

Actividad fotocatalítica de $L\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ y $H\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ en la degradación de rodamina B por acción de luz visible

Daniel Sánchez Martínez, Azael Martínez de la Cruz,
Enrique López Cuéllar, Ubaldo Ortiz Méndez

División de Estudios de Posgrado, FIME-UANL
azmartin@gama.fime.uanl.mx



RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó la actividad fotocatalítica del óxido semiconductor Bi_2MoO_6 por acción de luz visible en la degradación de rodamina B (RhB) en solución acuosa. El Bi_2MoO_6 fue sintetizado por reacción en estado sólido en sus dos formas cristalinas más representativas, la fase de baja $L\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ y de alta temperatura $H\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$. Durante la cinética de degradación de RhB, el polimorfo $L\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ presentó la mejor actividad fotocatalítica. Se disminuyó el tamaño de partícula mediante una molienda mecánica a diferentes tiempos, logrando conseguir para el polimorfo de baja temperatura, $L\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, un aumento en la actividad fotocatalítica del 50%.

PALABRAS CLAVE

Bi_2MoO_6 , fotocatalisis, rodamina B.

ABSTRACT

The photocatalytic activity of the semiconductor oxide Bi_2MoO_6 by visible light in the degradation of Rhodamine B in aqueous solution was evaluated in this research. The Bi_2MoO_6 was synthesized by solid state in the two crystalline forms, low $L\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ and high $H\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ temperature. The $L\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ presents the best photocatalytic activity. The particle size was reduced using a ball mill in different times. An increase of the photocatalytic activity of 50% was achieved for the polymorph of low temperature, $L\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$.

KEYWORDS

Bi_2MoO_6 , photocatalysis, RhB

INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado en la última década, el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación como los procesos o técnicas avanzadas de oxidación (TAO's o PAO's). Las TAO¹⁻⁵ se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes.^{6,7} Un ejemplo de estas técnicas es la fotocatalisis heterogénea.

En los últimos años la fotocatalisis heterogénea se ha posicionado como una tecnología promisoría, eficiente y limpia para la remoción de contaminantes orgánicos en aguas residuales.⁸⁻¹⁰ La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en utilizar un sólido semiconductor (normalmente de banda de energía prohibida ancha) que es capaz de absorber directa o indirectamente energía radiante (visible o UV) igual o superior a su banda de energía prohibida.

A través de la tecnología de la fotocatalisis heterogénea existen reportes de degradación de sustancias como fenoles,^{11,12} clorofenoles,^{13,14} halocarburos,^{15,16} surfactantes,^{17,18} pesticidas,^{19,20} cianuros,^{21,22} mercaptanos,²³ colorantes²⁴⁻²⁶ y aceites pesados.^{27,28} En este sentido, la fotocatalisis heterogénea permite la reducción de contaminantes en aguas residuales hasta la total mineralización de los compuestos en CO₂ y H₂O o bien hasta valores mínimos donde otros métodos fallan.

Diversos óxidos semiconductores han sido probados con anterioridad como fotocatalizadores, entre los que destaca el TiO₂ en su forma polimórfica de anatasa. La alta actividad fotocatalítica exhibida por el TiO₂ aunada al bajo costo del material y a su nula toxicidad, han convertido al TiO₂ en el fotocatalizador por excelencia. No obstante, el TiO₂ presenta el inconveniente de ser activado en la región UV del espectro, misma que constituye tan sólo el 4% del espectro solar limitando así su aplicación.²⁹ Por lo anterior, se ha explorado la posibilidad que presentan diversos óxidos semiconductores para ser activados con luz visible.

La actividad fotocatalítica del óxido semiconductor Bi₂WO₆ ha sido probada anteriormente en el visible para la descomposición de agua en hidrógeno y oxígeno^{30,31} así como para la degradación de diversos orgánicos como el acetaldehído, cloroformo y rodamina B.³²⁻³⁵ La estructura cristalina que presenta este óxido es conocida como del tipo Aurivillius. Las cuales pueden describirse como capas de octaedros tipo perovskita de composición (A_{n-1}M_nO_{3n+1})²⁻, donde n representa el número de capas de octaedros tipo perovskita que están separados por láminas de composición (Bi₂O₂)²⁺.

El mineral keochillinite (Bi₂MoO₆) presenta una estructura del tipo Aurivillius y ha sido descrito

por Raymond³⁶ como un sistema ortorrómbico con parámetros de celda a= 5.4822 Å, b= 16.1986 Å, c= 5.5091 Å, Z= 4 y con un grupo espacial Pca2₁, cuyos datos cristalinos son muy similares a la fase Bi₂WO₆.

El Bi₂MoO₆ llega a cristalizar en cuatro fases polimórficas, que pueden ser aisladas en incrementos de temperatura, las cuales tienen diferentes aplicaciones como conductor iónico,³⁷ material ferroeléctrico,³⁸ y también catalizador.³⁹ Las fases más importantes son el polimorfo de baja temperatura L-Bi₂MoO₆ [γ(L)] con una estructura tipo Aurivillius y el polimorfo de alta temperatura H-Bi₂MoO₆ [γ(H)], este último con una estructura tipo Sillen.⁴⁰

La actividad fotocatalítica de los polimorfos de Bi₂MoO₆ se probó utilizando como modelo la degradación oxidativa del colorante rodamina B. El colorante, cuya estructura molecular se observa en la figura 1, pertenece a la familia de los xantanos y es utilizada en la industria cosmética, farmacéutica y de alimentos. Fue el primer colorante naranja empleado para la investigación del agua subterránea y puede ser aplicada para la coloración de algodón, seda, papel, bambú y cuero. Dado su potencial como agente cancerígeno, descubierto recientemente, el estudio de su remoción de aguas residuales se hace un tópico de interés relevante.⁴¹

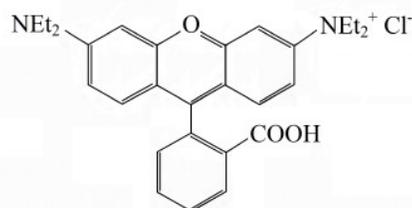


Fig. 1. Estructura de la Rodamina B (RhB).

EXPERIMENTACIÓN

Diseño del reactor

Se diseñó un reactor con el propósito de llevar a cabo las pruebas fotocatalíticas mediante el uso de óxidos semiconductores en la degradación de RhB. El reactor está constituido por tres secciones, como se observa en la figura 2:

En la sección (S1) se representa la parte de enfriamiento del reactor, por donde se hace circular agua para mantener una temperatura de trabajo de

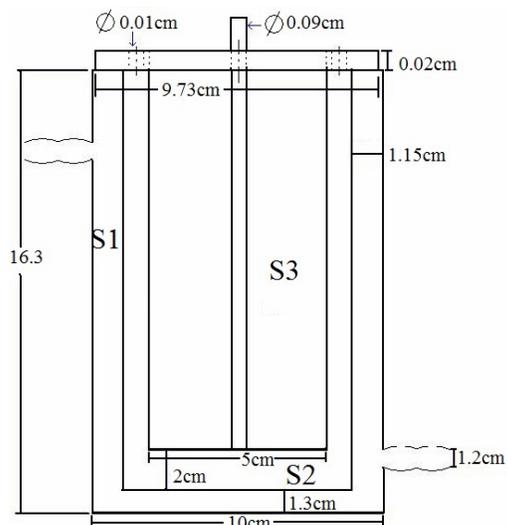


Fig. 2. Reactor Fotocatalítico.

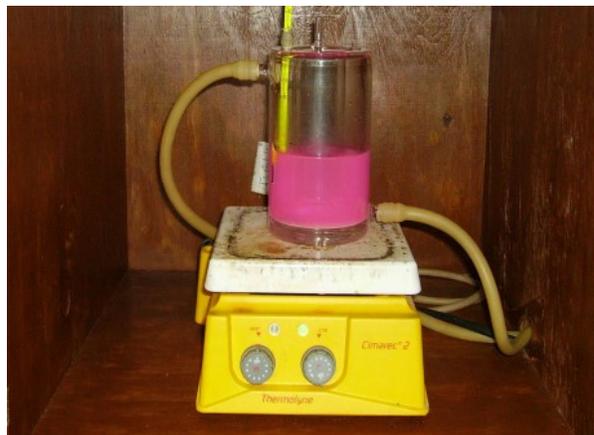
25°C ± 2. En la sección S2 se coloca la sustancia a degradar, que en este caso particular de estudio es la rodamina B (RhB), junto con el compuesto fotocatalizador y la sección S3 es la tapa del reactor, donde se posicionó inmersa la lámpara para estar en contacto directo con la solución de RhB y el material fotocatalizador.

Síntesis de los fotocatalizadores

La síntesis de los óxidos cerámicos utilizados como fotocatalizadores fue realizada por reacción en estado sólido. Para este propósito se partió de los óxidos Bi₂O₃ (Aldrich) y MoO₃ (Merck). Los óxidos de partida se mezclaron en la proporción estequiométrica adecuada en un mortero de ágata durante 20 minutos. Posteriormente los polvos se colocaron en un crisol de porcelana que fue transferido a un horno eléctrico para llevar a cabo el tratamiento térmico a 550°C para la obtención del polimorfo de baja temperatura y a 700°C para la síntesis del polimorfo de alta temperatura, en ambos casos la mezcla de la reacción permaneció en el horno eléctrico durante un tiempo de reacción de 96 horas.⁴²

Caracterización estructural

La caracterización estructural de las fases sintetizadas se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo, utilizando para dicho propósito un difractómetro Bruker Advanced X-ray Solutions D8 con radiación de Cu K α (λ_{RX} =



Fotografía del reactor fotocatalítico antes de encender la lámpara de xenón.

1.5406 Å), un detector de alta velocidad Vantec 1 y un filtro de níquel. Para el cálculo del tamaño de cristal a partir de los difratogramas se utilizó la ecuación de Scherrer.⁴³ la determinación del tamaño de las partículas se midió utilizando un microscopio óptico Olympus BX60 para uso de reflexión y transmisión.

Propiedades ópticas

Para el cálculo de banda de energía prohibida en este estudio se utilizó un equipo Perkin Elmer Precisely Lambda 35 espectrofotómetro UV/VIS con esfera de integración.

Propiedades texturales

El área superficial de los óxidos fue determinada mediante la técnica de área superficial BET (Brunauer Emmett Teller) utilizando un NOVA 2000e Quantachrome Instrument (Surface Area & Pore Size Analyzer), en el cual se realizó la adsorción con N₂ empleando celdas de 9 mm a 77 K, con un tiempo de desgasificación de 1 hora a 300°C.

Pruebas fotocatalíticas

Para la prueba de los molibdatos como fotocatalizadores se colocaron 100 mL de una solución de RhB en un vaso de precipitados de 250 mL y se le añadió 220 mg del fotocatalizador, luego se colocó en ultrasonido durante 20 minutos con el fin de eliminar aglomerados, posteriormente se retiró del ultrasonido y se le agregaron 120 mL de solución de RhB para completar los 220 mL. La solución se colocó en el reactor, se midió el pH

de la solución al inicio y al final de la degradación de RhB, posteriormente se colocó la solución en agitación durante 1 hora en oscuridad hasta alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción y se tomó una alícuota de 7 mL una vez transcurrido este tiempo, se encendió una lámpara de Xenón de 2100 lm y se tomaron alícuotas de 7 mL en diferentes intervalos de tiempo las cuales fueron centrifugadas durante 20 min a 4000 rpm. Por último la solución filtrada, fue analizada por espectroscopía de UV-VIS a $\lambda = 554$ nm que es el punto de mayor absorción de la RhB. Los experimentos se llevaron a una temperatura de 25 °C \pm 2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como resultado de la síntesis de L-Bi₂MoO₆ se obtuvieron polvos policristalinos, cuya difractograma se muestra en la figura 3, de intensa coloración amarilla. En contraparte los polvos obtenidos para el polimorfo de alta temperatura, H-Bi₂MoO₆, fueron de color blanco opaco y su difractograma se presenta en la figura 4.

Las características de los fotocatalizadores se muestran en la tabla I, y se determinaron mediante las técnicas mencionadas en la sección de experimentación.

Se realizaron pruebas fotocatalíticas variando la concentración de RhB a 5ppm y 10ppm (figura 5). El polimorfo que presentó la mejor actividad

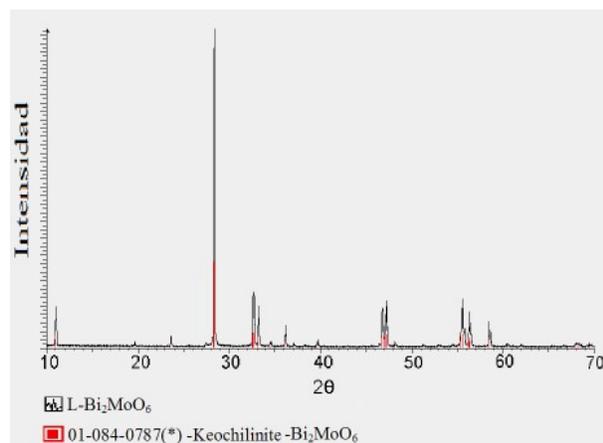


Fig. 3. Difractograma del polimorfo de baja temperatura (L-Bi₂MoO₆).

Nota: Para apreciar las figuras a color, el lector puede consultar el artículo en su formato electrónico, en la página de la revista *Ingenierías* en Internet.

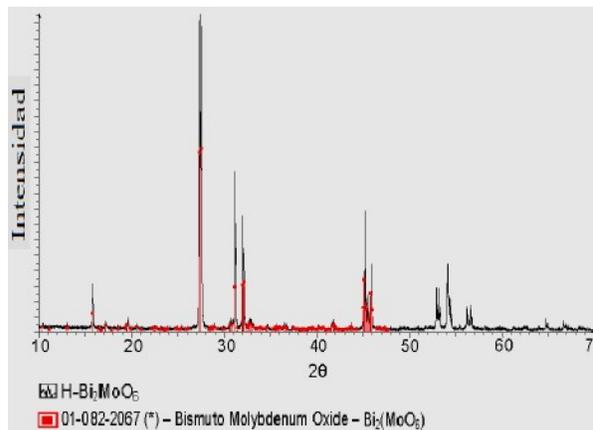


Fig. 4. Difractograma del polimorfo de alta temperatura (H-Bi₂MoO₆).

Tabla I. Características de los fotocatalizadores obtenidos.

Compuesto		Tamaño de cristal (nm)	Área superficial BET (m ² /g)
H-Bi ₂ MoO ₆ (ES)		52	4.21
L-Bi ₂ MoO ₆ (ES)		80	3.82
Activado mecánicamente (L-Bi ₂ MoO ₆)	5 hrs	16	5.61
	11 hrs	17	6.32
	21.5 hrs	18	8.47

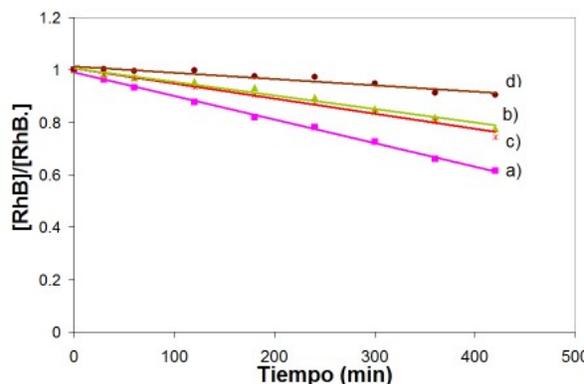


Fig. 5. Pruebas fotocatalíticas a diferente concentración a) L-Bi₂MoO₆ y b) H-Bi₂MoO₆ a una concentración de RhB= 5 ppm, c) L-Bi₂MoO₆ y d) H-Bi₂MoO₆ con RhB= 10 ppm.

fotocatalítica en la degradación de RhB a las dos concentraciones de trabajo fue el de baja temperatura L- Bi₂MoO₆ que presentó un E_g menor y un área superficial mas grande, además de que presenta una estructura consistente de capas tipo perovskita de octaedros de MoO₆, la cual es a menudo ventajosa para fotocatalizadores.⁴⁴

Para poder aumentar la actividad fotocatalítica de ambos materiales se realizó una molienda mecánica mediante un molino de bolas para disminuir el tamaño de partícula y por consiguiente aumentar su área superficial. La figura 6 muestra los difractogramas del polimorfo de baja temperatura, obtenido mediante reacción en estado sólido y activado mecánicamente.

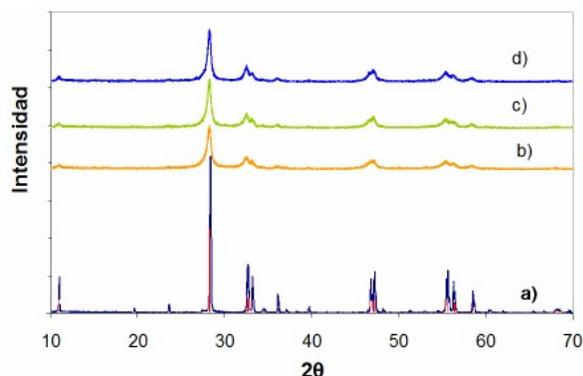


Fig. 6. Difractograma del polimorfo de baja temperatura (L-Bi₂MoO₆), JCPDS No. 01-084-0787 -Keochilinite- Bi₂MoO₆ (color rojo). a) estado sólido, y activado mecánicamente b) 5 horas, c) 11 horas y d) 21.5 horas.

Una vez hecho lo anterior se realizó una prueba fotocatalítica con el polimorfo de baja temperatura activado durante 21.5 horas y se comparó con el mismo sin activación mecánica (ver figura 7) resultando una mejora en su actividad fotocatalítica para la degradación de RhB. Los datos cinéticos más significativos para los óxidos obtenidos son mostrados en la tabla II.

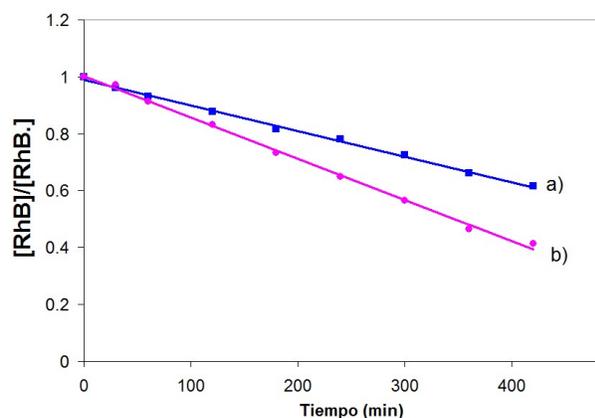


Fig. 7. Prueba fotocatalítica de degradación de RhB con L-Bi₂MoO₆ a) estado sólido y b) activado mecánicamente durante 21.5 horas.

Tabla II. Constante de velocidad y $t_{1/2}$ de la degradación hB (5 ppm) a una relación de 1 mg/mL de fotocatalizador.

Método	Fase	Constante de velocidad (min ⁻¹)	tiempo de vida media ($t_{1/2}$ min)
Estado sólido	H-Bi ₂ MoO ₆	0.0006	1155
	L-Bi ₂ MoO ₆	0.0011	630
Activado mecánicamente	L-Bi ₂ MoO ₆ 21.5 h	0.0021	330

CONCLUSIONES

El óxido Bi₂MoO₆ en sus dos formas policristalinas de alta y baja temperatura mostró actividad fotocatalítica para la degradación de RhB por acción de la luz visible. Una mayor actividad fotocatalítica fue observada en el polimorfo de baja temperatura (L-Bi₂MoO₆), lo anterior puede estar asociado a su arreglo cristalino en forma de capas tipo perovskita de octaedros MoO₆ y su menor valor de banda de energía gap. Mediante la activación mecánica del polimorfo L-Bi₂MoO₆ se le pudo aumentar su área superficial y por lo tanto su actividad fotocatalítica en la degradación de RhB hasta un 50% más que por reacción en estado sólido.

REFERENCIAS

- O. Legrini, E. Oliveros y A.M. Braun, *Chem. Rev.*, 93, (1993), 671-698.
- C.P. Huang, Ch. Dong y Z. Tang, *Waste Management*, 13, (1998), 361-377.
- US/EPA Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R-28/004 (1998).
- The AOT Handbook, Calgon Carbon Oxidation Technologies, Ontario (1996).
- J.R. Bolton y S.R. Cater, "Aquatic and Surface Photochemistry", 467-490. G.R. Helz, R.G. Zepp y D.G. Crosby Editores. Lewis, Boca Raton, FL, EEUU (1994).
- Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Documento disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/cyted/default.html>. Cyted, Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. Corporación Iberoamericana, (2003).
- Peiró Muñoz Ana M. Nuevas Aportaciones al Desarrollo de Metodologías en Química Verde: Eliminación Fotocatalítica de Contaminantes

- Fenólicos – Preparación de Fotocatalizadores Mediante Procesos Químicos Suaves [Tesis Doctoral, Unitat de Química Física], WA: Universitat Autònoma de Barcelona. Enero, (2003).
8. D. Bahnemann, *Solar Energy*, 77, (2004), 445.
 9. J. Wu, T. Zhang, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, (2004), 171.
 10. D. Chatterjee, S. Dasgupta, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6, (2005), 186.
 11. M. Barbeni, M. Morello, E. Pramauro, M. Vincenti, N. Serpone, E. Borgarello, E. Pellizzetti, *Chemosphere*, 16, (1987), 1165.
 12. A. Scalfani, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.*, 94, (1990), 829.
 13. U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat, *J. Catal.*, 167, (1997), 25.
 14. U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat, *Res. Chem. Intermed.*, 23, (1997), 355.
 15. F. Abramovic Biljana, B. Anderluh Vesna, S. Topalov Andelka, F. Gaál Ferenc, *Appl. Catal. B: Environ.*, 48, (2004), 213.
 16. V. Augugliaro, A. Bianco Prevot, J. Cáceres Vázquez, E. García-López, A. Irico, V. Loddo, S. Malato Rodríguez, G. Marci, L. Palmisano, E. Pramauro, *Adv. Environ. Res.*, 8, (2004), 329.
 17. S. Gelover, T. Leal, E.R. Bandala, A. Román, A. Jimene, C. Estrada, *Water Sci. Technol.*, 42, (2000), 101.
 18. T. Zhang, T. Oyama, S. Horikoshi, J. Zhao, N. Serpone, H. Hidaka, *Appl. Catal. B: Environ.*, 42, (2003), 13.
 19. D.D. Dionysiou, A.P. Khodadoust, A.M. Kern, M.T. Suidan, I. Baudin, J.-M. Laine, *Appl. Catal. B: Environ.*, 24, (2000), 139.
 20. I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Appl. Catal. B: Environ.*, 42, (2003), 319.
 21. D. Bhakta, S.S. Shukla, M.S. Chandrasekharaiah, J. Margrave, *Environ. Sci. Technol.*, 26, (1992), 625.
 22. J. Peral, J. Munaz, X. Domenech, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 55, (1990), 251.
 23. M.H. Habib, S. Tangestaninejad, B. Yadollahi, *Appl. Catal. B: Environ.*, 33, (2001), 57.
 24. I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Appl. Catal. B: Environ.*, 49, (2004), 1.
 25. E. Kusvuran, C. Gulnaz, S. Irmak, O.M. Atanur, H.I. Yavuz, O. Erbatir, *J. Hazard. Mater.*, B 109, (2004), 85.
 26. A. Aguedach, S. Brosillon, J. Morvan, E.K. Lhadi, *Appl. Catal. B: Environ.*, 57, (2005), 55.
 27. R.L. Ziolli, W.F. Jardim, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 155, (2003), 243.
 28. R.F. Lee, *Spill Sci. Technol. Bull.*, 8, (2003), 157.
 29. D. Chatterjee, S. Dasgupta, *J. of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6, (2005), 186.
 30. A. Kudo, S. Hijii, *Chem. Lett.*, (1999) 1103.
 31. A.P. Finlayson, E. Ward, V.N. Tsaneva, B.A. Glowacki, *Journal of Power Sources*, 145, (2005), 667.
 32. J. Tang, Z. Zoub, J. Ye, *Catalysis Letters*, 92, (2004), 1.
 33. S. Zhang, Ch. Zhang, Y. Man, Y. Zhu, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, (2006), 62.
 34. H. Fu, Ch. Pan, W. Yao, Y. Zhu, *J. Phys. Chem.*, B 109, (2005), 22432.
 35. Ch. Zhang, Y. Zhu, *Chem. Mater.*, 17, (2005), 3537.
 36. H. W. Newkirk, P. Quadflieg, J. Liebertz and A. Kockel, *Ferroelectrics*, 4, (1972), 51.
 37. Chiodelli, G.; Magistris, A.; Spinolo, G.; Tomasi, C.; Antonucci, V.; Giordano, N. *Solid State Ionics*, 74, (1994), 37.
 38. Ismailzade, I. H.; Aliyev, I. M.; Ismailzov, R. M.; Alekberov, A. I.; Rzayev, D. A. *Ferroelectrics*, 22, (1979), 853.
 39. Portela, M. F.; Pinheiro, C.; Dias, C.; Pires, M. *J. Stud. Surf. Sci. Catal.*, 67, (1991), 77.
 40. L.G. Sillen and K. Lundborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 252, (1943), 2.
 41. X. Wang, M. Song, Y. Long, *Journal of Solid State Chemistry*, 156, (2001), 325.
 42. J.G. Thompson, S. Schmid and R.L. Whithers, *J. Solid State Chem.*, 101, (1992), 309-321.
 43. A.R. West, *Solid State Chemistry and its applications*, ed. By John Wiley & Sons, ISBN 0 471 90377 9 (1984) pp. 174.
 44. Kato, H.; Kudo, A. *J. Phys. Chem.*, B 105, (2001), 4285.