

Influencia de la morfología y estructura de catalizadores titanio-niobio en la fotodegradación de cianuro libre

Influence of morphology and titanium-niobium catalyst structure on free cyanide photodegradation

Michel Chico, Isel María Castro, Aida Liliana Barbosa L*

Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Nuevos materiales, LICATUC, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Departamento de Química, Universidad de Cartagena, Cartagena Colombia. E-mail: abarbosal@unicartagena.edu.co.

Recibido 10/05/2020

Aceptado para publicación 23/11/2020

Resumen

En este trabajo se sintetizaron sólidos cristalinos altamente porosos a base de ácido níobico impregnado con oxalato de titanio (IV) entre 0,5%, 1%, y 1,5% y estructuras laminares HNbTiO_5 , empleando oxalato como agente modificador de cristalinidad, caracterizándolos por XRD, Raman, SEM / EDS y TGA. Para la oxidación fotocatalítica de cianuro, se empleó un reactor semibatch acoplado con una lámpara UV-c de Hg, 254 nm y 125W, trabajando en un pH entre 9,5 a 12. El catalizador con el mayor grado de remoción fue el HTiNbO_5 93,7%, atribuido a la estructura de doble capa y porosidad, seguido por el NbTi-1\% , 92,9% y $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 82,4%, siendo el producto mayoritario cianato. Enlaces Nb-O-Ti y Ti-O-Nb=O se asociaron con el control de propiedades redox, generando mayor número de pares $e^- \text{H}^+$, aumentando la actividad catalítica.

Palabras clave: anión oxalato, porosidad, remoción de cianuro, titanoniobatos, óxido de titanio.

Abstract

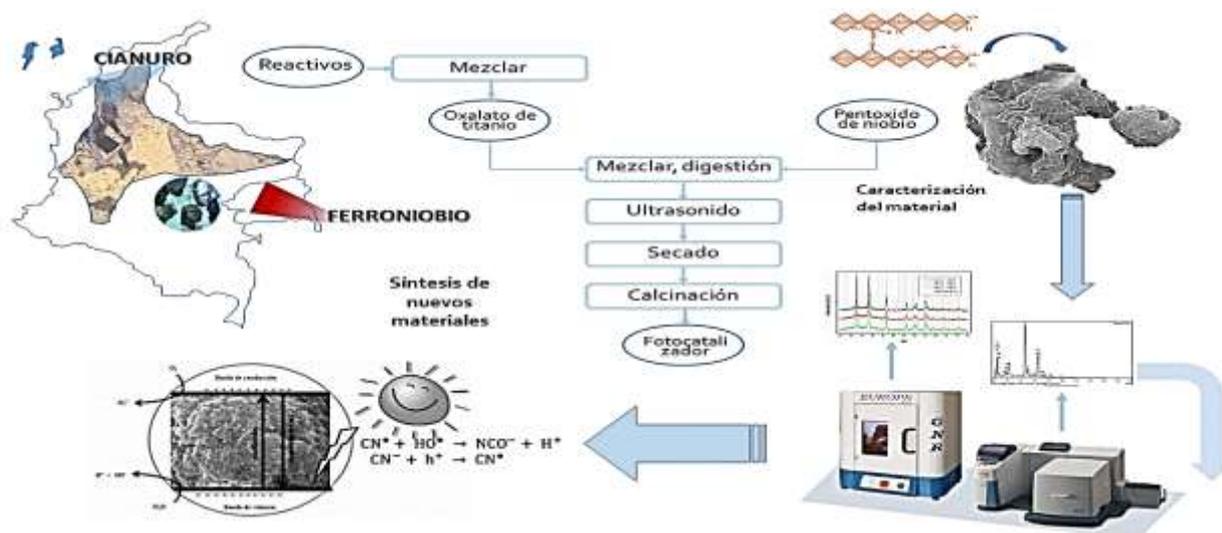
In this work, highly porous crystalline solids based on niobic acid impregnated with titanium oxalate (IV) of 0.5%, 1% and 1.5% and laminar structures HNbTiO_5 were synthesized, using oxalate as a crystallinity modifying agent, characterizing them by XRD, Raman, SEM/EDS and TGA. For cyanide photocatalytic oxidation, using a semibatch reactor with UVc-Hg, 125W, at pH between 9.5 to 12. The catalyst with the highest degree of removal was HTiNbO_5 93.7%, it was attributed to the double layer and porosity structure, followed by NbTi-1\% 92.9% and $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 82.4%, being the largest cyanate product. Nb-O-Ti and Ti-O-Nb-O bonds were associated with redox property control, generating more $e^- \text{H}^+$ pairs, increasing the catalytic activity.

Keywords: anion oxalate, porosity, cyanide removal, titanium-niobates, titanium oxide.

Highlights

1. Cambios de morfología y cristalinidad fueron logrados en el óxido de niobio amorfo, mediante la acción del oxalato como agente templante, que condujeron a nanopartículas en fase T ortorrómbica.
2. Presencia de enlaces Nb-O-Nb, Nb-O del Nb_2O_5 de la fase ortorrómbica y Nb=O enriquecieron la fotoactividad del TiO_2 Degussa P-25 en la remoción de cianuro libre.
3. La presencia de un efecto sinérgico entre el Nb y Ti en las estructuras laminares de HTiNbO_5 pudo generar mayor número de pares electrones hueco ($e^- \text{h}^+$) y radicales HO^* , mejorando ligeramente la fotodegradación de cianuro libre.
4. Estructuras enriquecidas en uniones Nb-O-Ti and Ti-O-Nb-O controlan las propiedades redox de la superficie del niobio, fomentando la producción de cianato como producto de la oxidación de cianuro.

Resumen Gráfico / Graphical Abstract



1. Introducción

América Latina es considerada en la actualidad una de las principales reservas mineras del mundo, en metales como Au, Pt, Nb, Ta, Li, los cuales poseen alta resistencia mecánica, química y térmica y son requeridos para desarrollar nuevas tecnologías. [1-2]. Los departamentos orientales de Colombia (Vichada, Guainía, Vaupés y Guaviare) reportan su existencia, sin que se obtengan la transformación de los mismos, para el desarrollo de nuevos materiales [3].

De otra parte, los métodos de explotación y/o extracción dejan aguas residuales con altos grados de contaminación en sulfatos, nitratos, cianuro y algunos compuestos orgánicos que se usan para aumentar la velocidad de extracción de los metales. Siendo estos efluentes de gran complejidad para degradar, por lo que se acude a las tecnologías avanzadas de oxidación, como alternativa de descontaminación. [4].

El cianuro cuya toxicidad es alta, puede ser degradado químicamente en forma natural o biológica. Los métodos químicos son: precipitación con sulfato ferroso, en el cual se transforma el cianuro libre a ferrocianuro y/o ferricianuro, considerados de toxicidad baja y una mayor estabilidad, este proceso se realiza a un pH óptimo de 7,5-10,5 adicionando el hierro como sulfato ferroso. En la oxidación con peróxido de hidrógeno, catalizada con Cu^{+2} , se adiciona sulfato de cobre en medio alcalino, formándose un complejo con el ion cianuro (tetracianocuprato), el cual tiene mayor afinidad con el peróxido. Otro de los tratamientos es con hipoclorito de calcio, que oxida el cianuro a cianato de calcio y en medio ácido, formando amoníaco y bicarbonato [5]. Sin embargo en estos últimos tratamiento se producen complejos que constituyen un nuevo residuo a tratar antes de su descarga final. [6]. Procesos de oxidación tal como cloración alcalina o procesos avanzados de oxidación usando ozono o peróxidos, no son suficientes para la remoción de complejos cianurados metálicos[7], razón por la cual el desarrollo de nuevos fotocatalizadores heterogéneos que muestren alta eficiencia, no solo para remover cianuro libre, sino hierro, cobre y complejos con oro [8] son foco de estudios recientes.

Trabajos previos han demostrado la viabilidad de eliminación y recuperación de iones metálicos disueltos en aguas residuales, empleando fotocatalisis heterogénea con TiO_2 . El proceso implica la reducción y deposición de metales, sobre la superficie del semiconductor, seguido de su extracción mediante procedimientos químicos o mecánicos [9], sin embargo, el TiO_2 tiene escasa fotoactividad bajo radiación solar y elevada recombinación de los pares e^-/h^+ . Con el fin de superar estos inconvenientes, se

pensó en incorporar el niobio ya que este posee una química versátil y rica, además que como promotor puede mejorar características del TiO_2 , como actividad, selectividad, estabilidad, esperando que esta incorporación conduzca a mejores propiedades para la remoción de cianuro. Sistemas catalíticos basados en niobio (Nb), pentóxido de niobio (Nb_2O_5) y mezclas óxido de niobio-óxido de titanio (Nb_2O_5 - TiO_2) son útiles para varias reacciones, debido a la versatilidad del enlace Nb-O, su potencial redox, acidez alta e interacciones fuertes metal soporte, cuando actúa como fase activa, dopante o como soporte [10-13].

Compuestos como óxido de niobio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) y fosfato de niobio ($\text{NbOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tienen fuertes propiedades ácidas sobre las superficies ($\text{H}_0 = -5,6$), correspondiente con una fuerza ácida del 70% del ácido sulfúrico (H_2SO_4) y se utilizan como catalizadores ácidos sólidos, cuyas estructuras laminares permiten y han mostrado propiedades ópticas que aumentan su poder fotocatalítico [14-15]. Estas características hacen que los materiales basados en niobio puedan ser aplicados en condensación, hidratación, deshidratación, esterificación, eterificación y reacciones de hidrólisis. [16] y muy recientemente en oxidación parcial de metano [17]. El ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) puede prepararse por métodos diferentes, los cuales influyen en la textura, cristalinidad y en las propiedades de acidez halladas. [18,42].

La temperatura de calcinación del Nb_2O_5 amorfo también conduce a lograr fases cristalinas predominantes, la fase TT obtenida a temperaturas de 500°C (pseudohexagonal), una de ellas conocida como fase T del Nb_2O_5 (estructura ortorrómbica) alrededor de 750°C muy útil para la fotocatalisis [14], la fase tetragonal obtenida a 900°C y la forma H a temperaturas mayores a 1000°C . El $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ posee efecto promotor cuando se agrega en pequeñas cantidades a catalizadores como (TiO_2 , SiO_2 , V_2O_5 , etc), mejorando su actividad catalítica, su selectividad y prolongando la vida útil. De igual forma muestra un efecto pronunciado cuando se emplea como soportes de metales o catalizadores de óxidos metálicos [19-20].

En el presente trabajo se sintetizaron sistemas catalíticos a base de titanio y niobio, mirando el efecto del porcentaje de impregnación del oxalato de titanio ($\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), sobre el $\text{NbO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en particular con las propiedades texturales, forma y tamaño de las cristalitas. De otra parte, usando fusión sólida se obtuvieron estructuras laminares de niobio-titanio tipo (HTiNbO_5). Se analizaron los efectos de la concentración del catalizador, pH y temperatura, la importancia de las especies metal oxígeno, que pueden conferir buen comportamiento catalítico para la oxidación del cianuro libre, mediante ensayos en un reactor semibatch, con irradiación ultravioleta de 125W. Las propiedades ácidas, morfológicas y texturales de los sólidos sintetizados fueron examinadas usando XRD, espectroscopía Raman, SEM / EDS, FT-IR y TGA, mostrando que los materiales sintetizados titanoniobatos representan una gran alternativa para la remoción de cianuro.

2. Metodología Experimental

2.1. Síntesis del Oxalato de Titanio ($\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) y $\text{NbO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ impregnado con $\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

Con la finalidad de obtener sólidos con cambios de cristalinidad y forma de la partícula de los catalizadores fue empleado el anión oxalato, para ello el óxido de titanio TiO_2 (Degussa P-25), fue dispersado en exceso de una solución de ácido oxálico en 2-propanol para mejorar su solubilidad y fue sometido a reflujo por 17 horas a 80°C , con lo que se obtuvo un sólido blanco correspondiente al oxalato de titanio $\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, el cual se seca a 120°C . [21]. Este precursor de síntesis fue empleado para obtener óxidos mixtos Ti-Nb, empleando ácido nióbico $\text{NbO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (donado por CBMM) con oxalato de titanio (IV) $\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ con cargas de 0,5 %, 1,0 % y 1,5% mediante impregnaciones vía húmeda, empleando (0,01 moles, 0,02 moles y 0,03 moles respectivamente), se mantuvo agitación magnética a 300 rpm por 3h. La mezcla pastosa obtenida se sometió a ultrasonido por 5 minutos. Posteriormente, el sólido se secó a 60°C en una estufa a vacío por 12 horas y se calcinó a 300°C .

2.2. Síntesis del titanoniobiato de potasio (KTiNbO₅)

El titanoniobiato de potasio (KTiNbO₅) fue otro de los precursor catalítico que se obtuvo mezclando cantidades estequiométricas de K₂CO₃ (5% en exceso), Nb₂O₅•nH₂O (donado por CBMM) y TiO₂ (Degussa P-25; 30% rutilo, 70 % anatasa); con un tamaño de partícula entre 20-30 nm, área superficial relativa de ~50 m²/g empleando una relación 1:1:2 respectivamente. Los sólidos fueron agitados mecánicamente por 1 hora, a continuación esta mezcla pastosa en ultrasonido por 1 hora para garantizar una homogeneidad. [21-22]. Posteriormente la mezcla se colocó en un crisol y fue calentada a 1000°C por 6 horas para promover el reordenamiento estructural entre los materiales de partida y formar el KTiNbO₅.

2.3. Síntesis del titanoniobiato (HTiNbO₅)

La síntesis del HTiNbO₅ se realizó acorde con la metodología descrita en [23]. El titanoniobiato ácido se obtuvo por intercambio catiónico del KTiNbO₅ empleando ácido clorhídrico HCl, 4M y efectuando lavados sucesivos durante tres días. Se mezclaron fracciones estequiométricas de K₂CO₃, Nb₂O₅•nH₂O y TiO₂, con un 5% de exceso en K₂CO₃, el sólido se maceró por 30 min y se homogenizó usando ultrasonido por 20 min. Se calentó la mezcla a 1050 °C por 6 horas, enfriando a temperatura ambiente, ajustando el pH a 9, con hidróxido de amonio 40% v/v. El coloide formado se lavó por varios días con abundante agua desionizada y HCl para promover el intercambio catiónico ajustando el pH nuevamente con KOH y HCl, se requirieron lavados por varios días con técnica de sifón, hasta conductividad de 4 (μS / cm) y pH cercano a la neutralidad, luego se secó a 120°C al vacío por 3 horas.

2.4. Caracterización de los catalizadores

Para los análisis DRX se utilizó un Rigaku miniflex II benchtop XRD equipado con radiación Cu K (alfa) λ=1.5418 Å), θ=0,22°, operado a 40 Kv y 30 mA. Los análisis de composición de las fases, fueron llevados a cabo en un espectrofotómetro LSI Dimensión P1 Raman System operado con Láser de Diodos (785 nm), el cual posee una estabilidad de temperatura de 0.007nm/°C, fue calibrado con Hg/Ar, una efectividad de captura de datos de 10ms. Las propiedades texturales y morfológicas fueron estudiadas usando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-840 para lograr microfotografías con aumentos de 2000x y 3000x a 20kV, acoplado con una unidad de emisión de electrones EDS. Un tratamiento especial se efectuó para lograr detallar la microporosidad de los catalizadores, empleando un equipo Cryo-SEM Zeiss DSM 960 con un cátodo de LaB₆, operado a 20KV, usando grafito como material conductor, con el fin de mejorar la señal y el contraste, se empleó pulverización catódica y posterior cobertura con una capa de oro fina (BIO-RAD Semiconductor Sputter Coater E5175). Inicialmente la muestra se enfrió a la máxima velocidad posible, mediante nitrógeno líquido. A continuación se pasó al sistema de criobservación, esta técnica permite la medición del grosor de las capas o láminas de materiales nanoestructurados. Los análisis termogravimétricos se realizaron en un equipo PERKIN ELMER Thermogravimetric Analyzer TGA 7 serie 519N8110305, cuyo software fue PYris TGA 7HT y una balanza de sensibilidad de 0,1μg. Una muestra de 15 mg se calentó con un calentamiento inicial a 35 °C por 5 minutos y luego se aumentó la temperatura a 1000 °C a una velocidad constante de 20 °C por minuto.

2.5. Ensayos Catalíticos

Para la reacción de fotodegradación de cianuro se empleó un reactor de borosilicato tipo semibanch 0,25 L, con agitación constante a 360 rpm, bajo irradiación UV-c usando una lámpara de Hg de 254 nm y 125 W. La solución cianurada, fue burbujeada con aire con un flujo constante de 0,6 L/min, y 30 °C ± 2 por 2h de reacción, empleando una relación de catalizador de 0,05g/L. (Ver esquema en la Fig. 1). Antes de la irradiación, los fotocatalizadores fueron dispersados por agitación

magnética, en ausencia de luz por 1h, hasta alcanzar el equilibrio debido a que el cianuro se adsorbe en la superficie del catalizador en un porcentaje no mayor del 10%. Solo hasta entonces la suspensión fue irradiada con luz UV-c. El seguimiento de la reacción se hizo potenciométricamente, empleando un electrodo selectivo de cianuro y realizando una curva de calibración, empleando una solución standard de cianuro de sodio de 1000 ppm. Para la determinación de cianato se empleó un electrodo selectivo de amonio.

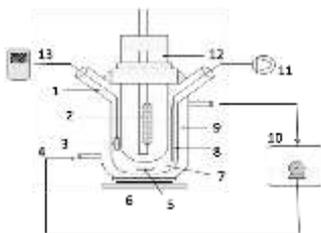


Figura 1. Setup de la planta con fotoreactor semibatch para la degradación de cianuro: 1.Vaso de reacción; 2. Lámpara de vapor de mercurio; 3. Termocupla; 4. Entrada de agua de enfriamiento; 5. Barra de agitación; 6. Agitador magnético; 7. Mezcla de reacción; 8. Manguera de burbujeo de aire; 9. Chaqueta para agua enfriante; 10. Bomba sumergible; 11. Microcompresor de aire; 12. Tubo central; 13. Lector de temperatura. (Fuente propia).

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización de los catalizadores

3.1.1. Análisis de fases cristalinas presentes por difracción de rayos X

El análisis de XRD para los catalizadores sintetizados $\text{NbO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ impregnado con 0,5%, 1,0% y 1,5% de $\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, el HTiNbO_5 y el ácido niobio $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se muestran en la (Fig. 2), las fases fueron identificadas usando the Powder Diffraction File (PDF) database (JCPDS, International Centre for DiffractionData). La adición de oxalato mejoró notablemente la cristalinidad con respecto al $\text{NbO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, un sólido amorfo que mostró señales anchas en 10° , 24° y 52° , correspondientes a distorsiones en los grupos NbO_5 , debido al radio amplio del Nb^{+5} [24].

Durante el proceso de síntesis se logró el control de la estructura y morfología del Nb_2O_5 amorfo por parte del oxalato de titanio, logrando que este cristalizara en la forma T (estructura ortorrómbica) [14,25], a una temperatura de solo 300°C , con tamaños nanoparticulados (Tabla 1), favorecidos posiblemente por la interacción con el solvente 2-propanol. Se apreció un alto grado de cristalinidad de la fase ortorrobica con picos intensos y angostos de acorde con el PDF No. 30-0873, que se hizo más notorias con una mayor carga de oxalato, (Fig. 2). La señal en $2\Theta = 63,15^\circ$ se asignó a la fase anatasa, la cual no vario notablemente cuando el porcentaje oxalato de titanio (IV) aumento.

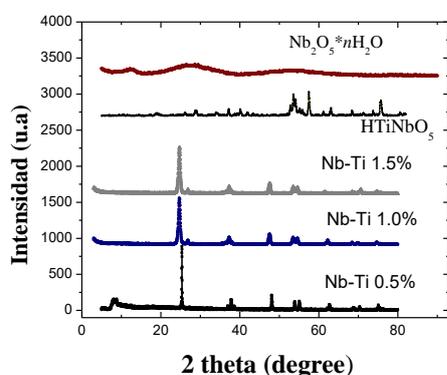


Figura 2. Difractogramas de rayos x para los catalizadores sintetizados.

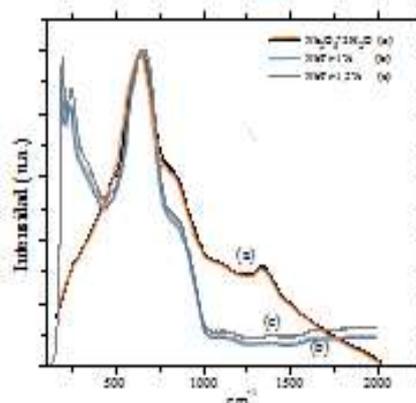


Figura 3. Imágenes de análisis Raman para el (*)NbTi-1%, (*)NbTi-1.5%, y (*) $\text{NbO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Una señal muy intensa centrada en ($2\Theta = 24,0^\circ$ y $28,2^\circ$) podría estar relacionadas, con la existencia de partículas nanoesféricas aglomeradas producidas en el Nb_2O_5 , inducidas por la presencia del oxalato, de acorde con JCPDS-ICDD file 27-1312 [26]. De otra mano se ha reportado la posibilidad de la formación de un quelato de tipo poliédrico con el niobio, a través de los átomos de oxígeno del oxalato, previniendo la obtención de una estructura con cadenas tipo collar de perlas, esto ayuda a controlar los procesos de recristalización, actuando como un templante y favoreciendo la formación de nanobastones. [27]

Tabla 1. Diámetro de partícula para los catalizadores sintetizados.

Muestra	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ /oxalato de titanio (IV) 0,5%	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ /oxalato de titanio (IV) 1%	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ /oxalato de titanio (IV) 1,5%	HTiNbO ₅
Dp(nm)	6,61-16,40	19,07-16,39	19,18-16,39	20,32-34,77

El catalizador titanoniobiato ácido HTiNbO₅, mostró mezcla de fases cristalinas Nb_2O_5 , TiO₂ y HNbTiO₅. Desapareciendo los picos relacionados con la fase T del ácido nióbico, es decir, sin predominancia de un sistema ortorómbico, algunas señales débiles en ($2\Theta = 32,0^\circ$ y $39,1^\circ$) se pudieron relacionar con la fase tetragonal y monoclinica H, favorecida a temperaturas como 1000°C. La presencia de estructuras interlaminares, son apreciadas en un conglomerado de tres reflexiones centradas en $28,5^\circ$ y $31,7^\circ$ y el pico en $10,62^\circ$. Un cambio notorio lo sufrió el perfil de DRX entre ($2\Theta = 51,2^\circ$ y $56,8^\circ$) con la presencia de un conjunto de picos relacionados con la fase anatasa del TiO₂ [28-29]

Mediante el cálculo del tamaño de cristalita empleando la ecuación de Scherrer (Tabla 1) se apreció que para los complejos de oxalato de titanio se encontró un tamaño de partícula entre 6,6 nm y 26,7 nm, lo cual está acorde con lo reportado por Baranwal [30]. Relaciones pobres en titanio (NbTi-0,5%) muestran menores tamaños de partícula, pero en un intervalo mucho mayor, es decir, se generan nanocristales aislados muy pequeños, pero en una proporción mayor.

3.1.2. Estudio de grupos vibracionales presentes en los sólidos por espectroscopía Raman

El aspecto del perfil raman para el ácido nióbico muestra un sólido muy amorfo, con picos anchos muy poco definidos, la adición del oxalato de titanio enriqueció la cristalinidad y se pudo apreciar bandas en la región entre 200cm^{-1} a 400cm^{-1} , que corresponden a vibraciones de cationes, ocupando centros de octaedros y tetraedros [14]. Señales alrededor de los 500cm^{-1} - 700cm^{-1} , (Fig. 3), son debidas al estiramiento Nb-O y el hombro poco resuelto alrededor de los 290cm^{-1} , asignada al enlace débil Nb-OH se presentaron para el $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de acuerdo con Barros y col. [31]. La muestra de NbO, contiene poliedros ligeramente distorsionados, los cuales se identifican mediante una banda que sale alrededor de los 1350cm^{-1} . Al adicionarle titanio a la muestra de NbO observamos, que esta banda característica de los poliedros en el espectro Raman del NbTi-(0,5%; 1% y 1,5%) desaparece, como se esperaba con el aumento de cristalinidad y aparece la banda a 390cm^{-1} asignada a estiramientos vibracionales Ti-O de los dímeros Ti-O-Ti. Para el ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), en la región de 730cm^{-1} , se espera haya flexiones del enlace Nb-O-Nb, enlaces Nb-O-Nb y estiramientos simétricos Nb-O del Nb_2O_5 . Al igual que estiramientos simétricos Nb=O en la superficie, reportados por estudios de deconvolución [32].

3.1.3. Estabilidad térmica mediante estudios de termogravimetría TGA

La curva de pérdida de peso obtenida para el Nb₂O₅ mediante el análisis por TGA, se muestra en la (Fig. 4), la cual presenta un descenso muy poco pronunciado en dos etapas: La primera asociada con pérdida de la humedad a 60°C y otra en 110°C posiblemente debida a la eliminación de impurezas orgánicas, como el CO₂[33].

Estos cambios podrían expresarse a través de la ecuación 1

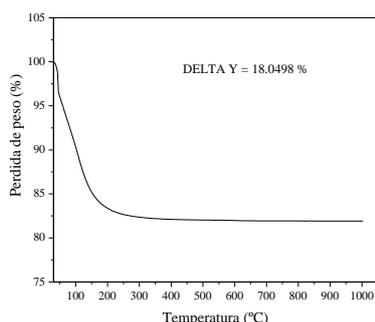


Figura 4. TGA del Nb₂O₅·nH₂O

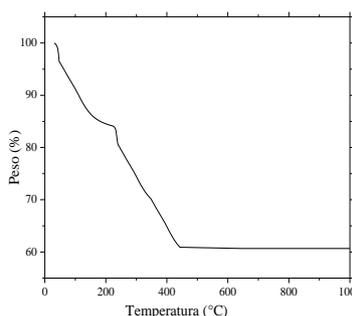


Figura 5. TGA del Nb₂O₅·nH₂O dopado con oxalato de titanio (IV)

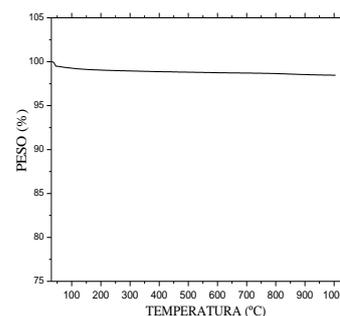
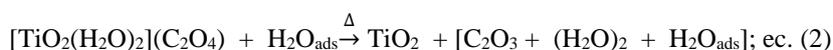


Figura 6. TGA del HTiNbO₅

Un descenso de peso en el intervalo de temperaturas de 105°C y 250°C se asoció con el proceso de evaporación de aguas de hidratación y aguas adsorbidas en la superficie [34-35], que permitió calcular las aguas de hidratación que fueron tres. (Nb₂O₅.3H₂O), las cuales no se mantienen, por la gran higroscopicidad del Nb₂O₅ que se humedece muy rápidamente. Por lo que es comúnmente escrito (Nb₂O₅.xH₂O). En el termograma mostrado en la (Fig. 5), se obtuvo una pérdida total de peso del 45%, correspondiente a la deshidratación de un complejo hidratado de TiO₂ con anión oxalato, y posterior descomposición como anhídrido oxálico, perdiendo aguas adsorbidas (H₂O_{ads}) y las de hidratación [36]. En la etapa final se observó la formación del TiO₂, el proceso de descomposición térmica se puede describir teniendo en cuenta la siguiente ecuación:



El termograma del Nb₂O₅·nH₂O dopado con Ti (C₂O₄)₂ es mostrado en la (Fig. 5), en el cual se observa un descenso de peso en tres etapas [37]. El primero relacionado con la pérdida de peso inicial de un (12%) entre 30 °C y 180 °C atribuido a la liberación de los solventes orgánicos volátiles (alcohol isopropílico) usados para el proceso de síntesis, las aguas adsorbidas y las impurezas orgánicas presentes en el Nb₂O₅·nH₂O. La segunda etapa con una disminución de cerca de un (10%), se asoció con la pérdida de aguas de hidratación del Nb₂O₅·nH₂O y CO₂ del oxalato, la cual se da en el intervalo de 180 °C hasta 300 °C, permitiendo la descomposición del oxalato como anhídrido oxálico. Por último, un porcentaje en la disminución del peso del (17%), fue asociado con un fuerte descenso desde los 300°C a los 420°C, que pudo deberse a la formación del óxido de titanio, al producirse la descomposición total del oxalato de titanio [38]. En la (Fig. 6) se muestra el termograma del HTiNbO₅, no se apreciaron cambios significativos en el perfil de la curva, un pequeño descenso entre 50°C y 110°C, fue atribuido a la evaporación de agua adsorbida en la superficie [39] y la pérdida a 180°C se relacionó con carbonatos provenientes del medio [40]. Dado que en el proceso de la síntesis del HTiNbO₅, los óxidos fueron calcinados a 900 °C, no fue notoria una pérdida de

peso posterior, (Fig. 6), esto pudo estar relacionado con la formación previa en los procesos de calcinación de las fases estructurales, como tetraédrica y monoclinica de los óxidos de niobio, que se presentan a temperaturas entre 900°C y 1000°C, las cuales lo hicieron más estable. [14]

3.1.4. Determinación de la morfología y textura por estudios de microscopía electrónica de barrido SEM

Las metodologías de síntesis desarrolladas en la presente investigación, condujeron a la obtención de materiales nanoparticulados, cuando se empleó el oxalato de niobio (IV) y en el caso de la estructura laminar de titanoniobiato, los materiales fueron tipo nanoestructurado poroso, como se apreció en los tamaños de cristalita en la Tabla 1. El estudio SEM para los sólidos de Nb₂O₅ obtenidos empleando oxalato como template, NbTi con carga 1,5%, (Fig. 7A), mostró un conglomerado amorfo muy heterogéneos, de partículas esféricas, al igual que cristales muy pequeños esféricos asociados con Nb₂O₅, como se reportó en la discusión de datos de XRD. La (Figs. 7B y 7C), muestra claramente la estructura laminar de cerca de 1 μm en varias capas apiladas para el catalizador HTiNbO₅ con un aumento de 4500X, (Fig. 7B). Con el fin de calcular el espesor de las capas presentes en el HTiNbO₅, se tomaron las microfotografías en condiciones de criogenia y con aumentos de 19000x (Fig. 7C), registrándose valores entre 0,006μm a 0,08μm.

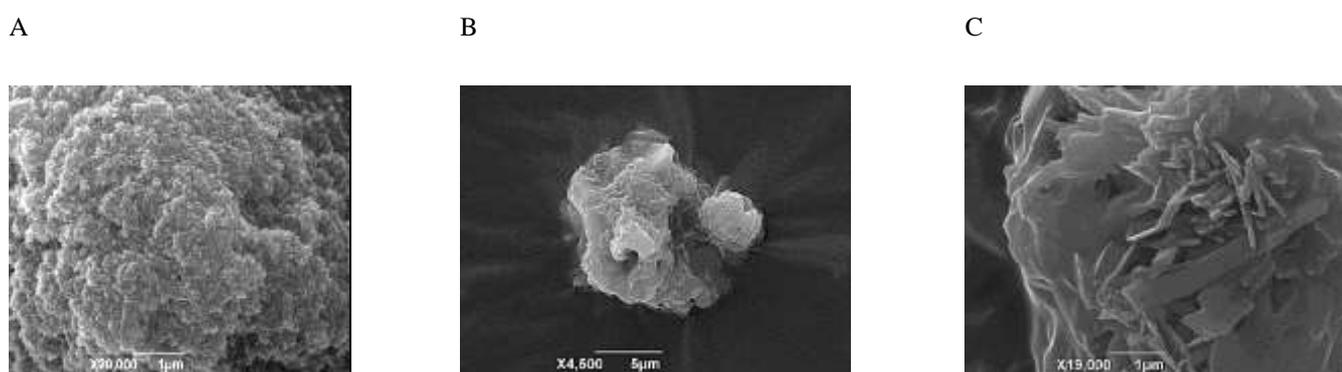


Figura 7. Imágenes de microscopía de barrido (SEM) para el catalizador (A) conglomerados de Nb₂O₅, (B) estructura laminar del HTiNbO₅ y (C) Determinación del espesor de la capa de HTiNbO₅.

3.1.5. Desempeño de los catalizadores en la fotodegradación de cianuro libre.

Para analizar la influencia de cada uno de los parámetros que participan en el proceso catalítico, se realizaron los blancos de reacción con soluciones preparadas en el laboratorio, empleando una concentración inicial de 100mg/L CN⁻. Se pudo apreciar que la concentración de cianuro catalizador y aire no superaron el 7% de remoción de cianuro libre, al igual que el proceso de fotólisis, en tanto que el proceso fotocatalítico mostró la degradación más rápida y completa. A pesar de que el óxido de niobio puede trabajar en un amplio rango de pH, el intervalo de operación para el caso de este estudio fue tomado entre 9,5 y 12. Investigaciones previas reportan una mejora del proceso a pH bajos, sin embargo, cualquier cambio a un pH menor de 9,3 en presencia de iones de cianuro, no pueden ser determinados debido a la posibilidad de la volatilización del cianuro, el cual cambiaría su concentración durante la reacción, reportando porcentajes de degradación menores. Además de favorecer la producción de ácido cianhídrico letal para el ser vivo.

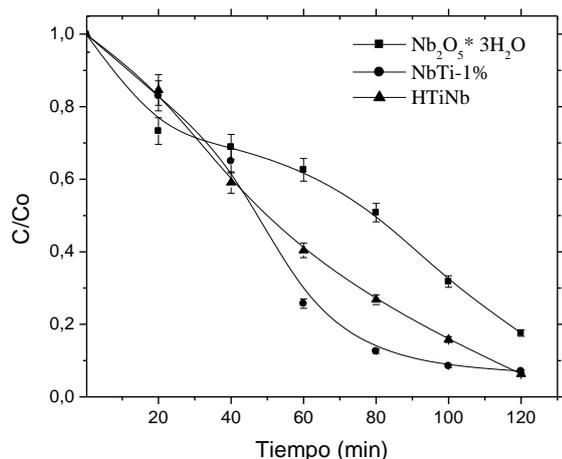


Figura 8. Degradación de CN- usando Nb₂O₅, NbTi y HTiNbO₅ como catalizadores, [catalizador]: 2,85g/L; pH: 9,5; t: 120min.

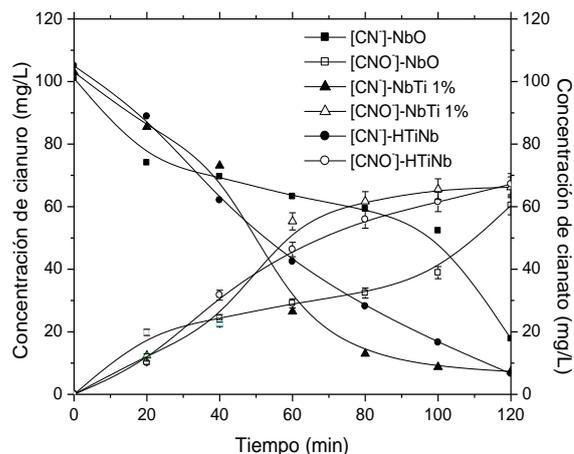
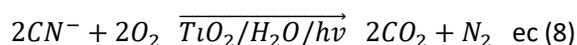
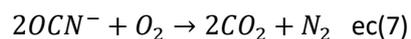
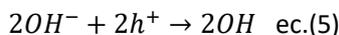
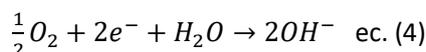
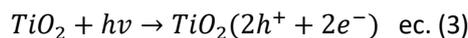


Figura 9. Formación de cianato como producto principal de la oxidación de cianuro libre en medio acuoso expuesto radiación UV.

Mediante los estudios raman fueron evidenciados los puentes de enlaces entre Nb-O-Ti, los cuales podrían estar relacionados con la actividad redox de la superficie, permitiendo la oxidación del cianuro libre a cianato [41]. La adición de titanio en la forma oxalato al Nb₂O₅ en diferentes proporciones (NbTi-0,5%; NbTi-1%; NbTi-1,5%), favoreció estructuras cristalinas relacionadas con fases pseudohexagonales y principalmente la fase T ortorrómbica del Nb₂O₅, a la que se le reporta actividad fotocatalítica[14,15] Conglomerados de cristalitas de tamaño nanométrico, con defectos intrínsecos en los óxidos semiconductores de niobio, con el oxalato de titanio mostraron naturaleza esférica, lo que podría facilitar la estabilización de estados de energía intermedios, promoviendo un decrecimiento o inhibición en la rapidez de recombinación del par electrón-vacancia catiónica (e⁻ - h⁺), permitiendo un perfil de la curva de C/Co vs tiempo, con cambios más uniformes en la velocidad, y favoreciendo una mayor actividad fotocatalítica que el Nb₂O₅ amorfo, cuyo perfil de la curva cinética presenta cambios más notorios de velocidad de reacción. Un ligero incremento en la actividad catalítica lo presentó el catalizador HTiNbO₅, debido a la presencia de la fase anatasa del TiO₂, asociada con la actividad fotocatalítica, como lo mostró el difractograma de rayos X. Aspectos morfológicos como poseer una estructura laminar, tipo cascada y de láminas muy finas con espesores micro y nanométricos pudo incidir en el desarrollo de propiedades ópticas, que mejoran la separación par electrón vacancia catiónica (e⁻ -h⁺), favoreciendo la interacción con el cianuro libre sobre la superficie, dándose la fotooxidación a cianato de una forma más selectiva que en el caso de los catalizadores impregnados. Además la presencia de grupos niobiatos, el enlace de hidrógenos interlaminar del tipo O-H•••O, fomentarían una mejor conducción electrónica favoreciendo el proceso de oxidación, asociado a la presencia de fase anatasa del TiO₂ [41], estos aspectos podrían ser más enriquecidos con futuros estudios determinando la energía de banda prohibida para los sólidos sintetizados y medición de la fotoactividad en varios ciclos de reacción. De acuerdo con esta discusión nosotros podríamos estar de acuerdo con el mecanismo propuesto por Harraz and Abdel-Salam (2013) descrito a continuación [42]:



El seguimiento de la concentración de cianato como producto de reacción de la oxidación fotocatalítica de cianuro, se realizó por medida indirecta utilizando un electrodo selectivo de amonio, se aprecia en la (Fig. 9), las curvas muestran una proporcionalidad a medida que se consume el cianuro en la reacción, para producir cianato. Para los catalizadores empleados en este estudio la secuencia de velocidad de formación de cianato fue HTiNb \geq NbTi-1%»Nb₂O₅. Lo cual se puede explicar a dos factores: el primero con la obtención de fases cristalinas activas para la fotocatalisis y el segundo debido al efecto sinérgico entre el niobio y el titanio para la generación de los pares e⁻ h⁺, cabe resaltar que una curva de formación de cianato no presentó cambios de forma aparentes, esto pudo deberse a la forma de las partículas que son esféricas nanométricas, en el caso del oxalato y la estabilidad de la estructura laminar del HTiNbO₅. Una estructura laminar en capas muy finas como las que se encontraron en el HTiNbO₅, podría favorecer que los electrones que estén presentes en el TiO₂ puedan transferirse al niobato, aumentando su tiempo de recombinación por electrón hueco, mejorando su estabilidad, apreciándose un pequeño incremento en su fotoactividad. [42]. Contemplando los aspectos electrónicos, se puede observó que el titanio en los catalizadores está en estados de oxidación Ti³⁺ y Ti⁴⁺ y el niobio estaría como Nb⁴⁺ y Nb⁵⁺ esto estaría permitiendo tener un número variable de huecos, los cuales están dados por los oxígenos intersticiales. Este transporte electrónico pudo permitir la reducción estequiometría de los iones Ti (+4) a Ti (+3), favorecida por la presencia del Nb (+5) presente en la estructura del sólido. Dando lugar a la formación de una especie reactiva Nb^{*Ti} propuesta por Ruiz y col (2004), mejorando la reacción de oxidación de cianuro libre a cianato. [42-43]

4. Conclusiones

La presencia de la fase activa ortorrobica T-Nb₂O₅ por la adición del oxalato de titanio (IV), favoreció la oxidación del enlace C≡N a $\bar{N}=C=O$ en efluentes acuosos. Mediante la formación de enlaces tipo Nb-O-Nb y estiramientos simétricos Nb-O del Nb₂O₅ y estiramientos simétricos Nb=O, se hizo posible la generación de pares e⁻/hueco⁺ e inhibición de la recombinación, siendo fases activas en la fotodegradación de cianuro libre. Las capas interlaminares obtenidas para el HTiNbO₅, dotaron al catalizador de una actividad fotocatalítica, ligeramente más alta para la remoción de cianuro libre registrando un 93,7% en 2h, posiblemente debido a una mayor estabilidad y a la presencia de la fase anatasa del TiO₂ degussa P-25. Con estos resultados se mostró la potencialidad del niobio como promotor fotocatalítico, para el tratamiento de compuestos tóxicos como el cianuro libre en soluciones acuosas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia y tecnología Colciencias por el proyecto (004-2016 del Programa de Geociencias). A la Vicerrectoría de investigaciones de la Universidad de Cartagena, por los proyectos de sostenibilidad 075-2015; 068-2018 y 031-2019. I.C agradece a Colciencias su beca de maestría en Química en la Universidad de Cartagena y al Dr Nelson Cardona Martínez, Universidad de Puerto Rico Reciento Mayaguez, por las microfotografías SEM con técnicas criogénicas. De igual forma agradecemos a Andres Giraldo de AC Technologies –Atlanta USA, por su asesoría con la técnica Raman, G.N.R. S.r.Italia y S&S Ingeniería S.A.S por su financiamiento en la adquisición del equipo Benchtop XRay diffractometer Europe 600.

Referencias

1. C.Schobbenhaus; C. E. Silva Coelho, (Org). Principais depósitos minerais do Brasil: metais básicos não ferrosos, ouro e alumínio. Brasília: DNPM; CVRD, 3 (1988) 670-690.
2. G M. Amundaraín, J. L. Prin, P R. Hernández, L. Rojas de Astudillo, E J. Velazco Equilibrium Revista de Ciencias Naturales Journal of Natural Sciences, 1 (2016) 35-49.
3. A.Bonilla J. C Perez, J.Frantz, T.Charão-Marques, J. A Cramer,. V Franco,. Z. Amaya-Perea Boletín de Geología 38 (1) (2016) 17-32.
4. C. Pineda, S. Silva, Solar Energy Mater. Solar Cells 94 (2010) 327–332.
5. A. Smith, T. Mudder, The chemistry and treatment of cyanidation wastes: Mining Journal Books. Londres, Reino Unido (1991) 235.
6. P. Kjeldsen, Water Air Soil Pollut. 115 (1999) 279–307.
7. C.A. Young, T.S. Jordan, Cyanide remediation: current and past technologies, in:Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research, Kansas State University, Manhattan, Kansas, (1995).
8. A. Linsebigler, G. Lu, J. T. Jr. Yates, Chem. Rev. 95 (1995) 735–758.
9. M.J. Lopez-Muñoz, J. Aguado, R, van Grieken, J. Marugan. Appl. Catal B Environ. 86 (2009) 53–62.
10. M. Ziolk. Catalysis Today, 78 (2003) 47-64.
11. A.L. da Silva, D.N.F. Muche, S. Dey, D. Hotza, R.H.R. Castro. Ceram. Int. 42 (2016) 5113–5122.
12. O.F. Lopes, V.R. de Mendonça, B.F. Silva, E C. Paris, C. Ribeiro, Quim. Nova, 38 (1) (2015) 106-117.
13. J. Yan, G. Wu, N. Guan, L. Li. Appl. Catal., B 152–153 (2014) 280–288.
14. A.M. Raba, J. Barba-Ortega, M.R. Joya, Appl. Phys. A 119 (2015) 923–928.
15. J.C. Caicedo, J. All. Comp. 770 (2019) 875-885
16. P. A. Celdeira;, M. Gonçalves; F. C. A Figueiredo; S. M. D. Bosco; D.Mandelli; W. A Carvalho, Appl. Catal. A., 478 (2014) 98–106.
17. D. S. Costa; R. S. Gomes; C. B. Rodella, R. B. da Silva; R.Fréty; É. Teixeira Neto; S. T. Brandão. Catal. Today, 344 (2020) 15–23.
18. L. Gomes do Nascimento, I. Milhomem Dias, G. Botelho Meireles de Souza, I. Dancini-Pontes, N. R. Camargo Fernandes, P. S. de Souza, G. Roberto de Oliveira, C. Gonçalves Alonso. J. Org. Chem., 85 (2020) 11170–11180.
19. O. F. Lopes, E. C. Paris, C. Ribeiro. Appl. Catal. B Environ, 144 (2014) 800–808.
20. E. Kurmaev, A. Moewes, O. Bureev, I. Nekrasov, V. Cherkashenko, M. Korotin, D. Ederer. J. All. Comp. 347 (2002) 213–218.
21. J. Bernal, A. Calvino, J. Cauqui, J. Rodríguez-Izquierdo, H. Vidal. Stud. Surf. Sci. Catal. 91(1995) 461-470.
22. M. Nyma., L.Criscenti, F.Bonhomme R.Cygan. Journal of Solid State Chemistry. 176 (2003) 111–119.
23. G.Saupe, Y.Zhao, J.Bang, N.Yesu, G.Carballo, R. Ordonez, T. Bubphamala. Microchemical Journal. 81 (2005) 156–162.
24. I. Castro y A. L. Barbosa., Ingeniería y Ciencia, 8(16) (2012) 257 – 280.
25. J. Védrine, G. Couduriera., A. Ouqoura, P. Pries, J. Volta. Catal. Today. 28 (1996) 3- 15.
26. A. M. Raba-Páez, C. Falcony-Guajardo, M. Rincón-Joya , Respuestas, 21 (2) (2016) 80-91.
27. N. T. do Prado, L. C.A. Oliveira Applied Catalysis B: Environmental 205 (2017) 481–488.
28. Q.D. Truong, T.H. Le, J.-Y. Liu, C.-C. Chung, Y.-C. Ling, Appl. Catal. A: Gen.437–438 (2012) 28–35.
29. A Ishihara A.Masazumi, M.Masashi, T. Tokaic, T.Nagai, Y.Kuroda, K.Matsuzawa,H. Imai. S.Mitsushima, K.Ota International Journal of Hydrogen Energy, 45(8) (2020) 5438-5448.
30. B. Baranwal, T. Fatma. Inorg. Chim. Acta. 362 (2009) 3461–3464.

31. I. Barros, V. Braga, D. Pinto, J. Macedo, G. Filho, J. Dias, S. Dias *Microporous and Mesoporous Materials* 109 (2008) 485–493.
32. K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. A John Wiley & Sons, Inc., Publication. Sixth Edition (2009).
33. P.Pereira, H. Voorwald, M.Cioffi, M Da Silva. *BioResources* 5 (2010) 1010-1021.
34. Lebarbier V., Houalla M., Onfroy T.. *Catalysis Today*. 192 (2012) 123-129 .
35. M Balaraju, P. Nikhitha, K.Jagadeeswaraiyah, K.Srilatha, P.Sai Prasad, N.Lingaiah. *Fuel Processing Technology*. 91 (2010) 249-253.
36. X.Li, H.Pan, Q.Hu, C.Zhang. *Journal of Alloys and Compounds*. 509 (2011) 6252-6256.
37. R.Balart, J.López, D.García (2003). *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. ISBN: 9788497054751.
38. B.Huang, K.Wang, J.Church, Y Li. *Electrochimica Acta*. 44 (1999) 2571-2577.
39. A.Schulte, Y.Guo, W.Schirmacher, T.Unruh, T Cardinal. *Vibrational Spectroscopy*. 6 (2007) 1-16.
40. T Putta., M.Lu, J.Anotai. *Journal of Solid State Chemistry*. 181 (2008) 913–919.
41. K. Domen, Y. Ebina, S. Ikeda. *Catal. Today* 28 (1996) 167–174.
42. A.L Barbosa López, I.M Castro *Front. Chem.* 8: 99 (2020) 1-11.
43. A.Ruiz, , G.Dezanneau, J.Arbiol,.. *Chem. Mater.*16 (2004) 862–871.