



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Optimización de un Reactor Solar Fotocatalítico
Basado en Óxido de Bismuto Soportado en Filtros
de Vidrio

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Alberto Bernal Díaz

TUTOR

Dra. Monserrat Bizarro Sordo



Ciudad Universitaria, CDMX, 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1. Datos del alumno.

Bernal

Díaz

Alberto

15391845

Universidad Nacional Autónoma de México

Física

304303137

2. Datos del Asesor.

Bizarro

Sordo

Montserrat

3. Datos de la tesis.

Optimización de un Reactor Solar Fotocatalítico Basado en Óxido de Bismuto Soportado en Filtros de Vidrio

96 p.

2016

Optimización de un Reactor Solar Fotocatalítico Basado en Óxido de Bismuto Soportado en Filtros de Vidrio

BERNAL DÍAZ ALBERTO

31 de mayo de 2016

AGRADECIMIENTOS

Sin duda, el principal agradecimiento es para la Dra. Monserrat, por permitirme trabajar a su lado, soportarme, enseñarme y apoyarme. No pude haber caído en mejores manos.

Por orden de recuerdo.

Ray e Ivo por ser como mis padres y siempre estar ahí pase lo que pase. No tienen idea de cuanto los quiero.

A mis abuelos Pedro y Magdalena por todo su cariño y quererme como a un hijo.

A mis hermanos mayores Laura y Gaheris por cuidarme.

A mis hermanos menores Luis, Carolina, Marcelo, Pedro, Cristian y Alejandra. Por soportarme y darme innumerables horas de alegría.

A mis primos-tíos Titan, Miguel y Jonathan por tanta diversión, frases y anécdotas en bicicleta.

A mis hermano adoptivos Paco, Marco y Uriel y a sus familias. Y pensar que cuando nos conocimos nos odiábamos

A Jaime, René, Raúl y Alfredo por guiarme académicamente.

A mi "sper" Felipe por todas las aventuras, excesos y música.

A Octavio, Benjamín y Aarón por enseñarme a estudiar.

A Claudia, por tantas carcajadas.

A Rosa Isela, por enseñarme tanto y compartir su conocimiento conmigo. Te quiero mucho.

A Rogelio, Rosa y Pedro por motivarme, tomar café, chismear y comer hamburguesas conmigo.

A Alan, por ser mi maestro de yoyo, las aportaciones al diseño del reactor y formar conmigo la empresa AA.

A todos los que recuerdo a diario y llevo en el corazón: Nahúm, Alberto, Ana Laura T., Laus, Camila, Lula, Olga, Cosme, Cristina Fortino, Florencia, Juan, Araceli, Irene, Paty, Norma, Fer, Elena, For, Andrea, Oscar, Ángel B., Ale, Jacob, Laura B., Jessica, Bere, Itzia, Claudia, Ester, Sara, Carlos Vital, Linda, Cristi, Nelly, Arturo, Diana O., Grabiela, Ibrahim, Lety, Mónica, Lidia, Miriam M., Patricia C., Ninfa, Lalo, Comino, Vianey, Pedro D., Alma, Ernesto, Marisol, Soyuki, Laura G., etc.

A las personas del taller mecánico de la Facultad de Ciencias: el Rudo, Sr. Abel, Guillermo

Villalobos y al Sr. Fabián por dejarme usar las instalaciones para fabricar las piezas.

Sin ustedes en mi camino tal vez sería millonario y estaría en otro lugar del mundo, pero no sería feliz.

Agradezco al proyecto PAPIIT IN106015 por la beca otorgada para la realización de esta tesis.

Gracias a la M. en C. Adriana Tejeda por su ayuda en la caracterización de las muestras con rayos X. Gracias al Dr. Omar Novelo y al Dr. Josue Romero por ayudarme a caracterizar las muestras con el microscopio electrónico de barrido (SEM).

*Para Lourdes.
Por ser mi motor e inspiración diaria desde que nació.*

Índice de figuras	VII
Índice de tablas	IX
Resumen	IX
Introducción	1
Capítulo 1: Marco Teórico	3
Contaminación procedente de la industria textil	5
Colorantes	6
Procesos de oxidación avanzada (POA)	9
Fotocatálisis heterogénea y semiconductores como catalizadores	10
Óxido de bismuto como catalizador	14
Influencia de los parámetros físicos	16
Reactor solar de tipo colector parabólico compuesto	17
Capítulo 2: Técnicas de trabajo	21
Sustratos	23
Depósito por baño químico	24
Espectrofotometría UV-Vis	26
Difracción de rayos X	28
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	29
Determinación de las propiedades ópticas	30
Reflectancia difusa	30
Capítulo 3: Desarrollo experimental	32
Caracterización del depósito.	33
Pruebas de laboratorio.	36
Construcción del reactor solar	48
Degradación con diferentes compuestos fotocatalíticos	53

Capítulo 4: Análisis y discusión	57
Capítulo 5: Conclusiones	65
Referencias	67
Anexo A	72

Índice de figuras

1.	Estructura de la molécula de anaranjado de metilo.	8
2.	Estructura de la molécula de azul ácido 113.	8
3.	Estructura de la molécula de índigo carmín.	9
4.	Niveles electrónicos resultantes de enlaces entre átomos idénticos y aparición de bandas prohibidas.	11
5.	Estructura de bandas para un aislante, semiconductor y conductor.	12
6.	Esquema del proceso fotocatalítico en un semiconductor.	14
7.	Representación esquemática del aumento de área superficial al disminuir el tamaño de la partícula para un mismo volumen de material.	14
8.	Colector parabólico compuesto.	19
9.	Filtro de vidrio circular de la marca DURAN GROUP.	23
10.	Filtros con depósito de Bi_2O_3	26
11.	Diagrama del espectrofotómetro UV-Vis de doble haz.	27
12.	Diagrama de difracción de un haz de rayos X en un cristal.	28
13.	Diagrama del microscopio electrónico de barrido.	30
14.	Diagrama de una esfera integradora.	31
15.	Muestra observada a 100 aumentos con una energía de 10 kV.	34
16.	Muestra observada a 250 aumentos con una energía de 5 kV.	34
17.	Muestra observada a 2500 aumentos con una energía de 10 kV.	34
18.	Difractograma correspondiente al depósito de Bi_2O_3	35
19.	Cálculo de la brecha prohibida para el depósito de Bi_2O_3	36
20.	Filtros después del proceso con AA113. El pH del colorante utilizado de izquierda a derecha fue 3.24, 9.48 y 12.21.	37
21.	Filtros después del proceso con MO. El pH del colorante utilizado de izquierda a derecha fue 3.1, 8.59 y 11.48.	38
22.	Filtros después del proceso. El pH del colorante utilizado de izquierda a derecha fue 2.98, 5.88 y 11.66.	38
23.	Porcentaje de decoloración del IC con diferentes concentraciones de depósito.	39
24.	Cinética de reacción del IC con diferentes concentraciones de depósito.	40
25.	Porcentaje de decoloración del IC con diferentes concentraciones de colorante.	41
26.	Cinética de reacción del IC con diferentes concentraciones de colorante.	41

27.	Porcentaje de decoloración del IC con filtros de diferente porosidad.	42
28.	Cinética de reacción del IC con filtros de diferente porosidad.	43
29.	Porcentaje de adsorción utilizando IC - 30ppm con el filtro ABD5-P1	44
30.	Porcentaje de decoloración mediante fotólisis con y sin agitador.	44
31.	Porcentaje de decoloración del IC bajo radiación solar con y sin agitación. .	46
32.	Cinética de reacción del IC bajo radiación solar con y sin agitación.	46
33.	Porcentaje de decoloración con diferentes volúmenes de IC-10 ppm.	47
34.	Cinética de reacción con diferentes volúmenes de IC-10 ppm.	48
35.	Filtros soportados dentro del tubo receptor.	49
36.	Diseño del reactor con el programa INVENTOR.	50
37.	Prueba de decoloración del IC en el reactor solar.	50
38.	Porcentaje de decoloración en el reactor a escala con 5 filtros de poro 1. . . .	51
39.	Cinética de reacción para la prueba en el reactor a escala con 5 filtros de poro 1.	51
40.	Porcentaje de decoloración en el reactor a escala con 5 filtros de poro 0. . . .	52
41.	Cinética de reacción para la prueba en el reactor a escala con 5 filtros de poro 0.	52
42.	Prueba adsorción del teflón	53
43.	Porcentaje de decoloración con luz UV y diferentes compuestos catalizadores.	54
44.	Cinética de reacción con luz UV y diferentes compuestos catalizadores. . . .	55
45.	Porcentaje de decoloración con luz blanca y diferentes compuestos catalizadores.	55
46.	Cinética de reacción con luz blanca y diferentes compuestos catalizadores. . .	56
47.	Espectro característico del proceso de decoloración del IC-30ppm.	59
48.	Espectro reportado para la reducción del IC en escala logarítmica.	60
49.	Espectro obtenido en las pruebas de laboratorio.	60
50.	Espectro correspondiente a la decoloración de IC con la combinación de ZnO/Bi_2O_3 .	62
51.	Espectro correspondiente a la decoloración de IC con la combinación de $Bi_2O_3/BiOCl$.	62
52.	Espectro correspondiente a la decoloración de IC oxigenando el vial.	63
53.	Espectro correspondiente a la decoloración de IC en el reactor solar.	64

Índice de tablas

1.	Características del proceso con AA113	37
2.	Características del proceso con MO	37
3.	Características del proceso con IC	38
4.	Características del proceso con diferentes concentraciones de depósito.	39
5.	Características del proceso con diferentes concentraciones de colorante	40
6.	Características del proceso con filtros de diferente porosidad	42
7.	Adsorción por parte del filtro ABD5-P1	43
8.	Proceso de fotólisis	44
9.	Proceso de fotólisis sin agitador	45
10.	Características del proceso bajo radiación solar con y sin agitación.	45
11.	Características del proceso con diferentes volúmenes de IC-10 ppm.	47
12.	Características del proceso de decoloración con luz UV y diferentes compuestos catalizadores.	54
13.	Características del proceso de decoloración con luz blanca y diferentes compuestos catalizadores.	55
14.	Masa de los depósitos con diferentes compuestos fotocatalizadores y diferentes ciclos.	56
15.	Degradación juntando dos filtros con depósito distinto ZnO/Bi_2O_3 y $Bi_2O_3/BiOCl$	61
16.	Degradación con dos filtros con depósito distinto ZnO/Bi_2O_3 y $Bi_2O_3/BiOCl$	63

RESUMEN

La necesidad de preservar el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de nuevos métodos que aprovechen la energía solar para la eliminación eficiente de los compuestos químicos que alteran la estabilidad de nuestros recursos, entre los que destaca el agua. Las aguas residuales de la industria textil son de las más contaminadas y contaminantes de todos los sectores. Los tratamientos actuales no son eficientes en la eliminación de color y toxicidad debido a la presencia de estructuras polifenólicas. La degradación de este tipo de contaminantes empleando radiación solar y fotocatalizadores semiconductores ha demostrado ser una tecnología eficaz; por lo que es una de las más prometedoras en el tratamiento de las aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes provenientes de la industria textil.

Actualmente se ha encontrado que los compuestos de bismuto presentan excelentes propiedades fotocatalíticas debido a su estructura y su brecha de banda prohibida menor a los 3 eV. Esta característica garantiza el aprovechamiento de la luz visible. Además, México es el segundo productor a nivel mundial y las investigaciones y aplicaciones alrededor de este elemento podrían representar un beneficio económico para el país. En este trabajo se busca optimizar un reactor solar de tipo colector parabólico compuesto para procesos fotocatalíticos basado en óxido de bismuto como catalizador. Para optimizar su funcionamiento se utilizó el colorante índigo carmín (IC) con un pH alto (11.66-12). Debido a que los catalizadores en polvo pueden provocar efectos de turbiedad y requieren un segundo tratamiento para su eliminación, se obtuvo óxido de bismuto soportado en filtros de vidrio mediante la técnica de depósito por baño químico con una solución precursora de acetato de bismuto. Estos filtros con depósito son la parte fundamental del reactor solar, pues integran la parte interna del tubo receptor. Se realizaron pruebas de laboratorio para conocer los parámetros necesarios para el funcionamiento del reactor solar. Se encontró que depósitos de Bi_2O_3 con una concentración de 0.025M de la solución precursora, permiten la decoloración del IC con una concentración de 30 ppm hasta en un 98 % en 90 min bajo luz UV. Las condiciones óptimas se llevaron a escala del reactor solar y se encontró que es posible decolorar un volumen de 833.33 ml de IC con una concentración de 30 ppm en un 100 % en dos horas bajo radiación solar.

Un resultado importante con que concluye este trabajo es que el proceso fotocatalítico

con depósitos de Bi_2O_3 produce una reacción de reducción en el IC. Este resultado puede ser modificado adicionando oxígeno durante el proceso. Al final de las pruebas se incluye un comparativo utilizando diferentes compuestos fotocatalizadores bajo radiación UV y luz blanca. Esta prueba concluye que la actividad fotocatalítica del óxido de bismuto es mejor que la del óxido de titanio y zinc bajo radiación de luz blanca. Esto representa una ventaja del óxido de bismuto para procesos fotocatalíticos utilizando luz visible, pues puede reducir costos en los procesos.

INTRODUCCIÓN

La creciente necesidad de buscar nuevos procesos de limpieza de agua, tanto para el consumo humano como para cuidar el medio ambiente, ha conducido al desarrollo de nuevas técnicas para el tratamiento de aguas residuales, debido a que la disponibilidad del vital líquido depende tanto de la cantidad como de la calidad que tenga. De entre las principales fuentes de contaminación de los efluentes se encuentran las aguas residuales de la industria textil. Los efluentes con colorantes contienen productos químicos que por lo general son tóxicos, cancerígenos, mutagénicos o teratogénicos para algunas especies microbiológicas y peces. Actualmente los procesos de tratamiento para eliminar este tipo de contaminantes son poco efectivos. En las últimas tres décadas se han desarrollado los procesos de oxidación avanzada (POA) enfocados en la degradación eficaz de contaminantes orgánicos en el agua. Éstos se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes; permitiendo degradar a través de su oxidación, compuestos orgánicos que no son biodegradables. Dentro de estos procesos se encuentra la fotocátalisis heterogénea -proceso en el cual se centra este trabajo- en el que se utiliza un semiconductor como catalizador, que al absorber radiación electromagnética con energía mayor o igual a su ancho de banda prohibida, origina reacciones *redox* que posibilitan la degradación de los compuestos. Al mismo tiempo, se ha buscado la forma de producirlas con la mayor eficiencia y el menor costo posible. Por ejemplo, se han propuesto dispositivos que puedan utilizar la radiación solar como fuente de energía, tal es el caso de los reactores solares del tipo colector solar. Estos reactores funcionan, por ejemplo, reflejando la radiación solar hacia un tubo transparente dentro del cual fluye agua contaminada a la que se adiciona un catalizador, ya sea en polvo (del orden de nanómetros), película delgada o incluso en forma de mallas. Todas las formas de adición mencionadas presentan ventajas y desventajas durante los procesos de degradación. Con el presente trabajo se pretende mejorar los procesos de fotocátalisis solar en reactores reuniendo las principales características de presentación del catalizador.

En este proyecto se realizó el diseño, construcción y optimización de un reactor solar de tipo colector parabólico compuesto para llevar a cabo procesos de degradación de agua contaminada con colorantes textiles. El componente principal e integral para el funcionamiento del reactor es el óxido de bismuto como catalizador depositado sobre filtros de vidrio como sustrato. Esta es la principal aportación del trabajo. Actualmente México es el segundo pro-

ductor de bismuto a nivel mundial y sin embargo casi nada le reditúa. Además, el óxido de bismuto tiene ventajas frente al óxido de titanio que es material con el que más se trabaja en los procesos de fotocatalisis; la principal es que para que el óxido de titanio funcione es necesario utilizar luz ultravioleta (que sólo representa el cuatro por ciento de la radiación solar), mientras que el óxido de bismuto trabaja con luz visible. Al utilizar sustratos porosos como filtros de vidrio, es posible realizar depósitos que tengan un área efectiva mayor que las películas delgadas y sin necesidad de un tratamiento siguiente para remover el catalizador como en el caso de los polvos. También, tiene la ventaja de retirar partículas sólidas que pudieran encontrarse en el agua.

El depósito de óxido de bismuto sobre los filtros fue realizado a partir de una solución precursora de acetato de bismuto mediante el método de baño químico. Se modificaron los parámetros de depósito para obtener las condiciones ideales encaminadas al máximo rendimiento durante los procesos de degradación. Las muestras fueron caracterizadas por rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de reflectancia difusa.

Se encontró que los depósitos con una concentración elevada (0.1 M) se saturan impidiendo el proceso de degradación, mientras que al disminuir la concentración (0.025) el rendimiento es mejor e igual que con una concentración intermedia (0.05). Esto permite usar menos cantidad de material en el depósito. Otra característica que se encontró referente a este parámetro de depósito fue que la máxima concentración de colorante capaz de degradar se encontró entre 15 y 50 ppm, es decir, no muy diluida ni muy concentrada. Para las pruebas de degradación se utilizó el colorante índigo carmín con un pH básico. Las pruebas fueron realizadas en el laboratorio y analizadas por espectroscopía UV-Vis. Todos los resultados fueron escalados para poner a prueba el funcionamiento del reactor.

La tesis está organizada de la siguiente forma:

El capítulo uno está destinado a la teoría que involucra a los procesos fotocatalíticos para la degradación de colorantes textiles en el agua. Aquí se incluyen las propiedades generales del óxido de bismuto que motivan su uso; también se incluye la teoría de los reactores solares utilizados en procesos de fotocatalisis. Se hace especial énfasis en los reactores solares del tipo colector parabólico compuesto.

En el capítulo dos se mencionan los métodos de caracterización que nos permiten conocer las propiedades de los filtros con depósito y el método de análisis durante el proceso de fotocatalisis.

El capítulo tres está dirigido al desarrollo experimental destinado a encontrar los parámetros óptimos de depósito y fotocatalisis mediante pruebas de laboratorio. Se describen los resultados inmediatos para dar continuidad a las pruebas. También se describen los detalles del proceso de diseño y fabricación del reactor al igual que las pruebas realizadas con él. En esta parte se hacen pruebas comparativas con depósitos de diferentes compuestos.

En el capítulo cuatro se analizan y discuten los resultados obtenidos y se realizan pruebas para mejorar el proceso fotocatalítico en las pruebas de laboratorio.

En el capítulo cinco se enlistan las conclusiones obtenidas en el trabajo.

OBJETIVOS

OBJETIVOS GENERALES

- Diseñar, construir y optimizar un reactor solar de tipo colector parabólico compuesto para la degradación de colorantes por el método de fotocátalisis solar utilizando como componente principal óxido de bismuto (Bi_2O_3) como catalizador depositado en filtros de vidrio.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Diseñar un reactor de tipo colector parabólico compuesto que sea capaz de contener en su interior filtros de vidrio circulares y además aproveche al máximo la radiación solar.
- Realizar diferentes depósitos de Bi_2O_3 mediante el método de baño químico en filtros de vidrio para determinar su actividad fotocatalítica y caracterización.
- Evaluar la actividad fotocatalítica mediante pruebas de laboratorio con diferentes colorantes para optimizar los distintos depósitos y conocer los parámetros óptimos del colorante para el proceso de degradación.
- Construcción a escala de un reactor de tipo colector parabólico compuesto que contenga los filtros depositados con Bi_2O_3 y evaluar su actividad fotocatalítica bajo radiación solar.

CONTAMINACIÓN PROCEDENTE DE LA INDUSTRIA TEXTIL

De entre todos los recursos naturales disponibles, destaca el agua por ser un elemento vital para la vida humana. Durante las últimas décadas la contaminación del agua se ha vuelto un problema alarmante debido a que su disponibilidad depende tanto de la cantidad como de la calidad que ésta tenga. Si el agua está contaminada, es imposible darle un uso adecuado acorde al que se desea, provocando que su empleo se limite. La presencia de químicos en forma de contaminantes dentro del efluente de aguas residuales provenientes de la industria y de los hogares, provoca la contaminación de nuevos volúmenes de agua debido a que éstas desembocan tanto en aguas subterráneas como superficiales. Este proceso ocasiona que su uso se vuelva impropio y peligroso para el ser humano y sus actividades. Además, puede provocar un desequilibrio natural al afectar directamente a algunas especies (Bahnemann, 2004).

Un ejemplo claro de estos químicos son los colorantes que se producen anualmente y son aplicados en diferentes industrias, como la textil, cosméticos, papel, farmacéutica y alimenticia (Lourenc et al, 2001). El color es incorporado a los artículos manufacturados como tejidos y plásticos, o a una serie de medios de aplicación como las pinturas. La razón de que se incorpore éste a todo tipo de productos puede tener diversas razones, pero una de las más comunes es hacer más atractivo el producto y destacarlo ante el público consumidor.

La industria textil tiene un alto consumo de agua potable en sus procesos de teñido. El volumen y la composición de sus aguas residuales las convierte en parte de las más contaminantes de todos los sectores industriales (Fitzgerrald et al., 1995). Algunos colorantes y subproductos son tóxicos, cancerígenos, mutagénicos o teratogénicos; deterioran estéticamente los cuerpos de agua e impactan la flora y la fauna (Hai et al., 2007).

Por lo regular los colorantes textiles tienen gran persistencia en el ambiente, pues están diseñados para resistir el desgaste por el uso, y los métodos de tratamiento tradicionales no

son útiles en su remoción, debido a que oxidaciones o reducciones parciales pueden generar productos secundarios altamente tóxicos (Mansilla et al., 2001). Además, pequeñas cantidades de colorante pueden impartir una fuerte coloración a grandes volúmenes de agua, que puede llegar a suprimir los procesos de fotosíntesis en lugares donde estas aguas desembocan y exista flora marina. En general, las moléculas de los colorantes utilizados actualmente son estructuras muy variadas y complejas. La mayoría son de origen sintético, muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables (Rodríguez et al., 2002). Cada tinte requiere de un procedimiento individual debido a las diferentes estructuras moleculares, número de grupos reducibles, masa molecular relativa, contenido de tinte puro, concentración de agente reductor, alcalinidad, agitación, temperatura, área superficial específica y cantidad de aire (Polenov et al., 2001). Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil, en eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Actualmente, la eliminación del colorante se produce en los tanques de sedimentación primaria de una planta de tratamiento de agua residual para las clases de colorantes insolubles en agua, mientras que el mecanismo principal para remover colorantes básicos y directos solubles en agua en sistemas aerobios convencionales es mediante adsorción por lodos biológicos. Los colorantes reactivos y ácidos presentan una pobre adsorción en lodos (Pagga et al., 1994).

COLORANTES

Para que un colorante sea útil en alguna aplicación es indispensable que tenga el color adecuado. Cuando hablamos del color que vemos de un objeto hacemos referencia a un fenómeno llamado síntesis sustractiva del color, en donde el color es resultado de la interacción de la luz con la materia, dando lugar a fenómenos de absorción y de difusión. Esto se debe a que estos objetos no emiten luz, sino que la absorben, y dependiendo de la cantidad y el tipo de radiación que absorban los vemos de uno u otro color. El color depende de la radiación que pueda absorber o transmitir un objeto. En el caso de los colorantes existe el color absorbido y el color observado o complementario.

El color complementario es el que observamos, mientras que el color absorbido es el que se encuentra situado para alguna longitud de onda específica. (Martínez, 1976). En general, cuando un objeto parece transparente es porque la luz no es absorbida sino transmitida a través del objeto. Si existen centros de difusión (o interacción), el objeto aparecerá o bien traslúcido o bien opaco, y dependiendo del grado de difusión, la luz será reflejada hacia el observador.

A un colorante en disolución se le atribuye su color gracias a la absorción selectiva de ciertas longitudes de onda de la luz visible. Cuando las moléculas de los colorantes absorben energía, los electrones ubicados en los orbitales más externos son promovidos a un estado de mayor energía. Este fenómeno sucede en función de cada colorante; y como cada uno de los estados energéticos están cuantizados, solamente una longitud de onda específica puede excitar a un colorante específico. La energía de un estado electrónico fundamental está dada

por la ecuación de Planck (Beiser, 2003):

$$E = h\nu \quad (1)$$

E = Energía

h = Constante de Planck

ν = Frecuencia de la luz absorbida

La relación anterior se puede expresar como:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

c = Velocidad de la luz.

λ = longitud de onda de la luz absorbida.

Por lo tanto, existe una relación inversa entre la energía de los estados (fundamental o excitado) y la longitud de onda absorbida.

La absorción selectiva de la luz por alguna sustancia siempre va unida a un estado no saturado de las moléculas (que contienen enlaces carbono-carbono dobles o triples), de tal forma que los compuestos alifáticos (compuestos orgánicos constituidos por carbono e hidrógeno) saturados presentan bandas de absorción en el intervalo de UV, que los vuelve incoloros. Pero si en sus moléculas se introducen grupos insaturados, es posible observar la aparición de bandas de absorción dentro del espectro visible.

Las agrupaciones atómicas no saturadas, responsables de que se encuentren bandas de absorción dentro del espectro visible se llaman grupos cromóforos y las sustancias que los contienen se denominan cromogéneas. Los grupos cromóforos se pueden ver como sustancias que tienen electrones con la capacidad de absorber energía de la luz visible y excitarse dando lugar a colores por el cambio energético de la transición electrónica.

Para que una sustancia con color tenga la capacidad de teñir fibras, además de tener grupos cromóforos, es necesario que tengan moléculas llamadas auxócromos, las cuales dan a la sustancia afinidad con las fibras textiles (Martínez, 1976).

Los colorantes pueden ser clasificados de acuerdo al grupo funcional al que pertenecen. Con esta clasificación pueden ser de tipo azoico, trifenilmetano, antraquinona u oxazina. Un azocompuesto es una sustancia que tiene un grupo funcional "azo" que se caracteriza por

un doble enlace nitrógeno-nitrógeno (R-N=N-R) donde R son anillos aromáticos (Argentina, 2012).

Los colorantes utilizados en este trabajo fueron:

1. Anaranjado de metilo.

Fórmula molecular: $C_{14}H_{14}N_3O_3S$

Masa molar: 327.334 g/mol

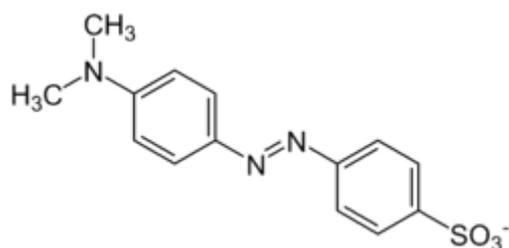


Figura 1: Estructura de la molécula de anaranjado de metilo.

2. Azul Ácido 113.

Fórmula molecular: $C_{32}H_{21}N_5Na_2O_6S_2$

Masa molar: 681.65 g/mol

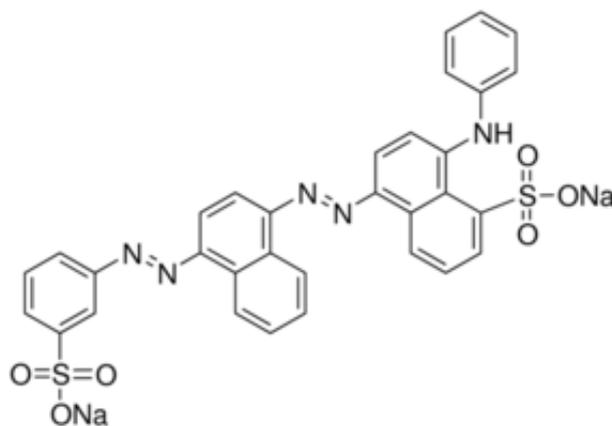


Figura 2: Estructura de la molécula de azul ácido 113.

3. Índigo carmín.

Fórmula molecular: $(C_{16}H_8O_8N_2S_2Na_2)$.

Masa molar: 466.36 g/mol

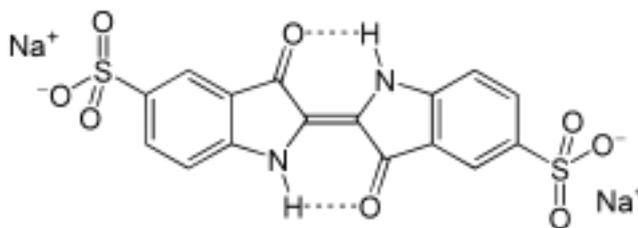


Figura 3: Estructura de la molécula de índigo carmín.

En la mayoría de pruebas del trabajo se utilizó el colorante índigo carmín (IC). El IC pertenece a los colorantes tina, los cuales desempeñan un papel importante en la industria textil (Dogan y Türkdemir, 2005). Los colorantes tina son colorantes más sólidos debido a sus características inherentes a la naturaleza de su combinación con las fibras teñidas. Se destacan entre sí por su resistencia a la influencias destructoras del color tales como la luz, los ácidos, etc. No se disuelven en agua, por lo tanto no se corre al lavado. Este compuesto se utiliza para el teñido de las fibras de algodón empleadas durante la confección de prendas de mezclilla. Durante el proceso de teñido sólo el 80 % del colorante queda fijo en el tejido mientras que el restante es desechado y posteriormente descargado con los efluentes residuales (Wamburguh y Chianelli, 2008).

El índigo es considerado un compuesto recalcitrante y se trata principalmente por métodos de coagulación química y floculación, sin embargo, estos tratamientos generan grandes cantidades de lodos y con ello, problemas colaterales relacionados con su manejo y disposición (Dogan et al., 2005).

Los colorantes azoicos son de las clases más importantes que se usan en la industria textil, convirtiéndolas en uno de los principales contaminantes generados por esta industria. Se producen en grandes cantidades y pueden entrar en el medio ambiente durante el proceso de producción y fabricación.

PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA)

Estos contaminantes deben ser removidos del agua, pues al ser tóxicos y desechados sin ningún tratamiento previo y adecuado, afectan los ecosistemas acuáticos. En el caso de los colorantes textiles, una pequeña cantidad puede afectar grandes volúmenes de agua, alterando su transparencia e impidiendo el paso de luz, lo que inhibe los procesos de fotosíntesis y afecta a todo el sistema en conjunto.

Debido a esta problemática, se ha vuelto necesaria la búsqueda de nuevos métodos para el tratamiento de agua contaminada. El principal objetivo es su purificación con la finalidad de satisfacer la demanda de la sociedad en todos los aspectos. Y por supuesto, procurar el cuidado del planeta y el conjunto que éste representa.

Las tecnologías y procesos actuales de degradación no son efectivos para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes textiles; no eliminan el problema de raíz, pues transfieren los contaminantes de su fase acuosa a otra o no son capaces de destruir completamente los compuestos tóxicos.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se han desarrollado durante los últimos treinta años desempeñando un papel importante en la degradación de contaminantes del agua. Los tratamientos se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, lo cual permite degradar compuestos orgánicos que no son biodegradables a través de su oxidación. Estos procesos involucran la generación y uso de especies transitorias como radicales hidroxilo (OH°) que pueden ser generados por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía. Los compuestos inorgánicos son mineralizados mientras que los orgánicos son transformados hasta dióxido de carbono. El uso de los POA como tratamiento previo, puede mejorar la biodegradabilidad de las aguas residuales, aumentar la eficiencia del proceso global y al mismo tiempo reducir significativamente los costos operativos (Choi et al., 2010).

Las ventajas de los POA son:

- estos procesos transforman los contaminantes químicamente produciendo compuestos que no requieren de un nuevo proceso de tratamiento y/o disposición.
- Por lo general se consigue la destrucción completa del contaminante.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (ppm)
- Eliminan efectos que producen en la salud los desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro, ya que no se utilizan.

Entre los POA se encuentra la fotocatalisis. Se trata de un proceso fotoquímico que se lleva a cabo gracias a la acción de absorción de radiación de luz visible sobre un fotocatalizador. El catalizador utilizado es un semiconductor, que al absorber radiación electromagnética con energía mayor o igual que el ancho de banda prohibida, genera pares electrón hueco capaces de originar radicales OH. Esto permite que se lleven a cabo reacciones de óxido-reducción; oxidando, por ejemplo, materia orgánica a dióxido de carbono.

La fotocatalisis puede ser de dos tipos: homogénea y heterogénea. Se llama homogénea cuando el catalizador y el sistema reactivo forman un sistema homogéneo con una sola fase. En la heterogénea el catalizador está en una fase distinta al sistema reactivo. El presente trabajo se basa en el uso de fotocatalisis heterogénea utilizando un sólido semiconductor.

FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA Y SEMICONDUCTORES COMO CATALIZADORES

El catalizador, al estar en contacto con los reactivos en fase líquida y ser irradiado, estimula una reacción en la interfaz sólido-líquido que tiene como objetivo degradar los contaminantes orgánicos y provocar que las especies químicas se transformen en agua, dióxido

de carbono y ácidos minerales inocuos para el medio ambiente. Una característica principal de estos catalizadores es que pueden ser reutilizados después de cada proceso sin sufrir cambios significativos según sean depositados.

En la materia, cada electrón exhibe un nivel de energía definido y discreto que depende de la órbita que el electrón ocupe y del sentido del spín que éste posea. En los sólidos, al interaccionar los diferentes átomos que los conforman, los niveles de energía de sus orbitales se ven modificados debido a la influencia que tienen entre sí, dando como resultado un desdoblamiento de los niveles discretos en un conjunto de bandas formadas por una sucesión casi continua de niveles de energía permitidos. El grado de desdoblamiento depende de la separación interatómica y empieza con los niveles electrónicos más exteriores, puesto que son los primeros en ser perturbados a medida que los átomos se juntan. Como se puede apreciar en la figura 4, entre las bandas permitidas aparecen otras que corresponden a energías no posibles y que se denominan bandas prohibidas o band gap.

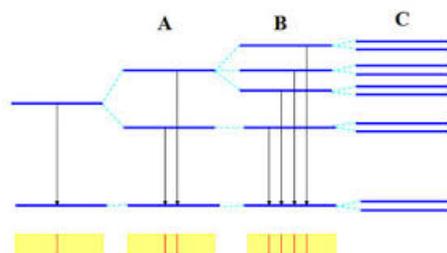


Figura 4: Niveles electrónicos resultantes de enlaces entre átomos idénticos y aparición de bandas prohibidas.

En un material sólido las propiedades eléctricas están definidas por su estructura electrónica de bandas y de la forma en cómo los electrones llenan esas bandas. Con esta configuración la banda que contiene a los electrones se denomina banda de valencia (BV), mientras que en la banda de conducción (BC) por lo general no existen electrones presentes, por lo tanto, está vacía. Los sólidos pueden estar clasificados en metales (conductores), semiconductores y aislantes.

Los metales son materiales en los que su banda de energía permitida más externa está parcialmente ocupada. De esta forma, los electrones pueden moverse libremente ocupando los espacios vacíos. También puede ocurrir que su banda de energía máxima esté completamente ocupada, pero exista una superposición con la siguiente banda que se encuentra desocupada. Esto produce un continuo de estados permitidos donde los electrones de la banda llena con mayor energía pueden ocupar los espacios disponibles de los niveles de energía más bajos de la banda siguiente. Por lo tanto, la banda de energía prohibida no existe.

De forma contraria, en los aislantes la banda de energía permitida se encuentra completamente ocupada y la siguiente banda de energías permitidas está completamente desocupada, pero a una distancia grande (aproximadamente 4eV). Esto impide que los electrones puedan pasar y moverse libremente, ya que no existen espacios disponibles para desplazarse.

Ahora bien, los semiconductores son materiales que poseen las mismas características que los aislantes, pero la diferencia de energía entre las dos bandas es pequeña. Esta diferencia es simplemente la energía entre ambas bandas. Este intervalo de energía es el que tiene el nombre de banda de energía prohibida o band gap. Esta propiedad permite que, con pequeñas energías proporcionadas, los electrones más energéticos de la banda inferior (BV) pueden alcanzar la banda superior (BC) y moverse libremente. Esta energía puede suministrarse, por ejemplo, cuando la superficie del semiconductor es iluminada con luz de energía equivalente o mayor a la de su brecha prohibida (McKelvey, 1966).

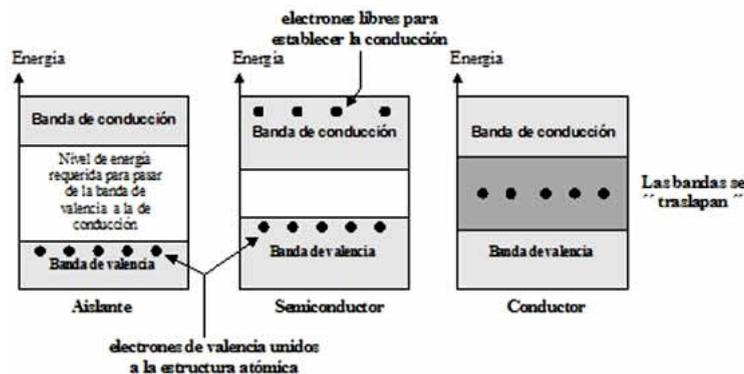


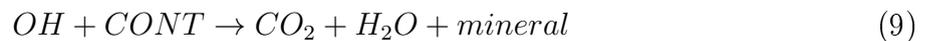
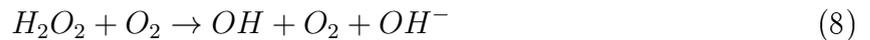
Figura 5: Estructura de bandas para un aislante, semiconductor y conductor.

Cuando la banda de valencia ha perdido un electrón (e^-) ésta queda con una deficiencia electrónica conocida como hueco (h^+) que se comporta como una partícula cargada positivamente. De esta manera, se generan dos partículas cargadas eléctricamente conocidas como par electrón-hueco (e^-, h^+).

Estos pares se recombinan ya sea en el interior de la partícula del semiconductor o en la superficie. Simultáneamente, los pares migran a la superficie del semiconductor y se involucran con las especies químicas absorbidas. Así los electrones reducen a un receptor de electrón "A" absorbido en la superficie el semiconductor y al mismo tiempo, los huecos aceptan un electrón de una especie "D" donadora de electrones, de manera que esta especie se oxida. Una vez que estas especies se encuentran en la superficie del fotocatalizador, se llevan a cabo los procesos de óxido-reducción (redox) que conducen a la oxidación de compuestos orgánicos para el tratamiento de aguas y a la reducción de iones metálicos por parte de los electrones, si es que las aguas contienen metales nobles o pesados.

Dentro de los sistemas acuosos a tratar además de tener como constituyentes a los contaminantes a remover se encuentran el agua y el oxígeno molecular. En fase acuosa y en presencia de oxígeno disuelto, los huecos fotogenerados por la BV reaccionan con el agua adsorbida sobre la superficie de fotocatalizador para dar lugar a radicales OH° enlazados a la superficie, los cuales son altamente reactivos frente a la mayoría de las moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas. Éstos a su vez reaccionan con sustratos preadsorbidos dando comienzo a la oxidación de sustancias orgánicas.

Normalmente, los electrones y los huecos generados por la excitación del semiconductor (puede ser por medio de fotones o térmicamente) se recombinan rápidamente, sin embargo, en los materiales fotocatalíticos, este proceso ocurre más lentamente, lo que permite que interaccionen primero con la materia a su alrededor antes de recombinarse. Así comienzan las reacciones de oxidación y reducción responsables de la descomposición de los compuestos. Los huecos positivos en la banda de valencia oxidan directamente a los contaminantes o al agua adsorbida formando radicales OH° , quienes a su vez reaccionan con la materia orgánica. Por otro lado, los electrones libres reducen el oxígeno formando un radical superóxido (O_2^-), el cual oxida y contribuye a la formación de peróxido de hidrógeno. Los radicales formados descomponen a los compuestos orgánicos degradando así a los contaminantes y dejando como producto final dióxido de carbono y agua. A continuación, se presenta un esquema de las reacciones descritas.



FC representa al fotocatalizador, $h\nu$ es la energía de los fotones que inciden sobre el FC, e^- representa a un electrón fotoexcitado, h^+ es un hueco en la banda de valencia y CONT representa a una molécula orgánica de contaminante. La figura 6 muestra este proceso.

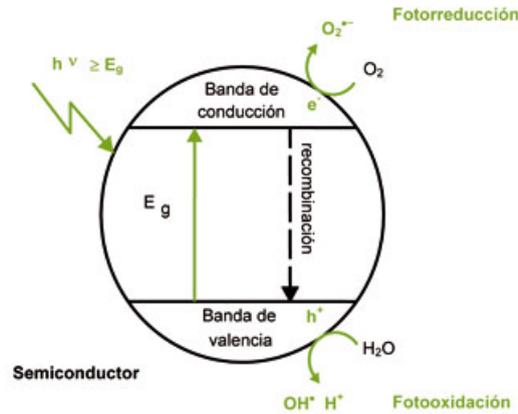


Figura 6: Esquema del proceso fotocatalítico en un semiconductor.

Los parámetros básicos de los que depende una reacción fotocatalítica son: la región del espectro electromagnético que es capaz de absorber el material, la tasa de reacción de reducción y oxidación por parte de los pares electrón-hueco y la probabilidad de recombinación entre ellos. El primer parámetro está relacionado con la estructura cristalina del semiconductor, el segundo parámetro está relacionado con el área superficial del catalizador y por último, la recombinación puede depender de los defectos cristalinos. Es posible entender la eficiencia cuántica de la fotocatalisis como la cantidad de pares que origina la reacción antes de recombinarse. Ya que la catálisis es en general un fenómeno que ocurre en la superficie del material, la cantidad de área superficial del catalizador es un parámetro muy significativo. Mientras mayor sea la superficie, mayor será la eficiencia del proceso fotocatalítico. Por lo tanto, resulta ideal disminuir el tamaño de las partículas del catalizador para que sea posible aumentar el área de contacto. Este proceso se representa en la siguiente figura:

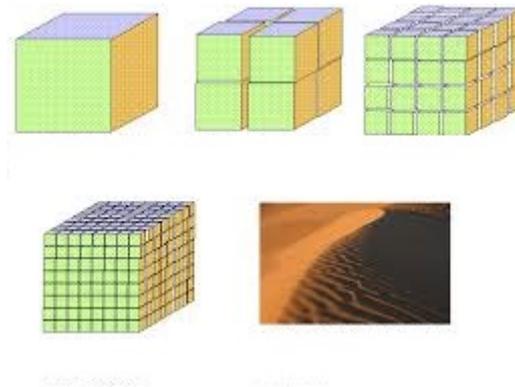


Figura 7: Representación esquemática del aumento de área superficial al disminuir el tamaño de la partícula para un mismo volumen de material.

ÓXIDO DE BISMUTO COMO CATALIZADOR

La degradación de contaminantes se puede tratar bajo distintas condiciones de operación,

pero siempre va enfocada a darle importancia a los factores que influyen en la velocidad de reacción, al mismo tiempo, en el desarrollo de estos procesos de degradación se busca que sean rentables y renovables. Una opción es utilizar catalizadores de bajo costo que sean eficientes utilizando luz solar como fuente de radiación en el proceso de fotocatalisis. Los sulfuros y óxidos se encuentran dentro de los materiales fotocatalizadores más usados. El rendimiento fotocatalítico del óxido de titanio (TiO_2) es el más ampliamente estudiado debido a sus propiedades como: su alta actividad fotocatalítica, es estable químicamente, de bajo costo y no es tóxico. Sin embargo, la desventaja que presenta es que para que funcione como fotocatalizador es necesario irradiarlo con luz ultravioleta. Otro material usado e investigado es el ZnO, eficiente y de menor costo (Mekasuwandumrong, et al., 2010).

Un material más que se agrega a la lista es el óxido de bismuto (Bi_2O_3), el cual es un semiconductor que en los últimos años ha ido tomando importancia dentro de la fotocatalisis debido a las propiedades que presenta. La intención de utilizar el óxido de bismuto en este trabajo se debe a sus excelentes propiedades fotocatalíticas. Su estructura cristalina en capas o estructura especial en forma de poliedro permite que los óxidos de bismuto presenten gran superficie, puntos más activos y la propiedad más importante para este trabajo: funciona bajo radiación visible. Esta es la principal ventaja sobre el óxido de titanio, ya que este último sólo es capaz de absorber radiación ultravioleta. La absorción de luz en el visible representa una gran ventana de oportunidad para el aprovechamiento de la energía solar puesto que la radiación solar sólo proporciona cuatro por ciento de luz ultravioleta. Los reactores para la degradación de moléculas orgánicas y limpieza de aguas residuales basados en TiO_2 requieren de lámparas de luz ultravioleta, pues su eficiencia bajo radiación solar no es suficientemente alta. Esto implica un costo que puede evitarse con el uso de Bi_2O_3 .

El Bi_2O_3 presenta numerosas aplicaciones, debido a que el ancho de energía de su banda varía de 2 eV hasta 3.96 eV, presenta un alto índice de refracción, permitividad dieléctrica, además de una fotoconductividad y fotoluminiscencia característica. Se sabe que el óxido de bismuto tiene 6 poliformismos: $\alpha - Bi_2O_3$, $\beta - Bi_2O_2$, $\gamma - Bi_2O_3$, $\delta - Bi_2O_3$, $\epsilon - Bi_2O_3$ y $\omega - Bi_2O_3$. Dos de ellas, la fase de baja temperatura α y la fase de más alta temperatura δ son fases estables del compuesto, mientras que las fases restantes, son fases metaestable (Leontie, 2002).

El bismuto tiene un gran potencial en diversas aplicaciones además de emplearse en soluciones acuosas. Es posible utilizarlo para purificación de aire tanto en exteriores como interiores o en la implementación de sistemas de limpieza hospitalaria con un fin bactericida. Un quirófano podría tener paredes tratadas con óxido de bismuto que impida el crecimiento de bacterias (Rodil, 2015).

Los minerales de bismuto raramente aparecen en concentraciones que permitan la extracción del metal como producto primario, la mayor parte de la producción mundial de este metal se obtiene como co-producto del refinamiento metalúrgico de minerales como plomo, plomo-cobre y en menor medida de tungsteno y estaño. México es el segundo productor de este elemento a nivel mundial, en 2014 se obtuvieron aproximadamente 940 toneladas, según el portal de la Secretaría de Economía (portalweb economía). Se considera el menos tóxico de los metales pesados que se utilizan actualmente en la industria, puesto que el bismuto y

sus compuestos no parecen ser responsables de intoxicaciones.

En México el bismuto sólo se vende como materia prima dentro de la industria farmacéutica y cosmética a un bajo costo, por lo que no reedita mucho al país. Es por eso que investigadores de diferentes áreas tienen gran interés en este mineral con el propósito de poder emplearlo dentro de los avances científico-tecnológicos y así poder dar un valor agregado al material favorable para la nación.

Ahora bien, los fotocatalizadores generalmente son utilizados en forma de polvo debido a que de esta forma tienen una mayor área superficial, por lo tanto, son capaces de reaccionar con un mayor número de moléculas del contaminante. Esto implica una mayor fotodegradación. Lamentablemente su uso en esta presentación implica un proceso adicional para su separación una vez que ha sido completada la degradación. Una solución al problema de extracción del fotocatalizador al final del proceso de degradación es el uso de películas depositadas con estos materiales, pues se encuentran adheridos a sustratos y al finalizar el proceso simplemente basta con retirarlos; la desventaja de utilizar películas es que éstas presentan una menor área de contacto en comparación con el polvo, causando una disminución de su eficiencia. Es por esto que las investigaciones recientes se han enfocado en producir películas con mayor rugosidad y nanoestructura que incrementen el área superficial.

En este trabajo se propone utilizar sustratos que proporcionen un área mayor de contacto y además permitan el flujo de líquidos a través de ellos. Esto puede facilitar su aplicación dentro de dispositivos como reactores solares fotocatalíticos.

Para el desarrollo de este trabajo se utilizaron filtros de vidrio como sustrato para los depósitos de Bi_2O_3 . Éste es uno de los materiales principales precisamente porque tiene las propiedades mencionadas anteriormente necesarias para la construcción del reactor.

INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS FÍSICOS

Llevar a cabo reacciones fotocatalíticas eficientes puede estar determinado por una gran cantidad de factores que intervienen directamente en su eficiencia; dichos factores fueron considerados para el desarrollo de este trabajo.

Las velocidades de reacción están directamente relacionadas con la proporción de masa del catalizador que se esté usando. Un aumento en la concentración del fotocatalizador puede incrementar la velocidad de reacción hasta cierto punto ya que en una concentración elevada existirán moléculas que no interactúen con los fotones y por lo tanto no participen en la reacción. Las moléculas activadas pueden sufrir activación debido a las colisiones con moléculas no activadas o en estado basal (Corzo et. al., 2012). Un exceso de partículas puede ocultar parte de la superficie fotosensible. Por encima de un cierto valor de la masa, los niveles de velocidad de reacción son independientes de esta. El límite puede depender de la geometría y de las condiciones de trabajo del fotorreactor, donde existe una superficie máxima expuesta que puede estar totalmente iluminada. La cantidad óptima de catalizador evita un

exceso inútil de material y asegura una absorción total de fotones eficientes (Herrman, 2005).

El pH tiene también una gran influencia en la degradación del colorante debido a que un aumento o disminución del pH del contaminante modifica la estructura de su molécula. Esto ocasiona una variación en la velocidad de reacción y como consecuencia, un cambio en el porcentaje de degradación que puede ser alcanzado. Para las pruebas de degradación se modificó el pH de los colorantes con ácido acético (para disminuirlo) e hidróxido de sodio (para aumentarlo)

Una concentración (ppm) elevada del colorante puede impedir un desplazamiento de fotones libres a través de la solución y una concentración baja puede provocar una reacción lenta debido a que las moléculas del colorante pueden tardar más en interactuar con el fotocatalizador debido a su gran espaciamiento. Por lo tanto, una concentración intermedia puede ser la óptima para una fotodegradación eficiente. El límite puede estar determinado por la naturaleza del contaminante. Aunque la fotocatalisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1g/L, se puede recurrir a una etapa previa de dilución. En el caso del índigo carmín las concentraciones se obtuvieron a partir de disolver una concentración de 100 ppm (1ppm=1mg/L) con la ecuación:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \quad (10)$$

Donde C_1 es la concentración de 100 ppm, V_1 es la cantidad necesaria para disolver y C_2 y V_2 es la concentración y volumen deseado respectivamente.

Un parámetro importante es la fotólisis (degradación por luz) que pueden presentar los colorantes, es decir, se debe comprobar que no absorben la luz para conservar la fotoactivación exclusiva del catalizador para un verdadero régimen catalítico heterogéneo.

Por último, las velocidades de reacción están relacionadas con la longitud de onda que sigue el espectro de absorción del catalizador, con un umbral correspondiente a la energía de su banda prohibida.

REACTOR SOLAR DE TIPO COLECTOR PARABÓLICO COMPUESTO

En las últimas décadas se ha incrementado el interés por combinar la fotocatalisis heterogénea con tecnologías solares para lograr la degradación de contaminantes presentes en el agua. El uso de luz artificial requerida durante el proceso de fotocatalisis es una fuente importante de costos al momento de operar las plantas de tratamiento. En contraste, el sol es una fuente de luz económica y ecológica, por eso, la propuesta ha cobrado valor y se ha

convertido en un tema de investigación actualmente.

Se puede definir la tecnología fotocatalítica solar como aquella que colecta de forma eficiente los fotones generados por la luz solar y los hace entrar en un dispositivo adecuado para promover reacciones específicas. El equipo que realiza esta función se llama reactor solar o colector solar.

Existen diversos reactores para el tratamiento fotocatalítico del agua y se clasifican en tres grupos de acuerdo a su grado de concentración solar. La clasificación está directamente relacionada con la temperatura que es posible obtener con el sistema dependiendo del factor de concentración (C). Este factor se define como la relación entre el área de abertura del colector (que intercepta la radiación) y el área de absorción (del componente que recibe la radiación solar). Los tres grupos en los que se clasifican son: de alta, de mediana y de baja o nula concentración. Esta clasificación está directamente relacionada con la temperatura que puede alcanzar el sistema.

Los colectores sin concentración, se caracterizan por ser estáticos y no contar con un sistema de seguimiento solar. Básicamente consisten en una placa plana que se orienta hacia el sol con una inclinación determinada que normalmente depende de la latitud del sitio geográfico en donde se ubique. Entre sus ventajas principales se encuentran su simplicidad y bajo costo. Un ejemplo de este tipo de colectores son los calentadores solares domésticos.

Los colectores de media concentración, por otro lado, logran concentrar la radiación entre 5 y 50 veces, entre ellos se encuentran los colectores cilindro-parabólicos. Estos colectores concentran la radiación sobre un receptor tubular situado en el foco de la parábola. Adicional a esta característica pueden ser de seguimiento en un eje (acimutal o altura) o en dos ejes (acimutal más altura).

Finalmente, los colectores de alta concentración tienen un foco en lugar de uno lineal. Consisten en un paraboloide con seguimiento solar que concentra la radiación entre 100 y 1000 veces. Ejemplos de éstos son los discos parabólicos y los hornos solares. Su principal característica radica en que pueden aprovechar eficazmente la radiación solar directa y la energía térmica. Pero, dentro de sus principales desventajas, se encuentra el hecho de que no aprovechan la radiación difusa, tienen un alto costo, bajo rendimiento óptico y menor eficiencia cuántica.

Puesto que la temperatura no desempeña un papel relevante en los procesos fotoquímicos solares, la tecnología desarrollada para fines de fotocátalisis se basa en colectores solares sin concentración y de media concentración. Dichos sistemas pueden aprovechar tanto la radiación directa como la difusa. Los componentes básicos de este tipo de colectores son: la superficie reflectante concentradora, el receptor tubular (donde pasa el effluente) y la estructura de soporte. Su eficiencia óptica se encuentra entre el 50 y 70 %.

Los colectores solares sin concentración, llamados también colectores de un sol, tienen la ventaja de ser más baratos en comparación con colectores cilindro parabólicos pues sus componentes son más simples, sus estructuras de soporte son más fáciles y baratas de ins-

talar. Además, es menor la superficie requerida para su instalación. Estas propiedades se traducen en un mantenimiento más fácil y de bajo costo. Para aplicaciones en fotocatalisis, los colectores sin concentración se dividen en dos grupos: los reactores planos y los colectores parabólicos compuestos.

Los colectores parabólicos compuestos (figura 8), combinan características y ventajas de los colectores parabólicos de canales y los estáticos. La combinación permite concentrar la radiación solar directa y difusa sin necesidad de contar con un sistema de seguimiento. Esta característica los convierte en una buena opción para aplicaciones fotoquímicas solares e ideales en su forma óptica incluso cuando están diseñados con un factor de concentración igual a 1. Este factor en un colector parabólico compuesto de dos dimensiones está dado por la siguiente ecuación:

$$C_{CPC} = \frac{1}{\sin\theta_\alpha} = \frac{a}{2\pi r} \quad (11)$$

Donde θ_α es el semiángulo de aceptación, este ángulo es el máximo en el cual el rayo de luz incidente es atrapado por las paredes reflejantes del colector, a es la abertura del colector y r es el radio del tubo. Los valores normales para θ_α en aplicaciones de fotocatalisis varían dentro del intervalo de 60° a 90° .

Un ángulo de aceptación amplio permite al receptor coleccionar radiación tanto difusa como directa ($C/1$). Además, otorga la ventaja de disminuir errores de alineación entre el receptor y la superficie reflejante para lograr un reactor de bajo costo. Cuando $\theta_\alpha = 90^\circ$ y por lo tanto $C=1$, toda la radiación UV que llega al área de abertura y todos los rayos difusos incidentes pueden ser colectados por el reactor. Con esta configuración toda la luz incidente es la misma como en el caso de un colector plano.

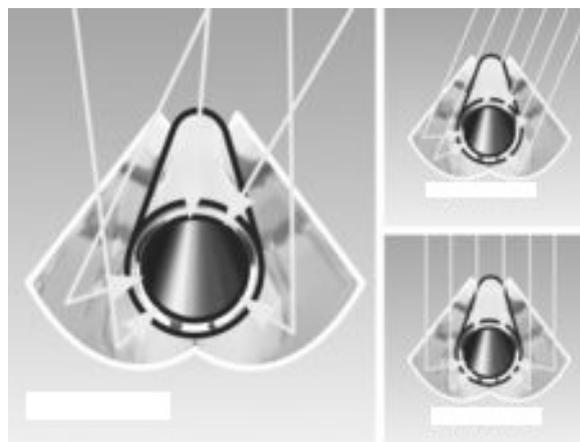


Figura 8: Colector parabólico compuesto.

Uno de los componentes importantes a considerar en un sistema fotocatalizador es el receptor. Éste debe ser tubular para que el agua pueda ser fácilmente recirculada; debe de

transmitir eficientemente los rayos UV con una pérdida mínima de carga a través del sistema hidráulico y además debe poder soportar suficiente presión como para manejar un gran volumen de agua en una planta de tratamiento. Existen pocos materiales que cumplen las características antes mencionadas y que además sean inertes a los químicos agresivos que podrían circular a lo largo del receptor. Entre los materiales que cumplen estas condiciones se encuentran algunos plásticos y varios tipos de vidrios. Sin embargo, algunos de los plásticos sólo pueden soportar bajas presiones. El vidrio es una buena alternativa, aunque cuando se trata de vidrio normal, resulta insatisfactorio porque su alto contenido de hierro absorbe una parte importante de la luz UV incidente. Es por eso que el vidrio con baja concentración de hierro (i.e. Pyrex o Duran) es el material apropiado para reactores fotocatalíticos (Malato, et al., 2004). Además del material, un factor importante es el diámetro del tubo receptor. Se necesita que dentro, el flujo se mantenga uniforme en todo momento, ya que un flujo no uniforme puede provocar una deficiencia comparada con la ideal. La turbulencia dentro del tubo implica una disminución de la presión. Este es un parámetro importante que puede condicionar el diseño del reactor especialmente para el caso de las plantas industriales con tubos de longitudes grandes. Después de varios experimentos en diferentes fotorreactores se ha concluido que los diámetros no pueden ser menores a 20-25 mm y el diámetro ideal debe estar en el rango de 25 - 50 mm.

En el caso de aplicaciones fotocatalíticas, la reflexión de longitudes de onda que se encuentran entre los 300 y 400 nm es de especial interés. Las condiciones ideales de una superficie reflejante para ser utilizada en un reactor son: una alta reflexión en el rango UV, resistencia al clima y un costo razonable. Los espejos basados en aluminio son claramente la mejor opción debido a que este metal es altamente reflejante en la parte ultravioleta del espectro solar; es más, su eficiencia de reflexión es del 83 % en el rango de 295 - 387 nm. Sin embargo, las superficies de aluminio metálico son muy frágiles y se oxidan rápidamente, por lo que es necesario protegerla. Actualmente la solución más apropiada es la de anodizar y electropulir las superficies de aluminio. El proceso de anodizar consiste en crear una capa muy delgada de óxido de aluminio sobre el aluminio depositado electrolíticamente para hacerlo más resistente a la abrasión y a los químicos.

En el presente trabajo se diseñó y construyó un reactor solar de tipo colector parabólico compuesto para llevar a cabo procesos fotocatalíticos para la degradación de colorantes. Como componente principal dentro del tubo receptor utiliza filtros de vidrio con depósitos de Bi_2O_3 como catalizador. Esta es la principal aportación de la tesis al desarrollo de la tecnología de los procesos de oxidación avanzada mediante fotocatalisis. El interés en utilizar Bi_2O_3 depositado en filtros radica en que éste tiene un rango de absorción en el visible; mientras que los filtros permiten el paso del flujo a través de ellos y al mismo tiempo pueden impedir el paso de partículas sólidas dentro del efluente.

Previo a la construcción del reactor se realizaron los procesos de optimización de los depósitos mediante el proceso de baño químico, éstos fueron analizados en pruebas de degradación en el laboratorio de "Materiales Fotocatalíticos LC-203" con el colorante índigo carmín. Las condiciones necesarias para un proceso fotocatalítico eficiente se establecieron produciendo varios depósitos con diferentes concentraciones de Bi_2O_3 . Con los diferentes depósitos se degradaron diferentes concentraciones de colorante para conocer la máxima concentración

capaz de degradar. Previamente se establecieron parámetros físicos necesarios para llevar a cabo cada prueba de degradación como el cambio de pH para modificar las condiciones de adsorción de los colorantes.

Todos los resultados obtenidos en las pruebas de laboratorio se escalaron a un reactor solar para comprobar su eficiencia.

CAPÍTULO 2: TÉCNICAS DE TRABAJO

SUSTRATOS

Los sustratos que se utilizaron fueron filtros circulares como el mostrado en la figura 9 (30 mm de diámetro y 5 mm de grosor (± 0.05 mm) de vidrio (sintered disc) de poro 1 (100-160 μ m) y poro 0 (160-250 μ m) de la marca PYREX y DURAN GROUP respectivamente. Para las pruebas de laboratorio se cortaron los filtros en cuatro partes con la intención de que fueran similares y porque con este tamaño entraban sin ningún problema en los viales de borosilicato (pequeño vaso, botella o frasco destinado a contener medicamentos inyectables). Este vidrio contiene bórax entre sus ingredientes fundamentales, junto con sílice y álcali. Destaca por su durabilidad y resistencia a los ataques químicos y las altas temperaturas, por lo que se utiliza mucho en utensilios de cocina, aparatos de laboratorio y equipos para procesos químicos. Para las pruebas en el reactor se utilizaron los filtros completos con una perforación de 3 mm en el centro. También se usaron filtros de poro 1 y poro 3 (16-40 μ m) de 10 mm ± 0.1 mm de diámetro y 5 mm ± 0.1 mm de grosor de la marca DURAN GROUP. Durante el desarrollo experimental se especificará las características de cada filtro utilizado.



Figura 9: Filtro de vidrio circular de la marca DURAN GROUP.

La limpieza de los filtros se llevó a cabo con un baño ultrasónico BRANSON 1800 para

eliminar residuos de fábrica dentro de los poros, restos de vidrio producidos durante el corte y suciedad ocasionada por la perforación. El proceso consistió en 3 ciclos de 5 minutos con agua desionizada y un cuarto ciclo con la misma duración con metanol. Después se colocaron dentro de un horno MEMMERT destinado para secar material por 10 minutos a 70°C.

DEPOSITO POR BAÑO QUÍMICO

El depósito por baño químico es una técnica para preparar materiales en películas delgadas a presión atmosférica y temperatura moderada. Con este método es posible fabricar películas delgadas con gran área a bajo costo. Se ha utilizado para preparar películas semiconductoras de calcogenuros, principalmente sulfuros y seleniuros, los cuales tienen importantes aplicaciones relacionadas con energía solar.

La técnica consiste básicamente en una serie de reacciones químicas que se llevan a cabo sobre un sustrato sólido sumergido en la mezcla de reacción. La mezcla típicamente contiene soluciones acuosas diluidas de una fuente de iones metálicos (generalmente una sal), un agente acomplejante (anión o molécula que se une a un átomo de un metal para formar un ion complejo) y una fuente de iones calcogenuro. Los compuestos iónicos cuando se disuelven en agua se disocian en sus iones correspondientes, de manera que en solución los iones metálicos se encuentran libres. El agente acomplejante (que puede ser un compuesto orgánico), tiene la función de atrapar a los iones metálicos en la mezcla de reacción y liberarlos lentamente (Virgil-Galán, et al.). Esto ocurre mediante una reacción de equilibrio como la siguiente:



Donde M representa al ion metálico de valencia n y A al agente acomplejante. $M(A)^{n+}$ se denomina ion complejo. La concentración de los iones metálicos libres a una temperatura dada está determinada por la constante de equilibrio de la reacción representada por la ecuación anterior. Esta constante de equilibrio se denomina constante de estabilidad del ion complejo. Para que los iones metálicos se liberen lentamente es necesario escoger un agente acomplejante adecuado que forme un complejo con el metal con un valor alto de constante de estabilidad. Por otra parte, el anión calcogenuro se genera mediante la hidrólisis del compuesto que lo contiene. Los iones metálicos y calcogenuros producidos de esta manera reaccionan ya sea en el volumen de la solución obteniendo un precipitado del producto, o bien, en la superficie del sustrato mediante un proceso heterogéneo que permita la formación de la película.

El uso de agentes acomplejantes para la liberación lenta de los iones metálicos en la mezcla de reacción es un factor importante debido a que los compuestos depositados son altamente insolubles. Si los iones metálicos no se encuentran acomplejados, existirá una alta concentración de éstos en la mezcla de reacción, y por el principio del producto de solubilidad se tendrá una precipitación espontánea y no gradual. Otro factor que se debe considerar es la disponibilidad de núcleos sobre la superficie del sustrato. Para que ocurra la reacción en

la superficie del sólido, ésta debe contener núcleos. Éstos se forman cuando especies metal-hidroxilo se adsorben en la superficie y se combinan con otras especies adsorbidas formando pequeños glomerados. Al proceso de formación de estos aglomerados se le llama nucleación. Los grupos hidroxilo se sustituyen por iones sulfuro o seleinuro formando una capa inicial de metal-calcogenuro. El depósito de la película ocurre por la condensación de iones metálicos y calcogenuros sobre la capa inicial.

La composición, estructura y morfología de las películas depositadas por baño químico son altamente sensibles a las condiciones del proceso tales como: las condiciones químicas, temperatura y naturaleza del sustrato.

El compuesto de óxido de bismuto se obtuvo a partir de una solución precursora de acetato de bismuto ($Bi(CH_3COO)_3 + CH_3COOH + H_2O$). Para obtenerla se mezcló acetato de bismuto (III, $Bi(CH_3COO)_3$, 99.99 %, $PM=(382.12\pm 0.00005)g/mol$) de la marca SIGMA-ALDRICH disuelto en una proporción de 25 % de ácido acético (CH_3COOH) y 75 % de agua (H_2O). El procedimiento consistió en mezclar en una parrilla de agitación de la marca IKA C-MAG HS 7 acetato de bismuto con ácido acético glacial a una temperatura de 55° durante aproximadamente 40 minutos. Se le da el nombre de glacial ya que cuando el ácido acético se congela tiende a precipitarse dejando el agua en forma de cristales sobre él.. Una vez que la mezcla se encontraba homogénea se agregó agua desionizada bajo las mismas condiciones por 10 minutos más. Para determinar la concentración del depósito se usó la siguiente fórmula:

$$m = PM \times C \times V \quad (13)$$

Donde m es la masa del soluto (en g), PM es el peso molecular (g/mol), C es la concentración deseada y V es el volumen de la solución (L).

Los filtros se introdujeron en vasos de precipitados con 10 ml de la solución precursora y posteriormente se metieron en una mufla OMEGA CN370 a 150° por 20 min. La mufla es un horno destinado normalmente para la cocción de materiales cerámicos y para la fundición de metales a través de la energía térmica.. Pasado el tiempo la temperatura se aumentó a 250° por un periodo de 10 minutos. Finalmente la temperatura se elevó a $450^\circ C$ durante 30 minutos. Al término del proceso los filtros presentaban una coloración amarillenta (figura 10). En los primeros depósitos era evidente que la cara contraria a la que tocaba el fondo presentaba una mayor coloración. Por lo tanto, a partir de los experimentos con IC los depósitos se realizaron por ambas caras.



Figura 10: Filtros con depósito de Bi_2O_3

Después de cada ciclo los filtros se limpiaron calentándolos a $400^\circ C$ durante 10 min para eliminar residuos de colorante adsorbido durante el proceso de degradación.

ESPECTROFOTOMETRÍA UV-Vis

La espectrofotometría UV-Vis utiliza la medición de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Como ya se mencionó, cuando un fotón incide sobre un material con energía igual a la diferencia de energía entre dos orbitales, puede promover un electrón hacia el orbital de mayor energía si es que se encuentra desocupado. Por otra parte, si los fotones tienen energía menor pasan de largo y se dice que el material es transparente a esa radiación. Por lo tanto, cuando la radiación electromagnética atraviesa una capa de materia se produce absorción de energía y se eliminan de forma selectiva ciertas frecuencias de la radiación incidente. Es posible conocer el espectro de absorción de una muestra con la intención de caracterizarla estudiando las frecuencias de radiación absorbidas (Aldabe et. al.). La cantidad de energía absorbida o transmitida es proporcional a la concentración de la muestra analizada. Por esto, esta técnica se emplea para analizar el proceso de degradación de colorantes mediante fotocatalisis.

Para las pruebas de degradación se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800 en un intervalo de longitud de onda de 190 a 800 nm. Este aparato funciona con un haz dirigido hacia la muestra y otro dirigido hacia una referencia, en la figura 11 se muestra un esquema del aparato. Lo que detecta es la luz absorbida por la muestra y la compara con la absorción de la luz de una solución de referencia. Las muestras se colocan en celdas de cuarzo de 4 ml. Las celdas son de cuarzo ya que no presentan absorción en la región UV-visible, de esta manera, el resultado medido corresponde únicamente a las muestras.

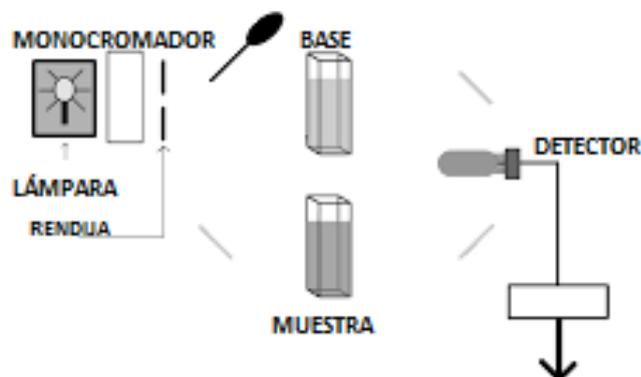


Figura 11: Diagrama del espectrofotómetro UV-Vis de doble haz.

Las pruebas de degradación se realizaron colocando en su mayoría 12 ml de colorante dentro de viales de borosilicato. Dentro de cada vial se introdujo un filtro (la cuarta parte) con depósito de Bi_2O_3 . Se midió la absorción antes de iniciar el proceso para tener una medida de control y comparar al final. Para las mediciones se vaciaron 4 ml del colorante de cada vial en celdas de cuarzo del espectrofotómetro y se capturaron los espectros con el software UV Probe. Antes de que las muestras fueran irradiadas se mantuvieron en oscuridad por un periodo de 30 minutos para evitar factores de adsorción durante el proceso. Pasados los 30 minutos se irradiaron las muestras con radiación provenientes de lámparas (luz blanca, UV) y se midió su absorción cada 15 minutos la primera hora y cada 30 minutos hasta terminar el proceso. Se utilizó este tipo de radiación para garantizar la energía necesaria y poder llevar a cabo la actividad fotocatalítica del depósito durante las pruebas. En todo momento las muestras se mantuvieron con agitación constante de 1200 rpm.

Los resultados obtenidos se analizaron con el programa Origin para comparar los valores de cada prueba. Con el programa es posible conocer el porcentaje de degradación y la cinética de reacción. Si se conoce la concentración inicial y la final es posible calcular el porcentaje de degradación con la siguiente fórmula:

$$\%Deg = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (14)$$

Donde C_0 y C son las concentraciones del colorante al inicio y después de un tiempo t respectivamente. Se utilizó el valor máximo de la banda de absorción del colorante a degradar que está determinado por el enlace responsable del color.

Existe el modelo de Langmuir-Hinshelwood que describe la dependencia de la velocidad de reacción con la concentración inicial.

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k} + \frac{1}{(kK_{\alpha}C)} \quad (15)$$

Donde r es la velocidad de reacción (mol/Lmin), k es la constante de oxidación del reactante (mol/Lmin), K_{α} es la constante de equilibrio del reactante (L/mol) y C es la concentración del colorante (mol/L). El modelo se basa en que huecos son atrapados por las moléculas del colorante adsorbidas en la superficie del catalizador para formar radicales. Estos últimos pueden decaer como resultado de la recombinación con un electrón provocando la regeneración del catalizador. Es posible resolver la ecuación anterior con las ecuaciones siguientes:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kK_{\alpha} = k_{app}t \quad (16)$$

$$C = C_0e^{-k_{app}t} \quad (17)$$

De esta manera es posible graficar el $\ln(C_0/C)$ contra el tiempo para obtener una línea recta. La pendiente representa la constante cinética de primer orden aparente (k_{app}).

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es la técnica utilizada para identificar las fases cristalinas presentes en el material y conocer las propiedades estructurales. Para esto, se hace incidir un haz de rayos X sobre un cristal, éste interacciona con los átomos provocando que los electrones que se encuentran en su trayectoria vibren con una frecuencia igual a la de la radiación incidente. A su vez, los electrones actúan como fuentes secundarias de nuevos frentes de onda de rayos X con las mismas propiedades.

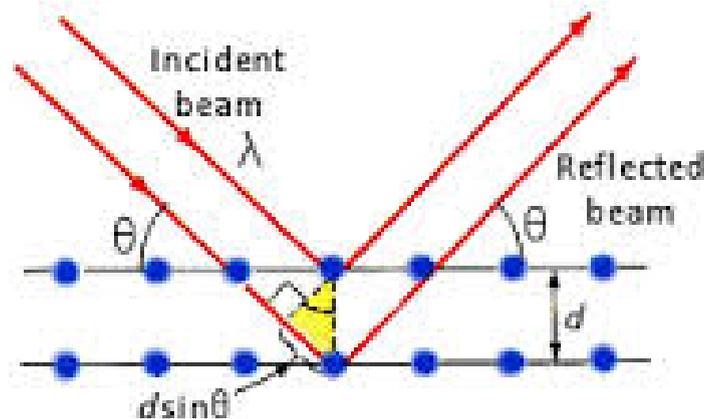


Figura 12: Diagrama de difracción de un haz de rayos X en un cristal.

En el diagrama anterior dos rayos atraviesan puntos distintos del cristal, cada uno con diferente camino óptico. Se considera que los planos paralelos están separados entre sí una distancia d . Si las longitudes de onda que salen del cristal están en fase, la amplitud de la onda resultante es la suma de cada una de las amplitudes de las ondas. Esto quiere decir que existe interferencia constructiva que resulta en un haz lo suficientemente intenso para ser medido con un detector de rayos X. Si la diferencia de caminos ópticos es un número entero n de la longitud de onda λ , entonces la diferencia en la trayectoria correspondiente a los rayos reflejados en planos adyacentes es $2d\sin\theta$. θ se mide a partir del plano. Este fenómeno es conocido como la Ley de Bragg.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (18)$$

En este caso la reflexión se produce únicamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Es por eso que no es posible usar luz visible para esta prueba.

La prueba de rayos X para los filtros depositados con Bi_2O_3 se llevó a cabo con el equipo Rigaku-Ultima IV System ($CuK\alpha$ 1.5496 Å, 40 kV, 44 mA). La intención fue identificar el compuesto presente (y la posible existencia de impurezas de otro compuesto) y determinar la fase cristalina en que se encuentra.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (Scanning electron microscope) proporciona imágenes y datos fisicoquímicos de la superficie de cuerpos generalmente opacos a los electrones. Las muestras son barridas por un haz delgado de electrones que recorre la superficie. Las señales que resultan son captadas por detectores que las transforman en corrientes eléctricas para formar una imagen en un monitor. El microscopio (figura 13) está constituido por las siguientes partes: circuito de óptica electrónica y sus circuitos de alimentación, cámara de espécimen, generador de alto voltaje y producción de barrido, detectores de electrones secundarios emitidos por la muestra y retrodispersados, y dispositivo de observación y registro de imágenes (Nin, 2000).

Con esta técnica es posible realizar el análisis de espectrometría de energía dispersada (EDS). Este procedimiento sirve para identificar y cuantificar la composición elemental de áreas de muestra con tamaño de hasta micrómetros cúbicos. La muestra es bombardeada con electrones del SEM que colisionan con electrones de capas internas del átomo para excitarlo y dejar una vacante. Cuando el átomo excitado vuelve a su estado de mínima energía, desplaza un electrón de un orbital más energético a la vacante que dejó el electrón expulsado. Cuando el electrón libera la energía excedente permite la creación de rayos X que son medidos con un espectroscopio. Como cada elemento posee una energía característica es posible identificarlo con sólo saber la energía.

Microscopio electrónico de barrido

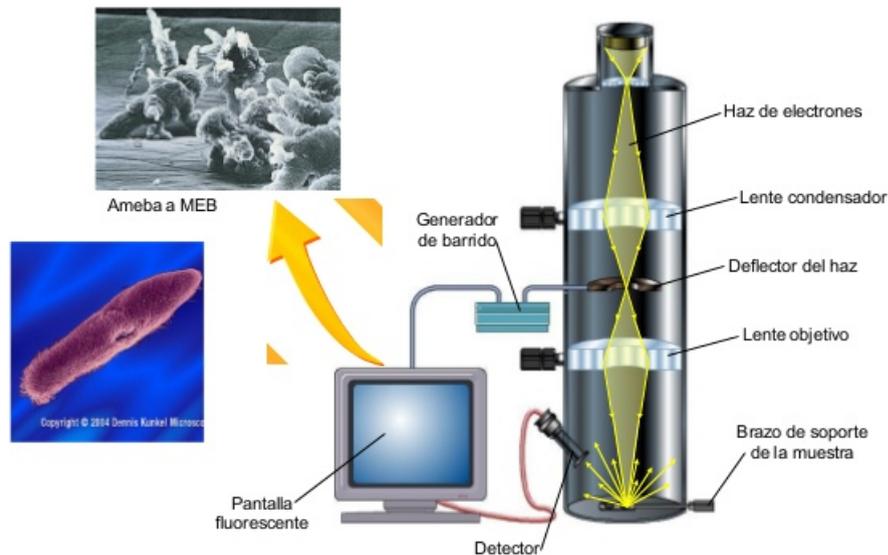


Figura 13: Diagrama del microscopio electrónico de barrido.

Los filtros con depósito fueron caracterizados con el microscopio JEOL 7600F para conocer la morfología de la película y la composición química por energía dispersada (González et al., 1991).

DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS

REFLECTANCIA DIFUSA

Es posible realizar un análisis óptico de los materiales midiendo la reflexión de la luz por la superficie de una sustancia en función de la longitud de onda. Principalmente estas mediciones se realizan en longitudes de onda para las que un material es fuertemente absorbente y no es posible obtener un espectro de absorción. Medir la reflectancia R en función de λ proporciona información acerca de la estructura electrónica de los sólidos y el estado de la superficie del material. En general, se utilizan longitudes de onda visibles en el caso de semiconductores y ultravioleta en el caso de aislantes. Existen dos técnicas diferentes para medir la reflectancia: directa y difusa.

La reflectancia difusa consiste en medir la luz que ha sido dispersada por la superficie del material en todas direcciones. Para esto se utiliza una esfera integradora (figura 14) que

se encarga de recoger y enviar a un detector toda la luz que provenga de la muestra sin importar su dirección de salida (Martin, 1993).

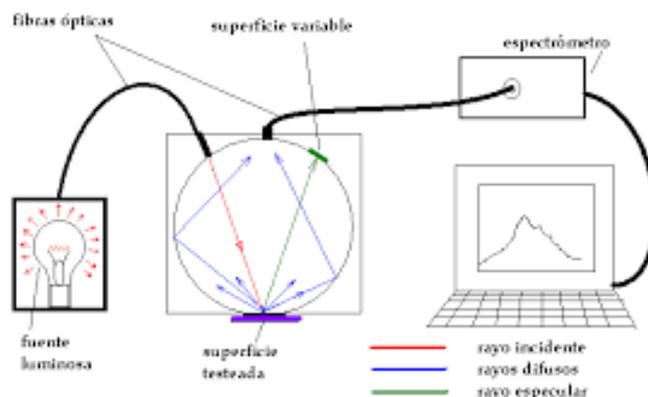


Figura 14: Diagrama de una esfera integradora.

La esfera integradora se acopla a los espectrofotómetros para aprovechar la fuente luminosa y todo el equipo electrónico. Es posible usar los espectros de reflectancia para calcular la energía del band gap especialmente de materiales que dispersan mucho la luz.

Es posible describir el comportamiento de la luz que viaja en el interior de un material que dispersa la luz con las siguientes ecuaciones:

$$-di = -(S + K)idx + Sjdx \quad (19)$$

$$dj = -(S + K)jdx + Sidx \quad (20)$$

En las ecuaciones i y j son las intensidades de luz que viaja en el interior de la muestra hacia sus superficies iluminadas, y no iluminadas respectivamente; dx es el segmento diferencial a lo largo de la trayectoria de la luz; S y K se llaman coeficientes K-M (Kulbelka-Munk) de dispersión y absorción. Los coeficientes K-M no tienen un significado físico directo. El modelo anterior se conserva cuando el tamaño de la partícula es comparable o menor que la longitud de onda incidente. La reflexión difusa no permite separar las contribuciones de la reflexión, refracción y difracción.

Si tuviéramos una superficie infinitamente gruesa, el espesor y soporte no tendrían ninguna influencia sobre el valor de R . Por lo tanto tendríamos la ecuación de Kulbelka-Munk para cualquier longitud de onda como:

$$\frac{K}{S} = \frac{1 - R_{\infty}}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad (21)$$

Donde $F(R_\infty)$ es la función de Kulbelka-Munk, $R_\infty = R_{muestra}/R_{estandar}$ (Morales et al., 2007).

La energía de la banda prohibida representa la mínima diferencia de energía entre la parte superior de la BV y la parte inferior de la BC. En un semiconductor la banda prohibida directa tiene un valor igual al del momento de los electrones. Cuando el valor con respecto al momento de los electrones no es el mismo se trata de la banda prohibida indirecta. Es posible representar las BV y BC parabólicamente y obtener una relación de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2 \quad (22)$$

Donde α es el coeficiente lineal de absorción del material, $h\nu$ es la energía del fotón y A es una constante de proporcionalidad. Cuando la dispersión del material es perfectamente difusa, el coeficiente de absorción K es igual a 2α . Si tomamos como constante el coeficiente de dispersión de K-M con respecto a la longitud de onda y usamos la función de Kulbelka-Munk en la ecuación 19 obtenemos:

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = A(h\nu - E_g) \quad (23)$$

De esta forma es posible obtener $F(R_\infty)$ de la ecuación 18 y graficar $[F(R_\infty)h\nu]^2$ contra $h\nu$ para encontrar el valor de E_g (Morales et al., 2007).

En un semiconductor de banda prohibida indirecta, la parte superior de BV no tiene el mismo valor de momento que la parte inferior de la BC. En este caso las bandas se relacionan de la siguiente manera:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

Las mediciones de reflectancia difusa se realizaron con un espectrofotómetro Shimadzu 2600 al que se le acopló una esfera integradora y se usó un blanco de $BaSO_4$ como referencia. Para la transmitancia se usó un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-1800.

CAPÍTULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL

CARACTERIZACIÓN DEL DEPÓSITO

Los experimentos realizados en el laboratorio se destinaron a conocer los parámetros óptimos durante el proceso de fotocatalisis para escalarlos en el reactor solar. En esta capítulo se describirá el orden de los experimentos junto con sus resultados para mostrar la secuencia derivada de las observaciones preliminares. El análisis de las pruebas se dejará para la siguiente sección. En cada prueba se mostrarán los datos del proceso, por ejemplo, el tipo de radiación, características del depósito, el colorante utilizado y su concentración. Para no hacer referencia al proceso de limpieza de los filtros al término de cada prueba, simplemente se mencionará el ciclo correspondiente al número de veces usado.

Se realizó un depósito de Bi_2O_3 con las características de depósito antes mencionadas. Se preparó una solución precursora con una concentración de 0.05 M y se depósito en un filtro de poro 1 (ABD0-P1) para conocer la morfología, la fase y realizar el cálculo del valor de la brecha de banda prohibida correspondiente al compuesto de Bi_2O_3 .

Las muestras se analizaron con SEM para conocer la morfología de la superficie de depósito. Al analizar la muestra con 100 aumentos es posible observar en la figura 15 parte de la superficie sin depósito y otras zonas con cúmulos de Bi_2O_3 . Al incrementar a 250 aumentos se puede observar en la figura 16 que el Bi_2O_3 parece depositarse en conjuntos con forma de láminas en zonas de aproximadamente 100 micras. Se incrementó el aumento a 2500 para observar en la figura 17 las láminas. En la imagen se puede apreciar que el espaciamiento entre las láminas es aproximadamente de 10 micras y cada lámina parece tener una superficie granular.

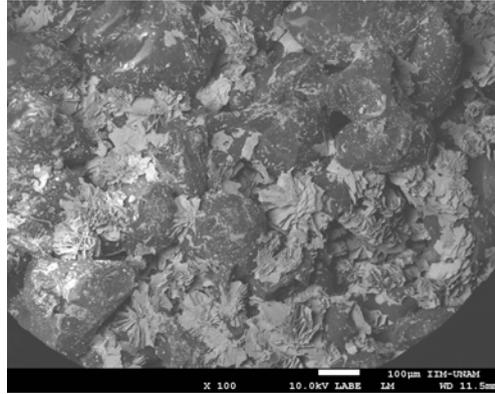


Figura 15: Muestra observada a 100 aumentos con una energía de 10 kV.

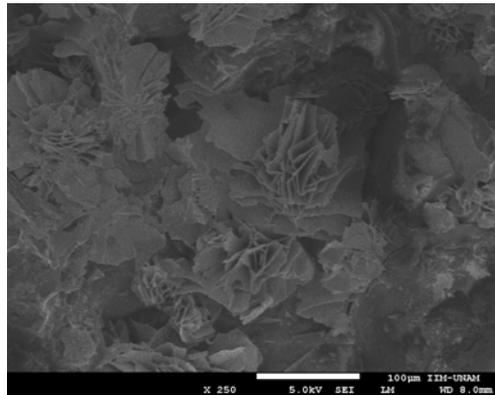


Figura 16: Muestra observada a 250 aumentos con una energía de 5 kV.

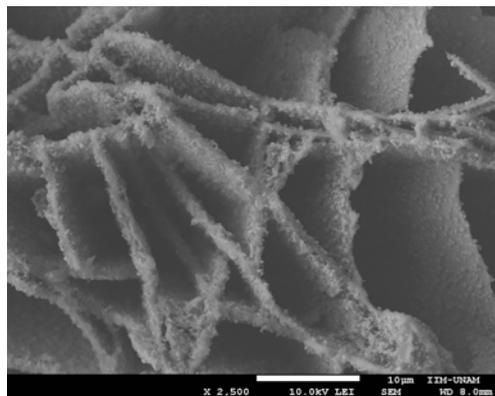


Figura 17: Muestra observada a 2500 aumentos con una energía de 10 kV.

Para conocer la fase del Bi_2O_3 en el depósito, se sometieron las muestras a rayos-X. El resultado se puede ver en la figura 18.

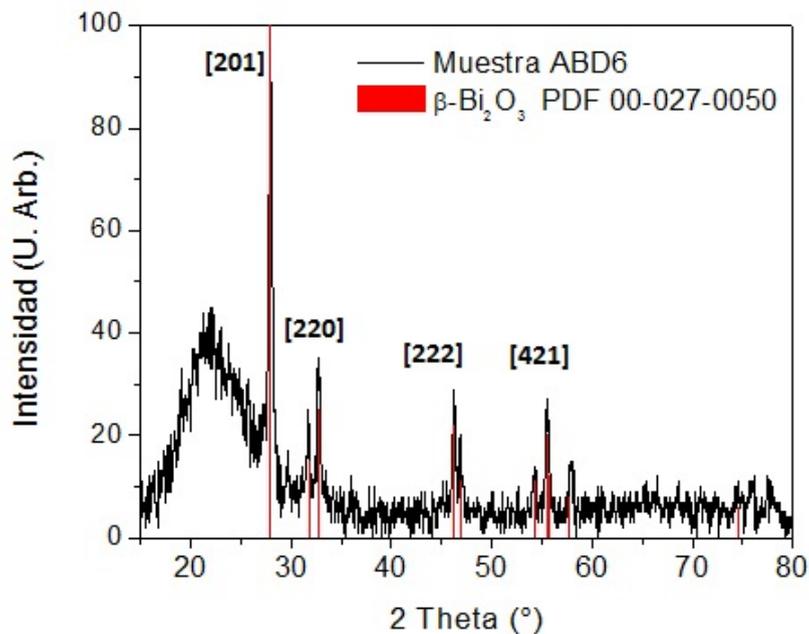


Figura 18: Difractograma correspondiente al depósito de Bi_2O_3

En la figura 18 correspondiente al difractograma se aprecia que el depósito de óxido de bismuto presenta fase beta y una estructura cristalina tetragonal. Este tipo de estructura presenta ventajas en las reacciones fotocatalíticas debido a la superficie implicada. Dado que todos los depósitos se realizaron bajo las mismas condiciones, es de esperarse que la fase no cambie. Por lo tanto, durante todo el presente trabajo se trabajó con depósitos con fase β - Bi_2O_3 .

Por último, se determinó el ancho de banda correspondiente a la brecha prohibida del Bi_2O_3 en el depósito para corroborar que efectivamente se trabaja con un compuesto semiconductor. Para esto, la muestra se analizó mediante reflectancia difusa y bajo el análisis de brecha directa.

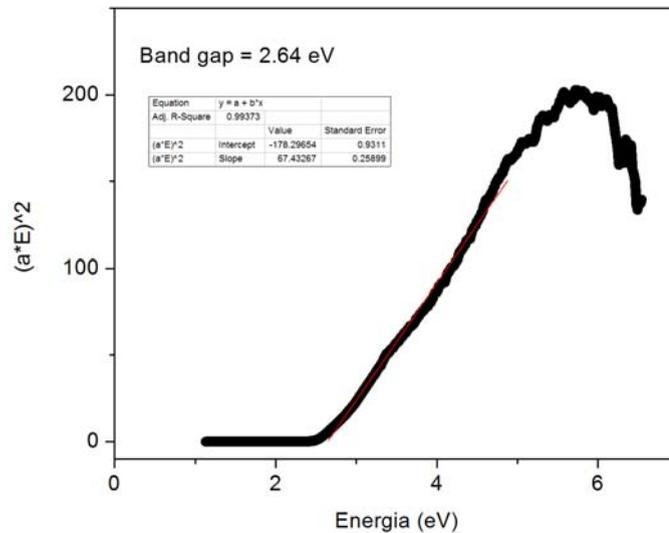


Figura 19: Cálculo de la brecha prohibida para el depósito de Bi_2O_3 .

Los resultados del análisis mostraron que el valor de la brecha prohibida es de 2.64 eV. Este valor está dentro del intervalo característico de un semiconductor (.3-3 eV). Por lo tanto podemos suponer que el compuesto es adecuado para procesos fotocatalíticos.

PRUEBAS DE LABORATORIO

Para las primeras pruebas se cortaron 4 filtros P1 de 30 mm de diámetro en cuatro partes. Se limpiaron y posteriormente se hizo un depósito de Bi_2O_3 sobre las partes con una concentración de 0.05 M. Los filtros se etiquetaron como ABD(1-8)-P1. Los depósitos se realizaron bajo las condiciones mencionadas anteriormente. Para conocer el colorante con el cual se trabajaría se realizaron pruebas a 3 colorantes diferentes: azul ácido 113 (AA113), anaranjado de metilo (MO) e índigo carmín (IC).

El primer colorante que se intentó degradar fue el AA113 con una concentración de 12 ppm. Se colocaron 3 viales con colorante a pH diferente y se introdujo un cuarto de filtro con depósito en cada uno. Las muestras se mantuvieron en oscuridad por 30 min y 2 horas bajo radiación UV. Al término del proceso las muestras presentaron coloración. La coloración del filtro indica que las moléculas del colorante se quedan adsorbidas en la superficie del sustrato. Esto hace que la concentración aparente de la solución disminuya sin que exista necesariamente una degradación. En este trabajo se buscó evitar que el proceso de adsorción enmascarara al de fotodegradación y así poderlos entender de forma independiente. Por ello se seleccionaron las condiciones en las cuales la adsorción fuera mínima.

MUESTRA	COMPUESTO	pH \pm 0.005	CICLO	VOL(\pm 0.5ml)
ABD1-P1	Bi_2O_3 - 0.05M	3.24	1	12
ABD2-P1	Bi_2O_3 - 0.05M	9.48	1	12
ABD4-P1	Bi_2O_3 - 0.05M	12.21	1	12

Tabla 1: Características del proceso con AA113



Figura 20: Filtros después del proceso con AA113. El pH del colorante utilizado de izquierda a derecha fue 3.24, 9.48 y 12.21.

El siguiente colorante que se utilizó fue el MO con una concentración de 10 ppm. Se colocaron 3 viales con colorante a pH diferente y se introdujo un cuarto de filtro con depósito en cada uno. Las muestras se mantuvieron en oscuridad por 30 min y 2 horas bajo radiación UV. Al término del proceso la muestra ABD5-P1 presentó coloración en un gran porcentaje de su superficie por lo que nuevamente el fenómeno de adsorción fue dominante. Las muestras ABD(6-7)-P1 tuvieron menor coloración pero sus resultados no fueron favorables con respecto al porcentaje de degradación.

MUESTRA	COMPUESTO	pH \pm 0.005	CICLO	VOL(\pm 0.05ml)
ABD1-P1	Bi_2O_3 - 0.05M	3.1	1	12
ABD2-P1	Bi_2O_3 - 0.05M	8.51	1	12
ABD4-P1	Bi_2O_3 - 0.05M	11.481	1	12

Tabla 2: Características del proceso con MO



Figura 21: Filtros después del proceso con MO. El pH del colorante utilizado de izquierda a derecha fue 3.1, 8.59 y 11.48.

El siguiente colorante utilizado fue el IC con una concentración de 10 ppm. Se colocaron 3 viales con colorante a pH diferente introduciendo un cuarto de filtro con depósito en cada uno. Las muestras se mantuvieron en oscuridad por 30 min y 30 min bajo radiación UV. Los resultados fueron los siguientes:

MUESTRA	COMPUESTO	pH \pm 0.005	CICLO	VOL(\pm 0.5ml)
ABD5-P1	Bi_2O_3 - 0.05M	2.98	2	12
ABD6-P1	Bi_2O_3 - 0.05M	5.88	2	12
ABD7-P1	Bi_2O_3 - 0.05M	11.66	2	12

Tabla 3: Características del proceso con IC



Figura 22: Filtros después del proceso. El pH del colorante utilizado de izquierda a derecha fue 2.98, 5.88 y 11.66.

En la figura 22 se observa que las muestras ABD(5,6)-P1 presentaron coloración al término del proceso. En el caso de la muestra ABD7-P1 el colorante se transparentó sin que la muestra presentara coloración. Por este motivo se decidió trabajar con el IC a un pH elevado para el resto de las pruebas y se descartó el uso de los colorantes AA113 y MO. En cada experimento se hizo el análisis del espectro de absorción del IC y se utilizó como referencia el valor de la absorción en 611 nm correspondiente al enlace "azo" en el colorante. Los espectros

de cada prueba se muestran en el anexo A. Debido a que en cada prueba el espectro de absorción es el mismo y simplemente lo que cambia es la velocidad de la reacción, el análisis del espectro se dejará para el siguiente capítulo.

Una vez determinado el colorante con el que se trabajaría, el siguiente paso fue averiguar cuál sería la concentración de depósito óptima. Es decir, poder llevar a cabo el proceso de fotocatalisis con la menor cantidad de acetato de bismuto. Para ello se realizaron nuevos depósitos con diferentes concentraciones de la solución precursora. Se cortó un filtro de 30 mm de diámetro de poro 0 (P0) en cuatro partes. Las concentraciones estudiadas fueron 0.1, 0.05, 0.025 M depositadas sobre los filtros ABD9, ABD10 y ABD12 respectivamente. Las muestras se mantuvieron en oscuridad por 30 min y 60 min bajo radiación UV.

MUESTRA	COMPUESTO	pH \pm 0.005	CICLO	VOL(\pm 0.05ml)	DEG \pm 0.57%
ABD9-P0	Bi_2O_3 - 0.1M	11.54	1	12	83.62
ABD10-P0	Bi_2O_3 - 0.05M	11.54	1	12	97.1
ABD12-P0	Bi_2O_3 - 0.025M	11.62	1	12	97.56

Tabla 4: Características del proceso con diferentes concentraciones de depósito.

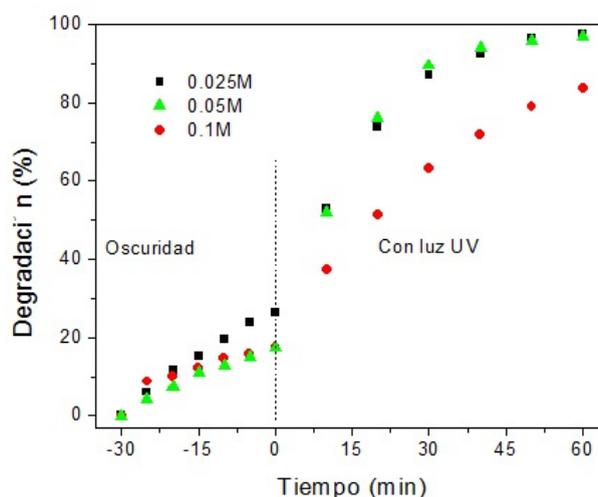


Figura 23: Porcentaje de decoloración del IC con diferentes concentraciones de depósito.

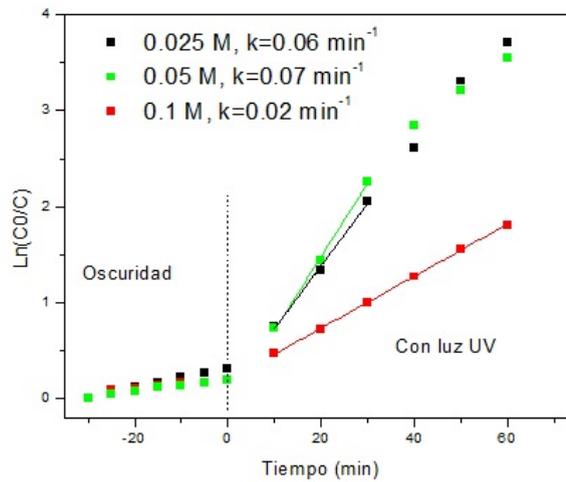


Figura 24: Cinética de reacción del IC con diferentes concentraciones de depósito.

La diferencia entre la cinética de reacción de los filtros preparados con la concentración de 0.05 M y de 0.025 M es de 0.01 min^{-1} mientras que el porcentaje de decoloración para el depósito de 0.025 M es ligeramente mayor por un 0.46 %. Dado que no existe una diferencia considerable se decidió trabajar con filtros depositados con una concentración de 0.025 M. Los nuevos depósitos se hicieron sobre 2 filtros de 30 mm de diámetro de poro 0 cortados en cuatro partes cada uno. Estos filtros se etiquetaron como ABD(13-20)-P0.

La siguiente pregunta a responder fue cuál sería la máxima concentración de colorante capaz de ser decolorado con muestras equivalentes. Para esta prueba se utilizaron 4 concentraciones diferentes de IC 15, 20, 30 y 50 ppm. Las muestras se mantuvieron 30 min en la oscuridad y 90 min bajo radiación UV.

MUESTRA	COMPUESTO	ppm	pH ± 0.005	CICLO	VOL($\pm 0.5 \text{ ml}$)	DEG $\pm 0.57 \%$
ABD13-P0	Bi_2O_3 - 0.025M	10	11.43	1	12	80.04
ABD14-P0	Bi_2O_3 - 0.025M	20	11.63	1	12	65.29
ABD15-P0	Bi_2O_3 - 0.025M	30	11.67	1	12	82.47
ABD16-P0	Bi_2O_3 - 0.025M	50	11.63	1	12	36.02

Tabla 5: Características del proceso con diferentes concentraciones de colorante

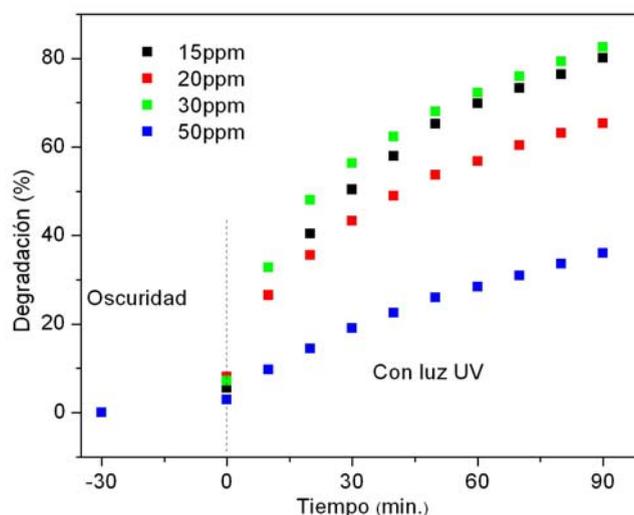


Figura 25: Porcentaje de decoloración del IC con diferentes concentraciones de colorante.

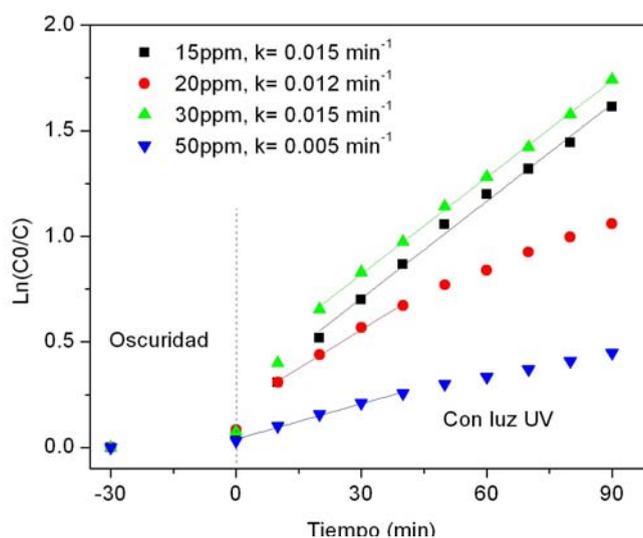


Figura 26: Cinética de reacción del IC con diferentes concentraciones de colorante.

Las muestras ABD15-P0 y ABD13-P0 presentaron la misma $k = 0.015 \text{ min}^{-1}$ de reacción. Sin embargo, la muestra ABD15-P0 presentó el mayor porcentaje de decoloración con 82.47%. Por lo tanto, la concentración de 30 ppm de IC se eligió para trabajar en el reactor.

Dado que algunos experimentos se realizaron con filtros de poro 1 y otros con filtros de poro 0, hubo la necesidad de averiguar si existía alguna diferencia entre utilizar filtros de poro 1 y filtros de poro 0. Para esta prueba se utilizaron los filtros ABD8-P1 y ABD10-P0, ambos con depósito de 0.05 M. Se utilizó IC con una concentración de 10 ppm. Las muestras

se mantuvieron 30 min en la oscuridad y 30 min bajo radicaión UV.

MUESTRA	COMPUESTO	pH±0.005	CICLO	VOL ±0.5ml)	DEG±0.57%
ABD8-P1	Bi_2O_3 - 0.05M	12.14	1	12	99.34
ABD10-P0	Bi_2O_3 - 0.05M	12.11	1	12	97.46

Tabla 6: Características del proceso con filtros de diferente porosidad

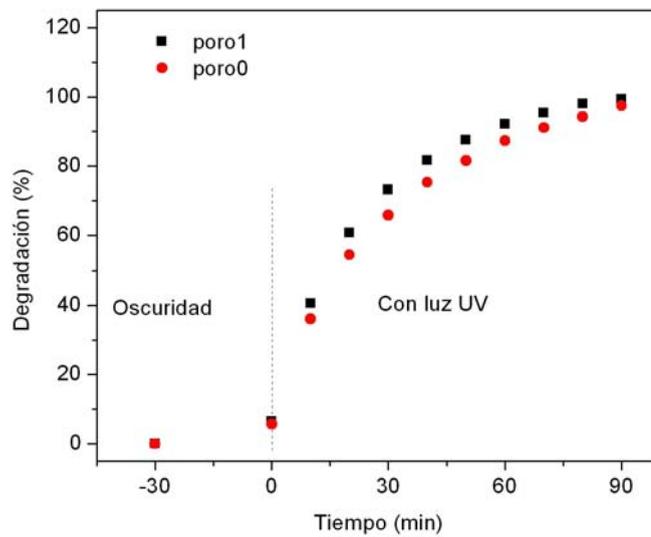


Figura 27: Porcentaje de decoloración del IC con filtros de diferente porosidad.

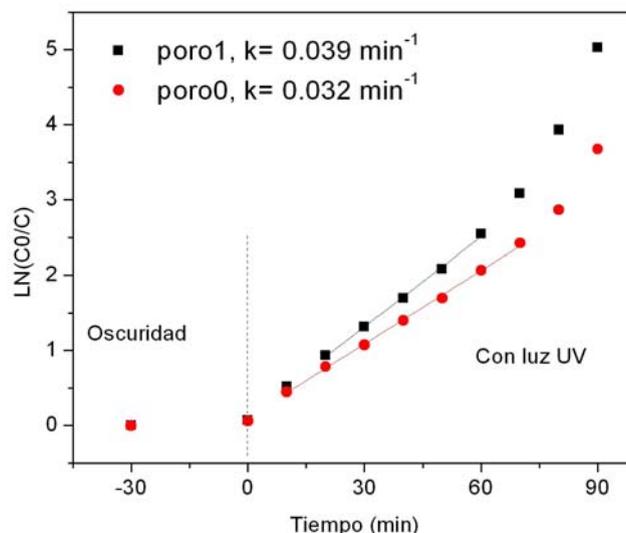


Figura 28: Cinética de reacción del IC con filtros de diferente porosidad.

Los resultados muestran que el depósito en el filtro de poro 1 produce una decoloración del 99.34 % y una $k = 0.039 \text{ min}^{-1}$. Ambos resultados son mayores que en el caso de la decoloración con el depósito en el filtro de poro 0.

Los resultados mostrados en los dos primeros experimentos evidenciaron la presencia de adsorción por parte del catalizador. Si bien, en esas pruebas la coloración de los filtros era una evidencia clara de la presencia de adsorción, es necesario averiguar si ésta existe al realizar las pruebas con el IC a pH alto aunque a simple vista no se observe. Se realizó una prueba con IC a una concentración de 30 ppm en completa oscuridad. Este proceso se llevó a cabo por un periodo de 120 min.

MUESTRA	COMPUESTO	pH±0.005	CICLO	VOL(±0.5ml)	DEG±0.57 %
ABD5-P1	$\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0.025\text{M}$	11.89	3	20	7-8

Tabla 7: Adsorción por parte del filtro ABD5-P1

Se observa que existe un porcentaje de adsorción que fluctúa entre el 7 y el 8 por ciento correspondiente a la disminución de la concentración del colorante. Esto podría tratarse de moléculas que son adsorbidas por el catalizador y posteriormente son desprendidas durante el proceso.

Como se mencionó antes, la fotólisis también es un factor que influye durante el proceso. Es importante cuantificarla para poder distinguir entre la disminución de la absorción del colorante debido a la decoloración fotocatalítica y no a la decoloración por fotólisis. Para esta prueba se utilizó IC con una concentración de 50 ppm pero sin ningún filtro. De esta

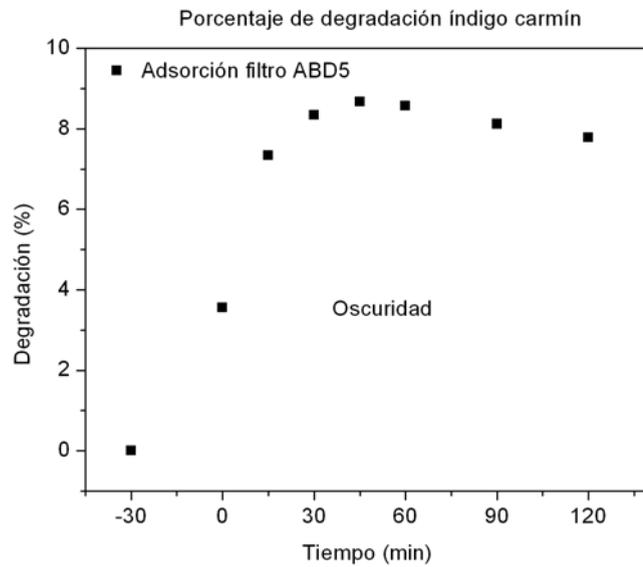


Figura 29: Porcentaje de adsorción utilizando IC - 30ppm con el filtro ABD5-P1 .

manera se colocó la muestra bajo luz UV por un periodo de 120 min .

pH	VOLUMEN (± 0.5 ml)	DEG ± 0.57 %
11.93	12	22.48

Tabla 8: Proceso de fotólisis

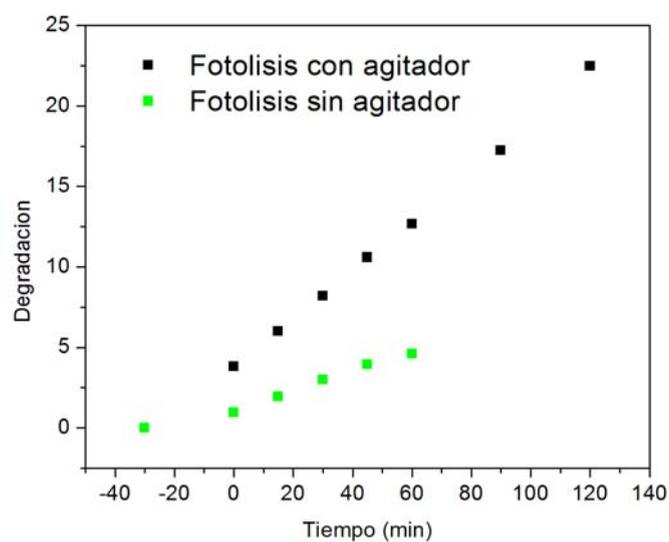


Figura 30: Porcentaje de decoloración mediante fotólisis con y sin agitador.

Como resultado preliminar se observa que el porcentaje de decoloración debido al proceso de fotólisis es alto pues produce el 23 % de decoloración en dos horas de iluminación. Sin embargo, aún resta un factor por analizar y se trata del agitador. Es posible que el material con que esté hecho no sea del todo inerte y tenga alguna influencia en los procesos de medición. Para analizar su influencia se repitió el experimento, pero esta vez quitando el agitador. La muestra se mantuvo bajo luz UV durante 60 min. Este resultado también se muestra en la figura anterior.

pH	VOLUMEN (± 0.005 ml)	DEG ± 0.57 %
11.93	12	4.6

Tabla 9: Proceso de fotólisis sin agitador

Existe un cambio considerable entre las dos pruebas, el cual puede deberse a la presencia del agitador. Este fenómeno puede ser ocasionado por el material con el que está fabricado el agitador, pues posiblemente es adsorbente. Debido a que no habrá agitadores dentro del reactor, este factor no es de gran importancia en el desarrollo del trabajo, pero es un factor que debe ser tomado en cuenta en los experimentos.

Debido a que el óxido de bismuto presenta características fotocatalíticas bajo luz visible según los reportes (Bedoya et. al., 2012), es necesario realizar una prueba con este tipo de radiación. Para esto se utilizaron dos muestras con IC con una concentración de 30 ppm. La muestra ABD16-P0 se mantuvo con agitación mientras que la muestra ABD15-P0 se mantuvo sin agitación. Las muestras se mantuvieron 30 minutos en la oscuridad y 120 min bajo radiación solar en la azotea del edificio C del IIM.

MUESTRA	COMPUESTO	pH ± 0.005	CICLO	VOL(± 0.5 ml)	DEG ± 0.57 %
ABD15-P0	$Bi_2O_3 - 0.025$ M	11.89	1	20	82.72
ABD16-P0	$Bi_2O_3 - 0.025$ M	11.84	1	20	87.6

Tabla 10: Características del proceso bajo radiación solar con y sin agitación.

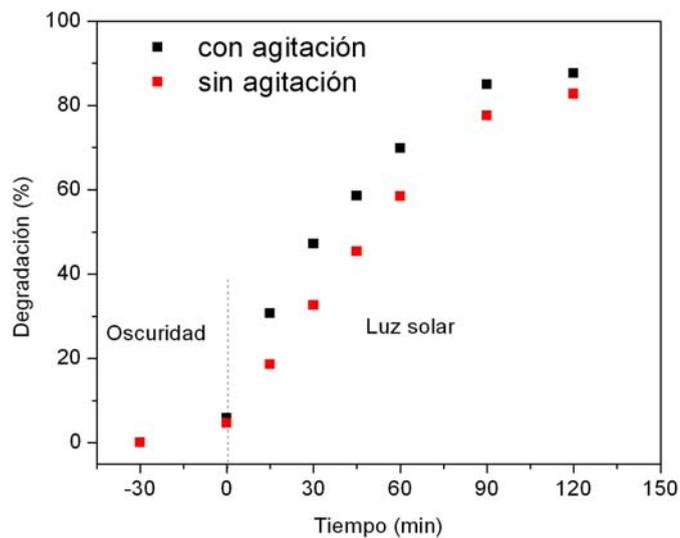


Figura 31: Porcentaje de decoloración del IC bajo radiación solar con y sin agitación.

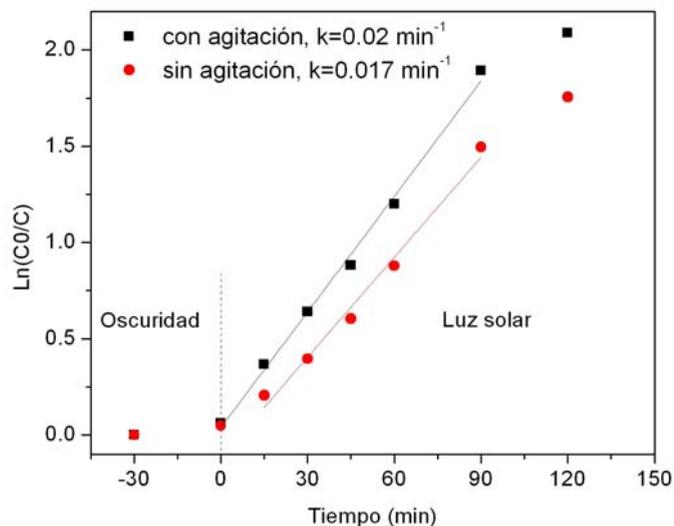


Figura 32: Cinética de reacción del IC bajo radiación solar con y sin agitación.

Se aprecia que existe una diferencia en el porcentaje del 4.88 % entre el proceso con agitación y sin agitación. La agitación permite que las moléculas del colorante entren en contacto con el catalizador de manera uniforme y que los productos de la reacción migren de la superficie del catalizador hacia el seno del líquido. El propósito del experimento fue determinar si era necesario mantener un flujo turbulento dentro del reactor. Al observar que la diferencia no es considerable se decidió utilizar el reactor sin dicho flujo turbulento.

Para conocer la capacidad que tiene una muestra de Bi_2O_3 para decolorar el mayor volumen de solución de IC con una concentración de 10 ppm se colocaron cuatro muestras con volúmenes diferentes. El propósito del experimento fue poder escalar el experimento al volumen del reactor solar. Las muestras se mantuvieron 30 min en la oscuridad y 60 min bajo luz UV.

MUESTRA	COMPUESTO	pH \pm 0.005	CICLO	VOL(\pm 0.5ml)	DEG \pm 0.57 %
ABD17-P0	Bi_2O_3 - 0.025M	11.61	1	10	97.51
ABD18-P0	Bi_2O_3 - 0.025M	11.52	1	20	79.03
ABD19-P0	Bi_2O_3 - 0.025M	11.44	1	30	70.41
ABD20-P0	Bi_2O_3 - 0.025M	11.56	1	50	48.86

Tabla 11: Características del proceso con diferentes volúmenes de IC-10 ppm.

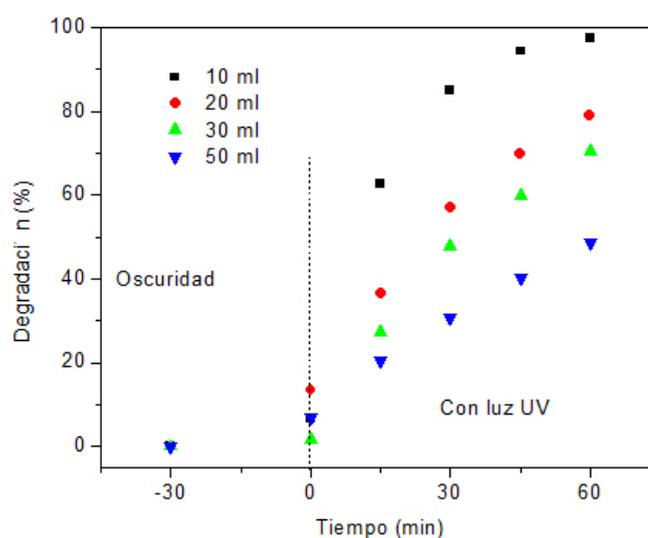


Figura 33: Porcentaje de decoloración con diferentes volúmenes de IC-10 ppm.

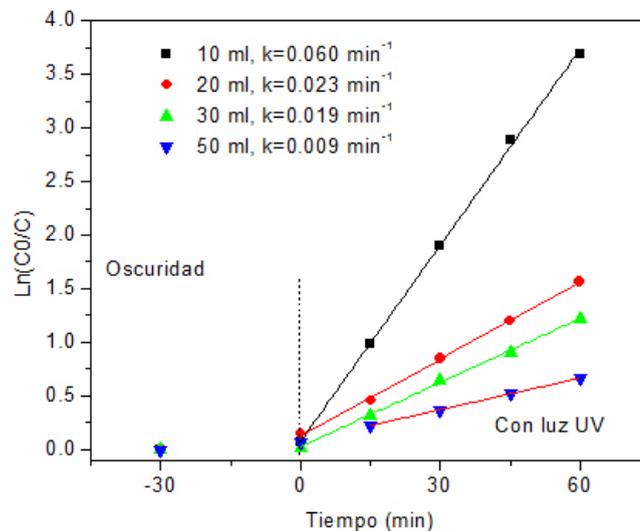


Figura 34: Cinética de reacción con diferentes volúmenes de IC-10 ppm.

Si bien el porcentaje de decoloración con 10 ml fue el mayor de todos con un 97.51 %, el tiempo fue de tan sólo una hora. Por lo tanto se decidió que el volumen con el que se escalaría el reactor sería 20 ml por cada cuarto de filtro, pues al incrementar el tiempo de exposición es posible que el porcentaje aumente. Así, cada cuarto de filtro se consideró capaz de decolorar 20 ml de IC con una concentración de 10 ppm. Bajo esta consideración, cada filtro completo funciona para 80 ml.

Con todos los resultados anteriores se tuvo la información para llevar a cabo el funcionamiento ideal del reactor con las características necesarias de los depósitos de óxido de bismuto en los filtros completos y las propiedades del IC a tratar. A continuación se describirá brevemente las especificaciones de construcción del reactor a escala. La forma de construcción del reactor a escala es el mismo que para un reactor más grande, simplemente las dimensiones aumentan.

CONSTRUCCIÓN DEL REACTOR SOLAR

Para el reactor a escala se contaba con una superficie reflectora de aluminio pulido de tipo colector parabólica compuesta. Era necesario diseñar el soporte de los filtros para introducirlos dentro del tubo receptor. Se usó un tubo de vidrio con un diámetro de 34 mm y diámetro de 32 mm con un largo de 25 cm ($\pm 0.0001\text{mm}$). Con esta longitud se decidió colocar dentro del tubo 5 filtros con un espaciamiento entre cada uno de 3 y 2 cm con respecto a la orilla. La intención de esta separación fue impedir que los filtros estuvieran lo suficientemente cerca como para afectar a la radiación incidente en el filtro próximo. Si la distancia era mayor implicaría una disminución en el número de filtros y por lo tanto un incremento en el tiempo de reacción. Dado que los filtros no son perfectamente circulares al igual que

el perímetro interno del tubo, fue necesario construir un soporte para los filtros capaz de amoldarse a las imperfecciones sin dañarlos y procurando afectar lo menos posible el área de contacto. Además, era importante que el material que se introdujera no alterara las mediciones, como por ejemplo, la presencia de acrílico que absorbiera parte de la radiación incidente.

Se utilizó un espárrago de acero inoxidable 316 con un diámetro de 3 mm que atravesaría a los filtros. Los filtros se perforaron previamente por el centro en el taller de máquinas del IIM. Para perforarlos se utilizó una broca de diamante de 3 mm de diámetro. Los filtros se colocaron a lo largo del espárrago con la separación antes mencionada y se sujetaron en su lugar con ayuda de tuercas del mismo acero de 5 mm de diámetro. Dado que existía una separación de 1 mm entre el filtro y la pared del tubo, se cubrió la orilla de cada filtro con cinta teflón. Utilizar cinta teflón como empaque permitió que cada filtro se amoldara a las imperfecciones del tubo sin maltratarse ya que no presentaba rigidez. De esta forma fue que se construyó la parte interna del reactor como se observa en la figura 35.



Figura 35: Filtros soportados dentro del tubo receptor.

Para las orillas del tubo se utilizaron tapas de PVC de 4 cm de diámetro externo y 3 cm de diámetro interno ($\pm 0.1mm$). Para que la pieza ajustara con el tubo se utilizó un buril de corte interno en un torno mecánico del taller de la Facultad de Ciencias. Las paredes internas de las tapas se desgastaron para que se ajustaran con el diámetro externo del tubo y se selló con cinta teflón para evitar fugas. Cada una de las tapas se perforó para introducir un conector de manguera de un cuarto de pulgada. Una de las mangueras se conectó a una bomba de 12 V sumergida dentro de un recipiente de 2 litros para recircular el líquido dentro del tubo. La otra manguera simplemente se colocó dentro del recipiente para coleccionar el líquido tratado y recircularlo nuevamente. Para evitar la presencia de partículas contaminantes provenientes del ambiente se perforó el contenedor a la medida de las mangueras. Esto fue para evitar abrirlo más que para obtener muestras para medir. Con esta configuración se obtuvo un flujo de $5\text{ ml} \pm 0.046\text{ml}$ por segundo.

Para que el dispositivo quedara terminado, se colocó sobre la superficie reflectora y se inclinó a 19° con respecto al piso en dirección al ángulo cenital (figura 36).

Para las pruebas con el reactor solar se realizaron depósitos en discos enteros previamente perforados. Se utilizaron 5 filtros de poro 0 (D(1-5)-P0) y 5 filtros de poro 1 (D(1-5)-P1) con

depósito de Bi_2O_3 a 0.025 M. Como se consideró que cada filtro era capaz de decolorar 80 ml de colorante, entonces los 5 filtros juntos servirían para 400 ml, volumen que se duplicó por el hecho de utilizar una bomba de recirculación. Sin embargo, con los matraces para aforar disponibles en el laboratorio era más sencillo hacer una solución de $833.33 \pm 0.5ml$ de 30 ppm de IC (figura 37). Este fue el volumen con el que se trabajó en las pruebas del reactor.

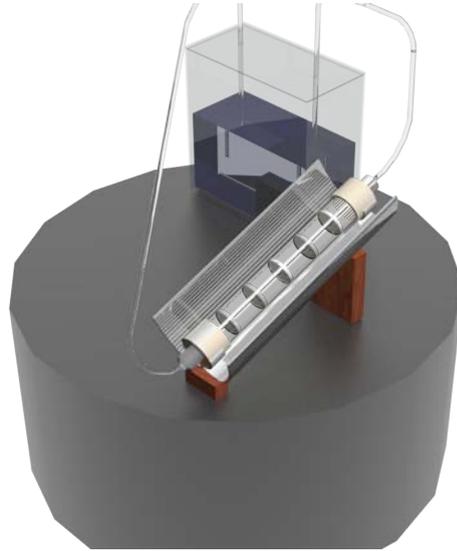


Figura 36: Diseño del reactor con el programa INVENTOR.



Figura 37: Prueba de decoloración del IC en el reactor solar.

La primera prueba se realizó con los filtros de poro 1 . El reactor se mantuvo en la oscuridad por 30 min y bajo radiación solar durante 180 min. Para elevar el pH del colorante hasta 12.01 se adicionaron 34 gotas de NaOH. La prueba se realizó entre las 11 y las 15 horas.

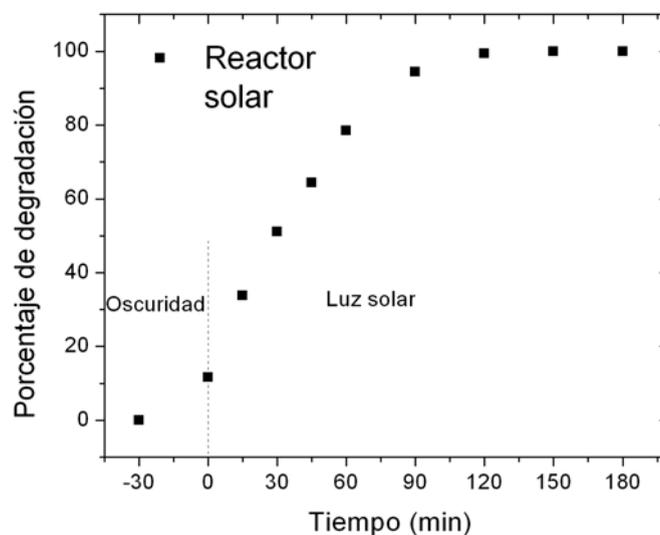


Figura 38: Porcentaje de decoloración en el reactor a escala con 5 filtros de poro 1.

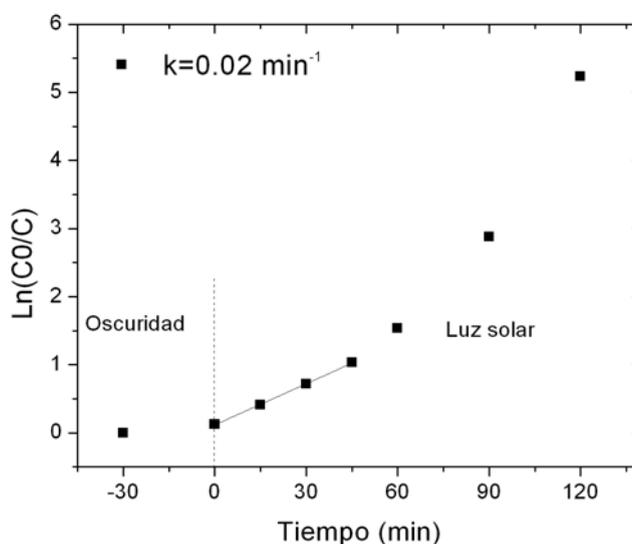


Figura 39: Cinética de reacción para la prueba en el reactor a escala con 5 filtros de poro 1.

El 100 % de decoloración se alcanzó aproximadamente a las dos horas de empezada la prueba con un valor de $k = 0.02 \text{ min}^{-1}$.

La segunda prueba se realizó con los filtros de poro 0. El reactor se mantuvo en la oscuridad por 30 min y bajo radiación solar durante 240 min. Para elevar el pH de la solución hasta 11.91 se adicionaron 34 gotas de NaOH. La prueba se realizó entre las 11 y las 16 horas.

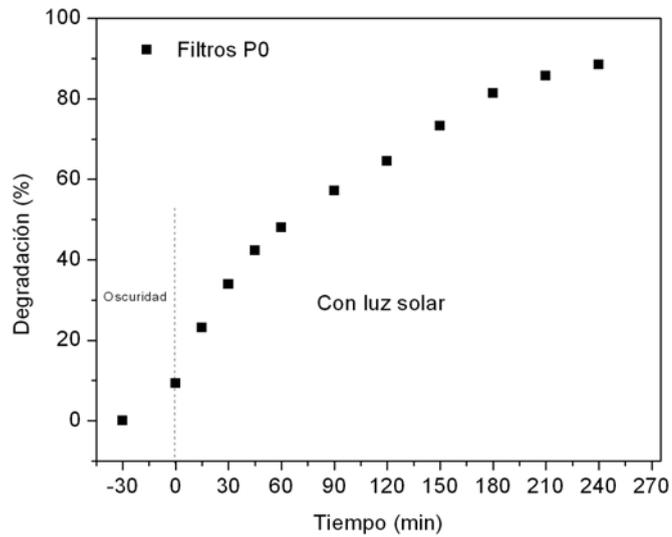


Figura 40: Porcentaje de decoloración en el reactor a escala con 5 filtros de poro 0.

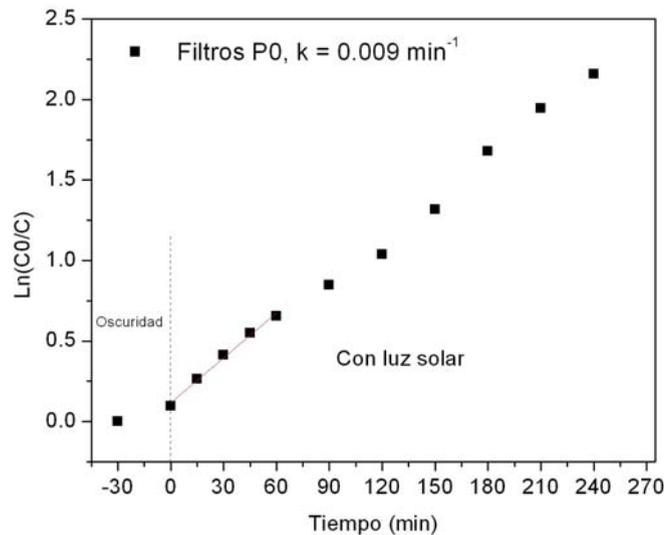


Figura 41: Cinética de reacción para la prueba en el reactor a escala con 5 filtros de poro 0.

Esta vez el porcentaje máximo de decoloración alcanzado fue de 88.45 %. Pero este resultado no puede ser comparable con el anterior debido a que las condiciones del cielo modifican los resultados del proceso. Es posible notar cómo la curva tiene una ligera concavidad entre 90 y 150 min, correspondiente a momentos de nubosidad en el cielo.

Después de realizadas las dos pruebas anteriores surgió una interrogante. Los agitadores utilizados en las pruebas de laboratorio están hechos posiblemente con teflón y se encontró que adsorbían colorante. Por lo tanto, utilizar teflón en el reactor implica que sea probable

el mismo fenómeno. Se utilizó el teflón necesario para cubrir 3 filtros del reactor y se colocó dentro de una muestra con 12 ml de IC con una concentración de 30 ppm. La muestra se mantuvo 30 min en la oscuridad y 120 min con luz UV.

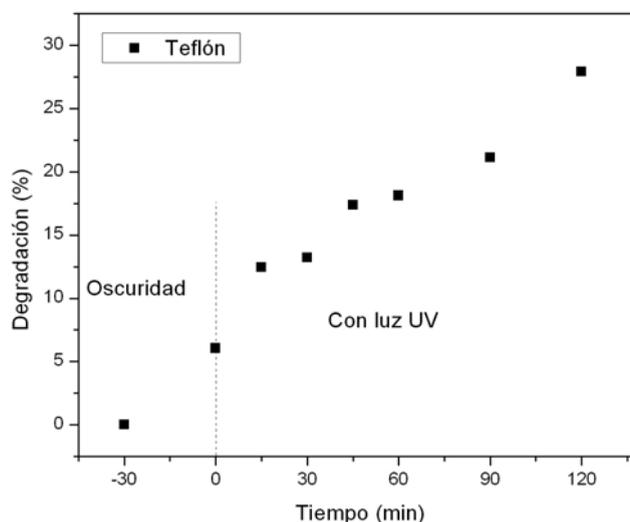


Figura 42: Prueba adsorción del teflón

El gran inconveniente en esta prueba fue que el teflón flota, lo que afecta el proceso pues ciertas partes de la cinta llegan a sobresalir de la superficie. Además, la muestra se mantuvo bajo agitación por lo que hubo adsorción de ambas partes. El porcentaje de decoloración fue de 27% al cual se le debe restar el porcentaje del resultado de la prueba con el agitador que fue de 22.48%. Esto implica que la adsorción por parte de la cinta de teflón fue de 4.12%. Si este resultado se escala con las 5 cintas utilizadas en los filtros del reactor con un volumen de 833.33 ml de colorante se obtiene un porcentaje de 0.09% que puede ser despreciado.

DEGRADACIÓN CON DIFERENTES COMPUESTOS FOTOCATALÍTICOS

Para finalizar, se realizaron pruebas de degradación con depósitos de diferentes compuestos (TiO_2 , ZnO y Bi_2O_3) con la intención de comparar sus actividades fotocatalíticas. Se utilizaron filtros de poro 3 con diámetro de 10 mm para los depósitos con una concentración de 0.025 M. Las pruebas se hicieron utilizando luz UV y luz blanca, esta última con la intención de utilizar radiación de todo el espectro visible, pues en teoría los compuestos tienen una mejor actividad fotocatalítica dependiendo de la radiación a la que son expuestos pues cada uno tiene un valor de brecha prohibida diferente. En ambas pruebas se colocaron 12 ml de IC con una concentración de 10 ppm y dos filtros por muestra. Las muestras se mantuvieron en oscuridad por 30 min y bajo luz UV por 150 min para la primera prueba.

Para la segunda simplemente se utilizó luz blanca por 135 min.

MUESTRA	COMPUESTO	pH±0.005	CICLO	VOL(±0.5ml)	DEG±0.57%
ABD(1,2)-PP3	ZnO - 0.025M	11.95	1	12	54.92
ABD(4,5)-PP3	TiO ₂ - 0.025M	11.95	1	12	84.05
ABD(7,8)-PP3	Bi ₂ O ₃ - 0.025M	11.95	1	12	48.95

Tabla 12: Características del proceso de decoloración con luz UV y diferentes compuestos catalizadores.

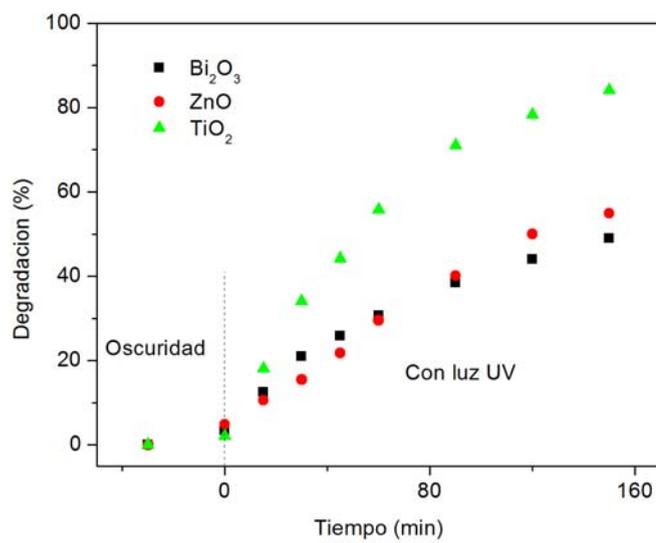


Figura 43: Porcentaje de decoloración con luz UV y diferentes compuestos catalizadores.

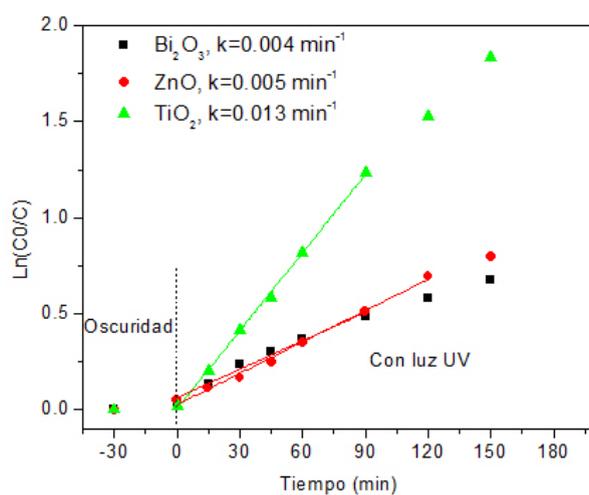


Figura 44: Cinética de reacción con luz UV y diferentes compuestos catalizadores.

MUESTRA	COMPUESTO	pH \pm 0.005	CICLO	VOL(\pm 0.5ml)	DEG 0.57 %
ABD(1,2)-PP3	ZnO - 0.025M	11.95	2	12	10.13
ABD(4,5)-PP3	TiO ₂ - 0.025M	11.95	2	12	4.19
ABD(7,8)-PP3	Bi ₂ O ₃ - 0.025M	11.95	2	12	76.57

Tabla 13: Características del proceso de decoloración con luz blanca y diferentes compuestos catalizadores.

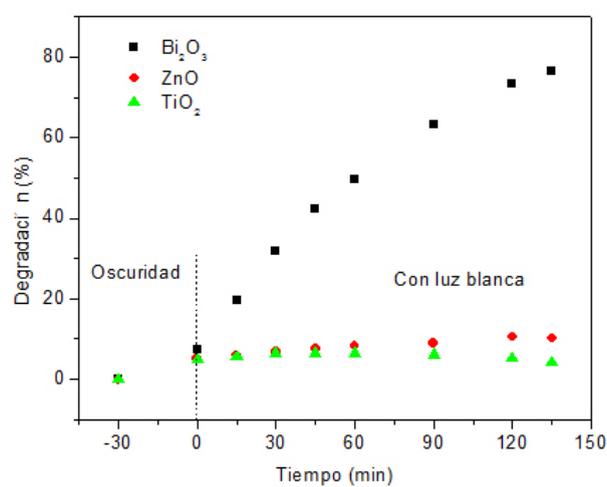


Figura 45: Porcentaje de decoloración con luz blanca y diferentes compuestos catalizadores.

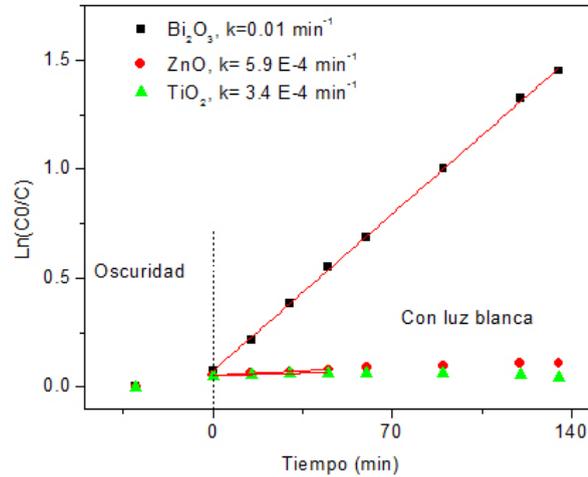


Figura 46: Cinética de reacción con luz blanca y diferentes compuestos catalizadores.

Los resultados fueron los esperados, ya que bajo radiación UV el TiO_2 presentó una mejor actividad fotocatalítica decolorando un 84.05 % seguido del óxido de zinc con un 54.92 % y muy por encima del óxido de bismuto con 48.95 %. Las constantes de reacción k fueron 0.013min^{-1} , 0.005min^{-1} y 0.004min^{-1} respectivamente. Por el contrario, bajo luz blanca el óxido de bismuto mostró una mejor actividad fotocatalítica degradando el 76.57 % mientras que el óxido de titanio degradó sólo el 4.19 % y el óxido de zinc un 10.13 %. Las constantes de reacción k fueron 0.01min^{-1} , 0.00034min^{-1} y $0.00059E - 4\text{min}^{-1}$ respectivamente.

Estas dos pruebas también sirvieron para conocer la relación existente entre la masa depositada del catalizador y su eficiencia. Los filtros se pesaron antes del depósito y después de la limpieza correspondiente a cada proceso degradación o ciclo de uso. A continuación se mostrará la diferencia de masa debido al depósito del catalizador en cada filtro (MDD) y la diferencia de masa debido al uso del filtro durante todas las pruebas y su limpieza al término (MF).

MUESTRA	COMPUESTO	CICLO	MDD($\pm 0.0001\text{gr}$)	MF($\pm 0.0001\text{gr}$)
ABD1-PP3	ZnO - 0.025M	2	0.0071	0.0024
ABD2-PP3	ZnO - 0.025M	2	0.0065	0.0217
ABD3-PP3	ZnO - 0.025M	1	0.0045	0.0009
ABD4-PP3	TiO_2 - 0.025M	2	0.0031	0.0007
ABD5-PP3	TiO_2 - 0.025M	2	0.0029	0.0006
ABD6-PP3	TiO_2 - 0.025M	0	-	-
ABD7-PP3	Bi_2O_3 - 0.025M	2	0.0054	0.0001
ABD8-PP3	Bi_2O_3 - 0.025M	2	0.0052	0.0003
ABD8-PP3	Bi_2O_3 - 0.025M	2	0.0058	0.0004

Tabla 14: Masa de los depósitos con diferentes compuestos fotocatalizadores y diferentes ciclos.

Se puede apreciar que para el caso de los filtros con depósito de ZnO el aumento de masa debido al depósito es variable pues entre la muestra ABD1-PP3 y la ABD3-PP3 existe una diferencia de 0.0016 gr. En el caso de los filtros con depósito de Bi_2O_3 y TiO_2 la diferencia entre el filtro con mayor masa y el de menor masa debido al depósito fue 0.0004 y 0.0002 gr respectivamente. Ahora bien, al término de su uso la pérdida de masa para la muestra ABD1-PP3 (ZnO) difiere en un orden de magnitud con respecto a la pérdida en los filtros con depósito de TiO_2 y Bi_2O_3 . Esto quiere decir que si bien existe un aumento mayor en los depósitos con ZnO la pérdida de masa también es mayor. Muy posiblemente la película de ZnO no se adhiere igual que en el caso de los otros depósitos o la película es más gruesa pero débil y durante el proceso la agitación influye pues puede provocar choques del filtro con las paredes del vial. Ejemplo de esto es la muestra ABD2-PP3 que presenta una pérdida de masa mayor provocando que la muestra al final de su uso pese menos que el filtro sin depósito. Esto ocurrió porque el filtro chocó constantemente con el agitador golpeándose hasta perder masa no sólo del depósito sino del sustrato también.

CAPÍTULO 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

Todas las prueba destinadas al funcionamiento del reactor se realizaron usando depósitos de Bi_2O_3 para degradar IC (con diferentes concentraciones) con un pH alto (entre 11.6 y 12). El espectro característico que se utilizó para analizar los resultados fue equivalente al presentado en la siguiente figura:

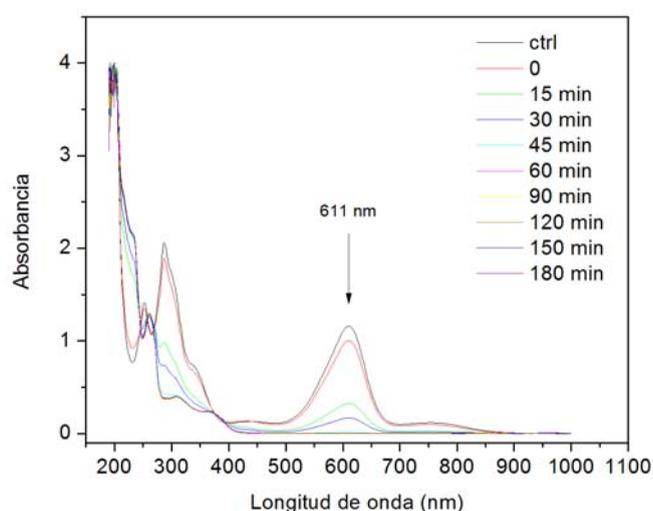


Figura 47: Espectro característico del proceso de decoloración del IC-30ppm.

Como se mencionó antes, el análisis se realizó utilizando el valor de la absorción en 611 nm para cada medición. Para el análisis de los espectros se midió la absorción del colorante antes de comenzar la prueba para tener un espectro de control (Ctrl) Durante todas las pruebas se utilizó la expresión decoloración para hacer referencia a la actividad fotocatalítica. Esto fue debido a que el objetivo de las pruebas era degradar el colorante y para saberlo es necesario realizar pruebas de mineralización, pues no bastaba con que el colorante se transparentara. Sin embargo, al analizar el espectro es posible observar una serie de cruzamientos

del lado izquierdo. Esta parte parece no disminuir de forma gradual sino que aumenta en ciertos intervalos. Esto puede deberse a la formación de nuevos compuestos derivados del rompimiento de la molécula de colorante, pues el valor de la absorbancia correspondiente al enlace azo disminuye hasta 0. Al comparar el espectro resultante (figura 47) con los reportados para este mismo colorante como se ve en la figura 48 (Hernández et al., 2015), se puede verificar que el proceso no se trata de una reacción redox, más bien, se trata solamente de una reducción.

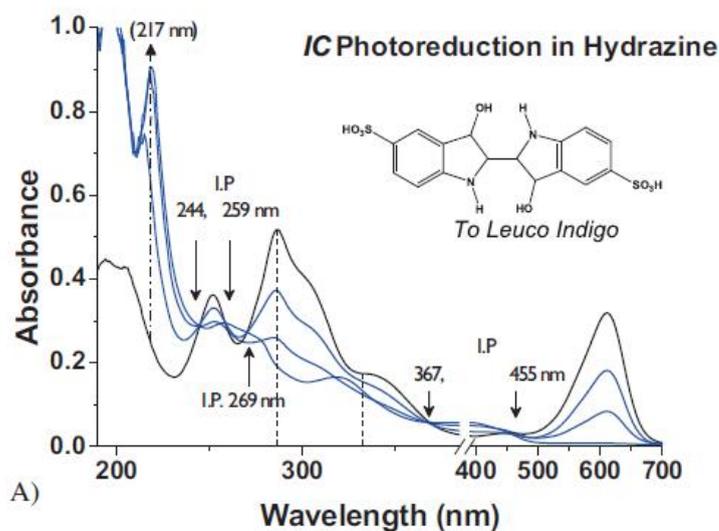


Figura 48: Espectro reportado para la reducción del IC en escala logarítmica.

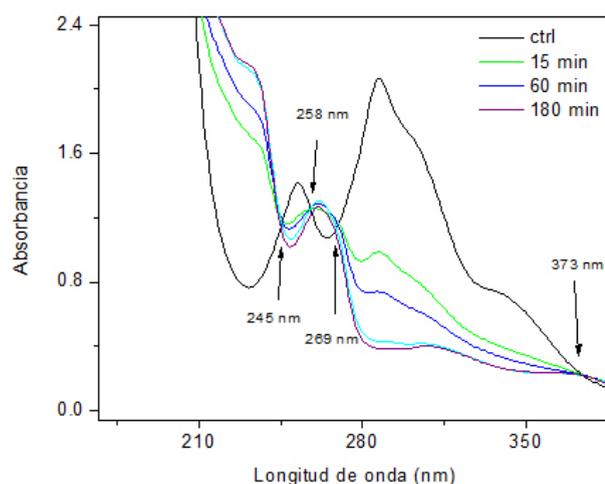


Figura 49: Espectro obtenido en las pruebas de laboratorio.

El objetivo del trabajo es construir y diseñar un reactor solar para procesos de fotocatalisis para la degradación de colorantes. Si bien no se trata de un proceso de degradación

pues no existe una oxidación y por lo tanto una mineralización, es posible llevar a cabo procesos fotocatalíticos con este reactor. En este caso, reacciones de reducción que implican la decoloración de colorantes (en este caso IC). Aunque el agua resultante no sea potable, puede ser posible su reutilización en la industria textil o evitar que inhiba los procesos de fotosíntesis al ser desechada. Además, en este trabajo sólo se seleccionó un colorante bajo ciertos requerimientos, por lo que debe ser posible trabajar con diferentes colorantes y distintos compuestos fotocatalizadores depositados sobre los filtros, siempre y cuando cumplan con las características necesarias. En el caso de los compuestos, éstos deben funcionar con radiación solar, ya sea dopados (añadiendo impurezas) o con depósitos híbridos (mezcla de materiales).

Debido a los resultados anteriores se decidió realizar dos pruebas más. La primer prueba consistió en colocar 2 filtros juntos con distinto depósito en dos viales con IC con una concentración de 10 ppm. En un vial se colocó un filtro con depósito de ZnO y uno con Bi_2O_3 usando soluciones precursoras de 0.025 M en ambos casos. En el segundo vial se colocó un filtro con Bi_2O_3 usando una solución precursora de 0.025 M y uno más con un depósito de BiOCl. Este último depósito se obtuvo a partir de un filtro con depósito de Bi_2O_3 con una solución precursora de 0.025 M y después se sumergió en un vaso de precipitado con 8 ml de HCl por 15 min. La intención de la combinación fue intentar lograr un reacción redox con el IC (Seung C., et. al., 2009) y no solamente una reducción. Las muestras se mantuvieron 30 min en la oscuridad y 120 min bajo luz UV.

MUESTRA	COMPUESTO	pH \pm 0.005	CICLO	VOL(\pm 0.5ml)	DEG \pm 0.57 %
ABD(3,9)-PP3	ZnO/ Bi_2O_3 - 0.025M	11.95	2	12	80
ABD(0,0)-PP3	Bi_2O_3 /BiOCl - 0.025M	11.95	2	12	91

Tabla 15: Degradación juntando dos filtros con depósito distinto ZnO/ Bi_2O_3 y Bi_2O_3 /BiOCl.

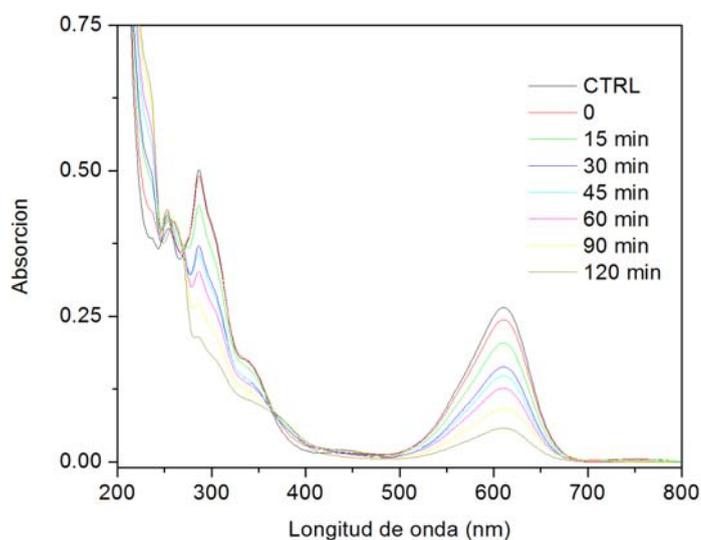


Figura 50: Espectro correspondiente a la decoloración de IC con la combinación de ZnO/Bi_2O_3 .

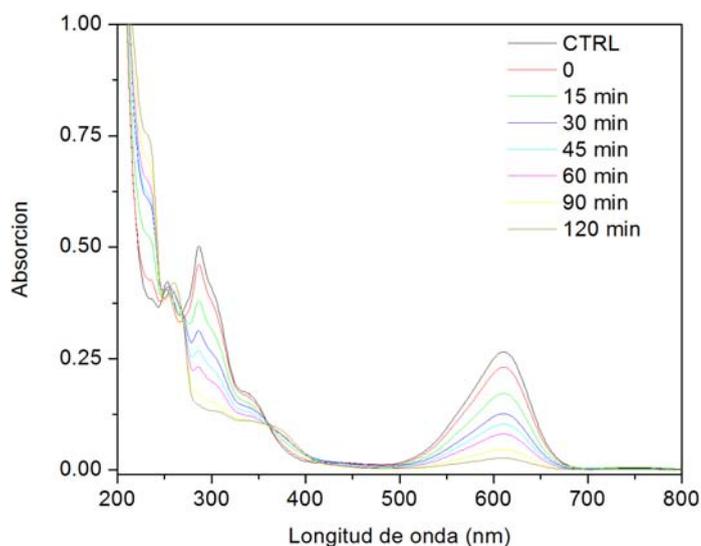


Figura 51: Espectro correspondiente a la decoloración de IC con la combinación de $Bi_2O_3/BiOCl$.

Tanto la cinética de reacción como el porcentaje de decoloración fue mayor para la unión de $Bi_2O_3/BiOCl$ con $k = 0.017 \text{ min}^{-1}$ y logrando 91 % de degradación. Para la combinación de ZnO/Bi_2O_3 la cinética de reacción fue de $k = 0.011 \text{ min}^{-1}$ y logró el 80 % de degradación. Estos resultados son similares a los obtenidos anteriormente al igual que el espectro de absorción pues también presentan los cruzamientos correspondientes al espectro de reducción del IC. Esto significa que no existe un cambio en la reacción al juntar estos compuestos.

Si consideramos que durante las pruebas de IC con Bi_2O_3 la reacción del depósito se lleva a cabo primero con el colorante que con el agua presente esto puede impedir la generación de iones superóxido. Esto ocasiona que durante la reacción exista una transferencia de electrones por parte del catalizador hacia el colorante. Es decir, la reacción ocurre en una dirección preferente distinta a la descrita en la sección de "Procesos de oxidación avanzada". Este resultado incitó a realizar otra prueba, pero con la característica especial de que se oxigenó el colorante dentro del vial. Para esto se utilizó una bomba de pecera que inyectaría aire dentro de la muestra mientras se lleva a cabo el proceso. El propósito de la prueba fue propiciar una reacción de oxidación y lograr una degradación completa. Para esta prueba se utilizó un vial con IC con una concentración de 10 ppm. La muestra se mantuvo 30 min en oscuridad y 120 min con luz blanca. Se utilizó luz blanca para evitar lo menos posible la evaporación del agua del colorante e impedir que la concentración aumentara y el valor de la absorción fuera mayor conforme pasara el tiempo.

MUESTRA	COMPUESTO	pH \pm 0.005	CICLO	VOL(\pm 0.5ml)	DEG \pm 0.57%
ABD11-P0	Bi_2O_3 - 0.025M	11.95	2	12	97

Tabla 16: Degradación con dos filtros con depósito distinto ZnO/Bi_2O_3 y $Bi_2O_3/BiOCl$.

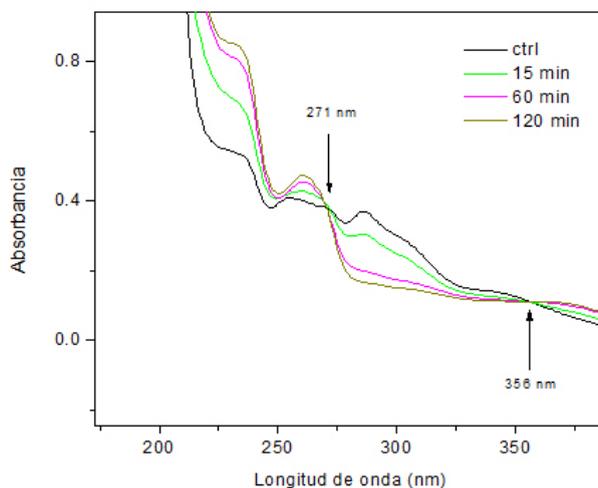


Figura 52: Espectro correspondiente a la decoloración de IC oxigenando el vial.

En la figura 52 se puede apreciar que el número de cruces del espectro es menor. En comparación con los espectros anteriores se puede ver que ocurre un proceso con resultado diferente. A falta de realizar más pruebas para definir qué ocurre durante el proceso con oxigenación, la conclusión para estas pruebas es que ocurre un fenómeno distinto con y sin oxigenación. Bajo esta premisa, es necesario analizar el espectro obtenido con el reactor solar, pues el contenedor donde se encuentra almacenado el IC no es perfectamente hermético. Al no estar completamente aislado es posible que ocurra el mismo fenómeno que en la prueba

anterior, ya que el experimento se llevó a cabo en un área con presencia de viento y por lo tanto una oxigenación constante del IC almacenado.

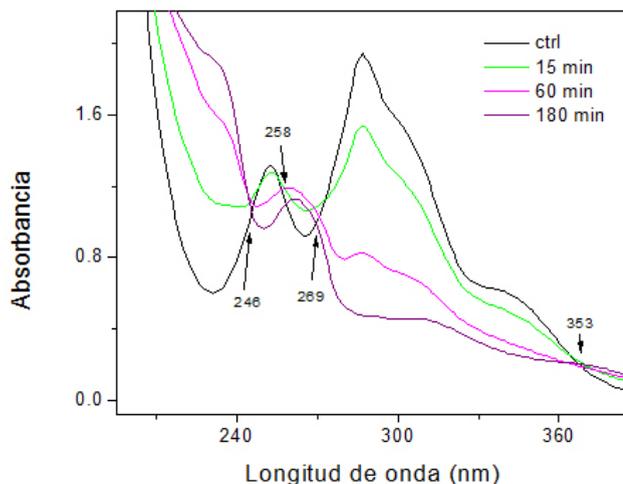


Figura 53: Espectro correspondiente a la decoloración de IC en el reactor solar.

El espectro de la figura 53 indica que no hay un cambio con respecto a las pruebas en el laboratorio sin oxigenación. Es posible concluir que tal vez el cambio en el espectro se debe a la interacción directa del oxígeno con el catalizador depositado y el colorante al mismo tiempo y no sólo con el colorante.

Ahora bien, se encontró que los parámetros óptimos de trabajo fueron depósitos de Bi_2O_3 utilizando una solución precursora de 0.025 M, resultado comparable para el caso de una concentración de 0.05 M. Este fenómeno se menciona en la sección de influencia de los parámetros físicos, pues una concentración elevada impide una reacción adecuada debido al exceso de moléculas del catalizador. Por otro lado, para el colorante se encontró que la concentración adecuada fue 30 ppm. Pensando en la dinámica de interacción de las moléculas del colorante con la superficie del catalizador el resultado parece comprensible. Si la concentración es baja las moléculas pueden tardar o tener menos probabilidad de interactuar con el catalizador. Es por eso que la velocidad de reacción disminuye conforme pasa el tiempo, pues al quedar cada vez menos moléculas de colorante en la solución la probabilidad de interacción con el catalizador disminuye. Por otro lado, una concentración elevada impide la interacción libre de las moléculas de colorante con el catalizador y además impide el paso de la radiación hacia el catalizador impidiendo su activación. Estas condiciones funcionaron mejor degradando IC con Bi_2O_3 depositado en filtros de poro 1. Al parecer el tamaño de poro es más adecuado que para el caso de los filtros de poro 0 pues posiblemente para este último el poro es muy grande y el catalizador se deposita en áreas menores del sustrato o los mismos espaciamentos ayudan a sostener el depósito.

En las pruebas con el reactor el parámetro con mayor influencia es la radiación solar, pues se necesitan condiciones adecuadas para su mejor funcionamiento. La presencia de nu-

bes influye en la velocidad de reacción al igual que la hermeticidad del contenedor pues si no está bien sellado es posible que exista contaminación de la solución a tratar por parte de las partículas suspendidas en el ambiente. Otro parámetro es el material de manufactura. Éste debe ser inerte con la solución que se desea tratar, en este caso el PVC, teflón, vidrio y acero son materiales que no interactúan con el agua, pero no son de grado alimenticio para el caso de este trabajo.

Las posibles pruebas o mejoras que podrían hacerse a este trabajo es la búsqueda de compuestos híbridos para ser depositados en los filtros y que sean capaces de trabajar con la radiación solar incluso con presencia de nubosidad. También es posible crear una serie de reactores en paralelo para poder tratar la mayor cantidad de agua contaminada con el mismo tiempo de operación. Además, una posible ampliación al terreno de trabajo por parte del reactor puede ser la investigación del tratamiento de pesticidas o efluentes contaminados con medicamentos o con fines bactericidas.

Para terminar, quisiera comentar que durante el trabajo fue complicado adquirir el material necesario para la construcción, pues en su mayoría las piezas fueron confeccionadas en los talleres de forma manual, es decir sin máquinas numéricas. Para el caso de los empaques fue necesario utilizar cinta de teflón debido a que los empaques disponibles en el mercado sólo se vendían en cantidades numerosas con medidas específicas. Para el caso del espárrago que soportó los filtros, su adquisición fue casi circunstancial mientras que las tapas del tubo receptor se desgastaron a mano. Además, conseguir los filtros en este país fue un poco complicado y, por si fuera poco, su costo es relativamente bajo en otros países mientras que aquí se eleva demasiado. Entiendo que es complicado detener una producción en masa sólo para construir unas cuantas piezas, pero pensando soñadoramente que proyectos como este llegaran a proliferar y generar beneficios, es un hecho que las piezas se podrían conseguir sin problema aumentando su costo por pieza unitaria. Tal vez debería ser necesario cambiar la forma de pensar y trabajar por parte de los lugares dedicados a la distribución de materiales y piezas para contribuir al desarrollo de la ciencia. Considero que las instituciones ganarían más si invirtieran en las ideas que apenas empiezan a florecer, y no sólo con las que ya están maduras y no hay riesgo de inversión.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

- Es posible realizar depósitos de Bi_2O_3 en filtros de vidrio como sustrato. En las pruebas de laboratorio el tamaño de poro influye en la actividad fotocatalítica. Además, el depósito puede llegar a obstruir el poro por lo que es un parámetro a considerar pues influye en el flujo de la solución.
- Se encontró que es posible trabajar con depósitos de Bi_2O_3 usando una solución precursora de 0.025 M. Esto permite utilizar menos material.
- La mejor decoloración del IC se obtiene para concentraciones intermedias (10-50ppm). En este caso fue para 30 ppm.
- Se encontró que al usar Bi_2O_3 para el proceso de fotocátalisis con IC la reacción que se produce es una reducción.
- La reacción se puede modificar adicionando oxígeno al proceso (Sin demostrar aún qué es lo que ocurre con exactitud).
- Es posible decolorar el 100 % de la solución (833.33 ml) en el reactor solar en dos horas utilizando filtros de poro 1 y una concentración de IC de 30 ppm.
- El decolorar el IC puede ayudar a la reutilización del agua dentro de la industria textil o al menos no perjudicar los procesos de fotosíntesis o tratamientos que requieran el paso de luz en el agua.
- El Bi_2O_3 presenta una mejor actividad con luz blanca y radiación solar. Esto representa una ventaja sobre otros fotocatalizadores como el TiO_2 o el ZnO.

REFERENCIAS

- Aldabe B.A.L., Aldabe S. y Aramendia P. Química 2, Química en acción. Ediciones Colihue. Argentina, R.T., Colorantes Sintéticos, 2012.
- Bahnemann D. Photocatalytic water treatment: solar energy application. El Sevier, Sol. Energy 77, 2004, p. 445-459.
- Bedoya C., Pinzón M., Orjuela J., Restrepo E., Olaya J. Propiedades físico-químicas del bismuto y óxidos de bismuto: síntesis, caracterización y aplicaciones. Medellín, Dyna 79, No. 79, p. 139-148.
- Beiser A. Concepts of modern physics. McGraw Hill, Singapore, 2003. Sixth Int. Ed. p. 146.
- Blesa M. A., editor, Editorial CYTED. La Plata, Argentina, 285-294.
- Chen H., Wang Y., Chang C. Y., Chang R. T., Tsai T. L., Lao Y., Kuo S., Hsieh C., Tuan W. Microstructural evolution during sintering of Bi_2O_3 -doped ZnO. J Electroceram (2008), 21: 361-364.
- Choi Y., Young-june Choi. The effects of UV disinfection on drinking water quality in distribution systems. Water Research, vol. 44, Korea 2010. p. 115-122
- Cid L., Vera C., Sorichetti y Razzite A. Ensayos previos para la modelización de un reactor fotocatalítico para purificación de agua: aplicación a la degradación del colorante orange II. Depto. de Química, Facultad de Ingeniería, UBA.
- Corzo A., Vega-Baudrit J. Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de colorantes empleados en la industria textilera. Revista Iberoamericana de Polímeros, 2012. Volumen 13 (2) p. 60.
- Fitzgerald S., Bishop P. Two-stage anaerobic/aerobic treatment of sulfonatedazo dyes. Jour-

nal Environmental. Sci Health A. 30, 1251-76, 1995

Garcés L., Mejía E., Santamaría J. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Revista Lasallista de Investigación, Vol. 2, No. 2.

González, R., R. Pareja, and C. Ballesteros, Microscopía electrónica. 1991. Eudema

He X., Li J., Zhong J., Hu W. Photocatalytic performance of Bi_2O_3 prepared with $NH_3 - H_2O$ under different pH values. Applied Mechanics and Materials Vol. 178-181 (2012), p. 641-644.

Hernández A., Rodríguez V., Oros S., Gómez R. Photodegradation on indigo carmine dye by CdS nanostructures under blue-light irradiation emitted by LEDs. Catal. Today (2015).

Herrman J.-M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. RL Burwell Jr. (1912-2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). Topic in catalysis, 2005. 34(1-4): p.49-65.

Jing-jin X., Min-dong C., De-gang F. Preparation of bismuth oxide/titania composite particles and their photocatalytic activity to degradation of 4-chlorophenol. Science Direct, China 21 (2011), p. 340-345.

Kim H., Jin C., Park S., Lee W., Chin I., Lee C. Structure and optical properties of Bi_2S_3 and Bi_2O_3 nanostructures synthesized via thermal evaporation and thermal oxidation routes. Chemical Engineering Journal 215-216 (2013), p. 151-156

Leontie L. Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films. Surface Science, 2002. 507: p. 480-485. Lourenco N., Novais J., Pinheiro H. Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. Journal of Biotechnology 89 (2001), p. 163-174.

Lu Y., He X., Zhong J., Li J., Hu W. Photocatalytic activity of Bi_2O_3 prepared by different pH value. Advanced Materials Research, Vol. 418-420 (2012), p. 554-557.

Manu B., Chaudhari S. Decolorization of indigo and azo dyes in semi continuous reactors with long hydraulic retention time. Process Biochem. 38, 1213-1221, 3003.

Martín, J. M. A., Introducción a la ciencia de materiales: técnica de preparación y caracterización, 1993. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. España.

Martínez de las Marías P. Capítulo 6. Materias Colorantes; en Química y Física de las fibras textiles, Editorial Alhambra 1976, S.A., España. p. 122-140

McKelvey J. Solid state and semiconductor physics. Harper and Row, publishers incorporated, Japan, 1966, p. 256.

Mendes E., Sousa A., Forsin D., De Paiva D., Pavesi T., Jiménez M., Maldonado M., Vieira

L., Costa J. Photo-decolorization and ecotoxicological effects of solar compound parabolic collector pilot plant and artificial light photocatalysis of indigo carmin dye. *Dyes and pigments* 113 (2015), p. 571-580.

Mehring M. From molecules to bismuth oxide-based materials: potential homo and heterometallic precursors and model compounds. *Science Direct*, 251 (2007), p. 974-1006.

Mekasuwandumrong O., Pawinrat P., Praserttham P., Panpranot J. Effects of synthesis conditions and annealing post-treatment on the photocatalytic activities of ZnO nanoparticles in the degradation of methylene blue dye. *Chem. Eng. J.*, vol. 164, no. 1, 2010, p. 77-84.

Morales, A., E. Mora and U. Pal. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of sun supported nanostructures. *Revista Mexicana de Física*, 2007, 53(S): p.18

Nin G., *Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas*. 2000. Fondo de Cultura Económica.

Pagga U., Taeger K. Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludged, *Water Research* 1994. p. 28, 1051-1057.

Polenov Y., Pushkina V., Budanov V., Khilinskaya O.; Russ J. *Appl Chem.* 74, 2001. Mancilla H. D., Lizima

Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 77 (2001), p. 247-255.

Seung C., Yong K., Myong J., Ashok C., Dongwoon J. y Wan L. Heterojunctioned BiOCl/ Bi_2O_3 , a new visible light photocatalyst. *Journal of catalysis* 262 (2009), p. 144-149.

Shurong W., Teng F., Zhao Y. Effect of the molecular structure and surface charge of a bismuth catalyst on the adsorption and photocatalytic degradation of dyes mixtures. *Royal Society of Chemistry*, 5 (2015)

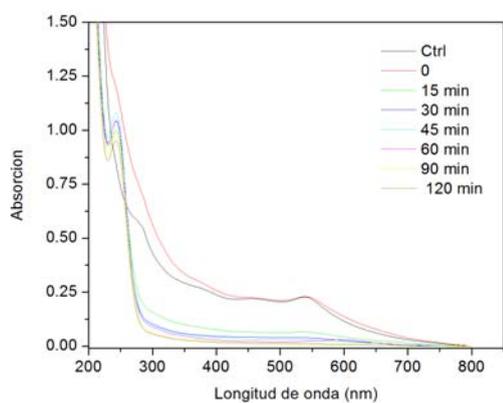
Sood S., Kumar S., Umar A., Kaur A., Kumar K. S., Kumar M.S. TiO_2 quantum dots for the photocatalytic degradation of indigo carmine dye. *Journal of alloys compounds*, 650 (2015), p. 193-198.

Tahiri O., Trong Q., Rhlalou T. Preparation and characterization of a new TiO_2/SiO_2 composite catalyst for photocatalytic degradation of indigo carmine. *Environ Chem Lett* (2009), 7: 175-181.

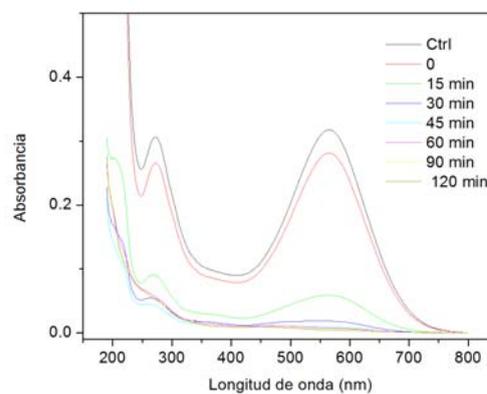
Vigil-Galán O., Arias A., Mendoza R., Santana G., Sastre J., Alonso J., Morales A., Contreras G. Effects of the thiourea/ $CdCl_2$ ratio in the CdS Chemical Bath on the properties of CdS/CdTe solar cells. Submitted for refereed to the *Japanese Journal of Applied Physics*.

Zhang F., Xiao G., Liu Z., Xing Z., Lyu C. The effect of pH values on the synthesis, microstructure and photocatalytic activity of $Ce - Bi_2O_3$ by a two-step hydrothermal method. *Photochemistry and photobiology*, 2015, 91: 1064-1070.
<https://portalweb.sgm.gob.mx/economia/es/produccion-minera/bismuto/387-tablas-bismuto.html>.
Producción Minera Bismuto.

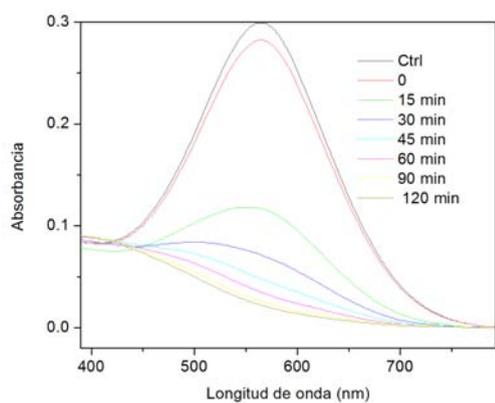
ANEXO A



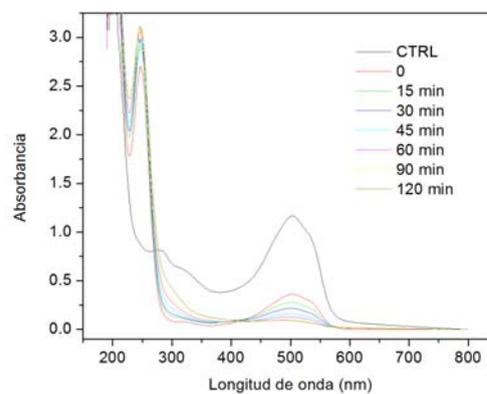
Espectro AA113 - 12 ppm pH=3.24



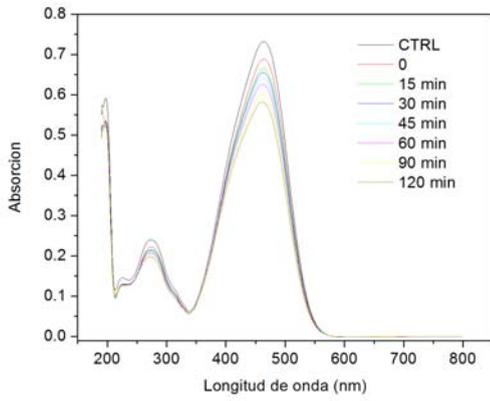
Espectro AA113 - 12 ppm pH=9.48



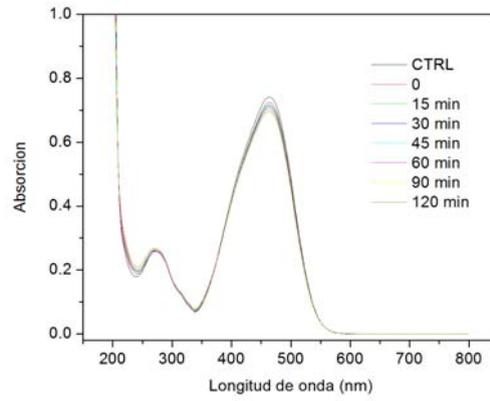
Espectro AA113 - 12 ppm pH=12.21



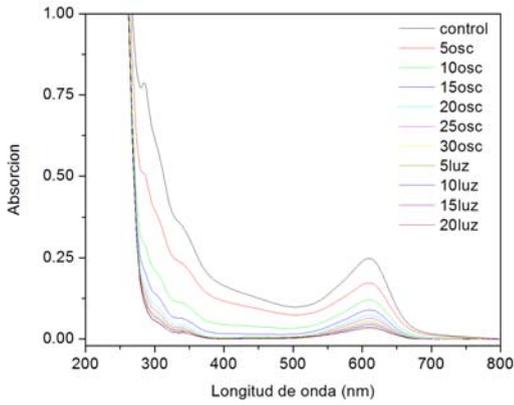
Espectro MO - 10 ppm pH=3.1



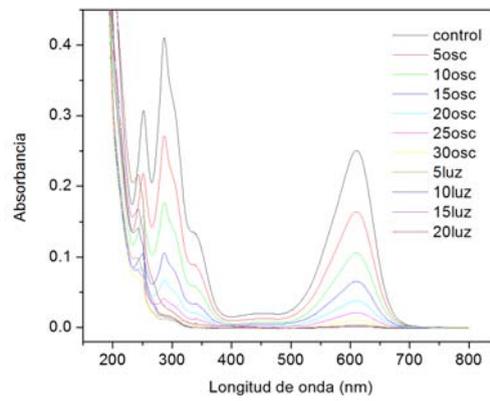
Espectro MO - 10 ppm pH=8.59



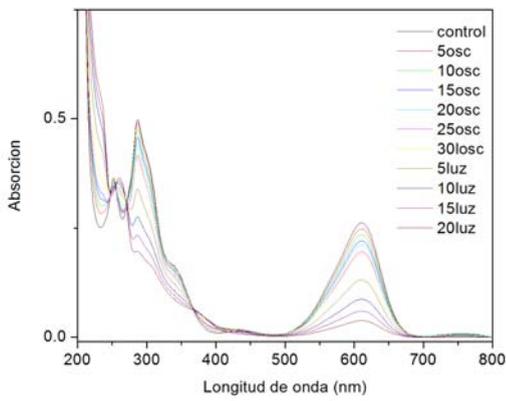
Espectro MO - 10 ppm pH=11.48



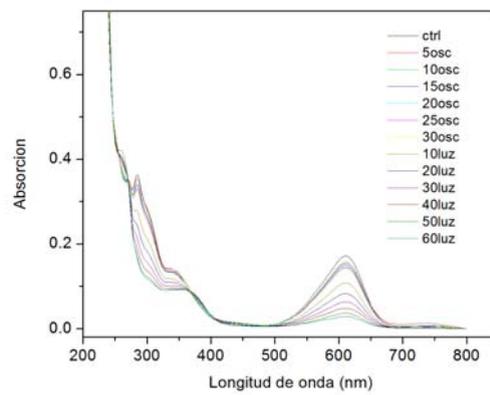
Espectro IC - 10 ppm pH=2.98



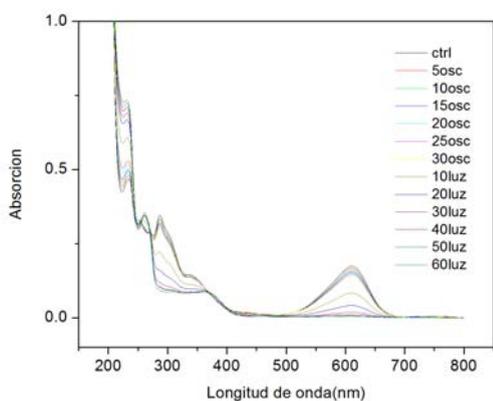
Espectro IC - 10 ppm pH=5.88



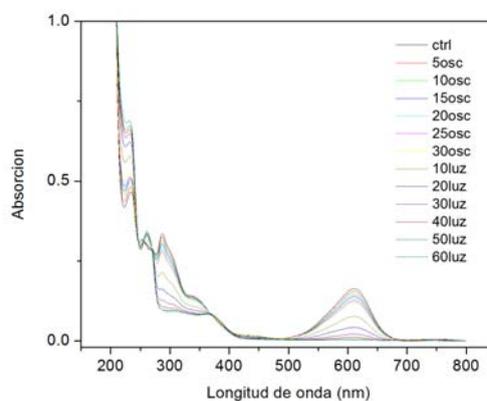
Espectro IC - 10 ppm pH=11.66



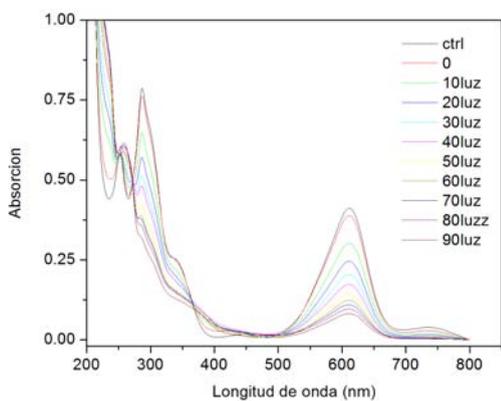
Espectro IC - 10 ppm depósito B₂iO₃ 0.1M



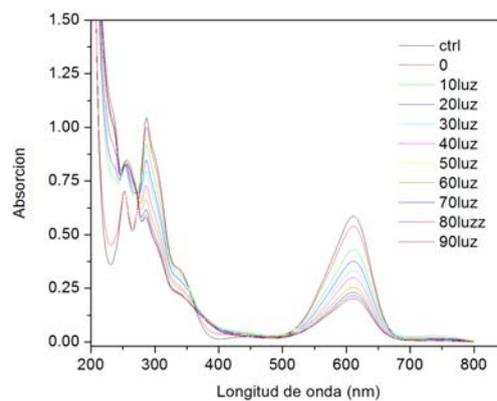
Espectro IC - 10 ppm depósito B_2iO_3 0.05M



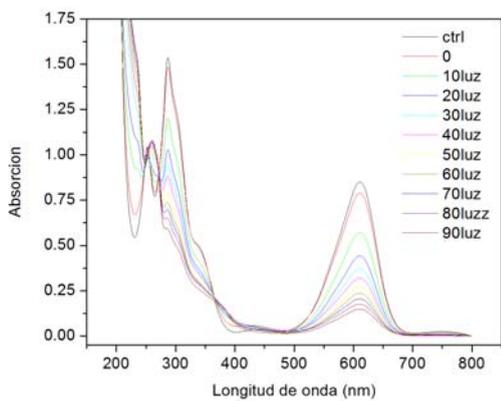
Espectro IC - 10 ppm depósito B_2iO_3 0.025M



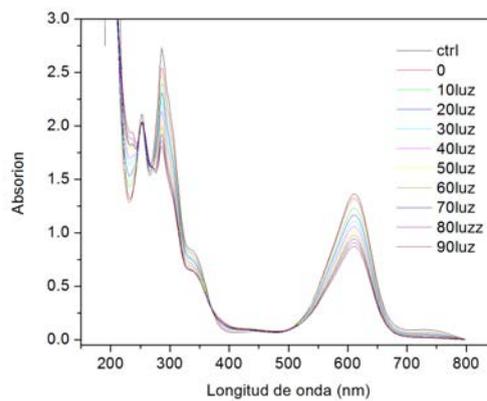
Espectro concentración IC - 15 ppm



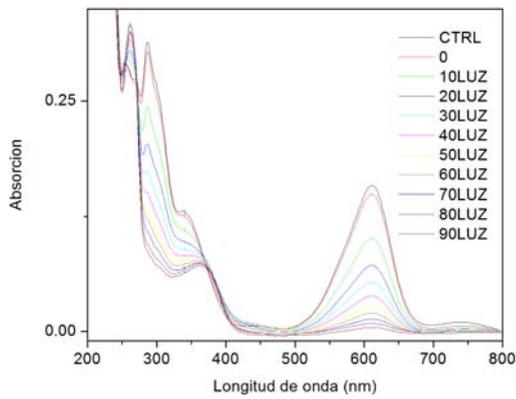
Espectro concentración IC - 20 ppm



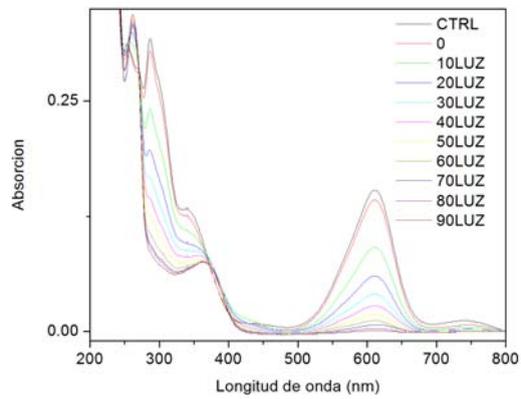
Espectro concentración IC - 30 ppm



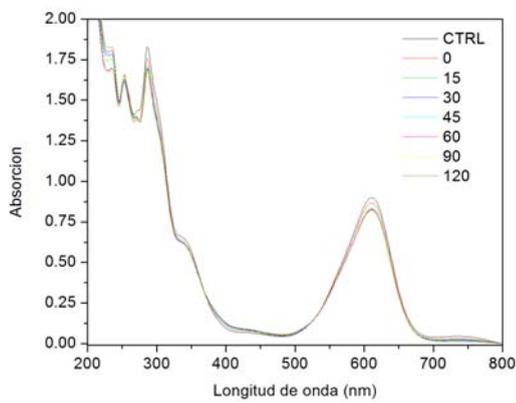
Espectro concentración IC - 50 ppm



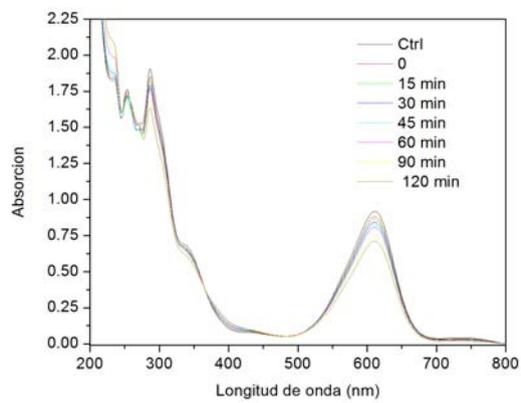
Espectro filtro poro 0, IC - 10 ppm



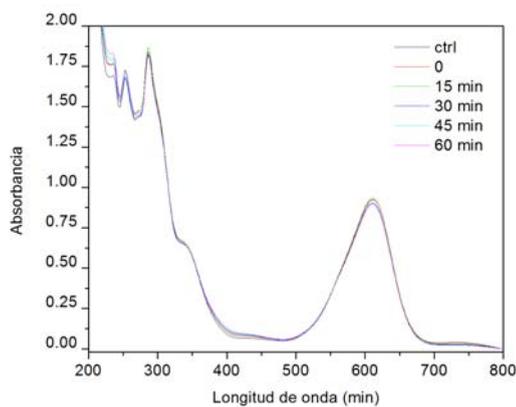
Espectro filtro poro 1, IC - 10 ppm



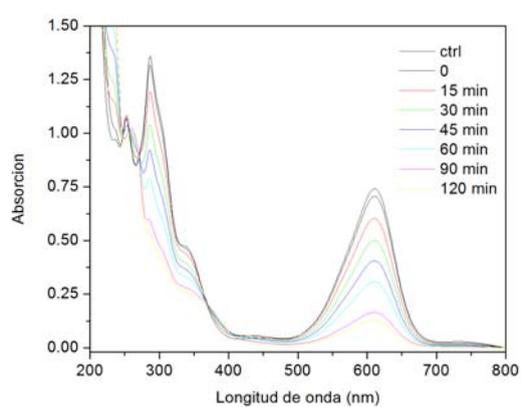
Espectro adsorción, IC -30 ppm



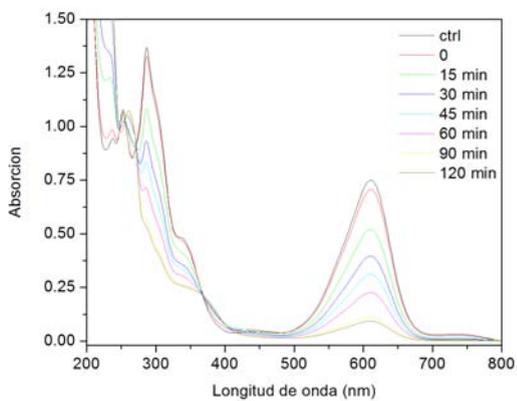
Espectro fotólisis, IC -30 ppm



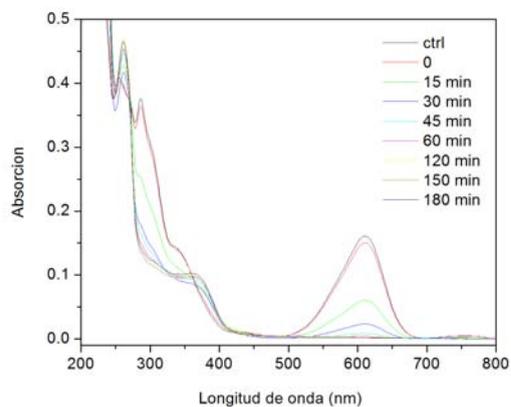
Espectro sin agitador, IC -30 ppm



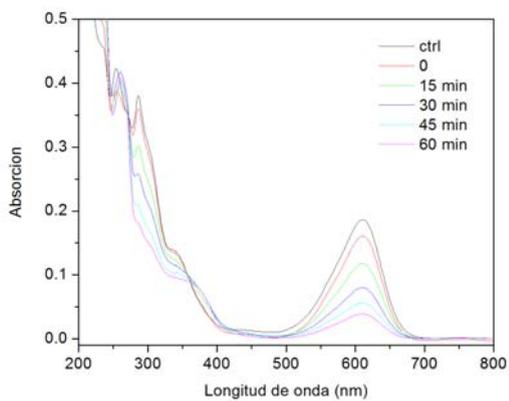
Espectro con luz solar sin agitador, IC -10 ppm



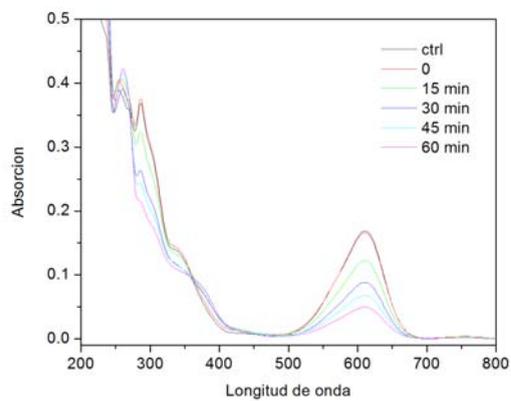
Espectro con luz solar con agitador, IC -10 ppm



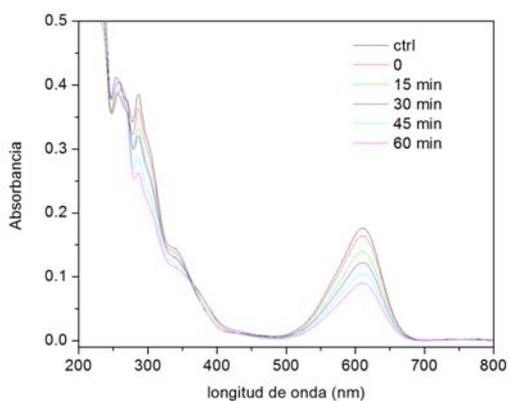
Espectro IC a 10 ppm, volumen 10 ml



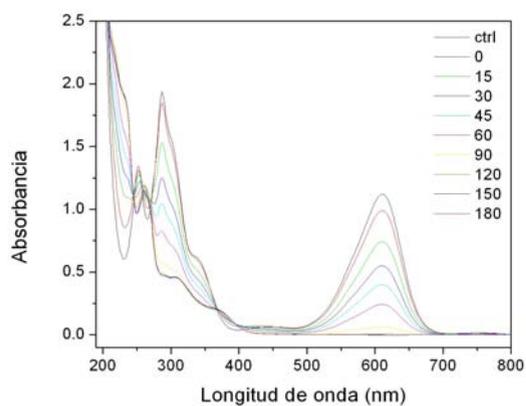
Espectro IC a 10 ppm, volumen 20 ml



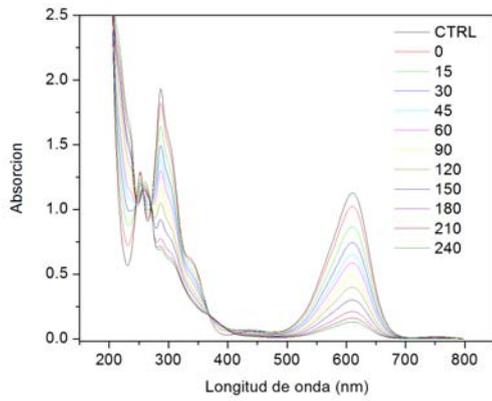
Espectro IC a 10 ppm, volumen 30 ml



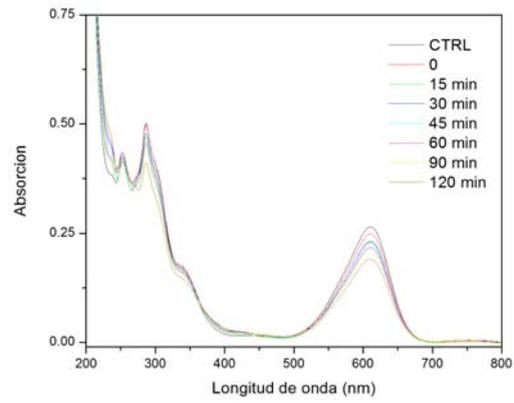
Espectro IC a 10 ppm, volumen 50 ml



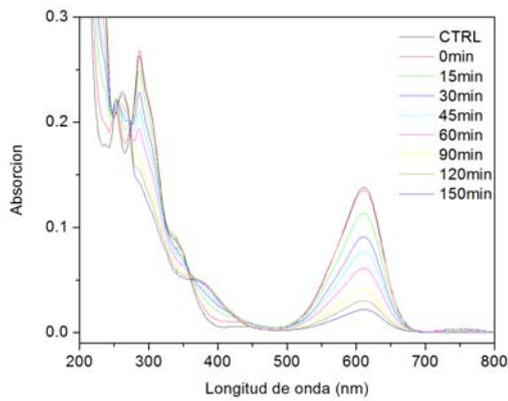
Espectro prueba en el reactor con filtros poro 1, IC -30 ppm



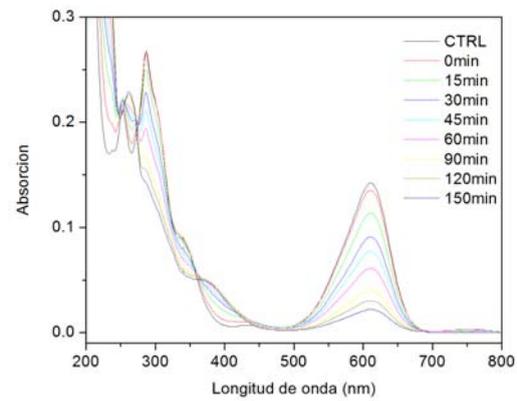
Espectro prueba en el reactor con filtros poro 0, IC -30 ppm



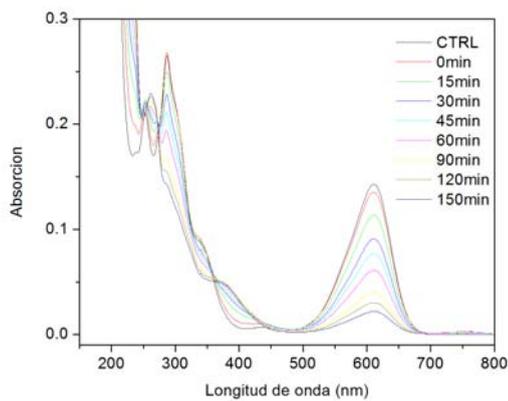
Espectro adsorción teflón



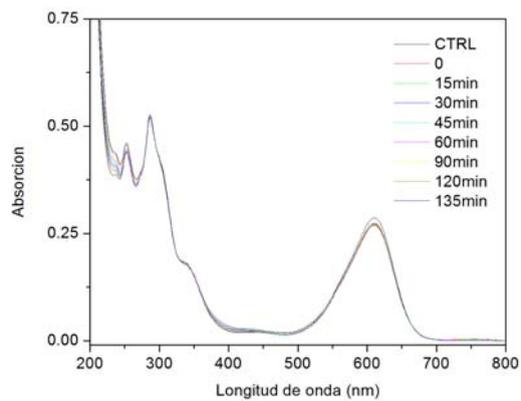
Espectro TiO_2 con luz UV, IC - 10 ppm



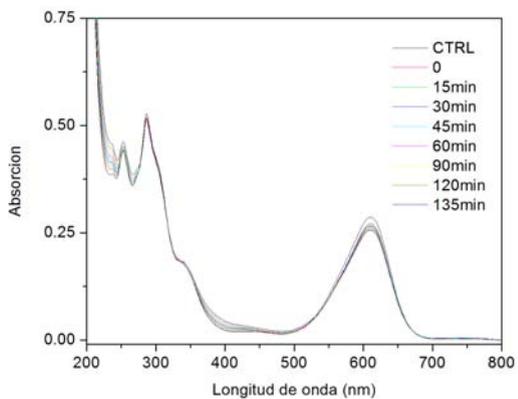
Espectro ZnO con luz UV, IC - 10 ppm



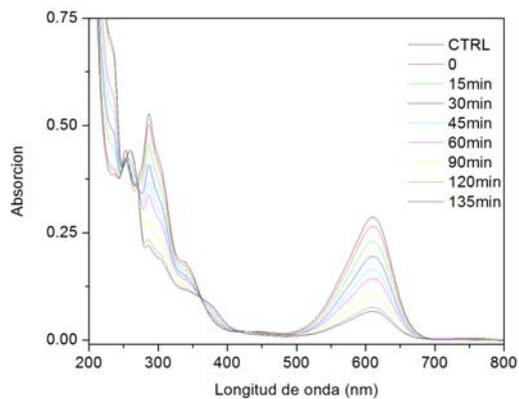
Espectro B_2O_3 con luz UV, IC - 10 ppm



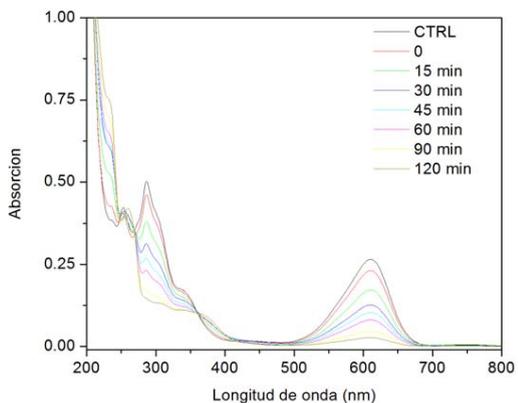
Espectro TiO_2 con luz blanca, IC - 10 ppm



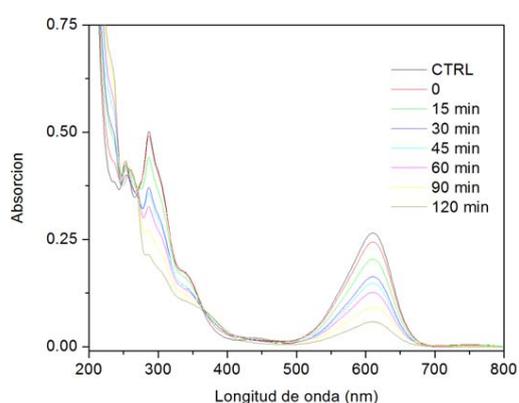
Espectro ZnO con luz blanca, IC - 10 ppm



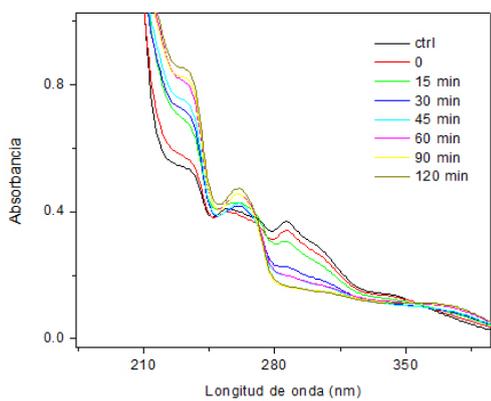
Espectro Bi_2O_3 con luz blanca, IC - 10 ppm



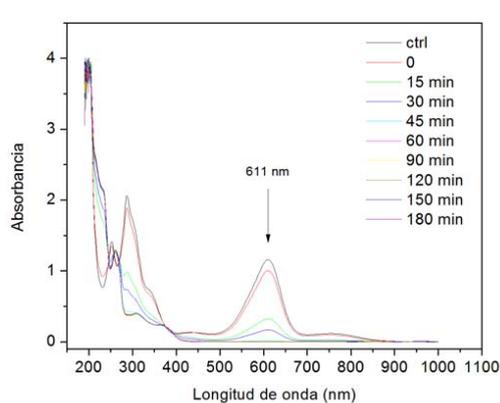
Espectro $BiOCl$, IC - 10 ppm



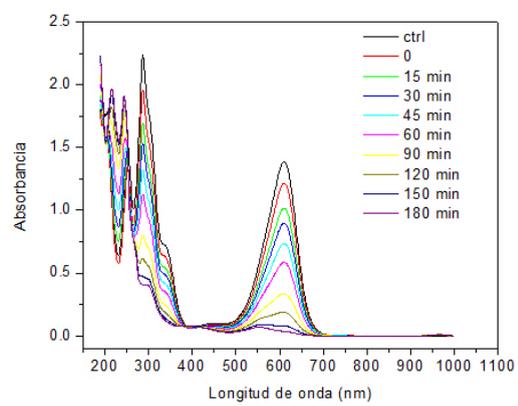
Espectro Bi/Zn , IC - 10 ppm



Espectro con oxigenación, IC - 10 ppm



Espectro IC pH=11.96, IC - 30 ppm



Espectro IC sin alterar el pH, IC - 30 ppm