

Nb₂O₅ SINTETIZADO POR EL MÉTODO PECHINI

Angela M. Raba ^{1*}, Hugo Rojas ², José J. Martínez ², Diego N. Suárez ³, Miryam R. Joya ⁴

1: Profesor Departamento de Física, Universidad Francisco de Paula Santander.
Cúcuta, Colombia

2: Profesor Escuela de Química, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia,
UPTC. Tunja, Colombia

3: Estudiante de Maestría en Química, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia
UPTC. Tunja, Colombia

4: Profesor Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia

*Contacto: amrabap@unal.edu.co

RESUMEN

Se establecen las mejores condiciones de síntesis, empleando el método de precursores poliméricos (Pechini), del pentóxido de nióbio Nb₂O₅ nanométrico usado en la fotodegradación de moléculas de grupos fenólicos. Se prepara una solución precursora acuosa de citrato de nióbio; se adiciona etilenoglicol para que ocurra una reacción de poliesterilización. La solución se mantiene a una temperatura de 90°C hasta reducir el volumen de agua, en seguida la solución precursora se somete a una pre-calcinación. El material resultante posteriormente se calcina. Con el fin de analizar y emitir resultados sobre las propiedades fisicoquímicas de las muestras obtenidas se emplearon las siguientes técnicas de caracterizaron: difracción de rayos X (DRX) para identificar las fases de las muestras en cada una de las etapas del proceso; método de Brunner - Emmett - Teller (BET) con el fin de analizar absorción de Nitrógeno y obtener medidas de área de superficie del óxido obtenido; dispersión Raman, con el fin de analizar el espectro vibracional de las nanoestructuras.

Palabras Clave: *Contaminación, Nanocompuesto, Semiconductor, Fotocatálisis, Pentóxido de nióbio*

ABSTRACT

The best conditions of synthesis, using polymer precursors method (Pechini), of Nb₂O₅ nanometrics niobium pentoxide used in the phenolic groups molecules photodegradation were established. The polisterilization reaction was made using a niobium aqueous citrate precursor solution with ethyleneglycol. The solution was kept at 90°C to reduce the volume of water, then the precursor solution was subjected to pre-calcination. The resulting material was subsequently calcined. In order to analyze and issue the results of the physicochemical properties of the obtained samples the following techniques were used for characterization: X-ray diffraction (XRD) to identify the phases of the samples in each of the stages; Brunner - Emmett - Teller method (BET) in order to analyze the nitrogen absorption and to obtain measurements of the obtained oxide surface area; Raman scattering, in order to analyze the vibrational spectrum of the nanostructures.

Keywords: *Pollution, Nanocomposite, Semiconductor Photocatalysis, Niobium pentoxide*

1 INTRODUCCIÓN

El pentóxido de niobio, Nb₂O₅, es un compuesto semiconductor de gran importancia desde el punto de vista tecnológico; sus propiedades físicas y químicas lo hacen un material promisorio en procesos de catálisis ya que es posible disminuir su energía de gap haciéndolo competitivo frente al óxido de titanio TiO₂ [1]. El Nb₂O₅ existe en varias fases cristalinas dependiendo de la presión y la temperatura a la que esté sometido. Algunas de estas fases cristalinas son: fase B (estructura monoclinica), fase Z (estructura monoclinica) y fase T (estructura ortorrómbica). El pentóxido de niobio, especialmente en la estructura ortorrómbica, presenta gran absorción de energía en la región del ultravioleta, así que puede ser utilizado en la protección de materiales sensibles a esta radiación. El interés de sintetizar el Nb₂O₅ radica en que se espera poder estudiar como fotocatalizador en la degradación de pesticidas, ya que presenta una buena respuesta a la fotodegradación de moléculas con grupos fenólicos.

El polvo cerámico del pentóxido de niobio puede ser obtenido utilizando métodos como: el de precursor polimérico (Pechini), procesamiento hidrotérmico, precipitación controlada y solo gel, entre otros. Se ha elegido el método de precursor polimérico ya que permite obtener una gran variedad de óxidos [2] con diferentes dopantes y polvos nanométricos cristalinos y homogéneos. La idea general del proceso es redistribuir los cationes atómicos a través de toda una estructura polimérica y su éxito depende del manejo adecuado de los parámetros de síntesis. El método consiste básicamente en la formación de un quelato entre los cationes metálicos, en este caso niobio contenido en sales disueltas, en una solución acuosa con un ácido carboxílico generalmente ácido cítrico. Al mezclar esta solución con un alcohol polihidroxilado, como el etilenglicol, bajo calentamiento y en agitación constante, se obtiene una solución líquida de color blanco; posteriormente el quelato se poliestérifica formando una resina. La resina retiene la homogeneidad de los iones del sistema, a escala atómica, debido a su alta viscosidad. Al calcinar la resina a una temperatura relativamente baja, entre 500 y 650 °C, se obtienen óxidos con partículas finas y de adecuada composición química, la cual ha sido controlada de manera precisa durante el proceso. Como etapas posteriores se incluyen otras calcinaciones, la maceración y tratamientos térmicos, encargados de eliminar material orgánico y de facilitar la obtención de mezclas de los óxidos de interés. [3], [4]

En este trabajo se ha sintetizado Nb₂O₅, fase T (estructura ortorrómbica), utilizando el método de precursor polimérico (método Pechini). Se realiza una descripción del proceso de síntesis, garantizando así su control y posterior reproducibilidad. Utilizando técnicas de caracterización como difracción de rayos X (DRX), método de Brunauer – Emmett – Teller (BET) y espectroscopía Raman, se ha determinado la estructura de la resina, el área superficial específica, el volumen de poro y la respuesta vibracional de los óxidos obtenidos. Como siguiente etapa se espera complementar la caracterización del compuesto y realizar los correspondientes ensayos fotocatalíticos.

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Conformación de la resina

Para la formación del quelato se disuelven 2.0381 g de NbCl₅ (Sigma-Aldrich 99%) en 30 ml de agua bajo agitación constante; por separado se disuelven 4.33686 g de ácido cítrico (Sigma-

Aldrich 99.5%) en 130 ml de agua bajo agitación constante a 90 °C durante media hora. Se mezclan las dos soluciones, con el NbCl_5 totalmente solubilizado, manteniendo la temperatura a 90 °C durante media hora. Para que se produzca la reacción de poliesterilización se adiciona 40% de etilenglicol (Merck 99.5%) en masa para 60% de ácido cítrico, es decir 2.59537 ml, dejando la solución a una temperatura de 90 °C hasta que se reduce el volumen de agua, sin ningún precipitado. Se debe garantizar que la solución que resulta del proceso anterior sea totalmente blanca, condición que indica una mezcla uniforme de los diferentes reactivos lo que favorece la formación del citrato; la temperatura debe permanecer uniforme a 90 °C favoreciendo las reacciones de poliesterificación y posteriormente la conformación de la resina. Finalmente se deja enfriar la solución, a temperatura ambiente, hasta que se forma la resina.

2.2 Obtención de los polvos cerámicos

Con el objetivo de extraer el mayor porcentaje de residuos de agua se realiza la precalcificación de la resina tratándola a una temperatura de 400 °C en un horno (Barnstead Thermolyne Furnace - BTF 47900) durante dos (2) horas, obteniéndose un sólido negro, con gran contenido de carbono, que al macerar resulta en un polvo cerámico marrón oscuro. Los tratamientos térmicos finales se realizan a 500 °C, durante 2 horas (en un horno BTF 47900), a 600 °C, durante 2 horas (en un horno resistivo tubular Lindberg Blue M de 1200 °C TF55035A-1) y a 500 °C, durante 11 horas en flujo de Nitrógeno y a 11 horas más en flujo de aire (en un horno BTF 47900).

2.3 Caracterización de Nb_2O_5

Los polvos cerámicos sintetizados se caracterizaron con difracción de rayos X (DRX), utilizando el equipo Panalytical PW3373, radiación K_α del Cu $\lambda = 1.540558 \text{ \AA}$, con 45 kV y corriente de 40 mA, en el intervalo 2θ entre 10° y 90° a una velocidad de barrido de 0.0263°/s. Para obtener medidas del área de superficie específica y de tamaño de poros se utiliza el método de Brunauer Emmett Teller – BET, empleando adsorción de Nitrógeno en un equipo Micromeritics ASAP 2020 a 77 K. Las medidas de dispersión Raman se realizaron usando un equipo monocromador triple Jobin-Yvon modelo T64000 con un detector CCD, empleando luz láser roja de 632 nm.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis estructural – Difracción de rayos X (DRX)

El difractograma de la figura 1 corresponde al sólido obtenido por el método Pechini, sometido a tratamiento térmico a 600 °C; indica que a ésta temperatura el sólido presenta una considerable cristalización en la fase T (ortorrómbica) con picos resueltos en $2\theta = 22.8^\circ$, $2\theta = 29^\circ$, $2\theta = 36.9^\circ$ y $2\theta = 46.6^\circ$, lo cual está acorde con lo reportado en la base de datos (JCPDF27-1313). Difractogramas previos indicaron que la muestra era aún amorfa a 400 °C y que a una temperatura de 500 °C la estructura cristalizaba de forma hexagonal. No se logra apreciar una considerable presencia de cloro, hecho que favorece el método de síntesis empleado. En cuanto a los compuestos orgánicos, se evidencia que retardan la fase de cristalización, razón por la cual se emplea una temperatura de 600 °C.

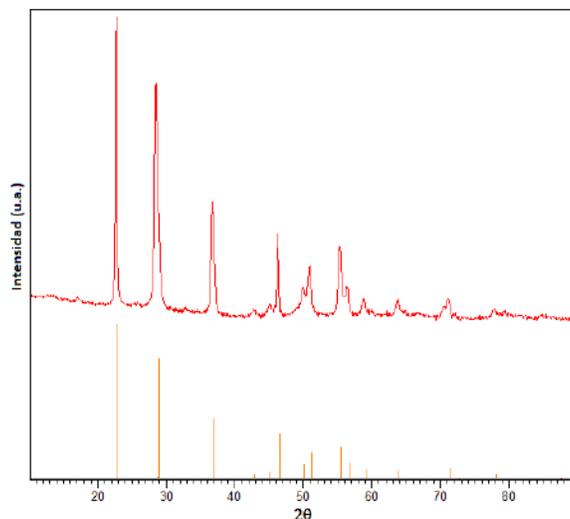


Figura 1. Diffractograma del sistema Nb₂O₅, tratado a 400°C durante 2 horas y calcinado a 600°C durante 2 horas.

3.2. Análisis superficial - Método BET

Se presenta la isoterma de adsorción, figura 2; ésta tiene una forma tipo III (baja interacción adsorbato-adsorbente), correspondiente a sólidos no porosos o que contienen poros muy grandes (macroporos). A presiones parciales superiores a 0.2 se distingue una histéresis, debido a la presencia de mesoporosidad. El análisis de fisisorción de N₂ sobre el óxido semiconductor Nb₂O₅ reveló que el área superficial específica, S_{BET}, disminuye al aumentar la temperatura de calcinación. El óxido que presento menor S_{BET} fue el calcinado a 600 °C, obteniendo un valor de 16.7904 m²/g, valor útil para la acción catalítica. El volumen de poro obtenido es de 0.098517 cm³/g, lo que dificultaría la acción del compuesto con moléculas grandes, ya que la obtención de óxidos de mayor área, diferentes al óxido comercial, mejoran su actividad catalítica, por ejemplo en la remoción de cianuro libre [1].

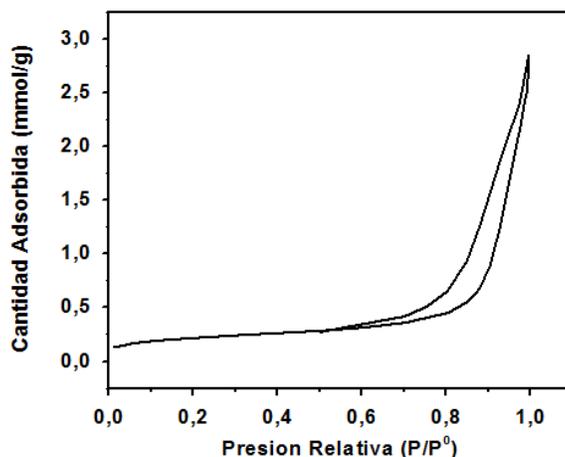


Figura 2. Isotherma de adsorción del óxido Nb₂O₅, tratado a 400°C durante 2 horas y calcinado a 600°C durante 2 horas..

3.3 Análisis vibracional - Espectroscopía Raman

En la figura 3 se presenta el espectro Raman del óxido semiconductor Nb_2O_5 , sin variaciones de temperatura ni de presión. En el espectro se distingue dos modos vibracionales: un pico notable de dispersión Raman Anti-Stokes (62.5 cm^{-1}) y uno Stokes (2062.5 cm^{-1}), relacionado con un modo activo de la fase T. La región entre 500 cm^{-1} y 800 cm^{-1} presenta una serie de bandas de mediana intensidad, debidas a estiramientos Nb – O, una banda débil alrededor de los 250 cm^{-1} que se puede asignar al enlace Nb-OH, relacionarse al modo de flexión del enlace Nb-O-Nb o atribuirse a los estiramientos simétricos Nb-O del Nb_2O_5 anhidro. Se verifica que ya que el niobio posee un radio más grande permite acomodar especies poliédricas del enlace Nb-O en su estructura, incluyendo la apariencia e intensidad de las bandas M-O-M (M = metal). [1]

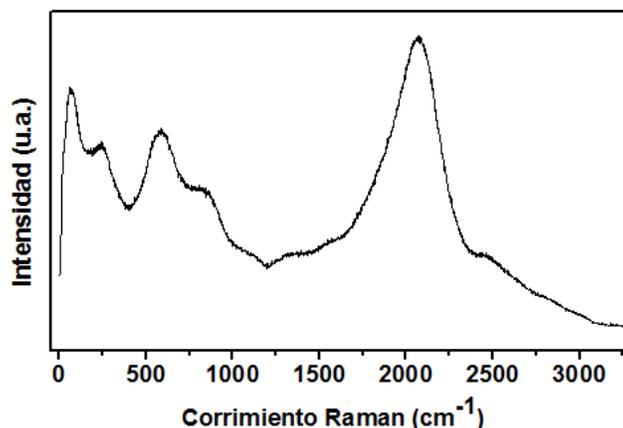


Figura 3. Espectro Raman del Nb_2O_5 , tratado a 400°C durante 2 horas y calcinado a 600°C durante 2 horas.

4 PRUEBAS DE DESEMPEÑO FOTOCATALÍTICO

Los óxidos semiconductores se han empleado en la remoción fotocatalítica de pesticidas y en algunos casos de cianuro. La viabilidad del uso de agentes fotocatalizadores a base de niobio, radica en disminuir la energía de la banda prohibida, para hacerlo competitivo frente a óxidos como el TiO_2 [1]. Sistemas basados en óxido de niobio han mostrado ser útiles para oxidar aniones inorgánicos como amonio y nitratos. Se espera poder verificar estas ideas a través de ensayos fotocatalíticos de degradación de compuestos orgánicos en un reactor tipo batch equipado con una lámpara de radiación monocromática [5]. Se utilizarán contaminantes que contienen atrazina y rodamina y cada determinado tiempo se tomarán alícuotas de la solución expuesta a radiación UV, y se analizarán en el espectrofotómetro de UV-Vis, examinando el cambio en la longitud de onda de máxima absorción para cada situación. Una vez encontradas las mejores condiciones de fotodegradación, se pueden identificar los productos resultantes por resonancia magnética nuclear. Posterior a esta investigación se espera que a futuro éste estudio contribuya al proceso de manufactura y comercialización de nanocompuestos como este y/o similares.

5 CONCLUSIONES

Mediante el método Pechini se logró obtener el óxido semiconductor Nb₂O₅ en la fase ortorrómbica, estructura que fue corroborada mediante difracción de rayos X; el método Pechini ayuda a mejorar considerablemente las propiedades estructurales y fisicoquímicas del semiconductor estudiado en este trabajo.

Se evidencia la necesidad de optimizar las condiciones de obtención del nanocompuesto con el fin de incrementar los valores de área superficial específica y volumen de poro. Esto facilitaría la interacción del Nb₂O₅ con moléculas grandes de pesticidas y contaminantes presentes en el agua.

Se espera comprobar que el óxido analizado exhibe un buen desempeño fotocatalítico en las reacciones de degradación de contaminantes orgánicos presentes comúnmente en el agua residual, como la atrazina y la rodamina.

6 AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Grupo de Catálisis de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia por el apoyo financiero para el desarrollo y caracterización de muestras; al departamento de física de la Universidad Nacional de Colombia y a la Universidad Francisco de Paula Santander.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Barbosa López, A. L., Castro Sierra, I. M., “Estudio catalítico comparativo de los sistemas TiO₂ y Nb₂O₅.3H₂O en la degradación de cianuro en función del tipo de oxidante”, Ingeniería y Ciencia, Vol. 8, No. 16, 257-280, julio de 2012.
2. Vargas, M. A., et.al., “TiO₂ sintetizado por el método de precursor polimérico (Pechini): estructura de la resina intermedia”, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol. 50, No. 5, 267-272, septiembre de 2011.
3. Briceño, S. V., Bolaños, G., Rodríguez Páez J. E., “LA_{0.5}CA_{0.5}MNO₃ obtenida por el método Pechini”, Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, No. 2, 469-476, 2009.
4. Lugo, C. A., et.al., “Preparación y caracterización de óxidos mixtos nanoestructurados soportados sobre MgO”, Avances en Química, Vol. 5, No. 1, 37-44, enero de 2010.
5. Torres Martínez, L. M., Juárez Ramírez, I., García Montelongo X. L., “Semiconductores tipo perovskita en procesos fotoinducidos para la purificación del agua”, Ingenierías, Vol. 13, No. 49, octubre de 2010.