

**SÍNTESIS DE SÍLICE MESOPOROSA ORDENADA  
HEXAGONALMENTE MCM-41 CON PENTÓXIDO  
DE NIOBIO INCORPORADO Y SU EFECTO  
FOTODEGRADANTE**

**Estudiante:** Lucy Caterine Daza Gómez  
**Director:** Jorge Enrique Rodríguez Páez, Ph.D.  
**Co-director:** Alfonso Enrique Ramírez, Ph.D.

**Grupos de investigación:** Ciencia y Tecnología de  
Materiales Cerámicos (CYTEMAC) y Catálisis

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA**





**SÍNTESIS DE SÍLICE MESOPOROSA ORDENADA  
HEXAGONALMENTE MCM-41 CON PENTÓXIDO DE NIOBIO  
INCORPORADO Y SU EFECTO FOTODEGRADANTE**

**Lucy Caterine Daza Gómez**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
POPAYÁN  
2013**

**SÍNTESIS DE SÍLICE MESOPOROSA ORDENADA HEXAGONALMENTE  
MCM-41 CON PENTÓXIDO DE NIOBIO INCORPORADO Y SU EFECTO  
FOTODEGRADANTE**

**Lucy Caterine Daza Gómez**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Químico**

**Director:**  
**Jorge Enrique Rodríguez Páez, Ph.D.**  
**Grupo de Investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos  
(CYTEMAC)**  
**Departamento de Física**

**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
POPAYÁN  
2013**

# CONTENIDO

	Pág
<b>CAPÍTULO 1. Generalidades</b>	6
1.1 Resumen .....	7
1.2 Planteamiento del problema .....	8
1.3 Justificación .....	9
1.4 Objetivos .....	10
1.4.1 Objetivo general .....	10
1.4.2 Objetivos específicos .....	10
<b>CAPITULO 2. SÍLICE MESOPOROSA MCM-41</b>	11
2.1. Materiales mesoporosos .....	12
2.2 Usos de los materiales mesoporosos .....	14
2.3 Síntesis y mecanismo de formación del material MCM-41 .....	14
2.4 Obtención de la sílice mesoporosa MCM-41: Procedimiento Experimental .....	16
2.5 Caracterización De La Sílice Mesoporosa .....	16
2.5.1 Espectroscopía infrarroja (IR) .....	16
2.5.1.1 Espectro infrarrojo de la sílice mesoporosa MCM-41 .....	17
2.5.2 Espectroscopía Raman .....	18
2.5.2.1 Espectro Raman de la sílice mesoporosa MCM-41 .....	19
2.5.3 Difracción de Rayos X .....	19
2.5.3.1 Patrón de difracción de Rayos X de la sílice mesoporosa MCM-41 .....	20
2.5.4 Microscopía Electrónica de Transmisión .....	21
2.5.4.1 Micrografía Electrónica de Transmisión de la sílice mesoporosa MCM-41 .....	22
<b>CONCLUSIONES</b> .....	23
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	24
<b>CAPITULO 3. SÓLIDOS CON BASE EN NIOBIO</b>	26
3.1 Pentóxido de niobio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) .....	27
3.1.1 Características fisicoquímicas del pentóxido de niobio .....	27
3.1.2 Usos del pentóxido de niobio .....	27
3.1.3 Métodos de síntesis para el Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	28
3.1.3.1 Procesos empleados a nivel industrial y de laboratorio para obtener Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	28
3.2 Método de precipitación controlada .....	29
3.2.1 Aspectos generales .....	29
3.2.2 Descripción de las etapas intermedias que ocurren durante la formación de la fase sólida .....	30
3.3 Descripción del desarrollo experimental .....	31
3.3.1 Curvas de valoración potenciométrica .....	32
3.3.2 Síntesis por el método de precipitación controlada .....	33
3.4 Caracterización del pentóxido de niobio sintetizado .....	34
3.4.1 Espectroscopía Infrarroja (IR) .....	35

# CONTENIDO

3.4.1.1 Efecto del solvente y el pH en el sistema Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	35
3.4.2 Espectroscopía Raman .....	39
3.4.2.1 Efecto del solvente y el pH en el sistema Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	39
3.4.3 Difracción de Rayos X .....	40
3.4.3.1 Efecto del solvente, pH y tratamiento térmico .....	40
3.4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) .....	42
3.4.4.1 Efecto del solvente, pH y tratamiento térmico .....	42
<b>3.5 SÍLICE MESOPOROSA MCM-41 CON PENTÓXIDO DE NIOBIO (Nb-MCM-41) .....</b>	<b>45</b>
3.5.1 Síntesis del compuesto Nb-MCM-41: Descripción experimental .....	45
3.5.1.1 Síntesis Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> soportado sobre MCM-41 por el método de sol-gel.....	45
3.5.1.2 Síntesis Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> soportado sobre MCM-41 por el método de impregnación humedad incipiente .....	46
<b>3.6 Caracterización del material sintetizado.....</b>	<b>46</b>
3.6.1 Espectroscopía infrarroja (IR) .....	46
3.6.2 Espectroscopía Raman .....	48
3.6.3 Difracción de Rayos X .....	50
3.6.4 Microscopía Electrónica de Transmisión .....	52
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>53</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>54</b>
<b>CAPITULO 4. EFECTO FOTODEGRADANTE .....</b>	<b>56</b>
<b>4.1 Degradación de tintas provenientes de empresas textiles .....</b>	<b>57</b>
4.1.1 Colorantes utilizados en la industria textil .....	57
4.1.2 Métodos convencionales de degradación .....	58
4.1.3 Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) .....	59
<b>4.2 Aspectos generales de la fotodegradación.....</b>	<b>60</b>
<b>4.3 Capacidad fotodegradante de los sólidos sintetizados .....</b>	<b>63</b>
4.3.1 Cinéticas de adsorción .....	63
4.3.1.1 Descripción experimental .....	63
4.3.1.2 Cinéticas de adsorción del pentóxido de niobio .....	64
4.3.1.3 Cinéticas de adsorción de los sólidos mesoporosos Nb-MCM-41 .....	65
4.3.2 Fotodegradación .....	67
4.3.2.1 Descripción experimental.....	67
4.3.2.2 Fotólisis.....	68
4.3.2.3 Capacidad fotodegradante del Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	69
4.3.2.4 Capacidad fotodegradante de los sistemas Nb-MCM-41.....	72
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>75</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>76</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>78</b>

A decorative graphic on the left side of the page. It features a large teal circle with a yellow glow. A horizontal line with a yellow-to-teal gradient runs across the page, starting from a small yellow circle on the teal circle and ending with a small teal circle on the right. The text 'CAPÍTULO 1' is positioned to the right of the teal circle, overlapping the horizontal line.

# **CAPÍTULO 1**

## **Generalidades**

# CAPÍTULO 1. Generalidades

## 1.1 RESUMEN

En este trabajo de investigación se determinaron las propiedades fotodegradantes de polvos cerámicos de pentóxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), sintetizado por el método de precipitación controlada, y pentóxido de niobio soportado sobre la sílice mesoporosa MCM-41, obtenidos por dos métodos: sol-gel e impregnación incipiente. Durante la síntesis de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se variaron parámetros tales como, naturaleza del solvente de síntesis, valores de pH de síntesis y temperatura para el tratamiento térmico.

La caracterización de los polvos sintetizados se hizo mediante técnicas espectroscópicas: espectroscopía infrarroja (IR) y espectroscopía Raman para determinar los grupos funcionales presentes en los polvos sintetizados, difracción de rayos X (DRX) para determinar la fase cristalina presentes en los mismos, microscopía electrónica de transmisión (MET) para observar el tamaño y la morfología de los polvos cerámicos sintetizados. Los resultados de estos estudios indicaron que el mejor solvente de síntesis es el agua porque permitió obtener tamaños de partícula de orden nanométrico.

A los polvos cerámicos sintetizados, tanto el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como los sólidos Nb-MCM-41, se les estudio su capacidad fotodegradante sobre una molécula orgánica, azul de metileno. Se determinó el efecto del proceso de síntesis de los mismos sobre su acción fotodegradante; características tales como morfología y tamaño de la partícula tuvieron un efecto importante sobre la reacción de fotodegradación del azul de metileno. Esta reacción se siguió utilizando espectroscopía visible considerando la disminución de la intensidad de la banda de absorción característica del azul de metileno (665 nm) que se correlacionó con la disminución de la concentración del azul de metileno, en la solución, durante el tiempo que se

# CAPÍTULO 1. Generalidades

expuso la muestra a la radiación ultravioleta. Los resultados indican que la muestra sintetizada con ácido acético, a un valor de pH de 9.04, presentó una mejor respuesta fotodegradante que las muestras sintetizadas en agua. En cuanto a los sólidos mesoporosos Nb-MCM-41, el que mejor respuesta fotodegradante mostro fue el obtenido por el método de sol-gel, con un porcentaje de incorporación del 20% de niobio.

## 1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las aguas residuales de la industria textil contienen colorantes, generando una gran cantidad de desechos acuosos tóxicos, generalmente de naturaleza orgánica. El impacto medioambiental de los colorantes tóxicos, en las aguas, ocurre tanto a nivel de contaminación como a nivel visual y por ello se busca la depuración de las aguas residuales con las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs). Dentro de estas tecnologías se encuentra la degradación fotocatalítica heterogénea con partículas de semiconductores, la cual ha mostrado ser un método muy eficaz que conduce a la completa mineralización de los contaminantes [1].

Entre los semiconductores que presentan esta funcionalidad se encuentra el pentóxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Sin embargo, la utilización de este óxido puro presenta limitaciones, entre ellas su baja área superficial ( $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ) que hace que su actividad fotocatalítica no sea lo suficientemente aprovechable. Además de eso, el uso de partículas muy pequeñas, necesarias para aumentar el área superficial, impone un costo de alta filtración, para separar el catalizador, cuando la reacción haya terminado [2]. Por lo tanto, para mejorar este proceso fotocatalítico, se busca anclar el pentóxido de niobio en sílice mesoporosa ordenada hexagonalmente, denominada MCM-41.

# CAPÍTULO 1. Generalidades

Considerando lo anteriormente planteado, surgen las siguientes inquietudes ¿Cuál será la metodología más adecuada para incorporar el pentóxido de niobio al soporte?, ¿Tendrá actividad fotodegradante el sistema conformado?

## 1.3 JUSTIFICACIÓN

La degradación de colorantes por la vía fotocatalítica heterogénea, utilizando pentóxido de niobio soportado sobre la sílice mesoporosa MCM-41, se realiza como un método que permita reducir el impacto ambiental producido por las operaciones industriales que vierten cientos de residuos tóxicos a las aguas, especialmente los de la industria textil. Los tratamientos más eficientes utilizados para la destrucción de los compuestos tóxicos, que contienen estas aguas, son la incineración y los tratamientos microbiológicos. Sin embargo, el alto costo de la incineración y la posibilidad de una oxidación incompleta [3], además, del alto consumo energético [1], ha impulsado el desarrollo de procesos novedosos, entre ellos la fotocatálisis heterogénea, que conduzcan a la descontaminación del agua de manera más eficiente y versátil.

En este trabajo se propone una metodología que ha atraído la atención de los investigadores durante varios años, cuya naturaleza es la de un proceso de oxidación avanzado (PAO) [4-5], donde se han empleado diferentes fotocatalizadores, entre ellos el pentóxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), y que ha mostrado buenos resultados en este campo. La funcionalidad de éstos se ha mejorado soportándolos sobre sílice mesoporosa ordenada hexagonalmente (MCM-41), la cual presenta una alta área superficial [1], el cual es uno de los mayores inconvenientes que presenta este tipo de metodología.

# CAPÍTULO 1. Generalidades

---

Estos temas son de interés para la comunidad científica en general y en particular para los grupos de investigación Ciencia y Tecnología de *Materiales Cerámicos (CYTEMAC)* y *CATÁLISIS*, de la universidad del Cauca.

## 1.4 OBJETIVOS

### 1.4.1 Objetivo general

Determinar la metodología más adecuada para soportar el pentóxido de niobio sobre sílice mesoporosa ordenada hexagonalmente MCM-41 y el efecto de fotodegradación de este sistema.

### 1.4.2 Objetivos específicos

- 1.4.2.1 Determinar las condiciones más adecuadas para sintetizar la sílice mesoporosa ordenada hexagonalmente MCM-41
- 1.4.2.2 Identificar la mejor forma de incorporar el pentóxido de niobio en la sílice mesoporosa ordenada hexagonalmente MCM-41.
- 1.4.2.3 Definir la respuesta fotodegradante del pentóxido de niobio soportado sobre la sílice mesoporosa ordenada hexagonalmente.



# **CAPÍTULO 2**

**Sílice mesoporosa MCM-41**

## CAPÍTULO 2. Sílice mesoporosa MCM-41

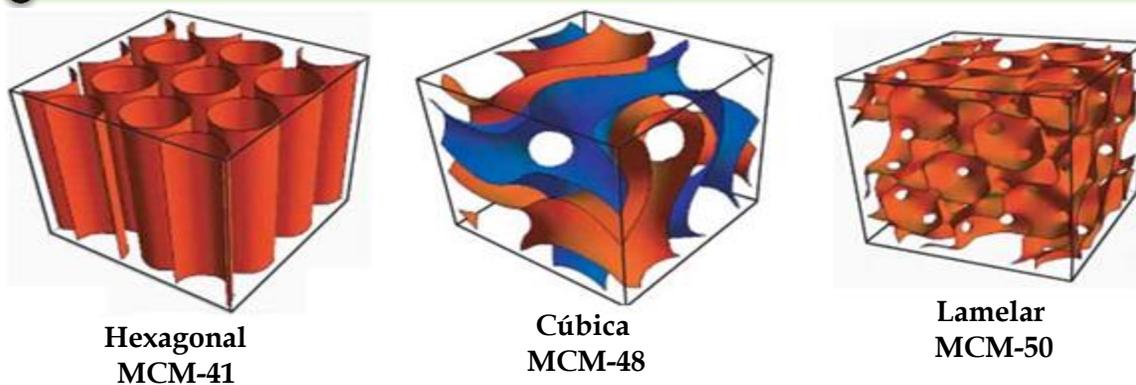
---

### 2.1 MATERIALES MESOPOROSOS

Los materiales porosos son definidos como sólidos que contienen poros, cavidades o canales disponibles para la difusión de sustratos. Usualmente estos materiales presentan una superficie específica elevada por lo que se pueden utilizar como adsorbente, catalizadores o soportes. La porosidad se puede definir como la fracción entre el volumen del poro y el volumen total [1]. De acuerdo a la definición de la IUPAC [2], los sólidos porosos se dividen en 3 clases: microporos (< 2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (> 50 nm) [3].

La síntesis del primer material mesoporoso ordenado se describió en una patente el cual se registró en 1969. En 1992 se obtuvo el mismo material por científicos de la compañía Mobil Corporation [4, 5]. El MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41) es un material mesoporoso de sílice que posee un arreglo hexagonal, altamente ordenado, de poros cilíndricos unidimensionales con una distribución estrecha de tamaño de poros [4]. Las paredes son, sin embargo, amorfas. En general, la familia M41S consistió, originalmente, de tres materiales distintos con un arreglo regular de canales acomodados en una estructura hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) o lamelar (MCM-50) (*figura 2.1*), con la morfología final determinada por la proporción sílice/tensoactivos usado en la solución inicial.

## CAPÍTULO 2. Sílice mesoporosa MCM-41



*Figura 2.1 Configuración de los materiales mesoporosos estructurados de la familia M41S*

Dentro de la familia M41S el MCM-41 es el miembro más estudiado. Este presenta, como ya se mencionó, un arreglo hexagonal con seis poros primeros vecinos rodeando a cada poro y los patrones de difracción de estos materiales, en el intervalo de  $1$  a  $10^\circ$  (valores de  $2\theta$ ), muestran cuatro reflexiones debido a la estabilidad y al gran ordenamiento de su estructura [6].

Los materiales mesoporosos de óxido de silicio normalmente son sintetizados utilizando como patrón o molde compuestos tensoactivos, y a veces se describen en la literatura [6] como sólidos cristalinos debido a su gran periodicidad en extensión. Esta idea no es muy correcta debido a que las paredes del poro, en el material, están constituidas por sílice amorfa, con orden de corto alcance; sin embargo, el arreglo regular de los poros puede ser considerado como un tipo de "súper-estructura" con gran alcance de ordenamiento. Es así que el MCM-41 exhibe gran intervalo de periodicidad en dos direcciones y su grado de ordenamiento se puede poner en evidencia utilizando difracción de rayos X; en el Difractograma de este material aparecerán reflexiones de Bragg a bajos valores de  $2\theta$  (ángulos bajos).

## CAPÍTULO 2. Sílice mesoporosa MCM-41

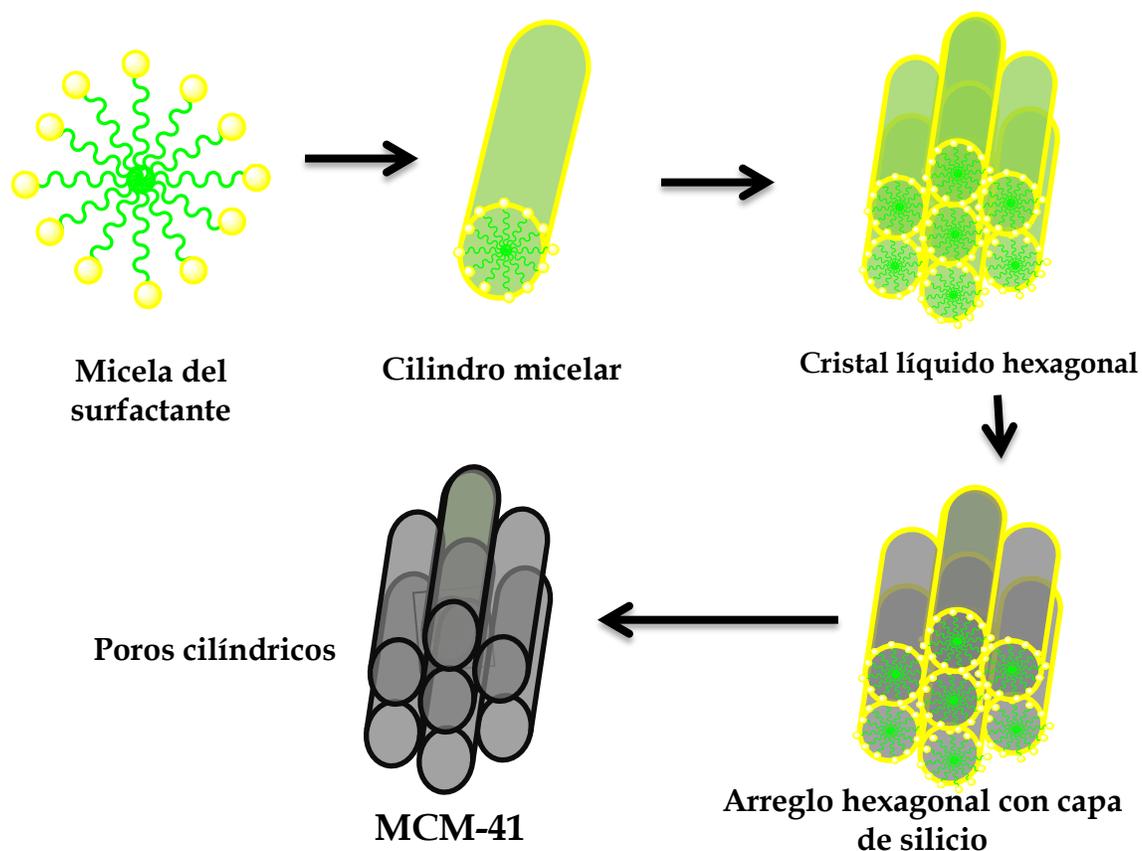
### 2.2 USOS DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS

La sílice mesoporosa MCM-41 presenta una estructura de poro bien definida lo que la potencializa como un catalizador selectivo, o soporte de catalizadores, para la producción de químicos a gran escala, así como para la producción de química fina [7]. Cuando el MCM-41 es modificado por la incorporación de diferentes metales, esta sílice mesoporosa presenta una buena estabilidad térmica e hidrotérmica, lo cual la hace un buen soporte para diversos catalizadores, sobretodo en reacciones de oxidación [8]. Además, existen reportes donde el MCM-41 se utiliza como soporte de semiconductores para mejorar la actividad fotocatalítica de los mismos [9-11], debido a su gran área superficial.

### 2.3 SÍNTESIS Y MECANISMO DE FORMACIÓN DEL MATERIAL MCM-41

Los materiales de la familia M41S se conforman, principalmente, mediante un ensamblaje de tipo electrostático conocido como Cristal Líquido Templante (figura 2.2), el cual comprende tres etapas: en la primera etapa, las moléculas de un surfactante catiónico, en condiciones fisicoquímicas adecuadas, forma micelas con forma tubular que se originan como requerimiento para minimizar la fuerza repulsiva entre el extremo hidrofóbico del surfactante y el agua, quedando el extremo hidrofílico de éste en contacto con el agua y los extremos hidrofóbicos unidos entre ellos. Posteriormente, se adiciona un precursor del catión de interés, una sal inorgánica la cual se hidroliza y polimeriza alrededor de las micelas debido a la fuerza electrostática de atracción entre las micelas positivas ( $S^+$ ) y la fuente inorgánica ( $I^-$ ), originándose así un automontaje electrostático del tipo ( $S^+I^-$ ). En la segunda etapa, las diferentes micelas tienden a acercarse unas a otras para minimizar la energía del medio mientras que, en una tercera etapa la más crucial de la síntesis, las diferentes micelas se unen entre sí para formar la estructura hexagonal (figura 2.2)[12].

## CAPÍTULO 2. Sílice mesoporosa MCM-41



*Figura 2.2 Esquema del mecanismo de "plantilla de cristal líquido" (LCT) para explicar la conformación del material mesoporoso MCM-41.*

Debido a que el material MCM-41 de óxido de silicio puro es químicamente inerte, presenta limitaciones para ser utilizado en reacciones catalíticas. Por ello se utilizan como soportes, debido a que se pueden incorporar en el interior de los poros, metales, moléculas complejas, grupos funcionales, entre otros [13], aumentando los sitios activos en su interior.

## CAPÍTULO 2. Sílice mesoporosa MCM-41

### 2.4 OBTENCIÓN DE LA SÍLICE MESOPOROSA MCM-41: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se pesaron 8.8 gramos de Bromuro de cetiltrimetilamonio y se disolvieron en 208 mL de agua desionizada y 96 mL de una solución acuosa de amoníaco a 35°C; a esta solución clara se le añadieron 40 mL de TEOS (tetraetilortosilicato), lentamente, bajo agitación. Después de agitar por tres horas, el gel se envejeció a temperatura ambiente durante 24 horas en un recipiente cerrado. El precipitado se filtró, se lavó con 600 mL de agua desionizada y se secó al aire a temperatura ambiente. Finalmente, para eliminar la materia orgánica, se calcinó a 550°C durante ocho horas.

### 2.5 CARACTERIZACIÓN DE LA SÍLICE MESOPOROSA

#### 2.5.1 Espectroscopía infrarroja (IR):

Es una espectroscopía de tipo vibracional que emplea la zona infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común la espectroscopía de absorción. Así como otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar y cuantificar un compuesto a partir de los grupos funcionales presentes en la muestra, lo que permitiría determinar la composición química de la misma [14].

El espectro infrarrojo de una muestra se presenta usualmente como absorción, o porcentaje de transmisión, como función de la longitud de onda ( $\mu\text{m}$ ) o del número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ); esta región del espectro incluye la radiación con números de onda comprendidos entre los 12800 y los 10  $\text{cm}^{-1}$ , lo que corresponde a longitudes de onda entre 0.78 y 1000  $\mu\text{m}$ .

La espectroscopía infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias características a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de

## CAPÍTULO 2. Sílice mesoporosa MCM-41

rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales) característicos para cada grupo funcional. La frecuencia vibracional de los átomos en las moléculas, de un cierto compuesto, tiene valores en la zona infrarroja del espectro electromagnético por lo que cuando la frecuencia de la radiación que incide sobre una molécula coincide con el valor de uno de sus modos vibracionales, este modo se excita produciendo un cambio de momento dipolar eléctrico de la molécula; como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación, se generarían una serie de bandas características en el espectro IR [14].

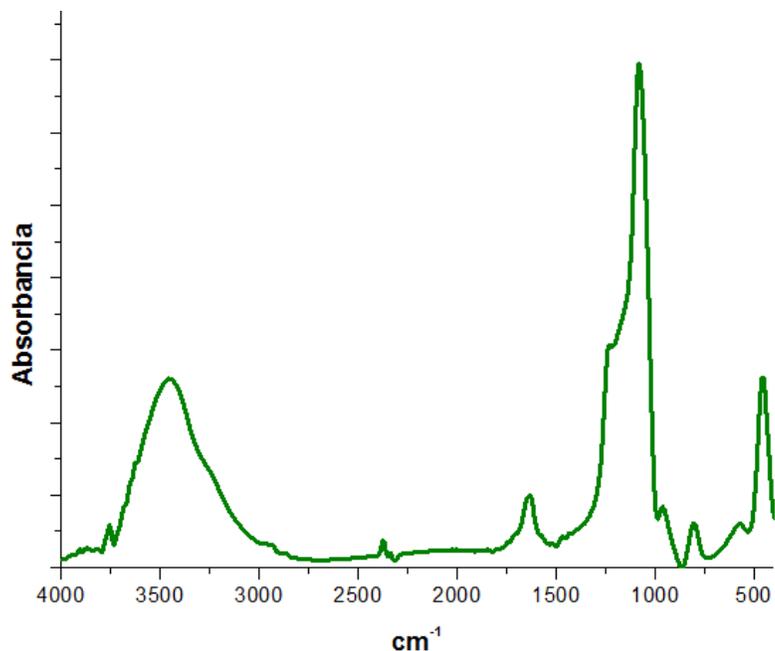
Para este análisis, se homogenizó el sólido con bromuro de potasio, grado espectroscópico (99 %, Fischer), en un mortero de ágata. La mezcla se sometió a presión mediante un troquel de acero inoxidable-318 hasta formar una pastilla translúcida. La muestra fue analizada con un espectrofotómetro infrarrojo Nicolet IR-200 provisto del software EZOMINIC 32 El número de barridos fue de 32 a una resolución de  $16 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$ . Dicho análisis fue realizado en el Laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca.

### 2.5.1.1 Espectro infrarrojo de la sílice mesoporosa MCM-41

En la figura 2.3 se observa el espectro infrarrojo de la sílice mesoporsosa MCM-41 sintetizada en este trabajo donde las bandas entre  $1400$  y  $400 \text{ cm}^{-1}$  se pueden asociar a las vibraciones fundamentales de la estructura mesoporosa. La banda grande alrededor de  $3450 \text{ cm}^{-1}$  y la ubicada a  $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento del O-H del agua en la superficie [8]. Las bandas a  $\sim 1230$ ,  $\sim 1080$  y  $\sim 810 \text{ cm}^{-1}$  se pueden asignar a vibraciones de estiramiento simétricos y asimétricos del Si-O; la banda a  $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$  es característica de los compuestos de sílice y corresponde a estiramientos de grupos O-Si-O [15]. La banda a  $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir a vibraciones del grupo funcional Si-OH [16]. El espectro infrarrojo

## CAPÍTULO 2. Sílice mesoporosa MCM-41

mostrado en la figura 2.3 es similar al del mesoporoso MCM-41 reportado en la literatura [8].



*Figura 2.3 Espectro infrarrojo de la sílice mesoporosa MCM-41*

### 2.5.2 Espectroscopía Raman

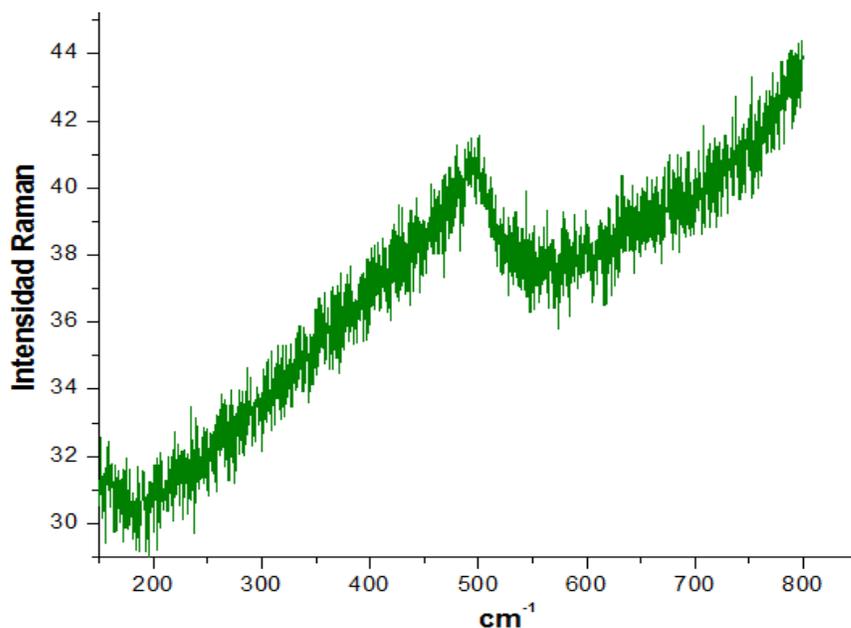
El análisis mediante Espectroscopía Raman se basa en los fenómenos de dispersión inelástica, o dispersión Raman, que experimenta la luz monocromática, generalmente de un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano, el rango ultravioleta cercano, al incidir sobre una muestra, en el presente caso sólida. La luz láser interactúa con los fotones u otras excitaciones en el sistema, provocando que la energía de los fotones del láser experimente un desplazamiento hacia arriba o hacia abajo en su espectro. Este desplazamiento en la energía da información sobre los modos vibracionales de los fotones en el sistema [17].

Este estudio fue llevado a cabo utilizando un equipo perteneciente a la universidad de Brasilia-Brasil.

## CAPÍTULO 2. Sílice mesoporosa MCM-41

### 2.5.2.1 Espectro Raman de la sílice mesoporosa MCM-41

En la figura 2.4 se muestra el espectro Raman de la sílice mesoporosa MCM-41, donde no se observa una banda bien definida debido a que la sílice mesoporosa MCM-41 no tiene ninguna absorción característica en el rango de 200-2000  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro Raman [18, 19]. Sólo aparece una pequeña “desviación” o “perturbación” alrededor de los  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ .



*Figura 2.4 Espectro Raman de la sílice mesoporosa MCM-41*

### 2.5.3 Difracción de Rayos X

Para determinar la existencia de ciertas fases cristalinas, y de características de periodicidad con la microestructural, en el MCM-41, se utilizó difracción de rayos X. La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo  $\theta$ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana, normalmente sólida y el posterior estudio de la dispersión que experimenta este haz debido a la disposición periódica de los átomos que conforman la muestra. La

## CAPÍTULO 2. Sílice mesoporosa MCM-41

intensidad de la radiación difractada, resultante de la interacción del haz con el sólido, es función de la distancia entre los planos cristalinos que constituyen la estructura y del ángulo de difracción  $\theta$ . Esta técnica permite identificar las fases cristalinas presentes en el sólido y cómo éstas evolucionan con los tratamientos químicos y térmicos que se le realizan a la misma [20].

Para realizar este análisis de difracción de rayos X, de muestras en polvo, se empleó un difractómetro de rayos X, PANalytical X'Pert Pro con geometría Bragg Brentano, equipado con una fuente de radiación  $\text{Cu } \lambda \text{ K}\alpha$  ( $\lambda=1.5406$ ), operando con una corriente de 45 mA y un voltaje de 45 KV; este equipo está adscrito a la Universidad de Brasilia, Brasil. Los patrones de difracción (PXRD) fueron registrados tanto en el intervalo de 1 a  $10^\circ$ , como entre 10 y  $70^\circ$ , en  $2\theta$ , a una velocidad de barrido de  $0.5^\circ/\text{min}$  y a condiciones ambiente, para conocer tanto la disposición periódica de la porosidad del mesoporoso MCM-41 así como las fases cristalinas presentes en el mismo.

### 2.5.3.1 Patrón de difracción de Rayos X de la sílice mesoporosa MCM-41

El material MCM-41 presenta un difractograma de rayos X característico, el cual contiene cuatro picos a ángulos bajos, como se puede observar en la figura 2.5; el primero de ellos es el pico más intenso que aparece alrededor de  $2\theta = 2^\circ$ , que corresponde a índice de Miller (100), otras reflexiones de menor intensidad aparecen entre  $3^\circ < 2\theta < 10^\circ$  que corresponden a índices de Miller (110) y (200), lo cual verifica una simetría hexagonal de la estructura [8, 15, 16]. Se esperaba una reflexión de menor intensidad correspondiente a índices de Miller (210), sin embargo es poco apreciable.

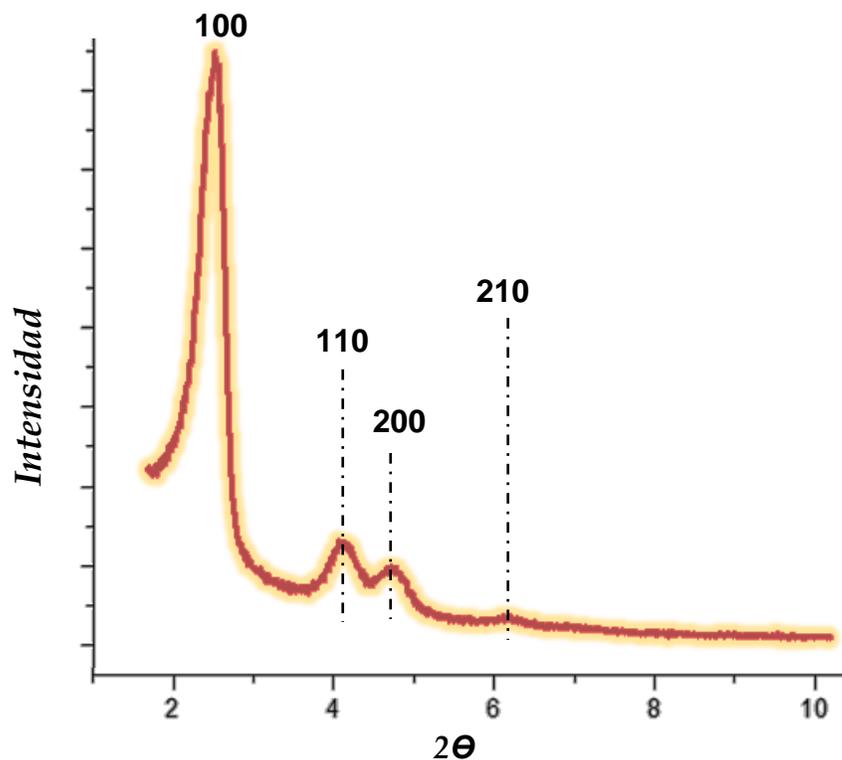


Figura 2.5 Difractograma de Rayos X de la sílice mesoporosa MCM-41

### 2.5.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

La técnica de Microscopía Electrónica de Trasmisión permite estudiar la morfología, estructura cristalográfica, tamaño y distribución de tamaño de los sólidos, en el presente caso de los sintetizados durante el desarrollo del presente trabajo en esta técnica se emplea un cañón de electrones que produce un haz que es focalizado por lentes y aperturas electromagnéticas para producir un haz de electrones coherente y muy pequeño. Este haz electrónico puede interactuar con una fina muestra, conformada y dispuesta para ello, atravesándola y formando una imagen focalizada que es magnificada por un sistema de lentes electrostáticos y electromagnéticos, y que es proyectada sobre una pantalla fluorescente. De los dos tipos posibles de interacción que ocurren entre el haz de electrones y el espécimen, la elástica y la inelástica, se aprovecha la primera en la cual no se

## CAPÍTULO 2. Sílice mesoporosa MCM-41

---

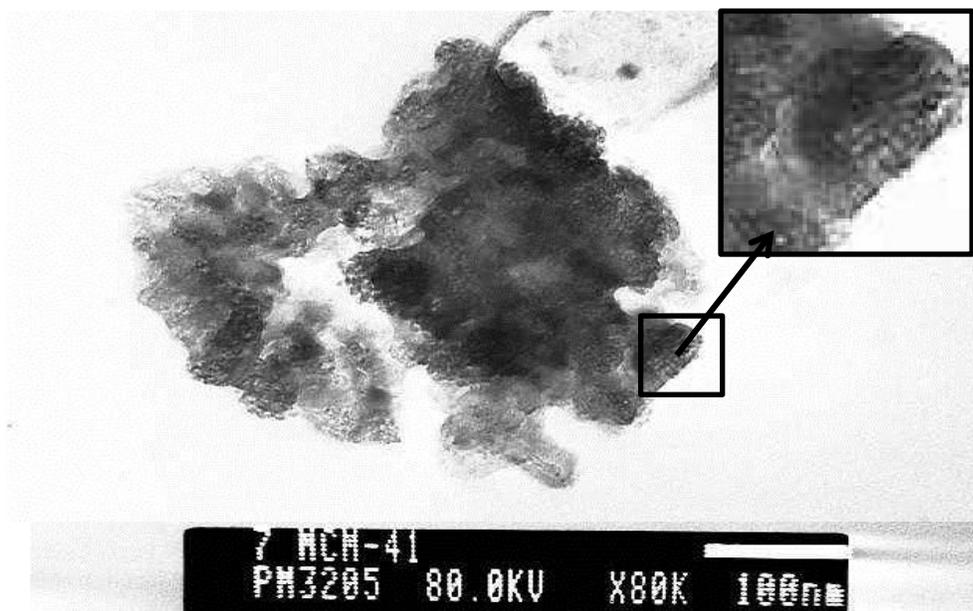
genera transferencia de energía del haz hacia la muestra; El haz de electrones puede pasar a través de la muestra sin ninguna interacción (haz directo) o puede ser dispersado por el potencial positivo generando por la nube electrónica que existe en la muestra [20].

Este estudio fue llevado a cabo utilizando el microscopio electrónico Jeol 1200 EX perteneciente a la Unidad de Microscopía Electrónica de la Universidad del Cauca. El procedimiento, antes de observar la muestra en el microscopio, consistió en impregnar individualmente una rejilla de 100 mesh, de cobre, con una cantidad aproximada de 10 mg de cada uno de los sólidos sintetizados. El potencial eléctrico empleado para acelerar el haz de electrones fue de 80 kV.

### **2.5.4.1 Micrografía Electrónica de Transmisión de la sílice mesoporosa MCM-41:**

La microscopía electrónica de transmisión nos permite en cierta medida determinar la existencia de una estructura mesoporosa, con la presencia de pequeños canales (2-10 nm), como se observan en la micrografía TEM de la figura 2.6 correspondiente a la sílice mesoporosa MCM-41. Ampliando un tramo de imagen se logra observar con mayor claridad las cavidades del sólido mesoporoso, que son uniformes en gran parte de la partícula.

## CAPÍTULO 2. Sílice mesoporosa MCM-41



*Figura 2.6 Micrografía electrónica de la sílice mesoporosa MCM-41*

### CONCLUSIONES

- ❖ Se logró obtener la sílice mesoporosa MCM-41 para la incorporación de pentóxido de niobio, como se pudo corroborar mediante la caracterización por difracción de rayos X, en la cual se observan los picos cristalinos característicos de esta estructura mesoporosa, además del espectro IR que mostró los modos vibracionales característicos de este tipo de estructura, y del correspondiente espectro Raman, finalmente es confirmado por la micrografía electrónica de transmisión, en donde se pudo observar la mesoporosidad del sólido.

## CAPÍTULO 2. Sílice mesoporosa MCM-41

### BIBLIOGRAFÍA

1. Córdova, C.d.C.T., *Trabajo de grado: Estudio de catalizadores bimetalicos de CoMo modificados con fósforo soportados en tamices moleculares mesoporosos MCM-41 puro de óxido de silicio y su aplicación en reacciones de hidrodesulfuración*. Universidad de Oriente. Núcleo de Sucre. Cumaná, 2009.
2. Sing K.S.W., E.D.H., Haul R.H.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T., *Pure Appl. Chem*, 1985. **57**: p. 603.
3. Soler-Illia G., S.C., Lebeau B., Patarin J., *Chem. Rev.*, 2002. **102**: p. 4093.
4. Beck J. S., V.J.C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B. and Schlenker J. L. , *J. Am. Chem. Soc.*, 1992 **114** p. 10834. .
5. Kresge C. T., L.M.E., Roth W. J., Vartuli J. C. and Beck J. S., *Nature* 1992. **359** p. 710.
6. C.C, S., *Trabajo de grado: "Estudio del anclaje de los compuestos de coordinación. Tesis. [CUL(IM)2](PF6)2 en materiales mesoporosos funcionalizados del tipo MCM-41"*. . Universidad de Oriente. Núcleo de Sucre. Cumaná, 2009.
7. P.B. Venuto, S.S., *Science Catalyst* (1997) **105**: p. 811.
8. Jean Marcel R. Gallo, I.S.P., Ulf Schuchardt, *Applied Catalysis A: General* (2004) **266** p. 223–227.
9. Shaohua Shen, L.G., *Materials Research Bulletin* (2008) **43**: p. 437–446.
10. Ji-Jun Zou, Y.L., Lun Pan, Li Wang, Xiangwen Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental* (2010) **95** p. 439–445.
11. Amaresh C. Pradhan, S.M., S.K. Mahanta, K.M. Parida, *International journal of hydrogen energy* (2011) **36**: p. 12753 -12760.
12. Kresge, C.T.L., M. E.; Roth, W.J.; Vartuli, J. C. y Beck, J.S. 1992. , *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*. . *Nature*, . **359**: : p. 710-712
13. Vlasco, T.C., A.; Navarro, M. y Pérez-Pariente, J. , *Synthesis, characterization and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures*. . *Journal of Catalysis*, , 1995. . **156**: : p. 65-74.
14. SKOOG.D, H.G., NIEMAN. H. , *Principios de análisis instrumental*. . Quinta edición. 2001, Madrid: Editorial MacGraw Hill. .
15. J.M.R. Gallo, H.O.P., U. Schuchardt, *Journal of Catalysis* (2006) **243** p. 57–63.
16. M. Anilkumar, W.F.H., *Journal of Catalysis* (2008) **260** p. 17–29.
17. *Raman Fundamentals 'What is Raman Spectroscopy?'* (<http://www.andor.com/chemistry/?app=64>).
18. Xiao-Dong Li, Q.-Z.Z., Ming-Qiang Zou, *Applied Surface Science* (2010) **257** p. 1134–1140.

## CAPÍTULO 2. Sílice mesoporosa MCM-41

---

19. Yanhui Yang, G.D., Sangyun Lim, Gary L. Haller, Journal of Catalysis (2005) **234** p. 318–327.
20. Niemantsverdriet, J. Spectroscopy in Catalysis. : p. 147-248.



# **CAPÍTULO 3**

**Sólidos con base en niobio**

### 3. SÓLIDOS CON BASE EN NIOBIO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Considerando el posible uso de la sílice mesoporosa MCM-41 sinterizada en este trabajo, tal como se indicó en el capítulo anterior, se decidió utilizarla como soporte del óxido de niobio, compuesto comúnmente usado como catalizador y con gran potencialidad como material fotodegradante de moléculas orgánicas contaminantes. En este capítulo se describe la síntesis del pentóxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), así como la obtención del sistema Nb-MCM-41 con el objetivo de registrar la metodología empleada para su obtención, destacando las condiciones más adecuadas de síntesis y las características del producto final. Inicialmente se considerará la obtención del pentóxido de niobio.

#### 3.1 Pentóxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

##### 3.1.1 Características fisicoquímicas del pentóxido de niobio

El pentóxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) es un sólido blanco, estable en el aire e insoluble en agua. El óxido hidratado ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) presenta una acidez firme de acuerdo a la titulación Hammett ( $\text{H}_0 \leq -5,6$ ) y su fuerza ácida es equivalente al 70% de ácido sulfúrico, aproximadamente [1]; posee tanto sitios ácidos de Lewis como de Brønsted [2].

##### 3.1.2 Usos del pentóxido de niobio

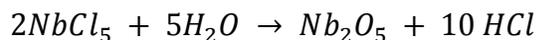
Por lo general, el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  exhibe alta actividad en las reacciones catalizadas con ácido en el que las moléculas de agua participan [1, 3]; específicamente, en

reacciones de hidratación, esterificación, hidrólisis-condensación, alquilación, deshidrogenación y, principalmente, en reacciones de oxidación [4]. El pentóxido de niobio tiene una energía de banda prohibida de 3,4 eV, por lo que puede presentar propiedades fotocatalíticas. Una adecuada combinación de propiedades químicas, electrónicas y ópticas hacen que este óxido se utilice en diversas aplicaciones. Actualmente se emplea en las celdas solares de polímeros, con implicaciones tecnológicas muy prometedoras ya que el óxido de niobio presenta una estabilidad química excepcional contra la fotocorrosión, absorbe en el UV y tiene un “gab” de energía ancho [5]. Este óxido también se utiliza como soporte para diversos catalizadores [6-8] y se han encontrado aplicaciones importantes como dispositivo ferroeléctrico y electrocromico, así como de aditivo para mejorar el comportamiento de los cerámicos dieléctricos [9]. Por otro lado, las propiedades del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dependen fuertemente del método de síntesis utilizado para su obtención y de los tratamientos térmicos realizados al compuesto [10].

### 3.1.3 Métodos de síntesis para el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

#### 3.1.3.1 Procesos empleados a nivel industrial y de laboratorio para obtener Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

El Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se puede sintetizar a través de la hidrólisis de metales alcalinos y de los alcóxidos de niobatos, así como de fluoruros, utilizando diferentes bases. El Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se puede obtener por la hidrólisis de NbCl<sub>5</sub>, a través de la siguiente reacción: [11]



Otro método que se ha utilizado para la síntesis de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  es el denominado método de sol-gel, donde se favorecen las reacciones de hidrólisis de alcóxidos de niobio, en presencia de ácido acético, y posteriormente se calcinan los geles [12]. El método de síntesis utilizado en este trabajo, para la obtención del pentóxido de niobio fue el de precipitación controlada, que se describe a continuación.

### 3.2 Método de precipitación controlada[13, 14]

#### 3.2.1 Aspectos generales.

Un esquema general del método de precipitación controlada se muestra en la figura 3.1.

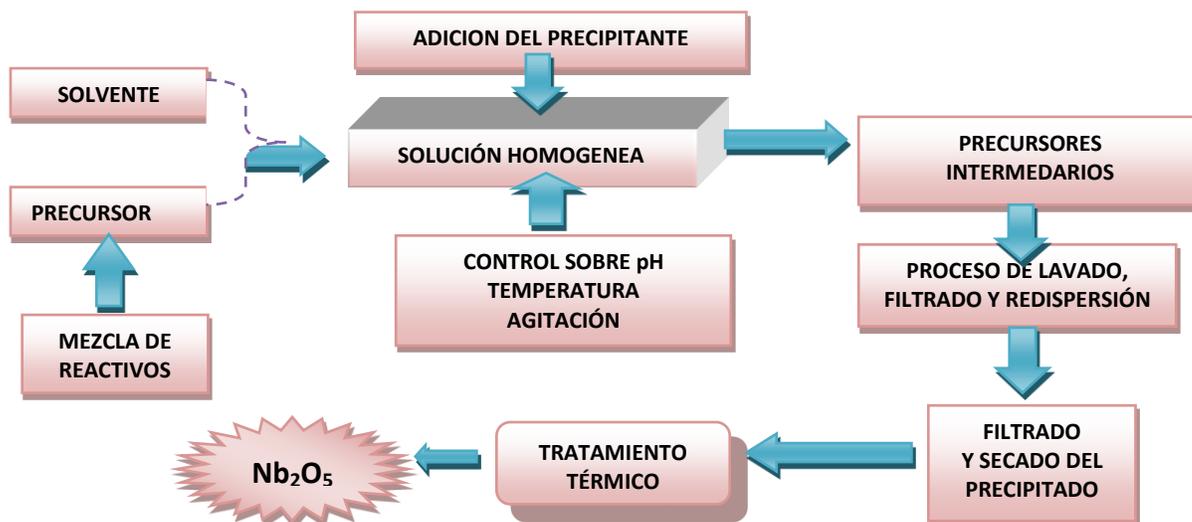


Figura 3.1. Esquema general del método de precipitación controlada.

El proceso se inicia disolviendo una sal en agua, para conformar una solución homogénea totalmente transparente. Posteriormente se adiciona de manera controlada al sistema un agente precipitante, una base débil como el hidróxido de amonio, manteniendo el sistema en continua agitación. Durante la adición del

agente precipitante, comúnmente hidróxido de amonio, se registran los cambios de pH, temperatura, color y las modificaciones morfológicas que pueda presentar el sistema.

A ciertos valores de pH, definidos de las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica realizadas previamente al sistema [13], se toma el precipitado y se le realiza un proceso de lavado, filtrado y redispersión con el objetivo de afectar favorablemente las características fisicoquímicas de las partículas coloidales presentes en la suspensión. El proceso de lavado se realiza utilizando un solvente determinado, por ejemplo agua o etanol, y se determina el efecto del mismo sobre las características del producto final. Al precipitado obtenido, al final del procedimiento, se le realiza un tratamiento térmico adecuado con el objetivo de garantizar que el único compuesto presente en el sólido sea el óxido de interés.

### 3.2.2 Descripción de las etapas intermedias que ocurren durante la formación de la fase sólida

El proceso de precipitación controlada involucra una serie de etapas las cuales se indican en la figura 2.3; el intervalo de tiempo que se requiere para que se desarrollen las etapas del proceso de precipitación, puede variar desde unos pocos segundos hasta días, meses o años [13].

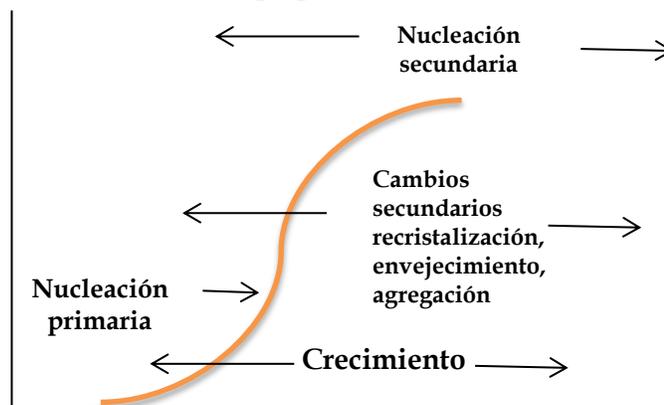


Figura 3.2. Procesos cinéticos involucrados en proceso de precipitación [13].

El proceso de precipitación se inicia con la formación de especies químicas insolubles (moléculas, especies mononucleares, complejos hidroxilo y oxo, etc) que se asocian para dar origen a los embriones (asociación poco estable carente de una estructura interna) y que alcanzan un tamaño crítico dando origen a los núcleos de la fase sólida; a este proceso de formación de núcleos se denomina nucleación homogénea. Otro proceso de nucleación puede ocurrir sobre impurezas (o semillas) y se denomina nucleación heterogénea [15]. Los núcleos crecen hasta formar las partículas primarias, conformada por cristalitos, que se pueden observar utilizando microscopía. La etapa de crecimiento de los núcleos puede estar acompañada por la formación de nuevos núcleos lo que ocasiona la conformación de partículas con diferente tamaño, comúnmente policristalinas. Al utilizar la formación de un sólido en un líquido es posible obtener una suspensión estable o un sedimento, con separación de fases sólido-líquido. Las propiedades del precipitado final estarán determinadas por la velocidad a la que ocurren las distintas etapas individuales del proceso y que dependen de las condiciones experimentales, tales como: concentración inicial de los reactivos, pH, intensidad o fuerza iónica, aditivos empleados, temperatura, naturaleza del solvente, etc.

### 3.3 DESCRIPCIÓN DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL.

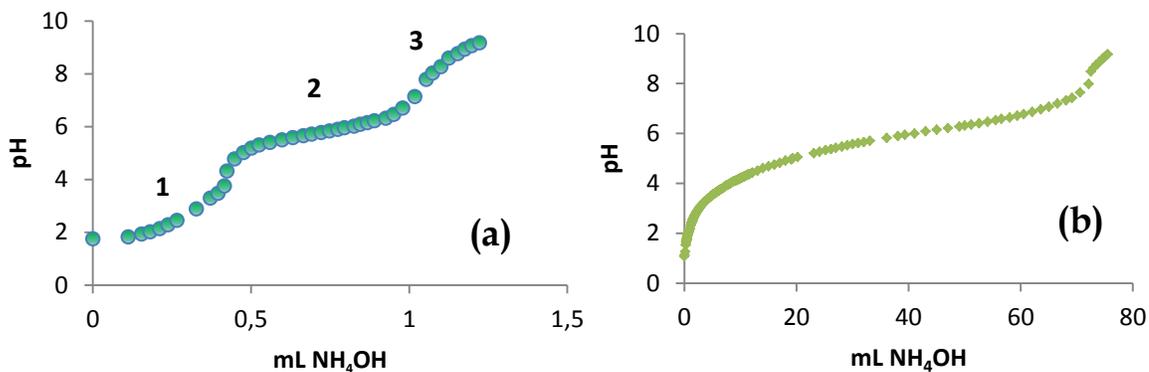
En este trabajo se utilizaron dos tipos de solvente, para la obtención del pentóxido de niobio: agua y ácido acético. El interés central de usar diferentes solventes, para realizar la síntesis del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , fue el de conocer el efecto que la naturaleza de los mismos tiene sobre las características finales del producto obtenido: morfología y tamaño de la partícula, fases presentes y naturaleza química que presentaban las partículas primarias y secundarias, estas últimas producidas a través de procesos de aglomeración de las partículas primarias.

### 3.3.1 Curvas de valoración potenciométrica

Para determinar los cambios de pH que experimenta el sistema  $(\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$  al adicionarle la base débil,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , se realizó la valoración potenciométrica a sistemas con diferentes concentraciones de oxi dioxalato amoniacal de niobio  $((\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)\text{NH}_4)$ . Estas curvas permitieron conocer el comportamiento del sistema, durante la adición del agente precipitante, reflejando, en ellas información sobre las reacciones químicas que ocurren en el seno del sistema, alto o poco consumo de  $\text{OH}^-$ , por ejemplo. Estas curvas se pueden usar como medio de control para garantizar que los resultados sean reproducibles.

En la figura 3.3 se muestran las curvas de valoración potenciométricas correspondientes a los sistemas  $(\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$  y  $(\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)\text{-H}_2\text{O-CH}_3\text{COOH-NH}_4\text{OH}$ , con una concentración molar de 0.2 M del precursor. Teniendo en cuenta los cambios en las curvas de valoración, se definieron los diferentes valores de pH para llevar a cabo la síntesis del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : para el caso del agua se tomaron valores de pH de 5.09 y 7.14, y para el ácido acético de 5.0 y 9.04.

Considerando las variaciones de la pendiente en las curvas de valoración de la figura 3.3, se puede observar que para el sistema con agua destilada, figura 3.3(a), se tendrían claramente tres (3) regiones donde el consumo de  $\text{OH}^-$ , por parte del sistema, es apreciable. Algo diferente ocurre con el sistema que contiene ácido acético, figura 3.3(b), donde sólo es evidente una gran zona. Esta diferencia en la forma de las curvas de valoración, debido a la naturaleza diferente de los solventes, lo que indica es que las reacciones químicas que ocurren al interior de cada uno de los sistemas son diferentes.



*Figura 3.3. Curvas de valoración potenciométrica correspondiente a soluciones de oxalato de niobio, a una concentración 0.2M, utilizando como solvente: (a) Agua destilada y (b) Ácido acético.*

### 3.3.2 Síntesis por el método de precipitación controlada

Para sintetizar el pentóxido de niobio se empleó como precursor de niobio el oxalato de niobio amoniacal ( $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_4$ ) - CBMM), que se disolvió en agua destilada, utilizando para ello una cantidad adecuada de solvente para obtener una solución con una concentración 0.2M. La mezcla se agitó hasta obtener una solución completamente transparente y luego se le adicionó hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ -Mallinckrodt 28-30%), manteniendo la mezcla en continua agitación. Durante la adición del hidróxido de amonio se registró la valoración de pH del sistema hasta obtener valores de 5.09 y 7.14, para el solvente agua, y 5.0 y 9.04, para el solvente ácido acético, utilizando para ello un pH-metro (Metrohm 775), figura 3.4(a). Para extraer el sólido que se formó en el seno de la solución, después de adicionar el agente precipitante, se procedió a eliminar la fase líquida (agua o ácido acético) utilizando el rotavapor Buchi B-169, a una temperatura de 100°C (en baño de aceite), figura 3.4 (b). Para conocer la evolución de la fase sólida durante la síntesis, se tomaron muestras sólidas durante las diferentes etapas del proceso: lavado y tratamientos térmicos, principalmente. El producto resultante se

## CAPÍTULO 3. Sólidos con base en niobio

maceró en un mortero de ágata, hasta obtener un polvo fino, polvo que se sometió a tratamientos térmicos a temperaturas de 400, 500 y 600°C, durante 2 horas, usando un horno marca Termolyne, (figura 3.4(c)). Después de realizado todo este proceso se obtuvo el pentóxido de niobio, (figura 3.4 (d)).



*FFigura 3.4. Fotografías que indican las diferentes etapas del método de precipitación controlada utilizado en este trabajo para sintetizar el  $Nb_2O_5$ : (a) Adición del hidróxido de amonio, (b) eliminación de la fase líquida, (c) tratamiento térmico, y (d) Polvos de  $Nb_2O_5$  obtenidos.*

### 3.4 CARACTERIZACIÓN DEL PENTÓXIDO DE NIOBIO SINTETIZADO

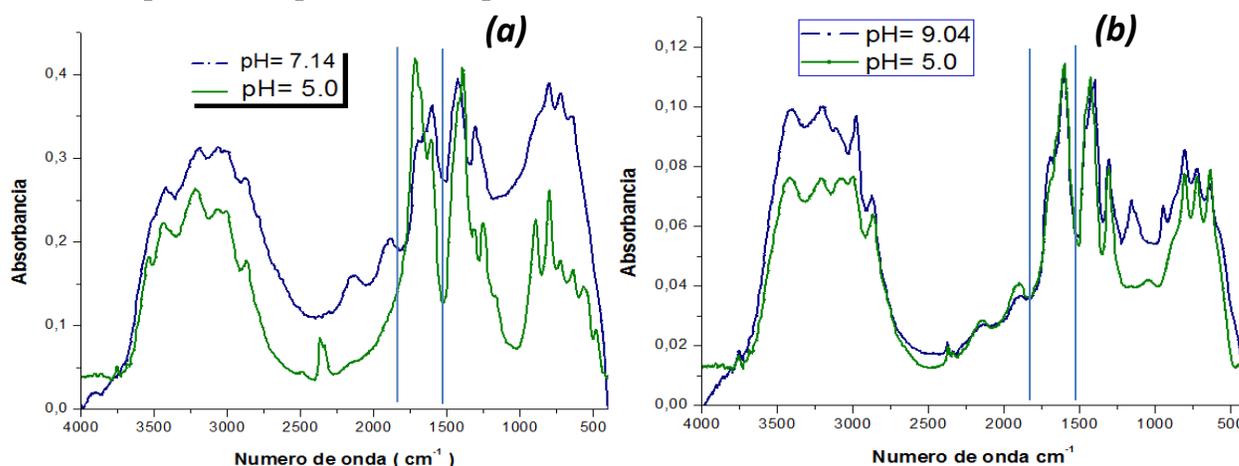
El pentóxido de niobio obtenido, utilizando ambos solventes, se caracterizó utilizando Espectroscopía IR y Espectroscopía Raman, para determinar los grupos funcionales presentes en las muestras; Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) para observar el tamaño y morfología de las partículas, y Difracción de Rayos X (DRX), para conocer las fases

cristalinas presentes y el tamaño del cristalito. Los procedimientos para llevar a cabo esta caracterización están descritos en el capítulo 2.

### 3.4.1 Espectroscopía infrarroja (IR)

#### 3.4.1.1 Efecto del solvente y el pH en el sistema Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:

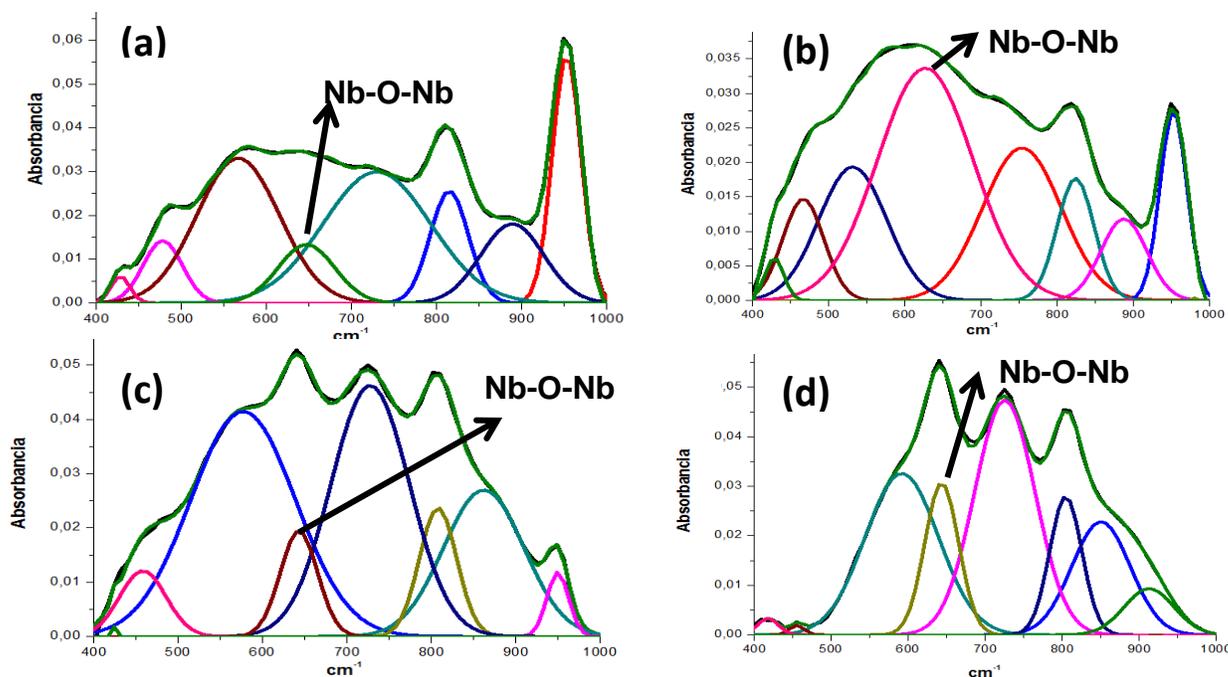
Después de llevar los sistemas a los respectivos pH para cada solvente, y de extraer la fase sólida del sistema, se llevó a cabo la caracterización de los sistemas utilizando Espectroscopía Infrarroja. En la figura 3.5 se muestran los espectros IR obtenidos para las muestras sólidas sintetizadas y secadas a 100°C, para el solvente agua, y 120°C, para el solvente ácido acético. En todos ellos se observa una banda alrededor de ~806 cm<sup>-1</sup> atribuida al modo vibracional  $\delta(\text{COO})$  y una a ~1700 cm<sup>-1</sup> correspondiente al  $V_{\text{as}}(\text{CO})$ , provenientes del ligando oxalato bidentado [16]. La banda observada ~3425 cm<sup>-1</sup> indica la presencia de enlaces N-H, lo que indica una fuerte presencia de grupos funcionales amino en el precipitado. Es de destacar que los espectros de la figura 3.5 muestran una marcada diferencia con el correspondiente precursor de partida (Anexo 1).



*Figura 3.5 Espectros IR correspondientes al precipitado obtenido en el solvente agua, secado a 100°C, (a) y en solvente ácido acético, secado a 120°C, (b)*

### CAPÍTULO 3. Sólidos con base en niobio

Para analizar más cuidadosamente los espectros IR obtenidos de las muestras sólidas sintetizadas, se llevó a cabo el proceso de deconvolución del espectro en la zona comprendida entre 400-1000  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando para ello el software FITYK (figura 3.6). Se observan bandas características al enlace niobio-oxígeno tal como la banda entre 600-700  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a vibraciones angulares del Nb-O-Nb, otra a  $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a estiramientos del Nb-O y la ubicada alrededor de  $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$  que se puede asociar a los estiramientos Nb=O superficiales [17]. Para la banda entre 600 y 700  $\text{cm}^{-1}$  se determinó su área integrada (Anexo 2), la cual muestra la tendencia de la intensidad de estas bandas aumentó conforme se incrementó el pH, lo que indica que una mayor cantidad de grupos  $\text{OH}^-$  presentes en el sistema fortalece el enlace Nb-O-Nb.

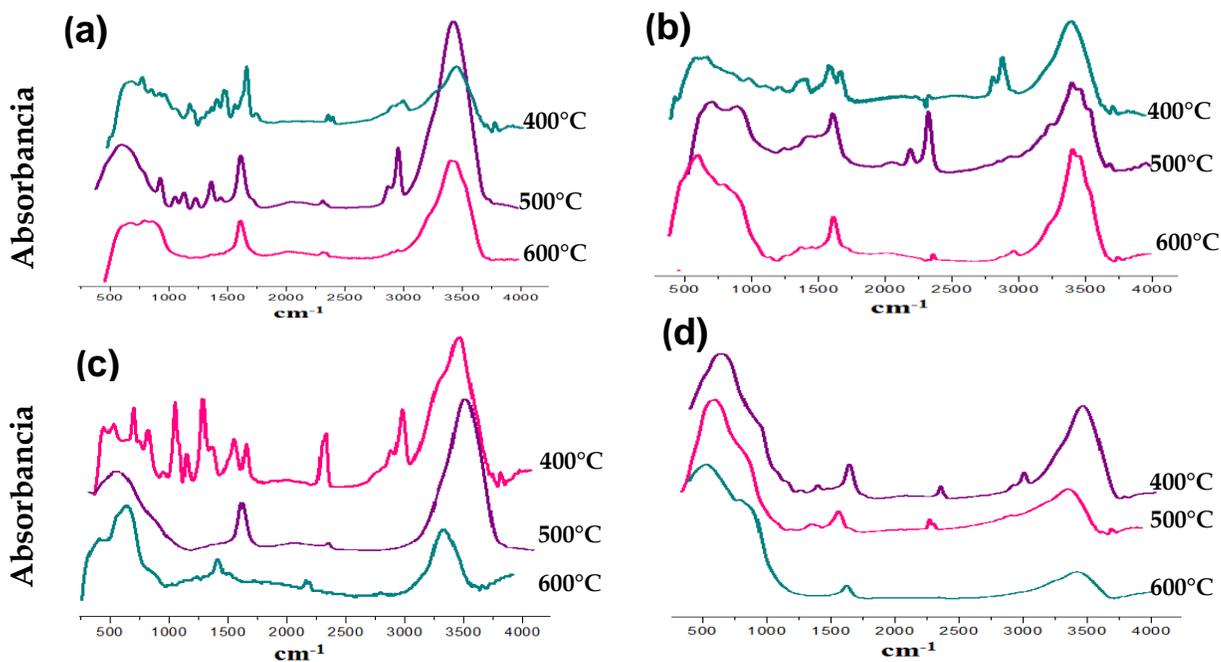


*Figura 3.6 Deconvolución del espectro IR entre 400 $\text{cm}^{-1}$  y 1000 $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes al precipitado obtenido en solvente agua, secado a 100°C, a: (a) pH= 5.02, (b) pH= 7.14 y 120°C en solvente ácido acético, secado a 120°C, a: (c) pH=5.0 y (d) pH=9.08*

### CAPÍTULO 3. Sólidos con base en niobio

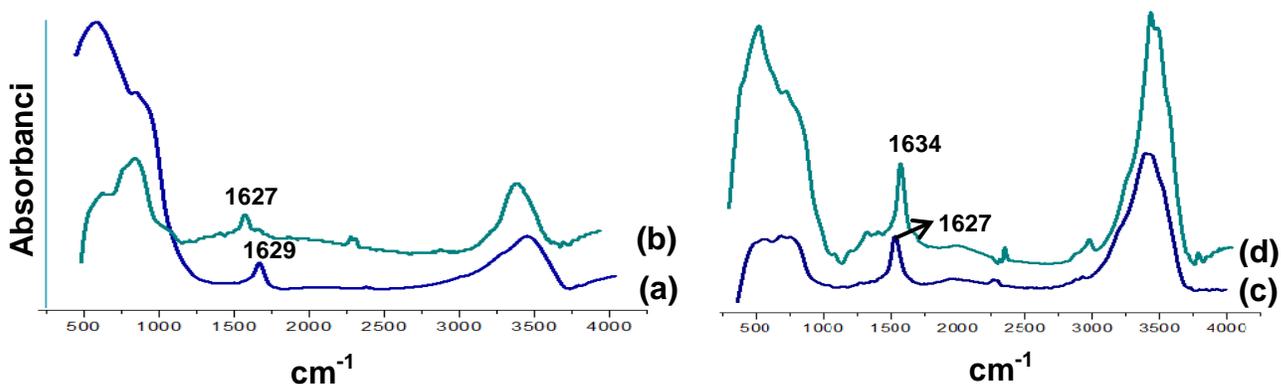
En la figura 3.7 se muestran los espectros IR obtenidos al someter la muestra a tratamientos térmicos a temperaturas de 400, 500 y 600°C. En ellos es evidente la eliminación de las bandas, asociadas, específicamente, a los modos de tensión del CO y el COO, así como de las bandas ubicadas entre 3400cm<sup>-1</sup> y 3500 cm<sup>-1</sup> correspondientes a los grupos funcionales O-H y N-H, más exactamente al modo vibracional de tensión asimétrico del enlace N-H. Se observa, además, que el tratamiento térmico permite consolidar el enlace Nb-O ya que las bandas en la región entre 400 y 1200 cm<sup>-1</sup>, asociadas a él, se hacen más intensas; por otro lado, la presencia de bandas asociadas al precursor en las muestras fue disminuyendo conforme se aumentó la temperatura de calcinación.

En el caso de las muestras sintetizadas en ácido acético a pH=9.04 (figura 2.7c), se puede observar que aún a 400°C están presentes las bandas asociadas a los grupos funcionales -CO y -COO con menor intensidad si se compara con el espectro del precipitado.



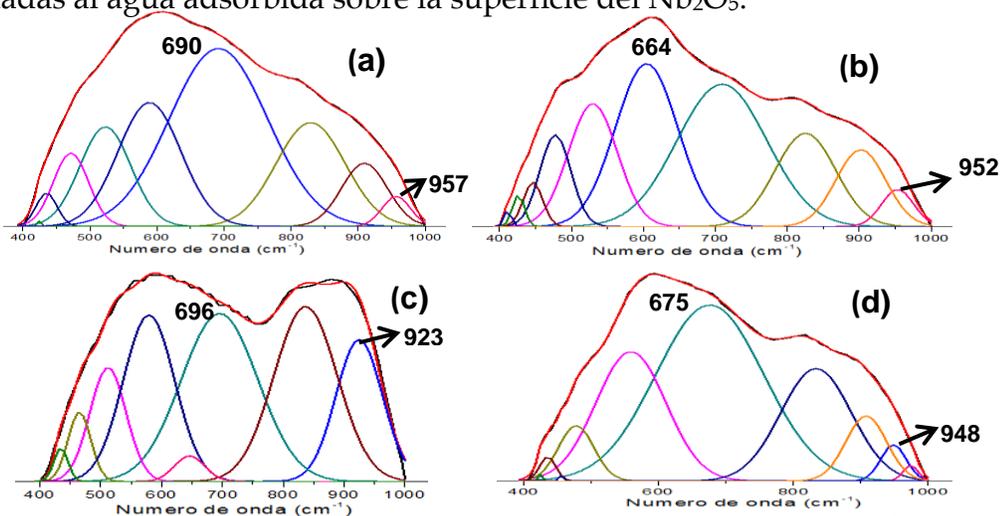
**Figura 3.7** Espectros IR correspondientes a muestras sólidas obtenidas en agua a (a) pH= 7.14 y (b) pH= 5.04, y en ácido acético a (c) pH= 5.09 y (d) pH=9.08, tratados térmicamente a 400, 500 y 600°C

### CAPÍTULO 3. Sólidos con base en niobio



*Figura 3.8 Espectros IR correspondientes a los polvos calcinados a 600°C y que fueron sintetizados en ácido acético (a) pH = 9.04, (b) pH = 5.04, y en agua a (c) pH = 5.08, (d) pH = 7.14*

En la figura 3.8 se muestran los espectros infrarrojos correspondientes a muestras tratadas térmicamente a 600°C, tanto para las sintetizadas en ácido acético, a dos valores de pH (figura 2.8a y 2.8b), como en agua (figura 2.8c y 2.8d); observando la región entre 400-1200  $\text{cm}^{-1}$  se evidencia el efecto del solvente y del pH sobre la naturaleza del polvo final. Se observa una banda entre 1500 y 1700  $\text{cm}^{-1}$  que son asociadas al agua adsorbida sobre la superficie del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



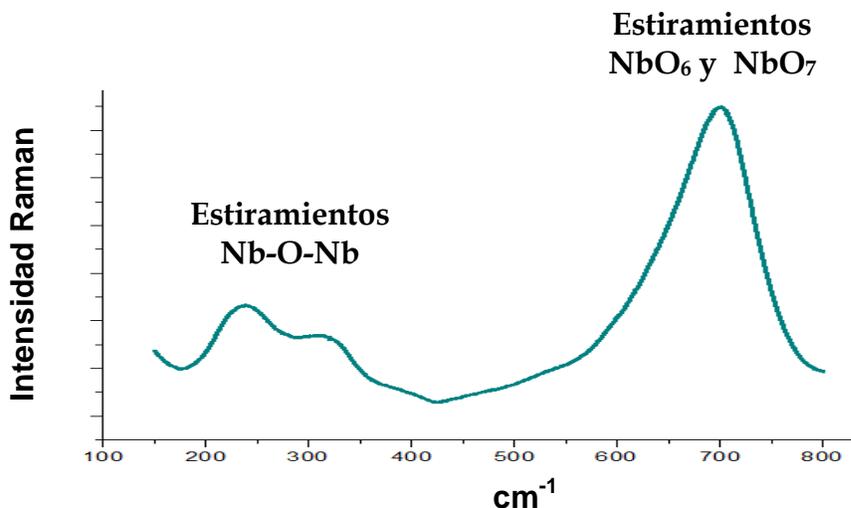
*Figura 3.9 Deconvolución del espectro IR, entre 400-1000  $\text{cm}^{-1}$ , de muestras calcinadas a 600°C y sintetizadas en solvente agua a (a) pH = 7.14, (b) pH = 5.08 y en ácido acético a (c) pH = 9.04, (d) pH = 5.04*

En la figura 3.9 se ilustran las deconvoluciones de los espectros IR, en la región de 400-1000  $\text{cm}^{-1}$ , donde se encuentran las bandas asociadas a vibraciones angulares Nb-O-Nb, entre 600 y 700  $\text{cm}^{-1}$ , que varían según las condiciones de síntesis: para el solvente agua entre 690 y 664  $\text{cm}^{-1}$  y para el ácido acético entre 696 y 675  $\text{cm}^{-1}$ , dependiendo del valor de pH, bandas que se encuentran desplazadas con respecto al pentóxido de niobio comercial (653  $\text{cm}^{-1}$ ). En la figura 3.9 también se observan las bandas a 952(*a*), 951(*b*), 923(*d*) y 948  $\text{cm}^{-1}$ (*e*), respectivamente, y que estarían asociadas a estiramientos del grupo Nb=O superficiales [17, 18]. Además, es de destacar que la forma y la intensidad de las bandas varían dependiendo de las condiciones de síntesis, específicamente de la naturaleza del solvente y el pH del sistema, para el presente caso.

### 3.4.2 Espectroscopía Raman

#### 3.4.2.1 Efecto del solvente y del pH de síntesis

La figura 3.10 muestra el espectro Raman de una muestra sólida del sistema calcinada a 600°C. En ella se observa una banda alrededor de 700  $\text{cm}^{-1}$  que correspondería a modos de estiramiento simétricos de unidades NbO<sub>6</sub> y NbO<sub>7</sub>, presentes en un Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ortorrómbico [19]. El grupo de bandas ubicadas en la región baja del espectro Raman, 150-350  $\text{cm}^{-1}$  corresponderían a modos de estiramiento de Nb-O-Nb. En los espectros Raman obtenidos para las muestras en estudio, no se observó un gran efecto sobre ellos si se considera el pH de síntesis, solvente y/o tratamiento térmico, resultado que se evidencia observando los espectros anexo 3.



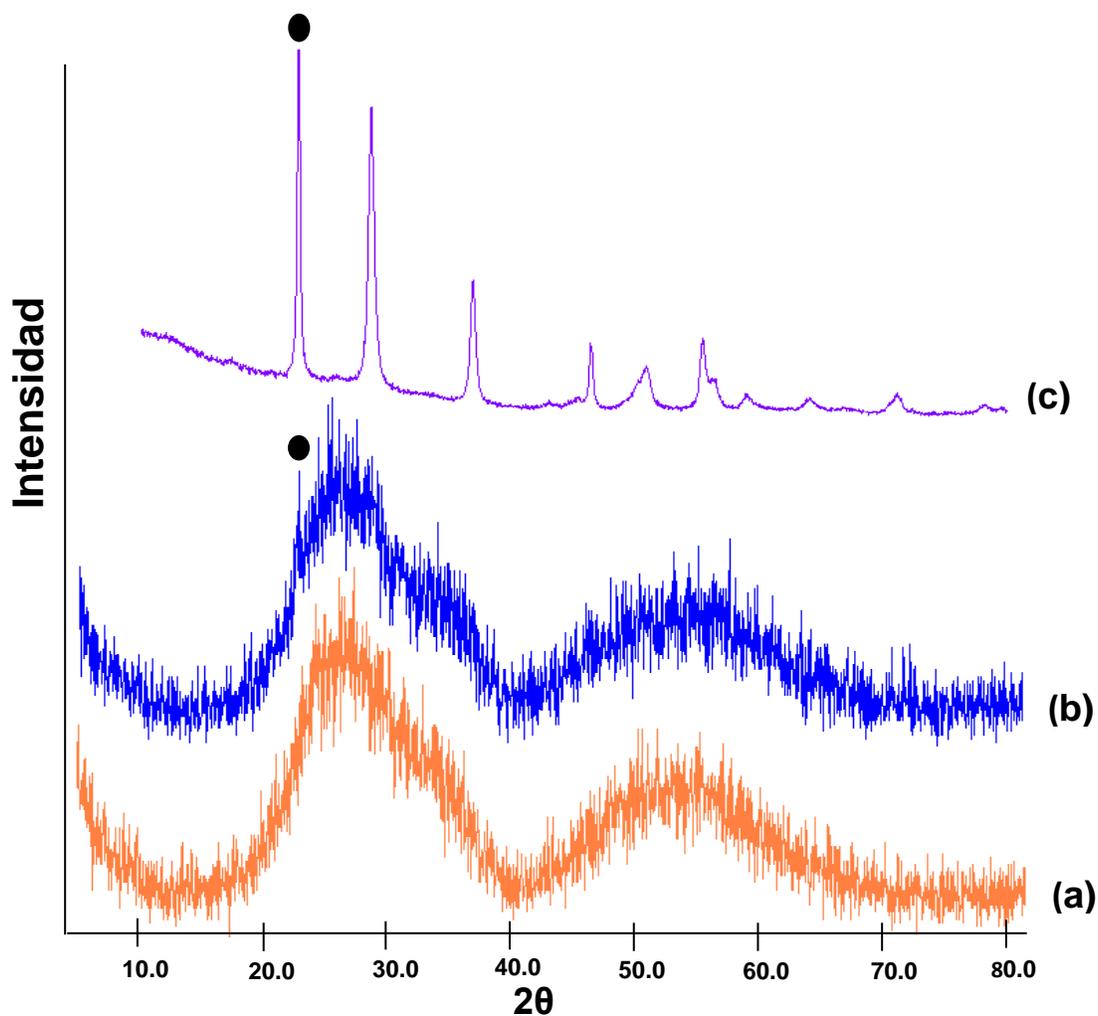
*Figura 3.10 Espectro Raman de una muestra tratada térmicamente a 600°C, obtenida utilizando como solvente ácido acético y a un pH de trabajo de 5.04*

### 3.4.3 Difracción de Rayos X

#### 3.4.3.1 Efecto del solvente, pH y tratamiento térmico:

En la figura 3.11 se observan los difractogramas de Rayos X obtenidos de muestras sólidas sintetizadas utilizando como solvente ácido acético, a pH=9.04, y que fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. Los difractogramas de los sólidos a 400 y 500°C indican que las muestras eran amorfas y que los picos característicos del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> incrementaron su definición e intensidad con la temperatura de calcinación; la cristalinidad se incrementó al aumentar la temperatura de calcinación. Con la identificación de los picos, utilizando los patrones del Inorganic Crystal Structure Database, se encuentra que estos polvos, sintetizados por el método de precipitación controlada, presentan una mezcla de fases cristalinas: ortorrómbica (PDF N° 01-071/0336 ) y monoclinica (PDF N° 27-1312), donde se destacan los picos de difracción que se pueden asociar a los planos cristalinos (001), (180), (181), (002), (380), y (212) [12]. Los planos de difracción (001) y (180) se pueden asociar a pequeños picos de difracción ubicados a 2θ=22.6 y

28.3° y corresponderían a la fase ortorrómbica [20]. Sin embargo, los otros picos característicos de la fase ortorrómbica no son tan evidentes, lo que sí lo son los picos característicos de la fase monoclinica, lo que indica una mezcla de fases, ortorrómbica y monoclinica [21]. Todos los polvos cerámicos sintetizados, y tratados térmicamente a 600°C presentaron el mismo patrón de difracción de rayos X, independiente del solvente usado y pH trabajo (ver anexo 4).

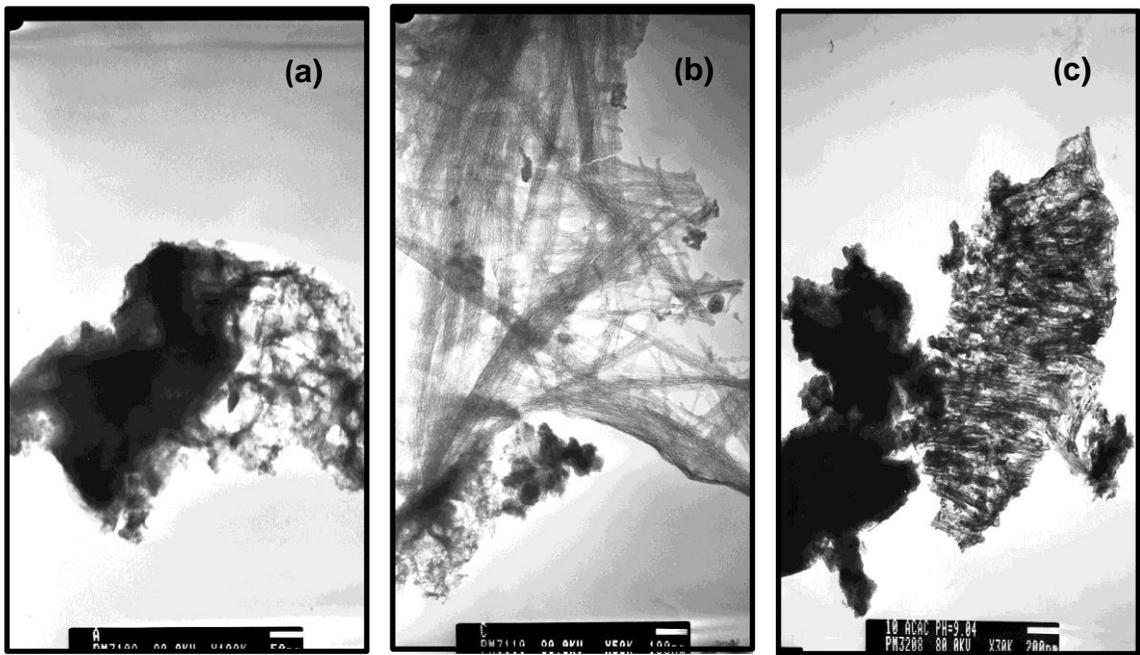


*Figura 3.11 Patrones de DRX correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente ácido acético, a un pH de 9.04 y calcinados a (a) 400°C, (b) 500°C y (c) 600°C*

### 3.4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET):

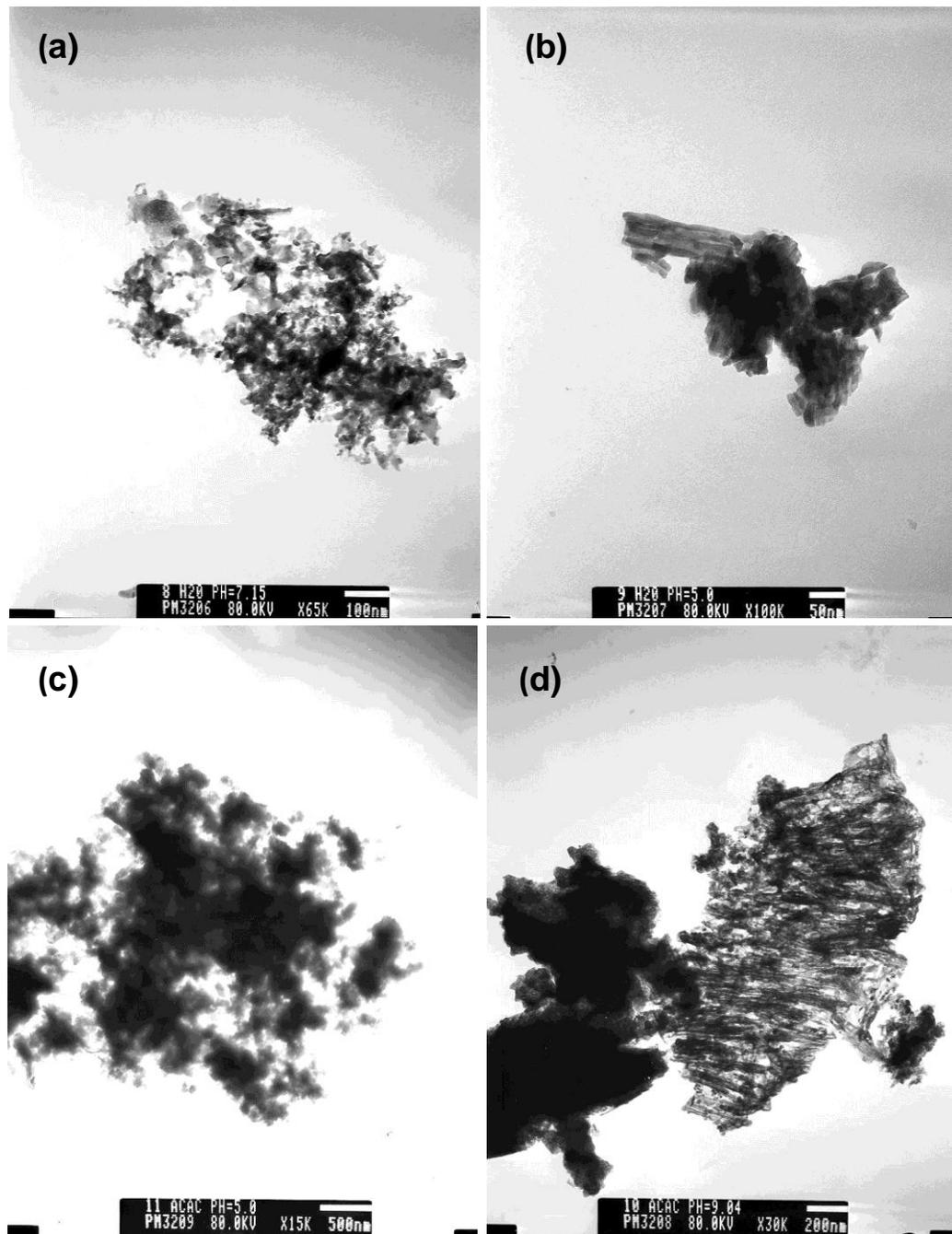
#### 3.4.4.1 Efecto del solvente, pH y tratamiento térmico

En la figura 3.12 se muestran las micrografías MET correspondientes a los sólidos calcinados a 400, 500 y 600°C de muestras sintetizadas en ácido acético a pH=9.04. Como se observa en la figura existe una marcada diferencia en el tamaño de partícula, así como de su textura y morfología, dependiendo del valor de la temperatura de calcinación. Para la muestra calcinada a 400°C, figura 3.12 (a), se observan aglomerados mayores a los 50 nm. A 500°C, figura 3.12 (b), hay cambio en la morfología y en el tamaño de partícula, observándose una morfología fibrosa, con un tamaño de partícula menor a 50 nm. En el caso de la muestra calcinada a 600°C, figura 3.12 (c), la morfología tiene una estructura en forma de tabloncitos, y un tamaño de partícula de ~100 nm.



### CAPÍTULO 3. Sólidos con base en niobio

Figura 3.12 Micrografías TEM correspondientes a polvos cerámicos obtenidos usando como solvente ácido acético, a pH a 9.04 y tratados térmicamente a: (a) 400°C, (b) 500° y (c) 600°C.



*Figura 3.13 Micrografías TEM correspondientes a polvos cerámicos usando como solvente agua a (a) pH= 7.15 y (b) pH=5.0, y ácido acético a (c) pH=5.0 y (d) pH= 9.04, tratados térmicamente a 600°C.*

El efecto de las variaciones en las condiciones de síntesis, sólo se evidenció en la morfología y tamaño de partícula de los sólidos obtenidos y tratados térmicamente a 600°C, como se puede observar en las micrografías electrónicas de transmisión de la figura 3.13. En ellas es clara la marcada diferencia con solo variar el pH de trabajo y/o el solvente utilizado, por ejemplo cuando se utilizó como solvente agua a pH=7.14, figura 3.13 (a), las partículas se encontraban más dispersas, y con una morfología más definida que las obtenidas en el mismo solvente pero a pH=5.0, en donde las partículas se encontraban más aglomeradas y con un tamaño de partícula mayor. Cuando se utilizó como solvente ácido acético, las partículas cuyo pH de trabajo fue de 5.0, figura 3.13 (c), eran partículas más finas, aunque formando un aglomerado superior a 500 nm. Las partículas con mayor dispersión y con un tamaño de partícula pequeño, de ~20 nm, fueron las obtenidas en solvente agua y a un pH=7.14, calcinadas a 600°C.

### 3.5 SÍLICE MESOPOROSA MCM-41 CON PENTÓXIDO DE NIOBIO (Nb-MCM-41)

Como se mencionó en el capítulo 1, se buscaba mejorar el rendimiento fotocatalítico del pentóxido de niobio soportándolo sobre la sílice mesoporosa MCM-41, debido a que se han encontrado reportes donde se ha mejorado eficientemente procesos catalíticos con la incorporación de este óxido a estructuras mesoporosas como la MCM-41. Básicamente estos catalizadores mesoporosos son muy activos para la oxidación de compuestos orgánicos, como la epoxidación de alquenos, además en reacciones de hidrodesulfuración y de hidrogenación [22]. Para llevar a cabo la síntesis de Nb-MCM-41, se han utilizado varias metodologías siempre vía sol-gel. En este trabajo se propuso la síntesis de estos sólidos mediante la impregnación incipiente, además de la vía sol-gel, utilizando varios porcentajes de niobio como se describe a continuación.

#### 3.5.1 Síntesis del compuesto Nb-MCM-41: Descripción experimental

Como ya se mencionó, se utilizaron dos metodologías para la incorporación del pentóxido de niobio en la sílice mesoporosa MCM-41: por el método de sol-gel y mediante la impregnación incipiente, para medir el efecto en la fotodegradación del azul de metileno:

##### 3.5.1.1 Síntesis Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado sobre MCM-41 por el método de sol-gel (Nb-MCM-41-solgel):

8.8 gramos de Bromuro de cetiltrimetilamonio se disolvieron en una disolución de 208 mL de agua desionizada y 96 mL de una solución acuosa de amoníaco a 35°C. A esta solución clara se le añadieron 40 mL de TEOS y una solución acuosa

de oxalato de niobio\*, en 0,1 M de ácido oxálico, de manera lenta y bajo agitación. Después el sistema se agitó tres horas, y el gel se envejeció a temperatura ambiente, durante 24 horas, en un recipiente cerrado. El precipitado se filtró, se lavó con 600 mL de agua desionizada y se secó al aire a temperatura ambiente. Finalmente, para eliminar la materia orgánica, se calcinó a 550°C durante ocho horas.

*\*La cantidad de oxalato de niobio agregado fue de 0.4756g, 0.9512g, 1.4268g para obtener porcentajes de niobio de 10%, 20% y 30% en el material mesoporoso de sílice.*

### **3.5.1.2 Síntesis Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado sobre MCM-41 (Nb-MC-41-ImpHum) por el método de impregnación humedad incipiente:**

La impregnación se llevó a cabo mediante el uso de 1 mL de una solución acuosa de oxalato de niobio\*, en 0,1 M de ácido oxálico, con la cual se impregnaron 1.1034g del material MCM-41, gota a gota, hasta que se humedeció todo el sólido; el sólido húmedo se secó al aire a 60°C y, posteriormente, se calcinó a 550°C durante seis horas.

*\*La cantidad de oxalato de niobio agregado son 0.4756g, 0.9512g, 1.4268g para obtener porcentajes de niobio de 10%, 20% y 30% en el material mesoporoso de sílice.*

## **3.6 Caracterización del material sintetizado**

### **3.6.1 Espectroscopía Infrarroja**

Los espectros FTIR de los materiales Nb-MCM-41 se muestran en la figura 3.14, donde se observan bandas entre 1400 y 400 cm<sup>-1</sup> debido a las vibraciones fundamentales de la estructura mesoporosa. Una banda grande alrededor de 3450 cm<sup>-1</sup> y una banda a ~ 1630 cm<sup>-1</sup> corresponde al estiramiento O-H, de agua en la superficie [23]. Las bandas a ~ 1230, ~1080 y ~810 cm<sup>-1</sup> son asignadas a vibraciones

### CAPÍTULO 3. Sólidos con base en niobio

de estiramientos simétricos y asimétricos del Si-O; la banda  $\sim 460\text{ cm}^{-1}$  es característica de los compuestos de sílice y corresponde a estiramientos de grupos O-Si-O [24]. La banda a  $\sim 960\text{ cm}^{-1}$  puede ser atribuida a vibraciones (Si-O-Nb) [22]. Sin embargo, esta banda también puede ser atribuida a vibraciones Si-OH, lo que indica que esta banda no puede ser considerada como una banda característica de la incorporación del Nb en la sílice mesoporosa MCM-41[22]. Una banda muy débil a  $574\text{ cm}^{-1}$  se debe a la presencia de la estructura ordenada de sílice [24]. No se nota una marcada diferencia en los espectros IR de los sólidos, con respecto al método de incorporación del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ni con el reportado en el capítulo 2 para la sílice mesoporosa MCM-41. Teniendo en cuenta que el porcentaje de niobio no excede el 30%, con respecto a la cantidad de sílice, era de esperarse que los modos vibracionales característicos del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ) no fueran evidentes en los espectros infrarrojos, solamente los modos asociados a la sílice.

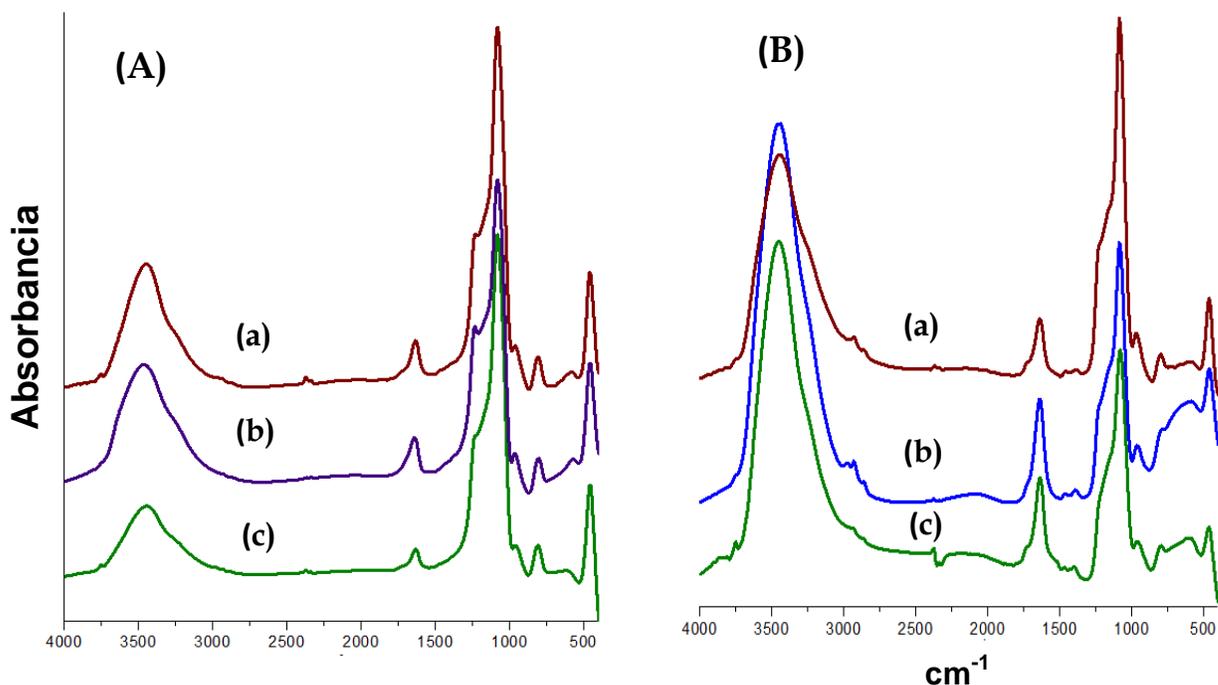


Figura 3.14 Espectros infrarrojos de muestras Nb-MCM-41 obtenidos por el método de (A) Impregnación incipiente: (a) 10% Nb, (b) 20% Nb y (c) 30% Nb, y (B) sol-gel: (a) 10% Nb, (b) 20% Nb y (c) 30% Nb

### 3.6.2 Espectroscopía Raman

La caracterización mediante espectroscopía Raman permite, en cierta medida, determinar la incorporación del pentóxido de niobio a la estructura mesoporosa MCM-41, debido a que la ausencia de una banda de Raman nítida a  $\sim 680 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a modos simétricos de tensión de poliedros de óxido de niobio, y bandas adicionales entre  $200$  y  $300 \text{ cm}^{-1}$  asignadas a modos de flexión de enlaces Nb-O-Nb, demostraría que no hay presencia de nanopartículas cristalinas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en la estructura de la sílice [25]. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede observar que en la figura 3.15 que la banda Raman a  $\sim 680 \text{ cm}^{-1}$  está presente en la mayoría de los sólidos sintetizados, excepto para los mesoporosos con un 10% de niobio sintetizado por el método de sol-gel, figura 3.15 (d), y con un 20% de niobio obtenido por el método de impregnación incipiente, figura 3.15 (b), lo que indica que la mayoría del niobio adicionado se incorporó a la estructura de la sílice. Sin embargo, la presencia de esta banda en los demás sólidos no indica que todo el niobio adicionado no se haya incorporado a la sílice, sino que se presentó lixiviación de un cierto porcentaje de este.

### CAPÍTULO 3. Sólidos con base en niobio

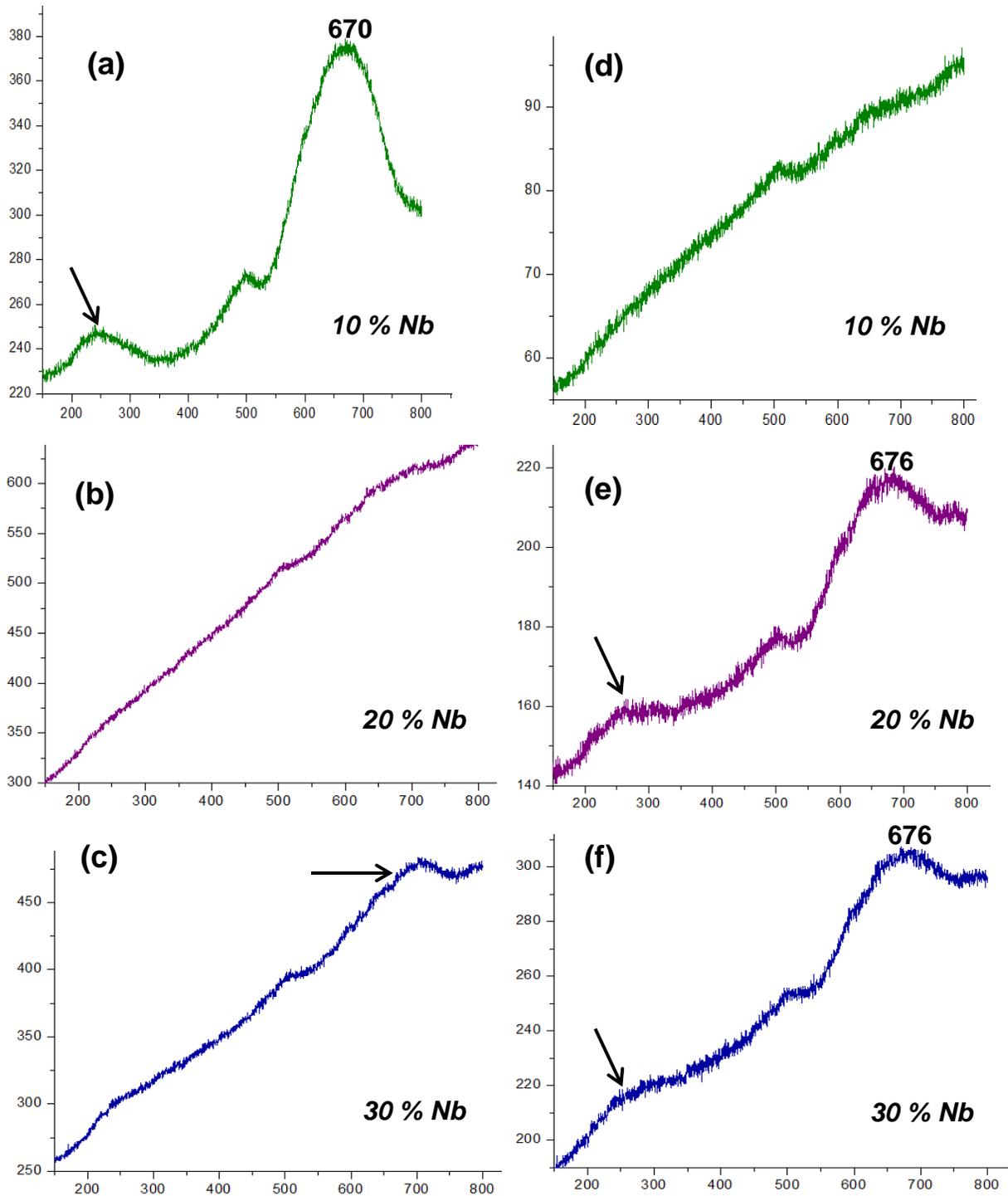


Figura 3.15 Espectro Raman de Nb-MCM-41 por el método de Impregnación incipiente (a), (b), y (c), y por el método de sol-gel (d), (e), y (f)

3.6.3 Difracción de Rayos X

Los materiales Nb-MCM-41 obtenidos por el método de impregnación incipiente (figura 3.16 (a), (b) y (c)) presentan difractogramas de rayos X característico lo cual contiene cuatro picos a ángulos bajos, como se puede observar en la figura 3.16; el primero de ellos es el pico más intenso que aparece alrededor de  $2\theta = 2^\circ$ , que corresponde a índice de Miller (100), otras reflexiones de menor intensidad aparecen entre  $3^\circ < 2\theta < 10^\circ$  que corresponden a índices de Miller (110) y (200), lo cual verifica una simetría hexagonal de la estructura [22-24]. Se esperaba una reflexión de menor intensidad correspondiente a índices de Miller (210), sin embargo no es apreciable debido, principalmente, a que la muestra obtenida por el método de impregnación incipiente se calcinó nuevamente, por lo cual podría haber una pérdida de su estructura organizada.

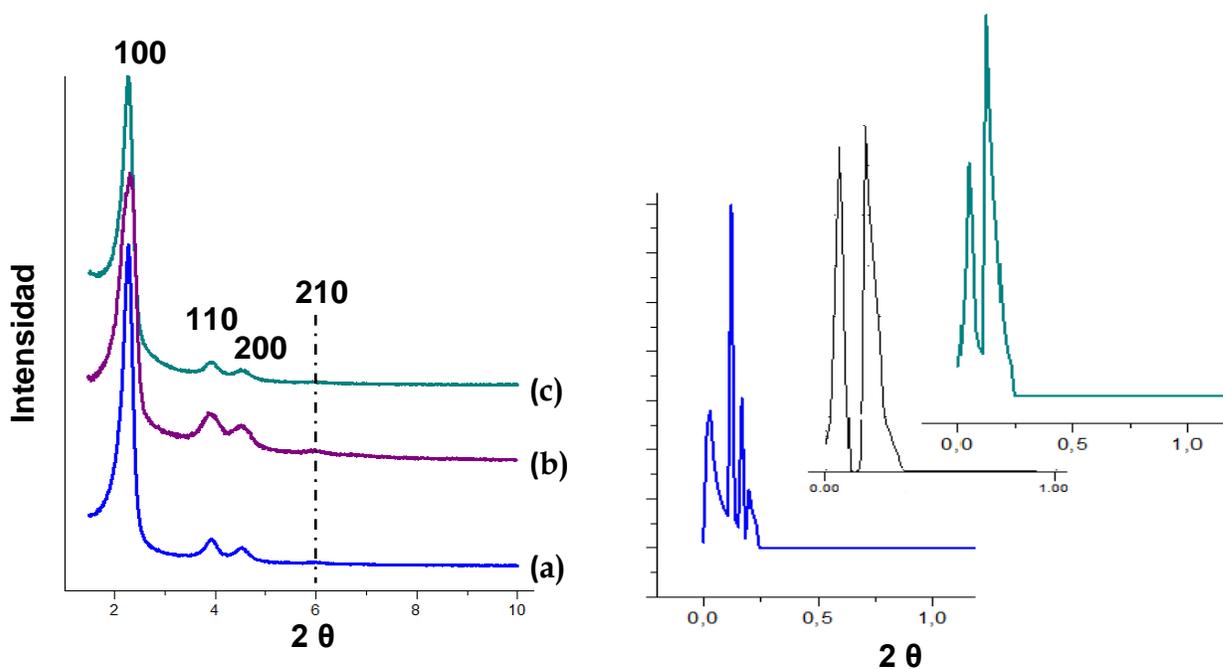


Figura 3.16 Difractómetros de Rayos X correspondientes a sólidos mesoporosos del tipo Nb-MCM-41 obtenidos por el método de impregnación incipiente con porcentajes de niobio de: (a) 10%, (b) 20% y (c) 30% y por el método de sol-gel con porcentajes de niobio de: (d) 10%, (e) 20% y (f) 30%, en un barrido de 1 a  $10^\circ$ .

### CAPÍTULO 3. Sólidos con base en niobio

---

De este modo, los difractogramas comprueban que los sólidos obtenidos por el método de impregnación incipiente mantienen la estructura mesoporosa.

En cuanto a los sólidos obtenidos por el método Sol-gel, presenta unos difractogramas que difieren de la estructura típica de la MCM-41, debido a que no presenta los picos característicos de esta estructura. Sin embargo, estos sólidos presentan picos a bajos ángulos lo que podría indicar que se está obteniendo una estructura mesoporosa pero no del tipo MCM-41.

3.6.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

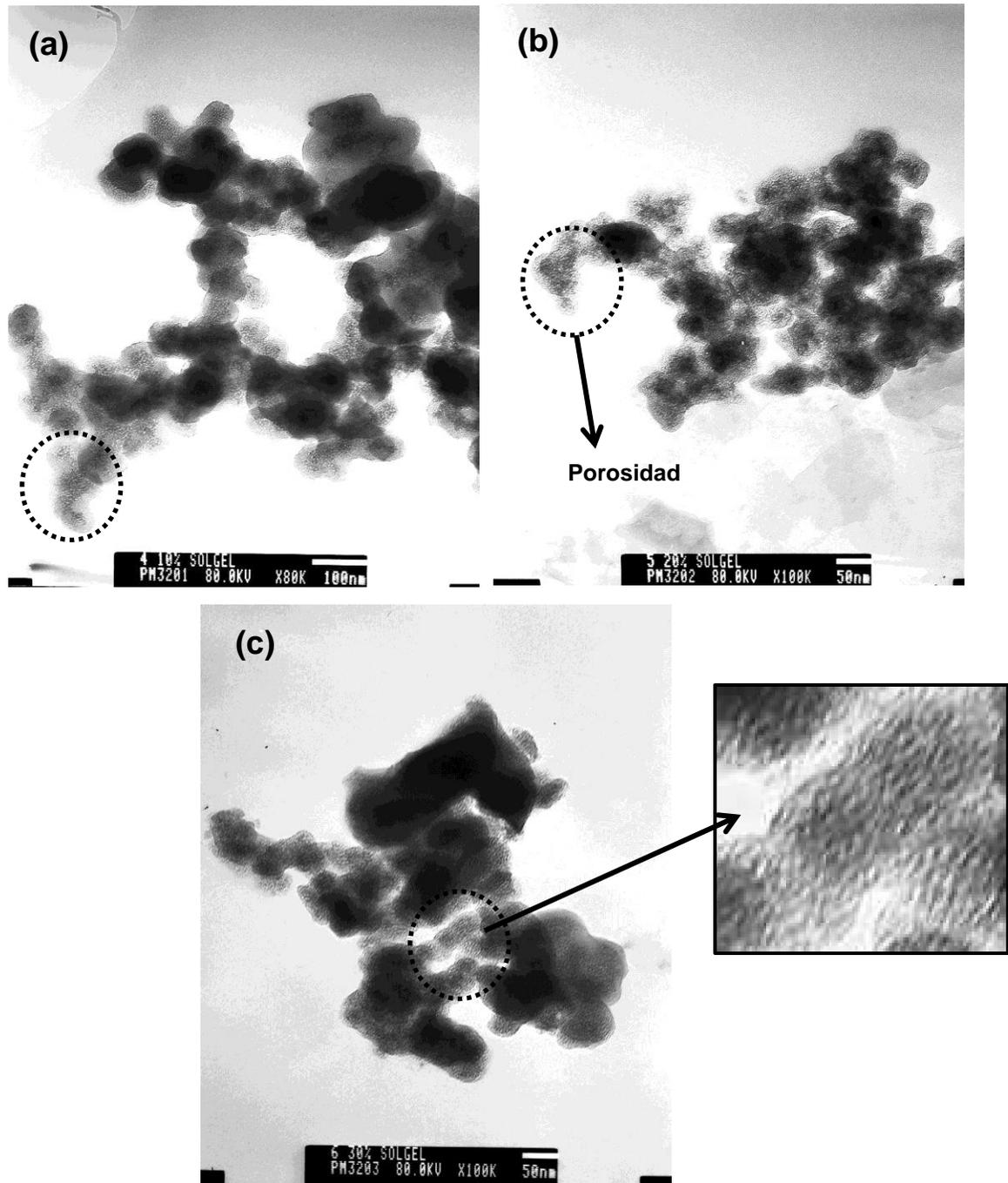


Figura 3.17 Micrografías MET correspondientes sólidos mesoporosos Nb-MCM-41 obtenidos por el método de sol-gel con porcentajes de niobio de: (a) 10%, (b) 20%, y (b) 30%

Las micrografías MET de los sólidos mesoporosos Nb-MCM-41 sintetizados por el método de sol-gel se muestran en la figura 3.17. En ellas se observa que la distribución de los poros es uniforme, en gran parte de la estructura, como era de esperarse teniendo en cuenta los DRX, lo que nos indica que el tamaño de poro de estos sólidos oscila entre 2-10 nm. Estas micrografías electrónicas de transmisión son típicas de estructuras mesoporosas según varios reportes [26]. Por otro lado, las micrografías MET de los sólidos Nb-MCM-41 obtenidas por el método de impregnación incipiente (ver anexo 5), no presentaron una buena distribución de poros debido, principalmente, a que estos sólidos se calcinaron nuevamente luego de la impregnación con el precursor de niobio, lo que generó cierta pérdida en su estructura organizada.

### CONCLUSIONES

- ❖ El pH de síntesis y los solventes utilizados, agua o ácido acético, son factores importantes en la obtención del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A pesar de que en el solvente ácido acético se logró una mayor eficiencia en la obtención del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a 500°C el sólido es amorfo, lo que puede generar inconvenientes considerando el potencial uso del óxido.
- ❖ En la síntesis del pentóxido de niobio, utilizando los dos solventes que se consideraron y a diferentes valores de pH de trabajo, se observó un efecto importante, principalmente, sobre la morfología de los polvos cerámicos obtenidos.
- ❖ En cuanto a la síntesis de Nb-MCM-41, aquellos sólidos sintetizados por el método de impregnación incipiente presentan una estructura mesoporosa hexagonalmente ordenada del tipo MCM-41, como se puede observar en los

difractogramas de Rayos X. Por otro lado, aquellos sólidos obtenidos por el método sol-gel no presentaron este tipo de estructura. Sin embargo, en las micrografías electrónicas de transmisión es evidente la mesoporosidad de los sistemas, lo cual indica que posee una estructura ordenada del tipo mesoporoso, aunque estaría por determinarse a que familia corresponde.

- ❖ Cuando se utilizó el método de impregnación incipiente se observó un mejor dispersión sobre la sílice, ya que hasta un 20% de incorporación no se observó lixiviación de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , con lo cual este método presenta mayores ventajas para la incorporación de niobio sobre la sílice.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. K. Tanabe, Mater. Chem. Phys. , (1987) **17** p. 217–225.
2. J.-M. Jehng, I.E.W., Catal. Today (1990) **8** p. 37–55.
3. K. Tanabe, Catal. Today (1990) **8** p. 1–11.
4. Alexandre G.S. Prado , L.B.B., Carolina P. Pedroso, and L.L.C. Aline O. Moura, Applied Catalysis B: Environmental (2008). **82** p. 219–224.
5. Mónica Lira-Cantu un , F.C.K., Solar Energy Materials & Solar Cells (2006) **90** p. 2076–2086.
6. Thiago S. Mozer, F.B.P., international journal of hydrogenenergy (2011) **36** p. 13369 -13378.
7. Seong-Hyeon Hong, S.N.K., Jong-Soo Bae, Myoung Youp Song, i n t e r n a t i o n a l j o u r n a l o f hydrogen energy (2009) **34** p. 1944 – 1950.
8. P. Justin, P.H.K.C., G. Ranga Rao, Applied Catalysis B: Environmental (2010) **100** p. 510–515.
9. Lingxia Li, R.F., Qingwei Liao, Lujie Ji, Ceramics International (2012) **38** p. 1915–1920.
10. M. Ristic, S.P., S. Music, Materials Letters (2004) **58** p. 2658– 2663.
11. Kern, T., Jacob, Hooper (CIBA Suiza), *Proceso para la fabricación de pentóxido de niobio o pentóxido de tántalo*. número de patente de EE.UU 3133788, (1964)
12. Thammanoon Sreethawong, S.N., Suo Hon Lim, Susumu Yoshikawa, Chemical Engineering Journal (2013) **215-216** p. 322–330.
13. E., R.P.J., *Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO con diseño morfológico y dimensiones obtenidas por el método de precipitación controlada*. . Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. , 1999. . **España**.

### CAPÍTULO 3. Sólidos con base en niobio

---

14. J.E., R.-P., *Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación controlada*, . Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, , (2001). **40 (3)**, : p. 173-184,.
15. A.G., W., *The formation and properties of precipitates*, . Robert E. Krieger Publishing Company, , 1979.
16. Marijana Juric, B.P., Nevenka Brnicevic, Pavica Planinic, Damir Pajic, and G.G. Kres'no Zadro, *Polyhedron* (2007) **26** p. 659–672.
17. Alexandre G.S. Prado, L.B.B., Carolina P. Pedroso, and L.L.C. Aline O. Moura, *Applied Catalysis B: Environmental* (2008) **82**: p. 219–224.
18. Andre Esteves a, L.C.A.O., Teodorico C. Ramalho, Maraisa Goncalves, and H.W.P.C. Alexandre S. Anastacio, *Catalysis Communications* (2008) **10** p. 330–332.
19. Tadej Rojac, M.K., Maria Połomska, Bożena Hilczer, and A.B. Primož Šegedin, *Journal of the European Ceramic Society* (2009) **29** p. 2999–3006.
20. Hsin-Yu Lin, H.-C.Y., Wei-Lin Wang, *Catalysis Today* (2011) **174** p. 106–113.
21. Li Yao, X.W., Zhao Jiupeng, Meng Xiangdong, *Solid State Sciences* (2009) **11** p. 1625–1630.
22. M. Anilkumar, W.F.H., *Journal of Catalysis* (2008) **260** p. 17–29.
23. Jean Marcel R. Gallo, I.S.P., Ulf Schuchardt, *Applied Catalysis A: General* (2004) **266** p. 223–227.
24. J.M.R. Gallo, H.O.P., U. Schuchardt, *Journal of Catalysis* (2006) **243** p. 57–63.
25. I. Nowak, M.M., M. Ziolek, A. Kubacka, V. Corte´s Corberán, B. Sulikowski, *Applied Catalysis A: General* (2007) **325** p. 328–335.
26. Arzu Solmaza, S.B., Timur Dogu, *Materials Chemistry and Physics* (2011) **125** p. 148–155.



# **CAPÍTULO 4**

## **Efecto fotodegradante**

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante

### 4.1 DEGRADACIÓN DE TINTAS PORVENIENTES DE EMPRESAS TEXTILES

Dentro de las industrias que vierten residuos tóxicos en el agua, la de los colorantes es una de las que más aporta y se constituye en una de las más preocupantes, ya que ella le propicia al agua características nocivas para la salud humana. Esto ha llevado a que la legislación mundial, afortunadamente, se torne más estricta con relación a las concentraciones permitidas de este tipo de contaminantes en el agua residual. Una alternativa recientemente utilizada que busca solucionar problemas ambientales es la nanotecnología, tecnología importante ya que, a través de ella, es posible sintetizar y conformar materiales, dispositivos y sistemas, a nivel nanométrico, para emplearlos en el tratamiento y purificación del agua. Además, el uso de esta tecnología, en combinación con las tecnologías convencionales: la filtración, intercambio iónico, precipitación, adsorción sobre carbón activado, cloración, floculación, osmosis inversa, entre otras, podría permitir la eliminación del contaminante y no sólo transferirlo de una fase acuosa a otra sin destruirlo.

#### 4.1.1 Colorantes utilizados en la industria textil

En cada una de las etapas de transformación, las materias textiles se ven sometidas a una serie de tratamientos en los que intervienen productos químicos, donde el medio habitual de aplicación de estos compuestos a los textiles es el agua, en la que se disuelven o dispersan los reactivos a utilizar en cada caso; el agua es, por lo tanto, el medio de transporte del colorante a la fibra de algodón. Por esta razón, los procesos químico-textiles o de “ennoblecimiento” textil, se denominan habitualmente procesos húmedos (wet processes) y a las industrias del sector, industrias del Ramo del Agua.

Las familias de tintas más utilizadas, en el proceso para adecuar las fibras, son [1]:

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante

- Los reactivos genéricos
- Los directos
- Los tipo tina
- Los sulfurosos y
- Los azoicos insolubles (naftoles)

Los colorantes directos, con una gama de matices amplia y procesos de aplicación más simple, presentan baja solidez frente a los tratamientos en húmedo, salvo algún tratamiento posterior, y su uso se limita a sectores en los que este factor es secundario; este tipo de colorantes combina no obstante un buen precio con buena solidez a la luz.

Los colorantes tipo tina tienen una excelente solidez a todos los agentes: agua, luz, etc, pero son los más caros y de aplicación tan compleja como los sulfurosos. Por otro lado, los colorantes azoicos insolubles, aunque siguen teniendo cierta importancia en las tinturas y en los estampados, presentan limitaciones para su aplicación y su intensidad.

Los colorantes reactivos tienen una gran importancia tanto en tinturas como en los estampados, presentan una amplia gama de matices y gran versatilidad en cuanto a procesos de aplicación [1]. Dentro de los colorantes reactivos más utilizados tenemos:

- Cibacron LS (Ciba)
- Levafix OS (Dystar)
- Procion XL+ (Dystar)
- Sumifix HF (Sumitomo)

### 4.1.2 Métodos convencionales de degradación

Actualmente, no existen tecnologías económicamente atractivas para la eliminación de aguas que contengan colorantes. Se han desarrollado tecnologías de

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante

---

naturaleza fisicoquímica, tales como: la filtración con membranas o la adsorción en carbón activo, pero son caras y comercialmente poco atractivas. Además, estos procesos se limitan a transferir los contaminantes de una fase a otra en lugar de eliminarlos. Otras tecnologías convencionales son: el intercambio iónico, precipitación, cloración, floculación, osmosis inversa, entre otras [2]. Además, se sigue investigando sobre la recuperación y reutilización de colorantes y reactivos que contienen los efluentes del proceso de tinturado, pero esto no es posible con algunas familias de colorantes, como es el caso de los reactivos genéricos [3].

### 4.1.3 Procesos Avanzados de oxidación

Los tratamientos convencionales ya mencionados, para la descontaminación de aguas, son procedimientos que resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza exigido por la ley o considerando el posterior uso del efluente tratado. Es por esto que cada vez es más crecientemente, y los países industrializadas están recurriendo más frecuentemente a ellas, el uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs); desafortunadamente son procesos muy poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de las TAOs puede aplicarse a la remediación y eliminación de contaminantes de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados, entre ellos o con métodos convencionales, y pueden aplicarse, también, a contaminantes en aire y suelos, permitiendo, incluso, la desinfección por inactivación de bacterias y virus [4].

Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [4]. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores, quienes definieron los PAOs

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante

como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias altamente oxidantes, como es el caso del radical hidroxilo ( $\text{HO}\bullet$ ), que puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y que posee una alta capacidad para oxidar materia orgánica. Algunos PAOs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren, además, a reductores químicos que propician transformaciones a contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

En la tabla 4.1 se da un listado de los PAOs, clasificadas en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos.

**Tabla 4.1: Lista de algunos procesos avanzados de oxidación [5]**

<b>Procesos no fotoquímicos</b>	<b>Procesos fotoquímicos</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Ozonización en medio alcalino (<math>\text{O}_3/\text{OH}^\bullet</math>)</li><li>• Ozonización con peróxido de hidrógeno (<math>\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2</math>)</li><li>• Procesos Fenton (<math>\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2</math>) y relacionados</li><li>• Oxidación electroquímica</li><li>• Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones</li><li>• Plasma no térmico</li><li>• Descarga electrohidráulica-Ultrasonido</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Oxidación en agua sub/y supercrítica</li><li>• Procesos fotoquímicos</li><li>• Fotólisis del agua en ultravioleta y vacío (UVV)</li><li>• UV/peróxido de hidrógeno</li><li>• UV/<math>\text{O}_3</math></li><li>• Foto-Fenton y relacionadas</li><li>• Fotocatalisis heterogénea</li></ul>

### 4.2 ASPECTOS GENERALES DE LA FOTODEGRADACIÓN

El proceso avanzado de oxidación, de interés para este trabajo, es el de fotodegradación el cual consiste en degradar contaminantes orgánicos por medio de la fotocatalisis heterogénea. Este proceso se basa en la absorción directa o

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante

indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo), que normalmente es un semiconductor de banda ancha ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ , etc). En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, tienen lugar reacciones de destrucción o de remoción de contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos [4].

La Figura 4.1 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es iluminada con luz de una adecuada longitud de onda. En estas condiciones, por excitación, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos, lapso de tiempo que permite su migración a la superficie y reaccionar con especies orgánicas adsorbidas [6]. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a ser atrapados en la superficie y separarse, y por lo tanto no reaccionan con especies en la superficie, se recombinan y la energía se disipa en forma de calor. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula. El resultado neto de este proceso es la reacción entre el oxidante y el reductor (por ejemplo,  $\text{O}_2$  y materia orgánica) como se ilustra en la figura 4.1.

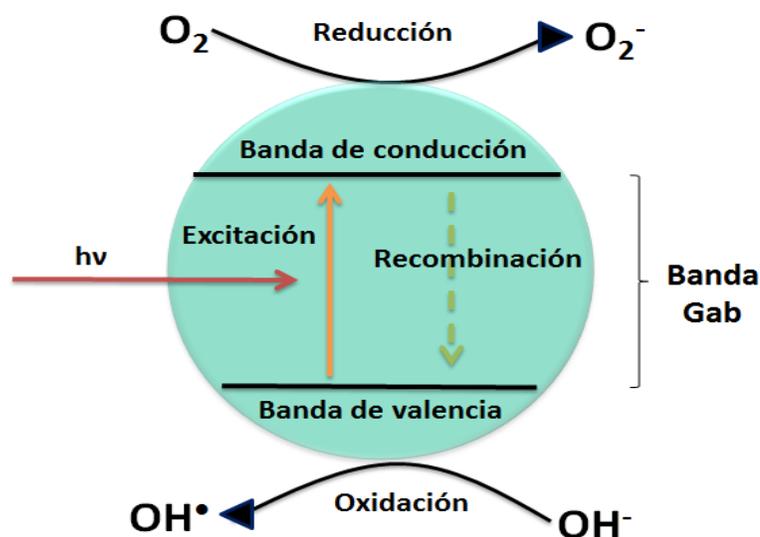


Figura 4.1. Esquema del proceso fotocatalítico

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante

En la tabla 4.2 se indican los principales procesos, y su duración, que ocurren durante la mineralización catalizada con  $TiO_2$  de un contaminante orgánico.

Tabla 4.2 Procesos principales y tiempo de duración de los mismos durante la mineralización catalizada con  $TiO_2$  de un contaminante orgánico [7].

Procesos primarios	Tiempo característico
Generación de los portadores de carga $TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$	fs (muy rápido)
Atrapamiento de los portadores de carga $h^+ + >Ti^{IV}OH \rightarrow \{>Ti^{IV}OH \bullet^+\}$ $e^- + >Ti^{IV}OH \rightarrow \{>TiOH^{III}\}$ $e^- + >Ti^{IV} \rightarrow Ti^{III}$	10 ns (rápido) 100 ps (trampa "shallow") 10 ns (trampa profunda)
Recombinación de los portadores de carga $e^- + \{>Ti^{IV}OH \bullet^+\} \rightarrow >Ti^{IV}OH$ $h^+ + Ti^{III}OH \rightarrow Ti^{IV}OH$ $\{>Ti^{IV}OH \bullet^+\} + Molécula\ orgánica \rightarrow$ $>Ti^{IV}OH + Molécula\ oxidada$ $Ti^{III}OH + O_2 \rightarrow Ti^{IV}OH + O_2^-$	100 ns (lento) 10 ns (rápido) 100 ns (lento) ms (muy lento)

- + Radical positivo
- Radical negativo

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante

### 4.3 CAPACIDAD FOTODEGRADANTE DE LOS SÓLIDOS SINTETIZADOS

Ya que durante la interacción entre el sólido sintetizado, mesoporoso de niobio o el pentóxido de niobio, y las moléculas orgánicas a degradar, en este caso azul de metileno, se pueden presentar dos procesos: adsorción de las moléculas y fotodegradación de las mismas, es necesario cuantificar la importancia del primero para determinar de manera más precisa la capacidad fotodegradante del sólido.

#### 4.3.1 Cinéticas de adsorción

##### 4.3.1.1 Descripción experimental:

Con el fin de determinar las características del equilibrio de adsorción del colorante sobre el pentóxido de niobio, se realizó el estudio de su cinética de adsorción. Para ello se tomaron 10 mg de cada uno de los sólidos sintetizados y se dispersaron en 100 mL, para el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , y 200 mL, para los sólidos mesoporosos, de una solución de azul de metileno con una concentración de 50 ppm, en continua agitación, a pH y temperatura ambiente, y completa oscuridad. Es necesario comentar que la mayoría de ensayos fotocatalíticos realizados comúnmente, por otros grupos, utilizan concentraciones bajas de 3 y 10 ppm, hasta 50 ppm, pero utilizando volúmenes de máximo 10 mL, o sea que son soluciones menos concentradas que las que se utilizaron en este trabajo [8, 9]. Posteriormente, cada 10 min, se extrajeron alícuotas de esta suspensión y se tomaron los espectros de las mismas considerando la absorbancia máxima que presenta el azul de metileno a los 665 nm, utilizando para ello un espectrofotómetro UV-Visible (Spectronic Genesys 6); este procedimiento se repitió hasta completar 60 minutos. Posteriormente, mediante cálculos matemáticos y utilizando el método de curva de calibración (anexo 6), se determinaron los mg de azul de metileno adsorbidos sobre los sólidos; se graficó el coeficiente “q” (mg de azul de metileno adsorbidos/mg

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante

del fotocatalizador) en función del tiempo, para determinar el tiempo que se debe mantener el sistema, en continua agitación, antes de encender las lámparas UV para conocer la capacidad fotodegradante de los sólidos de niobio suspendidos.

### 4.3.1.2 Cinéticas de adsorción del pentóxido de niobio:

En la figura 4.2 se puede observar las curvas de cinética de adsorción obtenidas para los diferentes sólidos de pentóxido de niobio sintetizados, variando algunas de las condiciones de síntesis. Observando las curvas de la figura 4.2 son evidentes las diferencias al variar la naturaleza del solvente de síntesis: aquellos sólidos sintetizados en ácido acético alcanzaron más rápidamente el equilibrio adsorción-desorción, con el colorante, que cuando se utilizó agua como solvente de síntesis. Esto indica que la interacción superficial que se dio entre el colorante y el sólido, sintetizado en ácido acético, es más fuerte que para el sólido que se obtuvo en agua, por lo tanto la velocidad de adsorción es mayor para el sólido sintetizado en ácido acético tal como lo indican las curvas de la figura 4.2. Por otro lado, considerando el efecto del pH de síntesis sobre la capacidad de adsorción del colorante por los sólidos, para ambos solventes, se puede observar que el comportamiento no tiene la misma tendencia: cuando se utiliza como solvente de síntesis ácido acético se favorece la adsorción para valores de pH ácido y lo contrario ocurre cuando el solvente es agua, donde la adsorción se favoreció para valores de pH de síntesis superiores a 7.0. Comparando las curvas de la cinética de adsorción de los polvos sintetizados en este trabajo, se observa que el sólido con una ligera mayor eficiencia, para adsorber el azul de metileno, es el sintetizado en agua a pH=7.14 debido, principalmente, a su uniformidad en tamaño de partícula tal como se pudo observar en las micrografías electrónicas de transmisión en el capítulo 3 (figura 3.13 (a)).

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante

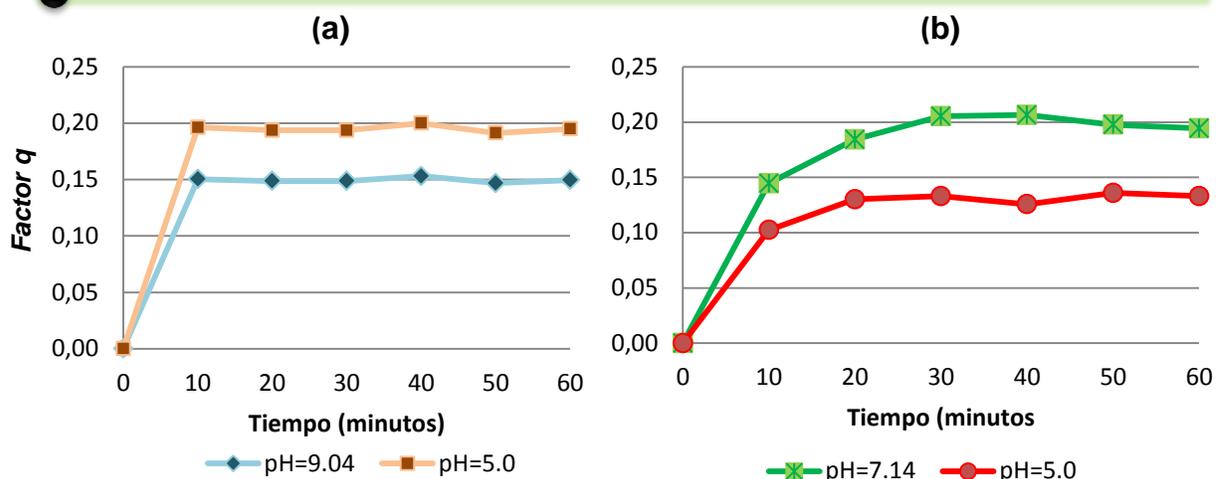


Figura 4.2 Curvas de la cinética de adsorción del azul de metileno (AM), en la oscuridad, correspondiente a sólidos sintetizados en: **(a)** ácido acético y **(b)** agua

### 4.3.1.3 Cinéticas de adsorción de los sólidos mesoporosos Nb-MCM-41

Las cinéticas de adsorción de azul de metileno, correspondientes a los sólidos mesoporosos, se muestran en la figura 4.3. En estas curvas se observan marcadas diferencias en las velocidades de adsorción del colorante por los sólidos obtenidos, dependiendo tanto de la metodología utilizada en la incorporación del niobio como del porcentaje de éste catión sobre la sílice mesoporosa MCM-41.

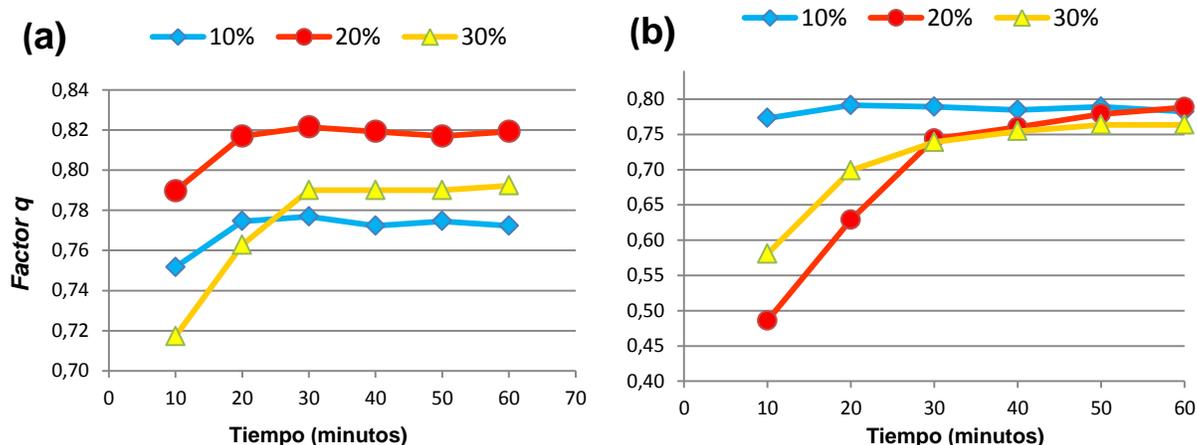
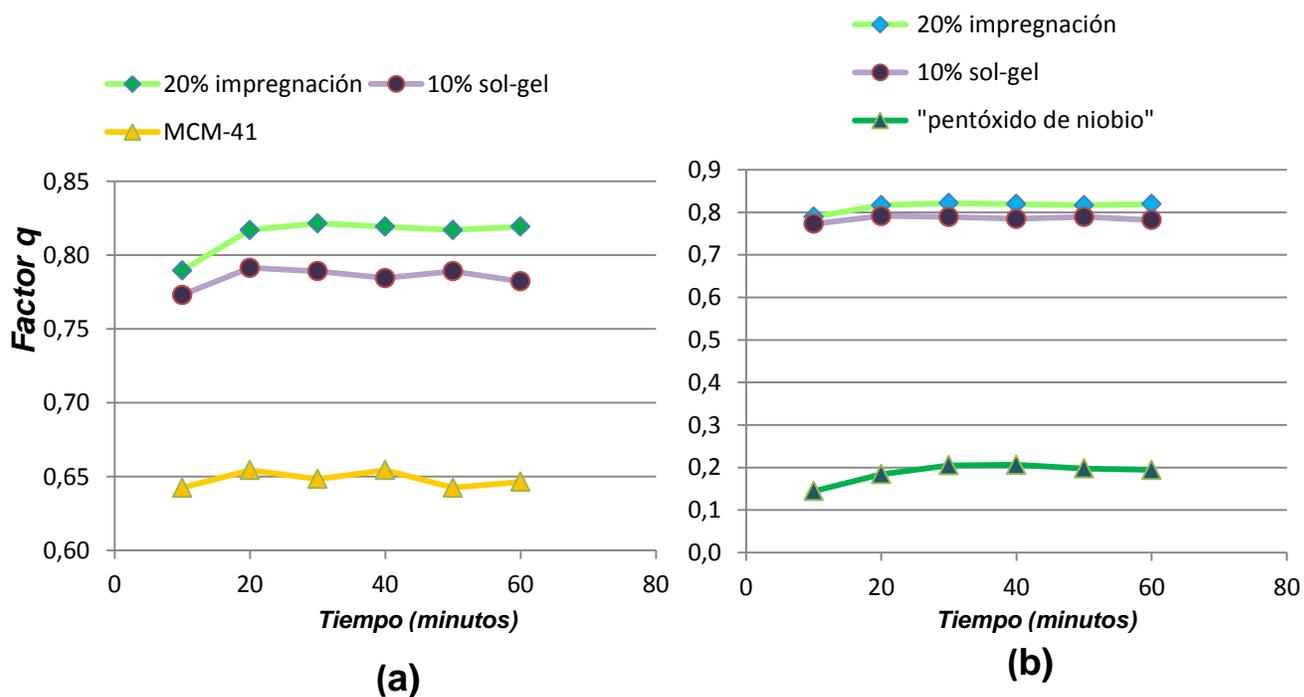


Figura 4.3 Cinéticas de adsorción de sólidos mesoporosos Nb-MCM-41 obtenidas por **(a)** método de impregnación y **(b)** método sol-gel

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante

Los sólidos con mayor capacidad de adsorción del colorante fueron aquellas que contenían 10 % de Nb, obtenido por el método de sol-gel, y 20 % de Nb obtenido por el método de impregnación incipiente, resultado que indica que al presentar el mesoporoso una mejor uniformidad en la distribución del niobio, sobre su superficie, es garantía de una mayor eficiencia de adsorción, como lo indican los espectros Raman del capítulo 3 (figura 3.15); los sólidos con mayor capacidad de adsorción no presentaron lixiviación o formación de "clusters" de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Lo que se evidencia en estas cinéticas de adsorción (figura 4.3) es que el porcentaje de Nb no afecta apreciablemente la adsorción del colorante.



*Figura 4.4 Curvas de cinética de adsorción de azul de metileno para sólidos mesoporosos Nb-MCM-41 donde se compara con las correspondientes de sílice mesoporosa MCM-41 (a) y al pentóxido de niobio obtenido en agua a pH=7.14 y tratado térmicamente a 600°C (b)*

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante

En la figura 4.4 se evidencia el fuerte impacto sobre la adsorción de azul de metileno que genera la incorporación del Nb a la sílice MCM-41. Por un lado, el soporte fue más eficiente en la adsorción del colorante que el pentóxido de niobio, pero esta eficiencia fue notablemente aumentada al incorporar uniformemente el Nb en el material.

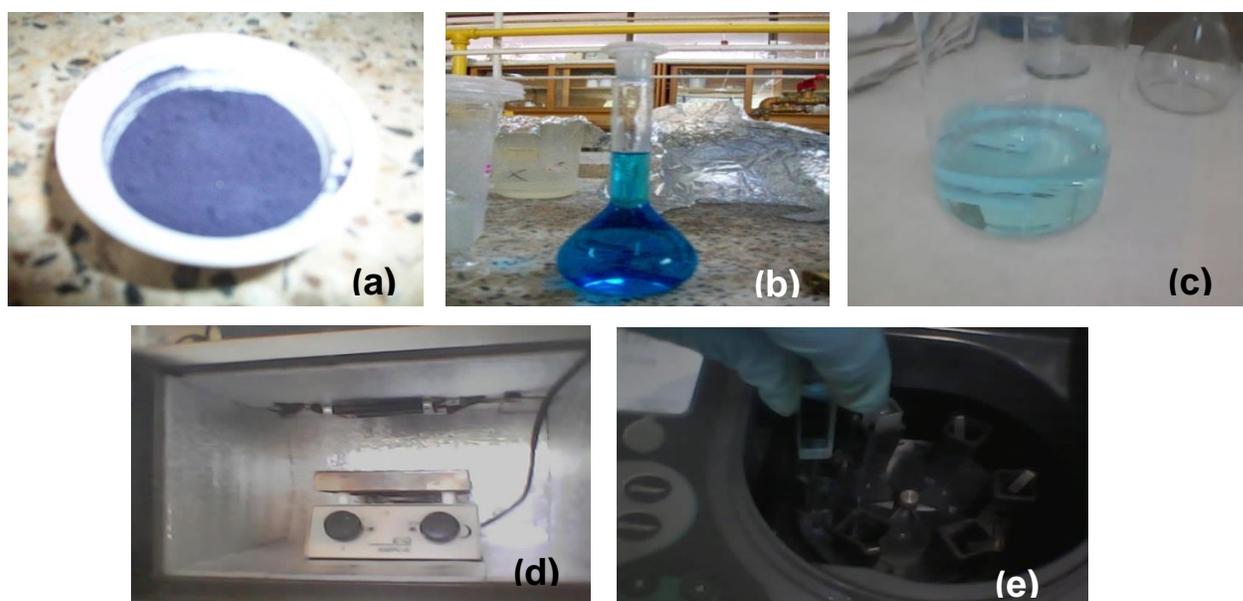
### 4.3.2 FOTODEGRADACIÓN

#### 4.3.2.1 Descripción experimental

Para determinar la capacidad fotodegradante de los sólidos sintetizados se tomó como molécula orgánica de referencia a degradar, polvo de azul de metileno ( $C_{16}H_{18}N_3Cl$  S), figura 4.5(a). Este polvo se disolvió en agua destilada a una concentración de 55 ppm, figura 4.5 (b), y de esta disolución se tomaron 100 mL que se vertieron en un vaso de precipitados de 250 mL de capacidad (para los sólidos mesoporosos se utilizaron 200 mL de solución), figura 4.5(c). Después se pesaron 10 mg de los polvos sintetizados, tanto de óxido como de mesoporosos, y se agregaron, por separado, a la solución de azul de metileno correspondiente, cada mezcla se llevó al “simulador solar” construido en el laboratorio, figura 4.5 (d), agitándola previamente durante el tiempo que se determinó de las cinéticas de adsorción de cada uno de ellos (figura 4.2 y 4.3) para eliminar, o reducir al máximo, el efecto de la adsorción. Después de este tiempo de agitación, la suspensión se colocó dentro del simulador y se encendieron las lámparas UV para dar inicio al proceso de fotodegradación. Durante el proceso de fotodegradación, el sistema se mantuvo en continua agitación, a 500 rpm/min, y se tomaron periódicamente muestras del mismo, cada cinco minutos, para determinar el efecto fotodegradante. Estas muestras se colocaron en una celda de cuarzo y se introdujeron en el espectrofotómetro UV-Visible (Spectronic Genesys 6), figuras 4.5 (e), para obtener el valor de la absorbancia del sistema a una longitud de onda de

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante

665 nm; para el ensayo de fotólisis se siguieron los mismos pasos pero, para ello, se usó solo la solución de azul de metileno. Una vez tomado la absorbancia, se vertió la suspensión nuevamente dentro del vaso de precipitados; este proceso se repitió cada 5 minutos, hasta el minuto 20, y cada 10 minutos hasta el minuto 60. Finalmente, se graficó el porcentaje de degradación del azul de metileno en función del tiempo, para la cual se obtuvo la curva, teniendo en cuenta la curva de calibración.

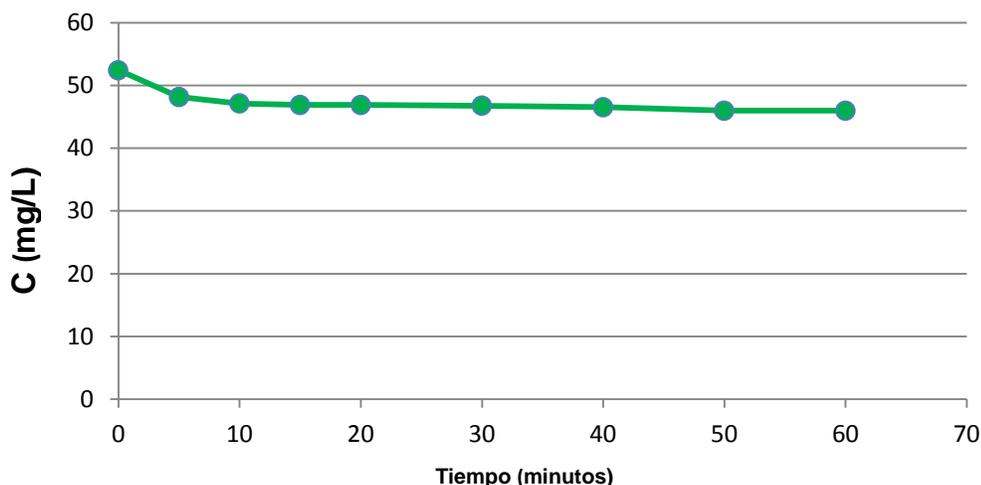


*Figura 4.5 Fotografías del desarrollo experimental seguido durante el proceso de fotodegradación del azul de metileno usando los sólidos sintetizados.*

### 4.3.2.2 Fotólisis:

Para determinar la influencia de la luz ultravioleta sobre el colorante se realizó el proceso denominado fotólisis donde se irradió la solución, en ausencia de los fotocatalizadores, con radiación UV. El resultado mostró que el efecto de degradación de la solución de azul de metileno es bajo, como se puede observar en la figura 4.6.

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante



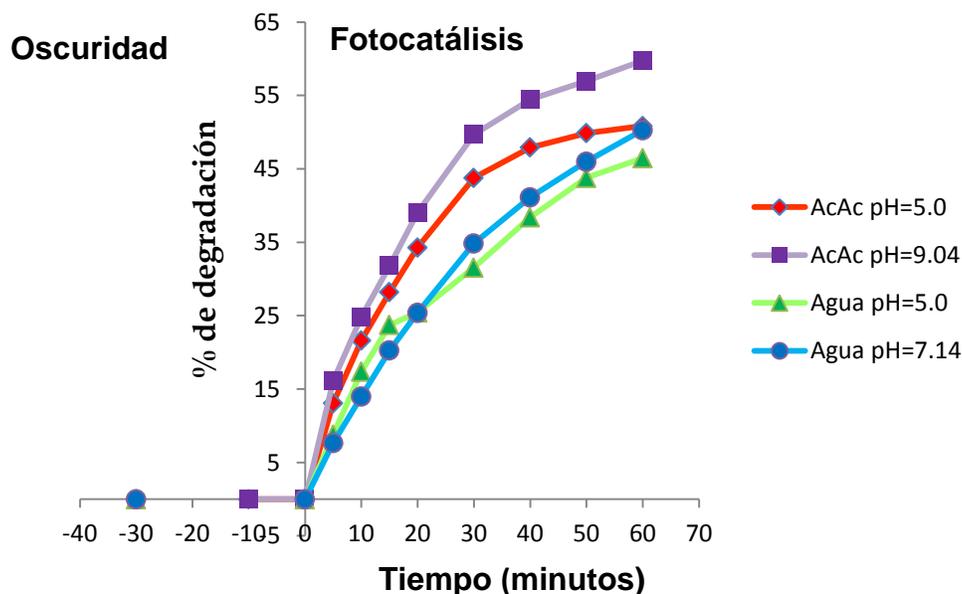
*Figura 4.6 Variación de la concentración de azul de metileno con respecto a tiempo con irradiación de UV, agitación constante y en ausencia de fotocatalizador*

### 4.3.2.3 Capacidad fotodegradante del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

El efecto fotodegradante del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sintetizado por el método de precipitación controlada, fue influenciado notablemente por la variación del solvente y del pH de síntesis, tal como se puede observar en la figura 4.7. La mayor capacidad fotodegradante la presentó el sólido sintetizado a un valor de pH básico de 9.04 utilizando solvente ácido acético, con un porcentaje de degradación de 59.8%. Para sólidos sintetizados a valores de pH ácidos (5.0), los porcentajes de degradación fueron menores: 46.5% para el sólido sintetizado en agua y 50.8% para el sintetizado en ácido acético, e igualmente a un valor de pH neutro de 7.14 con un porcentaje de degradación de 50.3%. Estos resultados no muestran una correlación directa con los resultados de las cinéticas de adsorción (sección 4.3.1). Mientras los sólidos sintetizados en agua muestran en fotodegradación la misma tendencia que en la cinética de adsorción (figura 4.2 (b)), es decir a mayor capacidad adsorbente mayor capacidad fotodegradante, no ocurre lo mismo con los sólidos sintetizados

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante

en ácido acético: a mayor capacidad adsorbente (figura 4.2 (a)), menor es el efecto fotodegradante (figura 4.7).

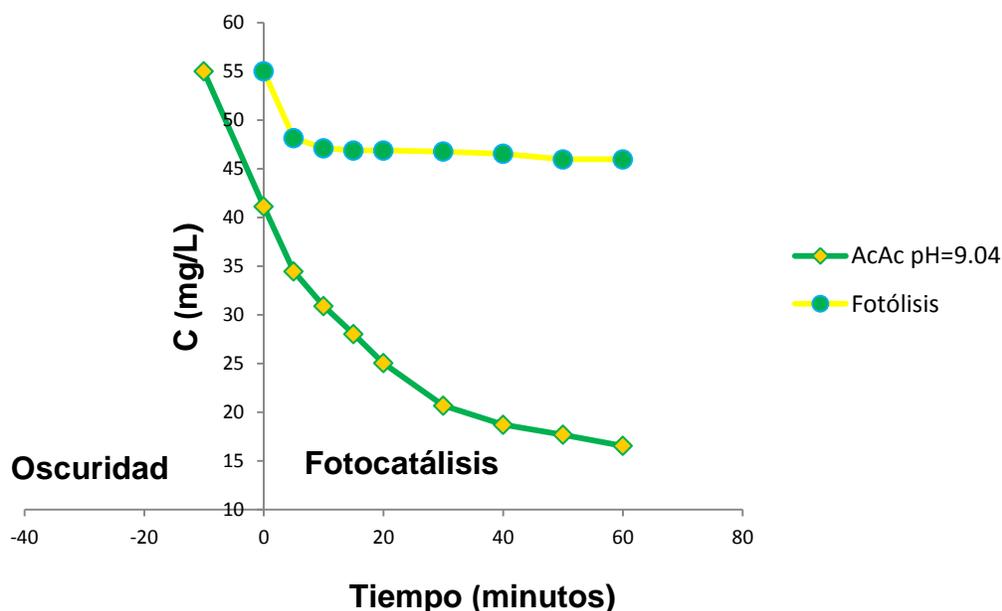


*Figura 4.7 Porcentaje de degradación del azul de metileno, en función del tiempo de irradiación, correspondiente al pentóxido de niobio sintetizado variando parámetros como la naturaleza del solvente y el pH de síntesis.*

Considerando los resultados obtenidos hasta el momento, figura 4.2 y 4.7, se puede concluir que los grupos funcionales superficiales (Nb-OH, Nb-O<sup>-</sup>, etc), así como los defectos superficiales, juegan un papel importante no sólo en los procesos de adsorción sino también en los de fotodegradación. Esto sugiere que hay que realizar un estudio de caracterización superficial más cuidadoso. Además, teniendo en cuenta que todos los sólidos obtenidos presenta la misma fase cristalina (ver resultados de DRX anexo 4), y que sólo se vio efecto de las condiciones de síntesis sobre la morfología y tamaño de partícula, como se evidencia en las micrografías MET (figura 3.13), se ve que el sólido sintetizado en

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante

agua, a pH=7.14, era el que presentaba menor tamaño de partícula y mejor distribución, aunque no fue el que mejor capacidad fotodegradante mostró. Si este sólido se compara con el sólido obtenido a pH de 5.0, que mostró grandes aglomerados, puede ser, probablemente lo que, dificultó el proceso de fotodegradación. Por otro lado, la muestra de pH=9.04 en ácido acético no presentó un tamaño de partícula pequeño (figura 3.13 (d)), sin embargo, su morfología poco usual, posiblemente, le confirió características particulares para la fotodegradación del azul de metileno.



*Figura 4.8 Degradación del azul de metileno vía fotólisis y fotocatalisis por medio de irradiación UV sobre suspensiones que contenían polvos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizados.*

En la figura 4.8 se observa que el efecto de la adición del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, independiente del método de síntesis, en el proceso de degradación del azul de metileno es evidente que la presencia del óxido aumenta la degradación del colorante pero ninguno de los polvos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizados degradó el 100% del azul de metileno. Sin

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante

embargo, hay que tener en cuenta que los ensayos fotocatalíticos, reportados en la literatura, utilizan concentraciones de azul de metileno máximas de 10 ppm, en volúmenes de 100 mL, o de 50 ppm, en 10 mL, mientras que en este trabajo se utilizó una concentración de 55 ppm, tomando una solución 100 mL, con la misma cantidad del fotocatalizador (10 mg), lo que indica que éste último es más efectivo.

### 4.3.2.4 Capacidad fotodegradante de los sistemas Nb-MCM-41

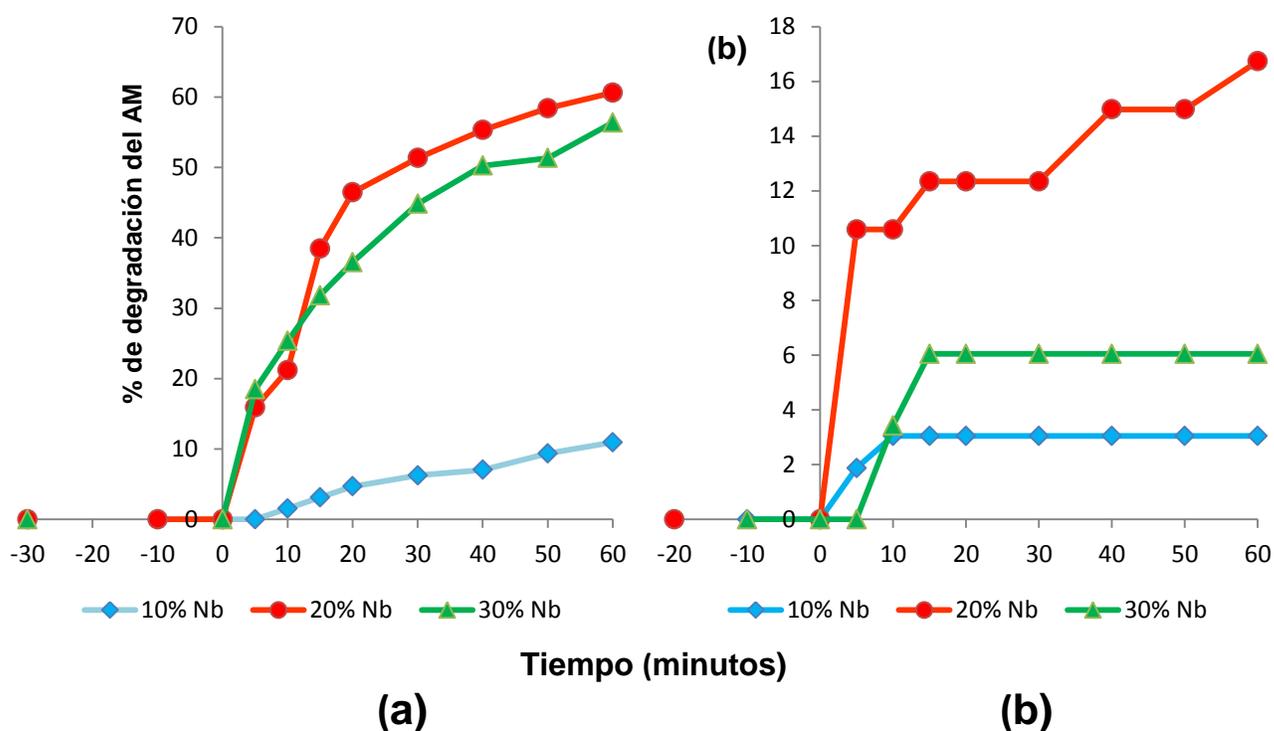
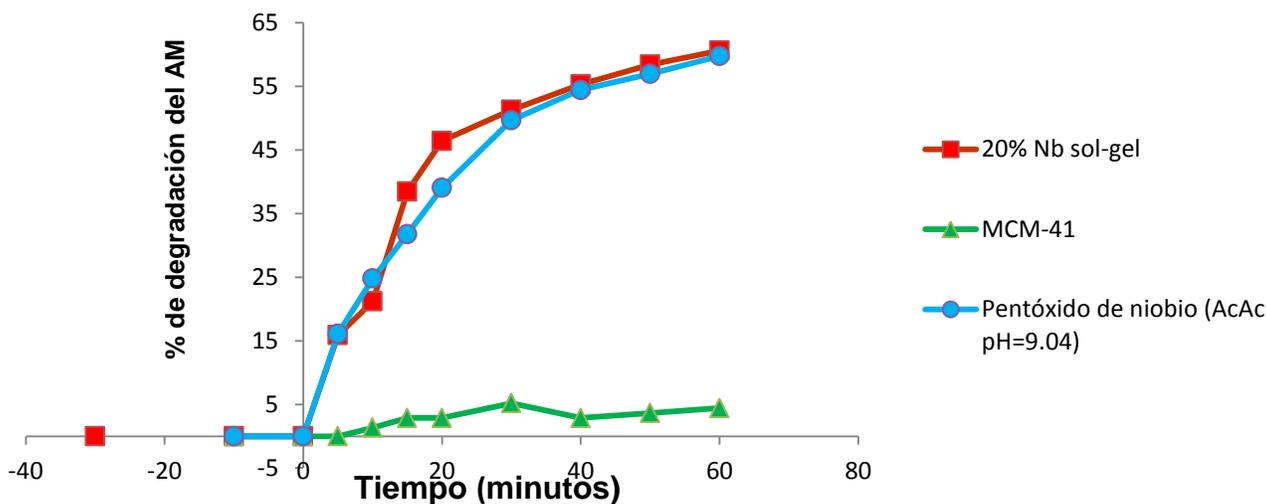


Figura 4.9 Porcentaje de degradación del azul de metileno, en función del tiempo de irradiación, ocasionado por las muestras Nb-MCM-41 obtenidas por: (a) el método sol-gel y (b) por el método de impregnación incipiente.

El proceso de fotodegradación del azul de metileno ocasionado por los sólidos mesoporosos Nb-MCM-41 se indica en la figura 4.9. Estos resultados muestran que, para ambos métodos de incorporación del Nb, los sólidos con porcentajes del

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante

20% de Nb, presentaron una mejor respuesta fotodegradante; comparando las curvas es evidente que el sólido obtenido por el método de sol-gel presentó un porcentaje de degradación muy superior al sólido obtenido por impregnación incipiente, 60.6 % y 16.7% respectivamente. Por otro lado, considerando estos resultados y tomando los de espectroscopía Raman (capítulo 3, figura 3.15), se concluye que entre mejor dispersado este el niobio sobre la sílice menor es el efecto fotodegradante; en otras palabras si bien la incorporación uniformemente del niobio sobre la sílice mesoporosa favoreció la capacidad de adsorción, esta condición disminuye notablemente el efecto fotodegradante. Esto no se cumple en aquellas muestras que contienen un porcentaje de 10% de Nb, debido a que con ellas ocurre lo contrario: entre mejor sea la dispersión del niobio, sobre la sílice mesoporosa, mayor es el efecto fotodegradante. Esto indica que es necesario realizar un estudio más sistemático sobre el efecto de los porcentajes de niobio en la muestra, y su disposición uniforme en las mismas, sobre la capacidad fotodegradante de las mismas.



*Figura 4.10 Porcentaje de degradación del azul de metileno, en función del tiempo de irradiación, destacando el efecto de la incorporación del pentóxido de niobio a la sílice mesoporosa MCM-41 (por el método de sol-gel) y el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado*

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante

Lo que sí es evidente en las curvas de la figura 4.9 es que los sólidos sintetizados por el método de sol-gel presentan una mejor respuesta fotodegradante que los obtenidos por el método de impregnación incipiente. Este comportamiento se podría justificar considerando que los poros observados en las micrografías MET de los sólidos del método de sol-gel son más uniformes que los observados en las muestras sintetizadas por el método de impregnación incipiente, característica que proporcionaría un área superficial mayor para las primeras muestras, mejorando el proceso fotocatalítico.

Un objetivo importante de este trabajo de investigación era mejorar la capacidad fotodegradante del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y para ello se consideró la incorporación del óxido a la sílice mesoporosa MCM-41. Los resultados indican que sólo el sólido obtenido por el método sol-gel, con un porcentaje del 20% de Nb (60.8 %) mostró una respuesta fotodegradante similar al pentóxido de niobio (59.8%) como se puede observar en la figura 4.10, lo que nos indica que en el mejor de los casos, si bien el soportar el niobio sobre la sílice mejora el área superficial, debido un mejoramiento notable en la adsorción del colorante, no mejora significativamente el proceso de fotodegradación.

En la tabla 4.2 se muestran todos los porcentajes de eficiencia fotodegradante que corresponden al porcentaje de degradación del azul de metileno.

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante

Tabla 4.2. Eficiencia fotodegradante de los diferentes polvos cerámicos sintetizados.

MUESTRA	% DE EFICIENCIA FOTODEGRADANTE
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solvente ácido acético a pH=9.04</b>	<b>59,76</b>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solvente ácido acético a pH=5.0	50,83
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solvente agua a pH=7.14	50,30
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solvente agua a pH=5.0	46,47
Nb-MCM-41 10% sol-gel	10,94
<b>Nb-MCM-41 20% sol-gel</b>	<b>60,62</b>
Nb-MCM-41 30% sol-gel	56,37
Nb-MCM-41 10% Impregnación Incipiente	3,05
Nb-MCM-41 20% Impregnación Incipiente	16,73
Nb-MCM-41 30% Impregnación Incipiente	6,04
MCM-41	4,42

### CONCLUSIONES

- ❖ Se comprobó la acción fotodegradante de las partículas sintetizadas de pentóxido de niobio sobre la molécula orgánica de azul de metileno.
- ❖ Los sólidos correspondientes a pentóxido de niobio obtenidos en solvente ácido acético presentaron un tiempo de adsorción del colorante menor a los sólidos sintetizados en solvente agua, generando una mayor eficiencia fotodegradante, sin embargo la morfología de los sólidos obtenidos en agua presentaron un menor tamaño de partícula y mejor distribución de éstas, lo que indicó que hay marcadas diferencias superficiales entre las diferentes

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante

muestras, debido a que estructuralmente son iguales como se pudo ver en el capítulo 3.

- ❖ Los sólidos mesoporosos Nb-MCM-41 sintetizados por el método de sol-gel presentaron una mejor respuesta fotodegradante que aquellos sintetizados por el método de impregnación incipiente. Lo que indica que es importante determinar la estructura obtenida por el método sol-gel, para entender mejor la interacción entre la sílice y el niobio y el efecto que tienen sobre la fotodegradación.
- ❖ La mayor eficiencia fotodegradante de la molécula de azul de metileno se obtuvo con el sólido mesoporoso sintetizado por el método de sol-gel, con un porcentaje de niobio del 20%, sin embargo tuvo una respuesta muy similar a la muestra sólida de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtenida utilizando solvente ácido acético a un valor de pH=9.04, lo que indica que aparentemente la incorporación del niobio sobre la sílice mesoporosa MCM-41 no ejerce ningún efecto favorable sobre el efecto fotodegradante.

### BIBLIOGRAFÍA

1. Clemente, J.P., *Aplicación De Procesos De Oxidación Avanzada (Fotocatálisis Solar) Para Tratamiento Y Reutilización De Efluentes Textiles* Universidad Politécnica De Valencia
2. Juárez Ramírez I., T.M.L., Cruz López A., Garza Tovar L., Meza de la rosa M.E., *Nanopartículas semiconductoras: Una alternativa para la degradación de contaminantes orgánicos presentes en agua residual y la generación de energía de manera sustentable*. Universidad Autonoma de Nuevo León, 2008.
3. CLEMENTE, J.P., *APLICACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (FOTOCATÁLISIS SOLAR) PARA TRATAMIENTO Y REUTILIZACIÓN DE EFLUENTES TEXTILES*. UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA.
4. Xavier Domènech, W.F.J.y.M.I.L., *Libro: PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES*.

## CAPÍTULO 4. Efecto Fotodegradante

---

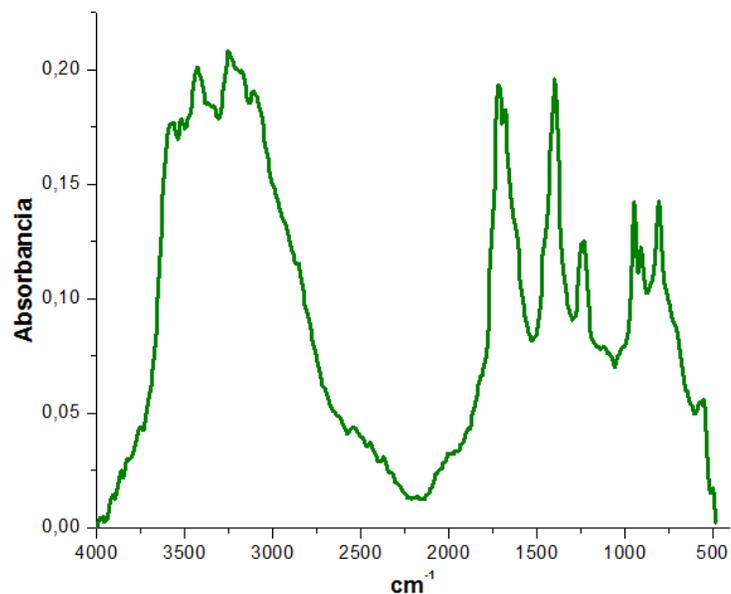
5. X. Domènech, W.F.J., M. I. Litter. , *LIBRO: "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminante"*.
6. Hunte, A.M.y.S.L., *J.Photochem. Photobiol. A*, 1997. **108**: p. 1-35
7. U.I. Gaya, A.H.A., "*Heterogeneous degradation of organic contaminants over titanium oxide: A review of fundamentals, progress and problems*". *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Reviews*, 2008. **9**: p. 1-12.
8. Andre Esteves a, L.C.A.O., Teodorico C. Ramalho, Maraisa Goncalves, and H.W.P.C. Alexandre S. Anastacio, *Catalysis Communications* (2008) **10** p. 330–332.
9. Alexandre G.S. Prado, L.B.B., Carolina P. Pedroso, and L.L.C. Aline O. Moura, *Applied Catalysis B: Environmental* (2008) **82**: p. 219–224.

A decorative graphic on the left side of the page. It features a large blue circle with a light blue gradient and a soft yellow glow. A horizontal line, consisting of a blue line with a yellow glow and a green line with a yellow glow, extends from the right edge of the circle across the page. Small blue and green circles are at the ends of these lines.

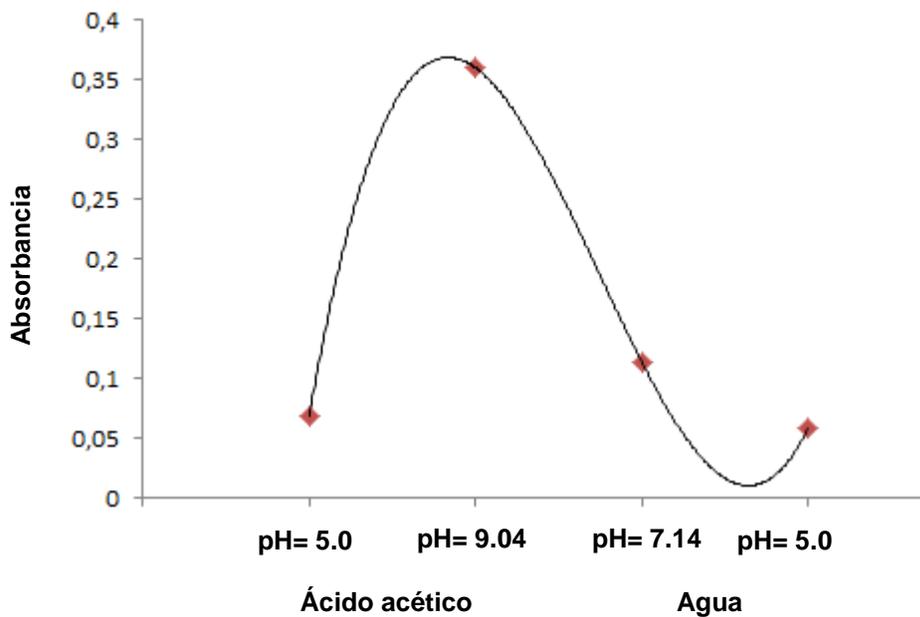
# ANEXOS

# ANEXOS

## Anexo 1. Espectro Infrarrojo del oxalato de niobio amoniacal

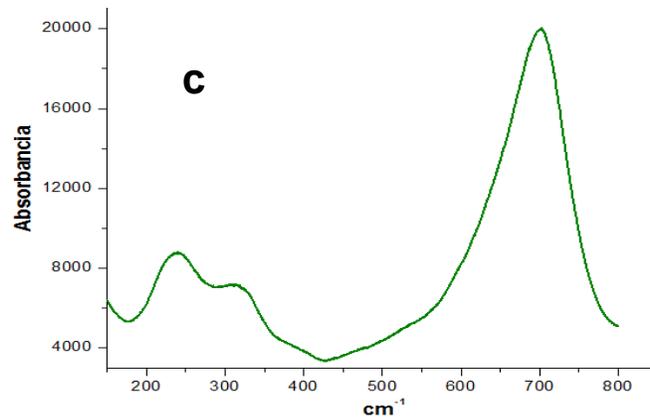
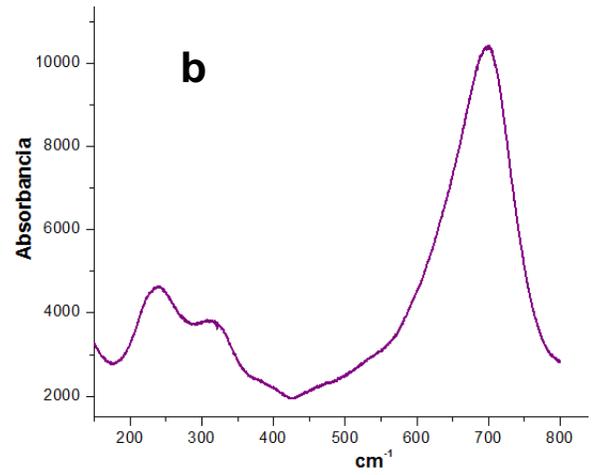
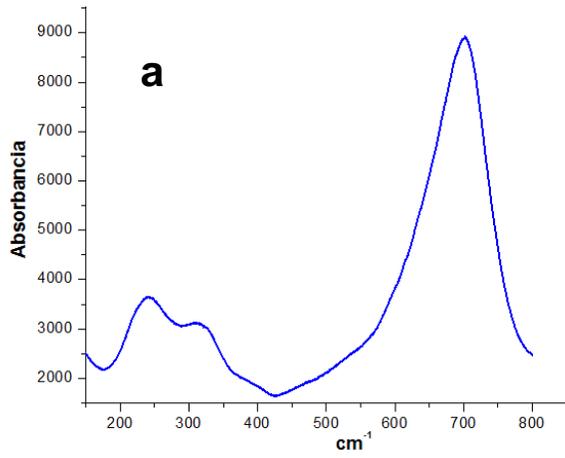


## Anexo 2. Gráfica pH vs área banda/área total ( $A_B/A_T$ )

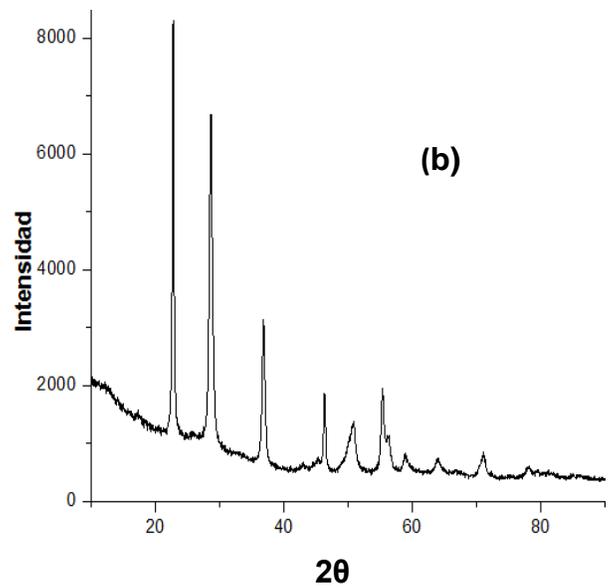
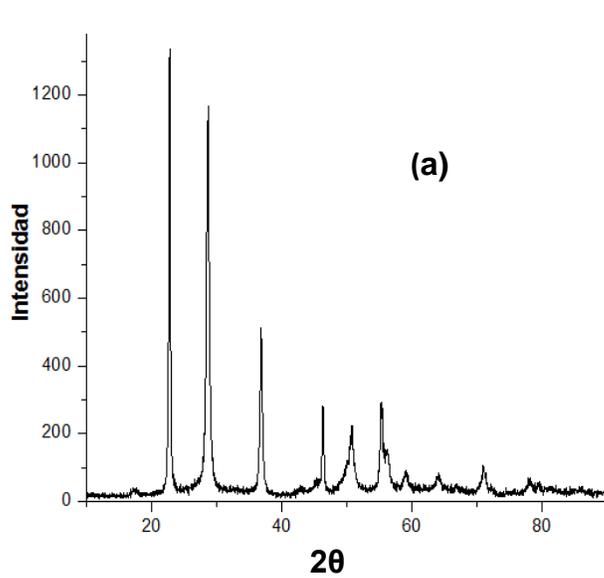


## Anexo 3. Espectros Raman de los sólidos calcinados a 600°C con solvente ácido acético pH=9.04 (a) y solvente agua a pH=7.14 (b) y pH=5.04 (c)

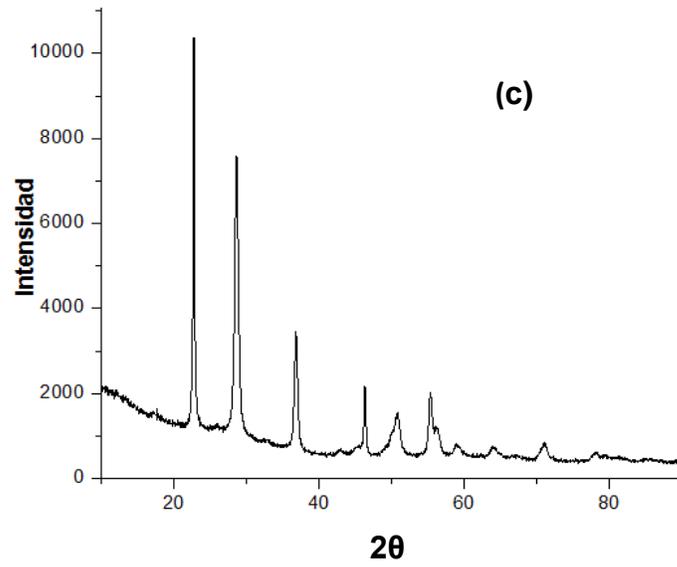
# ANEXOS



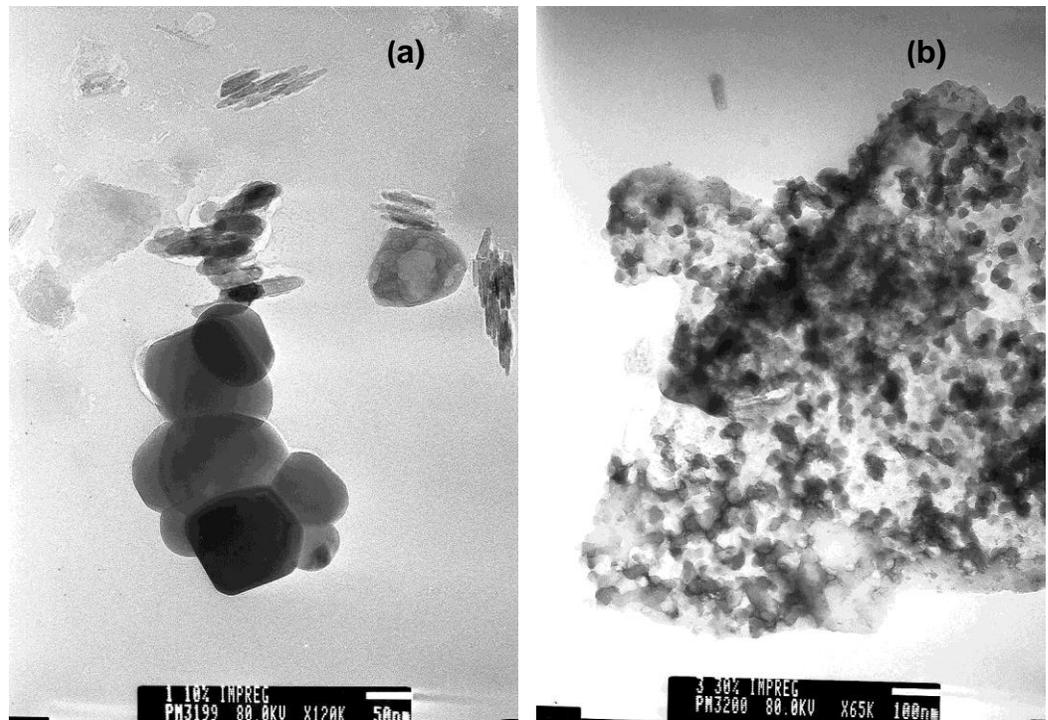
**Anexo 4.** Difractograma de Rayos X de sólidos calcinados a 600°C, **(a)** Ácido acético pH=5.0, **(b)** Agua pH=7.14 y **(c)** Agua pH=5.0



# ANEXOS



Anexo 5. Micrografías Electrónicas de Transmisión de



# ANEXOS

## Anexo 6. Curva de calibración del azul de metileno

### Curva de calibración

