



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA Y
FOTOCATALÍTICA DEL Bi_2O_3 MODIFICADO EN
SUPERFICIE CON NANOPARTICULAS
METÁLICAS DE Au”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA
ALMA GUADALUPE RODRÍGUEZ LÓPEZ**



CIUDAD DE MÉXICO

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: Dr. Luis Cedeño Caero

VOCAL: Dr. Rogelio Cuevas García

SECRETARIO: Dr. Juan Carlos Durán Álvarez

1er. SUPLENTE: M. en I. María Rafaela Gutiérrez Lara

2° SUPLENTE: M. en C. Alejandra Mendoza Campos

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico-Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental. Ciudad Universitaria, CDMX.

Asesor del tema:

Dr. Juan Carlos Durán Álvarez

Sustentante:

Alma Guadalupe Rodríguez López

ÍNDICE

RESUMEN	9
1. ANTECEDENTES	10
1.1. Fotocatálisis heterogénea	10
1.2. Principios básicos del proceso de fotocatálisis heterogénea	12
1.3. Materiales usados en el proceso de fotocatálisis heterogénea	15
1.4. Propiedades físicas de los materiales que influyen en la actividad fotocatalítica	18
1.5. Uso del óxido de bismuto en el proceso de fotocatálisis	21
1.6. Métodos de síntesis de semiconductores de bismuto	23
1.7. Modificaciones de semiconductores para incrementar su actividad fotocatalítica	26
1.8. Uso de la fotocatálisis heterogénea para la degradación de contaminantes recalcitrantes en agua	30
1.9. Iopromida	33
HIPÓTESIS	36
OBJETIVOS	36
Objetivo General	36
Objetivos particulares	36
2. METODOLOGÍA	37
2.1. Síntesis del material fotocatalítico	37
2.1.1. Síntesis del óxido de bismuto (Bi_2O_3)	37
2.1.2. Modificación superficial del material $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ por el depósito de nanopartículas de oro	38

2.2. Caracterización de los materiales fotocatalíticos	39
2.2.1. Caracterización física	39
2.2.1.1. Difracción de rayos X	39
2.2.1.2. Espectroscopia Raman	40
2.2.1.3. Determinación del área superficial específica	40
2.2.2. Caracterización química	41
2.2.2.1. Análisis elemental por ICP-OES	41
2.2.2.2. Fotoespectroscopía de rayos X (XPS)	41
2.2.3. Caracterización óptica	42
2.2.3.1. Espectroscopia UV-visible	42
2.2.3.2. Catodoluminiscencia	42
2.3. Pruebas de actividad fotocatalítica	43
2.3.1. Variación de parámetros de reacción	44
2.3.2. Evaluación de la mineralización	44
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
3.1. Caracterización de los materiales fotocatalíticos	46
3.1.1. Caracterización física	46
3.1.1.1. Difracción de rayos X	46
3.1.1.2. Espectroscopia Raman	51
3.1.1.3. Área superficial específica	52
3.1.2. Caracterización química	54
3.1.2.1. Análisis elemental por ICP-OES	54
3.1.2.2. Fotoespectroscopía de rayos X (XPS)	55

3.1.3. Caracterización óptica	59
3.1.3.1. Espectroscopia UV-visible	59
3.1.3.2. Catodoluminiscencia	61
3.2. Pruebas de actividad fotocatalítica	63
3.2.1. Mineralización fotolítica y fotocatalítica	63
3.2.2. Mineralización de iopromida empleando el material β-Bi_2O_3 modificado en superficie	66
3.2.3. Variación de parámetros de reacción	71
3.2.3.1. Efecto de la cantidad del catalizador	71
3.2.3.2. Efecto del pH del medio	73
3.2.3.3. Efecto de la presencia de oxígeno	75
3.2.4. Evaluación de la estabilidad del material $\text{Au-Bi}_2\text{O}_3$	77
CONCLUSIONES	79
REFERENCIAS	81
ANEXOS	93
Cálculo del depósito de oro sobre Bi_2O_3	93
Determinación del band gap	94

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.1.</i> Esquema de a) la generación del par hueco-electrón tras la activación del fotocatalizador y posterior b) recombinación o c) y d) reacción con especies adsorbidas	13
<i>Figura 1.2.</i> Esquema del proceso fotocatalítico	15
<i>Figura 1.3.</i> Estructuras cristalinas del dióxido de titanio a) anatasa y b) rutilo	20
<i>Figura 1.4.</i> Esquema de los procesos de transformación térmica de los polimorfos de Bi_2O_3	22
<i>Figura 1.5.</i> Sensibilización de semiconductores con compuestos orgánicos	27
<i>Figura 1.6.</i> Dopaje estructural con átomos de metales y no metales	28
<i>Figura 1.7.</i> Modificación en superficie con nanopartículas metálicas	29
<i>Figura 1.8.</i> Fórmula estructural de la molécula Iopromida	34
<i>Figura 3.1.</i> Difractogramas correspondientes a: a) el precursor del tratamiento térmico (bismuto), y al material fotocatalítico obtenido tras su calcinación a diferentes temperaturas: b) 200°C, c) 250°C, d) 300°C, e) 350°C	47
<i>Figura 3.2.</i> Difractograma obtenido para el material $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$	49
<i>Figura 3.3.</i> Espectro Raman del material $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	51
<i>Figura 3.4.</i> Isotherma de adsorción del material $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$	53
<i>Figura 3.5.</i> XPS de baja resolución del material Bi_2O_3 modificado en superficie con nanopartículas de Au	56
<i>Figura 3.6.</i> Espectro de alta resolución del bismuto 4f en el catalizador $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$	57
<i>Figura 3.7.</i> Espectro de alta resolución del oro 4f en el catalizador $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$	58
<i>Figura 3.8.</i> Espectro de alta resolución del oxígeno 1s en el catalizador $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$	59
<i>Figura 3.9.</i> Espectro de reflectancia difusa para Bi_2O_3 y $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$	60
<i>Figura 3.10.</i> Espectros de catodoluminiscencia de los materiales Bi_2O_3 y $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$	62
<i>Figura 3.11.</i> Tasas de mineralización fotolítica y fotocatalítica con Bi_2O_3 de la molécula Iopromida	64

<i>Figura 3.12.</i> Tasas de mineralización de Iopromida empleando los fotocatalizadores Bi_2O_3 y $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$	67
<i>Figura 3.13.</i> Tasas de mineralización de Iopromida empleando al material $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$ con diferentes temperaturas de calcinación	69
<i>Figura 3.14.</i> Tasas de mineralización de Iopromida empleando diferentes concentraciones de catalizador $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$	72
<i>Figura 3.15.</i> Tasas de mineralización de Iopromida bajo distintos valores empleando al catalizador $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$	74
<i>Figura 3.16.</i> Tasas de mineralización de Iopromida con y sin presencia de O_2 disuelto empleando al catalizador $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$	76
<i>Figura 3.17.</i> Tasas de mineralización de Iopromida en tres ciclos de reacción empleando al catalizador $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$	77
<i>Figura 6.1.</i> Gráfico $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs energía ($h\nu$) de los materiales Bi_2O_3 y $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$	95

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1.1.</i> Valor del “band gap” para diversos semiconductores	17
<i>Tabla 1.2.</i> Métodos de síntesis empleados en la preparación de Bi_2O_3 y evaluación de su actividad fotocatalítica	24
<i>Tabla 1.3.</i> Longitud de onda a la cual se expresa la resonancia superficial del plasmón en nanopartículas metálicas.	30
<i>Tabla 1.4.</i> Propiedades físico-químicas de Iopromida Ultravist 300 mg	33
<i>Tabla 3.1.</i> Área superficial específica del Bi_2O_3 y $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$	52
<i>Tabla 3.2.</i> Concentración teórica y real del catalizador $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$	54
<i>Tabla 3.3.</i> Valor de energía de banda prohibida “ <i>band gap</i> ” del material.	60

RESUMEN

Con el propósito de contribuir a las investigaciones sobre materiales capaces de realizar procesos fotocatalíticos bajo irradiación de luz solar para la remediación del agua, en este trabajo se estudió la eficiencia fotocatalítica del compuesto Bi_2O_3 para lograr la mineralización de un contaminante recalcitrante bajo irradiación con luz visible. El material fue modificado en superficie mediante el depósito de nanopartículas metálicas de Au para incrementar su actividad.

La síntesis del material Bi_2O_3 se realizó mediante el método solvotermal, la modificación de su superficie con nanopartículas de oro fue lograda empleando el método de depósito-precipitación. El material sintetizado fue caracterizado mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, área superficial BET, análisis elemental por ICP-OES, fotoespectroscopia de rayos X (XPS), espectroscopia UV-visible y catodoluminiscencia.

Los resultados de las pruebas fotocatalíticas mostraron actividad del material para la mineralización de iopromida bajo irradiación con luz visible, la cual fue fomentada por el depósito de nanopartículas de oro. Los experimentos de optimización de los parámetros de reacción mostraron que el proceso de fotocatalisis empleando a este material ocurre de manera más eficiente en valores neutros de pH y con una carga de catalizador de 1 g/L. Así mismo, la presencia o ausencia de oxígeno disuelto en la reacción no mostró tener un efecto significativo en el desempeño fotocatalítico del material modificado en superficie. Finalmente, el material fotocatalítico mostró poca estabilidad al ser probado en varios ciclos consecutivos de reacción.

1. ANTECEDENTES

La radiación solar que incide a nivel troposférico tiene un enorme potencial para ser usado como fuente de energía. A la fecha, se ha ideado una serie de ingeniosas tecnologías para convertir la energía lumínica del sol en energía aprovechable. Ejemplo de ello son los captadores solares y los paneles fotovoltaicos, los cuales permiten calentar el agua y generar energía eléctrica, respectivamente. (Estrada-Gasca, 2010). Así mismo, la energía solar puede ser aprovechada para conseguir la depuración de contaminantes en el agua y el aire.

Dentro de este marco se encuentra la fotocatalisis heterogénea, un proceso capaz de emplear la energía solar para inducir reacciones químicas. Varias investigaciones reportan la aplicación de este fenómeno en la purificación de corrientes de agua y aire, en la producción de hidrógeno y en la conversión de CO₂ en productos de interés energético (Teoh et al., 2012). El presente trabajo se enfoca en el uso de la fotocatalisis heterogénea para el abatimiento de la contaminación del agua bajo irradiación con luz solar.

1.1. Fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso químico que se lleva a cabo en la interfase, sólido-fluido, en el cual se acelera la velocidad de una reacción química empleando para ello un material catalizador en una fase distinta al medio de reacción (Schneider et al., 2016). Tanto los mecanismos que llevan al proceso de fotocatalisis heterogénea como sus aplicaciones han sido activamente investigados; siendo una de las principales razones el potencial que posee para

promover transformaciones químicas mediante el empleo de la luz solar (Gaya, 2014).

Desde la década de 1970 comenzó a gestarse un gran interés por estudiar las aplicaciones viables de la fotocatalisis heterogénea. En este periodo, destacó la publicación en 1972 de los científicos japoneses Fujishima y Honda, quienes aprovecharon las propiedades fotocatalíticas de un material semiconductor para producir hidrógeno a través del rompimiento de la molécula de agua (Teoh et al., 2012). Tal trabajo atrajo una creciente atención de la comunidad científica, ya que abordaba la posibilidad de transformar a la energía lumínica del sol en energía química en forma de hidrógeno. Aquello, en una época que coincidía con la crisis del petróleo del año 1973, impulsaría la búsqueda del aprovechamiento de nuevas fuentes de energía (Coronado et al., 2013).

En años posteriores los trabajos sobre el uso de la fotocatalisis heterogénea se centraron en la remediación del agua y el aire. A este respecto, la degradación de varios contaminantes orgánicos en el agua, tales como detergentes, pesticidas, tintes y compuestos orgánicos volátiles fue conseguida mediante la aceleración catalítica de reacciones fotolíticas en el espectro de luz UV. Más adelante, se comenzaron a enfilarse esfuerzos para el aprovechamiento de la luz solar en este proceso (Hoffmann et al., 1995).

Para poder enfocar al proceso de fotocatalisis hacia los temas de relevancia tanto ambiental como de la ciencia de ingeniería de los materiales, es necesario comprender el fundamento del mismo. Es por ello que en los apartados siguientes se presentará de manera breve las bases teóricas del fenómeno.

1.2. Principios básicos del proceso de fotocatalisis heterogénea

Para llevar a cabo el proceso de fotocatalisis heterogénea se precisa de una fuente de luz y de un material semiconductor en estado sólido. Algunos ejemplos de semiconductores usados en fotocatalisis son los óxidos metálicos, los halogenuros metálicos y otros calcogenuros, como los sulfuros, los seleniuros y los telurios (Wu et al., 2014). Debido a la propia estructura electrónica que poseen, estos materiales pueden desempeñarse como catalizadores. En los semiconductores sólidos, los orbitales moleculares se agrupan formando bandas, las cuales se ubican en regiones energéticas de alta o baja energía; de ahí que se cuente por un lado con orbitales moleculares de baja energía densamente ocupados por electrones (banda de valencia) y por el otro lado, con orbitales moleculares altamente energéticos de baja densidad electrónica (banda de conducción) (Hoffmann et al., 1995). Cuando el semiconductor es activado mediante la incidencia de energía lumínica, los electrones presentes en la banda de valencia son promovidos hacia la banda de conducción (Figura 1.1) (Yong y Schoonen, 2000). La energía necesaria para la transición electrónica se conoce como «energía de banda prohibida», o «*band gap*» (Anandan et al., 2010).

Las transiciones interbanda de los electrones resulta en la generación del par redox conocido como «par hueco-electrón», el cual consiste en la carencia de electrones en la banda de valencia y los electrones excitados en la banda de conducción, respectivamente (Figura 1.1) (Fox y Dulay, 1993). Efectuada la transición interbanda en el semiconductor, los electrones foto-formados pueden recombinarse, resultando con ello la liberación de energía en forma de luz

fluorescente, calor o movimientos vibracionales en la red atómica del sólido (Coronado, 2013). Por otro lado, si la recombinación de los portadores de carga no ocurre con rapidez, éstos pueden migrar hacia la superficie de las partículas del semiconductor (Figura 1.1). Tras su migración hacia la superficie, los portadores de carga participan en una cascada de reacciones de oxidación-reducción con las especies adsorbidas en la superficie de las partículas del semiconductor (Zhang et al., 2016).

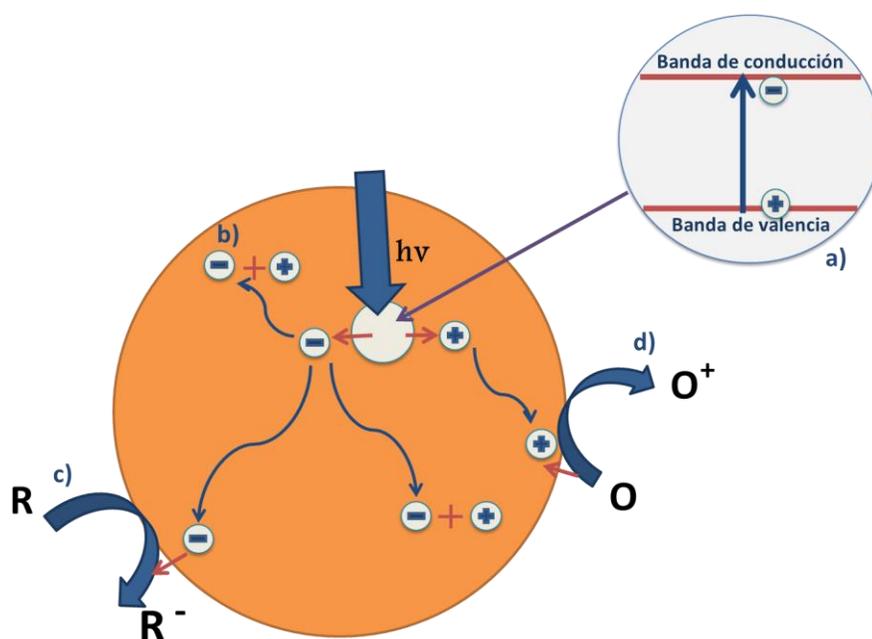
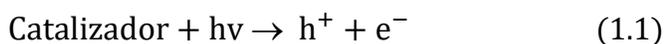
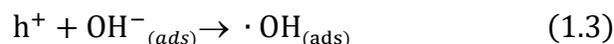
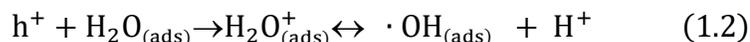


Figura 1.1. Esquema de a) la generación del par hueco-electrón tras la activación del fotocatalizador y posterior b) recombinación o c) y d) reacción con especies adsorbidas

El proceso de fotocatalisis heterogénea (Figura 1.2) para la remediación de agua inicia con la activación del catalizador por medio de la absorción de un fotón de luz, lo que lleva a la generación del par hueco electrón, tal y como se muestra en la Ecuación 1.1:



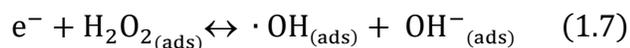
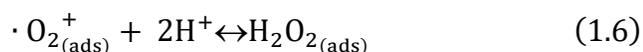
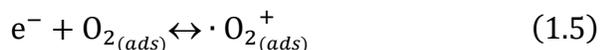
El par hueco-electrón migra hacia la superficie cristalina, en donde reacciona con las moléculas de agua e iones hidroxilo OH^- adsorbidos, generando radicales hidroxilo activados $\cdot\text{OH}$, los cuales cuentan con un alto potencial de oxidación (+0.75 V vs NHE). Las reacciones se muestran en las Ecuaciones 1.2 y 1.3:



Una vez generados los radicales, estos reaccionan con las moléculas orgánicas, tal como se observa en la ecuación 1.4, donde RH representa al componente orgánico:



De manera común, la aplicación de la fotocatalisis heterogénea en la remediación de agua se lleva a cabo en un ambiente aerobio, con el fin de asegurar la presencia de oxígeno disuelto, un electrófilo fuerte, capaz de reaccionar con los electrones foto-formados en la banda de conducción (Ecuaciones 1.5 a 1.7). Esto resulta beneficioso para el proceso, ya que contribuye a evitar la recombinación de cargas y permite una mayor generación de especies oxidantes (Ola y Maroto-Valer, 2015).



Adicional a la oxidación asistida por radicales, las moléculas orgánicas adsorbidas en la superficie del semiconductor pueden reaccionar con los huecos foto-generados en la banda de valencia (Ecuación 1.8), los cuales poseen también un alto potencial de oxidación (Castellote y Bengtsson, 2011).

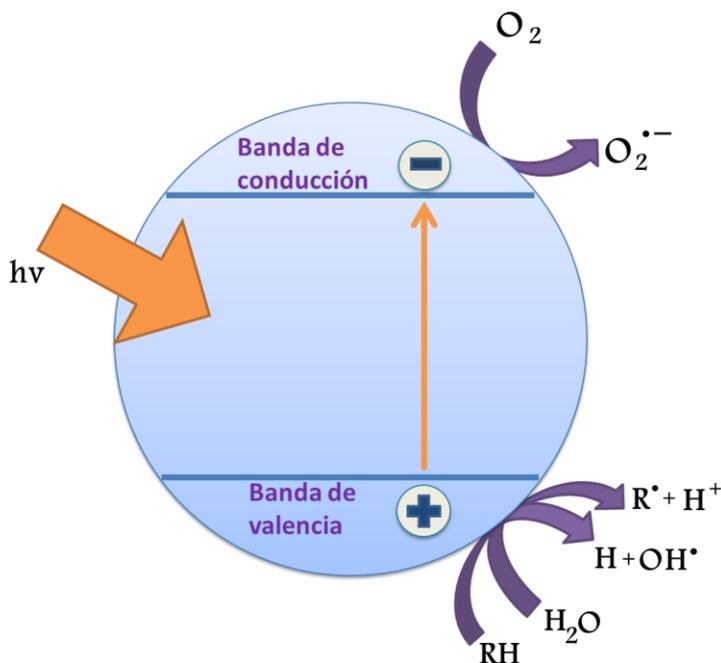
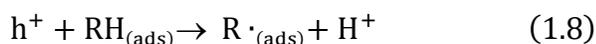


Figura 1.2. Esquema del proceso fotocatalítico

1.3. Materiales usados en el proceso de fotocatalisis heterogénea

Aun cuando la mayoría de los semiconductores tiene el potencial para realizar el proceso de foto-formación de los portadores de carga (hueco y electrón), solo un grupo de estos compuestos pueden ser aptos para emplearse en el proceso de fotocatalisis heterogénea. Para que un semiconductor pueda ser considerado para el proceso de fotocatalisis debe de cumplir con ciertas características, como: a) fotoestabilidad, b) baja tasa de recombinación, c) un valor de potencial redox de las especies foto-formadas mayor al requerido para el

rompimiento de la molécula del agua, d) inocuidad y e) baja actividad química y biológica (Zanella et al., 2014).

Entre los semiconductores que cumplen con estos prerequisites se encuentran algunos óxidos metálicos, como TiO_2 y CeO_2 , los cuales han mostrado ser eficientes materiales fotocatalizadores para la remoción de contaminantes orgánicos en el agua (Eskandarloo et al., 2014). En contraste, semiconductores basados en calcogenuros, como CdS , PbS , CdSe , etc., no resultan tan apropiados para mediar procesos fotocatalíticos debido a que son propensos a sufrir de fotocorrosión, presentan baja estabilidad en medios acuosos y son potencialmente tóxicos en el agua (Kočí et al., 2008). El ZnO , aunque ha mostrado tener un alto potencial fotocatalítico comparado con los demás semiconductores, no manifiesta una prolongada fotoestabilidad durante el proceso fotocatalítico (Sapkal et al., 2012). Otros materiales, como el BiVO_4 o el WO_3 , aunque cuentan con bajos valores de energía de banda prohibida, son poco útiles para el proceso de fotocatalisis por sí mismos, ya que los pares redox generados cuentan con un potencial menor al necesario para la disociación de la molécula de agua, o se recombinan con facilidad (Pihosh et al., 2015).

Desde un punto de vista ingenieril, se buscan materiales cuyo requerimiento energético para expresar la actividad fotocatalítica sea mínimo, esto es, que sean activos al ser irradiados con luz visible. La mayor parte de los semiconductores son activos exclusivamente en el espectro de luz UV, como el TiO_2 o el ZnO (*band gap* por arriba de 3.0 eV), mientras que pocos lo son en el espectro de luz visible, como el WO_3 o el BiOI (*band gap* por debajo de 3.0 eV y por encima de 1.55 eV) y algunos pocos lo son tras la incidencia de luz infrarroja, como ocurre con algunas

perovskitas (*band gap* por debajo de 1.55 eV) (Durán-Álvarez et al., 2015). En la Tabla 1.1 se muestra el valor de energía de banda prohibida para algunos semiconductores óxidos metálicos.

Tabla 1.1. Valor del “band gap” para diversos semiconductores (tomados de Wu et al., 2014)

Compuesto	Band gap (eV)
BiVO ₄	2.4
CdS	2.4
Bi ₂ O ₃	2.8
WO ₃	2.8
ZnO	3.2
TiO ₂	3.2
SnO ₂	3.8

El semiconductor TiO₂, aun cuando presenta un amplio valor de banda prohibida, cuenta también con una prolongada fotoestabilidad, es relativamente barato y no tóxico. Además, cuando se compara con otros semiconductores, demuestra una mejor respuesta fotocatalítica (Tao et al., 2014), por tales características es el semiconductor más empleado en el proceso de fotocatalisis heterogénea. El producto comercial Degussa P25 es el que se erige como el material de TiO₂ más eficiente para tal fin (Hurum et al., 2003).

Como se mencionó previamente, el TiO₂ se activa principalmente bajo irradiación con luz ultravioleta (con una longitud de onda máxima de $\lambda = 380$ nm), lo que resulta en su subutilización cuando es usado como fotocatalizador en sistemas potenciados con luz solar, ya que la luz UV representa tan solo un 5% del espectro de luz solar (Hou et al., 2013). Tal hecho ha suscitado que se

desarrollen estrategias para inducir la activación de este material bajo irradiación con luz visible. Estas aproximaciones consisten en modificar al semiconductor mediante el dopaje estructural o inducir la sensitización del material a través del depósito de materiales de elevada actividad catalítica en la superficie del cristal (Dozzi y Selli, 2013).

Otros grupos de investigación han decidido optar por otro enfoque, centrando su atención en materiales que se activan directamente en el espectro de luz visible, mostrando una buena respuesta fotocatalítica bajo la irradiación con luz solar y que posean las características deseables de un fotocatalizador mencionadas previamente (Jiang et al., 2012).

1.4. Propiedades físicas de los materiales que influyen en la actividad fotocatalítica

El entender los parámetros que influyen el proceso de la fotocatalisis heterogénea facilita el desarrollo de fotocatalizadores con mejor respuesta a la luz solar. Cuatro procesos importantes que influyen en la eficiencia del proceso fotocatalítico son: (i) la absorción de luz por el semiconductor, (ii) la separación de los portadores de carga, (iii) la migración de los portadores de carga hacia la superficie del semiconductor y (iv) la velocidad de recombinación del par hueco-electrón. Si existe alguna limitación en cualquiera de esas etapas, el semiconductor no mostrará un buen desempeño fotocatalítico (Durán-Álvarez et al., 2014). Es así que las propiedades físicas y químicas de los materiales tienen un impacto directo en su desempeño fotocatalítico, debido a que afectan a los procesos mencionados anteriormente.

Las propiedades texturales del semiconductor son de gran importancia debido a que determinan el grado de adsorción de los solutos en la superficie del fotocatalizador. Una mayor área superficial específica y distribución de poros resulta en una mayor interfase donde llevar a cabo las reacciones de oxidación-reducción que dan vida al proceso fotocatalítico (Zeng et al., 2014). Los materiales mesoporosos resultan ser los más eficientes en el proceso de fotocatalisis, ya que potencian el área superficial específica en comparación a los materiales macroporosos (Albright, 2009). Así mismo, los mesoporos resultan más efectivos para la degradación fotocatalítica debido a que, a diferencia de lo que ocurre en los micro y nanoporos, no se restringe el paso de luz hacia los poros, logrando la reacción fotocatalítica de las moléculas adsorbidas (Deng et al., 2016). Áreas superficiales menores a los $10 \text{ m}^2/\text{g}$ pueden contribuir a un bajo rendimiento fotocatalítico, hecho que no ocurre para el TiO_2 comercial P25, el cual tiene un valor de área superficial mayor a los $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

La fase cristalina del material semiconductor es también relevante en el proceso de fotocatalisis, ya que el acomodo de los átomos en la red cristalina puede promover o detener la transferencia de portadores de carga desde el punto en donde se generan hacia la superficie de la partícula (Luttrel et al., 2015). Un ejemplo claro de ello es el TiO_2 , cuyas fases activas anatasa y rutilo, presentan diferentes valores de *band gap* (3.2 y 3.0, respectivamente), siendo menos activo el rutilo, debido a que su estructura cristalográfica (Figura 1.3) favorece la recombinación del par hueco-electrón (He y Lin, 2007).

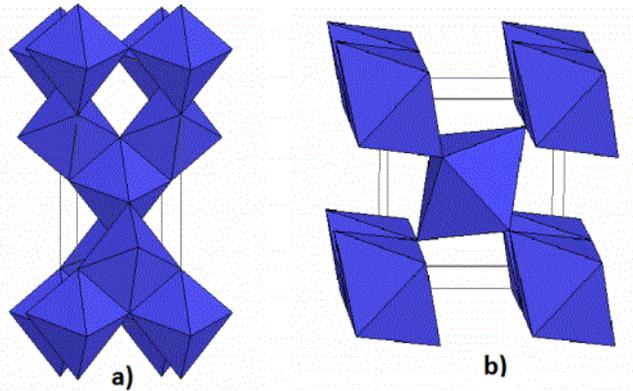


Figura 1.3. Estructuras cristalinas del dióxido de titanio a) anatasa y b) rutilo (tomado de Swamy, 2014).

Otro ejemplo de esto es el material Bi_2O_3 , del cual se reporta a la fase β como la más activa, debido a que posee una mayor cristalinidad, comparada con las demás fases cristalográficas. Ello significa que presenta menos defectos cristalinos, lo que le confiere una mayor movilidad de las cargas fotogeneradas (Cheng et al., 2010).

La estructura y arquitectura de las partículas del semiconductor en polvo resulta tan relevante como la fase cristalográfica, pues algunas configuraciones de los materiales favorecen la separación de los portadores de carga y su migración hacia la superficie del cristal, mientras que otras la impiden (Zhao et al, 2017). En algunos casos, la formación de estructuras tridimensionales, como esferas, favorece el proceso de separación de los portadores de cargas y con ello el proceso de fotocatalisis (Zeng et al., 2014).

Otro parámetro físico de relevancia es el tamaño de las partículas cristalinas del material semiconductor, ya que los cristales de menor tamaño tienden a presentar una mayor actividad fotocatalítica (Sánchez-Martínez et al., 2016). Un ejemplo claro de ello es el oro, el cual es completamente inactivo a

escala micrométrica, pero se vuelve extremadamente activo al reducir su tamaño al nivel de nanómetros (Doriat, 2016).

1.5. Uso del óxido de bismuto en el proceso de fotocátalisis

Con base en el enfoque previamente mencionado, surge la necesidad de desarrollar nuevos materiales que puedan aprovechar mayormente el espectro de la luz solar. Los materiales basados en bismuto, tales como BiVO_4 , BiOI y Bi_2WO_6 han recibido una gran atención para realizar procesos fotocatalíticos debido a que presentan bajo valor de *band gap*, una alta estabilidad, bajo costo y poca toxicidad (Zhao et al., 2014). Los estudios realizados a estos materiales abordan su caracterización y respuesta en la degradación de diversos contaminantes de naturaleza recalcitrante.

El óxido de bismuto (Bi_2O_3), en particular, es el compuesto basado en bismuto más importante industrialmente y el cual sirve como precursor para sintetizar semiconductores más complejos (Pereira et al., 2013). Este semiconductor presenta aplicaciones en la fabricación de pilas de combustible, detectores de gas y celdas fotovoltaicas (Qin et al., 2014). Al ser entonces un semiconductor atractivo y además por demostrar estabilidad bajo medios acuosos, se ha probado su desempeño en la eliminación de contaminantes en corrientes de agua bajo irradiación con luz visible.

El Bi_2O_3 presenta cinco fases cristalográficas (α , β , γ , δ y ϵ) las cuales predominan en función de la temperatura de calcinación a la cual es sometido el material semiconductor (Figura 1.4) (Huang et al., 2011).

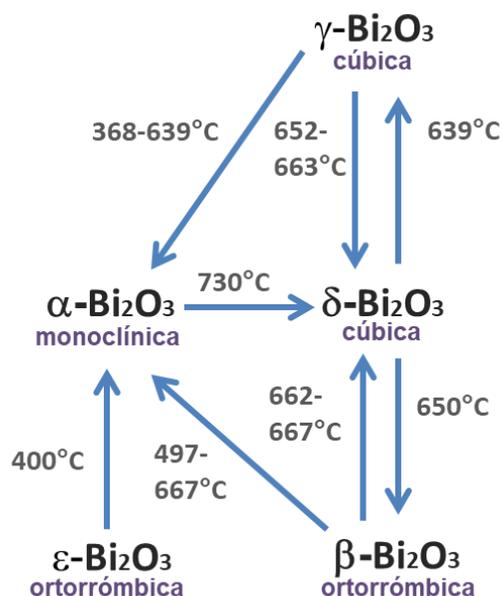


Figura 1.4. Esquema de los procesos de transformación térmica de los polimorfos de Bi_2O_3 (tomado de Mehring, 2007)

Aun cuando todas las fases cristalográficas presentan actividad fotocatalítica en el espectro de luz visible, pues el valor de banda prohibida varía entre 2.3 y 2.8 eV, la fase β del óxido es preferida debido a que presenta el menor valor de band gap y el mayor tiempo de vida de los pares hueco-electrón con respecto a las demás fases (Hou et al., 2013).

La mayoría de los estudios acerca de las capacidades del Bi_2O_3 como fotocatalizador evalúan su actividad fotocatalítica usando como moléculas de colorantes, tales como la rodamina B (Chen et al., 2011) y el naranja de metilo (Luan et al., 2015). Pocos reportes se centran en la oxidación-reducción de metales pesados en agua (Qin et al., 2014), o en la degradación de moléculas orgánicas no coloridas, tales como el fenol y el 4-clorofenol (Eberl y Kisch, 2010).

Las eficiencias fotocatalíticas obtenidas hasta ahora son variadas y en algunos casos se ha recurrido a modificar al Bi_2O_3 debido a que presenta una

mayor tasa de recombinación del par hueco-electrón, tal y como ocurre de manera general en los semiconductores de bajo valor de *band gap* (Zhang et al., 2016), lo cual limita su respuesta fotocatalítica.

Una forma de incrementar la separación de los portadores de carga en el semiconductor puede ser mediante el depósito de nanopartículas metálicas sobre la superficie de los cristales (Hashimoto et al., 2016). Este enfoque ha sido empleado para promover la separación de cargas en otros materiales como WO_3 y TiO_2 , lo cual ha resultado ser favorable (Durán-Álvarez et al., 2014). De igual manera, en las publicaciones sobre el óxido de bismuto empleado como fotocatalizador, existe un especial interés en controlar la morfología y estructura de las partículas del semiconductor a través el método síntesis del material, ya que también con ello es posible mejorar el proceso de separación de cargas (Zhao et al., 2014). Como se ha hecho notar, las propiedades físicas de los materiales tienen un impacto relevante en su desempeño fotocatalítico. Es por esta razón que los métodos de síntesis cumplen una función protagónica para lograr el mejor desempeño fotocatalítico, o incluso para superar la actividad esperada. Por lo tanto, seleccionar apropiadamente un método de síntesis según las necesidades del proceso debe de ser la primera etapa en el desarrollo de sistemas de purificación del agua vía la fotocatálisis heterogénea.

1.6. Métodos de síntesis de semiconductores de bismuto

Las técnicas de síntesis de los materiales fotocatalíticos tienen relevancia en su actividad debido a que impactan en las propiedades fisicoquímicas clave para el proceso (Umar y Abdul, 2013). Diversos métodos de síntesis han sido

propuestos para la obtención del material Bi₂O₃ con notable actividad fotocatalítica. Entre ellos se encuentran el método solvotermal o el hidrotermal¹, la síntesis por microondas y la precipitación (Tabla 1.2). Las propiedades fotocatalíticas de los materiales preparados por estas rutas de síntesis han sido estudiadas y probadas en la degradación de contaminantes orgánicos bajo irradiación de luz visible, principalmente en la degradación de moléculas colorantes.

Tabla 1.2. Métodos de síntesis empleados en la preparación de Bi₂O₃ y evaluación de su actividad fotocatalítica

Método de síntesis	Reactivos	Fase cristalina	Actividad fotocatalítica	Referencia
Hidrotermal	L-Lisina	α, β	rhB	Chen et al., 2011
		α, β	rhB, MO	Hou et al., 2013
Precipitación	HNO ₃	-	MB	Wu et al., 2014
Precipitación asistida por microondas	Urea, EG, PEG	α, β	rhB, IC	Sánchez- Martínez et al., 2016
Síntesis por microondas	Urea, EG, PEG	α, β	rhB	Huang et al., 2011
Solvotermal	Etanol, CH ₃ COOH	β	rhB	Liu et al., 2013
	EG	δ	MO	Luan et al., 2015
	Urea, EG	-	Cr(VI)	Qin et al., 2014
	HNO ₃	β	rhB	Saison et al., 2011
	Glucosa, EG	β	paracetamol	Xiao et al., 2013
	Glicerol, Etanol	α, β	rhB	Yan et al., 2014
	Etanol, EG	δ	rhB	Yu et al., 2012

rhB: rodamin B; MO: naranja de metilo; EG: etilenglicol; PEG: polietilenglicol; IC: índigo carmín

¹ En el método de síntesis solvotermal se obtienen los semiconductores a través de reacciones de precipitación en disolventes en estado crítico, *i.e.* calentados por encima de su punto de fusión, para lograr su cristalización. Mientras que el término solvotermal se refiere al uso de cualquier disolvente en la reacción, se dice que la síntesis es hidrotermal cuando se emplea exclusivamente agua como disolvente.

Es común observar el uso de la combinación de técnicas de síntesis con el fin de potenciar las ventajas individuales que proporciona cada uno de los métodos de manera aislada. Por ejemplo al asistir el método de precipitación con microondas es posible obtener un tamaño de partícula menos variable (Huang et al., 2011).

Los métodos solvotermal e hidrottermal empleando precursores de bismuto (como $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) son los más utilizados para la síntesis del Bi_2O_3 . La popularidad en el uso de estas técnicas se debe a que permiten obtener un mayor control sobre el tamaño de partícula, así como una morfología uniforme de los cristales. La selección de un disolvente apropiado es de gran importancia en el método solvotermal, ya que este garantiza la correcta cristalización del semiconductor y puede prevenir la aparición de reacciones indeseables durante la síntesis, tales como la hidrólisis. En este sentido, el etilenglicol es uno de los agentes más empleados en este proceso, pues no solo impide la hidrólisis, sino que ayuda a la cristalización del material, funcionando en ocasiones como un templete (Yu et al., 2012).

Debido al que el Bi_2O_3 es un material polimorfo y que la fase fotocatalíticamente más activa ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) se obtiene a bajas temperaturas, se han desarrollado algunas rutas de síntesis que garanticen la obtención de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con alto grado de pureza. Una de estas metodologías tiene por principio la completa reducción del bismuto durante el proceso solvotermal, usando una especie reductora, seguido de la calcinación del material metálico a temperaturas suaves para obtener $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ libre de impurezas de otras fases cristalinas (Xiao et al., 2013).

1.7 Modificaciones de semiconductores para incrementar su actividad fotocatalítica

La búsqueda de semiconductores con una alta respuesta catalítica bajo irradiación con luz visible ha llevado a desarrollar diferentes métodos de modificación de materiales semiconductores. Como resultado se ha obtenido, por un lado, la disminución del valor del *band gap*, y por el otro lado, el incremento en el tiempo de vida de los pares hueco-electrón. A continuación, se presentan algunos de los enfoques que han sido investigados para lograr tales efectos:

a) *Fotosensibilización mediante el depósito de moléculas de colorantes orgánicos*. En principio, la fotosensibilización consiste en depositar, en la superficie de las partículas del semiconductor, moléculas de agentes colorantes, con potencial de excitarse en el espectro de luz visible. Cuando el material modificado es irradiado con luz visible, las moléculas orgánicas son excitadas (García-Fresnadillo, 2005). Tal fenómeno tiene como consecuencia la formación y posterior migración de un electrón foto-excitado desde la molécula orgánica hacia la banda de conducción del semiconductor (Ola y Maroto-Valer, 2015). Este electrón puede reaccionar con los electrófilos adsorbidos en la superficie del cristal, tales como las moléculas de agua, los iones cromato u otras formas de materia orgánica disuelta (ver Figura 1.5). Cuando el material se excita con luz UV, los electrones foto-excitados presentes en la banda de conducción del semiconductor se unen a los que han migrado desde la molécula en estado excitado. Los colorantes azo son el grupo de sensibilizadores más comúnmente empleados para lograr estos efectos (Leguizamón et al., 2010).

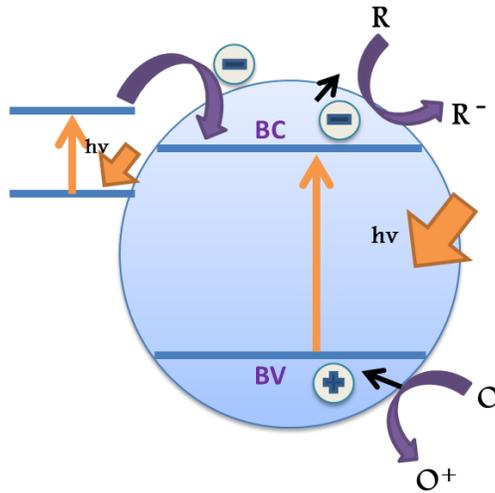


Figura 1.5. Sensibilización de semiconductores con compuestos orgánicos

b) Dopaje estructural por la inclusión de átomos de metales y no metales:

La inclusión de átomos ajenos dentro de la estructura cristalina del semiconductor tiene un efecto tanto en la posición de las bandas electrónicas como en la movilidad de las cargas foto-generadas. Esto se debe a que los orbitales de los átomos incluidos pueden hibridar con los estados de los átomos propios del semiconductor, logrando con ello la formación de orbitales en el espacio entre bandas, lo cual puede disminuir el valor de banda prohibida del material dopado (ver Figura 1.6) (Zhang et al., 2014). Estudios previos han reportado la efectiva disminución en el valor de banda prohibida tras la inclusión de átomos de metales o no metales en semiconductores de alto valor de *band gap*, como TiO_2 y ZnO (Pasang et al., 2015). Sin embargo, los métodos para dopar el material pueden resultar en la creación de defectos estructurales, los cuales pueden finalmente convertirse en centros de recombinación, impactando negativamente en la eficiencia de reacción (Tao et al., 2014).

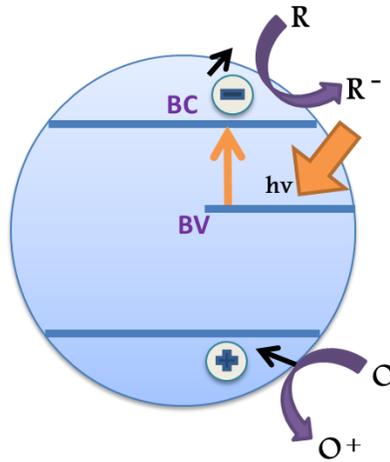


Figura 1.6. Dopaje estructural con átomos de no metales

c) *Modificación en superficie con nanopartículas metálicas:* En este proceso, nanopartículas de metales nobles (preferentemente) se depositan en la superficie del material semiconductor. Dichas nanopartículas se han de hallar bien distribuidas y con tamaños no mayores a los 50 nm (Durán-Álvarez et al., 2014). Al contar con valores de electronegatividad y de función trabajo mayores que aquellos de los semiconductores, las nanopartículas metálicas pueden cumplir con la función de atraer a los electrones desde la banda de conducción del semiconductor hacia su propia banda de conducción, toda vez que el nivel de Fermi de los semiconductores se encuentre por debajo del valor de banda de conducción, mientras que en los conductores se encuentre por encima del valor de banda prohibida (Coronado 2013). Adicionalmente, en la interfase entre el semiconductor y las nanopartículas metálicas se forma la barrera de Schottky, un impedimento energético que resulta en el confinamiento del electrón foto-formado en la banda de conducción de las nanopartículas metálicas (Figura 1.7) (Park et

al., 2016). Lo antes mencionado permite restringir la recombinación del par hueco-electrón y con ello incrementar la actividad del fotocatalizador (Jiang et al., 2012).

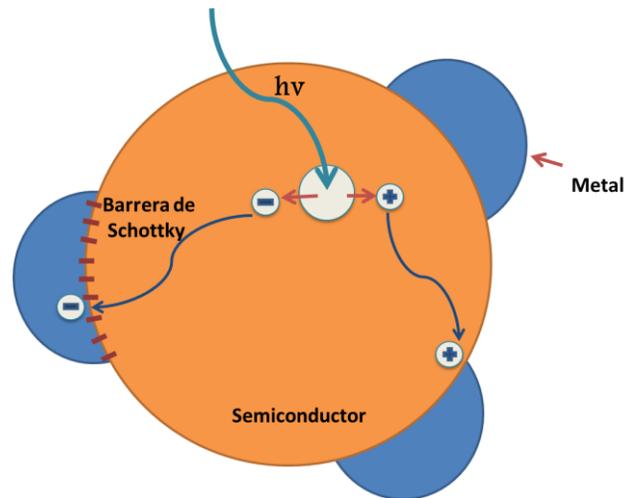


Figura 1.7. Modificación en superficie con nanopartículas metálicas

Cuando las nanopartículas metálicas se encuentran bien dispersas y en un rango de tamaños de 2 a 50 nm, ocurre el fenómeno de resonancia del plasmón superficial (Hou y Cronin, 2013). Este fenómeno se define como la oscilación de los electrones en la banda de valencia del conductor cuando es excitado con radiación electromagnética a una longitud de onda determinada (Cushing y Wu, 2017). El efecto de resonancia del plasmón depende, además del tamaño y geometría de la nanopartícula metálica, del entorno electrónico, por lo que el material de soporte en el que se hallen estas nanopartículas tendrá un impacto en la longitud de onda a la cual ocurra tal fenómeno y la intensidad del mismo (Hou y Cronin, 2013). La longitud de onda a la cual se expresa la resonancia superficial del plasmón varía en función del metal, como se muestra en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Longitud de onda a la cual se expresa la resonancia superficial del plasmón en nanopartículas metálicas. Tomada de Durán-Álvarez et al., 2015

Metal	Longitud de onda (nm)	Referencia
Oro	552	Eutis y El-Sayed (2006)
Plata	480	You et al. (2009)
Cobre	578	Gwak et al. (1998)
Platino	420	You et al. (2009)
Níquel	400	Chen et al. (2001)

Diversos estudios han mostrado que la resonancia superficial del plasmón puede actuar como potenciador del proceso de fotocátalisis heterogénea, incrementando con ello la actividad de la heteroestructura en comparación con sus componentes individuales (Wu et al., 2014). Es debido a este efecto sinérgico que se considera a las nanopartículas depositadas sobre semiconductores como co-catalizadores (Teoh et al., 2012).

1.8. Uso de la fotocátalisis heterogénea para la degradación de contaminantes recalcitrantes en agua

La contaminación de los cuerpos de agua superficial y subterránea se ha generado principalmente debido a la introducción de sustancias químicas producidas por y para las actividades humanas. La presencia de estas sustancias genera efectos adversos, algunos de ellos aún desconocidos en los seres vivos expuestos (Fujie y Hu, 2009). Es por esta razón que es de suma importancia desarrollar sistemas que adecuadamente prevengan la contaminación de los ecosistemas, a través del tratamiento del agua residual, o que sean capaces de depurar a los cuerpos de agua ya contaminados.

Diversos contaminantes de carácter orgánico, inorgánico y microbiológico están presentes en el agua residual (Durán-Álvarez et al., 2015), los cuales pueden ser eliminados mediante sistemas de tratamiento que combinan procesos físicos, químicos y biológicos (lodos activados, sedimentación, floculación, filtración, desinfección, etc.). Aun cuando se cuenta con un importante avance en los sistemas de tratamiento de agua, ciertos contaminantes son lo suficientemente persistentes como para prevalecer en los efluentes de las plantas de tratamiento que usan trenes convencionales de depuración del agua, entrando de manera continua al ambiente (Chong et al., 2010).

Algunos contaminantes refractarios pueden impactar directamente en los microorganismos degradadores de los sistemas biológicos de tratamiento de agua debido a su elevada toxicidad. Más aún, algunos contaminantes lábiles y no tóxicos pueden generar sub-productos de la degradación que sean más recalcitrantes y dañinos que la molécula original (Rodríguez et al., 2008). Es por ello que se requiere el desarrollo de sistemas de tratamiento de agua contaminada lo suficientemente exhaustivos para eliminar a los contaminantes de mayor recalcitrancia, así como a los sub-productos de la degradación que puedan representar mayor riesgo. Una alternativa para lograr tal propósito es el uso de procesos de oxidación avanzada, los cuales llevan a cabo una oxidación no selectiva de los elementos disueltos en agua, hasta llegar a sus componentes minerales, tales como CO_2 , NO_3 y SO_4 (Irawaty et al., 2014). La fotocatalisis heterogénea es un proceso de oxidación avanzada que ha mostrado ser capaz de llevar hasta la mineralización contaminantes orgánicos, inactivar microorganismos patógenos resistentes y transformar metales pesados en especies inocuas (Gaya

y Abdullah, 2008). Cuando se habla de la implementación de los procesos de fotocátalisis en condiciones no ideales, éstos deben ser precedidos por un proceso de pre-limpieza del agua, ya que componentes del agua contaminada, como sólidos suspendidos y turbidez impactan de manera negativa en su desempeño, al impedir el paso de la luz a través de la matriz líquida. Es por ello que, el proceso de fotocátalisis está destinado a ser un pulimento del agua previamente tratada, el cual da como resultado, ya sea, la completa mineralización de los contaminantes más recalcitrantes que pasaron a través del sistema de tratamiento, o bien, la conversión de estos contaminantes en moléculas más sencillas y con alto potencial de biodegradación (Coronado et al, 2013).

La mayor parte de los trabajos de investigación sobre fotocátalisis heterogénea emplean al semiconductor TiO_2 irradiado con luz UV para la remoción de contaminantes de naturaleza recalcitrante en agua, tales como pesticidas, colorantes y productos farmacéuticos. En dichos trabajos se reporta una notable eficiencia, no solo de degradación, sino de mineralización de los compuestos seleccionados (Ohko et al., 2001). En años recientes, se ha mostrado un creciente interés en implementar este proceso bajo irradiación con luz solar, para lo cual se requiere desarrollar materiales con buena respuesta cuando se emplea esta clase de luz de baja energía (Ibhadon y Fitzpatrick, 2013)

En el marco de esta corriente de desarrollo de materiales semiconductores con actividad fotocatalítica bajo irradiación con luz visible, para este trabajo se eligió trabajar con el material Bi_2O_3 modificado en superficie con nanopartículas de Au. La actividad fotocatalítica del material modificado y sin modificar fue evaluada en función de la mineralización de un contaminante orgánico que es refractario a

los tratamientos convencionales de agua, el medio de contraste de rayos X iopromida.

1.9. Iopromida

Iopromida es un compuesto orgánico yodado utilizado como medio de contraste en análisis clínicos de rayos X, siendo uno de los más empleados a nivel hospitalario (Kormos et al., 2011). El uso comercial más común es la presentación en solución inyectable, bajo el nombre de Ultravist. Las propiedades físico-químicas del compuesto se muestran en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4. Propiedades físico-químicas de Iopromida Ultravist 300 mg

Fórmula molecular	$C_{18}H_{24}I_3N_3O_8$
Peso Molecular	791.11 g/mol
Osmolalidad (osm/kg H ₂ O) a 37°C	0.62
Densidad (g/mL) a 20°C	1.328
a 37°C	1.322
pH	6.5-8

La estructura química del compuesto corresponde con un anillo aromático saturado por tres átomos de yodo y tres cadenas alifáticas ramificadas, en las que existe la presencia de grupos amida, carbinol y éter (Figura 1.8). La molécula de Iopromida tiene su máximo de absorción en 240 nm, característico de la absorción de luz por anillos aromáticos, ello significa que la fotólisis de la molécula, si la hay, se llevará a cabo bajo irradiación con luz UV de alta energía.

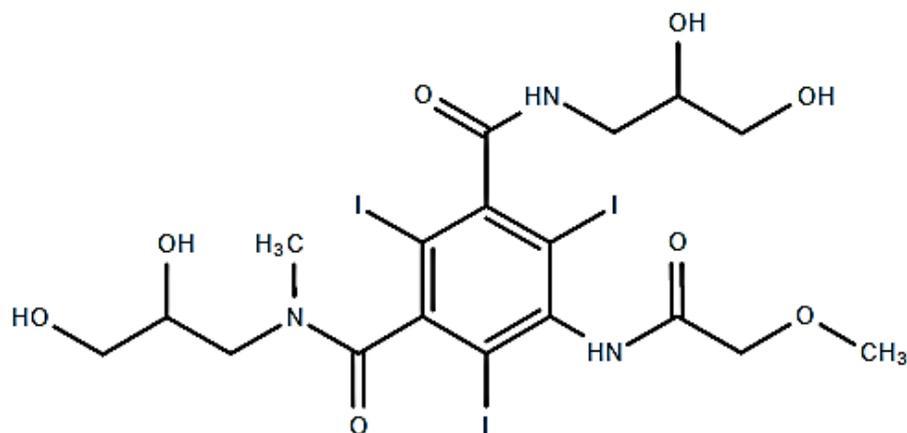


Figura 1.8. Fórmula estructural de la molécula Iopromida

Los medios de contraste permiten la atenuación de rayos X cuando estos pasan a través del cuerpo y con ello mejorar la visibilidad de estructuras del organismo (Redeker et al., 2014). Debido al tipo de uso que se le da, se precisa que la iopromida no sea metabolizada por el organismo antes de ser excretada (Yu y Watson, 1999), por esta razón la masa completa de la molécula es expulsada del cuerpo a través de la orina y transportada en el agua residual a través del sistema de drenaje.

La degradación de iopromida en sistemas convencionales de tratamiento de agua residual ha sido investigada, los resultados evidencian la baja eficiencia que presentan estos sistemas para la remoción del contaminante (Steger-Hartmann et al., 2002). Las concentraciones de este compuesto encontradas en la alimentación de las plantas de tratamiento de agua residual oscilan entre 1 y 9 $\mu\text{g/L}$, mientras que las mediciones realizadas en los efluentes denotan niveles más altos de concentración que en el influente (Kim et al., 2007, Buseti, F. et al. 2008). Tal hecho demuestra la poca biodegradabilidad de la iopromida, la cual, a falta de asimilación y degradación por los microorganismos degradadores es inicialmente adsorbida en los lodos de los sistemas secundarios de tratamiento, para después

ser liberada hacia la fase líquida y permanecer disuelta en el efluente. Es por esta razón que varios estudios reportan un aumento en la concentración de este compuesto en los efluentes de las plantas de tratamiento de agua residual, comparado con el influente.

Algunos procesos de oxidación avanzada, como la ozonización, resultan en mayores tasas de degradación del compuesto, aunque no en niveles apreciables de mineralización, lo cual conlleva también a la liberación al ambiente de la molécula madre junto a los sub-productos de degradación generados (Kalsch, 1999).

A pesar de que la iopromida no presenta algún efecto tóxico en los humanos (Haiß y Kümmerer, 2006), pues es de hecho una molécula diseñada para no interactuar con el organismo humano, el interés que existe en eliminar a este compuesto y a los otros medios de contraste iodados radica en el efecto nocivo que pudiesen presentar sobre la vida acuática, esto es, en organismos no-objetivo. El conocimiento acerca de los efectos tóxicos que presenta iopromida en los organismos expuestos es aún limitado (Cunningham et al., 2006). Sin embargo, con base en el principio precautorio, la perspectiva de ser preferible remover del agua a las sustancias de las que se sospecha representan un riesgo real para el ambiente, aunque no exista la información o certeza científica de su peligro (Sugihara et al., 2012), se desea encontrar nuevas y mejores soluciones para eliminar del agua a estas sustancias de naturaleza recalcitrante. Es por esta razón que es de interés hacer uso del proceso de fotocatalisis heterogénea para lograr, no solo la degradación, sino la mineralización de compuestos tan recalcitrantes como la iopromida.

HIPÓTESIS

El depósito de nanopartículas metálicas de oro en la superficie del material Bi_2O_3 incrementará el desempeño fotocatalítico del semiconductor para la degradación de un contaminante recalcitrante en agua bajo irradiación visible.

OBJETIVOS

Objetivo General

Probar la actividad fotocatalítica del semiconductor Bi_2O_3 modificado en superficie mediante el depósito de nanopartículas de oro para la mineralización de la molécula de iopromida con luz visible

Objetivos particulares

- Estudiar el efecto que las condiciones de síntesis tienen en la estructura del semiconductor.
- Evaluar los cambios que en las propiedades del semiconductor tiene el depósito de nanopartículas metálicas de oro.
- Estudiar el efecto en la variación de parámetros relevantes en la reacción de fotocatálisis, tales como el pH del medio, la masa de catalizador y la presencia de oxígeno disuelto en la reacción de mineralización fotocatalítica del compuesto iopromida.

2. METODOLOGÍA

En este capítulo se detallan los pasos metodológicos seguidos para cumplir con los objetivos planteados. En la primera parte se presentan las rutas de síntesis seguidas para obtener a los materiales fotocatalíticos y las caracterizaciones a las que fueron sometidos. En la segunda parte, se denotan puntualmente las pruebas que se efectuaron para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales en términos de la mineralización de la molécula iopromida.

2.1. Síntesis del material fotocatalítico

El material fotocatalítico empleado en este trabajo se basó en el óxido de bismuto y su modificación en superficie con nanopartículas de oro.

2.1.1. Síntesis de óxido de bismuto (Bi_2O_3)

La síntesis del óxido de bismuto se realizó empleando el método solvotermal. Para ello se utilizaron los siguientes reactivos: nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98% Sigma-Aldrich) como precursor del semiconductor, etilenglicol (99.8% Sigma-Aldrich) como disolvente y glucosa (99.5% Sigma-Aldrich) como sal reductora.

La secuencia de síntesis fue la siguiente: 3.2 gramos del precursor de bismuto y 1.188 gramos de glucosa se disolvieron en 154 mL de etilenglicol, la solución se dejó bajo agitación continua a temperatura ambiente durante 1 hora. Posteriormente, la solución se vertió en un reactor de teflón de 250 mL de capacidad, el cual se colocó en un autoclave de acero inoxidable, para ser calentado a 160°C durante 16 horas. Después de ese tiempo, el autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente y la solución resultante fue centrifugada y lavada

tres veces con agua destilada con el fin de eliminar residuos de los precursores. Tras los ciclos de lavados, el sólido producido fue secado a 80°C en una estufa de vacío durante 2.5 horas. El polvo seco fue calcinado dentro de una mufla, a una temperatura determinada por 2 horas, utilizando una rampa de calentamiento de 2°C/min. Con el fin de conocer el impacto que tiene la temperatura de calcinación en la obtención de la fase β del óxido de bismuto, se probaron las siguientes temperaturas de calcinación: 200, 250, 300 y 350°C.

2.1.2. Modificación superficial del material β -Bi₂O₃ por el depósito de nanopartículas de oro

El depósito de las nanopartículas de oro sobre el óxido metálico se realizó mediante el método de depósito-precipitación, desarrollado por Zanella et al. (2005). Los reactivos utilizados fueron: el ácido cloroáurico (HAuCl₄•3H₂O, 99.99% Sigma-Aldrich) como precursor de oro, el semiconductor β -Bi₂O₃ como soporte y la urea (NH₂CONH₂, 98% Sigma-Aldrich) como agente basificante. La cantidad de cada reactivo necesaria para conseguir una carga de oro del 0.5% peso/peso como se especifica en el Anexo 1.

El procedimiento de síntesis se describe a continuación: una cantidad apropiada del precursor de oro se disolvió en un volumen calculado de agua tridestilada dentro de un reactor de doble pared. Posteriormente, se adicionaron 2 gramos del material de soporte (Bi₂O₃) y la suspensión se agitó vigorosamente empleando un agitador magnético. Una vez estabilizada la suspensión, se adicionó la cantidad apropiada de urea para lograr una relación molar entre el oro y la urea de 1:100 (Anexo 1). La suspensión obtenida se mantuvo en agitación vigorosa

durante 16 horas a una temperatura de 80°C. Finalizado el proceso de depósito, el producto fue centrifugado a 10,500 rpm durante 5 minutos, para separar a la fase sólida. Seguidamente, el material fue lavado 4 veces con agua tridestilada para eliminar el remanente de iones, especialmente los cloruros. Al concluir los lavados, el sólido se secó a 80°C en una estufa de vacío durante 2.5 horas.

Una vez terminado el depósito de los iones Au y con el fin de formar nanopartículas pequeñas y bien dispersas, se realizó el tratamiento térmico – calcinación– del semiconductor modificado en superficie. Dicho tratamiento consistió en colocar el material seco dentro de un reactor de vidrio en forma de U. El reactor se situó dentro de un horno, que bajo una rampa de calentamiento de 2°C/min, alcanzó una temperatura determinada. La duración del tratamiento fue de 3 horas bajo una corriente de aire, con un flujo de 1 ml/mg de catalizador. El aire fue utilizado en el tratamiento térmico para evitar la reducción del bismuto en el semiconductor. Con el fin de optimizar el tamaño y dispersión de las nanopartículas en superficie, así como para evitar la reducción del bismuto, se probaron diferentes temperaturas de calcinación, a saber 150, 250 y 350°C. Una vez concluido el tratamiento térmico, el material se dejó enfriar a temperatura ambiente y posteriormente fue almacenado en condiciones de vacío y oscuridad.

2.2. Caracterización de los materiales fotocatalíticos

2.2.1. Caracterización física

2.2.1.1. *Difracción de rayos X*

Para determinar la fase cristalina del material semiconductor, así como el tamaño de las partículas, se utilizó la técnica de difracción de rayos X. Esta técnica

se empleó también para elucidar los posibles cambios estructurales durante las etapas de síntesis y modificación en superficie con nanopartículas de oro.

Los análisis de difracción se realizaron usando las muestras de polvo, con un equipo Bruker AXS modelo D8 ADVANCE, en el laboratorio de rayos X en el Instituto de Investigaciones en Materiales. El análisis de las muestras se llevó a cabo empleando como fuente de rayos X una lámpara de Cu-K α . Los patrones de difracción se midieron en un intervalo entre 10 y 90°C del doble ángulo de Bragg (2θ) utilizando un tamaño de paso de 0.02°.

2.2.1.2. Espectroscopia Raman

Este análisis se realizó con el fin de corroborar las fases cristalinas determinadas por difracción de rayos X. Los espectros Raman se obtuvieron empleando un equipo WiTec acoplado a un microscopio de fuerza atómica modelo Alpha 300AR. La fuente de excitación fue proporcionada por un láser de Nd:YVO $_4$ que posee una longitud de onda de 532 nm. Para el análisis de las muestras en polvo se utilizó una potencia de la lámpara de 2.6 mV.

2.2.1.3. Determinación del área superficial específica

La magnitud del área superficial de los materiales sintetizados fue determinada por el método clásico de Brunauer, Emmet y Teller (BET), empleando para ello un equipo Autosorb-1 Quantachrome. Todas las muestras analizadas fueron secadas y desgasificadas a priori, a una temperatura de 120°C y en condiciones de vacío durante 24 horas. A partir de esta prueba se obtuvieron isotermas de adsorción-desorción N $_2$ a una temperatura de -196°C.

2.2.2. Caracterización química

2.2.2.1. *Análisis elemental por ICP-OES*

Empleando esta técnica fue posible conocer la carga real de oro depositada en la superficie del semiconductor. La medición de oro en la muestra se realizó empleando un espectrómetro ICP-OES modelo Optima 8300, el cual se encuentra en el Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía del Instituto de Geología, UNAM. Para la medición, 50 mg de la muestra en polvo seca se agregaron en tubos de teflón, entonces se añadieron 5 mL de HCl concentrado. Posteriormente la muestra fue sometida a un ciclo de digestión asistido por un equipo de microondas EPA 3051A, el cual consistió en alcanzar una temperatura de 175±5 C en 5.5 minutos, esta temperatura se mantuvo 4.5 minutos y posteriormente se dejó enfriar por 30 minutos. El extracto fue entonces filtrado y transferido a un matraz volumétrico de 50 mL. Las muestras ya digeridas, filtradas y aforadas, se analizaron por ICP-OES en el equipo Optima 8300.

2.2.2.2. *Fotoespectroscopía de rayos X (XPS)*

Esta técnica se empleó para conocer la composición química de los materiales sintetizados, así como los estados de oxidación de los elementos, por ejemplo, para corroborar el estado metálico del oro. Para este análisis se utilizó un espectrómetro de última generación de la marca SPECS, equipado con un cañón de rayos X con ánodo de Al, el cual se encuentra en el laboratorio de XPS del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM. Durante el análisis, las muestras fueron bombardeadas por un haz de electrones de 15 kW. Los espectros resultantes posteriormente fueron analizados con el programa Origin 11.0.

2.2.3. Caracterización óptica

2.2.3.1. Espectroscopia UV-visible

El espectro de absorción de cada material se obtuvo para un rango de longitud de onda de 200 a 800 nm. Para ello, se empleó un espectrofotómetro Cary 5000 de la marca Agilent, en el modo de reflectancia difusa. Los espectros obtenidos fueron empleados para determinar el límite de absorción de cada material, así como la banda de resonancia plasmónica en el caso del material modificado en superficie con nanopartículas de oro. Así mismo, el valor de banda prohibida de cada material fue determinado empleando la aproximación de Tauc que hace uso de la siguiente expresión (Ecuación 3.1):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (3.1)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de luz, E_g es el valor de banda prohibida y A es una constante de absorción.

2.2.3.2. Catodoluminiscencia

Con el fin de determinar el grado de recombinación del par hueco-electrón tanto en el semiconductor como en el material modificado en superficie, se realizaron mediciones de catodoluminiscencia en los materiales en polvo a través de la técnica de catodoluminiscencia. El estudio se realizó empleando un microscopio JEOL JIB-4500, en el laboratorio de Nanocaracterización del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM. Para las mediciones, las muestras fueron secadas a 100°C durante 2 hora, entonces, 50 mg del polvo seco fueron

colocados en cinta de carbono y colocados en el microscopio al vacío. Las muestras fueron excitadas a una longitud de onda de 380 nm, mientras que la longitud de onda de emisión determinada se encuentra en el espectro de luz visible.

2.3. Pruebas de actividad fotocatalítica

El desempeño fotocatalítico de los materiales sintetizados se evaluó mediante pruebas de degradación del compuesto iopromida bajo irradiación visible. Para estas pruebas se utilizó un reactor por lotes, con una capacidad de 250 mL, conectado a un recirculador de agua, para mantener constante la temperatura de reacción. El sistema de reacción contó con una fuente de radiación externa, suministrada por una lámpara de halógeno PHILLIPS de 25 W.

Para cada ensayo fotocatalítico se prepararon 250 mL de una solución de 30 ppm de iopromida en agua tridestilada. La solución se vertió al reactor y se inició la agitación vigorosa, empleando un agitador magnético. Al inicio de cada prueba se tomó una muestra de 7 mL, con el fin de determinar la concentración inicial del contaminante, entonces se adicionó el catalizador sólido. La suspensión se dejó en agitación constante durante una hora, para garantizar el equilibrio de adsorción del compuesto sobre el catalizador sólido. Una vez transcurrido ese tiempo, se tomó una muestra de 7 mL, la cual fue etiquetada como tiempo 0, posterior a ello se encendió la lámpara de halógeno. Cada reacción tuvo una duración de 5 horas y se extrajeron muestras de 7 mL tras 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 y 300 minutos de irradiación. Durante toda la reacción se suministró un flujo constante de 100 mL/min de aire, a fin de garantizar la saturación de oxígeno en el sistema. Todas

las muestras tomadas se filtraron empleando membranas de nylon Nalgene, con un tamaño de poro de 0.45 micras.

Como ensayo adicional, se procedió a evaluar la estabilidad del fotocatalizador, para lo cual se realizaron 3 ciclos consecutivos de reacción, empleando las condiciones antes descritas. Para realizar estos experimentos se recuperó el material al final de cada ensayo mediante centrifugación a 10,500 rpm, seguido por un paso de secado a 80°C en condiciones de vacío.

2.3.1. Variación de parámetros de reacción

Se realizaron pruebas en las que se variaron algunos de los parámetros de la reacción, siendo el propósito observar cambios en la mineralización de la molécula de iopromida y encontrar las condiciones con la mayor tasa de degradación de la molécula. Las modificaciones se ciñeron a los parámetros pH y carga de catalizador añadida, además, se realizó una prueba de actividad sin adición de aire. Los valores de pH probados fueron de 4 y 10, se requirieron disoluciones 1M de NaOH y HCl para basificar y acidificar la suspensión, respectivamente. Las concentraciones del catalizador probadas fueron de 0.25, 0.5 y 1 g/L.

2.3.2. Evaluación de la mineralización

La tasa de mineralización de la iopromida se determinó mediante la medición del carbono orgánico total en las muestras tomadas a lo largo de la reacción. El instrumento utilizado para este propósito fue un analizador de carbono y nitrógeno TOC-LCSH/CPH de la marca Shimadzu. Para el análisis, las muestras se colocaron en el automuestreador del equipo, entonces, una jeringa de alta precisión

extrajo cada muestra y la condujo a una cámara de combustión, en la cual se encuentra un catalizador de Pt. El carbono en la muestra fue catalíticamente calcinado a 680°C en presencia de aire, produciendo CO₂. El CO₂ generado fue analizado por un detector de infrarrojo integrado al equipo; esta medición proporcionó la cantidad de carbón total. Conjuntamente, el equipo realizó una cuantificación del carbono inorgánico, al hacer reaccionar una alícuota de la muestra con HCl 1N. El carbono orgánico total se obtuvo como la diferencia entre el carbono total y el carbono inorgánico:

$$COT = CT - CI$$

Donde:

COT es el carbono orgánico total en mg/L.

CT es el carbono total en mg/L.

CI es el carbono inorgánico en mg/L.

A partir de la concentración de carbono orgánico obtenida a lo largo de la reacción, fue posible calcular el porcentaje de mineralización de la molécula, pues al realizarse la reacción en agua tridestilada, los cambios observados en el contenido de carbono orgánico se deben solamente a la oxidación de iopromida. La tasa de mineralización se calculó mediante la Ecuación 3.1:

$$\% \text{ mineralización} = \frac{COT_{inicial} - COT_{final}}{COT_{inicial}} * 100 \quad (3.1)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados experimentales y las discusiones para explicar los mismos. Primeramente, se muestra la caracterización del material semiconductor obtenido en la etapa de síntesis y después de ser modificado en superficie con nanopartículas de oro, esto con el fin de corroborar la composición y estructura del material, así como para conocer características que son de interés en su desempeño fotocatalítico. Seguidamente, se expone la caracterización de la actividad fotocatalítica del material mediante los resultados de mineralización de la molécula iopromida tras un periodo de cinco horas de irradiación con luz visible. Adicionalmente, se presentan los cambios en la tasa de mineralización resultados de la variación de distintos parámetros de la reacción, con el fin de conocer cómo estas condiciones afectan en el desempeño fotocatalítico.

3.1. Caracterización de los materiales fotocatalíticos

3.1.1. Caracterización física

3.1.1.1. *Difracción de rayos X*

La caracterización del material semiconductor por la técnica de difracción de rayos X fue de utilidad en la determinación de su fase cristalina, el tamaño del cristal y en reconocer algún posible cambio estructural tras la etapa de depósito de nanopartículas metálicas de oro.

En primer lugar, fue de interés establecer la temperatura óptima de calcinación del material precursor resultante en el paso de síntesis solvotermal. Como se ha mencionado previamente, el valor de temperatura durante la etapa de

formación del óxido favorece la obtención de determinada fase cristalina. Por tal motivo, se llevó a cabo la calcinación del material a diferentes temperaturas, con el fin de determinar a cuál de ellas se obtiene la fase β del material Bi_2O_3 .

La Figura 3.1 muestra los difractogramas obtenidos para las muestras de material sintetizadas empleando temperaturas de calcinación de 200, 250, 300 y 350°C. Adicionalmente, se presenta el patrón correspondiente al polvo sin calcinar, el cual se presume como bismuto metálico.

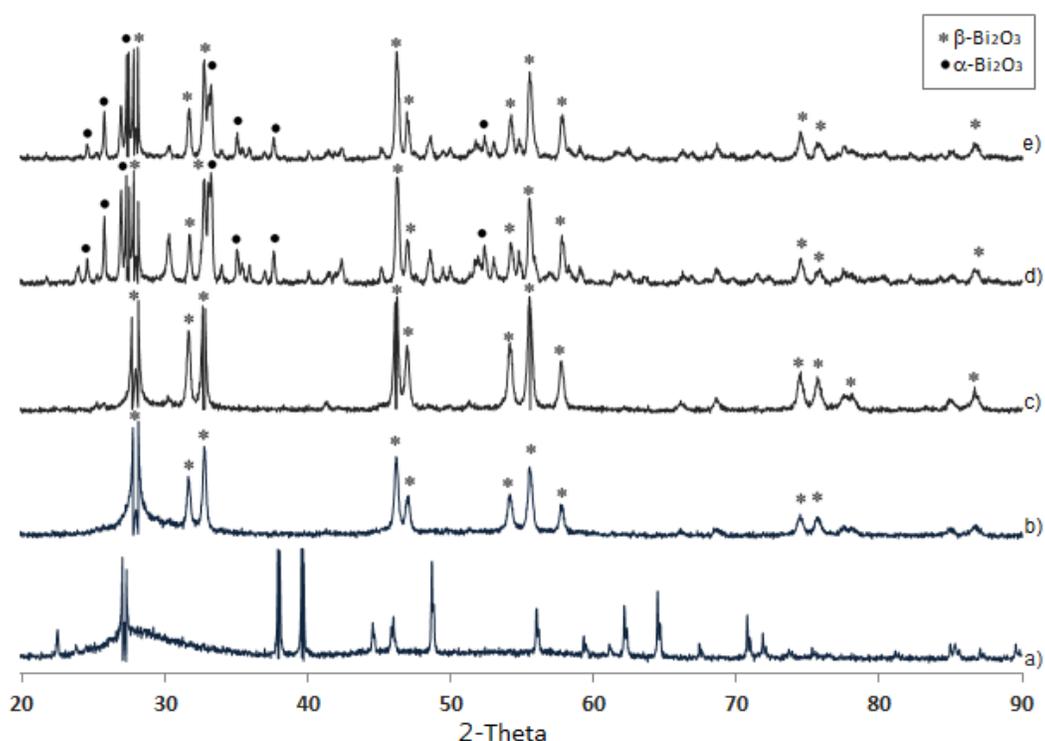


Figura 3.1. Difractogramas correspondientes a: a) el precursor sin tratamiento térmico (bismuto), y al material fotocatalítico obtenido tras su calcinación diferentes temperaturas: b) 200°C, c) 250°C, d) 300°C y e) 350°C

El patrón de difracción correspondiente al material precursor sin tratamiento térmico (Figura 3.1a) presenta las señales características del bismuto metálico. Ello significa que el bismuto fue llevado desde su estado de valencia +3 hasta 0 por la

interacción química con las moléculas del azúcar reductora durante el proceso hidrotermal. La reducción y cristalización del bismuto metálico por el método solvotermal han sido previamente reportadas en la literatura (Xiao et al., 2013).

A causa de la baja estabilidad térmica de la fase β del material Bi_2O_3 , se precisa de la elaboración de estrategias que permitan la obtención de esta fase cristalina. En este trabajo se empleó el enfoque de la reducción química y cristalización del bismuto, seguida de su re-oxidación a través de la calcinación suave en una atmósfera de aire. Cuando el precursor fue calcinado a una temperatura de 200°C (Figura 3.1b), se observó la presencia mayoritaria de la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, con patrones de difracción en ángulos de $2\theta = 27.85, 32.66, 54.16, 57.76, 74.67$, tal y como aparece en la ficha correspondiente ICDD (00-029-0236). A medida que se incrementó la temperatura a 250°C (Figura 3.1c), se observó la prevalencia de fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, aunque los picos encontrados mostraron mayor altura y menor anchura, indicando una mayor cristalinidad del sólido. Cuando la calcinación del material se realizó a temperaturas mayores, es decir, a 300 (Figura 3.1d) y 350°C (Figura 3.1e), los difractogramas obtenidos denotaron la presencia de señales correspondientes a la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, no obstante, se comenzaron a observar señales atribuibles a la fase α del Bi_2O_3 . Debido a que la fase β del semiconductor muestra el menor valor de *band gap* y es posiblemente la fase cristalina más activa del material Bi_2O_3 (Huang et al., 2011), en este trabajo se buscó la obtención del semiconductor con fase pura. Es por esta razón que la temperatura de calcinación seleccionada en la síntesis fue de 250°C .

El análisis por difracción de rayos X se realizó también para el material modificado en superficie con nanopartículas de oro, con el fin de observar alguna modificación de la estructura cristalina tras este paso.

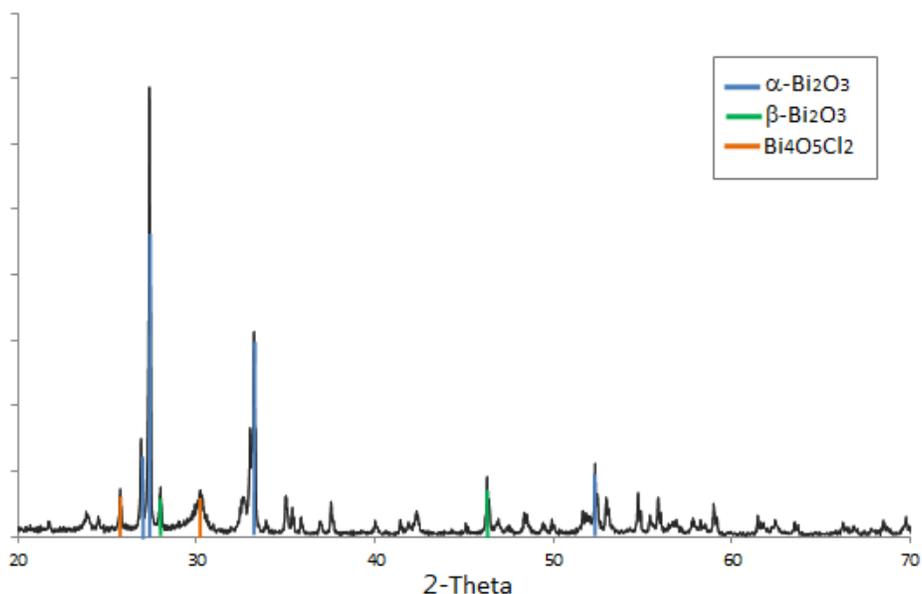


Figura 3.2. Difractograma obtenido para el material Au/Bi₂O₃

La Figura 3.2 muestra el difractograma del semiconductor tras la modificación en superficie. En este caso se observan modificaciones en el patrón de difracción debido a la aparición de nuevos picos atribuibles a la fase α del material Bi₂O₃. Esta transición de fase pudo haber ocurrido durante el tratamiento térmico proporcionado para la formación de las nanopartículas de oro metálico (a una temperatura sostenida de 250°C). Adicional a la aparición de la fase α , se observó la presencia de señales pertenecientes a la especie conocida como oxiclورو de bismuto, el cual es un semiconductor resultante del dopaje del Bi₂O₃ con átomos de cloro. Este material pudo haberse generado por la interacción química entre el cloruro presente en el precursor de las nanopartículas de oro

(HAuCl_4) y el óxido de bismuto (Lu et al., 2015). De acuerdo con Liu et al., (2016), el oxiclورو de bismuto es un semiconductor fotocatalíticamente activo, aunque con un valor de *band gap* de 3.1 eV, lo que reduce su actividad fotocatalítica bajo irradiación con luz visible. No obstante, la mezcla de fases puede resultar beneficiosa para el proceso fotocatalítico, debido a la transferencia de portadores de carga entre los dos semiconductores (Hou et al., 2013). Dicha hipótesis debe ser comprobada en estudios posteriores.

En el difractograma mostrado en la Figura 3.2 no se aprecian patrones de difracción correspondientes a las nanopartículas de oro, lo cual se explica por la baja carga de oro depositado en la superficie del material semiconductor (0.5% en peso), misma que es menor al límite de detección del equipo (3% en peso). Por tanto, para corroborar la presencia y estado de oxidación del oro depositado se realizó un análisis por la técnica de fotoespectroscopia de rayos X, cuyos resultados se presentan más adelante.

Empleando la ecuación de Scherrer se obtuvo el tamaño del cristal de Bi_2O_3 , el cual fue de 22.6 nm, cuando se empleó en una temperatura de calcinación de 250°C. El depósito de oro no resultó en una modificación del tamaño de las partículas, aun con los cambios de fase mostrados previamente. Ello puede atribuirse a la buena distribución de las nanopartículas de oro en la superficie del semiconductor. Así mismo, dado que los átomos de oro no son introducidos en la red atómica del Bi_2O_3 , los parámetros de red no serían afectados, y por ello el tamaño del cristal no se vería modificado (Anandan et al, 2010).

3.1.1.2. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica que permite la identificación de las estructuras polimórficas de los materiales cristalinos, es por ello que también fue de utilidad en la determinación de las fases cristalinas presentes en los materiales sintetizados. Para este ensayo se empleó únicamente el material tratado térmicamente a 250°C y sin modificación en superficie con oro. Debido al uso de un láser de alta energía (532 nm) en esta prueba, fue necesario realizar el análisis con celeridad para evitar la foto-reducción del material de bismuto y con ello la aparición de falsos negativos.

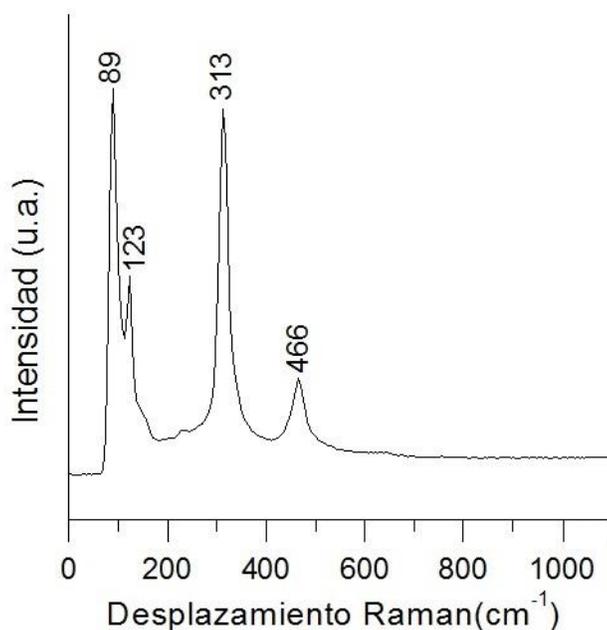


Figura 3.3. Espectro Raman del material $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Como se ha mencionado anteriormente, el objetivo de este trabajo es la obtención de la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, por su alto desempeño fotocatalítico. En la Figura 3.3 se muestra el espectro Raman del material analizado. En este espectro se observaron las bandas características del $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ comúnmente reportadas en la

literatura, tales como 123 cm^{-1} , 313 cm^{-1} y 466 cm^{-1} (Salazar-Pérez et al., 2005).

Este resultado confirma lo observado en los análisis por difracción de rayos X.

3.1.1.3. Área superficial específica

El área superficial específica del material es un parámetro determinante en las reacciones de fotocatalisis heterogénea, pues la adsorción de las moléculas orgánicas en la superficie del catalizador es el primer paso en el proceso (Fox y Dulay, 1993). En esta caracterización se determinó el área superficial específica BET tanto del semiconductor recién sintetizado, como del material modificado en superficie con nanopartículas metálicas de oro (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Área superficial específica de los materiales sintetizados

Material	Bi₂O₃	Au/Bi₂O₃
Area superficial m²/g	15.5	17.9

El valor del área superficial encontrado para los materiales sintetizados se encuentra por encima de lo previamente reportado para Bi₂O₃ sintetizado por otros métodos. Por ejemplo, la síntesis por el método de precipitación resulta en valores de área de 0.4-1 m²/g (Sánchez-Martínez et al., 2016; Lu et al., 2015), mientras que por el método sol-gel se reportan valores de área de 2 m²/g (Hashimoto et al., 2016). De igual manera se comparó el valor de área superficial del material obtenido en este trabajo con el reportado para Bi₂O₃ comercial, mostrando el segundo un área sustancialmente menor, en el rango de 1 m²/g (Lu et al., 2015). En contraste, valores de área superficial de hasta 58 m²/g han sido obtenidas mediante síntesis solvotermales diferentes a las usadas en este trabajo (Yu et al., 2012).

El soporte de nanopartículas de oro en la superficie no impactó de manera significativa en el valor de área superficial del material Bi_2O_3 , lo cual se debe a la baja carga del oro y a la posible buena dispersión de las nanopartículas en la superficie del semiconductor. Este mismo comportamiento se ha reportado al depositar nanopartículas de oro sobre otros semiconductores, como TiO_2 (Durán-Álvarez et al., 2016).

De acuerdo con las isotermas de adsorción de N_2 obtenidas en este análisis, se puede concluir que el material es mesoporoso, con una isoterma tipo IV (Figura 3.4).

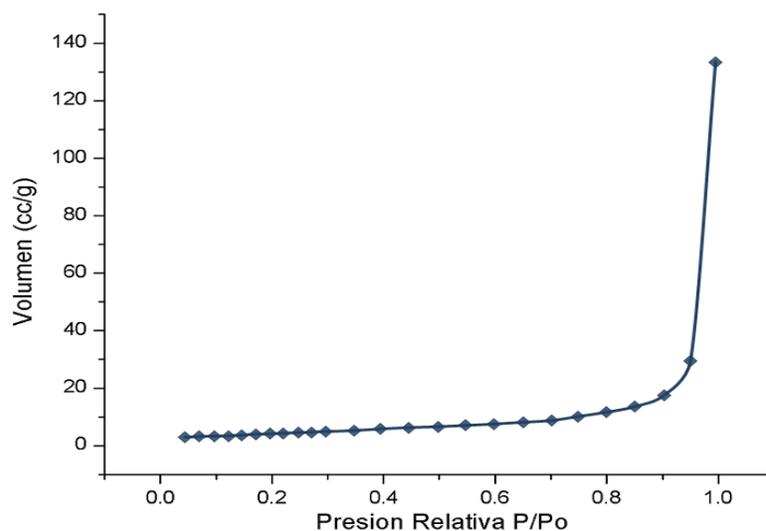


Figura 3.4. Isoterma de adsorción del material $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$

Los materiales mesoporosos son los más adecuados para el proceso de fotocatalisis heterogénea, pues incrementan la eficiencia de la difusión del agua y los solutos en la superficie del catalizador, y con ello la transferencia de masa entre la interfase y la matriz líquida. De este modo, los reactivos son eficientemente depositados en la superficie del sólido, mientras que los sub-productos de la

degradación fotocatalítica son rápidamente removidos hacia el seno de la solución (Deng et al., 2016).

3.1.2. Caracterización química

3.1.2.1. Análisis elemental por ICP-OES

La determinación de la carga real de oro depositada sobre el material modificado en superficie se realizó a través de la técnica de ICP-OES. El propósito de este análisis fue el de verificar la efectividad del método de depósito-precipitación con urea para lograr la modificación en superficie del semiconductor con nanopartículas de oro. En la Tabla 3.2 se presenta el valor de carga de oro depositada en el material β -Bi₂O₃ determinada por ICP-OES.

Tabla 3.2. Concentración teórica y real de oro en el material Au/Bi₂O₃

Concentración teórica (% en peso)	Concentración real (% en peso)
0.5	0.47

Como se muestra en la Tabla 3.2, la carga real del metal no muestra diferencia significativa con la carga teórica, demostrando que el método de depósito-precipitación con urea permite la eficiente modificación del semiconductor, con la carga total de oro dispuesta para ello. Este resultado concuerda con lo reportado en la literatura para otros semiconductores a base de bismuto (Anandan et al., 2010). El proceso de depósito-precipitación consiste de dos etapas, en la primera ocurre la atracción electrostática de los iones AuCl₄⁻ hacia la superficie positivamente cargada del semiconductor. Posterior a ello, ocurre la precipitación del metal en forma de hidróxidos, tras el incremento del pH en la solución por la

descomposición de la urea a 80°C (Zanella et al., 2005). Debido a este mecanismo, es necesario mantener la superficie del semiconductor con carga positiva para lograr un eficiente depósito de oro antes de la adición y descomposición de la urea. La carga superficial de los materiales sólidos puede medirse en función de su punto isoeléctrico² (Fox y Dulay, 1993). En el caso del material sintetizado en este trabajo, el punto isoeléctrico posee un valor de 4.8, haciendo posible el depósito del oro en la primera etapa del proceso, ya que el valor de pH en la suspensión, antes de la adición de la urea se mantuvo cercano a 2, debido a la presencia del ácido cloroaúrico. El depósito de oro sobre el material $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ resultó tan eficiente como el logrado para semiconductores con valores más altos de punto isoeléctrico, tales como el TiO_2 (Zanella et al., 2005) y el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Milone et al., 2010), sugiriendo que semiconductores con similares valores de punto isoeléctrico pueden ser modificados en superficie con oro mediante el método de depósito-precipitación con urea.

3.1.2.2. Fotoespectroscopia de rayos X

Para la determinación de las especies químicas del material modificado en superficie se realizó el análisis por fotoespectroscopia de rayos X. En el espectro de baja resolución, mostrado en la Figura 3.5, se observa la composición elemental del material, mostrando la presencia de oxígeno, bismuto y oro. Es de interés notar que no se presentan señales de cloro en el espectro, esto indica que este elemento no se encuentra de manera significativa en la superficie de la muestra (XPS

² El punto isoeléctrico o punto de carga cero es el valor de pH en el cual la carga superficial del semiconductor es neutralizada (Gaya, 2014). Valores de pH por encima del punto isoeléctrico resultan en carga superficial negativa, mientras que al acidificar la solución se obtiene una carga superficial positiva.

informa sobre tres o cuatro capas de átomos en la superficie del material) pero no se excluye su presencia, ya que por medio de la técnica de difracción, la cual permite una mayor profundidad de análisis, demuestra la presencia de este halógeno en la composición de la muestra.

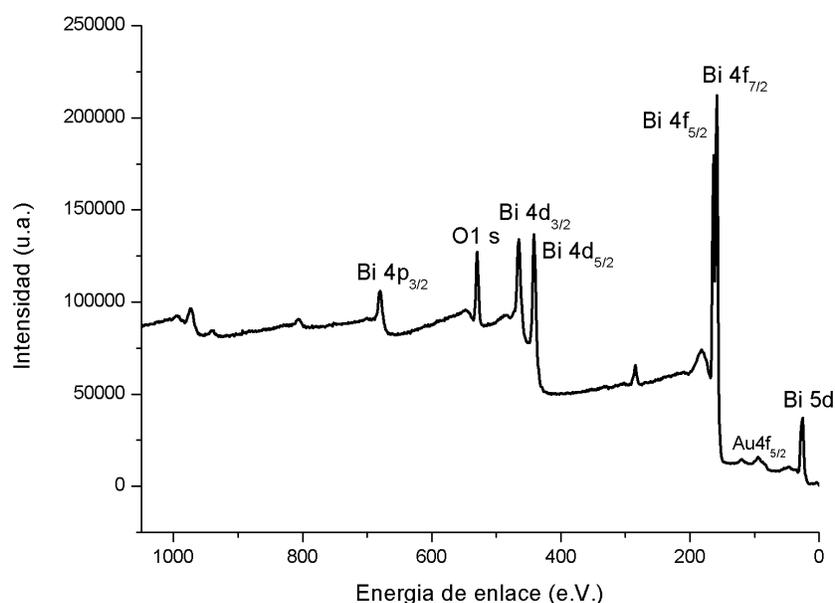


Figura 3.5. XPS de baja resolución del material Bi_2O_3 modificado en superficie con nanopartículas de Au

Los espectros de alta resolución se emplearon para el análisis de la especiación química de los elementos en la muestra modificada con oro. En la Figura 3.6 se presenta el espectro de alta resolución correspondiente al bismuto. Las señales de bismuto en 164.2 y 158.9 eV están asignados a $\text{Bi}4f_{5/2}$ y $\text{Bi}4f_{7/2}$, respectivamente. Los valores obtenidos están recorridos ligeramente con respecto a los valores reportados como los característicos de Bi^{3+} en Bi_2O_3 (158.6 eV para la señal de $\text{Bi}4f_{7/2}$ y 163.9 eV para el pico de $\text{Bi}4f_{5/2}$), tal corrimiento puede deberse a la interacción existente entre las nanopartículas metálicas depositadas y el soporte Bi_2O_3 (Sarkar et al., 2017), o bien a las posibles interacciones entre Bi y Cl, aun

cuando la señal del halógeno no se observó en el espectro de baja resolución. Las señales obtenidas exhibieron asimetría, por lo que se realizó una deconvolución, las contribuciones presentes se atribuyen a los enlaces Bi-O del Bi_2O_3 en 164.2 eV y 158.9 eV para los picos correspondientes a $\text{Bi}4f_{5/2}$ y $4f_{7/2}$ respectivamente; así como contribuciones de bismuto metálico en 162.3 eV y 157.2 eV para las señales correspondientes a $\text{Bi}4f_{5/2}$ y $\text{Bi}4f_{7/2}$ respectivamente. Este resultado indica la presencia remanente de bismuto metálico en el material, lo cual puede atribuirse al tratamiento térmico tan suave, el cual no permitió la completa conversión del metal hacia Bi_2O_3 .

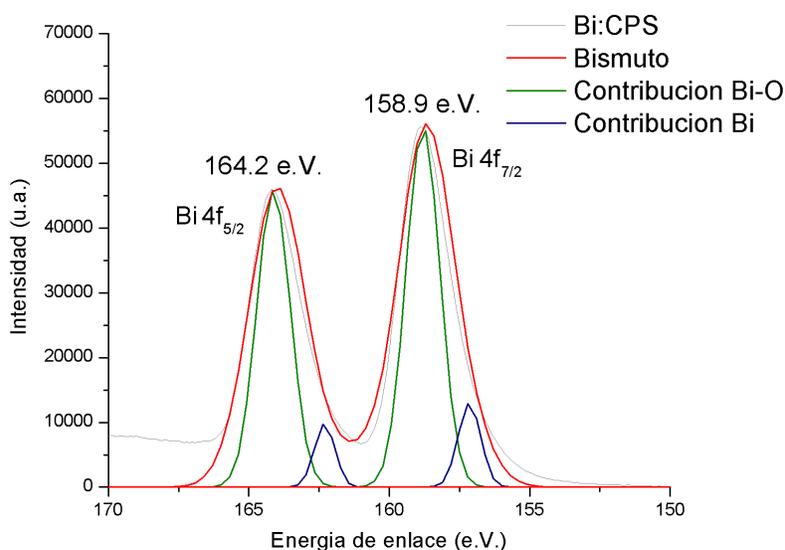


Figura 3.6. Espectro de alta resolución del bismuto 4f en el catalizador Au/ Bi_2O_3

Con respecto al espectro de Au 4f, en la Figura 3.7 se pueden observar dos señales en las energías de enlace de 83.6 eV y 87.3 eV, las cuales corresponden a $\text{Au}4f_{7/2}$ y $\text{Au}4f_{5/2}$, respectivamente. Estas señales muestran inequívocamente la presencia del oro en estado metálico en la muestra del material Au/ Bi_2O_3 . De igual manera, se observa un ligero corrimiento hacia los valores reportados para el oro

metálico, los cuales están centrados en 83.8 eV para la señal Au 4f_{7/2} y 87.5 eV para el pico de Au 4f_{5/2} (Jiang et al., 2012). Se observa un cambio en la señal a altos niveles de energía, originada probablemente por alguna interferencia en la ventana de energía con una señal de bismuto Bi 5p_{3/2}, la cual se encuentra a un valor de 92.80 eV.

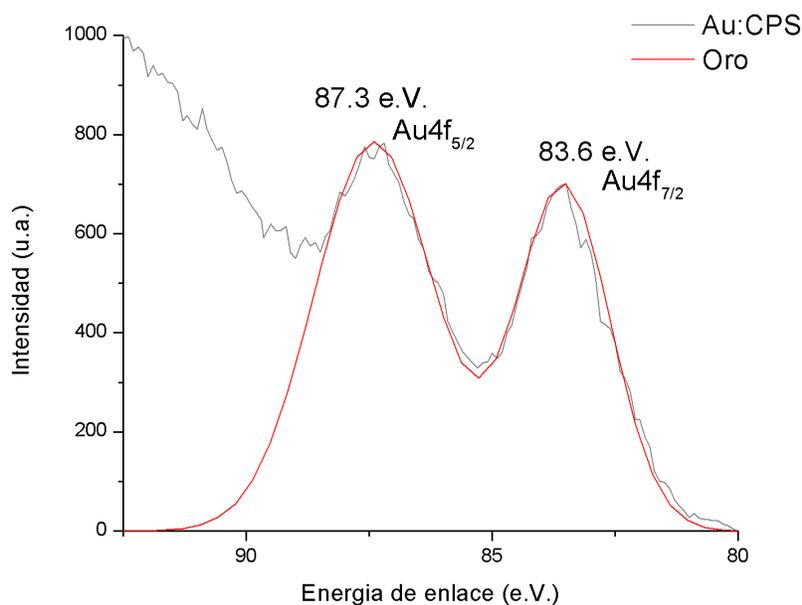


Figura 3.7. Espectro de alta resolución del oro 4f en el catalizador Au/Bi₂O₃

En la Figura 3.8 se muestra el espectro de alta resolución correspondiente al oxígeno, se observan contribuciones de la unión Bi-O, pertenecientes al Bi₂O₃ en 529.8 eV. De igual forma, se presenta un contribución en la energía de enlace de 531 eV, atribuida a la presencia de OH⁻ o moléculas de agua en la superficie del semiconductor, en concordancia con lo reportado anteriormente en las caracterizaciones de superficie para materiales semiconductores similares (Barreca et al., 2001).

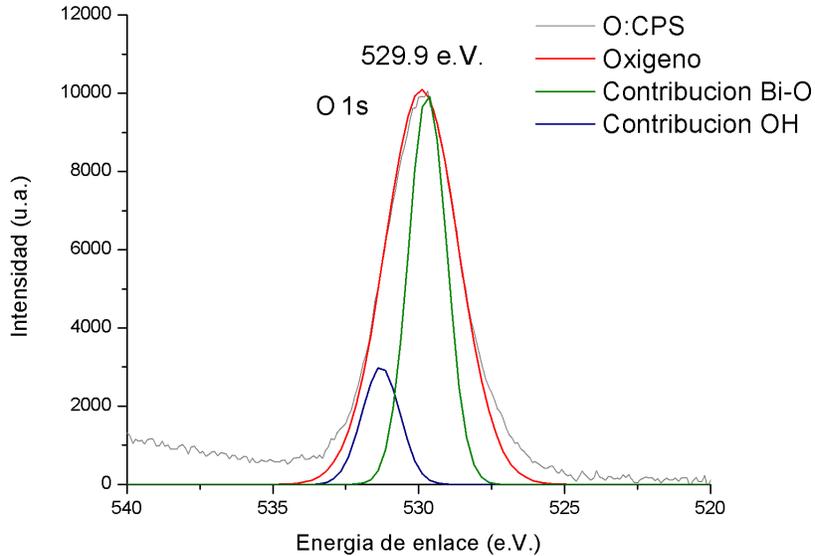


Figura 3.8. Espectro de alta resolución del oxígeno 1s en el catalizador Au/Bi₂O₃

3.1.3. Caracterización óptica

3.1.3.1. Espectroscopia UV-visible

La Figura 3.9 muestra los espectros de reflectancia difusa en la zona de UV cercano – visible para los materiales β -Bi₂O₃ y Au/Bi₂O₃. La absorción de luz por parte del material Bi₂O₃ ocurre más allá de los 400 nm, indicando su capacidad para absorber luz visible, y con ello su potencial actividad fotocatalítica bajo tal irradiación. Tras el depósito de nanopartículas de oro metálico, se presentó un corrimiento en la absorción del material hacia menores longitudes de onda, sin embargo, debido a que el límite de absorción es mayor a 400, la actividad fotocatalítica bajo luz visible aún es posible.

Una amplia banda de absorción, centrada aproximadamente en 610 nm, se observó en el espectro de absorción del material modificado en superficie.

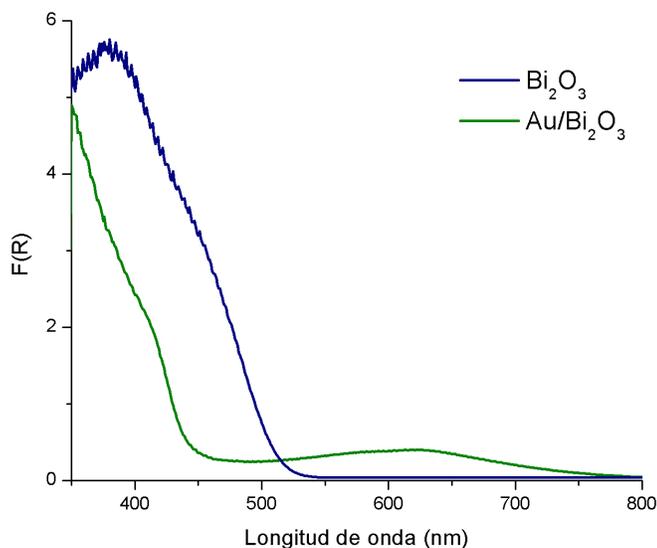


Figura 3.9. Espectro de reflectancia difusa para Bi_2O_3 y $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$

La señal se atribuyó al efecto de resonancia superficial del plasmón generado por las nanopartículas metálicas de oro. La longitud de onda comúnmente reportada para la señal plasmónica del oro es de 550 nm, mientras que el plasmón encontrado en este trabajo se halla recorrido hacia longitudes de onda mayores. Esto puede deberse a la naturaleza electrónica del material de soporte, así como al tamaño, forma y distribución de las nanopartículas.

A partir de los espectros de reflectancia difusa se determinó el valor de banda prohibida de los materiales sintetizados, los cuales se muestran en la Tabla 3.3. En el Anexo 2 se presenta los cálculos para obtención de los valores de *band gap* mediante la aproximación de Tauc.

Tabla 3.3. Valor de energía de banda prohibida “*band gap*” de los materiales sintetizados

Material	<i>Band gap</i> (eV)
Bi_2O_3	2.3
$\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$	2.58

El material Bi_2O_3 presenta un valor de banda prohibida de 2.3 eV, el cual es típico correspondiente de la fase β del semiconductor (Lu et al., 2015). Por su parte, el material modificado superficialmente presentó un aumento en el valor de *band gap*. Se presume que la presencia de oro en el material no tuvo influencia en el incremento del valor de banda prohibida, debido a que no ocurrió la inserción del oro en la red atómica del Bi_2O_3 . El aumento en el valor de *band gap* se puede atribuir, por un lado, a la presencia de la fase mixta α y β Bi_2O_3 ; tras la etapa de tratamiento térmico se formó una heterounión con las fases α y β del Bi_2O_3 , por lo cual se esperaría la obtención de un valor de *band gap* entre 2.3 y 2.8 e.V.. Por el otro lado, la aparición del oxiclорuro de bismuto pudo haber incrementado el valor de banda prohibida del material modificado en superficie, pues este oxihaluro se caracteriza por su amplio valor de banda prohibida, mismo que llega a ser similar al del TiO_2 , cerca de 3.1 eV.

3.1.3.2. Catodoluminiscencia

La espectroscopia por catodoluminiscencia se basa en el análisis de la emisión fotónica de un material provocada por un haz de electrones que impacta sobre la muestra analizada (Zhai et al., 2010). De esta manera, se puede obtener información acerca de las propiedades ópticas del material, tales como su tasa de recombinación del par hueco-electrón expresada como fotoluminiscencia. En la Figura 3.10 se muestran las señales de catodoluminiscencia correspondientes a las muestras Bi_2O_3 y $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$, obtenidas a una longitud de onda de emisión de 530 nm. Una clara reducción en la señal de catodoluminiscencia en el material

modificado en superficie con 0.5% en peso de oro indica la caída en la tasa de recombinación del par hueco-electrón.

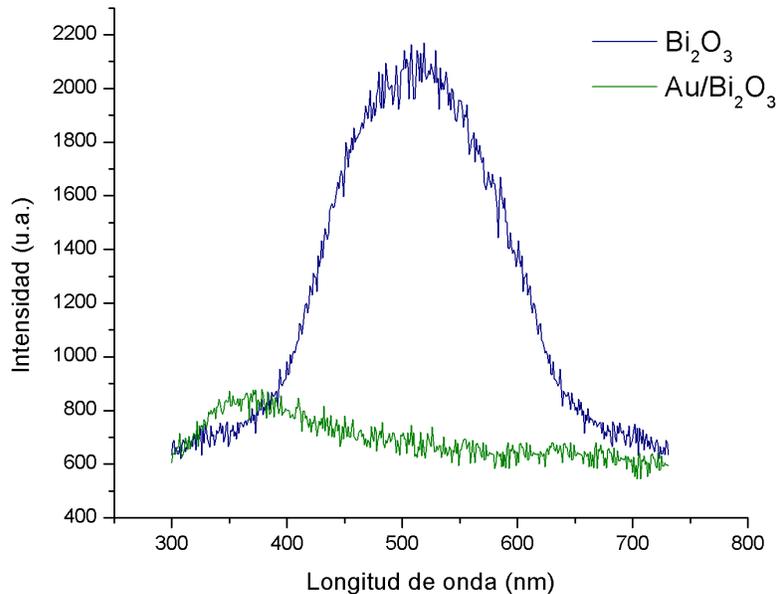


Figura 3.10. Espectros de catodoluminiscencia de los materiales Bi_2O_3 y $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$

La disminución en el grado de recombinación del par hueco-electrón para el material modificado se explica por la migración de los electrones foto-formados desde la banda de conducción del semiconductor hacia las nanopartículas metálicas de oro en la superficie. Dado que el oro presenta una mayor electronegatividad y función trabajo que el material de bismuto (Ola y Maroto-Valer, 2015), los electrones foto-formados en la banda de conducción y llevados hasta la superficie del semiconductor son atraídos hacia la banda de conducción del metal. La interacción formada por las nanopartículas metálicas y el semiconductor resulta ser una zona activa de transferencia de electrones foto-formados, facilitando con ello su transporte los materiales sólidos. Adicionalmente, la barrera de Schottky, formada en la heterounión, impide el retorno de los electrones hacia la banda de

conducción del semiconductor, logrando con ello la completa y eficiente separación de las cargas (Park et al., 2016).

El resultado de esta caracterización anticipa una mejora en el rendimiento fotocatalítico del material modificado en superficie comparado con el soporte sin modificar. Sin embargo, para evaluar qué tan efectiva es la contribución de la caída de la tasa de recombinación en la actividad fotocatalítica es necesario realizar pruebas de actividad y observar dicho efecto, tales ensayos se muestran en el siguiente apartado.

3.2. Pruebas de actividad fotocatalítica

Los ensayos de actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se realizaron empleando luz visible emanada por una lámpara de halógeno de 25 W. La variable de respuesta seguida en estos experimentos fue la tasa de mineralización del compuesto a lo largo del tiempo de reacción. En este sentido, se debe considerar que se evaluó la capacidad del fotocatalizador para llevar el compuesto objetivo hasta la última etapa de degradación, es decir, la transformación de los sub-productos de degradación en CO₂, agua y otros iones.

3.2.1. Mineralización fotolítica y fotocatalítica

En la Figura 3.11 se muestran las cinéticas de mineralización fotolítica y fotocatalítica de iopromida empleando el catalizador β -Bi₂O₃. Tras los 300 minutos de la reacción con luz visible se observó la nula variación en la concentración del carbono orgánico total (COT_{inicial}/COT_{final}) en la solución. Esto quiere decir que, aun cuando el compuesto puede ser degradado por la acción de la irradiación con luz

visible, los sub-productos de la degradación son lo suficientemente estables para prevalecer en la fase líquida.

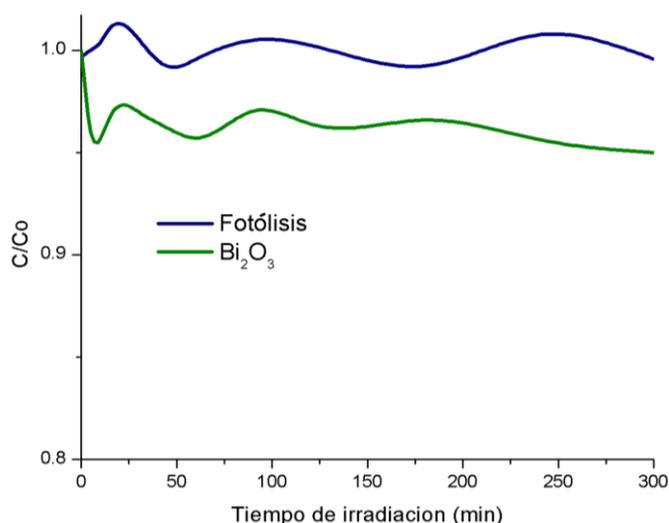


Figura 3.11. Tasas de mineralización fotolítica y fotocatalítica con Bi₂O₃ de la molécula iopromida

De acuerdo con lo reportado en la literatura, la molécula de iopromida se caracteriza por su recalcitrancia en los sistemas convencionales de tratamiento de agua residual (Carballa et al., 2004). El compuesto también ha mostrado ser refractario a los procesos naturales de degradación, como la fotólisis directa e indirecta (Doll y Frimmel, 2004). Ello se debe su estructura química, la cual presenta un anillo aromático central, por lo que su máximo de absorción de luz se encuentra en el espectro de luz UV (Sona et al., 2006). Debido a que la luz solar troposférica está constituida por radiaciones en longitudes de onda por arriba de los 380 nm, no se vislumbra posibilidad de degradar a la molécula por fotólisis natural directa. Así mismo, debido a la estabilidad de la molécula, el proceso de fotólisis indirecta resulta en bajas tasas de degradación. En este experimento se encontró con la nula mineralización de iopromida por la irradiación directa con luz visible, lo

que implica que las tasas de mineralización encontradas en las siguientes etapas del experimento serán debidas a la acción fotocatalítica de los materiales sintetizados.

Al evaluar la tasa de mineralización de iopromida en el proceso de fotocatalisis, se observó una ligera caída en la concentración de carbono orgánico total al final de los 300 minutos de reacción. Ello significa que, tanto la iopromida, como sus sub-productos de degradación son susceptibles de ser degradados tanto por las especies reactivas de oxígeno, como por los pares hueco-electrón presentes en la superficie del fotocatalizador. La tasa total de mineralización fotocatalítica alcanzada fue del 5%, el cual se puede entender como un valor bajo de remoción del contaminante. Para entender el resultado se pueden mencionar dos factores importantes.

- i) La inherente recalcitrancia del contaminante contribuye a su baja degradación. La mineralización nula (Kalsch, 1999) o parcial (Ternes et al., 2003) de la molécula de iopromida alcanzada por otros métodos de tratamiento, como la ozonación o los sistemas biológicos también se ha reportado. La iopromida es un compuesto que posee un anillo aromático con átomos de yodo localizados en las posiciones 2, 4, 6, y cadenas alifáticas con grupos funcionales amidas y éter en las posiciones 1, 3 y 5; tal estructura es lo que le confiere una alta estabilidad (Reemtsma y Jekel, 2006). Aunque no se han realizado estudios exhaustivos sobre la naturaleza de los sub-productos de degradación, al existir una mineralización parcial de

la molécula original, puede ser indicio de que los productos intermediarios de reacción son considerablemente estables (Ahn et al., 2015).

- ii) El alto grado de recombinación de los pares hueco-electrón producidos por el material, tal y como ocurre para otros materiales con bajo valor de *band gap*, como el WO_3 (Jiang et al., 2012). Una tasa alta de recombinación limita de manera importante la actividad del material, debido a que no permite que los portadores de carga foto-generados alcancen la superficie del semiconductor y reaccionen con las moléculas absorbidas, por lo que la generación de especies reactivas de oxígeno, como los radicales $\cdot\text{OH}$ o el peróxido de hidrógeno se ve disminuida. Así también, se ve reducida la oxidación directa de la molécula por el contacto con los huecos foto-generados (Park et al., 2016).

En aras de fomentar la actividad fotocatalítica del material semiconductor, se realizó la modificación en superficie por medio del depósito de nanopartículas metálicas de oro, el cual es un enfoque que ha sido previamente utilizado tanto para incrementar el tiempo de vida del par hueco-electrón, como para mejorar la actividad en el espectro de luz visible debido a la expresión de la resonancia del plasmón superficial.

3.2.2. Mineralización de iopromida empleando el material $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ modificado en superficie

Las cinéticas de mineralización de iopromida tras la modificación superficial del material $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se presentan en la Figura 3.12. La tasa de mineralización del compuesto se vio incrementada tras el depósito de nanopartículas de oro, con una

carga de 0.5% en peso. Esta carga fue usada en los experimentos debido a que ha mostrado eficacia en procesos de fotocatalisis heterogénea en agua empleando a otros semiconductores, como TiO_2 (Oros-Ruiz et al., 2013).

La eficiencia de mineralización incrementó en un factor de 3, tras cinco horas de irradiación con luz visible, comparado con el material sin modificar. Al cotejar estos resultados con lo reportado en la literatura, se encuentra que el aumento en la tasa de mineralización es similar a lo reportado para el colorante rodamina B, empleando el material $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$, con una carga similar de oro depositado bajo irradiación visible (Jiang et al., 2012).

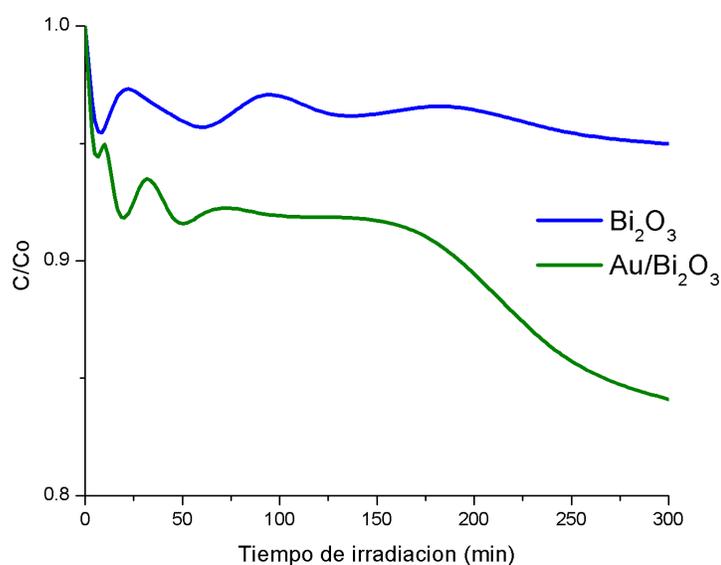


Figura 3.12. Tasas de mineralización de iopromida empleando los fotocatalizadores Bi_2O_3 y $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$

La contribución del depósito de nanopartículas metálicas en la mejora de la actividad fotocatalítica bajo irradiación con luz visible puede ser atribuida a dos factores, los cuales pueden actuar de manera individual o concomitante:

- i. El efecto de resonancia del plasmón de superficie, el cual permite activar a las nanopartículas metálicas de oro, formando pares hueco-electrón que actúan de forma similar a los obtenidos en el semiconductor activado. Ello permite generar especies activas de oxígeno en la superficie de las nanopartículas, las cuales se convierten en co-catalizadores (Durán-Álvarez, et al., 2014). De acuerdo con la caracterización óptica del material modificado en superficie, la resonancia superficial del plasmón es expresada por las nanopartículas de oro a una longitud de onda más allá de los 600 nm. No obstante, aun cuando se observa la banda plasmónica, es necesario evaluar la adsorción de las moléculas orgánicas en la superficie de las nanopartículas metálicas para poder asegurar que estas actúan como co-catalizador.
- ii. La disminución en la tasa de recombinación del par hueco-electrón debido a que las nanopartículas metálicas de oro actúan como trampas de electrones. Dado que el oro cuenta con una mayor electronegatividad y función trabajo que el semiconductor Bi_2O_3 (Ola y Maroto-Valer, 2015), los electrones foto-generados que se acumulan en la superficie del material de soporte son secuestrados en la superficie de las nanopartículas de oro. El transporte de los electrones es facilitado por las diferencias en los niveles de Fermi entre el semiconductor y el conductor (Hu et al., 2016). Una vez capturados en la banda de conducción de las nanopartículas metálicas de oro, los electrones son incapaces de regresar a la superficie del semiconductor debido a la aparición de la barrera de Schottky, formada en la interfase del soporte y las nanopartículas de oro (Filippo et al., 2015).

El tratamiento térmico provisto para la formación de las nanopartículas de oro metálico tiene un impacto en su tamaño y geometría, resultando partículas más grandes a mayores temperaturas de calcinación (Bahadur et al., 2013). Más aún, los átomos de bismuto en el material Bi_2O_3 pueden reducirse químicamente hasta su estado metálico a temperaturas mayores a 270°C en atmósferas reductoras (Chernogorenko y Lynchak, 1973) y a 327°C en presencia de vapores de etanol (Korkmaz et al., 2016). Por esta razón, se debe elegir cuidadosamente la temperatura de calcinación óptima para lograr la formación de nanopartículas de oro metálico, las cuales deben ser funcionales en el proceso de fotocatalisis sin que ello represente la reducción del soporte de óxido de bismuto. Dado que se observó que la presencia de las nanopartículas metálicas de oro incrementa la actividad fotocatalítica del material, en esta etapa del experimento se optimizó la temperatura de calcinación del material modificado en superficie con el fin de maximizar la eficiencia de mineralización sin modificar químicamente al material de soporte.

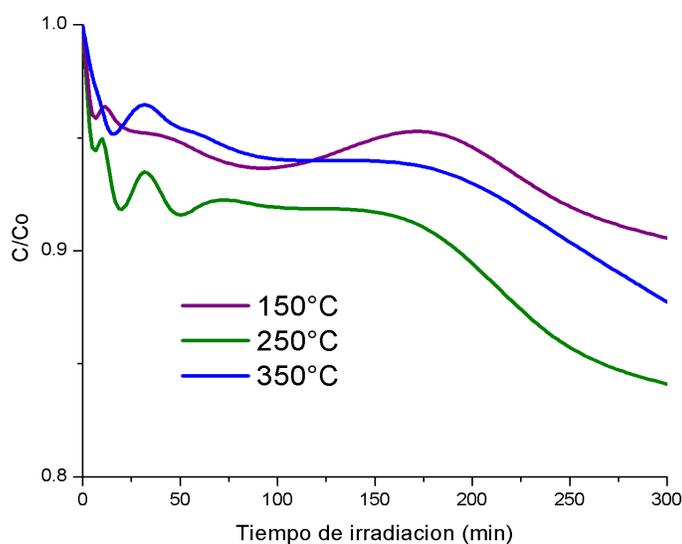


Figura 3.13. Tasas de mineralización de iopromida empleando al material $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferentes temperaturas de calcinación.

Las temperaturas de calcinación probadas para la formación de las nanopartículas de oro fueron 150, 250 y 350 °C, todas ellas en una atmósfera de aire. En la Figura 3.13 se muestra la cinética de mineralización de iopromida para cada material.

El material tratado a una temperatura de 250°C, condición planteada inicialmente en el método de síntesis, presentó el mejor desempeño fotocatalítico comparado con sus contrapartes. Los cambios en la actividad fotocatalítica del material modificado al cambiar la temperatura de tratamiento térmico pueden ser atribuidos a las modificaciones en la geometría y la dispersión de las nanopartículas soportadas. Por ejemplo, se sabe que las nanopartículas de oro metálico son más eficientes en el proceso de fotocátalisis cuando se encuentran en un rango de tamaño de 2 a 20 nm (Hou y Cronin, 2013). Por el contrario, cuando el tamaño de las nanopartículas es menor a los 2 nm, se presentan el fenómeno de cuantización, a través del cual se comienzan a perder las propiedades de las nanopartículas metálicas (Eustis y El-Sayed, 2006). La menor actividad fotocatalítica fue encontrada para el material tratado a 150°C, lo cual puede deberse a la pobre formación de las nanopartículas de oro en la superficie del semiconductor. Debido a que la reducción del Au^{+3} en Au^0 ocurre por encima de los 120°C, la calcinación a una temperatura de apenas 150°C pudo haber resultado en una baja tasa de reducción del oro y por ello en una deficiente formación de las nanopartículas. Por otro lado, la calcinación de los materiales modificados con oro a 350°C ha mostrado ser eficiente en la formación de nanopartículas metálicas de oro en tamaños menores a los 5 nm y con una buena dispersión en la superficie de otros semiconductores, como TiO_2 (Durán-Álvarez et al., 2016). No obstante, en el

caso del material Bi_2O_3 , se observó un cierto grado de reducción química del bismuto, debido al oscurecimiento del material tratado térmicamente. Es por ello que la disminución en la actividad fotocatalítica del material tratado a 350°C se atribuye a la modificación del soporte.

3.2.3. Variación de parámetros de reacción

En este apartado se presentan los resultados de los experimentos enfocados en evaluar los cambios en la tasa de mineralización de iopromida al variar parámetros relevantes en la reacción de fotocatalisis, tales como el pH del medio, la masa de catalizador y la presencia de oxígeno disuelto. Estas condiciones de operación, que son de un carácter extrínseco al catalizador, son de importancia, ya que pueden fomentar el desempeño fotocatalítico. En esta sección se trabajó solamente con el material modificado en superficie, ya que este presentó mayor actividad fotocatalítica que el semiconductor $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ puro.

3.2.3.1. Efecto de la cantidad del catalizador

Para estudiar el efecto que tiene la carga del catalizador sobre la actividad fotocatalítica se realizaron experimentos de foto-mineralización con luz visible variando la masa de catalizador adicionada al inicio del experimento. Las cargas probadas fueron 1, 0.5 y 0.25 g/L.

Los resultados obtenidos mostraron un aumento en la eficiencia de mineralización conforme la carga del catalizador incrementó, encontrando un punto óptimo en la carga de 1 g/L (Figura 3.13). Este resultado es consistente con lo reportado previamente en la literatura (Gaya, 2014), y obedece a un incremento en

el número de sitios activos para la reacción de fotocatalisis, los cuales incrementan al adicionar más partículas sin que estas se aglomeren.

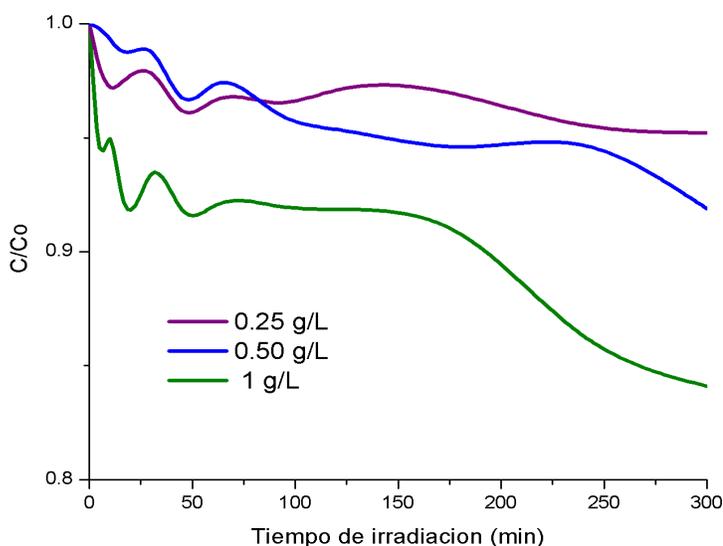


Figura 3.13. Tasas de mineralización de iopromida empleando diferentes concentraciones de catalizador Au/Bi₂O₃

Un incremento en la carga del catalizador más allá de 1 g/L puede resultar en el decaimiento de la actividad fotocatalítica. La caída en la actividad fotocatalítica por efecto del incremento en la carga del catalizador ocurre por dos factores importantes, los cuales pueden actuar de manera individual o en conjunto: a) al incrementar la carga del catalizador ocurre el apantallamiento de la luz, el cual impide la difusión de fotones en la suspensión y su llegada hasta las partículas de catalizador (McMurray et al, 2006) y b) la disminución en la eficiencia de la transferencia de masa, pues las partículas del catalizador tienden a aglomerarse cuando incrementa la carga del catalizador, ocasionando un declive en el número de sitios activos de adsorción (Park et al., 2016).

3.2.3.2. Efecto del pH del medio

El pH es un parámetro importante en el proceso de fotocátalisis heterogénea, ya que determina, por un lado, la carga superficial del catalizador y con ello el grado de aglomeración del mismo, y por el otro lado, el estado de ionización de las moléculas orgánicas disueltas (Umar y Abdul, 2013). Los cambios en el valor de acidez del medio pueden neutralizar a las cargas superficiales de las partículas del fotocatalizador, resultando en su aglomeración, y con ello en la caída de la actividad fotocatalítica (Park et al. 2016). La ionización de las moléculas orgánicas y la modificación de las cargas superficiales de las partículas del catalizador tienen además un impacto directo en la adsorción de los solutos en la superficie del material, pues se puede fomentar tanto la atracción como la repulsión electrostática entre la molécula orgánica y el catalizador.

El valor del punto de isoeléctrico es un parámetro importante para conocer el valor de pH al cual la carga electrostática de las partículas del semiconductor se neutraliza y se puede dar un aumento en la aglomeración de las partículas. También indica el rango de valores de pH en los cuales puede ocurrir la atracción y la repulsión electrostática (Gaya, 2014). Por ejemplo, el material TiO_2 presenta el punto isoeléctrico en un valor de pH de 6.5, lo cual quiere decir que a mayores valores de pH la carga superficial tenderá a ser negativa, mientras que, al reducir el pH, la carga superficial será positiva (Schneider et al., 2016). Es así como la degradación fotocatalítica de moléculas como anaranjado de metilo usando TiO_2 bajo condiciones ácidas es más favorable, pues bajo condiciones ácidas, la molécula presenta un estado de ionización negativo, mientras que la superficie del semiconductor permanece con carga positiva (Mukherjee et al., 2014).

Las cinéticas de mineralización de la molécula iopromida bajo tres diferentes valores de pH, a saber 4, 6 y 10, se presentan en la Figura 3.15.

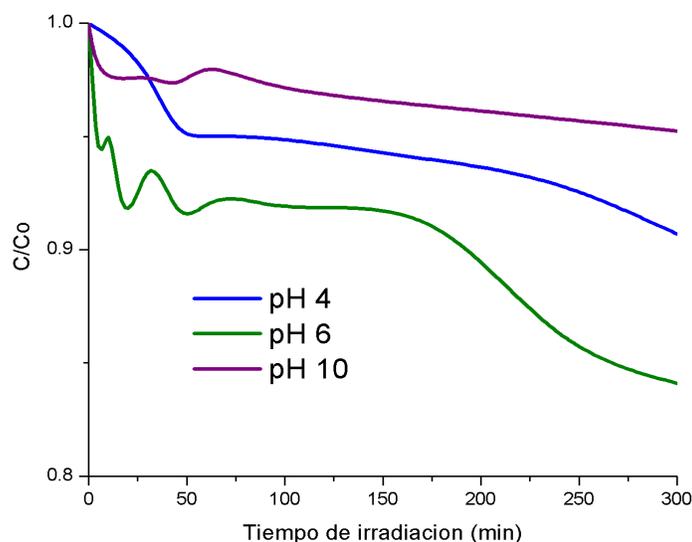


Figura 3.15. Tasas de mineralización de iopromida bajo distintos valores de pH empleando al catalizador Au/Bi₂O₃

El valor de pH de la suspensión fue de 6, mientras que para acidificar o basificar la suspensión se emplearon soluciones 0.1 M de HCl y NaOH, respectivamente. El valor mínimo de mineralización se obtuvo al emplear condiciones básicas de reacción. Ello puede atribuirse a la formación de especies carbonato y bicarbonato, provenientes del CO₂ generado tras la mineralización (D. Chen y Ray, 1998). La formación de estas especies químicas impacta en el proceso de fotocatalisis al ser secuestradores (*scavengers*) de los radicales OH^{*} generados en la superficie del fotocatalizador (Barndök et al., 2012). Por otro lado, los carbonatos y bicarbonatos pueden precipitar en la superficie del material sólido, ocupando sitios activos de adsorción, lo cual impacta de manera desfavorable en la foto-transformación; este comportamiento se ha visto en otros sistemas catalíticos empleando TiO₂ (Gao et al., 2010).

Por otra parte, en la reacción bajo condiciones ácidas (pH 4) se observó una tasa de mineralización menor al 10%. Una baja en la respuesta en condiciones ácidas pudo ser causada por la presencia de los iones Cl^- , provenientes del HCl agregado para acidificar la mezcla, los cuales pueden competir con la iopromida por los sitios de adsorción (Gogate y Pandit, 2004), o bien, estos iones pueden reaccionar con el bismuto en la superficie de los cristales de Bi_2O_3 , formando una especie de oxiclورو de bismuto, el cual tiende a ser menos reactivo que el material Bi_2O_3 bajo irradiación con luz visible, tal y como se mostró en la sección de caracterización. El bismuto presenta una notable afinidad por los haluros, por lo que la reacción de formación de oxiclورو es plausible.

La mayor tasa de mineralización del medio de contraste (16%) fue obtenida al emplear las condiciones neutras de pH obtenidas en la suspensión inicial, por lo que estas condiciones fueron tomadas como óptimas para este proceso.

3.2.3.3. Efecto de la presencia de oxígeno

Típicamente, corrientes de aire u oxígeno son adicionadas durante el proceso fotocatalítico, procurando llegar a la saturación de oxígeno, con el fin de disminuir la recombinación del par hueco-electrón. Como se mencionó en la sección de antecedentes, el oxígeno molecular actúa como un electrófilo, secuestrando al electrón foto-generado, cuando este se encuentra en la superficie del cristal, para luego formar especies activas de oxígeno, tales como el radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) y el peróxido de hidrógeno. Estas especies reactivas pueden participar activamente en las reacciones de degradación de las moléculas adsorbidas en el material fotocatalítico (Gaya, 2014). En este experimento se

estudió el efecto de la ausencia del oxígeno disuelto en la reacción fotocatalítica para la remoción de iopromida.

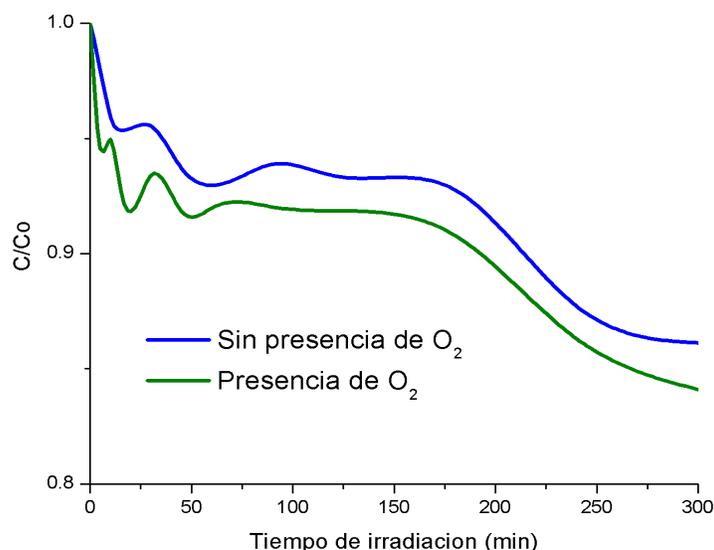


Figura 3.16. Tasas de mineralización de iopromida de iopromida en presencia y ausencia de O₂ disuelto empleando al catalizador Au/Bi₂O₃

En la Figura 3.16 se compara el rendimiento fotocatalítico del material 0.5% Au/Bi₂O₃ en presencia y ausencia de O₂ disuelto. En términos generales, no se observa una caída notable en la tasa de mineralización debido a la supresión del O₂ en la suspensión, el cual fue sustituido con N₂. Este comportamiento sugiere que los electrones foto-formados en el material semiconductor son de hecho secuestrados por las nanopartículas metálicas de oro antes de reaccionar con el O₂ disuelto, razón por la cual no ocurre la recombinación en ausencia del electrófilo.

Estos resultados sugieren también que la molécula de iopromida no es mineralizada por las especies reactivas de oxígeno generadas por las reacciones entre el electrón foto-generado y el O₂, tales como el radical superóxido o el peróxido de hidrógeno, sino por las especies OH^{*} formadas a través de la oxidación de la molécula de agua, o por interacciones con el mismo hueco foto-formado.

Estudios posteriores son necesarios para determinar el mecanismo de reacción de iopromida con las especies reactivas presentes en la superficie del catalizador, determinando la contribución de cada una de ellas -hueco, electrón, OH^\bullet , H_2O_2 y $\text{O}_2^{\bullet-}$ - en el proceso fotocatalítico.

3.3. Evaluación de la estabilidad del material $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$

Para concluir con las pruebas fotocatalíticas, se realizaron ensayos de estabilidad del material, ya que desde un punto de vista de aplicación es de suma importancia que el catalizador no presente deterioro a lo largo del tiempo y que demuestre tener una actividad fotocatalítica consistente. Por esta razón, se realizaron tres 3 ciclos consecutivos de reacción, a través de los cuales se midió la mineralización de la molécula de prueba.

En la Figura 3.17 se muestran las cinéticas de mineralización obtenidas en cada ensayo fotocatalítico.

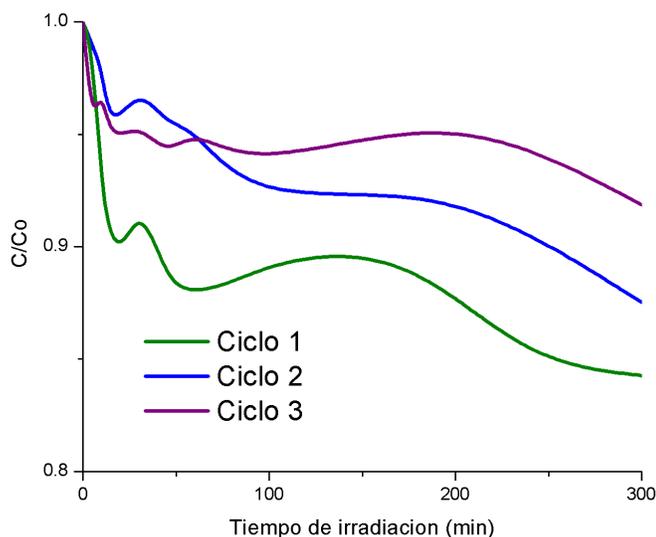


Figura 3.17. Tasas de mineralización de iopromida en tres ciclos de reacción empleando al catalizador $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$

Durante el primer ciclo de reacción, se observa una tasa de mineralización repetible con los resultados presentados anteriormente; sin embargo, a partir del segundo ciclo, la actividad comienza a decaer

Posibles factores que contribuyen a la caída en el rendimiento son a) la formación de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ durante la reacción, debido a que el Bi_2O_3 es capaz de reaccionar con el CO_2 generado tras la mineralización del contaminante (Schlesinger et al., 2013) y b) el crecimiento de las nanopartículas de oro metálico, ocasionada por el efecto de maduración de Ostwald, lo cual disminuiría la actividad de estas partículas para ejercer como trampas de electrones o para expresar el efecto de plasmón superficial (Hou y Cronin, 2013).

CONCLUSIONES

En este trabajo se comprobó que el material Bi_2O_3 presenta actividad fotocatalítica para la mineralización del contaminante orgánico iopromida bajo irradiación con luz visible.

El depósito de nanopartículas metálicas de oro sobre la superficie del Bi_2O_3 incrementó la actividad fotocatalítica del material, debido a que permite disminuir el fenómeno de recombinación del par hueco-electrón a través del efecto de trampa de electrones.

A pesar de que el material $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ presentó ciertas características que podrían incrementar su actividad fotocatalítica, como una estructura mesoporosa y un área superficial mayor a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, el material no demostró tener una actividad muy alta en la mineralización de la molécula iopromida. Ello puede deberse al carácter recalcitrante del compuesto.

Las condiciones de síntesis del material fueron factores importantes que impactaron en la estructura del fotocatalizador, tal como la temperatura de calcinación la cual permitió la obtención de determinada fase cristalina.

Varios factores tienen influencia en el desempeño fotocatalítico de los materiales sintetizados, de los cuales pueden identificarse parámetros intrínsecos, es decir, aquellos parámetros relacionados con las características del propio fotocatalizador (físicas, químicas, electrónicas) y parámetros extrínsecos, tales como el pH del medio, la saturación de oxígeno y la carga del catalizador. El estudio de éstos es importante ya que puede permitir mejorar el rendimiento fotocatalítico.

Durante las experimentaciones llevadas a cabo en este trabajo, el material sintetizado mostró ser susceptible a disminuir su actividad fotocatalítica en la mineralización de la molécula iopromida tras varios ciclos consecutivos de reacción, lo que fue atribuido a la formación de una nueva especie con el material y el CO₂ generado tras la degradación.

REFERENCIAS

- Ahn, Y. T., Cho, D. W., Kabra, A. N., Ji, M. K., Yoon, Y., ... Jeon, B. H. (2015). Removal of Iopromide and Its Intermediates from Ozone-Treated Water Using Granular Activated Carbon. *Water, Air, and Soil Pollution*, 226(10), 236-246.
- Albright, L., (2009) *Albright's Chemical Engineering Handbook*, Indiana, USA: CRC Press.
- Anandan, S., Ikuma, Y., y Niwa, K. (2010). An Overview of Semi-Conductor Photocatalysis: Modification of TiO₂ Nanomaterials. *Solid State Phenomena*, 162(6), 239–260.
- Anandan, S., Lee, G. J., Chen, P. K., Fan, C., y Wu, J. J. (2010). Removal of Orange II dye in water by visible light assisted photocatalytic ozonation using Bi₂O₃ and Au/Bi₂O₃ nanorods. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(20), 9729–9737.
- Bahadur, J., Sen, D., Mazumder, S., Sastry, P. U., y Paul, B. (2013). Growth of TiO₂ nanoparticles under heat treatment. *AIP Conference Proceedings*, 1512(1), 268–269.
- Barndök, H., Hermosilla, D., Cortijo, L., Negro, C., y Blanco, Á. (2012). Assessing the effect of inorganic anions on TiO₂-photocatalysis and ozone oxidation treatment efficiencies. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 15(1), 125–132.
- Barreca, D., Morazzoni, F., Rizzi, G. A., Scotti, R., y Tondello, E. (2001). Molecular oxygen interaction with Bi₂O₃: a spectroscopic and spectromagnetic investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(9), 1743–1749.
- Buseti, F., Linge, K. L., Blythe, J. W., y Heitz, A. (2008). Rapid analysis of iodinated X-ray contrast media in secondary and tertiary treated wastewater by direct injection liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1213(2), 200-208.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M., Llompart, M., Garcia-Jares, C., Rodriguez, I., ...

- Ternes, T. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, 38(12), 2918–2926.
- Castellote, M., y Bengtsson, N. (2011). Principles of TiO₂ Photocatalysis. *Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*. (pp 5-10): Springer, Dordrecht.
- Chen, D., y Ray, A. K. (1998). Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension. *Water Research*, 32(11), 3223-3234.
- Chen, J., Albella, P., Pirzadeh, Z., Alonso-González, P., Huth, F., Bonetti, S., Hillenbrand, R. (2001). Plasmonic nickel nanoantennas. *Small*, 7(16), 2341-2347.
- Chen, R., Shen, Z.-R., Wang, H., Zhou, H.-J., Liu, Y.-P., y Chen, T.-H. (2011). Fabrication of mesh-like bismuth oxide single crystalline nanoflakes and their visible light photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 2588–2596.
- Cheng, H., Huang, B., Lu, J., Wang, Z., Xu, B., Qin, X., ... Dai, Y. (2010). Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic performances of Bi₂O₃ polymorphs. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(47), 15468-15475.
- Chernogorenko, V. B., y Lynchak, K. A. (1973). Production of bismuth powder by the reduction of bismuth oxide with a mixture of molecular and atomic hydrogen. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 12(5), 360–362.
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., y Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10), 2997-3027.
- Coronado, J., Fresno, F., Hernández-Alonso, M.D. y Portela, R. (2013). *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*. Green Energy and Technology. Londres: Springer-Verlag.
- Cunningham, V. L., Buzby, M., Hutchinson, T., Mastrocco, F., Parke, N., y Roden, N.

- (2006). Effects of human pharmaceuticals on aquatic life: Next steps. *Environmental Science and Technology*, 42(19), 7273-7279
- Cushing, S. K., y Wu, N. (2017). Plasmon-Enhanced Solar Energy Harvesting. *The Electrochemical Society Interface*, 63–67.
- Deng, Y., Tang, L., Zeng, G., Dong, H., Yan, M., Wang, J., ... Tang, J. (2016). Enhanced visible light photocatalytic performance of polyaniline modified mesoporous single crystal TiO₂ microsphere. *Applied Surface Science*, 387(11), 882–893.
- Doll, T. E., y Frimmel, F. H. (2004). Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO₂ materials - Determination of intermediates and reaction pathways. *Water Research*, 38(4), 955–964.
- Doriat, C. (2016). Gold Fever. *Kunststoffe International*, 106(5), 8–9.
- Dozzi, M. V., y Selli, E. (2013). Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 14(3), 13-28.
- Durán-Álvarez, J.C., Avella, E., Ramírez Zamora, R., y Zanella, R. (2016) Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono- (Au, Ag and Cu) and bi- (Au–Ag and Au–Cu) metallic nanoparticles supported on TiO₂ under UV–C and simulated sunlight. *Catalysis Today*, 266, 175-187.
- Durán-Álvarez, J. C., Avella, E., y Zanella, R. (2015). Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos. *Mundo Nano*, 8(14), 17–39
- Durán-Álvarez, J.C., Zanella, R., y Oros-Ruiz, S. (2014). Heterogeneous gold catalysts and catalysis. (pp. 154-228) Londres: The Royal Society of Chemistry
- Eberl, J., y Kisch, H. (2010). Mineralization of phenol and 4-chlorophenol induced by visible light and assisted by semiconducting Bi₂O₃. *Zeitschrift Fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences*, 65(3), 399–404.

- Eskandarloo, H., Badiei, A., y Behnajady, M. A. (2014). TiO₂/CeO₂ Hybrid photocatalyst with enhanced photocatalytic activity: Optimization of synthesis variables. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(19), 7847–7855.
- Estrada-Gasca, C. A., y A.-B. C. A. (2010). Las Energías Renovables : la Energía Solar y sus Aplicaciones. *Revista Digital Universitaria*, 11(8), 1–27.
- Eustis, S., y El-Sayed, M. A. (2006). Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Soc. Rev.*, 35(3), 209–217.
- Fan, X., Zheng, W., y Singh, D. J. (2014). Light scattering and surface plasmons on small spherical particles. *Light: Science & Applications*, 3(6), 179.
- Filippo, E., Carlucci, C., Capodilupo, A. L., Perulli, P., Conciauro, F., Corrente, G. A., ... Street, M. (2015). Enhanced Photocatalytic Activity of Pure Anatase TiO₂ and Pt-TiO₂ Nanoparticles Synthesized by Green Microwave Assisted Route 2 . Experimental Section. *Materials Research*, 18(3), 473–481.
- Fox, M. A., y Dulay, M. T. (1993). Heterogeneous Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 93(1), 341–357.
- Fujie, K., y Hu, H. (2009). Effects of human activities on water quality. *Water Quality and Standards, II*.
- Gao, F., Wood, T. E., y Goodman, D. W. (2010). The effects of water on CO oxidation over TiO₂ supported Au catalysts. *Catalysis Letters*, 134(1–2), 9–12.
- García-Fresnadillo, D. (2005). Fotosensibilización y el sensibilizador : síntesis , propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water*, 227–242.
- Gaya, U. I. (2014). *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*.
- Gaya, U. I., y Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of

organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*.

Gogate, P. R., y Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3–4), 501-551.

Gwak, J.H., Kim, S.J., y Lee, M. (1998). Sol-gel preparation of AuCu and Au₄Cu nanocluster alloys in silica thin films. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(40), 7699-7704.

Haiß, A., y Kümmerer, K. (2006). Biodegradability of the X-ray contrast compound diatrizoic acid, identification of aerobic degradation products and effects against sewage sludge micro-organisms. *Chemosphere*, 62(2), 294–302.

Hashimoto, T., Ohta, H., Nasu, H., y Ishihara, A. (2016). Preparation and photocatalytic activity of porous Bi₂O₃ polymorphisms. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(18), 7388–7392.

He, D., y Lin, F. (2007). Preparation and photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanocrystallites with high thermal stability. *Materials Letters*, 61(16), 3385–3387.

Hoffmann, M. R., Martin, S., Choi, W., y Bahnemann, D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69–96.

Hou, J., Yang, C., Wang, Z., Zhou, W., Jiao, S., y Zhu, H. (2013). In situ synthesis of α - β phase heterojunction on Bi₂O₃ nanowires with exceptional visible-light photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142–143, 504–511.

Hou, W., y Cronin, S. B. (2013). A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis. *Advanced Functional Materials*.

Hu, H., Xiao, C., Lin, X., Chen, K., Li, H., y Zhang, X. (2016). Controllable fabrication of heterostructured Au/Bi₂O₃ with plasmon effect for efficient photodegradation of

- rhodamine 6G. *Journal of Experimental Nanoscience*, 12(1), 33–44.
- Huang, Q., Zhang, S., Cai, C., y Zhou, B. (2011). β - and α - Bi_2O_3 nanoparticles synthesized via microwave-assisted method and their photocatalytic activity towards the degradation of rhodamine B. *Materials Letters*, 65(6), 988–990.
- Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T., y Thurnauer, M. C. (2003). Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO_2 Using EPR. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(19), 4545–4549.
- Ibhadon, A. O., y Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*, (3), 189–218.
- Irawaty, W., Soetaredjo, F. E., y Ayucitra, A. (2014). Understanding the Relationship between Organic Structure and Mineralization Rate of TiO_2 -mediated Photocatalysis. *Procedia Chemistry*, 9, 131–138.
- Jiang, H.-Y., Cheng, K., y Lin, J. (2012). Crystalline metallic Au nanoparticle-loaded α - Bi_2O_3 microrods for improved photocatalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(35), 12114.
- Kalsch, W. (1999). Biodegradation of the iodinated X-ray contrast media diatrizoate and iopromide. *Science of the Total Environment*, 225(1–2), 143–153.
- Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B. J., y Snyder, S. A. (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water research*, 41(5), 1013-1021.
- Kočí, K., Obalová, L., y Lacný, Z. (2008). Photocatalytic reduction of CO_2 over TiO_2 based catalysts. *Chemical Papers*, 62(1), 1–9.
- Korkmaz, F., Cetinkaya, S., y Eroglu, S. (2016). Thermodynamic Analysis and Reduction of Bismuth Oxide by Ethanol. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 47(4),1–8.
- Kormos, J. L., Schulz, M., y Ternes, T. A. (2011). Occurrence of iodinated X-ray

contrast media and their biotransformation products in the urban water cycle. *Environmental Science and Technology*, 45(20), 8723–8732.

Leguizamón, J., Quíñones, C., Espinosa, H., y Sarria, V. (2010). TiO₂ photosensibilization with a commercial dye for photodegradation of organic Water pollutants. *Revista U D C A Actualidad & Divulgación Científica*, 13(2), 185–190.

Liu, H., Luo, M., Hu, J., Zhou, T., Chen, R., y Li, J. (2013). β -Bi₂O₃ and Er³⁺ doped β -Bi₂O₃ single crystalline nanosheets with exposed reactive {001} facets and enhanced photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140–141, 141–150.

Liu, X., Su, Y., Zhao, Q., Du, C., y Liu, Z. (2016). Constructing Bi₂₄O₃₁Cl₁₀/BiOCl heterojunction via a simple thermal annealing route for achieving enhanced photocatalytic activity and selectivity. *Scientific Reports*, (6), 1-13.

Lu, Y., Zhao, Y., Zhao, J., Song, Y., Huang, Z., Gao, F., ... Li, Y. (2015). Induced aqueous synthesis of metastable β -Bi₂O₃ microcrystals for visible-light photocatalyst study. *Crystal Growth and Design*, 15(3), 1031–1042.

Luan, X., Jiang, J., Yang, Q., Chen, M., Zhang, M., y Li, L. (2015). Facile Synthesis of Bismuth Oxide Nanoparticles By a Hydrolysis Solvothermal Route and Their Visible Light Photocatalytic Activity, 14(3), 703–707.

Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E., y Batzill, M. (2015). Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific Reports*, 4(1), 4043.

McMurray, T. A., Dunlop, P. S. M., y Byrne, J. A. (2006). The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 182(1), 43–51.

Mehring, M. (2007). From molecules to bismuth oxide-based materials: Potential homo- and heterometallic precursors and model compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 251(7–8), 974-1006.

- Meyyappan, M., (2004) *Carbon Nanotubes: Science and Applications*, California, USA: CRC Press.
- Milone, C., Trapani, M., Zanella, R., Piperopolulos, E., y Galvagno, S. (2010). Deposition-precipitation with Urea to prepare Au/Mg(OH)₂ catalysts: Influence of the preparation conditions on metal size and load. *Materials Research Bulletin*, 45(12), 1925–1933.
- Mukherjee, D., Barghi, S., y Ray, A. K. (2014). Degradation of methyl orange by TiO₂/polymeric film photocatalyst. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 92(9), 1661–1666.
- Ohko, Y., Ando, I., Niwa, C., Tatsuma, T., Yamamura, T., Nakashima, T., ... Fujishima, A. (2001). Degradation of bisphenol A in water by TiO₂ photocatalyst. *Environmental Science and Technology*, 35(11), 2365–2368.
- Ola, O., y Maroto-Valer, M. M. (2015). Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 24, 16–42.
- Oros-Ruiz, S., Zanella, R., y Prado, B. (2013). Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO₂-P25. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 28–35.
- Park, H., Kim, H., Moon, G., y Choi, W. (2016). Photoinduced charge transfer processes in solar photocatalysis based on modified TiO₂. *Energy Environ. Sci.*, 9(2), 411–433.
- Pasang T., Keerthiraj, N., Parvin, T., Ranganathaiah, C. y Byrappa, K. (2015) Tuning of band gap in TiO₂ and ZnO nanoparticles by selective doping for photocatalytic applications. *Materials Research Innovations*, 19, 73-80
- Pereira, a L. J., Errandonea, D., Beltrán, A., Gracia, L., Gomis, O., Sans, J. a, ... Popescu, C. (2013). Structural Study of α-Bi₂O₃ Under Pressure. *Journal of Physics. Condensed Matter*, 25(47), 475402.

- Pihosh, Y., Turkevych, I., Mawatari, K., Uemura, J., y Kazoe, Y. (2015). Photocatalytic generation of hydrogen by core-shell $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ nanorods with ultimate water splitting efficiency. *Nature Publishing Group*, 1–2.
- Qin, F., Zhao, H., Li, G., Yang, H., Li, J., Wang, R., ... Chen, R. (2014). Size-tunable fabrication of multifunctional Bi_2O_3 porous nanospheres for photocatalysis, bacteria inactivation and template-synthesis. *Nanoscale*, 6(10).
- Redeker, M., Wick, A., Meermann, B., y Ternes, T. A. (2014). Removal of the iodinated X-ray contrast medium diatrizoate by anaerobic transformation. *Environmental Science and Technology*, 48(17), 10145–10154.
- Reemtsma, Throsten., Jekel, Martin., (2006) *Organic Pollutants in the Water Cycle: Properties, Occurrence, Analysis and Environmental Relevance of Polar Compounds*, Alemania: WILEY-VCH
- Saison, T., Chemin, N., Chanéac, C., Durupthy, O., Ruaux, V., Mariey, L., ... Jolivet, J.-P. (2011). Bi_2O_3 , BiVO_4 , and Bi_2WO_6 : Impact of Surface Properties on Photocatalytic Activity under Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(13), 5657–5666.
- Salazar-Pérez, A. J., Camacho-López, M. A., Morales-Luckie, R. A., Sánchez-Mendieta, V., y Ureña-Núñez, F. (2005). Structural evolution of Bi_2O_3 prepared by thermal oxidation of bismuth nano-particles. *Superficies Y Vacío*, 18(3), 4–8.
- Sánchez-Martínez, D., Juárez-Ramírez, I., Torres-Martínez, L. M., y De León-Abarte, I. (2016). Photocatalytic properties of Bi_2O_3 powders obtained by an ultrasound-assisted precipitation method. *Ceramics International*, 42(1), 2013–2020.
- Sapkal, R. T., Shinde, S. S., Waghmode, T. R., Govindwar, S. P., Rajpure, K. Y., y Bhosale, C. H. (2012). Photo-corrosion inhibition and photoactivity enhancement with tailored zinc oxide thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 110, 15–21.
- Sarkar, S., Jana, R., Vadlamani, H., Ramani, S., Mumbaraddi, D., y Peter, S. C.

- (2017). Facile Aqueous-Phase Synthesis of the PtAu/Bi₂O₃ Hybrid Catalyst for Efficient Electro-Oxidation of Ethanol. *Applied Material and Interfaces*.
- Schneider, J., Bahnemann, D., y Curti, M. (2016). *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives*. Reino Unido: The Royal Society of Chemistry.
- Schlesinger, M., Weber, M., Schulze, S., Hietschold, M., y Mehring, M. (2013). Metastable β -Bi₂O₃ nanoparticles with potential for photocatalytic water purification using visible light irradiation. *ChemistryOpen*, 2(4), 146–155.
- Sona, M., Baus, C., y Brauch, H.-J., 2006. UV irradiation versus combined UV/hydrogen peroxide and UV/ozone treatment for the removal of persistent organic pollutants from water. International Conference Ozone and UV, April 2006, Wasser Berlin, German. pp. 69-79.
- Steger-Hartmann, T., Länge, R., Schweinfurth, H., Tschampel, M., y Rehmann, I. (2002). Investigations into the environmental fate and effects of iopromide (ultravist), a widely used iodinated X-ray contrast medium. *Water Research*, 36(1), 266–274.
- Sugihara, M., Moeller, D., Paul, T., y Strathmann, T. (2012). TiO₂-photocatalyzed transformation of the recalcitrant X-ray contrast agent diatrizoate. *Applied Catalysis N: Environmental*, 129, 114-122.
- Swamy, V. (2014). The structural origin of the unusual compression behaviors in nanostructured TiO₂: insights from first-principles calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, 16(34), 18156–62.
- Tao, J., Yang, M., Chai, J. W., Pan, J. S., Feng, Y. P., y Wang, S. J. (2014). Atomic N modified rutile TiO₂ (110) surface layer with significant visible light photoactivity. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(2), 994–1000.
- Teoh, W. Y., Scott, J. A., y Amal, R. (2012). Progress in Heterogeneous Photocatalysis : From Classical Radical Chemistry to Engineering Nanomaterials and Solar Reactors. *J. Phys. Chem. Lett*, 3, 629–639.

- Ternes, T. A., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., y Teiser, B. (2003). Ozonation: A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater. *Water Research*, 37(8), 1976–1982.
- Umar, M., y Abdul, H. (2013). Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water. *Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment*, 195–208.
- Wu, W., Changzhong Jiang, y Roy, V. a L. (2014). Recent progress in magnetic iron oxide-semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts. *Nanoscale*, 7(1), 38–58.
- Wu, Y. C., Chaing, Y. C., Huang, C. Y., Wang, S. F., y Yang, H. Y. (2013). Morphology-controllable Bi₂O₃ crystals through an aqueous precipitation method and their photocatalytic performance. *Dyes and Pigments*, 98(1), 25–30.
- Xiao, X., Hu, R., Liu, C., Xing, C., Qian, C., Zuo, X., ... Wang, L. (2013). Facile large-scale synthesis of β -Bi₂O₃ nanospheres as a highly efficient photocatalyst for the degradation of acetaminophen under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140–141(8-9), 433-443.
- Yan, Y., Zhou, Z., Cheng, Y., Qiu, L., Gao, C., y Zhou, J. (2014). Template-free fabrication of α - and β -Bi₂O₃ hollow spheres and their visible light photocatalytic activity for water purification. *Journal of Alloys and Compounds*, 605, 102–108.
- Yong, X., y Schoonen, M. A. A. (2000). The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*, 85(3–4), 543–556.
- You, J.B., Zhang, X. W., Dong, J. J., Song, X. M., Yin, Z. G., Chen, N. F. y Yan, H. (2009). Localized-surface-plasmon enhanced the 357 nm forward emission from ZnMgO films capped by Pt nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 4(10), 1121-1125
- Yu, S.-B., y Watson, A. D. (1999). Metal-Based X-ray Contrast Media. *Chemical*

Reviews, 99(9), 2353–2378.

- Yu, Z., Zhang, J., Zhang, H., Shen, Y., Xie, A., Huang, F., y Li, S. (2012). Facile solvothermal synthesis of porous Bi₂O₃ microsphere and their photocatalytic performance under visible light. *Micro & Nano Letters*, 7(8), 814.
- Zanella, R. (2014). Aplicación de los nanomateriales en catálisis. *MundoNano*, 7(12), 66–82.
- Zanella, R., Delannoy, L., y Louis, C. (2005). Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea. *Applied Catalysis A: General*, 291(1-2), 62–72.
- Zeng, X., Yang, J., Shi, L., Li, L., y Gao, M. (2014). Synthesis of multi-shelled ZnO hollow microspheres and their improved photocatalytic activity. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 468.
- Zhai, T., Fang, X., Xu, X., Bando, Y., y Golberg, D. (2010). Characterization, cathodoluminescence and field-emission properties of morphology-tunable CdS micro/nanostructures. *Advanced Functional Materials*, 19(15), 128–129.
- Zhang, P., Wang, T., Chang, X., y Gong, J. (2016). Effective Charge Carrier Utilization in Photocatalytic Conversions. *Accounts of Chemical Research*, 49(5), 911–921.
- Zhang, Z., Yang, X., Hedhili, M. N., Ahmed, E., Shi, L., y Wang, P. (2014). Microwave-assisted self-doping of TiO₂ photonic crystals for efficient photoelectrochemical water splitting. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(1), 691–696.
- Zhao, H., Tian, F., Wang, R., y Chen, R. (2014). A Review on Bismuth-Related Nanomaterials for Photocatalysis. *Reviews in Advanced Sciences and Engineering*, 3(1), 3–27.
- Zhao, Y., Li, R., Mu, L., y Li, C. (2017). Significance of Crystal Morphology Controlling in Semiconductor-Based Photocatalysis: A Case Study on BiVO₄ Photocatalyst. *Crystal Growth and Design*, 17(6), 2923–2928.

ANEXOS

Anexo 1. Cálculo del depósito de oro sobre Bi_2O_3 .

Para una carga en 0.5% en peso de Au, la relación entre la cantidad en gramos de catalizador y oro necesarios viene dada por:

$$g_{Au} = \frac{0.005}{0.995} g_{cat}$$

Por tanto, considerando preparar dos gramos de catalizador se necesitan:

$$g_{Au} = \frac{0.005}{0.995} (2g) = 0.01 g_{Au}, \text{ los cuales se obtienen del precursor } \text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Masa molar de } \text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 393.76 \text{ g/mol}$$

$$\text{Masa molar Au} = 196.96 \text{ g/mol}$$

$$\begin{aligned} 0.01 g_{Au} * \left(\frac{1 \text{ mol}_{Au}}{196.96 g_{Au}} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol}_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}}{1 \text{ mol}_{Au}} \right) * \left(\frac{393.76 g_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}}{1 \text{ mol}_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}} \right) \\ = 0.02 g_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

Para conocer la cantidad requerida de agua, se consideró una concentración óptima de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de $4.2 * 10^{-3} \text{ M}$ (Oros-Ruiz et al., 2013).

$$0.02 g_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} * \left(\frac{1 \text{ mol}_{Au}}{393.76 g_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}} \right) = 5 * 10^{-5} \text{ mol}_{Au}$$

$$\frac{5 * 10^{-5} \text{ mol}_{Au}}{i ? \text{ mL}_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{4.2 * 10^{-3} \text{ mol}_{Au}}{1000 \text{ mL}_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{mL}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000 * 5 * 10^{-5}}{4.2 * 10^{-3}} = 12.1 \text{ mL}_{\text{H}_2\text{O}}$$

El cálculo de la cantidad de urea se realizó considerando una relación Au/urea 1: 100.

Masa molar de urea = 60.06 g/mol

$$0.02 \text{ g}_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} * \left(\frac{1 \text{ mol}_{\text{Au}}}{393.76 \text{ g}_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}} \right) * \left(\frac{100 \text{ mol}_{\text{urea}}}{1 \text{ mol}_{\text{Au}}} \right) * \left(\frac{60.06 \text{ g}_{\text{urea}}}{1 \text{ mol}_{\text{urea}}} \right) = 0.3 \text{ g}_{\text{urea}}$$

Anexo 2. Determinación del band gap

Para realizar el cálculo del valor de la brecha de energía prohibida de los materiales se hizo por medio de aproximación de Tauc que hace uso de la siguiente expresión (Qin et al., 2014).

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (6.1)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de luz, E_g es el valor de banda prohibida, A es una constante de absorción, n denota la naturaleza de la transición electrónica para el semiconductor cristalino, con $n = 1/2$ para transiciones directas y, $n = 2$ para transiciones indirectas. Para los materiales sintetizados el valor corresponde a una transición indirecta de acuerdo a la literatura (Schlesinger et al., 2013). A partir de los espectros obtenidos de reflectancia difusa UV-Vis de los semiconductores es posible obtener el coeficiente de absorción α .

Se graficó de forma conveniente sobre el eje horizontal $h\nu$ y sobre el eje vertical $(\alpha h\nu)^{1/2}$. El gráfico presenta un régimen lineal el cual extrapolado al eje x nos permite calcular el band gap del material.

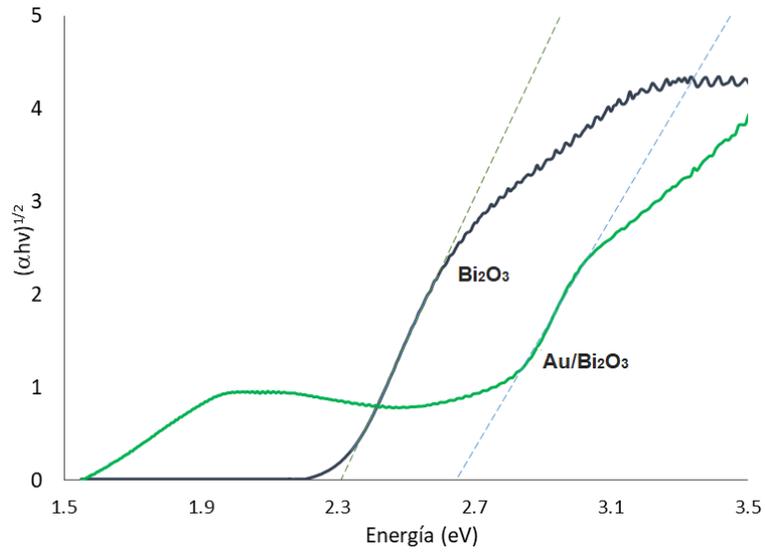


Figura 6.1. Gráfico $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs energía ($h\nu$) de los materiales Bi_2O_3 y $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$.