



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE  $\beta - Bi_2O_3$  BAJO LA INFLUENCIA DE LA DIETANOLAMINA**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**MARISOL DE LAS MERCEDES LÓPEZ GARCÍA**



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx.**

**22 de marzo de 2017**



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.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**        **PROFESOR:** MIGUEL ANTONIO COSTAS BASÍN

**VOCAL:**             **PROFESOR:** NORMA ANGÉLICA MACÍAS RUVALCABA

**SECRETARIO:**     **PROFESOR:** MONSERRAT BIZARRO SORDO

**1er. SUPLENTE:**    **PROFESOR:** ABEL HUMBERTO CORTÉS ARCE

**2do. SUPLENTE:**   **PROFESOR:** JOSÉ LUIS LÓPEZ CERVANTES

### **SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

**LABORATORIO 203, DEPARTAMENTO DE MATERIALES DE BAJA DIMENSIONALIDAD, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.**

**ASESOR DEL TEMA: DRA. MONSERRAT BIZARRO SORDO**

**FIRMA:** \_\_\_\_\_

**SUSTENTANTE: MARISOL DE LAS MERCEDES LÓPEZ GARCÍA**

**FIRMA:** \_\_\_\_\_

## **Agradecimientos**

Agradezco el apoyo financiero otorgado por parte de DEGAPA-UNAM con el proyecto PA-PIIT con clave **IN106015** que tiene por título: **Influencia de la morfología en las propiedades fotocatalíticas de semiconductores basados en ZnO y  $Bi_2O_3$** .

# Índice

1. Abreviaturas y símbolos	8
2. Introducción	9
3. Objetivo general del proyecto.	11
3.1. Objetivos particulares.	11
3.2. Justificación del proyecto.	11
4. Marco teórico.	12
4.1. ¿Qué es un semiconductor?	12
4.2. Modelo de bandas.	12
4.3. Determinación del Band gap	13
4.4. Reacción fotocatalítica.	15
4.5. Bismuto	18
4.5.1. Óxido de bismuto	19
4.6. Técnica de síntesis de las películas.	20
4.6.1. Rociado pirolítico	20
5. Metodología	23
5.1. Síntesis de las películas.	23
5.1.1. Disoluciones precursoras	23
5.1.2. Limpieza de los sustratos	23
5.1.3. Depósito	23
5.2. Caracterización de las películas	23
5.3. Pruebas fotocatalíticas	24
6. Resultados y discusión	25
6.1. Caracterización de las películas.	25
6.1.1. Difracción de rayos X.	25
6.1.2. Tamaño de cristal	27
6.1.3. Medición de la brecha prohibida	28
6.1.4. Morfología de las películas.	31
6.2. Seguimiento de la reacción fotocatalítica.	37
6.2.1. Influencia de la rugosidad de las películas en la fotocatalisis.	39
6.2.2. Efecto de la DEA en la reacción.	41
6.3. Espectro electrónico de la reacción fotocatalítica	43
7. Conclusiones	47

**8. Sugerencias a trabajo futuro.**

**47**

## Índice de figuras

1.	Gráfica que muestra el comportamiento de un semiconductor de banda directa uno de banda indirecta . . . . .	14
2.	Esquema del proceso fotocatalítico . . . . .	16
3.	Comportamiento de una reacción unimolecular, el cual sigue un comportamiento tipo Langmuir. . . . .	18
4.	Diagrama de fases del óxido de bismuto a diferentes temperaturas . . . . .	20
5.	Esquema de la técnica de rociado pirolítico . . . . .	21
6.	Rayos X de las películas con diferente rugosidad pero misma cantidad de DEA en el precursor (0.075M) . . . . .	26
7.	Comparación de los espectros de DRX de las películas depositadas con y sin DEA	27
8.	Gráficas con las que se obtuvo el bandgap estimado de las películas sintetizadas con diferente cantidad de DEA . . . . .	29
9.	Gráficas con las que se obtuvo el bandgap de manera directa de las películas sintetizadas con diferente cantidad de DEA . . . . .	30
10.	Morfología de las películas con 0.075 M de DEA en la disolución precursora, pero con diferente rugosidad, obtenidas con la técnica SEM. Magnificación de 10 000x	32
11.	Morfología de las películas con 0.075 M de DEA en la disolución precursora, pero con diferente rugosidad, obtenidas con la técnica SEM. Magnificación de 50 000x	33
12.	Morfología de las películas con diferente concentración de DEA en la disolución precursora, obtenidas con la técnica SEM. Magnificación de 25 000x . . . . .	35
13.	Morfología de las películas con diferente concentración de DEA en la disolución precursora, obtenidas con la técnica SEM. Magnificación de 50 000x . . . . .	36
14.	Curva de calibración del colorante IC, midiendo la absorbancia en 611nm . . . . .	37
15.	Fotólisis del IC en a) se muestra el decremento de la concentración del colorante bajo irradiación UV, en b) se muestra su tratamiento cinético de 1 <sup>er</sup> orden . . . . .	38
16.	Representación del tratamiento gráfico para una cinética de orden cero, de primer orden y de segundo orden. . . . .	39
17.	Izquierda: Cinética de la reacción del IC con películas de diferentes rugosidades. Derecha: variación de la rapidez de la reacción en función de la rugosidad. . . . .	40
18.	Comportamiento de la reacción con respecto a la variación de la DEA agregada en la solución precursora. . . . .	42
19.	Efecto de la DEA en la cinética de la reducción del IC . . . . .	43
20.	Variación de la constante de rapidez en función de la concentración de DEA en la disolución precursora. . . . .	44
21.	Izquierda: espectro electrónico de la reacción fotocatalítica del índigo carmín con las películas obtenidas de óxido de bismuto. Derecha: espectro típico de una oxidación del colorante índigo carmín (Imagen obtenida del artículo de Gemeay)	45
22.	Reducción del colorante índigo carmín . . . . .	45

## Índice de tablas

1.	Transición electrónica en semiconductores a la izquierda se muestra un esquema de band gap directo, a la derecha se muestra un esquema de band gap indirecto.	14
2.	Características generales de las películas sintetizadas . . . . .	25
3.	Tamaño de cristal . . . . .	28
4.	Valores de la brecha de banda prohibida. . . . .	31
5.	Características generales de las películas sintetizadas con 0.075M de DEA . . . . .	34
6.	Características generales de las películas sintetizadas . . . . .	34
7.	Características de las películas sintetizadas con 0.075M de DEA . . . . .	40
8.	Características generales de las películas sintetizadas y su constante de rapidez .	41
9.	Características generales de las películas. . . . .	41



# 1. Abreviaturas y símbolos

**IC** índigo carmín

**DEA** dietanolamina

**UV** radiación ultravioleta

**DRX** Difracción de rayos X

**SEM** Microscopía de Barrido electrónico

## 2. Introducción

En la actualidad han surgido diversos métodos que permiten degradar compuestos tóxicos y contaminantes de manera eficiente. Uno de estos métodos es la fotocatalisis, que consiste en utilizar un catalizador que pueda activarse mediante luz para iniciar reacciones de oxidación y reducción.<sup>1</sup> Estas reacciones pueden permitir la degradación de algunos compuestos orgánicos. Los fotocatalizadores son generalmente semiconductores que tienen una brecha prohibida grande, alrededor de los 3 eV, que corresponde al intervalo ultravioleta del espectro electromagnético. Tal es el caso del óxido de titanio  $TiO_2$ , que ha sido ampliamente utilizado como fotocatalizador por su estabilidad química, buena eficiencia y baja toxicidad. Sin embargo, al activarse únicamente con luz UV se desaprovecha la mayor parte de la radiación solar, ya que solo un 5% es radiación UV.<sup>1,2</sup> Es por esto que las investigaciones recientes se enfocan en obtener fotocatalizadores que puedan activarse con luz visible. Esto ha sido posible mediante la introducción de impurezas a la red cristalina del  $TiO_2$ , ya que éstas permiten la disminución de la brecha prohibida. Otro semiconductor que presenta buena respuesta fotocatalítica es el óxido de zinc  $ZnO$  el cual también se ha modificado mediante impurezas para mejorarlo.<sup>3</sup> Por otro lado, recientemente se encontró que el óxido de bismuto  $Bi_2O_3$  presenta actividad fotocatalítica,<sup>2,4-6</sup> la ventaja de este semiconductor es que su brecha prohibida puede variar entre 2.2 y 3.9 eV, según la fase cristalina en la que se encuentre.<sup>4</sup> Esta característica se puede emplear para obtener un fotocatalizador que pueda activarse con luz visible, logrando un mejor uso de la energía solar.<sup>1,2</sup> Además México se encuentra en los primeros lugares en la producción de bismuto y es de gran relevancia encontrar más aplicaciones para este material, ya que actualmente su uso es reducido y muy específico: como componente en aleaciones de bajo punto de fusión y aditivos metalúrgicos y en menor medida en cosméticos y algunos medicamentos (como antiácidos).

La aplicación de los fotocatalizadores puede ser muy variada, sin embargo una que ha cobrado gran importancia es la del tratamiento de agua, pues permite la degradación completa de compuestos orgánicos que otras técnicas no pueden eliminar, entre ellos los colorantes textiles. Los fotocatalizadores se obtienen generalmente en forma de polvo, pero para la aplicación de tratamiento de agua es más conveniente obtenerlo en forma de película delgada. Así se evitan los procesos de separación del catalizador después del proceso de degradación.<sup>1,2</sup> por lo anterior se han realizado estudios para soportar los semiconductores.

La desventaja del material depositado en película delgada es que se disminuye el área de contacto con el compuesto a tratar, por lo que la reacción puede ser mucho más lenta. Para incrementar el área expuesta del catalizador en la película es necesario crear una morfología superficial rugosa y nanoestructurada que genere más puntos de contacto que una película lisa, con lo que se mejorarían sus propiedades fotocatalíticas (rapidez de reacción) en una reacción.

En nuestro estudio se realizaron películas delgadas de óxido de bismuto  $Bi_2O_3$ , usando el método de rociado pirolítico. Se estudió el efecto de la adición de la dietanolamina como agente estructurante en la morfología superficial de las películas y la actividad fotocatalítica de estas películas. La dietanolamina es un tensoactivo que se utiliza como agente estabilizador en disolventes no acuosos para la formación de nanoestructuras cristalinas de  $ZnO$ <sup>3</sup>

En este caso, la DEA puede actuar como un tensoactivo catiónico ayudando a obtener una mejor solubilidad del reactivo acetato de bismuto con la mezcla de disolvente ácido acético/agua.<sup>7</sup> Así se evita la precipitación del acetato de bismuto. Por otro lado, la adición de DEA modifica la tensión superficial de la disolución cambiando los parámetros de depósito. Como se muestra en el presente trabajo, la DEA en la solución precursora permite una mayor estructuración de las películas y una mejoría en las propiedades fotocatalíticas.

### 3. Objetivo general del proyecto.

Estudio del efecto de la dietanolamina en la morfología de las películas de  $Bi_2O_3$  y su efecto en sus propiedades fotocatalíticas en la degradación del índigo carmín.

#### 3.1. Objetivos particulares.

- Obtención de películas delgadas de  $Bi_2O_3$  fase  $\beta$  por la técnica de rocío pirolítico.
- Caracterización de las películas por difracción de rayos X, microscopía de barrido electrónico, perfilometría y espectroscopía UV-VIS.
- Evaluar las propiedades fotocatalíticas del material usando el colorante índigo carmín

#### 3.2. Justificación del proyecto.

En México existen yacimientos de bismuto y es uno de los principales productores a nivel mundial. Actualmente sus usos son limitados: como materia prima para aleaciones y aditivos metalúrgicos, para la fabricación de cosméticos y en la industria farmacéutica. La mayor parte de este producto se exporta, por lo que existe un interés científico y tecnológico en encontrar nuevas aplicaciones que le den un mayor valor agregado. En ese sentido el óxido de bismuto es un semiconductor que tiene una brecha prohibida entre 2.2 y 3.9 eV, según la fase cristalina en la que se encuentre. Esto ha motivado su obtención en fases con brechas pequeñas para su posible aplicación en procesos de fotocatalisis heterogénea bajo iluminación con luz visible para degradar contaminantes en el agua, por lo que se eligió probar las propiedades fotocatalíticas de las películas en índigo carmín (IC) porque es un colorante usado en la industria textil. El óxido de bismuto en película delgada permite un fácil retiro del catalizador de la disolución en estudio, sin embargo tiene la desventaja de que se reduce el área superficial en comparación con el catalizador en forma de polvo. Por tal motivo se busca siempre incrementar la rugosidad de las películas y así compensar la pérdida de área expuesta en el fotocatalizador. Con este fin se agregó dietanolamina a la disolución precursora para obtener películas de  $Bi_2O_3$  con mayor rugosidad y morfología más adecuada para las reacciones catalíticas.

## 4. Marco teórico.

### 4.1. ¿Qué es un semiconductor?

Los semiconductores son sólidos que tienen un número uniforme de electrones de valencia por unidad de celda y no pueden conducir la electricidad a la temperatura del cero absoluto, debido a que su banda de valencia llena en electrones esta separada de su banda de conducción vacía, por una región de banda prohibida, por lo que al cero absoluto se tiene una probabilidad cero de que se produzca una excitación de un electrón de la banda de valencia a la de conducción, al aumentar la temperatura la probabilidad de que esto ocurra se incrementa. La diferencia con un aislante es el tamaño de la brecha de banda prohibida (band gap) ya que en estos últimos es muy grande, por lo que es casi imposible que se de una transición electrónica; usualmente se considera que un semiconductor tiene un band gap en el rango de 150-290 KJ/mol (1-4 eV). Un semiconductor es diferente de un metal porque un metal no tiene las bandas de valencia y de conducción separadas.<sup>8-11</sup>

### 4.2. Modelo de bandas.

El modelo de bandas de los semiconductores surge como una extensión de la combinación lineal de orbitales atómicos de la teoría de orbitales moleculares. Donde n orbitales atómicos producen n orbitales moleculares ortonormales, existiendo siempre un orbital molecular enlazante de mínima energía y un orbital antienlazante de máxima energía. En un arreglo cristalino un conjunto de orbitales forma una serie finita y discreta de niveles energéticos tan cercanos entre sí, que forman un sistema casi continuo de energías el cual es llamado banda de orbitales o simplemente banda. Al último nivel ocupado de la banda se le nombra nivel de Fermi. Existen 2 bandas, la banda de valencia es la que esta totalmente llena de electrones; la banda de conducción esta vacía o parcialmente llena de electrones.<sup>12</sup>

A continuación se muestra una parte del tratamiento matemático del modelo de bandas, para lo cual se parte de que el semiconductor es un sólido cristalino, en el que sus estados estacionarios están descritos por la siguiente ecuación de Schödinger:

$$\widehat{H}\Psi(r_i, R_i) = \epsilon\Psi(r_i, R_i) \quad (1)$$

Donde:  $\Psi(r_i, R_i)$  es la función de onda,  $\epsilon$  es la energía,  $\widehat{H}$  es el operador hamiltoniano del cristal

El hamiltoniano es:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{ri}^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_J \frac{1}{M_J} \nabla_{RJ}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{z_i z_k e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R_{jk}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{ik}} \quad (2)$$

En la ecuación (2) el tercer, cuarto y quinto término corresponden a la energía potencial de interacción entre los dos electrones, entre dos núcleos y entre los electrones y los núcleos.  $M_J$  es la masa del núcleo,  $m$  es la masa del electrón,  $J, r_{ij}$  y  $R_J$  son los radios vectores del electrón  $i$  y del núcleo  $J$ ;  $r_{ij}, R_{jk}$  y  $R_{ik}$  son las distancias entre los electrones, núcleos y electrones y núcleos;  $z_J$  es el número atómico del núcleo  $J$ . Resolver esta ecuación es casi imposible matemáticamente, porque contiene un número de variables independientes igual al número de partículas que es alrededor de  $10^{22}$  por  $cm^3$ . Por esto se suelen realizar consideraciones físicas que dan aproximaciones a la solución del problema del cristal.<sup>13</sup>

### 4.3. Determinación del Band gap

Como se mencionó en el modelo de bandas, el band gap es la energía que un fotón debe ceder para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción; la medición del band gap es importante porque este valor está relacionado con la estructura de bandas del material. El modelo físico que describe este proceso está basado en la mecánica cuántica.<sup>14</sup>

La absorción de luz por un medio óptico es cuantificado por el coeficiente de absorción  $\alpha$ <sup>15</sup> el cual cuenta con toda la información de la interacción: materia-luz.

Mediante el uso de la mecánica cuántica se obtienen las siguientes ecuaciones simplificadas, que representan la probabilidad de excitar un electrón de un estado inicial a uno final por la absorción de un fotón para cualquier semiconductor.<sup>14</sup>

Para  $\hbar\omega < Eg, \alpha = 0$

Para un semiconductor de gap directo (cuadro 1 izquierda)

Para  $\hbar\omega \geq Eg, \alpha \propto (\hbar\omega - Eg)^{1/2}$

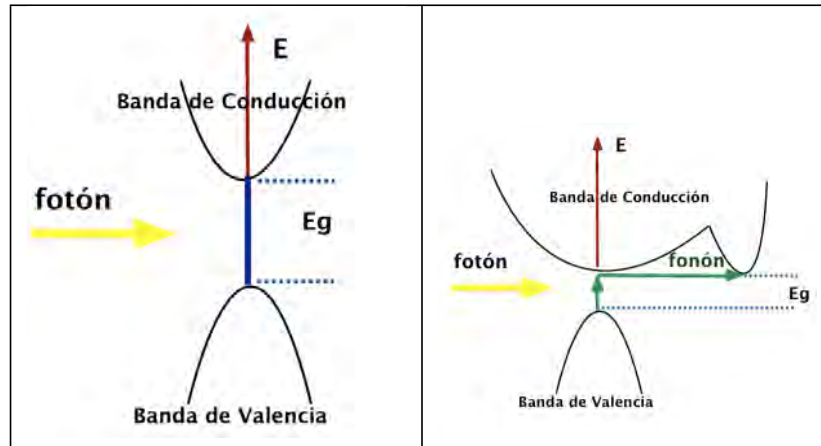
Para un semiconductor de gap indirecto (cuadro 1 derecha)

Para  $\hbar\omega \geq Eg, \alpha \propto (\hbar\omega - Eg \pm \hbar\Omega)^2$

Donde  $\hbar\Omega$  es la energía del fonón que asiste el proceso de la transición en un semiconductor indirecto como se muestra en el cuadro 1 derecha

La velocidad de transición en la absorción indirecta es más pequeña que la absorción directa debido a que la indirecta es un proceso de segundo orden donde un fotón puede ser destruido y un fonón puede ser generado o destruido; mientras que en la transición directa es un proceso

Tabla 1: Transición electrónica en semiconductores a la izquierda se muestra un esquema de band gap directo, a la derecha se muestra un esquema de band gap indirecto.



de primer orden donde los fonones no están involucrados como se aprecia en el tabla 1. En la figura 1 se muestran el comportamiento que tendría un semiconductor con una band gap directo y el que tendría con un band gap indirecto.

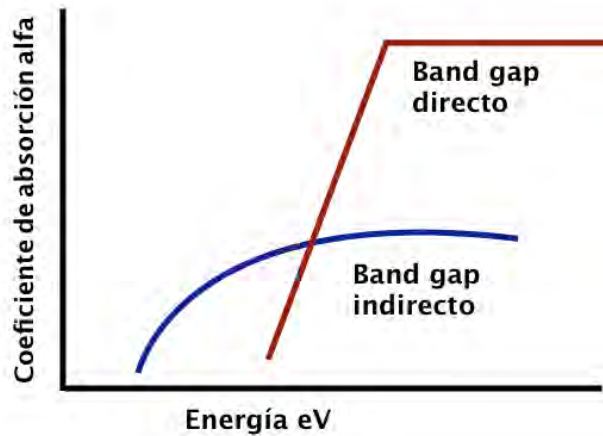


Figura 1: Gráfica que muestra el comportamiento de un semiconductor de banda directa uno de banda indirecta

El band gap puede ser calculado experimentalmente por graficación de:

$\alpha^2$  vs  $\hbar\omega$  para un semiconductor de band gap directa  
 $\alpha^{1/2}$  vs  $\hbar\omega$  para un semiconductor de band gap indirecto

Donde el coeficiente de absorción  $\alpha$  se obtiene despejando la ley de Beer

$$I = I_0 e^{-\alpha d}$$

Donde:

$I$  y  $I_0$  son las intensidades final e inicial de la luz  
 $\alpha$  es el coeficiente de absorción  
 $d$  es la longitud del medio atravesada por la luz

#### 4.4. Reacción fotocatalítica.

Una reacción fotocatalítica es aquella que ocurre cuando un semiconductor se irradia con fotones que contienen energía igual o mayor que su brecha de energía prohibida (separación que hay de la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor). El semiconductor absorbe los fotones y su energía se utiliza para promover un electrón de la banda de valencia a la de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. Los electrones en la banda de conducción son buenos reductores y los huecos en la banda de valencia son buenos oxidantes. (Figura 2)

La catálisis heterogénea es un proceso con 2 fases diferentes; en donde el catalizador se encuentra en fase sólida y los reactivos pueden estar en fase gas o líquida como en el presente estudio. El sistema se irradia con luz para que el catalizador, el cual es un semiconductor, se active al absorber luz con energía mayor o igual a la de su brecha prohibida. Al absorber estos fotones los electrones de la banda de valencia se promueven a la banda de conducción, formando un par electrón-hueco (Figura 1); dichas cargas generadas migran a la superficie del semiconductor y entran en contacto con las especies presentes en el medio, ocasionando reacciones de oxidación y de reducción, como lo son las reacciones de: neutralización de carga, de formación de radicales<sup>16</sup>





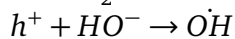
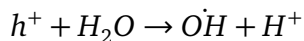
Figura 2: Esquema del proceso fotocatalítico

Las reacciones que se pueden dar cuando se forman los pares de electrón-hueco son:

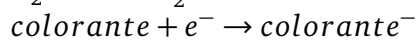
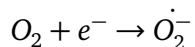
- Los huecos positivos pueden oxidar al contaminante o al agua, en el agua podrían formar radicales hidroxilo los cuales son muy oxidantes y podrían reaccionar con el contaminante.
- Los electrones de la banda de conducción reducen al colorante o al oxígeno absorbido en la superficie produciendo radicales superóxido los cuales también son oxidantes fuertes y además contribuyen a la formación del peróxido de hidrógeno.
- Los radicales oxidan la materia orgánica hasta  $CO_2$  y  $H_2O$ .

Ejemplos de reacciones

**En la banda de valencia se producen:**



**En la banda de conducción**



Las etapas mediante las cuales se da la fotocatalisis heterogénea son:<sup>17</sup>

1. Difusión de los reactivos a la superficie (se considera generalmente rápida)
2. Adsorción de los reactivos en la superficie
3. Difusión de los reactivos a los sitios activos de la superficie
4. Reacción de las especies adsorbidas
5. Desorción de los productos de reacción
6. Difusión de los productos lejos de la superficie.

### Adsorción

La adsorción es el proceso donde una sustancia (adsorbato) se adhiere a la superficie de un sólido (adsorbente) por lo que el adsorbato solo se queda sobre la superficie. Si la interacción entre el adsorbato y el adsorbente se debe solo a fuerzas de Van der Waals, se trata de una adsorción física en la cual los calores de adsorción son bajos y un aumento en la temperatura disminuye la adsorción. Cuando las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente (se rompen y forman enlaces) con la superficie se denomina adsorción química.<sup>10</sup>

### Reacciones químicas en superficies

En las reacciones de superficie es muy importante la molecularidad de una reacción que es el número de moléculas de reactivo que puede unirse en el curso de una reacción en la superficie; y se deduce a partir de una cinética basada en datos experimentales y en consideraciones teóricas. Las reacciones en las que participa una sustancia reactiva generalmente son unimoleculares. Las reacciones de superficie unimoleculares pueden ser tratadas como una isoterma de adsorción de Langmuir,<sup>18</sup> el cual asume que la desorción de los productos es rápida y que la reacción sobre las especies adsorbidas es el paso lento de la reacción. En el caso más sencillo la velocidad de reacción es proporcional a  $\theta$  y la ecuación que resulta es:

$$v = a\theta = \frac{aK[A]}{1 + K[A]}$$

Donde:

a=constante cinética

K=constante de equilibrio de adsorción y desorción ( $\frac{K_a}{K_d}$ )

$\theta$ =fracción de la superficie cubierta por moléculas adsorbidas

$[A]$  = es la concentración de las moléculas en fase gaseosa o líquida presente en la interfase del fotocatalizador

En la figura 3 se muestra el comportamiento de una reacción unimolecular para una reacción llevada a cabo en fase heterogénea y se puede observar que la dependencia de la velocidad ( $V$ ) con respecto a  $[A]$  es igual a la de una isoterma de Langmuir. A concentraciones altas de la sustancia en disolución la velocidad es independiente de la concentración, de orden cero, mientras que a concentraciones bajas (cuando:  $K[A] \ll 1$  la cinética es de 1<sup>er</sup> orden.

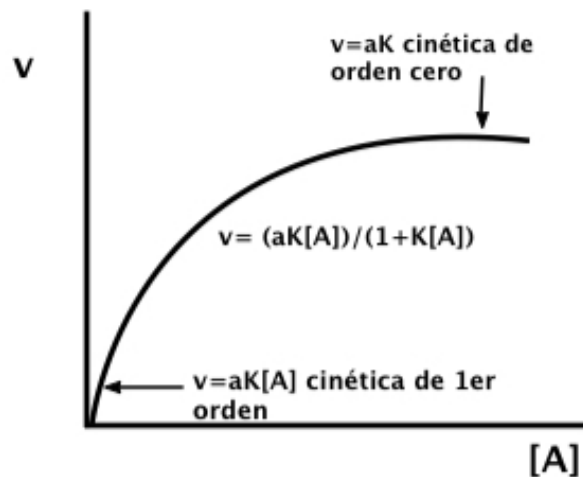


Figura 3: Comportamiento de una reacción unimolecular, el cual sigue un comportamiento tipo Langmuir.

#### 4.5. Bismuto

El Bismuto se encuentra de forma natural como bismita (óxido de bismuto) y bismutita (sulfuro de bismuto); la producción de bismuto está ligada a la refinación del cobre. El bismuto se ha usado en fármacos en astringentes y antiácidos, como componente en cosméticos para dar una tonalidad nacarada, en componente para aleaciones de bajo punto de fusión y aditivos metalúrgicos, estos dos últimos son los más importantes (E.U.A. consume para estos fines un 64% de la producción mundial). Actualmente ha tenido un auge en la fabricación de nanomateriales. Los mayores productores de bismuto son: China, Peru y México.

Pertenece a la familia VA, su conductividad térmica es la más baja de todos los metales, forma compuestos con estado de oxidación +3 y +5, los compuestos de interés suelen ser óxidos,

sulfuros, oxiclорuros, carbonatos y nitratos.<sup>19</sup> Debido al gran radio del  $Bi^{3+}$  no forma complejos con amoniacο, ni con cianuro, forma solo complejos más estables con citratos, oxalatos, manitol, tiocianato, ioduro y glicerina.<sup>20</sup>

#### 4.5.1. Óxido de bismuto

El óxido de bismuto tiene un band gap de 2.2 a 3.9 eV, en comparación con el del  $TiO_2$  que es de 3 a 3.2eV, en este último rango es necesario usar radiación UV para obtener la transición de un electrón de la banda de valencia a la de conducción. Se ha determinado que en el espectro de emisión solar sólo se tiene un 5 % de radiación UV. Debido a esto se ha empezado a investigar el óxido de bismuto en fotocatalisis

Se conocen 6 formas polimórficas del óxido de bismuto ( $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \omega, \epsilon$ ), las cuales se obtienen en diferentes condiciones.

- Fase  $\alpha$  (monoclínica) 339°C-650 °C
- Fase  $\beta$  (tetragonal) 420 °C-450 °C
- Fase  $\gamma$  (cubica centrada en el cuerpo) 639°C
- Fase  $\delta$  (cubica centrada en la cara) de 730°C a 824 °C
- Fase  $\omega$  (triclínica) a 800 °C
- Fase  $\epsilon$  (ortorombica) abajo de 400°C

Las fases estables son:  $\alpha$  y  $\delta$ , la primera se forma a baja temperatura a partir de la forma orthorombica (figura 4) y la última a alta temperatura, las otras fases son metaestables.<sup>21</sup> Sin embargo, se ha visto que en películas delgadas las temperaturas en las que se obtiene cada fase dependen estrechamente del método de síntesis.<sup>22</sup> Se sabe que la forma de la estructura cristalina afecta sus propiedades eléctricas y ópticas, se ha reportado que la fase  $\delta$  es el mejor óxido conductor iónico. La fase  $\alpha$  es un semiconductor tipo p.<sup>23</sup> Se ha reportado que la fase  $\beta$  tiene un band gap de 2.56 eV, lo cual lo hace viable para un estudio con luz solar.<sup>4</sup> Debido a que la fase  $\beta$  es tetragonal, los electrones y los huecos pueden tener una vida larga antes de que suceda su recombinación.<sup>6</sup>

A continuación se muestra un diagrama de cambio de fases del óxido de bismuto, en función de la temperatura (Figura 4).

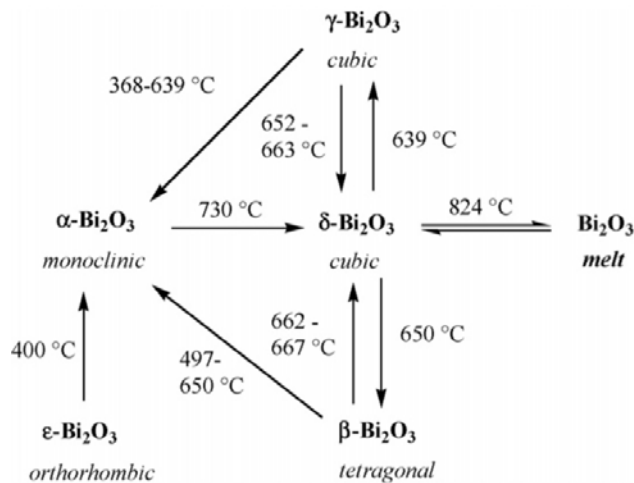


Figura 4: Diagrama de fases del óxido de bismuto a diferentes temperaturas

## 4.6. Técnica de síntesis de las películas.

### 4.6.1. Rociado pirolítico

La técnica de rociado pirolítico consiste en que una solución precursora llegue al sustrato en forma de gotitas finas, las cuales contienen los reactivos que se depositarán, éstas llegan a los sustratos que están sobre un baño de estaño, produciéndose reacciones pirolíticas. Para lo cual los precursores son disueltos en el disolvente apropiado para que el disolvente sea volátil a la temperatura de depósito y no aparezca en los productos formados en el depósito.<sup>24</sup> La solución es rociada con un gas acarreador, usualmente es aire; el rociado cae al sustrato el cual tiene una cierta temperatura controlada.<sup>25</sup>

La disolución precursora pasa por un rotámetro, en el que se controla el flujo con el que llega a la válvula de rociado; por lo que es necesario tener un compresor el cual va a dar el flujo de aire adecuado para que se dé el rociado, este cae sobre los sustratos de vidrio que se encuentran sobre un baño de estaño con una temperatura controlada por un termopar y un regulador de temperatura, el cual está conectado a unas resistencias (Figura 5).



Figura 5: Esquema de la técnica de rociado pirolítico

Las ventajas que tiene la técnica son: Es una técnica simple y de bajo costo, opera a presiones atmosféricas, se pueden escoger una gran variedad de precursores, tiene una alta rapidez de depósito, trabaja de 100°C a 500°C. Se obtiene una alta rugosidad en las superficie del sustrato depositado. Los depósitos realizados por esta técnica son dependientes de: la concentración de la solución, la temperatura de descomposición de la disolución precursora, el flujo de depósito, el gas acarreador, el volumen depositado de la disolución y de distancia del rocío (separación de la válvula con el sustrato donde se deposita).<sup>26</sup> Un deposito ideal es aquel donde una gran parte de la evaporación del disolvente se da un poco antes de que el producto se deposite en el sustrato.<sup>24</sup>

La temperatura puede afectar en la morfología de la película (se considera el factor principal) en ocasiones al aumentar esta se obtiene una microestructura porosa o como en el caso de estudio puede ocurrir un cambio en la fase cristalina. La disolución precursora es considerada la segunda variable, ya que el disolvente, el tipo de sal precursora y los aditivos adicionados influyen, como se ha reportado que en los depósitos con  $TiO_2$  el uso de ácido acético en la disolución precursora elimina la estructuración agrietada por una cristalización definida. Otro factor es el transporte del aerosol, en el depósito siempre se busca que un gran número de gotitas lleguen al sustrato sin la formación de partículas de polvo; las gotitas del aerosol experimentan la evaporación del disolvente, por lo que el gradiente de concentración dentro de la gota aumenta y cuando rebasa el límite de solubilidad, comienza a precipitar, si esto sucede relativamente lejos del sustrato la adherencia es baja y hay formación de costras porosas,

debido a esto se buscan gotas pequeñas porque forman un película más homogénea y disminuye la probabilidad de obtener partículas huecas. La eficiencia del depósito aumenta con el aumento de los flujos de gas y de la disolución precursora y disminuyen con la distancia de la boquilla-sustrato.<sup>27</sup>

## 5. Metodología

### 5.1. Síntesis de las películas.

#### 5.1.1. Disoluciones precursoras

Se pesó la cantidad necesaria de acetato de bismuto (ALDRICH  $\geq$  99.99% y STREM CHEMICALS 99%) para obtener una disolución con una concentración de 0.05 M se disolvió primero en un 25% v/v de ácido acético. Se sometió a agitación y calentamiento (45 °C) hasta obtener una disolución transparente, después se le agregó poco a poco agua destilada y desionizada (75% v/v), se agregó la cantidad correspondiente de dietanolamina (DEA), la concentración se varió en: 0.075 M, 0.1 M y 0.125 M; al final las disoluciones precursoras tuvieron un pH cercano a 2.

#### 5.1.2. Limpieza de los sustratos

Se cortaron vidrios pyrex con dimensiones de  $1 \times 2 \text{ cm}^2$  para las películas que se utilizaron para la fotocatalisis y de  $1 \text{ cm}^2$  para las muestras con escalón, estas últimas se utilizaron para realizar las caracterizaciones en DXR, SEM y perfilometría, todos estos fueron llamados sustratos y se limpiaron en un baño ultrasónico por 10 min con los siguientes disolventes: primero con tricloroetileno, posteriormente con acetona y al final con metanol. Ya limpios los sustratos se utilizó gas  $N_2$  para secarlos.

#### 5.1.3. Depósito

Se realizaron depósitos por la técnica de rociado pirolítico neumático, a una temperatura de depósito de 450 °C (en cada depósito se utilizaron 2 películas de  $1 \times 2 \text{ cm}^2$  y dos de  $1 \text{ cm}^2$  a una de estas últimas se le colocó un escalón con un pedazo de cobreobjetos), en el depósito a todas las películas se les colocó por la parte inversa una capa de grafito para evitar que el estaño se adhiriera, para lo cual grafito en polvo se disolvió con isopropanol. El depósito se realizó con un flujo de aire de 80 psig (1028 mL/min) y un flujo de solución de 20 psig ( $\sim$  8mL/min), mediciones que fueron tomadas de los rotámetros.

### 5.2. Caracterización de las películas

Las películas se caracterizaron mediante las técnicas de: Difracción de rayos X(DRX) con el equipo Rigaku ULTIMA IV, para lo cual se ocuparon los sustratos de  $1 \text{ cm}^2$ . Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) con el equipo JEOL JSM-7600F, en este también se utilizaron



los sustratos de  $1 \text{ cm}^2$ . Perfilometría con el equipo Sloan Dektak IIA, aquí se ocuparon los sustratos con escalón, ya que el perfilometro mide la diferencia de la altura de una superficie con y sin deposito. El Band gap se midió por espectroscopía UV/VIS con el equipo Shimadzu UV Spectrophotometer UV-1800, en el cual se midió la transmitancia de las películas sintetizadas.

### **5.3. Pruebas fotocatalíticas**

Se preparó una disolución del colorante índigo carmín (MEYER) a una concentración de 5 ppm, la cual se llevó a pH=11. Se colocaron 10 mL de la disolución del colorante en cada vial, en donde se introducen las películas y se le aplica una agitación de 1200 rpm, se someten a obscuridad por 30 min. Pasados los cuales se proporciona una irradiación UV con una lámpara de 9 W (que da una irradiancia de  $26 \text{ W/m}^2$  y tiene un máximo de emisión en 380 nm). Los muestreos se realizan cada 15 min por 1 h, después de ésta cada 30 min. La reacción se siguió por espectroscopía UV-VIS con el equipo Shimadzu UV Spectrophotometer UV-1800

## 6. Resultados y discusión

### 6.1. Caracterización de las películas.

A continuación se presenta la tabla 2 que contiene las características generales de las películas sintetizadas. Todas estas películas se sintetizaron a 450 °C y con un flujo de aire de 80 psi y un flujo de solución de 20 psi. La masa que se muestra en la tabla 2 es la masa depositada.

Tabla 2: Características generales de las películas sintetizadas

Muestras	DEA (M)	Masa (g)	Rugosidad (nm)	Tiempo de rociado (min)	Volumen (mL)
MLG-11	0	0.0009	73.0 ± 10.2	46	190
MLG-19	0	0.0026	237.9 ± 106.6	31	150
MLG-23	0	0.0028	330.0 ± 124.6	34	150
MLG-8	0.075	0.0001	40.4 ± 7.0	28	130
MLG-9	0.075	0.001	152.3 ± 5.1	42	166
MLG10	0.075	0.0053	170.8 ± 16.2	55	228
MLG-20	0.075	0.0027	81.1 ± 20.5	31	150
MLG-24	0.075	0.0085	126.9 ± 41.6	33	150
MLG-12	0.1	0.0057	685.8 ± 184.4	50	150
MLG-25	0.1	0.0064	157.3 ± 49.6	28	150
MLG-29	0.1	0.0038	172.6 ± 70.8	40	150
MLG-13	0.125	0.0033	234.1 ± 50.0	47	200
MLG-26	0.125	0.0047	654.7 ± 381.4	30	150
MLG-30	0.125	0.0039	325.8 ± 28.6	40	150

#### 6.1.1. Difracción de rayos X.

Como se muestra en la tabla 2, se realizaron una serie de películas en las que se les varió la cantidad de dietanolamina en la disolución precursora para su síntesis, también a otras se les modificó el tiempo de depósito para obtener películas con las mismas características pero con diferente rugosidad. A todas las películas se les realizó rayos X y se encontró que todas eran mayoritariamente óxido de bismuto fase  $\beta$  como se muestra en los patrones de difracción de las figuras 6 y 7, una variación en el tiempo de depósito no afecta la fase depositada (figura 6), pero como se observa en la figura 7 los depósitos con dietanolamina (DEA) en la disolución precursora presentan 2 picos correspondientes al  $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ . Esto es debido a que la DEA se encuentra en un exceso en comparación con la concentración del acetato de bismuto (0.05M) en la disolución precursora. Los difractogramas se analizaron con el software

PXL2 y las fichas utilizadas fueron: 01-076-0147 para determinar la fase  $\beta$  del  $Bi_2O_3$  y la 00-048-0575 para determinar el  $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ .

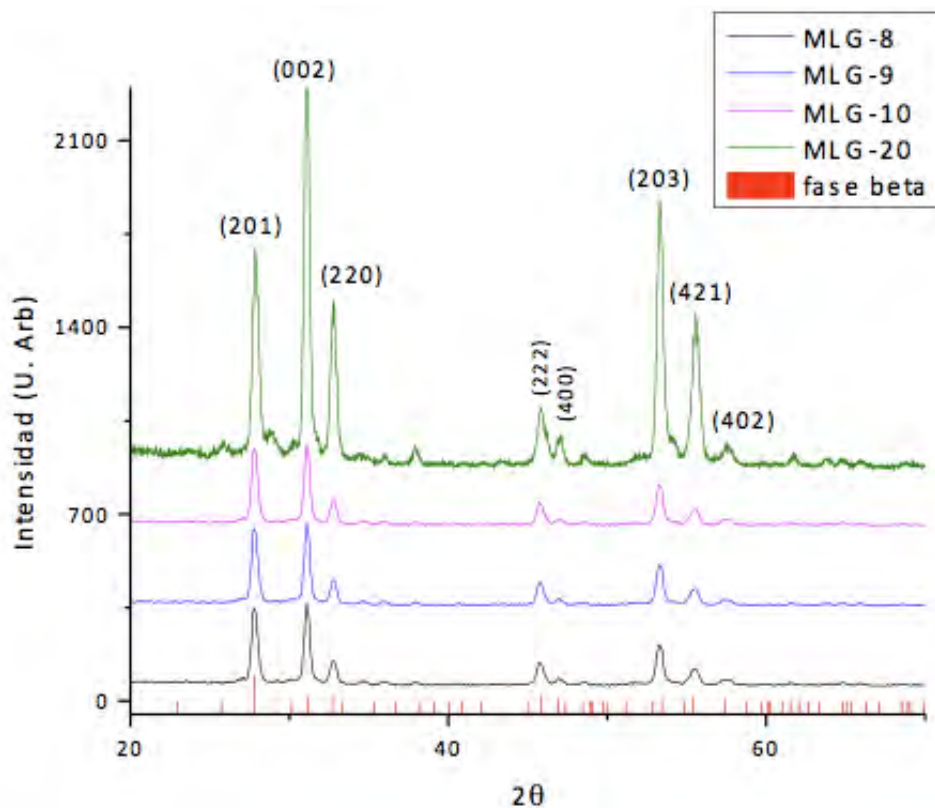


Figura 6: Rayos X de las películas con diferente rugosidad pero misma cantidad de DEA en el precursor (0.075M)

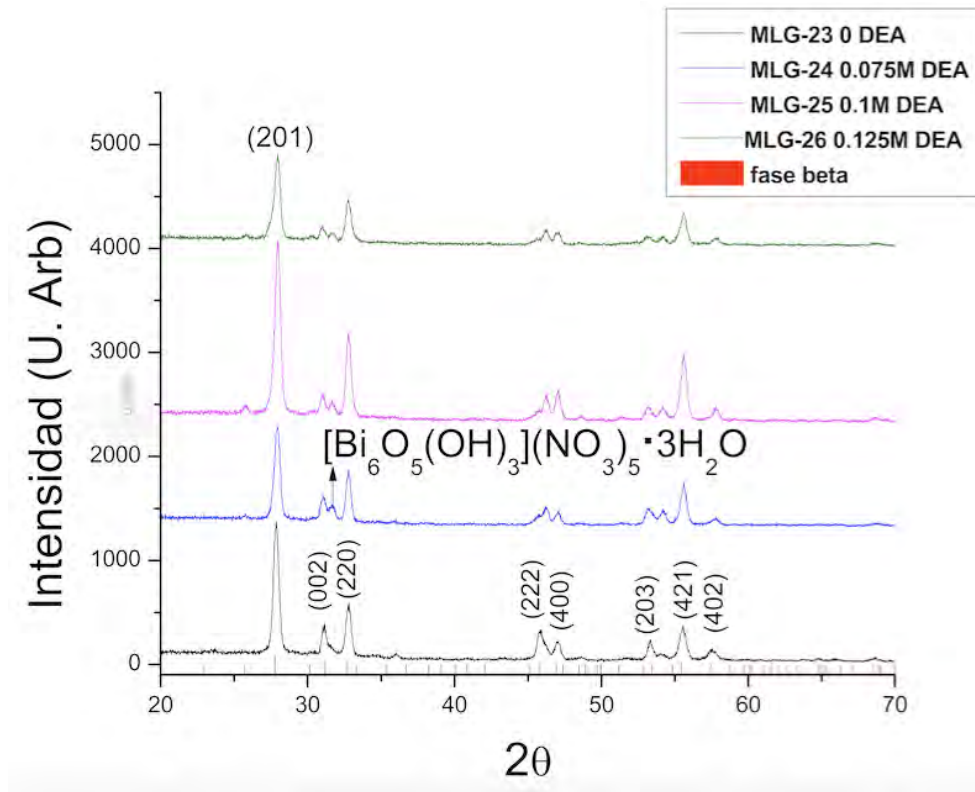


Figura 7: Comparación de los espectros de DRX de las películas depositadas con y sin DEA

### 6.1.2. Tamaño de cristal

Se determinó el tamaño de cristal con los datos proporcionados en los espectros de rayos X y usando la fórmula de Scherrer la cual se muestra a continuación:

$$d = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde:

$\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y tiene un valor de: 0.15405986 nm

$\beta$  es el ancho de la mitad de la altura de un pico

$\theta$  es el ángulo de la difracción

Los valores del tamaño de cristal se muestran en la tabla 3.

Como se observa el tamaño de cristal es casi el mismo para todas las películas de aproximadamente 15 nm, una variación en la concentración de la dietanolamina en la disolución precursora no produce un cambio significativo en el tamaño del cristal en la película depositada.

Tabla 3: Tamaño de cristal

Muestras	DEA (M)	Tamaño promedio de cristal (nm)
MLG-8	0.075	15.4 ± 2.4
MLG-9	0.075	14.3 ± 0.5
MLG10	0.075	15.4 ± 2.4
MLG-20	0.075	15.4 ± 0.6
MLG-23	0	17.0 ± 3.1
MLG-24	0.075	16.8 ± 2.0
MLG-25	0.1	17.0 ± 3.0
MLG-26	0.125	15.3 ± 2.3

### 6.1.3. Medición de la brecha prohibida

Se midió la transmitancia de las películas depositadas con diferente concentración de dietilaminolamina en la disolución precursora, para así poder obtener su valor del bandgap. Se realizaron primero unas gráficas de transmitancia contra la longitud de onda ( $\lambda$ ) para obtener un valor estimado del band-gap. La figura 8 muestra los band-gap estimados.

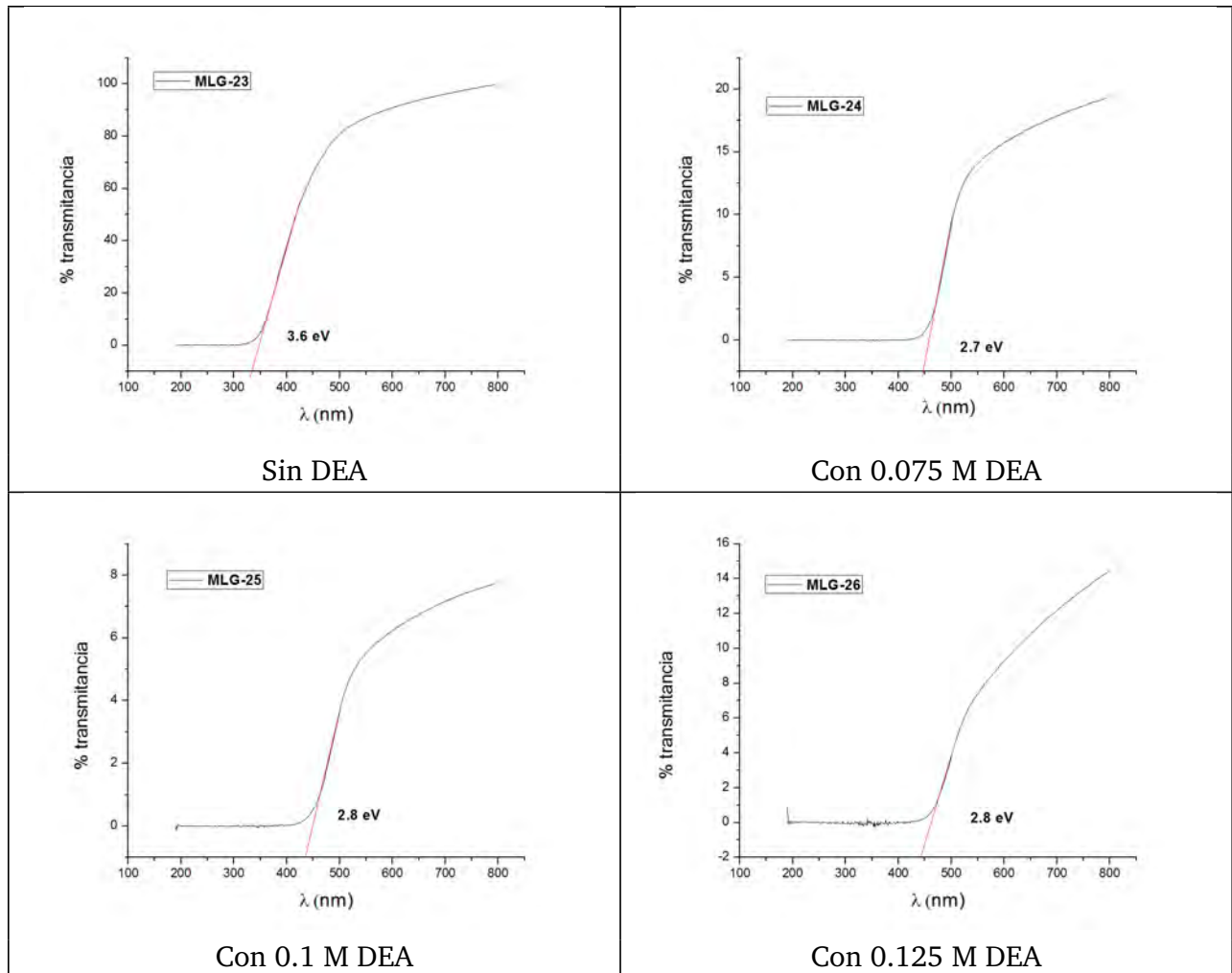


Figura 8: Gráficas con las que se obtuvo el bandgap estimado de las películas sintetizadas con diferente cantidad de DEA

Posteriormente se utilizó la ecuación de Lambert-Beer para determinar el coeficiente de absorción de cada muestra:

$$I = I_0 e^{-\alpha d}$$

Donde:

- I y  $I_0$  son las intensidades de luz final e inicial
- $\alpha$  es el coeficiente de absorción
- d es la distancia del medio atravesada

Para determinar el band gap de forma directa se graficó  $(\alpha E)^2$  contra la energía y se realizó un ajuste lineal en la porción de la gráfica con un valor mayor a 104, como se muestra en la figura 9. Se hizo la extrapolación con el eje horizontal y ese es el valor del band gap:

Gráficas para determinar el band gap de forma directa:

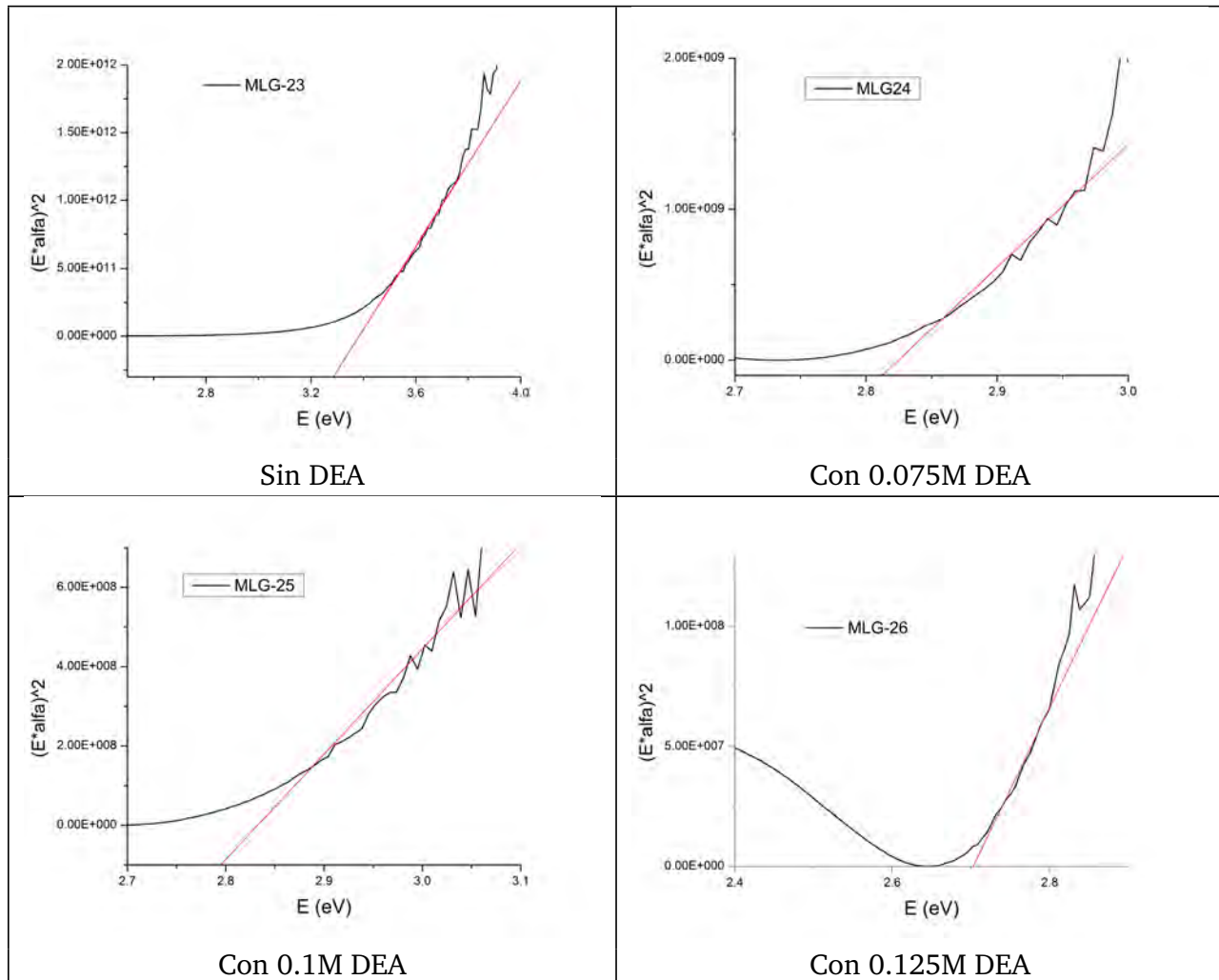


Figura 9: Gráficas con las que se obtuvo el bandgap de manera directa de las películas sintetizadas con diferente cantidad de DEA

El valor del bandgap se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$Eg = -b/m$$

Donde b es la ordenada al origen de la recta ajustada y m es la pendiente.

Tabla 4: Valores de la brecha de banda prohibida.

Muestras	DEA (M)	ordenada al origen	pendiente	bandgap (eV)
MLG-23	0	$-1.03346 \times 10^{13}$	$3.05429 \times 10^{12}$	3.4
MLG-24	0.075	$-2.30226 \times 10^{10}$	$8.15088 \times 10^9$	2.8
MLG-25	0.1	$-7.51993 \times 10^9$	$2.65485 \times 10^9$	2.8
MLG-26	0.125	$1.83406 \times 10^9$	$6.786 \times 10^8$	2.7

Como se observa en la tabla 4. Los valores obtenidos de manera directa son muy parecidos a los valores de los band-gap estimados por transmitancia (figura 8) y tienen un valor cercano a 2.8eV con excepción de la película MLG-23 la cual no contenía DEA en la disolución precursora. Por lo anterior la dietanolamina ayuda a tener un menor valor de band-gap y próximo a 2.8

#### 6.1.4. Morfología de las películas.

##### **Películas con la misma concentración de DEA en la disolución precursora pero diferente volumen depositado.**

Se analizaron películas que contenían 0.075 M de DEA en la disolución precursora pero con diferentes tiempos de depósito, con el fin de observar si había un cambio en la morfología de la película o en la rugosidad de la misma. Para la morfología se utilizó la técnica de Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) y para la rugosidad se uso el perfilómetro. La figura 10 muestra las imágenes de SEM obtenidas con las características mencionadas y las películas son: MLG-8, MLG-9, MLG-10 y MLG-20 con una magnificación de 10 000x, en la figura 11 se muestran las mismas películas pero con una magnificación de 50 000x, y la tabla 5 muestra las características de las películas analizadas en esta sección.



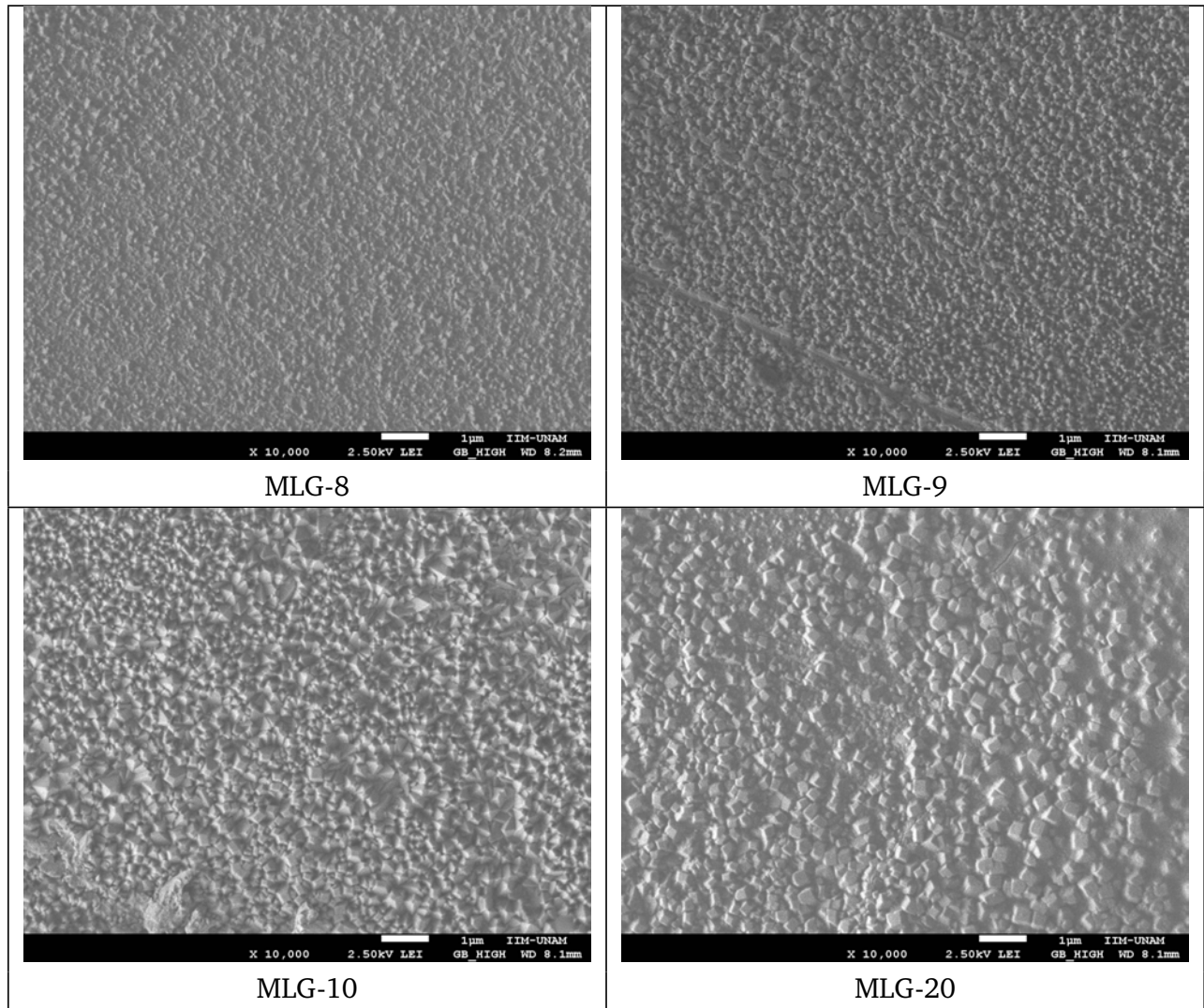


Figura 10: Morfología de las películas con 0.075 M de DEA en la disolución precursora, pero con diferente rugosidad, obtenidas con la técnica SEM. Magnificación de 10 000x

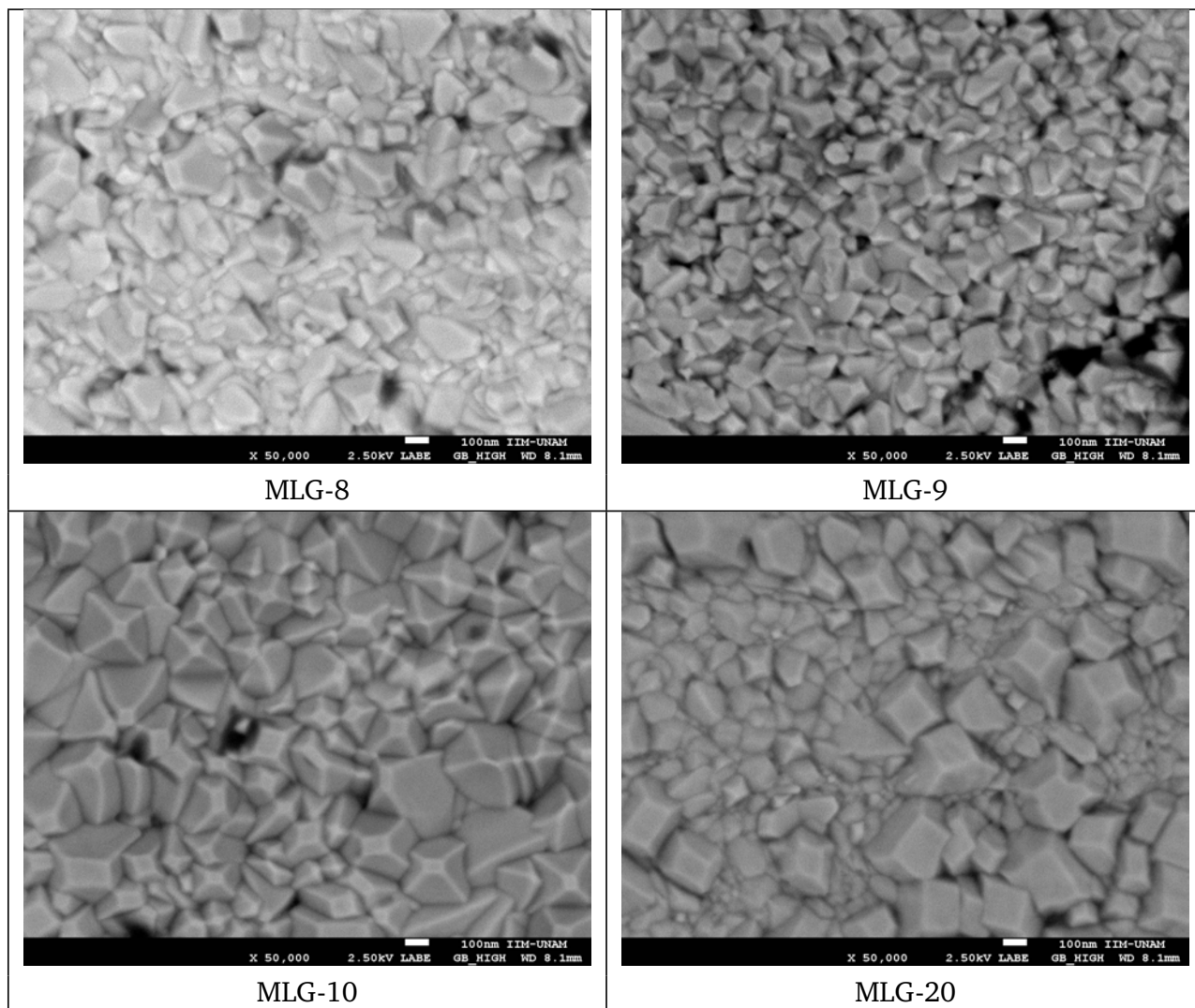


Figura 11: Morfología de las películas con 0.075 M de DEA en la disolución precursora, pero con diferente rugosidad, obtenidas con la técnica SEM. Magnificación de 50 000x

Tabla 5: Características generales de las películas sintetizadas con 0.075M de DEA

Muestras	DEA (M)	Masa (g)	Rugosidad (nm)	Tiempo de rociado (min)	Volumen (mL)
MLG-8	0.075	0.0001	40.4 ± 7.0	28	130
MLG-9	0.075	0.001	152.3 ± 5.1	42	166
MLG10	0.075	0.0053	170.8 ± 16.2	55	228
MLG-20	0.075	0.0027	81.1 ± 20.5	31	150

En la figura 10 se aprecia que a medida que el tiempo aumenta, las estructuras que conforman las películas van aumentando de tamaño cambiando el aspecto de la superficie desde una textura muy lisa hasta una con mayor rugosidad. En la figura 11 se muestran imágenes con mayor amplificación y se puede apreciar claramente que la película MLG-10 (con el mayor tiempo de depósito) tiene una mayor cantidad de estructuras cristalinas tetraédricas y de gran tamaño, 400 nm aproximadamente. Esto puede explicar el hecho de que las mediciones de perfilometría presenten una gran dispersión en los valores, pues hay zonas en las que los cambios de la base hasta la punta de los tetraedros son mucho más grandes que en otras. La película MLG-20 presenta una gran variación en los tamaños de los agregados cristalinos y justifica que los datos de rugosidad obtenidos en perfilometría tengan una gran dispersión. Las películas MLG-8 y MLG-9 presentan cristales pequeños y de tamaño uniforme y nuevamente están en concordancia con los datos de perfilometría (tiene una dispersión de los datos de rugosidad baja).

#### **Películas con diferente concentración de DEA en la disolución precursora.**

Se analizaron películas que tenían diferente cantidad de dietanolamina en su disolución precursora, para determinar si la DEA agregada tenía un efecto en la morfología de las películas depositadas. Para lo cual se utilizaron las películas que se mencionan en la tabla 6. y en la figura 12 y 13 se muestran sus imágenes correspondientes de SEM a 25 000x y 50 000x de magnificación.

Tabla 6: Características generales de las películas sintetizadas

Muestras	DEA (M)	Masa (g)	Rugosidad (nm)	Tiempo de rociado (min)	Volumen (mL)
MLG-23	0	0.0028	330.0 ± 124.6	34	150
MLG-24	0.075	0.0085	126.9 ± 41.6	33	150
MLG-25	0.1	0.0064	157.3 ± 49.6	28	150
MLG-26	0.125	0.0047	654.7 ± 381.4	30	150

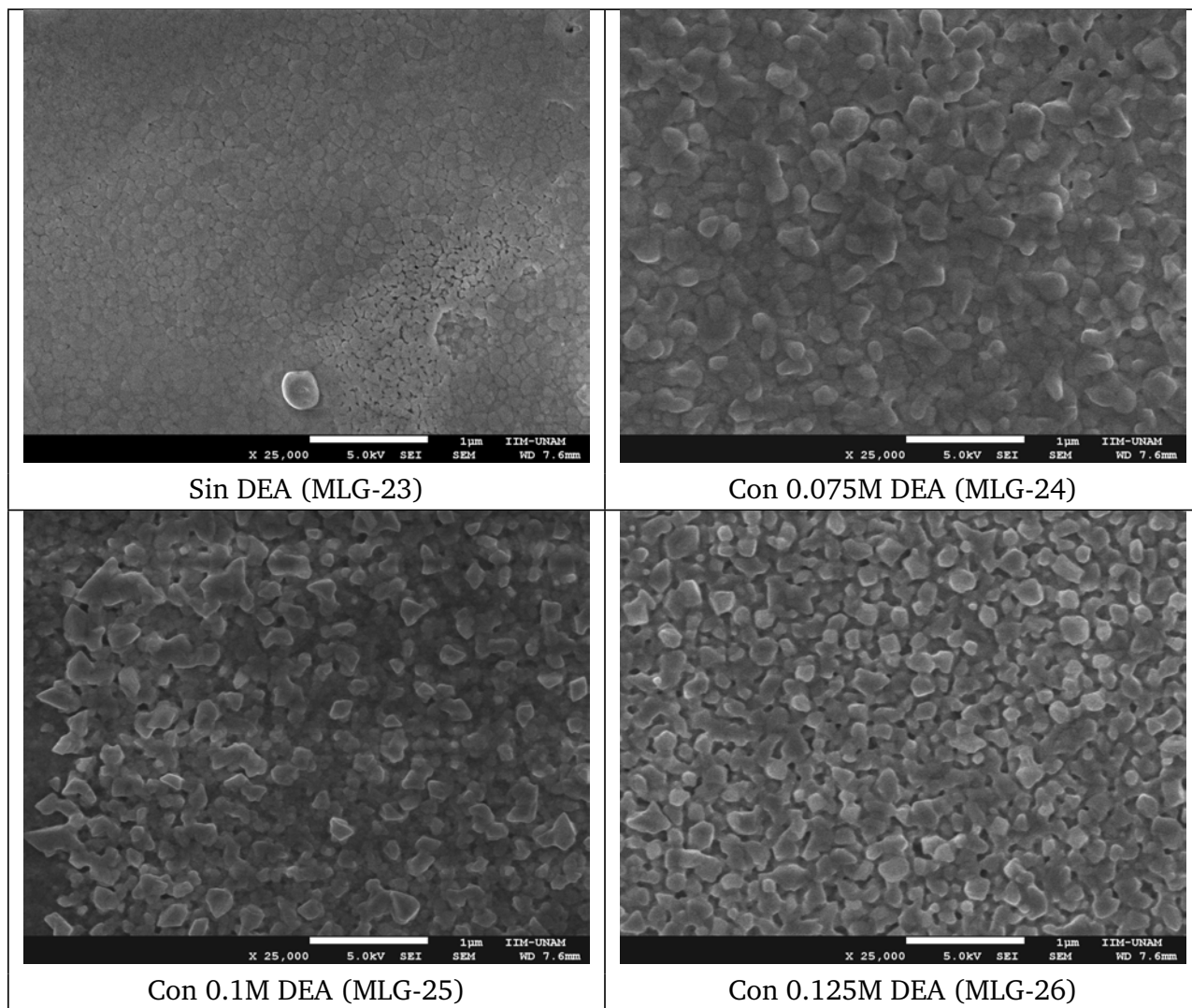


Figura 12: Morfología de las películas con diferente concentración de DEA en la disolución precursora, obtenidas con la técnica SEM. Magnificación de 25 000x

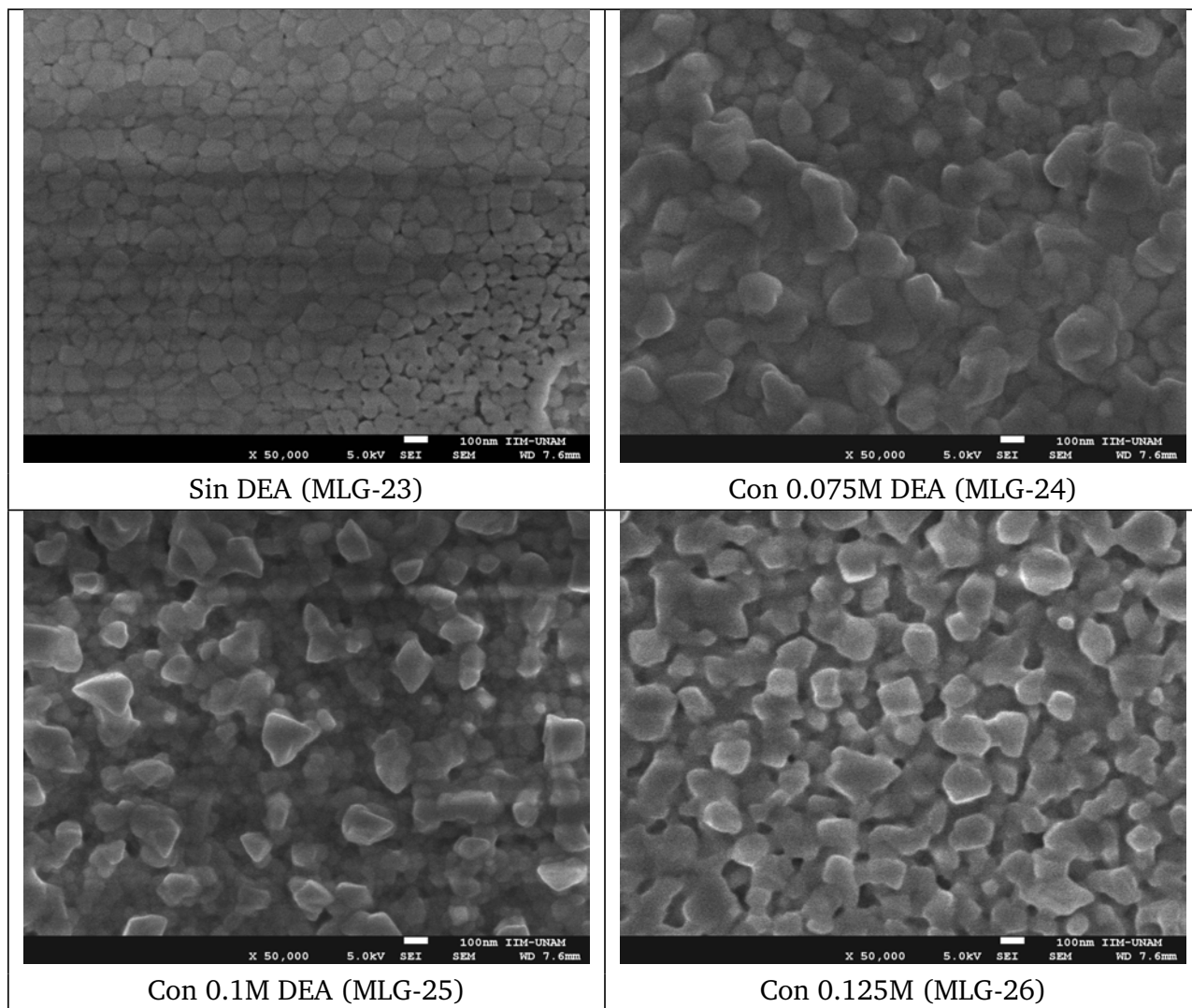


Figura 13: Morfología de las películas con diferente concentración de DEA en la disolución precursora, obtenidas con la técnica SEM. Magnificación de 50 000x

Estas imágenes muestran que la película que no tiene dietanolamina en la disolución precursora no está estructurada como las otras que si la contienen, tiene una estructura muy compacta y homogénea, donde casi no hay huecos(Figura 12). En cambio, cuando se adiciona DEA a la solución las películas presentan crecimientos cristalinos más grandes y definidos, lo cual se puede traducir en una mayor área de contacto. En la ampliación a 50000x se observa mejor la diferencia de las películas que tienen dietanolamina (Figura 13), ya que la que tiene 0.1 M de DEA presenta un mayor crecimiento de algunas estructuras cristalinas y los huecos son más grandes, mientras la que tiene 0.125 M de DEA el tamaño de los huecos es menor teniendo un crecimiento un poco más compacto. La película con 0.075 M de DEA tiene una morfología similar a la de 0.1 M, pero los granos son más redondeados que la de 0.1 M. Por lo tanto la dietanolamina agregada en la disolución precursora favorece la estructuración de los agregados cristalinos haciendo a la superficie de la película menos compacta.

## 6.2. Seguimiento de la reacción fotocatalítica.

Los datos que se tomaron en cuenta para el seguimiento de la cinética de la reacción son los correspondientes a la señal en 611nm del índigo carmín (IC). Se construyó una curva patrón del colorante a pH=11, que va de 5ppm a 50 ppm de índigo carmín, se encontró que en este rango tenía un comportamiento lineal teniendo un valor de correlación de 0.99625, como se muestra en la figura 14.

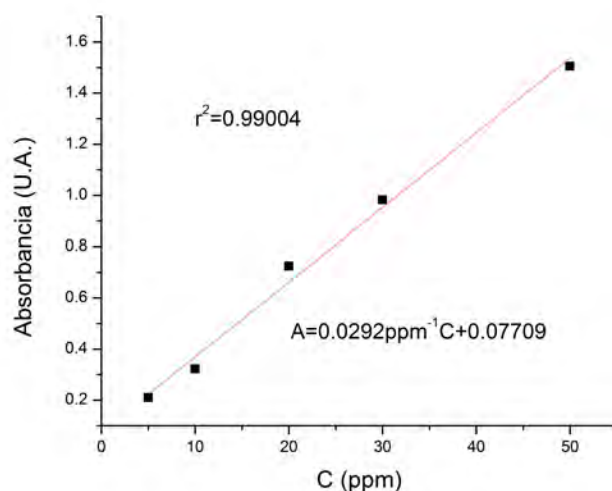


Figura 14: Curva de calibración del colorante IC, midiendo la absorbancia en 611nm

Se determinó que la fotólisis (segmentación de la molécula en estudio solamente por la exposición a la luz UV) del colorante (concentración inicial 5ppm) tiene un valor pequeño, pues en 2:30 horas de irradiación UV se descompone menos de un 16% del colorante. Como se muestra en la figura 15.

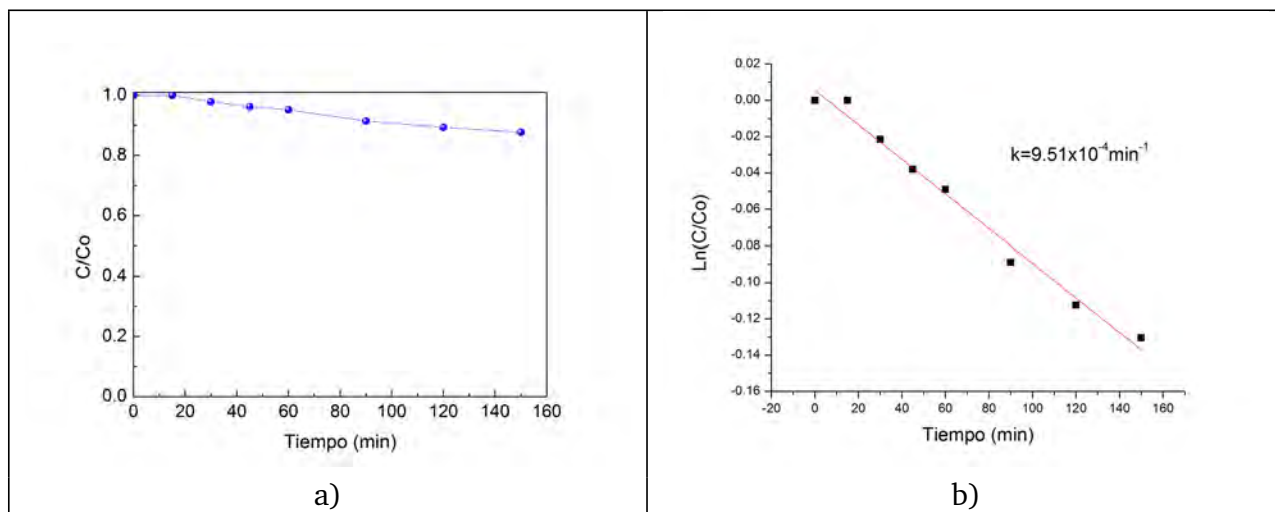


Figura 15: Fotólisis del IC en a) se muestra el decremento de la concentración del colorante bajo irradiación UV, en b) se muestra su tratamiento cinético de 1<sup>er</sup> orden

Para determinar el orden de reacción del índigo carmín con las películas de óxido de bismuto a pH=11 y bajo irradiación UV. Se usaron los datos experimentales de la película MLG-9 y se realizaron las respectivas gráficas como se muestran en la figura 16. La figura 16 muestra el tratamiento gráfico para una cinética de orden cero, de primer orden y de segundo orden; como se aprecia en estas gráficas el tratamiento para primer orden es mejor que las demás, esto se ve en el valor de correlación  $r^2$ , en donde más cercano al valor uno, nos dice que tiene un comportamiento más lineal. Así se determinó que la cinética de la reacción en estudio es de primer orden.

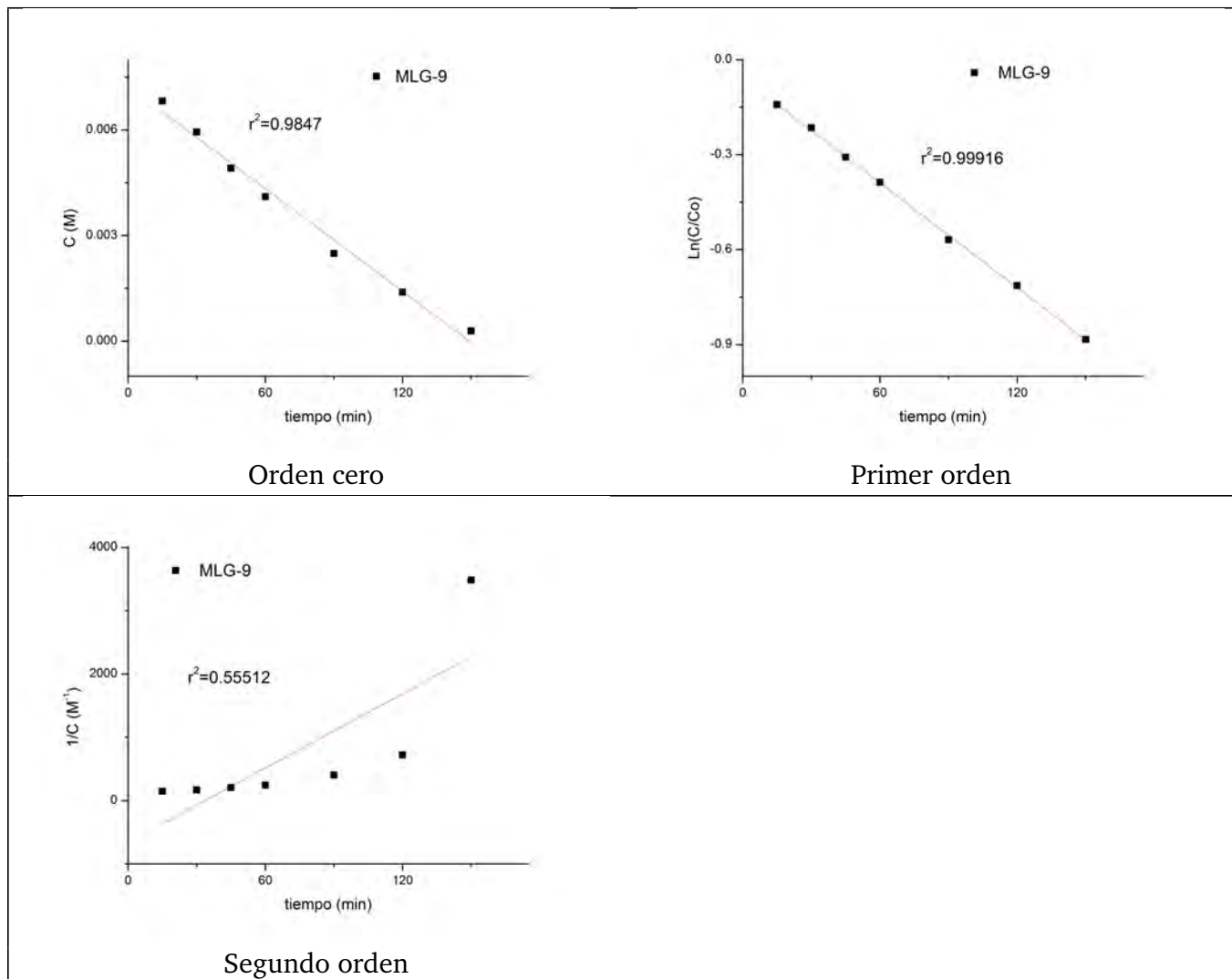


Figura 16: Representación del tratamiento gráfico para una cinética de orden cero, de primer orden y de segundo orden.

### 6.2.1. Influencia de la rugosidad de las películas en la fotocatalisis.

Para estudiar el efecto de la rugosidad de las películas en su actividad fotocatalítica, se prepararon muestras con la misma cantidad de DEA (0.075M) y bajo las mismas condiciones de depósito, sólo se varió el tiempo de depósito (tabla 7) y en la gráfica 17 a la izquierda se muestra el comportamiento experimental de las películas y a la derecha se muestra la tendencia de la constante de rapidez en función de la rugosidad.



Tabla 7: Características de las películas sintetizadas con 0.075M de DEA

Muestras	DEA (M)	Masa (g)	Rugosidad (nm)	Tiempo de rociado (min)	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
MLG-8	0.075	0.0001	$40.4 \pm 7.0$	28	$1.59 \times 10^{-3}$
MLG-9	0.075	0.001	$152.3 \pm 5.1$	42	$5.52 \times 10^{-3}$
MLG10	0.075	0.0053	$170.8 \pm 16.2$	55	$7.19 \times 10^{-3}$
MLG-20	0.075	0.0027	$81.1 \pm 20.5$	31	$1.93 \times 10^{-3}$

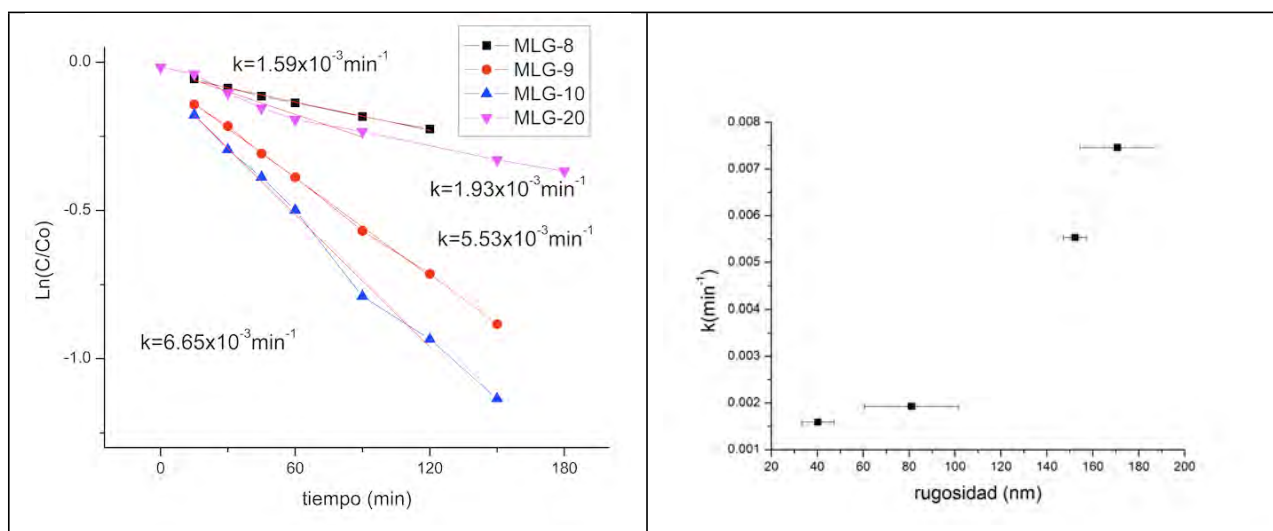


Figura 17: Izquierda: Cinética de la reacción del IC con películas de diferentes rugosidades. Derecha: variación de la rapidez de la reacción en función de la rugosidad.

Como resultado se observó que un cambio en la rugosidad de las películas afecta la cinética de la reacción, de la siguiente manera: a mayor rugosidad mayor rapidez de reacción. Y de manera análoga a mayor masa depositada, mayor es la rugosidad, pero como se observa en la tabla 7, llega un momento en el cual se tiene un ligero incremento en la rugosidad por un gran aumento en la masa depositada, esto es lógico ya que cuando se tiene una gran masa depositada existe una gran cantidad de masa en el bulto del material y la rugosidad es una propiedad superficial. También se observa que la rapidez de reacción es dependiente de la rugosidad de película, si la rugosidad aumenta la constante de rapidez también aumenta, como se aprecia en la figura 17 derecha, gráfica en la que se observa que la rugosidad tiene un papel fundamental en la rapidez de reacción fotocatalítica, las barras de error de esta gráfica son la desviación estándar de la rugosidad de las películas.

### 6.2.2. Efecto de la DEA en la reacción.

Para estudiar el efecto que tenía en la rapidez de reacción la adición de DEA en las películas sintetizadas. Se estudiaron las reacciones fotocatalíticas de las películas MLG-23-MLG-26 (Figura 18), las cuales se sintetizaron con diferente cantidad de DEA como se muestra en la tabla 8.

Tabla 8: Características generales de las películas sintetizadas y su constante de rapidez

Muestras	DEA (M)	Masa (g)	Rugosidad (nm)	Tiempo de rociado (min)	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
MLG-23	0	0.0028	$330.0 \pm 124.6$	34	$2.06 \times 10^{-3}$
MLG-24	0.075	0.0085	$126.9 \pm 41.6$	33	$6.01 \times 10^{-3}$
MLG-25	0.1	0.0064	$157.3 \pm 49.6$	28	$1.133 \times 10^{-2}$
MLG-26	0.125	0.0047	$654.7 \pm 381.4$	30	$6.89 \times 10^{-3}$

Se encontró que la cantidad de dietanolamina con la que se realizaron las películas afectaba la constante de velocidad, como se aprecia en la figura 18 y muestran que la mejor película en fotodegradación es la que tenía en el precursor 0.1 M de DEA. Es decir, hay una cantidad óptima del tensoactivo (DEA) que favorece la actividad fotocatalítica del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Para comprobar los resultados anteriores se sintetizaron más películas con diferente cantidad de dietanolamina por triplicado, se les realizó la prueba de fotocatalisis y se obtuvo la gráfica con barras de error que se muestra en la figura 19 y la tabla 9 muestra las características de todas las películas analizadas en esta sección.

Tabla 9: Características generales de las películas.

Muestras	DEA (M)	Masa (g)	Rugosidad (nm)	Tiempo de rociado (min)	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
MLG-9	0.075	0.001	$152.3 \pm 5.1$	42	$5.52 \times 10^{-3}$
MLG10	0.075	0.0053	$170.8 \pm 16.2$	55	$7.19 \times 10^{-3}$
MLG-11	0	0.0009	$73.0 \pm 10.2$	46	$3.68 \times 10^{-3}$
MLG-12	0.1	0.0057	$685.8 \pm 184.4$	50	$1.29 \times 10^{-2}$
MLG-13	0.125	0.0033	$234.1 \pm 50.0$	47	$4.59 \times 10^{-3}$
MLG-19	0	0.0026	$237.9 \pm 106.6$	31	$4.65 \times 10^{-3}$
MLG-23	0	0.0028	$330.0 \pm 124.6$	34	$2.06 \times 10^{-3}$
MLG-24	0.075	0.0085	$126.9 \pm 41.6$	33	$6.01 \times 10^{-3}$
MLG-25	0.1	0.0064	$157.3 \pm 49.6$	28	$1.133 \times 10^{-2}$
MLG-26	0.125	0.0047	$654.7 \pm 381.4$	30	$6.89 \times 10^{-3}$
MLG-29	0.1	0.0038	$172.6 \pm 70.8$	40	$3.83 \times 10^{-3}$
MLG-30	0.125	0.0039	$325.8 \pm 28.6$	40	$4.13 \times 10^{-3}$

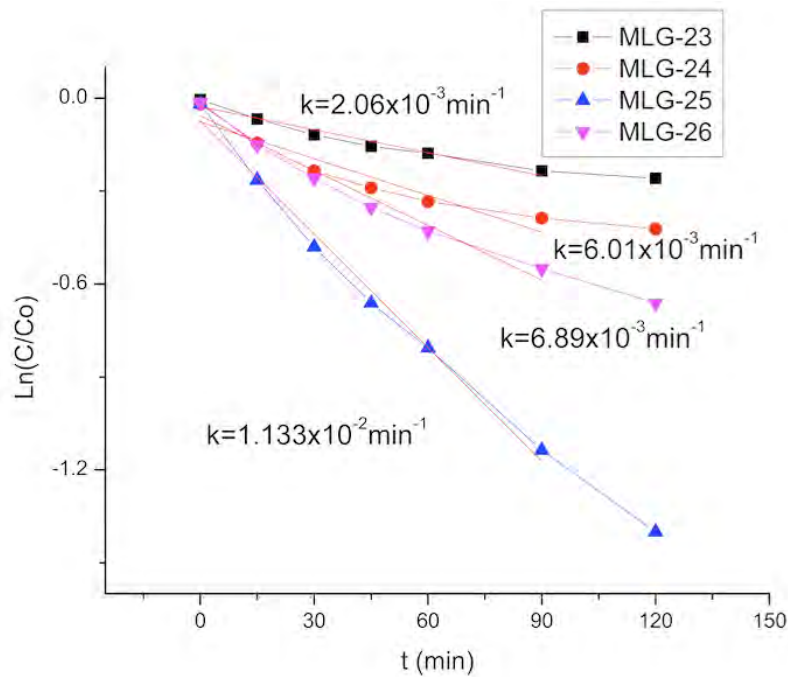


Figura 18: Comportamiento de la reacción con respecto a la variación de la DEA agregada en la solución precursora.

Se puede ver que todas las gráficas presentan una gran dispersión en los datos con excepción de las que se realizaron con 0.125 M de DEA en la disolución precursora. Con estos resultados se puede concluir que la técnica de depósito de las películas contribuye en la dispersión de los datos en las pruebas fotocatalíticas realizadas ya que es muy difícil controlar la rugosidad de las películas durante el depósito como se observa en la tabla 9 y esto es debido a que hay muchos factores que afectan el depósito de las películas como el tiempo de depósito, el flujo de aire, el flujo de solución, de la extracción y qué tan centrado caiga el rocío de la solución sobre el sustrato, debido a esto los valores de rugosidad varían mucho. El valor de rugosidad depende mucho de las condiciones de reacción del depósito. La figura 20 muestra el comportamiento de las constantes de rapidez de las películas en función de la concentración de DEA usada para sintetizar las películas.

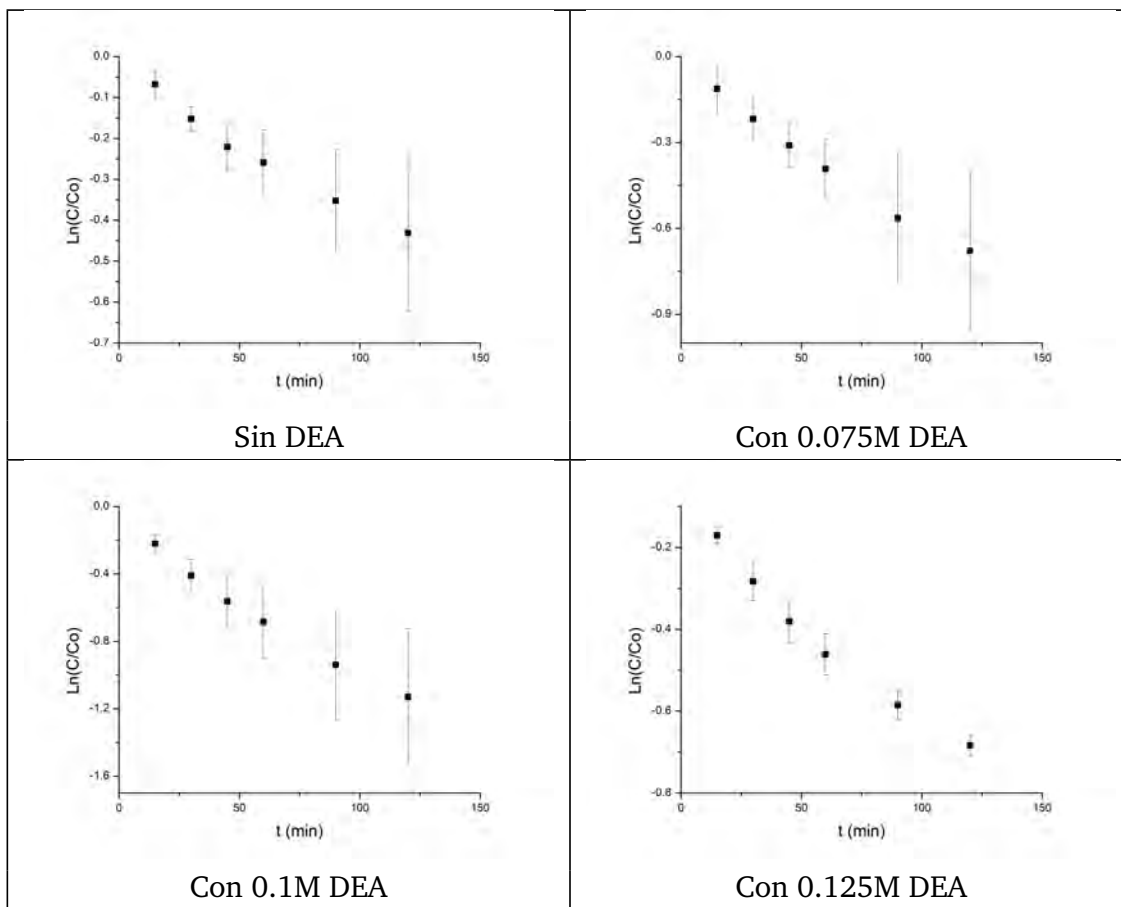


Figura 19: Efecto de la DEA en la cinética de la reducción del IC

En la figura 20 se aprecia nuevamente que al aumentar la concentración de la DEA en la disolución precursora, las películas sintetizadas son mejores en fotocatalisis, llegando a un máximo de 0.1 M de concentración de DEA, ya que al rebasar esta concentración decae la rapidez de la reacción de dichas películas.

### 6.3. Espectro electrónico de la reacción fotocatalítica

El estudio de las propiedades fotocatalíticas de las películas de óxido de bismuto se realizó mediante el seguimiento de la absorbancia del colorante índigo carmín bajo luz ultravioleta. Los espectros de absorción del colorante a distintos tiempos de exposición a la luz UV se muestran en la figura 21 (izquierda). En estos espectros es posible observar 4 puntos isobélicos en: 246, 255, 267 y 372nm, que son puntos en longitudes de onda específicas para los cuales

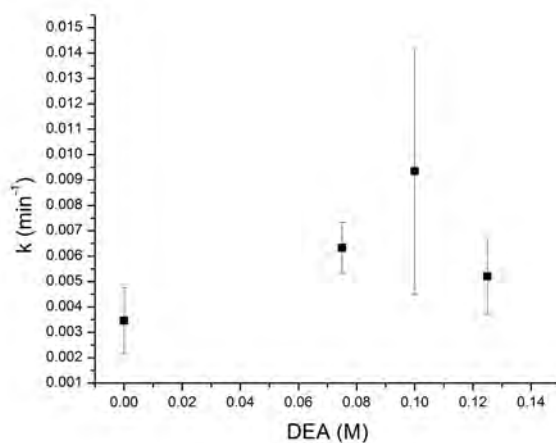


Figura 20: Variación de la constante de rapidez en función de la concentración de DEA en la disolución precursora.

la absorbancia no cambia a lo largo de la reacción. Está reportado que para el colorante índigo carmín ocurren estos puntos isobélicos cuando el tipo de reacción es una reducción.<sup>28</sup>

Por otro lado, cuando la reacción con el índigo carmín es de oxidación el espectro no presenta los puntos isobélicos mencionados y los espectros tienen la forma que se presenta la figura 21 derecha (espectro obtenido del artículo de Gemeay).<sup>29</sup>

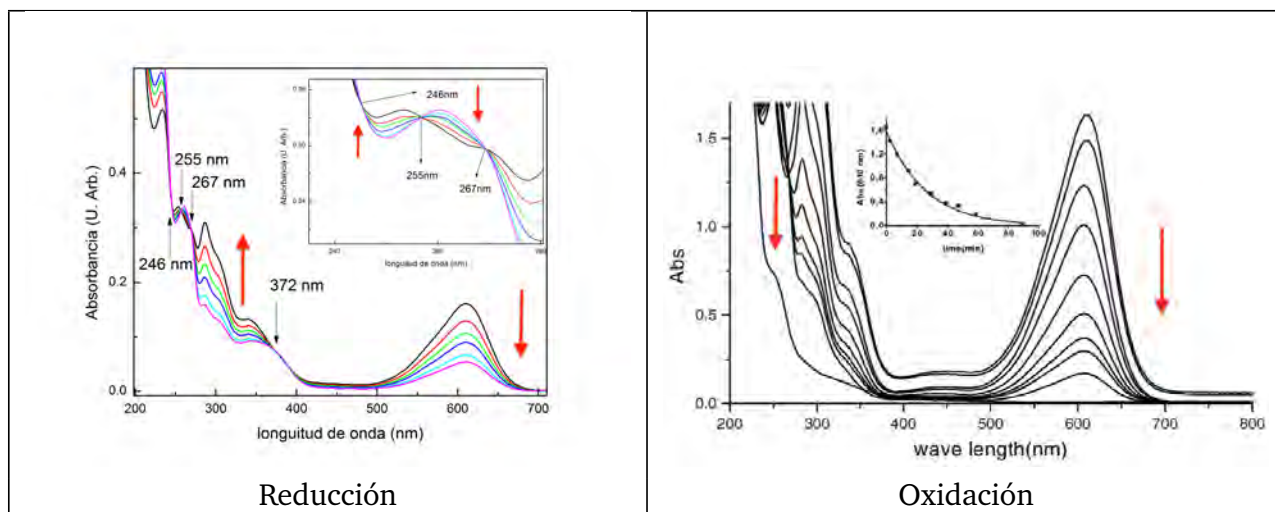


Figura 21: Izquierda: espectro electrónico de la reacción fotocatalítica del índigo carmín con las películas obtenidas de óxido de bismuto. Derecha: espectro típico de una oxidación del colorante índigo carmín (Imagen obtenida del artículo de Gemeay)

Por la presencia de estos 4 puntos isobésticos, creemos que se trata de una reducción del índigo carmín, por lo que la reacción propuesta es la que se muestra a continuación (Figura 22).

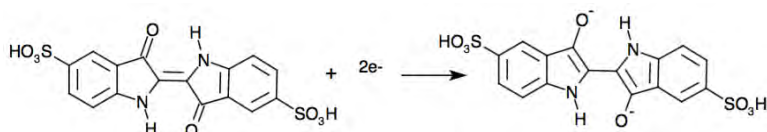


Figura 22: Reducción del colorante índigo carmín

En lugar de la esperada degradación del colorante hasta  $CO_2$  y  $H_2O$ , lo que se obtuvo fue una reducción aun en presencia de oxígeno disuelto. Este comportamiento se observa con todas las películas sintetizadas de óxido de bismuto.

Como la molécula se reduce existe un reordenamiento de electrones, dando lugar a la aromatización del anillo de 5 miembros, produciendo un diindol (Figura 22). Al aromatizarse el sistema, la señal de (611 nm) que corresponde a la cetoforma del índigo carmín y que le proporciona el color a la solución, desaparece, y la disolución se torna cada vez más transparente.<sup>30</sup> Una vez que ocurre esta transferencia de carga, la nueva forma de la molécula de índigo carmín queda estable (se le suele llamar leuco índigo) y ya no reacciona más en el sistema. Por lo tanto

no se llega a una degradación de dicha molécula.

## 7. Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas por la técnica de rocío pirolítico neumático, mayoritariamente de  $Bi_2O_3$  en fase  $\beta$ , solo las películas que tenían DEA en la disolución presentaron 2 señales del compuesto  $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$  por lo que en estas películas parte de la DEA paso a formar el compuesto mencionado como se constata en los espectros de rayos X mostrados anteriormente, estas películas presentan un bad-gap directo de 2.8 eV. La adición de DEA en la solución precursora no altera el tamaño de cristal de las películas de  $Bi_2O_3$ . Las películas sintetizadas sin DEA presentan una morfología de granos muy compactos y con muy baja rugosidad. La DEA sí tiene un efecto importante en la morfología superficial de las películas, propiciando una mayor rugosidad y la formación de agregados cristalinos de gran tamaño, con muchas facetas que favorecen la actividad fotocatalítica del material. Estas geometrías favorecen la actividad fotocatalítica del  $Bi_2O_3$ , encontrando que las mejores eran aquellas sintetizadas con 0.1 M de dietanolamina en la disolución precursora. La reacción que ocurre entre las películas semiconductoras y el colorante índigo carmín es una reducción, originada por la transferencia de electrones y reacomodo de cargas dentro de la molécula del colorante. La molécula resultante (Leuco índigo) es muy estable y una vez que se forma no se degrada fácilmente. Como consecuencia, únicamente se obtiene una decoloración de la solución, sin que haya una degradación del colorante en moléculas de menor tamaño. También se encontró que a mayor rugosidad se obtiene una constante de rapidez de reacción mayor (mayor rendimiento).

## 8. Sugerencias a trabajo futuro.

Para un trabajo futuro recomiendo, se determine el potencial de óxido-reducción del fotocatalizador de óxido de bismuto en toda la escala de pH, esto sería de gran ayuda para predecir las reacciones que pudiesen ser viables, así se obtendría el mayor provecho del material.



## Referencias

- [1] Bizarro Monserrat. Materiales para combatir la contaminación del agua. *Mater. Av.*, 16:15–21, 2011.
- [2] Castellino M., Tagliaferro A., Rodil S. Barrera-Mota K., Bizarro M. Spray deposited  $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanostructured films with visible photocatalytic activity for solar water. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 14:1110–1119, 2015.
- [3] Abdullah M. Ooi M., Aziz A. Formation of ZnO nanocrystalline via facile non-hydrolytic route. *AIP Conference Proceedings*, 1347:11–14, 2011.
- [4] Cheng Y., Yan Y., Zhou Z., Qiu L., Gao C. Template-free fabrication of  $\alpha$  and  $\beta$ –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  hollow spheres and their visible light photocatalytic activity for water purification. *Journal of Alloys and Compounds*, 605:102–108, 2014.
- [5] Zhou B., Wang Y., Zhao J., Zhao X., Wang Z. Three dimensional hierarchical flowerlike microstructures of  $\alpha$  –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  constructed of decahedrons and rods. *Journal of Alloys and Compounds*, 592:296–300, 2014.
- [6] Liu S., Yang X., Lian X. Enhanced photocatalytic performance: a  $\beta$  –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  thin film by nanoporous surface. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 46(3):1–6, 2013.
- [7] Kunjappu J. T. Rosen M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Wiley-Interscience publication, USA, 2012.
- [8] John S. *Band Theory and electronic properties of solids*. Oxford Univesity Press, 2001. 49–51
- [9] Mckelvey J. *Solid State and Semiconductor Physics*. Harper and Row, USA, 1966.
- [10] Castellan G. *Fisicoquímica*. Pearson Educación, México, 1987. 454–457, 754–756
- [11] Fahlman B. *Materials Chemistry*. Springer, Netherlands, 2008. 60–63
- [12] Casabó J. *Estructura atómica y enlace químico*. Recerté, España, 2007. 289–294
- [13] *Interacciones Fotónicas en películas semiconductoras y su caracterización*. Universidad Nacional de Colombia, Colombia, 2005. 21–24
- [14] Ramírez I. Ramírez A. *Photocatalytic Semiconductors Synthesis, Characterization and Environmental Applications*. Springer, 2015. 79–82
- [15] Fox M. *Optical Properties of Solids*. Oxford, New York, 2001.

- [16] Herrman J. M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications in honor of pr. r. l. burwell. *Topics in Catalysis*, 34(1-4):49–65, 2005.
- [17] Gast A., Adamson A. *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley-Interscience publication, USA, 1997. 130–134
- [18] Laidler K. J. and Meiser J. H. *Fisicoquímica*. Compañía editorial, 1997. 829–831
- [19] Sexton M., Fowler B., Sullivan D. *Handbook on the Toxicology of Metals*, volume Chapter 31 Bismuth. Academic Press, San Diego, 2015. 50–59
- [20] Arribas J. S., Hernández M. J., Burriel M. F., Lucena C. F. *Química Analítica Cuantitativa*. Thomson Editores Spain Paraninfo, España, 2008. 175–177
- [21] Wei Q., Xiaohong W., Weidong H. Thin bismuth oxide films prepared through the sol-gel method. *Materials Letters*, 61(19-20):4100–4102, 2007.
- [22] Medina J. C. *Catal. Today*, 266:144–152, 2016.
- [23] Mehring M. From molecules to bismuth oxide based materials: Potencial homo and heterometallic precursors and model compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 251(7-8):974–1006, 2007.
- [24] Pramod P. Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*, 3(59):185–198, 1999.
- [25] Milochecksevic O., Tucic A., Mancheckcic L., Bronkovic G. Synthesis of thin film by the pyrosol process. *Chem. Ind*, 56(9):375–380, 2002.
- [26] Vante N. A. et al. *Electroquímica y electrocatálisis*, volume 1a. e-libronet, Buenos Aires, 2002. 162–164
- [27] Gauckler L., Perednis D. Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 14:103–111, 2005.
- [28] A. Hernández-Gordillo., Rodríguez V, Oros S., Gómez R. Photodegradation of indigo carmine dye by CdS nanostructures under blue-light irradiation emitted by leds. *Catal. Today*, 2015.
- [29] Sharkawy E., Ahmed B. Gemeay A., Mansour I. Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalysed oxidative degradation of indigo carmine. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 193(1-2):109–120, 2003.
- [30] Senoh H., Yamazaki S., Sakay T., Yao M., Araki M. Indigo dye as a positive electrode material for rechargeable lithium batteries. *Chemistry Letters*, 39(9):950–952, 2010.