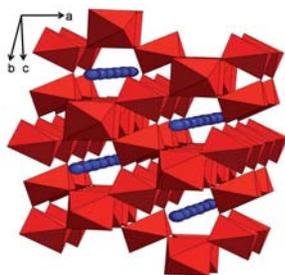


# Nuevos fotocatalizadores $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ y $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ para la eliminación de contaminantes presentes en el agua

Mayra Zyzlila Figueroa-Torres, Leticia M. Torres-Martínez, Miguel Ángel Ruiz-Gómez, Isaías Juárez-Ramírez, Christian Gómez-Solís

Departamento de Ecomateriales y Energía, Facultad de Ingeniería Civil, UANL.  
m\_zyzlila@yahoo.com.mx



## RESUMEN

En esta investigación se reporta por primera vez la síntesis del óxido tipo pirocloro  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  por los métodos de reacción en estado sólido y sol-gel, así como el óxido  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  mediante sol-gel. Los resultados de la caracterización estructural revelaron que el óxido  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  cristaliza en el sistema monoclinico con grupo espacial  $C2/c$  mientras que el óxido  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  cristaliza en el sistema cúbico y grupo espacial  $Fd-3m$ . Para ambos materiales, cuando se utilizó el método sol-gel se obtienen materiales con propiedades morfológicas y superficiales diferentes, principalmente, en su tamaño de partícula y área superficial específica. La evaluación fotocatalítica mostró que el  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  es activo en la eliminación del colorante índigo carmín bajo condiciones reales de radiación solar. Mientras que, el  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  es eficiente para reducir el ion  $\text{Cr(VI)}$  y degradar el colorante cristal violeta.

## PALABRAS CLAVE

Materiales multifuncionales, fotocatalisis solar, degradación de colorantes, reducción de cromo.

## ABSTRACT

This research reports on the synthesis of a new pyrochlore-related oxide  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  by both solid state reaction and sol-gel synthesis routes, as well as the synthesis of  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  by sol-gel for first time. The results revealed that  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  crystallizes in the monoclinic system with space group  $C2/c$  and  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  crystallizes in the cubic system with space group  $Fd-3m$ . Sol-gel allows the synthesis of materials with lower particle size and higher surface area values than the solid state produced oxides. 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  $\text{Cr(VI)}$  ions and degrade crystal violet dye in aqueous solution.

## KEYWORDS

Multifunctional materials, solar photocatalysis, dyes degradation, Cr reduction.



Artículo basado en el proyecto "Nuevos óxidos multifuncionales  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  para la descontaminación de agua vía fotocatalisis heterogénea", el cual obtuvo el Premio de Investigación UANL 2012, en la categoría de Ciencias Exactas, otorgado en la Sesión Solemne del Consejo Universitario de la UANL, celebrada el 12 de septiembre de 2012.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el tema de la descontaminación del agua es un área que requiere de atención prioritaria. Los métodos tradicionales de purificación no son capaces de eliminar compuestos orgánicos complejos como los colorantes o los metales pesados. Por ello, la investigación y generación de nuevos materiales constituye un pilar básico en el desarrollo de tecnologías eficientes y sustentables para este fin.

La fotocatálisis heterogénea es uno de los procesos que más interés han despertado, se basa en reacciones de oxidación y reducción capaces de desintegrar la estructura química de los contaminantes. Para ello, se requiere de un material capaz de activarse por medio de energía luminosa como la solar. Lo que le otorga a la fotocatálisis un importante y significativo valor medioambiental.

Dado que la eficiencia del proceso fotocatalítico así como la cantidad de radiación solar que puede ser aprovechada depende por completo de las propiedades del semiconductor, un factor clave es el diseño de semiconductores avanzados con propiedades adecuadas para actuar como fotocatalizadores.

Los óxidos metálicos ternarios conocidos como pirocloros de fórmula general  $\text{A}_2^{3+}\text{B}_3^{5+}\text{B}'_5+\text{O}_7$  (A y B son iones metálicos), son compuestos con estructura predominantemente cúbica que permiten la utilización de una amplia gama de elementos químicos en los sitios A y B; siempre y cuando se cumplan los criterios de radio iónico y neutralidad de cargas.<sup>1-6</sup> Estos compuestos han presentado una gran variedad de interesantes propiedades físicas y químicas, por lo cual han recibido especial atención en el área de la fotocatálisis.

De acuerdo con la literatura, la mayoría de los óxidos tipo pirocloro son sintetizados mediante reacción en estado sólido a altas temperaturas durante periodos de tiempo prolongado, obteniéndose sólidos altamente cristalinos pero con baja área superficial y tamaño de partícula grande.<sup>5,7-11</sup> Por otro lado, utilizando el método de síntesis de química suave sol-gel es posible obtener materiales bajo condiciones moderadas de reacción, controlar la estructura cristalina, área superficial, así como el tamaño y forma de las partículas.<sup>3,12,13</sup>

Este trabajo consistió en el desarrollo de un nuevo material  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ , empleando 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 a través de técnicas de caracterización como microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de UV-vis entre otras. 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 por primera vez la síntesis del  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  mediante la ruta sol-gel, se estudiaron sus propiedades fisicoquímicas y se evaluó su actividad fotocatalítica para la degradación del colorante cristal violeta y la reducción del cromo (VI) presentes en disolución acuosa.

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### Síntesis de los materiales por el método de reacción en estado sólido

Para la reacción, se utilizaron como precursores los óxidos  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  dependiendo del compuesto a sintetizar. Los óxidos fueron secados a 200 °C durante 4 horas previo a la síntesis. Posteriormente, las cantidades estequiométricas de cada óxido se pesaron y se mezclaron con acetona. Cada mezcla de los sólidos se colocó de manera separada, en un crisol de platino y se sometieron a tratamiento térmico en atmósfera de aire hasta completar la reacción.

### Síntesis de los materiales por el método sol-gel

Para el proceso sol-gel, se emplearon las cantidades estequiométricas de acetato de samario, acetilacetato de hierro, acetilacetato de indio y etóxido de tantalio dependiendo del óxido a sintetizar. Cada precursor se mezcló con el disolvente adecuado y se mantuvo en agitación magnética y reflujo a 70 °C por 1 hora. Posteriormente se mezclaron las disoluciones manteniendo el reflujo por 48 horas. Después, se agregó hidróxido de amonio para ajustar el pH a 10, y se mantuvo en reflujo por otras 48 horas. Finalmente, la mezcla se secó a 100 °C durante 24 horas para obtener el fresco de sol-gel. Este material fue tratado a diferentes temperaturas en atmósfera de aire hasta completar la reacción.

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

Los materiales de  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  fueron mezclados con 1 % en peso de  $\text{CuO}$ , partiendo del nitrato de cobre (II) en solución la cual se calentó lentamente hasta la evaporación del solvente. Posteriormente, se dio tratamiento térmico a 400 °C durante 1 hora para obtener la fase  $\text{CuO}$  sobre 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, 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 Barrido (MEB), espectroscopía UV-vis para sólidos, y fisiorción de nitrógeno.

### Pruebas Fotocatalíticas

Se evaluó la actividad fotocatalítica para la degradación del colorante índigo carmín, cristal violeta y en la reducción de iones cromo (VI). En todos los casos, se estableció el equilibrio de adsorción-desorción en la oscuridad durante 60 minutos y también se realizó una prueba de fotólisis. El seguimiento de las tres reacciones se realizó mediante UV-vis.

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

Las pruebas se realizaron bajo radiación directa de luz solar en la ciudad de Monterrey, Nuevo León, México utilizando reactores de vidrio. El material se dispersó en una disolución acuosa del colorante índigo carmín con concentración de 10 partes por millón (ppm) en una relación gramos por litro de 1:1. Durante el experimento, la temperatura de las disoluciones se mantuvo en 30 °C.

Para el seguimiento de la reacción se tomaron alícuotas cada dos horas durante un periodo de 10 horas, las partículas del fotocatalizador se removieron mediante centrifugación. El porcentaje de degradación del colorante se determinó tomando como referencia la banda de absorción a 610 nm. Los datos sobre la radiación solar fueron proporcionados

por 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  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ). Para los experimentos, se preparó una disolución acuosa de 10 ppm del colorante cristal violeta. El pH de la disolución se ajustó a 3 adicionando ácido sulfúrico concentrado. Después, 150 mL de la disolución se mezclaron con 100 mg del  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ . Se tomaron alícuotas cada 10 minutos, las cuales fueron centrifugadas para remover las partículas del fotocatalizador. El porcentaje de degradación del cristal violeta se determinó tomando como referencia la banda de absorción máxima a 590 nm. Además, se le dio seguimiento al proceso de mineralización empleando un equipo analizador de Carbono Orgánico Total (COT).

#### Reducción del cromo (VI)

Las pruebas se efectuaron en el reactor descrito anteriormente. Para este caso, se preparó una disolución acuosa de 20 ppm de cromo (VI) usando dicromato de potasio, la disolución se ajustó a pH = 2 adicionando ácido sulfúrico concentrado. En seguida, 150 mL de la disolución se mezclaron con 100 mg del  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ . Durante la reacción se tomaron alícuotas cada 20 minutos, y se centrifugaron para remover las partículas del fotocatalizador. El porcentaje de remoción del cromo (VI) se determinó tomando como referencia la banda de absorción a 348 nm.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización del  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  se realizó como se describe a continuación.

#### Difracción de rayos X en polvos

En la figura 1 se presentan los difractogramas obtenidos para el  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  sintetizado por estado sólido y sol-gel. En ambos casos, la posición de las

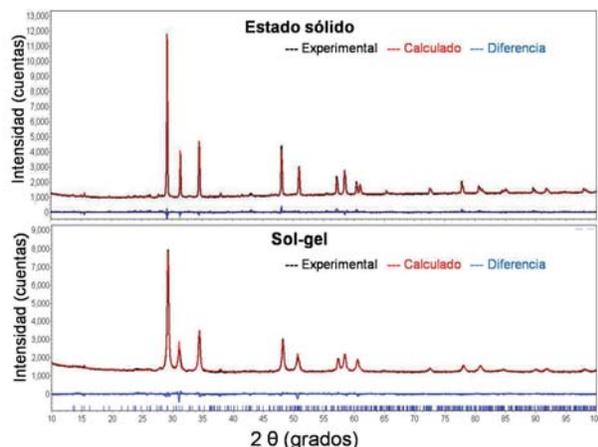


Fig. 1. Patrones DRX obtenidos del refinamiento de Rietveld del  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ .

reflexiones es muy similar, sin embargo su intensidad y anchura es diferente debido al tratamiento térmico efectuado en cada ruta de síntesis. Estos resultados indican que es posible la obtención del nuevo óxido  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  con alta pureza mediante reacción en estado sólido y sol-gel.<sup>14</sup>

En la figura 2 se presenta el difractograma correspondiente al  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  sintetizado por sol-gel. Este resultado reveló que dicho óxido pudo ser obtenido de forma pura a 1200 °C y 12 horas de reacción, mientras que mediante reacción en estado sólido (DRX no presentado) se necesitó de 1400 °C y 72 horas para obtener la fase pura, de acuerdo a lo reportado por Torres-Martínez et al.<sup>15</sup>

Se observó que en ambos óxidos,  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ , al emplear la ruta sol-gel se requirió de una menor temperatura para la formación de

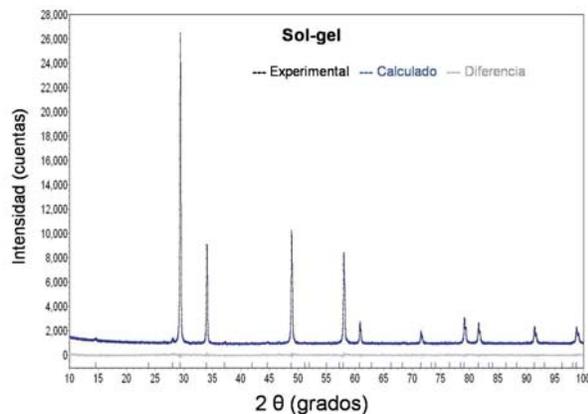


Fig. 2. Patrones DRX obtenidos del refinamiento de Rietveld del  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ .

la fase pura, debido a que los reactivos organometálicos usados reaccionan homogéneamente y producen un óxido amorfo como precursor, el cual bajo tratamientos térmicos moderados produce el material cristalino.

De acuerdo con los resultados de DRX del  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ , los patrones obtenidos difieren con respecto a los que presentan los óxidos tipo pirocloro con estructura cúbica, como el caso del  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ . Por lo tanto se puede asumir que el nuevo óxido  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  cristaliza en un sistema diferente al cúbico. Los óxidos con fórmula general  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_7$  son considerados tipo pirocloro, y la gran mayoría posee estructura cúbica (grupo espacial Fd-3m).<sup>3,10,12,16</sup> Sin embargo, dependiendo de los elementos que se utilicen en los sitios A y/o BB' estos compuestos también pueden cristalizar en estructuras de menor simetría tales como el  $\text{Bi}_2\text{FeVO}_7$  y  $\text{Bi}_2\text{AlVO}_7$  (tetragonal),<sup>17,18</sup>  $\text{Er}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Re}_{4/3}\text{O}_7$  (trigonal),<sup>19,20</sup>  $\text{Y}_2\text{YbSbO}_7$  (ortorrómbica),<sup>11</sup> o  $\text{Y}_2\text{FeMoO}_7$  y  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$  (monoclínica).<sup>21,22</sup>

#### Determinación de parámetros estructurales

La estructura cristalina del  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  fue determinada mediante el refinamiento de Rietveld empleando un modelo teórico basado en la estructura monoclínica con grupo espacial C/2c (no. 15).<sup>21</sup> Para el refinamiento se consideró que los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ta}^{5+}$  ocupan los mismos sitios con igual proporción.

La figura 1 presenta los difractogramas obtenidos del refinamiento de Rietveld, observando que ambos patrones son muy similares. Esto indica que todas las reflexiones pueden ser indexadas en base a la estructura cristalina monoclínica con grupo espacial C/2c.

En la tabla I se presentan los datos cristalográficos y factores de confiabilidad, los cuales son lo suficientemente bajos otorgando certeza a los datos calculados. Los parámetros de celda en ambos casos son muy similares y presentan concordancia con lo reportado para óxidos similares con estructura monoclínica.<sup>21,22</sup>

Para el refinamiento de Rietveld de la estructura del  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  se empleó un modelo teórico basado en el sistema cúbico y grupo espacial Fd-3m.<sup>10</sup> Se consideró que los iones  $\text{In}^{3+}$  y  $\text{Ta}^{5+}$  ocupan el mismo sitio con igual proporción.

Tabla I. Datos cristalográficos obtenidos mediante el refinamiento 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)
$\beta$ (°)	100.971(2)	100.933(4)
Z	8	8
Rwp' (%)	6.19	6.85
$\chi^2$	2.11	2.56

De acuerdo con la figura 2, el difractograma experimental y el calculado son similares, indicando que todas las reflexiones pueden ser indexadas al sistema cúbico y el grupo espacial Fd-3m. Los resultados de los datos cristalográficos y factores de confiabilidad se presentan en la tabla II, observándose esta similitud en todos los casos.

Tabla II. Datos cristalográficos obtenidos del refinamiento 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 48f "x"	0.3352(4)	0.3334(6)	0.3302(3)
Z	8	8	8
Rwp' (%)	9.8	8.6	10.1

Ha sido bien documentado que la relación de los radios iónicos  $r_A/r_B$ , en los óxidos tipo pirocloro y sus estructuras relacionadas con la fórmula  $A_2BB'O_7$ , es un factor importante para determinar el sistema en que cristalizan.<sup>3,6,23</sup> Luan y col. reportaron<sup>17,18</sup> que el  $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$  ( $r_A/r_B = 1.82$ ) con estructura cúbica cambió a estructura tetragonal cuando los sitios  $BB'$  fueron sustituidos por distintos cationes obteniéndose los óxidos  $\text{Bi}_2\text{FeVO}_7$  ( $r_A/r_B = 1.97$ ) y  $\text{Bi}_2\text{AlVO}_7$  ( $r_A/r_B = 2.18$ ). En este trabajo, se determinó que el óxido  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  ( $r_A/r_B = 1.68$ ) cristaliza con una estructura monoclinica debido a la sustitución del hierro (Fe) por el indio (In) en el sitio B, tomando como referencia el óxido  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  ( $r_A/r_B = 1.50$ ) con estructura cúbica. La pequeña diferencia de  $r_A/r_B$  fue suficiente para inducir una distorsión en los octaedros, provocando el cambio en la estructura cristalina.

## Arreglo estructural

En la figura 3 se presenta el arreglo estructural del  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ , el cual exhibe capas alternadas de Sm-O y Fe/Ta-O, ver figura 3.a. La capa de Sm-O está conformada por cationes Sm1 y Sm2, que están coordinados a ocho y siete 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, formando octaedros irregulares interconectados mediante una cadena del tipo BTH (bronce de tungsteno hexagonal), mientras que los átomos Fe/Ta2 están localizados cerca del centro del hexágono, ver figura 3.b. La cadena BTH es fundamental en las estructuras relacionadas con los óxidos tipo pirocloro.<sup>20</sup>

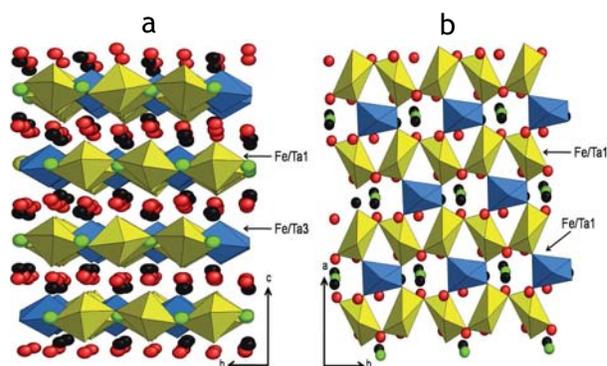


Fig. 3. Vista en poliedros de la estructura monoclinica del óxido  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ . Los octaedros de Fe/Ta1 y Fe/Ta3 están indicados. Los átomos de Sm, Fe/Ta2 y O están representados como esferas rojas, verdes y negras, respectivamente.

El arreglo estructural del  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  se presenta en la figura 4, la cual consiste de una cadena tridimensional de octaedros In/Ta-O<sub>6</sub> unidos por sus esquinas y conectados con otros mediante cadenas de In/Ta-O<sub>3</sub> a lo largo de la dirección [001]. Los cationes de Sm se encuentran en el centro del hexágono formado por los octaedros de In/Ta-O<sub>6</sub>.

Ambas estructuras, monoclinica (C2/c) y cúbica (Fd-3m) son muy similares.<sup>19,22</sup> En los compuestos  $A_2BB'O_7$ , con estructura monoclinica, los octaedros [BO<sub>6</sub>-B'O<sub>6</sub>] forman intersticios de tres y seis miembros, muchas veces referido como capa BTH, la cual es equivalente a la capa octaédrica {111} presente en la estructura cúbica.

La estructura cúbica está basada en un arreglo tridimensional de bloques BTH mientras que en

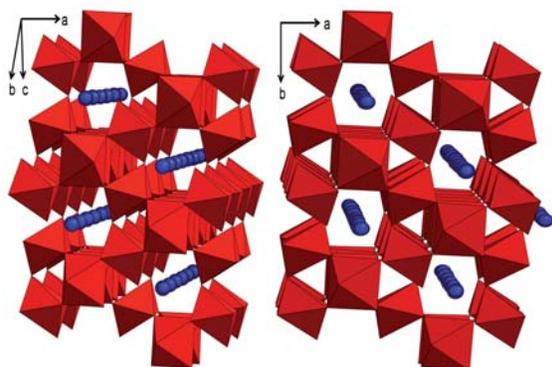


Fig. 4. Vista en poliedros de la estructura cúbica del óxido  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ . Los átomos de Sm están representados como esferas azules y los octaedros rojos corresponden a  $\text{In/Ta-O}_6$ .

la estructura monoclinica se tiene un arreglo en dos dimensiones. En la estructura monoclinica, los intersticios hexagonales formados por los octaedros son ocupados por los cationes B y B', los cuales están completamente ordenados en sus sitios a diferencia de lo observado en la estructura cúbica.<sup>19</sup>

### Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido

La figura 5 muestra las micrografías del  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ , en donde se pueden observar considerables diferencias respecto al tamaño de partícula. Mediante reacción en estado sólido, ambos materiales presentan partículas de superficie lisa y tamaño de 2 a 3  $\mu\text{m}$ . Mientras que, por medio de la ruta sol-gel el tamaño de las partículas fue menor, de alrededor de 100 a 150 nm para el  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  y de 400 nm para el  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ . Dichos contrastes en el tamaño de las partículas están asociados con los tratamientos térmicos realizados para cada ruta de síntesis. Con respecto a la impregnación con  $\text{CuO}$  sobre el  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ , el promedio del análisis cuantitativo fue 1.15% en peso de  $\text{CuO}$ .

### Espectroscopía UV-vis para sólidos

De acuerdo con los resultados de la determinación de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ), los valores obtenidos fueron de 2.0 y 3.6 eV para el  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ , respectivamente. Esto indica que los materiales se activan mediante longitudes de onda menores a 620 nm para el caso del  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  y de 345 nm para el  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ . La diferencia en los valores de  $E_g$  de los materiales, se debe a que los



Fig. 5. Imágenes de MEB del  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ .

electrones 3d del hierro son excitados fácilmente por la luz visible.<sup>12,24,25</sup>

### Área superficial específica

En la tabla III se presentan los resultados de área superficial. De manera general, los materiales sintetizados mediante estado sólido poseen área superficial baja,  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Por el contrario, mediante el método de sol-gel se obtuvieron materiales con mayor área superficial, 10 y  $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para el  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ , respectivamente. La impregnación con  $\text{CuO}$  sobre  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ , no modifica el valor del área superficial.

Tabla III. Valores de área superficial específica.

Material	Método de síntesis	Área Superficial ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )
$\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$	Estado sólido	1
$\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$		1
$\text{CuO/ Sm}_2\text{FeTaO}_7$		1
$\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$	Sol-gel	12
$\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$		5
$\text{CuO/ Sm}_2\text{FeTaO}_7$		11

### PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS

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

En la figura 6 se presenta la cinética de decoloración de la disolución de índigo carmín. Se observó una disminución del 20% en la concentración inicial del

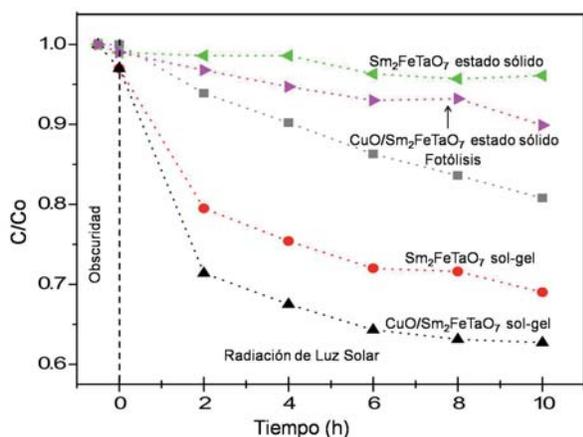


Fig. 6. Eliminación del índigo carmín bajo radiación de luz solar empleando los materiales  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  y  $\text{CuO}/\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ .

colorante debido a la fotólisis. Por otro lado, usando los materiales preparados por estado sólido se logró la decoloración de alrededor del 7%. Esto puede atribuirse a la poca interacción entre el material y la disolución del colorante, la baja área superficial así como la recombinación de las cargas fotogeneradas. Respecto a los materiales sintetizados por sol-gel, éstos mostraron una mayor actividad, la cual fue ocho veces mayor comparados con los materiales preparados por estado sólido.

Es bien conocido que la actividad fotocatalítica está asociada con la naturaleza y propiedades fisicoquímicas de cada material. La presencia de partículas pequeñas provee más sitios activos y disminuye la distancia de migración de las cargas fotogeneradas, haciendo más eficiente las reacciones de oxidación-reducción sobre la superficie del material.<sup>26</sup> La presencia de  $\text{CuO}$  en la superficie del  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  favoreció la decoloración del índigo carmín, lográndose una decoloración del 38% empleando el material obtenido por sol-gel. El  $\text{CuO}$  actúa como colector de electrones<sup>27</sup> disminuyendo la recombinación de las cargas fotogeneradas favoreciendo la oxidación del colorante.<sup>28,30</sup> Este mecanismo se ilustra en el esquema presentado en la figura 7.

### Degradación del cristal violeta usando $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$

En la figura 8 se presenta la degradación fotocatalítica del cristal violeta usando el  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ .

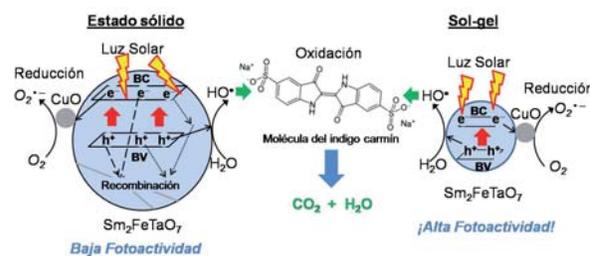


Fig. 7. Esquema del mecanismo propuesto para la degradación fotocatalítica del colorante índigo carmín. BC = Banda de Conducción y BV = Banda de Valencia.

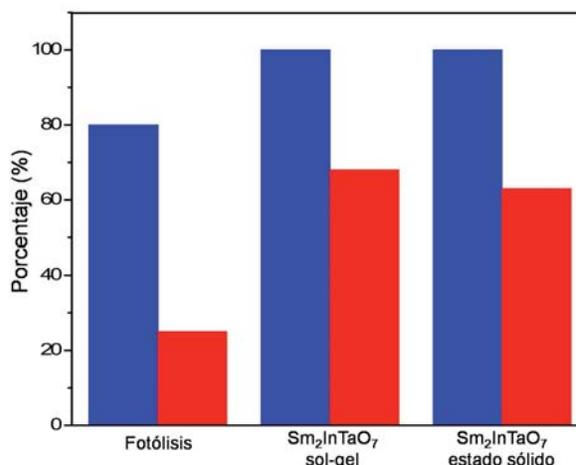


Fig. 8. Eliminación del cristal violeta usando los materiales de  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ . Decoloración (barra azul) y mineralización (barra roja).

En el gráfico se aprecia que el  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  es capaz de decolorar totalmente la solución después de 60 minutos de tiempo de reacción. Además, se logró una mineralización entre el 65 y 70%. Este resultado es importante desde el punto de vista ambiental ya que se asegura la destrucción completa del colorante.

### Foto-reducción del cromo (VI) usando $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$

En la figura 9.a. se presentan los espectros UV-vis de la disolución de  $\text{Cr(VI)}$  obtenidos a diferentes tiempos durante la reacción fotocatalítica empleando  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  preparado por sol-gel. Se aprecia que la banda de absorción situada a  $\lambda = 348$  nm disminuye conforme transcurre la reacción, lo cual indica que la foto-reducción de  $\text{Cr(VI)}$  a  $\text{Cr(III)}$  se llevó a cabo. Además se detectó una banda de absorción a  $\lambda = 585$  nm, la cual aumenta con el tiempo de reacción, figura 9.b. Dicha banda de absorción es una evidencia de la presencia de  $\text{Cr(III)}$  en la disolución.

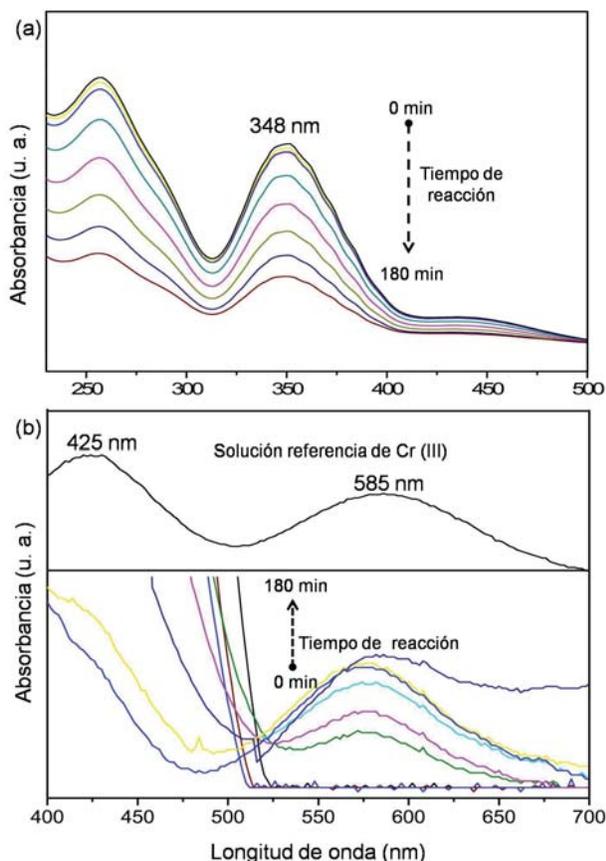


Fig. 9. Espectros UV-vis de la disolución de Cr (VI) obtenidos a diferentes tiempos de reacción empleando  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  sintetizado por sol-gel.

Este resultado fue corroborado mediante el análisis de una disolución de nitrato de cromo (III) empleado como referencia.

En la figura 10 se muestra la cinética de la foto-reducción de Cr (VI). Se observa que en presencia del fotocatalizador  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  se alcanza un 52 y 40% de reducción para el material sintetizado por sol-gel y estado sólido, respectivamente. La mejor eficiencia presentada por el material preparado por sol-gel está relacionada con su mayor área superficial y menor tamaño de partícula, lo cual genera más sitios activos y limita la rápida recombinación de las cargas fotogeneradas, favoreciendo las reacciones de oxidación-reducción.<sup>26,31</sup>

## CONCLUSIONES

Se reporta por primera vez la preparación del óxido del tipo pirocloro  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  con alta pureza utilizando tanto el método de estado sólido como

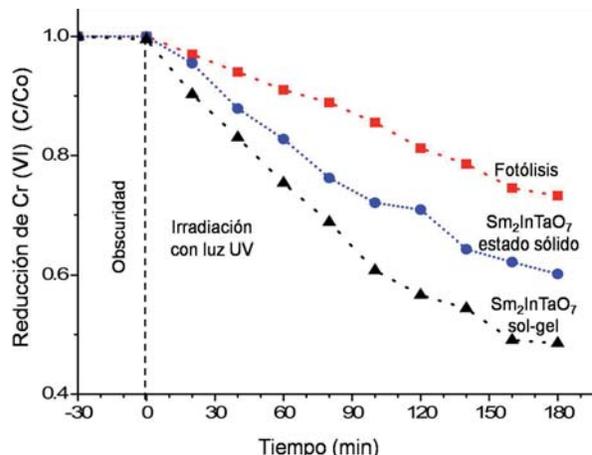


Fig. 10. Foto-reducción de Cr (VI) en la ausencia y presencia de los materiales de  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ .

el de sol-gel. Así como la síntesis de  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  por sol-gel. Se encontró 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  $Fd-3m$ . 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.

Ambos óxidos,  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  son potenciales fotocatalizadores para la eliminación de contaminantes en disolución acuosa como el colorante índigo carmín, cristal violeta así como la reducción de cromo (VI). 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.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la UANL por el apoyo financiero otorgado a través de los proyectos PAICYT-UANL 2010 clave 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. Structural, hyperfine, and magnetic properties of  $\text{R}_2\text{FeTaO}_7$  compounds (R=Y, Dy, Gd, and Eu). *Phys. Rev. B*, 2010, 81, 014417-1 – 014417-6
2. P. Strobel, S. Zouari, R. Ballou, A. Cheikh-Rouhou, Jean-Claude Jumas, J. Olivier-Fourcade. Structural and magnetic properties of new rare-earth – antimony pyrochlore-type oxides  $\text{Ln}_2\text{BSbO}_7$  (B = Sc, Ga, In). *Solid State Sci.*, 2010, 12, 570-577.
3. B. Vijaya Kumar, R. Velchuri, G. Prasad, B. Sreedhar, K. Ravikumar, M. Vithal. Preparation, characterization, photoactivity and XPS studies of  $\text{Ln}_2\text{ZrTiO}_7$  (Ln = Sm and Nd) *Ceram. Int.*, 2010, 36, 1347- 1355.
4. Z. Teixeira, L. Otubo, R. Figueredo Gouveia, O. Luiz Alves. Preparation and characterization of powders and thin films of  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  and  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  pyrochlore oxides *Mater. Chem. Phys.*, 2010, 124, 552-557.
5. M. Sellami, V. Caignaert, M. Hamdad, A. Bekka, N. Bettahar. Synthesis and characterization of new pyrochlore solid solution  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{MnxO}_7$ . *J. Alloys Compd.*, 2009, 482, 13-18.
6. M. A. Subramanian, G. Aravamudan, G. V. Subba Rao. Oxide pyrochlores – A review. *Prog. Solid State Chem.*, 1983, 15, 55-143.
7. J. Luan, K. Ma, B. Pan, Y. Li, X. Wu, Z. Zou. Synthesis and catalytic activity of new  $\text{Gd}_2\text{BiSbO}_7$  and  $\text{Gd}_2\text{YSbO}_7$  nanocatalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2010, 321, 1-9.
8. J. Luan, M. Ni, K. Ma, Y. Li, Z. Zou. Photocatalytic activity of novel  $\text{Y}_2\text{InSbO}_7$  and  $\text{Y}_2\text{GdSbO}_7$  nanocatalysts for degradation of environmental pollutant rhodamine B under visible light irradiation. *Chem. Eng. J.*, 2011, 167, 162-171.
9. X. Tang, H. Ye, Z. Zhao, H. Liu, C. Ma. Photocatalytic Splitting of Water Over a Novel Visible-Light-Response Photocatalyst  $\text{Nd}_2\text{InTaO}_7$ . *Catal. Lett.*, 2009, 133, 362-369.
10. X. Tang, H. Ye, H. Liu, C. Ma, Z. Zhao. Photocatalytic splitting of water under visible-light irradiation over the  $\text{NiO}_x$ -loaded  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  with 4f-d10-d0 configuration. *J. Solid State Chem.*, 2010, 183, 192-197.
11. J. Luan, K. Ma, Y. Li, Z. Zou. Photophysical and photocatalytic properties of novel  $\text{Y}_2\text{GaSbO}_7$  and  $\text{Y}_2\text{YbSbO}_7$  photocatalysts under visible light irradiation. *J. Mater. Sci.*, 2011, 46, 813-823.
12. L.L. Garza-Tovar, L.M. Torres-Martínez, D. Bernal Rodríguez, R. Gómez, G. del Angel. Photocatalytic degradation of methylene blue on  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  (M = Al, Fe, In, Sm) sol-gel catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, 247, 283-290.
13. M. Martos, B. Julián-López, E. Cordoncillo, P. Escribano. Structural and spectroscopic study of a novel erbium titanate pink pigment prepared by sol-gel methodology. *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112, 2319-2325.
14. L.M. Torres-Martínez, M.A. Ruiz-Gómez, M.Z. Figueroa-Torres, I. Juárez-Ramírez, E. Moctezuma, E. López Cuellar. Synthesis by two methods and crystal structure determination of a new pyrochlore-related compound  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ . *Mater. Chem. Phys.*, 2012, 133, 839-844.
15. L.M. Torres-Martínez, E. Moctezuma, M.A. Ruiz-Gómez, I. Juárez-Ramírez, M.Z. Figueroa-Torres. Sol-gel synthesis of  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  and its photocatalytic activity on degradation of crystal violet dye and reduction of Cr(VI) ions. *Res. Chem. Intermed.*, 2012, doi:10.1007/s11164-012-0618-6.
16. A. N. Radhakrishnan, P. Prabhakar Rao, K. S. Sibi, M. Deepa, P. Koshy. Order-disorder phase transformations in quaternary pyrochlore oxide system: Investigated by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and Raman spectroscopic techniques. *J. Solid State Chem.*, 2009, 182, 2312-2318.
17. J. Luan, H. Cai, X. Hao, J. Zhang, G. Luan, X. Wu, Z. Zou. Structural characterization and photocatalytic properties of novel  $\text{Bi}_2\text{FeVO}_7$ . *Res. Chem. Intermed.* 2007, 33, 487-500.
18. J. Luan, W. Zhao, J. Feng, H. Cai, Z. Zheng, B. Pan, X. Wu, Z. Zou, Y. Li. Structural, photophysical and photocatalytic properties of novel  $\text{Bi}_2\text{AlVO}_7$ . *J. Hazard. Mater.*, 2009, 164, 781-789.
19. G. V. Bazuev, T. I. Chupakhina. Magnetic properties of  $\text{Er}_2\text{Mn}_2/3\text{Re}_4/3\text{O}_7$ , a new zirkelite-

- structure oxide. *Inorg. Mater.*, 2009, 45, 409-413.
20. G. Chen, H. Takenoshita, H. Satoh, N. Kamegashira, M. Miyamoto. Structural analysis of complex oxides  $\text{Ln}_2\text{MnTa}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$  (Ln = rare earth and yttrium) with pyrochlore-related structures. *J. Alloys Compd.*, 2004, 374, 177-180.
21. G. M. Veith, M. V. Lobanov, T. J. Emge, M. Greenblatt, M. Croft, F. Stowasser, J. Hadermann, G. V. Tendeloo. Synthesis and characterization of the new  $\text{Ln}_2\text{FeMoO}_7$  (Ln = Y, Dy, Ho) compounds. *J. Mater Chem.*, 2004, 14, 1623-1630.
22. I. Levin, T. G. Amos, J.C. Nino, T.A. Vanderah, I.M. Reaney, C.A. Randall, M.T. Lanagan. Crystal Structure of the Compound  $\text{Bi}_2\text{Zn}_2/3\text{Nb}_4/3\text{O}_7$ . *J. Mater. Res.*, 2002, 17, 1406-1411.
23. J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, J. E. Greedan. Magnetic pyrochlore oxides. *Rev. Mod. Phys.*, 2010, 82, 53-107.
24. S. Murugesan, M. N. Huda, Y. Yan, M. M. Al-Jassim, V. Subramanian. Band-engineered bismuth titanate pyrochlores for visible light photocatalysis. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 10598-10605.
25. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai. Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped  $\text{TiO}_2$  based on band calculations. *J. Phys. Chem. Solids*, 2002, 63, 1909-1920.
26. A. Hagfeldt, M. Graetzel. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chem. Rev.*, 1995, 95, 49-68.
27. T. Miwa, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, S. C. Verma, K. Sugihara. Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution with  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  nanocomposite. *Int. J. Hydrogen Ener.*, 2010, 35, 6554-6560.
28. Y. G. Adewuyi. Sonochemistry in Environmental Remediation. 2. Heterogeneous Sonophotocatalytic Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 8557-8570.
29. J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang, S. Jiazhong. Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2006, 90, 1773-1787.
30. L.M. Torres-Martínez, M.A. Ruiz-Gómez, M.Z. Figueroa-Torres, I. Juárez-Ramírez, E. Moctezuma.  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  photocatalyst for degradation of indigo carmine dye under solar light irradiation. *Int. J. Photoenergy*, (2012) doi:10.1155/2012/939608.
31. S.L. Wang, C.C. Chen, Y.M. Tzou, C.L. Hsu, J.H. Chen, C.F. Lin. A mechanism study of light-induced Cr(VI) reduction in an acidic solution. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 164, 223-228.

