Koshy. *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009) 2312.
15. J. Luan, H. Cai, X. Hao, J. Zhang, G. Luan, X. Wu, Z. Zou. *Research on Chemicals Intermediates*, 33 (2007) 487.
16. J. Luan, W. Zhao, J. Feng, H. Cai, Z. Zheng, B. Pan, X. Wu, Z. Zou, Y. Li. *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 781.
17. G.V. Bazuev, T.I. Chupakhina. *Inorganic Materials*, 45 (2009) 409.
18. G. Chen, H. Takenoshita, H. Satoh, N. Kamegashira, M. Miyamoto. *Journal of Alloys and Compounds*, 374 (2004) 177.
19. G. M. Veith, M. V. Lobanov, T. J. Emge, M. Greenblatt, M. Croft, F. Stowasser, J. Hadermann, G. V. Tendeloo. *Journal of Materials Chemistry*, 14 (2004) 1623.
20. I. Levin, T.G. Amos, J.C. Nino, T.A. Vanderah, I.M. Reaney, C.A. Randall, M.T. Lanagan. *Journal of Materials Research*, 17(2002) 1406.
21. J.S. Gardner, M.J.P. Gingras, J.E. Greedan. *Reviews of Modern Physics*, 82 (2010) 53.
22. H. Nakano, A. Kishigami, M. Hisa, N. Kamegashira. *Materials Research Bulletin*, 34 (1999) 2075.
23. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. *Physica Status Solidi*, 15 (1966) 627.
24. S. Murugesan, M.N. Huda, Y. Yan, M.M. Al-Jassim, V. Subramanian. *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 10598.
25. T. Umabayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63 (2002) 1909.
26. A. Hagfeldt, M. Graetzel. *Chemical Reviews*, 95 (1995) 49.
27. T. Miwa, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, S. C. Verma, K. Sugihara. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 6554.
28. Y.G. Adewuyi. *Environmental Science and Technology*, 39 (2005) 8557.
29. J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang, S. Jiazhong. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (2006) 1773.
30. Q.L. Yang, S.Z. Kang, H. Chen, W. Bu, J. Mu. *Desalination*, 266 (2010) 149.
31. S.L. Wang, C.C. Chen, Y.M. Tzou, C.L. Hsu, J.H. Chen, C.F. Lin. *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 223.

Recibido: 1 de septiembre de 2012

Aceptado: 1 de septiembre de 2012