

Semiconductores tipo perovskita en procesos fotoinducidos para la purificación de agua

Leticia M. Torres-Martínez, Isaías Juárez Ramírez,
Xiomara L. García Montelongo

Departamento de Ecomateriales y Energía de la Facultad de Ingeniería Civil,
Instituto de Ingeniería Civil, UANL
lettorresg@yahoo.com

RESUMEN

En este trabajo se presenta la evaluación de las propiedades fotocatalíticas de semiconductores del tipo perovskita simple, ABO_3 y doble laminar, $A_2M_2O_7$: $NaTaO_3$, $NaTaO_3:A$ ($A = La, Sm$), y $Sr_2M_2O_7$ ($M = Ta, Nb$), respectivamente, y su desempeño en procesos fotoinducidos para la purificación del agua. Estos materiales fueron preparados mediante el método sol-gel y reacción en estado sólido y empleados como fotocatalizadores para la degradación de azul de metileno, cristal violeta y rojo alizarín S, contaminantes que se encuentran comúnmente presentes en el agua residual. La perovskita simple $NaTaO_3:Sm$ mostró la mejor actividad para la degradación de azul de metileno, mientras que la perovskita doble laminar, $Sr_2Ta_2O_7$, lo fue para degradar tanto el cristal violeta como el rojo alizarín S. La actividad de la perovskita doble, $Sr_2Ta_2O_7$, fue mayor que la mostrada por la titania P25 Degussa en la degradación de cristal violeta. La actividad fotocatalítica de estos semiconductores se vio favorecida bajo irradiación de luz UV debido a que mostraron valores de E_g cercanos a 4.0 eV.

PALABRAS CLAVE

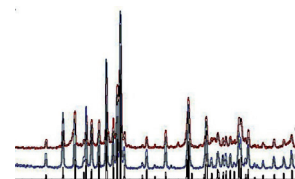
Sol-gel; Perovskita simple; Perovskita doble; $NaTaO_3$; $Sr_2M_2O_7$ ($M = Ta, Nb$).

ABSTRACT

This work presents the evaluation of the photocatalytic properties of semiconductor materials type single and double layered perovskite oxides, ABO_3 and $A_2M_2O_7$: $NaTaO_3$, $NaTaO_3:A$ ($A = La, Sm$), and $Sr_2M_2O_7$ ($M = Ta, Nb$), respectively, in photoinduced processes for water purification. These materials were prepared by sol-gel and solid state reaction methods and employed as photocatalyst for the degradation of Methylene Blue, Crystal Violet and Alizarin Red S, pollutants commonly present in wastewater. $NaTaO_3:Sm$ single perovskite showed the highest activity for Methylene Blue degradation, whereas double layered perovskite, $Sr_2Ta_2O_7$ showed highest activity for Crystal Violet and Alizarin Red S degradation. Activity of the double perovskite, $Sr_2Ta_2O_7$, was higher than that showed by TiO_2 P25 Degussa for Crystal Violet degradation. Photocatalytic activity of the semiconductors studied in this work was favored under UV irradiation because these materials showed E_g values near to 4.0 eV.

KEYWORDS

Sol-gel; Single perovskite; double layered perovskite; $NaTaO_3$; $Sr_2M_2O_7$ ($M = Ta, Nb$).



Artículo basado en el proyecto "Desarrollo de semiconductores con estructura tipo Perovskita para purificar el agua mediante tecnologías de oxidación avanzada", por el cual obtuvo el Premio de Investigación UANL 2010, en la categoría de Ciencias Exactas, otorgado en la Sesión Solemne del Consejo Universitario de la UANL, celebrada el 10 de septiembre de 2010.

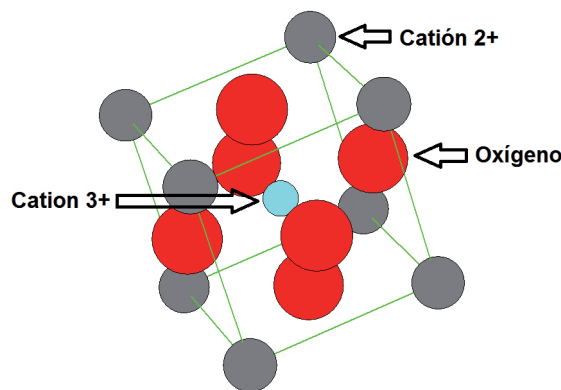
INTRODUCCIÓN

La limpieza del medio ambiente y la generación de energía renovable son dos de los temas fundamentales que requieren de especial atención hoy en día. Por tal motivo, las investigaciones realizadas en relación a la descontaminación del agua buscan utilizar tecnologías avanzadas que logren complementar el trabajo de limpieza que ofrecen las técnicas tradicionales. Una de las tecnologías avanzadas que ofrece ventajas físico-químicas significativas frente a otras es la llamada tecnología de fotocátalisis heterogénea. Esta tecnología fundamenta su operación en el empleo de un material semiconductor que será activado por una cierta cantidad de energía, luz UV o visible, lo que se conoce como proceso fotoinducido. Esto da como resultado la generación de intermediarios muy reactivos, de alto potencial oxidante o reductor, los cuales atacarán, mediante diversos mecanismos de reacción, a los compuestos orgánicos recalcitrantes, incluso es capaz de llevar a cabo la reducción de metales pesados tóxicos como son los que están presentes en compuestos de cromo, arsénico, y cadmio, entre otros. En este tipo de procesos fotoinducidos el material semiconductor juega un papel esencial, por lo que, el desarrollo de nuevos óxidos semiconductores con características fisicoquímicas y estructurales superiores a las que presenta el TiO_2 (fotocatalizador comercialmente más utilizado), es objetivo de la mayoría de las investigaciones actuales sobre el tema.

Es un hecho que en la actualidad se están desarrollando más y mejores materiales, basados en el entendimiento completo de las características fisicoquímicas de los mismos, la microestructura y el desempeño de éstos en los procesos fotoinducidos tanto para purificación del agua, como en la producción de hidrógeno como fuente alterna de energía. Por otro lado, también se busca establecer relaciones de las variaciones cristaloquímicas dentro de una familia de materiales con su actividad fotocatalítica. Es por ello que en la actualidad el desarrollo de los nuevos materiales depende principalmente de la aplicación a la que vaya a ser sometido. En este sentido, en los procesos fotoinducidos, específicamente en la fotocátalisis heterogénea se han venido incrementando el número de publicaciones al respecto, destacando el empleo de materiales alternos al TiO_2 , dentro de los cuales se

pueden mencionar los siguientes: SrTiO_3 , $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Cs}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, NaNbO_3 , NaTaO_3 , $\text{NaTaO}_3:\text{La}$, WO_3 , $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, BaTi_4O_9 , $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, y $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, los cuales han sido probados en procesos fotoinducidos para la reacción de descomposición del agua¹⁻¹² y en reacciones de degradación de compuestos orgánicos.¹³⁻²⁵

En particular, los semiconductores con estructura tipo perovskita simple ABO_3 , y doble laminar, $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_7$, han llamado considerablemente la atención debido a sus características estructurales, que les permiten incluso incorporar iones dentro de su estructura, generando con ello un incremento considerable de sus propiedades fotocatalíticas.^{1,3,5,26-29} La mayoría de los reportes acerca de estos semiconductores hacen referencia a que han sido preparados mediante reacción en estado sólido, debido a la necesidad de altas temperaturas que favorezcan la formación de dichas estructuras cristalinas. Sin embargo, esta situación ha provocado que sus propiedades texturales se vean afectadas y consecuentemente su actividad fotocatalítica disminuye. En años recientes se ha trabajado en la síntesis de estos materiales empleando diversos métodos alternos a la reacción en estado sólido, con la finalidad de incrementar su desempeño fotocatalítico mediante la mejora de sus características texturales. Por ejemplo, el NaTaO_3 y $\text{NaTaO}_3:\text{A}$ (La y Sm) han sido obtenidos por sol-gel,¹⁸⁻²⁰ microondas,⁹ electrohilado,²² hidrotermal^{7,14,25} y solvotermal.²⁶ Mientras que el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ha sido preparado por el método de polimerización compleja²⁷ y el método hidrotermal.²⁸ Adicional a los cambios que genera el empleo de una ruta de síntesis alterna a la reacción en estado sólido, también se ha reportado que



Estructura tipo perovskita.

cuando el ángulo de enlace O-M-O es cercano a 180° se presenta una alta energía de excitación que permite una mayor movilidad del par hueco-electrón generado, evitando con ello su recombinación y mejorando su actividad fotocatalítica.^{2,26,29-32}

Una de las principales aplicaciones que se le ha dado a los materiales anteriormente mencionados es en la generación de hidrógeno a partir de la descomposición del agua, sin embargo, dadas las modificaciones que pueden ser realizadas al variar los métodos de síntesis, el campo de uso puede ser amplio, desde la eliminación de herbicidas, pesticidas, fármacos, hasta la oxidación de colorantes orgánicos mediante procesos fotoinducidos. En particular, los colorantes y las pinturas son parte de los principales contaminantes presentes en los efluentes industriales, por lo que la eliminación del color del agua residual de textiles ha sido objeto de estudio por la potencial toxicidad de los colorantes y por los grandes problemas de visibilidad que se pueden presentar.³³ La mayoría de los colorantes son compuestos orgánicos o metal-orgánicos, cuya estructura está formada principalmente por grupos de anillos aromáticos, lo que en ocasiones hace más complicada su eliminación mediante los tratamientos convencionales.

En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos de la preparación tanto por el método sol-gel como por reacción en estado sólido, de óxidos semiconductores con estructura tipo perovskita simple, ABO_3 y doble, $A_2M_2O_7$, como son el $NaTaO_3$, $NaTaO_3:A$ ($A = La, Sm$) y $Sr_2M_2O_7$ ($M = Ta, Nb$), respectivamente. Estos óxidos comúnmente estudiados en la reacción de conversión de agua en hidrógeno, mostraron la capacidad de degradar contaminantes orgánicos presentes comúnmente en agua residual, como son el Azul de Metileno, Cristal Violeta y Rojo Alizarín S, a partir de una reacción de óxido-reducción llevada a cabo bajo la acción de luz UV. El seguimiento de estas reacciones se llevó a cabo por la técnica de espectrofotometría de UV-Vis.

EXPERIMENTAL

Síntesis por Sol-Gel

La perovskita simple, $NaTaO_3$ y $NaTaO_3:A$ (La y Sm), se sintetizó a partir de etóxido de tántalo, $Ta(OC_2H_5)_5$ (Aldrich 99.98%), etanol (DEQ 99.8%) y acetato de sodio, $Na(CH_3CO_2)$ (Aldrich 99.7%).

Mientras que para la síntesis de los materiales dopados se utilizaron soluciones de acetato de lantano, $La(CH_3CO_2)_3$ (Aldrich 99.9%) y acetato de samario, $Sm(CH_3CO_2)_3$ (99.9%), en proporción 1% molar.

La perovskita doble laminar, $Sr_2M_2O_7$ ($M = Ta, Nb$), se preparó tomando como precursores isopropóxido de estroncio, $Sr[OCH(CH_3)_2]_2$ (Aldrich, 99.9%), o acetato de estroncio, $Sr(C_2H_3O_2)_2$ (Aldrich, 97%), agua desionizada y/o etilenglicol como disolvente, y etóxido de tántalo, $Ta(OC_2H_5)_5$ (Aldrich, 99.98%) y $Nb(OC_2H_5)_5$ (Aldrich, 99.95%).

En general, los semiconductores preparados por el método sol-gel se dejaron reaccionando durante un lapso comprendido entre 4 y 7 días a una temperatura constante de $70^\circ C$ bajo agitación vigorosa. Posterior a este periodo, los productos permanecieron en maduración de 24 a 36 horas. Los geles obtenidos se colocaron en una estufa a una temperatura de $70^\circ C$ durante 48 horas, para posteriormente ser tratados térmicamente en un rango de temperaturas entre 400 y $1000^\circ C$ por al menos 4 horas.

SÍNTESIS POR REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO

El $NaTaO_3$ se obtuvo al mezclar carbonato de sodio, Na_2CO_3 (Aldrich 99%) y óxido de tántalo, Ta_2O_5 (Aldrich 99%). Mientras que el $NaTaO_3:A$ ($A = La$ y Sm) se obtuvieron agregando a la mezcla anterior óxido de lantano, La_2O_3 (Aldrich 99.999%) u óxido de samario, Sm_2O_3 (Aldrich 99.99%). Los materiales se calcinaron a $850^\circ C$ por 3 horas, después de este tiempo, se molieron y se sometieron nuevamente a la misma temperatura por 12 horas.

Para la perovskita doble laminar, se partió de carbonato de estroncio, $SrCO_3$ (Aldrich, 99.9%) y óxido de tántalo o niobio, Ta_2O_5 (Aldrich, 99.99%) ó Nb_2O_5 (Aldrich, 99.9%). Después de realizar la homogenización de los precursores, se prepararon pastillas, las cuales fueron sometidas a diferentes temperaturas ($800-1030^\circ C$) y tiempos de reacción (12-24 h).

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y FÍSICOQUÍMICA

Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos-X en polvos (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB),

Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Espectroscopía de Infrarrojo (IR), Análisis Térmico (ATD/ATG), Análisis Textural (Fisisorción de N_2) y Espectrofotometría de Ultravioleta-Visible (UV-Vis).

PRUEBAS DE DESEMPEÑO FOTOCATALÍTICO

Las pruebas fotocatalíticas de degradación de los compuestos orgánicos se llevaron a cabo en un reactor tipo batch equipado con una lámpara de radiación monocromática, la cual opera en una longitud de onda de 254 nm y con una intensidad de $2000 \mu W \cdot cm^{-2}$. Previa a cada reacción fotocatalítica se realizaron pruebas de adsorción, en donde únicamente se colocaron el material y la solución de trabajo, sin el empleo de radiación. Para todos los colorantes se empleó una relación 1:1 y se utilizaron soluciones de concentración conocida, de la cual cada determinado tiempo se tomaron alícuotas de la solución expuesta a la luz UV y se analizaron en el espectrofotómetro de UV-Vis, monitoreando el cambio en la longitud de onda de máxima absorción para cada solución problema.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de rayos-X

Mediante el análisis de difracción de rayos-X fue posible corroborar la estructura cristalina de las perovskitas simple y doble laminar, $NaTaO_3$ y $NaTaO_3:A$ (La y Sm), y $Sr_2M_2O_7$ ($M = Ta, Nb$), respectivamente.

En la figura 1 se muestra el patrón de DRX de la perovskita simple, $NaTaO_3:A$ ($A = La$ y Sm), las

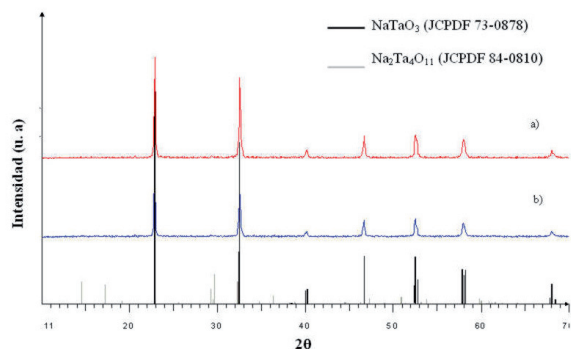


Fig. 1. Patrones de DRX de los tantalatos de sodio a) $NaTaO_3:La$, y b) $NaTaO_3:Sm$.

cuales presentan una considerable cristalización de la fase principal, $NaTaO_3$, de acuerdo a la base de datos (JCPDF 73-0878),³⁴ dicha cristalización se completa a la temperatura de $800^\circ C$. La presencia de los dos lantánidos, en el caso de los materiales dopados no se logró apreciar mediante esta técnica por lo que se considera que se obtuvieron materiales completamente puros. Sin embargo en ambos casos se encontró que estos metales de transición retardan la cristalización de la fase principal y en algunos casos favorecen la formación de una fase secundaria, la $Na_2Ta_4O_{11}$, la cual aparece en una proporción menor al 5%. Estas tendencias son similares a resultados que previamente habían sido reportados por Torres-Martínez *et al.*¹⁸

Con la finalidad de corroborar la estructura cristalina de los materiales dopados, se decidió llevar a cabo el refinamiento de sus parámetros de celda por el método Rietveld (DRX) utilizando el programa Topas RTM, ver figura 2. Para este cálculo se tomaron como base los datos reportados para la perovskita simple, $NaTaO_3$, en su fase ortorrómbica, $Pcmn$, $a = 5.5213 \text{ \AA}$, $b = 7.7952 \text{ \AA}$, $c = 5.4842 \text{ \AA}$, y $Vol = 236.04$ [JCPDF 73-0878].³⁴ De acuerdo a los resultados obtenidos del refinamiento, se encontró que los parámetros de celda del $NaTaO_3$ dopado con La ó Sm por cualquiera de las rutas de síntesis son más pequeños que los parámetros del $NaTaO_3$ preparado por estado sólido. Aunque las variaciones pueden ser asociadas con cambios en la estequiometría final, pues todas las muestras presentaron diferente contenido de sodio al inicial, no fue posible concluir si el dopante, La ó Sm, se incorporó en la estructura de la perovskita formando una solución sólida.

Por otra parte, en la figura 3 se muestran los patrones de DRX del tantalato de estroncio, $Sr_2Ta_2O_7$, preparado

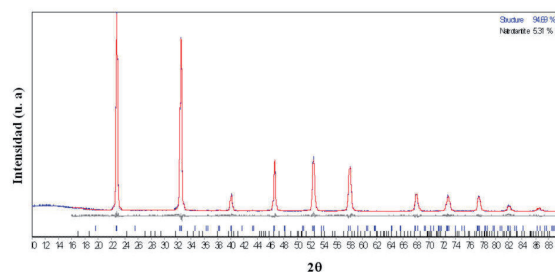


Fig. 2. Refinamiento por el método Rietveld del material $NaTaO_3:La$.

por el método sol-gel y reacción en estado sólido. Es evidente la obtención de la fase ortorrómbica $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (JCPDF 30-1304)³⁴ mediante ambos métodos, a una temperatura de 850°C para el método de química suave y a 1030°C para la reacción en estado sólido. En el caso de los niobiatos preparados por el método sol-gel, aún y cuando a 900°C se logró obtener la fase deseada, en el patrón de DRX aún se observan algunos picos que no lograron ser identificados ni como fase binaria del sistema ni como productos que se hayan generado a partir de los precursores que se emplearon para realizar la síntesis.

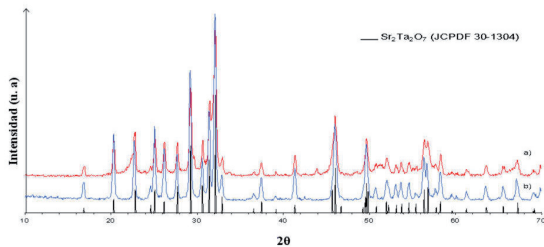


Fig. 3. Patrón de difracción de rayos-X de la perovskita doble laminar: a) $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -SG y b) $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -ES.

Por otro lado, al llevar a cabo la obtención de esta fase por estado sólido, no se presentó ningún problema ya que bajo condiciones similares de síntesis las señales características de cada una de las fases son altamente cristalinas y coinciden con su respectivo patrón de DRX reportado.³⁴ Para la reacción en estado sólido se logró disminuir la temperatura y el tiempo, 147°C y 188 h., para la síntesis de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, y 67°C y 138 h., para la síntesis de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, con respecto a lo reportado en literatura.³⁵

Microscopía electrónica de barrido

El análisis por MEB de los óxidos simples preparados por el método sol-gel reveló la presencia de materiales en forma de nanopartículas, además de observar cierta tendencia a formar aglomerados, algunos de ellos de forma esférica menores a 1 micra. De acuerdo a lo observado en la figura 4, la presencia del dopante, en el semiconductor NaTaO_3 : La preparado por sol-gel y calcinado a 600°C, favoreció la formación de nanopartículas de menor tamaño con respecto al NaTaO_3 . Mientras que en los óxidos preparados por estado sólido el tamaño de las partículas fue mayor a 1 micra y en algunos casos se observaron partículas sinterizadas de tamaño mayor

a 5 micras. La presencia de Sm y La fue detectada por el microanálisis de EDS (véase figura 4).

En el caso de los tantalatos de estroncio se logró apreciar una homogeneidad en las morfologías de los materiales preparados por sol-gel con acetato de estroncio y por reacción en estado sólido (véase figura 4). Se pueden apreciar aglomerados de partículas semiesféricas con tamaños promedios de 0.5 μm . Cuando el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ se preparó con isopropóxido de estroncio fue posible apreciar partículas alargadas en forma de fibras de 0.5 μm en promedio. En las micrografías correspondientes al $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado con etilenglicol es notable la diferencia de morfologías con el resto de las imágenes; aquí se observan partículas en forma de láminas con tamaños variables, las cuales tienden a agruparse y formar una serie de capas, formando cúmulos de fibras de aproximadamente 0.5 μm . Por otro lado, el niobiato de estroncio se obtuvo mediante

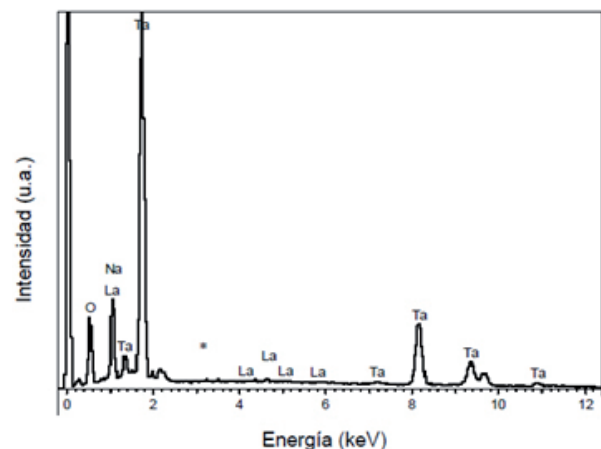
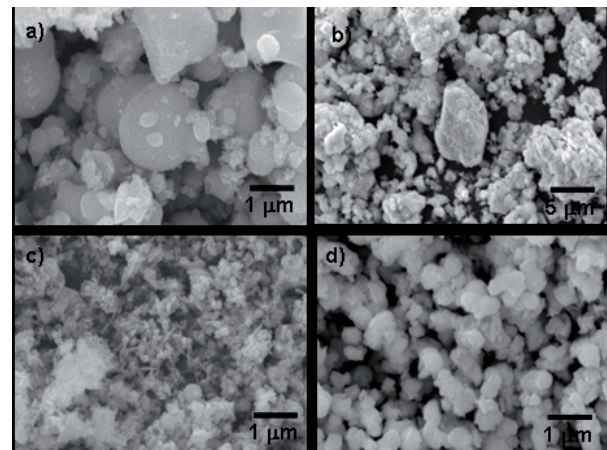


Fig. 4. Micrografías de a) NaTaO_3 : La-SG a 600°C, b) NaTaO_3 : La-ES a 850°C, c) $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -SG-ISO a 850°C y d) $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ -ES a 1030°C.

la síntesis con etilenglicol a manera de partículas alargadas con tamaños menores que los 0.5 μm . Para el $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ sintetizado por reacción en estado sólido se observaron partículas mayores a 0.5 μm .

Microscopía electrónica de transmisión

Con la finalidad de corroborar el tamaño nanométrico de las partículas de los óxidos estudiados en este trabajo, se llevó a cabo el análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET). En la figura 5 se muestra la imagen correspondiente a la perovskita simple, $\text{NaTaO}_3\text{:A}$ ($A = \text{La}$ y Sm), preparada por el método sol-gel y calcinada a 600°C. En la imagen podemos observar la presencia de aglomerados formados por pequeños cubos de tamaño menor a 50 nm. Lo anterior es una evidencia de que mediante el método sol-gel es posible la preparación de óxidos semiconductores con tamaño de partícula en escala nanométrica, lo cual se traduce

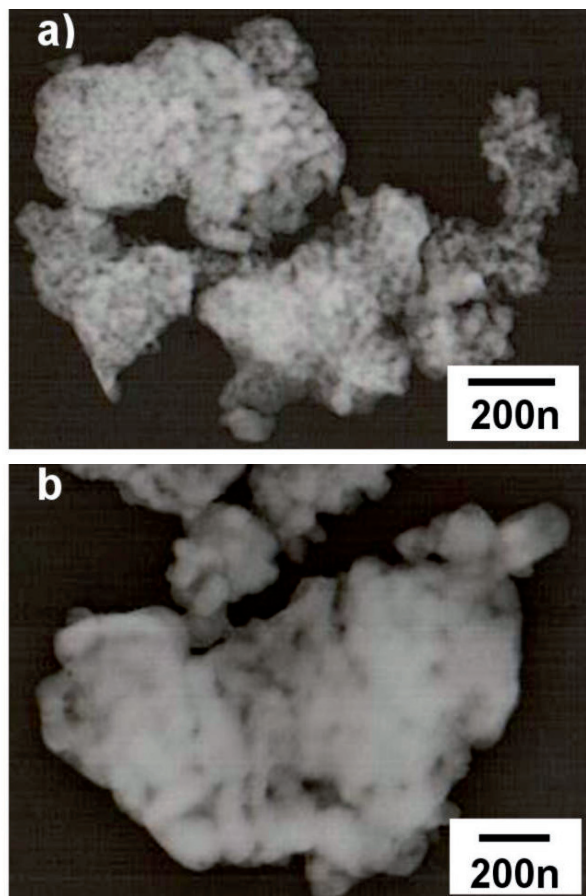


Fig. 5. Micrografía del análisis por MET de a) $\text{NaTaO}_3\text{:Sm}$ y b) $\text{NaTaO}_3\text{:La}$, óxidos preparados por sol-gel y calcinados a 600°C.

en materiales con áreas específicas grandes, lo que puede favorecer el desempeño fotocatalítico de estos materiales en reacciones de degradación de contaminantes orgánicos o en la producción de hidrógeno como fuente alterna de energía.

Análisis térmico y análisis de infrarrojo

Tanto el análisis térmico como el análisis por infrarrojo realizado a cada una de las muestras frescas de los óxidos preparados por sol-gel, arrojaron la evidencia de la eliminación del agua, eliminación de solventes, la combustión de la materia orgánica residual del proceso de síntesis empleado, y la cristalización de las fases presentes (no mostrados aquí). Cada uno de los picos y bandas detectadas en los análisis fueron asociados con los eventos anteriormente mencionados. Ambos análisis sirvieron para complementar la información de la caracterización estructural de cada una de las perovskitas, simple y doble laminar, sintetizadas en el presente trabajo.

Análisis de área superficial y determinación de energía de banda prohibida

La caracterización fisicoquímica de los óxidos preparados se llevó a cabo mediante el análisis de área superficial específica y la determinación de la energía de banda prohibida. El análisis de fisorción de N_2 sobre los óxidos semiconductores reveló que el área superficial específica, S_{BET} , disminuye al aumentar la temperatura de calcinación. En la figura 6 se presentan los resultados tanto del área superficial específica como los valores de energía de banda prohibida, E_g , obtenidos para las perovskitas simples y dobles laminares. El óxido que presentó el mayor valor de área superficial fue el $\text{NaTaO}_3\text{:Sm}$, preparado por sol-gel y calcinado a 600°C ($25 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Los altos valores de área superficial de cada uno de los óxidos preparados por sol-gel confirman el hecho de que a través de este método se obtienen nanopartículas. Asimismo, se observa que el ancho de banda de cada uno de los óxidos analizados se encuentra en el rango entre 3.6 y 4.7 eV, lo que nos indica que estos óxidos absorben luz a longitudes de onda menores a 400 nm. Lo anterior sugiere que para lograr la excitación de los electrones es necesario irradiarlos con luz ultravioleta para lograr un mejor desempeño fotocatalítico.

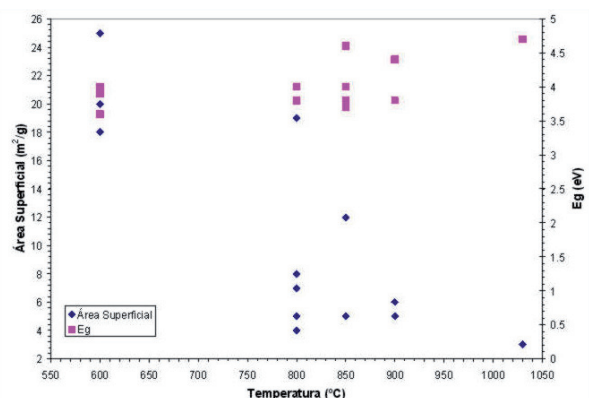


Fig. 6. Valores de área superficial y energía de banda prohibida en función de la temperatura de síntesis.

Desempeño fotocatalítico de las perovskitas simple y doble laminar en reacciones de degradación de contaminantes orgánicos

La tabla I muestra los resultados que se obtuvieron en las pruebas de degradación fotocatalítica para los óxidos tipo perovskita simple, NaTaO_3 y $\text{NaTaO}_3:\text{A}$ (La y Sm), en la degradación de Azul de Metileno. Como referencia, el NaTaO_3 sin dopar mostró tiempos de vida media superiores a los 89 min para esta misma reacción.

Por otro lado, en la tabla II se muestran los resultados de la actividad mostrada por los materiales semiconductores del tipo perovskita doble laminar en las reacciones de degradación de cristal violeta y rojo alizarín S. Estos óxidos mostraron una considerable degradación que alcanzaron en un lapso de 30 minutos de reacción, específicamente para el cristal violeta, colorante de la familia de los trifenilmetanos.³⁸ Comparando los resultados obtenidos en este trabajo de investigación con lo reportado en la degradación del CV con otros materiales, se tiene que las

perovskitas dobles laminares presentan mayores porcentajes de degradación, en tiempos de reacción fotocatalítica menores.³⁶⁻³⁷ Por otro lado, los tantalatos y niobatos de estroncio evaluados en las reacciones de fotocatalisis de Rojo Alizarín S mostraron un comportamiento similar al observado para la degradación de Cristal Violeta. Prácticamente todos los materiales presentaron actividad fotocatalítica superior a la fotólisis de los colorantes, tanto a pH 3 como a pH 5. Estos resultados para ambos valores de pH no muestran una variación significativa, además de que no se distingue claramente un efecto del pH sobre los porcentajes de degradación, ya que solamente el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{-ES}$ destaca cuando se trabajó a pH 3 y el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{-EG}$ cuando se realizó a pH 5.

Para ambos semiconductores podemos observar la tendencia a que conforme se incrementa la temperatura de calcinación, la actividad fotocatalítica se ve disminuida, por lo que las muestras preparadas por los métodos de química suave presentan los mejores porcentajes de degradación, así como la mayor constante de velocidad (k) y, consecuentemente, el menor tiempo de vida media ($t_{1/2}$). Estos parámetros cinéticos fueron calculados considerando que el comportamiento que presentaron todas las reacciones fotocatalíticas es de primer orden.

Finalmente, la actividad fotocatalítica de estos semiconductores se vio favorecida bajo irradiación de luz UV debido a que mostraron valores de E_g cercanos a 4.0 eV. Aunque no fue claro cuál variable tiene mayor peso en la actividad fotocatalítica, el empleo del método sol-gel ayudó a mejorar considerablemente las propiedades estructurales y propiedades fisicoquímicas de los semiconductores estudiados en este trabajo.

Tabla I. Parámetros cinéticos de la perovskita $\text{NaTaO}_3:\text{A}$ (A = La y Sm) en la reacción de degradación de Azul de Metileno.

Semiconductor	Método	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (min)	% Degradación	k (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
$\text{NaTaO}_3:\text{La}$	SG	600	300	85	0.0084	83
	SG	800		70	0.0063	110
	ES	850		60	0.0047	147
$\text{NaTaO}_3:\text{Sm}$	SG	600	300	80	0.0106	65
	SG	800		65	0.0059	117
	ES	850		70	0.0067	103

Tabla II. Parámetros cinéticos de la perovskita doble laminar $Sr_2M_2O_7$ ($M = Ta$ y Nb) en las reacciones de degradación de Cristal Violeta y Rojo Alizarín S.

	Método	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (min)	pH=3			pH=5		
				% Degradación	k (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	% Degradación	k (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
Cristal Violeta									
$Sr_2Ta_2O_7$	SG-ISO	850	30	98	0.1370	5	80	0.0408	17
	SG-EG	900		92	0.0802	9	97	0.1055	7
	ES	1030		84	0.0623	11	85	0.0622	11
$Sr_2Nb_2O_7$	SG-EG	800		88	0.0903	8	62	0.0231	30
	ES	1030		62	0.0396	18	75	0.0378	18
Rojo Alizarín S									
$Sr_2Ta_2O_7$	SG-ISO	850	30	24	0.0171	41	39	0.0208	33
	SG-EG	900		22	0.0174	40	51	0.0253	27
	ES	1030		49	0.0281	25	53	0.0230	30
$Sr_2Nb_2O_7$	SG-EG	800		28	0.0219	32	60	0.0251	28
	ES	1030		42	0.0204	34	53	0.0214	32

CONCLUSIONES

Mediante el método sol-gel se logró obtener los óxidos tipo perovskita simple y doble laminar en forma de nanopartículas, con tamaños menores a 50 nm para el caso de la perovskita simple, $NaTaO_3$, $NaTaO_3:A$ ($A = La, Sm$) y menores a 400 nm para el caso de la perovskita doble laminar, $Sr_2M_2O_7$ ($M = Ta, Nb$). Los óxidos tipo perovskita simple, $NaTaO_3$ y $NaTaO_3:A$ ($A = La, Sm$) cristalizaron en la fase $NaTaO_3$ ortorrómbica, y su estructura fue corroborada mediante el refinamiento del método Rietveld a través de difracción de rayos-X. En el caso de la perovskita doble laminar, $Sr_2M_2O_7$ ($M = Ta, Nb$), se logró establecer nuevas condiciones para su síntesis por el método de reacción en estado sólido.

Todos los semiconductores sintetizados en el presente trabajo mostraron un buen desempeño fotocatalítico en las reacciones de degradación de contaminantes orgánicos presentes comúnmente en agua residual, como son el azul de metileno, el cristal violeta y el rojo alizarín S. La actividad fotocatalítica de estos semiconductores se vio favorecida bajo irradiación de luz UV debido a que mostraron valores de E_g cercanos a 4.0 eV. Aunque no fue claro cuál variable tiene mayor peso en la actividad fotocatalítica, el empleo del método sol-gel ayudó a mejorar considerablemente las propiedades

estructurales y propiedades fisicoquímicas de los semiconductores estudiados en este trabajo. También, se encontró que la presencia de un agente dopante, en el caso de la perovskita simple, tiene un efecto favorable ya que permite controlar la cristalización de la fase y mantener altos valores de área superficial específica en este tipo de materiales en comparación con los preparados por reacción en estado sólido. Por otra parte, en el caso de la perovskita doble laminar, el uso de un disolvente adecuado durante el proceso sol-gel, ayudó a mejorar la cristalinidad de la fase deseada a más baja temperatura, manteniendo además áreas específicas ligeramente mayores a las obtenidas por los materiales preparados por reacción en estado sólido. Por lo anterior, los semiconductores preparados por el método sol-gel en este trabajo, $NaTaO_3$, $NaTaO_3:A$ ($A = La, Sm$), y $Sr_2M_2O_7$ ($M = Ta, Nb$), pueden ser considerados como potenciales candidatos a ser utilizados en procesos fotoinducidos para la purificación del agua.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la UANL por el apoyo financiero a través de los proyectos PAICYT-UANL 2007, y al CONACYT por el apoyo económico a través de los proyectos de Cooperación Bilateral México-Korea 2007-2009, y Ciencia Básica 84809.

REFERENCIAS

1. H. Kato *et al.* Chem. Lett. 33 (10), 348 (2004).
2. Kakihana, M. *et al.* J. Catal. 232 (1), 102–107 (2005).
3. A. Kudo *et al.* Chem. Lett. 34 (1), 54–55 (2005).
4. K. Domen *et al.* Chem. Commun. 3829 (2005).
5. A. Kudo *et al.* Chem. Lett. 35 (9), 1052–1053 (2006).
6. K. Domen *et al.* Nature 440, 295 (2006).
7. X. Zhou *et al.* Appl. Surf. Sci. 255, 2803–2807 (2008).
8. Z. Lia *et al.* Int. J. Hydrogen 34, 147–152 (2009).
9. Z.G. Zou *et al.* Solid State Ionics 180, 1539–1542 (2009).
10. G. Li. Mater. Chem. Phys. 121 (1-2), 42–46 (2010).
11. Y. Wang *et al.* Reac. Kinet. Mech. Cat. 99 (2), 485–491, (2010).
12. X. Tang *et al.* J. Solid State Chem. 183 (1), 192–197 (2010).
13. G. Meng *et al.* Mater. Res. Bull. 42 (2) 334–344 (2007).
14. X. Li *et al.* J. Phys. Chem. C 113, 19411–19418 (2009).
15. Y. Jiang *et al.* Mater. Chem. Phys. 96, 234–239 (2006).
16. L. Torres-Martínez *et al.* Ceramic Transactions Series 193, 197–211 (2006).
17. S. Hwang *et al.* J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 183, 176–181 (2006).
18. L. Torres-Martínez *et al.* Mater. Sci. Forum 544–545, 103–106 (2007).
19. W. Lin *et al.* Appl. Phys. Lett. 89 (21), 211904–211904-3 (2006).
20. H. Teng *et al.* Appl. Catal. A-Gen. 331, 44–50 (2007).
21. J. Li *et al.* J. Sol-Gel Sci. Technol. 53 (2), 480–484 (2010).
22. H. Cheng *et al.* Chem. Lett. 38 (3), 214 (2009).
23. Y. Zhu *et al.* Chem. Lett. 33 (7), 900–901 (2004).
24. M. Kakihana *et al.* Chem. Mater. 14 (8), 3369–3376 (2002).
25. G. Chen *et al.* Int. J. Hydrogen Energ. 34 (5), 2113–2120 (2009).
26. A. Kudo *et al.* J. Phys. Chem. B 104 (3) 571–575 (2000).
27. K. Rajeshwar J. Appl. Electrochem. 37 (7) 765–787 (2007).
28. A. Fujishima *et al.* Int. J. Hydrogen Energ. 32 (14) 2664–2672 (2007).
29. A. Kudo *et al.* Chem. Phys. 339 (1-3), 104–110 (2007).
30. A. Kudo *et al.* J. Phys. Chem. B 106 (48), 12441–12447 (2002).
31. A. Kudo *et al.* J. Am. Chem. Soc. 125 (10) 3082–3089 (2003).
32. A. Kudo *et al.* Catal. Today 78 (1-4), 561–569 (2003).
33. K. Rajeshwar *et al.* J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Reviews. 9 (4), 171–192 (2008).
34. ICDD, software; PDF Maint Database V.4, 2005
35. S. Ji *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (6), 1315–1321 (2005).
36. A. Gupta *et al.* Dyes Pigments 66 (3) 189–196 (2005).
37. C. Lu *et al.* Dyes Pigments 75 (2), 434–442 (2007).
38. R. Macy, Química Orgánica Simplificada, Reverté (1976).