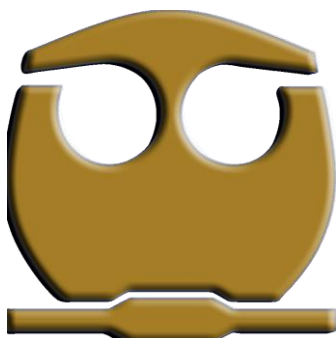




UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Microestructuras de titanatos de bismuto (III) con propiedades fotocatalíticas para la conversión de 4-nitrofenol a 4-aminofenol**



TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
LICENCIATURA EN QUÍMICA

PRESENTA:

ALEJANDRO LÓPEZ GUADARRAMA



TUTOR PRINCIPAL:

DR. AGILEO HERNÁNDEZ GORDILLO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES



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.

# AGRADECIMIENTOS

Es para mí un privilegio poder escribir estas palabras, este es un logro muy importante de mi proyecto de vida, agradezco primeramente a Dios por haberme puesto en el tiempo y lugar adecuados para poder alcanzar esta meta. Mi deber es actuar con buena causa y servir a mi entorno.

Dedico este trabajo a mi hermana Sandra López Guadarrama, deseo que te motive a perseguir tus sueños, el camino es hacer lo que te apasiona, todo llega a su tiempo, confía en el proceso y disfruta el camino.

Mi mayor agradecimiento es para mi madre, María Dolores Guadarrama Orozco, que me ha enseñado el significado de responsabilidad, lealtad y compromiso; y para mi padre, Alejandro López Castro, que me enseñó el significado de la tenacidad, la perseverancia, paciencia y el trabajo duro. Gracias al esfuerzo y sacrificio de ambos he podido llegar a este punto. ***“Somos un equipo, somos una familia”.***

El llegar hasta aquí se debe al Dr. Agileo Hernández Gordillo, le agradezco por enseñarme a hacer investigación científica, por apoyar mis ideas y propósitos, por la enorme disposición que me ha mostrado, sin importar el día y la hora, él siempre estuvo ahí cuando necesitaba una opinión o ayuda, y por la confianza y amistad que me ha brindado.

Agradezco a mis compañeras de trabajo, M. C. Karen Valencia García y Q.F.B Ana Belem Ramos Bermejo, así como mis amigos, Q. Brandon Arturo Leija Chávez, M. C. Cesar Gabriel Vera de la Garza e Ing. Luis Bravo Calderón, por su aportación en ideas, opiniones y consejos sobre este trabajo.

## **AGRADECIMIENTOS A LAS INSTITUCIONES**

Agradezco a la Facultad de Química, por brindarme los conocimientos necesarios para mi formación profesional, así como al Instituto de Investigaciones en Materiales por haberme prestado sus instalaciones y recursos para poder llevar a cabo la presente investigación y trabajo.

Agradezco a los laboratorios LUMEN por el uso de los equipos para la caracterización de los materiales.

Agradezco a la Dra. Sandra E. Rodil Posada por la beca otorgada para la realización de mis Tesis durante mi estancia en el Instituto de Investigaciones en Materiales.

Finalmente, menciono que es un orgullo pertenecer a la Universidad Nacional Autónoma de México, mi segundo hogar.



# Índice

|  |    |
|--|----|
| Índice de ilustraciones.....   | 1  |
| Índice de tablas.....  | 4  |
| Resumen.....   | 5  |
| Introducción.....  | 7  |
| <br>   |    |
| CAPITULO 1. ANTECEDENTES.....  | 10 |
| 1.1. La celda electroquímica y fotoelectroquímica.....                     | 11 |
| 1.2. Reacciones fotocatalíticas heterogéneas.....                          | 13 |
| 1.2.1. Interfase semiconductor-electrolito.....                            | 17 |
| 1.2.2. Formación y transferencia de portadores de carga.....               | 22 |
| 1.3. Semiconductores de titanato de bismuto (III).....                     | 24 |
| 1.4. Micro y nanomateriales de titanatos de bismuto (III).....             | 29 |
| 1.4.1. El método Sol-Gel.....  | 30 |
| 1.4.2. Preparación de titanato de bismuto (III) por Sol-Gel.....           | 33 |
| 1.5. Conversión de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.....                        | 34 |
| <br>   |    |
| CAPITULO 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....                               | 37 |
| 2.1. Difracción de rayos X (DRX).....                                      | 37 |
| 2.2. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (IR-TF)..... | 38 |
| 2.3. Análisis térmico.....   | 39 |
| 2.4. Microscopia electrónica de barrido (MEB).....                         | 40 |
| 2.5. Espectrofotometría UV-Visible.....                                    | 42 |
| <br>   |    |
| CAPITULO 3. METODOLOGIA.....   | 45 |
| 3.1. Preparación de Titanatos de Bismuto (III).....                        | 45 |
| 3.2. Caracterización Físicoquímica.....                                    | 48 |
| 3.3. Conversión de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.....                        | 50 |
| <br>   |    |
| CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....                                    | 54 |
| 4.1. Variación estequiométrica de $Bi^{3+}; Ti^{4+}$ .....                 | 54 |
| 4.2. Variación de la temperatura de calcinación de 2BiT-X.....             | 66 |

|  |    |
|--|----|
| 4.3. Análisis de propiedades de adsorción y fotocatalíticas.....                                       | 72 |
| CONCLUSIONES.....  | 78 |
| APENDICE A. Potenciales de reducción en procesos fotocatalíticos asistidos por<br>semiconductores..... | 79 |
| APENDICE B. Reactivos empleados.....   | 93 |
| Referencias.....   | 96 |

|  |    |
|--|----|
| Ilustración 1.12. Estructura cristalina de $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$ , (imagen desviada 10° de la dirección del parámetro b) [46].....   | 28 |
| Ilustración 1.13. Mecanismo de reducción de 4-nitrofenolato a 4-aminofenolato.....   | 36 |
| Ilustración 2.1. Esquema de la difracción de Bragg [54].....   | 38 |
| Ilustración 2.2. <i>Termograma típico de un análisis DSC. Figura tomada de Rabek, J.F. "Experimental Methods in Polymer Chemistry", J. Wiley &amp; Sons, Chichester, 1980.</i> .....                                       | 40 |
| Ilustración 2.3. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM), tomado de: Havancsák Károly, Baris Adrienn, Kalácska Szilvia, <u>Dual Beam Scanning Electronmicroscope At Eötvös Loránd University_2012</u> ..... | 42 |
| Ilustración 2.4. Esquema del funcionamiento de un espectrómetro de reflectancia difusa.....  | 43 |
| Ilustración 3.1. Procesos de síntesis sol gel para los materiales precursores de titanatos de bismuto (III).....   | 47 |
| Ilustración 3.2. Proceso de calcinación de los materiales precursores.....   | 48 |
| Ilustración 3.3. Espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 2600 (izquierda), espectrómetro Thermoscientific Nicolet 6700 (derecha).....  | 50 |
| Ilustración 3.4. Preparación de solución de hidracina y 4-nitrofenol.....  | 51 |
| Ilustración 3.5. Proceso de la prueba fotocatalítica.....  | 52 |
| Ilustración 4.2. Difractogramas de rayos-x de los materiales calcinados a 700°C, preparados a diferente relación molar estequiométrica de $yBi^{3+}:3Ti^{4+}$ (yBiT-700).....  | 55 |
| Ilustración 4.3. Difractogramas de rayos-x de los materiales calcinados a 750°C, preparados a diferente relación molar estequiométrica de $yBi^{3+}:3Ti^{4+}$ (yBiT-750).....  | 57 |
| Ilustración 4.4. Evolución estructural de fases cristalinas en función del contenido de iones $Bi^{3+}$ en el material, a temperaturas de calcinación de 700°C.....  | 59 |
| Ilustración 4.5. Espectros de infrarrojo por transformada de Fourier de los materiales precursores yBiT-X secos.....   | 60 |
| Ilustración 4.5. Espectros de infrarrojo por transformada de Fourier de los materiales calcinados a 750°C.....   | 62 |

|  |    |
|--|----|
| Ilustración 4.6. Imágenes de microscopia electrónica de barrido del material BiT-750. X5000 (izquierda), x25000 (derecha).....   | 63 |
| Ilustración 4.7. Imágenes de microscopia electrónica de barrido del material 2BiT-750. X5000 (izquierda) y x25000 (derecha).....   | 64 |
| Ilustración 4.8. Imágenes de microscopia electrónica de barrido del material 4BiT-750. X5000 (izquierda) y x25000 (derecha).....   | 64 |
| Ilustración 4.9. a) Espectros de absorbanza UV-Vis (izquierda) y b) análisis Kubelka – Munk de los materiales calcinados a 700°C (derecha).....  | 66 |
| Ilustración 4.10. Difractogramas de rayos-x del material 2BiT-X calcinado a 650°C, 700°C, 750°C y 800°C de estequiometría $Bi^{3+}:Ti^{4+}$ de 2:3.....  | 67 |
| Ilustración 4.11. Espectros de IR-TF del material 2BiT-X calcinados a 650°C, 700°C y 750°C.....  | 69 |
| Ilustración 4.12. Resultados de termogravimetría (arriba) y calorimetría diferencial de barrido (abajo) para el material 2BiT-X.....   | 70 |
| Ilustración 4.13. a) Espectros de absorbanza UV-Vis del material 2BiT-X calcinado a diferentes temperaturas (izquierda) y b) análisis Kubelka – Munk del material 2BiT-X calcinado a diferentes temperaturas (derecha).....                            | 72 |
| Ilustración 4.14. Espectro UV-Vis de la solución de 4-Nitrofenol/ $N_2H_4$ usando el material BiT-700 y 2BiT-750, en condiciones de oscuridad seguido de la irradiación con UV de 365 nm.....  | 72 |
| Ilustración 4.15. Perfil de $C/C_0$ de 4-nitrofenolato en soluciones de 4-Nitrofenol/ $N_2H_4$ durante la prueba fotocatalítica de materiales: a) materiales con variación estequiométrica y b) material 2BiT-X calcinado a diferente temperatura..... | 74 |
| Ilustración A.6. Esquema del principio de transferencia electrónica entre un semiconductor y especies químicas en el electrolito.....  | 79 |
| Ilustración A.2. Ejemplos de diagramas típicos del principio termodinámico de funcionamiento de procesos fotocatalíticos [66,67].....  | 83 |
| Ilustración A.3. Esquema general de transferencia multielectrónica para una reacción global asistida por un fotocatalizador semiconductor irradiado. Las líneas punteadas representan una  |    |

|  |    |
|--|----|
| posibilidad de los valores de potenciales de reducción de transferencia de un electrón, pueden existir “n” combinaciones de estas posibilidades.....   | 84 |
| Ilustración A.4. Diagrama propuesto para un sistema en equilibrio asistido por un fotocatalizador semiconductor.....   | 90 |
| Ilustración A.5. Diagrama propuesto para un sistema fuera del equilibrio asistido por un fotocatalizador semiconductor. La posición de las líneas punteadas tiene “n” configuraciones y cambian conforme transcurre el tiempo de reacción..... | 92 |

## Índice de tablas

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1.1. Principales tipos de semiceldas electroquímicas.....  | 11 |
| Tabla 1.2. Brechas de energía y posiciones vs ENH de la cima de la banda de valencia y fondo de la banda de conducción para titanatos de bismuto (III).....  | 28 |
| Tabla 1.3. Influencia de las velocidades relativas de hidrólisis y condensación en la estructura del gel.....  | 32 |
| Tabla 1.4. Reactivos utilizados para la síntesis de titanato de bismuto (III) por el método sol-gel.....   | 33 |
| Tabla 3.1. Variación del contenido de bismuto (III) en los materiales precursores sintetizados por sol-gel y temperaturas de calcinación.....  | 46 |
| Tabla 4.1. Fases cristalinas de titanato de bismuto (III) presentes en cada material calcinado a 700 y 750°C.....  | 58 |
| Tabla 4.2. Fases cristalinas presentes en cada material calcinado a diferente temperatura con relación estequiométrica $Bi^{3+}:Ti^{4+}$ de 2:3.....   | 68 |
| Tabla 4.3. Constante de velocidad $k_{app}$ de disminución de concentración de 4-nitrofenolato durante la prueba fotocatalítica de los materiales calcinados a 700°C y 750°C, usando 0.25 mg/ml..... | 75 |

# RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio sobre la preparación de materiales de titanato de bismuto (III) en forma de polvo microestructurado, obtenidos mediante el proceso de calcinación a partir de materiales precursores. Los precursores fueron previamente preparados por el método sol-gel, variando la relación estequiométrica  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$  con la finalidad de estudiar las propiedades fisicoquímicas, las fases cristalinas de los titanatos y su relación con las propiedades fotocatalíticas en la conversión de 4-nitrofenol a 4-aminofenol en presencia de hidracina en medio acuoso bajo radiación UV.

Primero se estudió el efecto de la variación estequiométrica de iones  $Bi^{3+}$ , manteniendo fija la estequiometría de iones  $Ti^{4+}$  en la síntesis de sus precursores, en las propiedades fisicoquímicas (composición química, estructura cristalina, morfología, actividad óptica y fotocatalítica) de los titanatos de bismuto (III) calcinados a 700 y 750 °C. La relación estequiométrica  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$  estudiada fue de 1:3, 2:3, 4:3 y 8:3, respectivamente. Se realizó el análisis de los resultados de caracterización estructural y se observó que a baja relación estequiométrica de iones  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$ , los titanatos de bismuto presentaban la formación de fases cristalinas de baja estequiometría, tales como  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$  y  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$ , con ciertas morfología irregulares y cierto tamaño, que al incrementar la relación estequiométrica de iones  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$ , se favorecían la formación de fases de mayor estequiometría, tales como  $Bi_4Ti_3O_{12}$  y  $Bi_{12}TiO_{20}$ , incrementando también el tamaño de partícula.

A través del análisis de los precursores, se detectaron bandas de vibraciones asociadas a grupos funcionales presentes en todos los materiales precursores debido a la naturaleza de la síntesis, los cuales fueron eliminados después del proceso de calcinación. Se determinó la brecha de energía mediante un análisis Kubelka – Munk y mediante la reacción de reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol, se evaluó su grado de actividad fotocatalítica usando lámpara UV-365 nm, obteniendo una relación entre sus propiedades fisicoquímicas y su actividad fotocatalítica.

Para el material con mejor respuesta fotocatalítica, el de la relación estequiométrica  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$  de 2:3, se estudió el efecto de la variación de la temperatura de calcinación sobre las propiedades fisicoquímicas, estructurales y fotocatalíticas del material. Así mismo, con ayuda del análisis termogravimétrico, se pudieron rastrear los procesos que sufrió el material a través

de la calcinación y se realizó un análisis sobre el predominio de fases cristalinas en función de la temperatura.

Finalmente, se presenta un análisis comparativo de las propiedades de adsorción y fotocatalíticas, para ambos estudios, en la reacción de reducción de 4-nitrofenol en presencia de hidracina, y se correlacionó con las propiedades fisicoquímicas del material en función de una posible formación de heterounión del titanato de bismuto (III).

# Introducción

El calentamiento global, la explotación desmedida de recursos naturales y la contaminación del medio ambiente, son enormes amenazas para los ecosistemas del planeta y, por lo tanto, para la salud humana [1]. Una reducción deseable y drástica de tales amenazas, principalmente en la reducción de contaminantes y la utilización de fuentes de energía, como la solar, la eólica, la hidráulica o la biomasa son una opción obligatoria [2]. Dentro de estas alternativas, existe un gran interés en el desarrollo de rutas de síntesis de productos químicos sustentables, con la finalidad de disminuir las emisiones contaminantes en aguas residuales industriales y la explotación de recursos no renovables.

Sin embargo, considerando todo lo anterior, las naciones no han tenido un desarrollo homogéneo en la utilización de estas fuentes de energía, en el caso de la república mexicana para el año 2015, el uso de energía solar y eólica representaba el 0.5% del suministro total de energía primaria, es decir, aquella energía disponible en la naturaleza, antes de ser convertida o transformada. Mientras que a nivel mundial representa el 0.9% [5].

Para el desarrollo y utilización de fuentes de energía renovables el proceso químico para la conversión de contaminantes u obtención de productos químicos sustentables debe de disminuir la producción de residuos, generar altos rendimientos, bajar la producción de subproductos, incrementar la eficiencia energética [6].

Para promover un proceso químico es necesario suministrar energía al sistema, ésta puede ser térmica o lumínica. La absorción de luz por parte de un sistema puede promover procesos químicos que térmicamente serían imposibles. Tal proceso químico que es promovido por luz es conocido como proceso fotoquímico.

Los procesos fotoquímicos pueden ser asistidos por sustancias (catalizadores) que pueden disminuir la energía de activación del proceso. Si tales sustancias absorben luz eficientemente y no se consumen en los procesos, son conocidos como procesos fotocatalíticos, y brindan la utilidad de aprovechamiento de energía solar para la síntesis de sustancias químicas. Especialmente una de sus variables, la fotocatalisis heterogénea asistida por semiconductores ha sido foco de atención en las últimas décadas, teniendo un destacado desarrollo en su investigación [7]. Básicamente el proceso fotocatalítico consiste en reacciones de transferencia electrónica entre un aceptor de electrones y un donador de electrones a través de un semiconductor que absorbe luz impulsando las transferencias electrónicas entre los reactivos.



Dichos sistemas son similares a una celda electroquímica, ya que se trata de sistemas semiconductor-electrolito. Para que un semiconductor sea usado como fotocatalizador, se requiere nula reactividad química con los componentes del electrolito, absorción de luz visible o ultravioleta cercano, resistencia a la corrosión, y preferentemente que no sea tóxicos, escasos o caros.

Entre los semiconductores de mayor interés se encuentra los óxidos debido a que poseen una brecha de energía que permite la absorción de luz visible y/o UV cercano, baja reactividad química, baja solubilidad en agua, resistencia a la fotocorrosión y fácil obtención. Aunque actualmente los fotocatalizadores comerciales están constituidos de fases cristalinas de  $TiO_2$  [10], existe un gran interés por desarrollar otros semiconductores con la posibilidad de mejorar los comercializados en la actualidad. Siendo dentro los posibles candidatos los titanatos de bismuto (III) [11]. Estos materiales se tratan de una familia de semiconductores basados en diversas fases del sistema Ti-O-Bi, que son seguros ambientalmente dado que los elementos químicos que los constituyen, *Bi*, *Ti* y *O*, son considerados no tóxicos.

La formación de ciertas fases cristalinas de titanato de bismuto (III) o la posible unión de algunas de estas pueden proporcionar a los materiales actividad fotocatalítica para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas, aplicadas a procesos de tratamientos de agua, como es la reducción de contaminantes en el agua, o síntesis de productos químicos mediante un proceso sustentable.

Dentro de los compuestos contaminantes podemos citar los nitroaromáticos, que han sido considerados como altamente perjudiciales [4a,b], debido a la alta toxicidad, baja biodegradabilidad y amplia aplicación en industrias. Entre los numerosos nitroaromáticos, el 4-nitrofenol es uno de los subproductos más frecuentes en diversas industrias, y su eliminación del medio ambiente urgente. Por lo tanto, una de las alternativas para eliminar o reducir el contenido de contaminante en el agua es mediante la reducción catalítica o fotocatalítica del 4-nitrofenol a 4-aminofenol en condiciones suaves, ya que el producto reducido (4-aminofenol) es un intermediario de gran importancia para la síntesis de muchos medicamentos y precursores de varios productos químicos [3].

En la preparación de analgésicos y drogas antipiréticas, tal como el paracetamol, acetanilida y fenacetina, y desarrolladores fotográficos, tal como 4-(N-metilamino)fenol y N-(4-Hidroxifenil)glicina, entre otros, comúnmente se obtiene a partir de fenol o nitrobenceno, y en ambas alternativas, se produce el 4-nitrofenol, el cual es reducido con reactivos de Fe y HCl, o con  $H_2$  en presencia de un catalizador [3]. Esto genera una gran cantidad de residuos y requiere

el uso de altas temperaturas y presiones que conducen a un gran gasto energético por parte del proceso. Por tal motivo es de gran interés convertir el 4-nitrofenol en un compuesto de partida para una nueva ruta de síntesis de 4-aminofenol, utilizando por supuesto, energías renovables.

En el presente trabajo se realizó un estudio sobre preparación de titanatos de bismuto con variación de la relación estequiométrica  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$  y de la temperatura de calcinación en el proceso de síntesis sol gel de materiales precursores de titanato de bismuto (III). Se calcinaron desde 650 a 800°C y se caracterizaron mediante difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, microscopia electrónica de barrido, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido, espectrofotometría de reflectancia difusa UV-Visible y se evaluó la respuesta fotocatalítica en el proceso de reducción de 4-nitrofenol en presencia de hidracina en medio acuoso, usando radiación UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ).

### **Objetivo general**

Estudiar la influencia de la variación de la relación estequiométrica  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$  y de la temperatura de calcinación sobre las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas de los materiales microestructurados a base de titanatos de bismuto preparados por el método Sol-Gel.

### **Objetivos particulares**

- Estudiar la influencia de la relación estequiométrica  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$  sobre la formación de las fases cristalinas del titanato de bismuto (III) calcinado a 700 y 750 °C.
- Estudiar la influencia de la temperatura de calcinación (650 – 800 °C) sobre la formación de las fases cristalinas del titanato de bismuto a una relación estequiométrica fija.
- Establecer una correlación de fases cristalinas estequiométricas con las propiedades fisicoquímicas y actividad fotocatalítica de los titanatos de bismuto.

# Capítulo 1

## Antecedentes

El calentamiento global, la explotación desmedida de recursos naturales y la contaminación del medio ambiente, son enormes amenazas para los ecosistemas del planeta y, por lo tanto, para la salud humana [1].

Una reducción deseable y drástica de tales amenazas, principalmente en la reducción de contaminantes y la utilización de fuentes de energía, como la solar, la eólica, la hidráulica o la biomasa son una opción obligatoria [2]. Dentro de estas alternativas, existe un gran interés en el desarrollo de rutas de síntesis de productos químicos sustentables, con la finalidad de disminuir las emisiones contaminantes en aguas residuales industriales y la explotación de recursos no renovables.

Dentro de los compuestos contaminantes podemos citar los nitroaromáticos, que han sido considerados como altamente perjudiciales, debido a la alta toxicidad, baja biodegradabilidad y amplia aplicación en industrias. Entre los numerosos nitroaromáticos, el 4-nitrofenol es uno de los subproductos más frecuentes en diversas industrias, y su eliminación del medio ambiente es urgente. Por lo tanto, una de las alternativas para eliminar o reducir el contenido de contaminante en el agua es mediante la reducción fotocatalítica del 4-nitrofenol a 4-aminofenol en condiciones suaves, ya que el producto reducido (4-aminofenol) es un intermediario de gran importancia para la síntesis de muchos medicamentos y precursores de varios productos químicos [3].

Tal proceso de reducción se lleva a cabo empleando un agente reductor (comúnmente  $NaBH_4$  o alternativamente  $N_2H_4$ ) en presencia de un fotocatalizador semiconductor heterogéneo y mediante su activación con energía solar (irradiación UV), para acelerar esta reacción. Este método posee la ventaja de ser, por mucho, más ecológico y potencialmente más económico que los métodos convencionales, como son el proceso de reducción con hierro o catalítica térmica.

Para el desarrollo y utilización de fuentes de energía renovables el proceso químico para la conversión de contaminantes u obtención de productos químicos sustentables debe de disminuir la producción de residuos, generar altos rendimientos, baja producción de subproductos, alta eficiencia energética [6]. Es indispensable que la reacción fotocatalítica de

reducción de 4-nitrofenol cuente con estas características para que su desarrollo pueda ser considerado como una potencial solución al problema citado.

La reducción de 4-nitrofenol con hidracina es un proceso termodinámicamente espontáneo ( $\Delta G < 0$ ) en el cual dichos reactivos reaccionan intercambiando electrones, y la reacción química se conoce como redox. En este tipo de reacciones los reactivos pueden estar separados, siempre y cuando, los electrones entre ambas puedan ser intercambiados de forma eficiente a través de una corriente eléctrica, mediante dispositivos conocidos como celdas electroquímicas. Cuando este dispositivo es capaz de producir reacciones químicas a través de energía fotovoltaica, entonces estamos hablando de una celda fotoelectroquímica, el cual permite el control y aprovechamiento de energía en reacciones fotocatalíticas para tratamiento de agua.

### 1.1. La celda electroquímica y fotoelectroquímica

Una celda electroquímica es un dispositivo capaz de producir reacciones químicas a través de la introducción de energía eléctrica, o bien, de obtener energía eléctrica a partir de reacciones químicas. Dicha celda consta de dos electrodos, ánodo y cátodo, que están en contacto con un electrolito (conductor iónico en una disolución). Si ambos electrodos están en el mismo compartimiento de la celda, actuarán como fuente o captador de electrones, además de ello, deben permitir de forma rápida las transferencias electrónicas con los reactivos del electrolito, en donde cada electrodo y su electrolito conforman un compartimiento electródico (semicelda). Si los electrolitos son de diferente composición, los dos compartimientos se deben unir mediante un puente salino, que es una disolución concentrada de electrolitos inertes contenido en un tubo inmerso en ambasemiceldas, o en su defecto, mediante una membrana semipermeable [12].

Dependiendo de las especies o del tipo de reacción, se representan diferentes tipos deemiceldas electroquímicas, expresados en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Principales tipos deemiceldas electroquímicas.

| Semicelda           | Denominación                         | Par redox    | Semirreacción                                     |
|---------------------|--------------------------------------|--------------|---|
| Metal/ion metálico  | $M_{(s)}/M^+_{(ac)}$                 | $M^+/M$      | $M^+_{(ac)} + e^- \rightarrow M_{(s)}$            |
| Metal/sal insoluble | $M_{(s)}/MX_{(s)}/X^-_{(ac)}$        | $MX/M, X^-$  | $MX_{(s)} + e^- \rightarrow M_{(s)} + X^-_{(ac)}$ |
| Redox               | $Pt_{(s)}/A^+_{(ac)}, A^{2+}_{(ac)}$ | $A^{2+}/A^+$ | $A^{2+}_{(ac)} + e^- \rightarrow A^+_{(ac)}$      |

Donde:

M y  $M^+$ , es un electrodo de metal y catión metálico, respectivamente.

MX y  $X^-$ , es una sal insoluble y un anión, respectivamente.

$A^+$  y  $A^{2+}$ , son especies químicas redox (metales, no metales, orgánicos, etc.)

Pt, es electrodo inerte de Platino.

Donde la semicelda más ampliamente usada o aplicada es de tipo redox, donde se emplea un electrodo inerte (por ejemplo, platino) en contacto con una solución (acuosa, no acuosa o gaseosa) de reactivos y productos.

Por tanto, existen dos tipos de celdas electroquímicas:

- a) **Celda electrolítica**, en donde se promueve una reacción química mediante el uso de energía eléctrica (Ilustración 1.1).
- b) **Celda voltaica**, el cual transforma una reacción química espontánea en energía eléctrica (Ilustración 1.1).

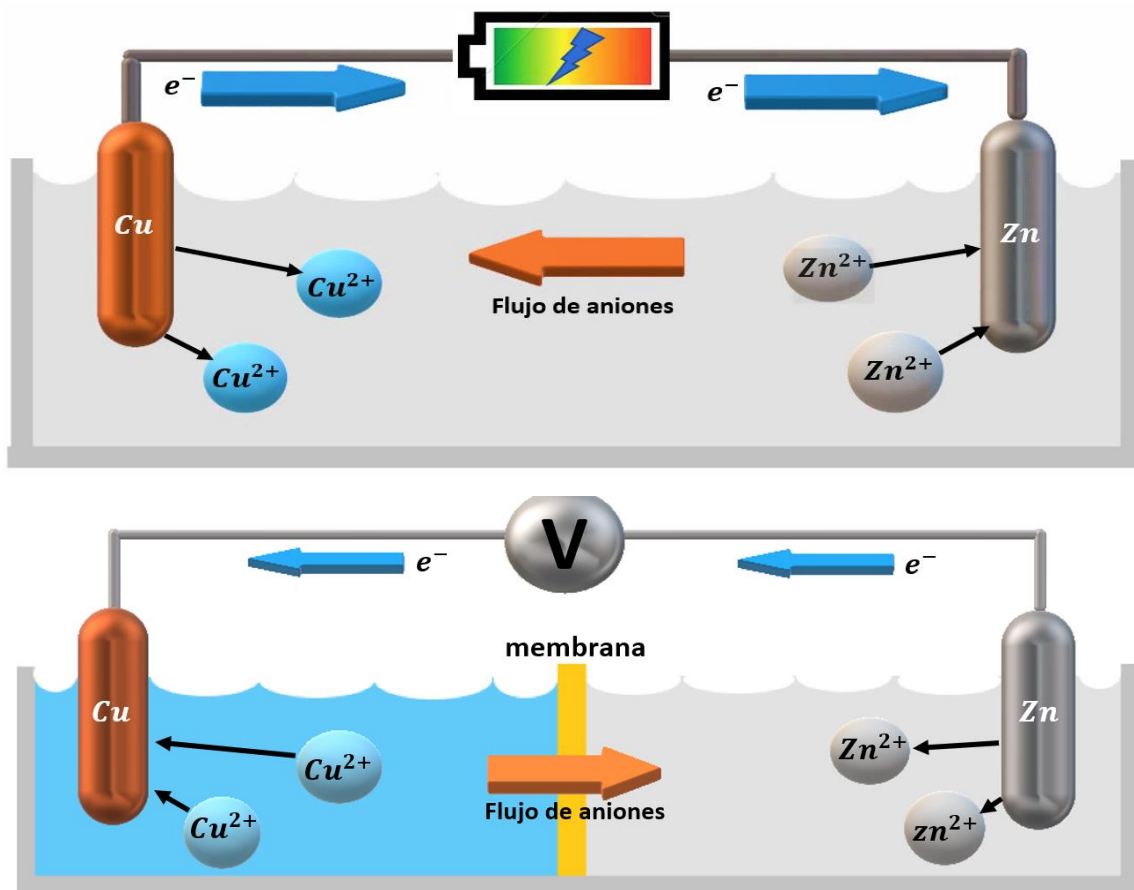


Ilustración 1.1. Esquema de una celda electroquímica de Zn-Cu del tipo metal / ion metálico ( $M^+/M$ ); a) electrolítica (arriba) compartiendo el electrolito ambos electrodos. b) voltaica (abajo) compuesta por dos semiceldas separada.

Cuando se produce electricidad a partir de radiación electromagnética, se conoce como energía fotovoltaica y representa una fuente de energía eléctrica muy atractiva porque es sustentable. Los materiales semiconductores son capaces de realizar este proceso absorbiendo luz visible y UV, por lo que puede aprovecharse para la construcción de paneles solares y celdas electroquímicas.

c) **La celda fotoelectroquímica**, es un dispositivo capaz de producir reacciones químicas a través de energía fotovoltaica (Ilustración 1.2). Esta energía se produce cuando uno de los electrodos es un material semiconductor que, al ser irradiado con luz, produce portadores de carga eléctrica, y en una unión entre dos materiales diferentes, este efecto puede establecer una diferencia de potencial eléctrico a través de la interfaz [13]. Este dispositivo puede funcionar como celdas fotovoltaicas, como la celda Gratzel o celda fotoelectrolítica, promoviendo reacciones químicas mediante el proceso fotocatalítico heterogéneo.

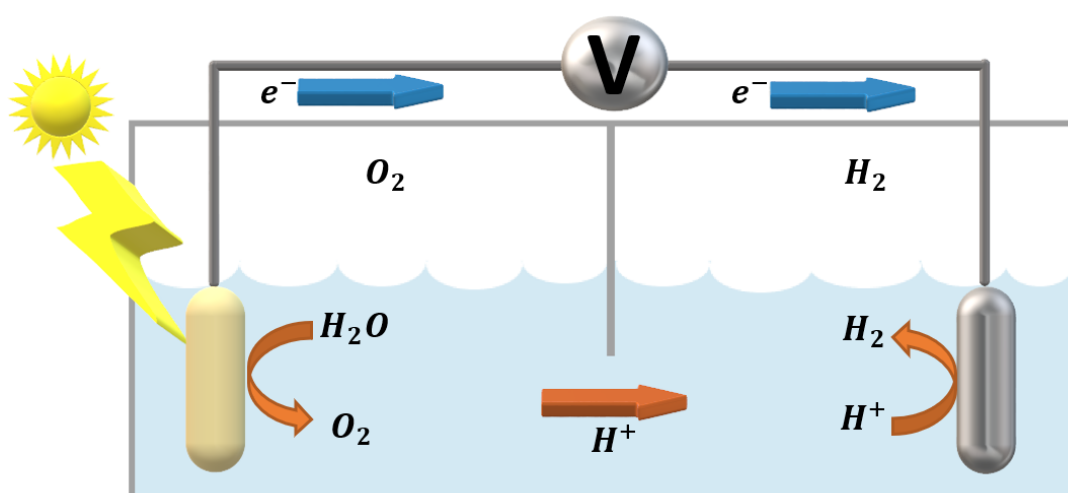


Ilustración 1.2. Esquema de una celda fotoelectroquímica para producción de  $H_2$  y  $O_2$  a partir del  $H_2O$ .

## 1.2. Reacciones fotocatalíticas heterogéneas

Una reacción química fotocatalítica es asistida mediante radiación electromagnética en una interfase electrodo-electrolito. Se trata del principio de funcionamiento de una celda fotoelectroquímica, en donde el material fotocatalizador/semiconductor, actúa como un tipo de electrodo. Los electrodos o semiconductores/fotocatalizadores más comunes son los óxidos metálicos y metales de transición. Sin embargo, para que el proceso sea eficiente es importante

seleccionar y conocer las características del electrodo/semiconductor adecuado y establecer las condiciones óptimas en el sistema electrolítico (potencial químico y electroquímico).

### **Propiedades del Semiconductor/Fotocatalizador**

Cuando se une un gran número de átomos para formar un material sólido, el número de estados electrónicos es tan grande que la diferencia de energía entre cada estado es muy pequeña, considerándose como un estado continuo o una banda.

Las bandas de energía que albergan a los estados electrónicos destinados para los enlaces químicos se les conocen como bandas de valencia, y a una energía mayor, existen bandas que albergan estados electrónicos vacíos destinados para la conducción. En un metal, las bandas de valencia y conducción se encuentran unidas o incluso solapadas, pero en un semiconductor o un aislante tales bandas se encuentran separadas. Esta separación es conocida como brecha de energía o banda prohibida ( $E_g$ ) y se caracteriza por tener una densidad de estados electrónicos muy baja, de tal forma que es despreciable. El tamaño de la banda prohibida define si el sólido es semiconductor o aislante.

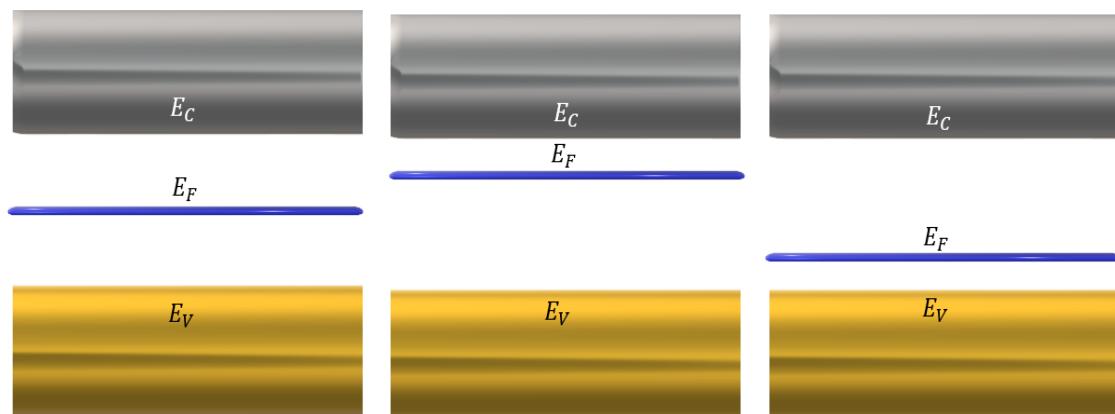
Para un semiconductor intrínseco, óxido metálico, en ausencia de radiación electromagnética y temperatura de 0 K, todos los estados electrónicos de las bandas de valencia están ocupados y los estados de las bandas de conducción desocupados. A la mitad de la diferencia energética de estas dos bandas, se encuentra el nivel de Fermi, el cual define un nivel de energía donde existe un 50% de probabilidad de que un estado electrónico este ocupado, y representa el potencial electroquímico que posee los electrones del semiconductor.

Cuando el semiconductor contiene átomos con electrones adicionales que no son utilizados para los enlaces químicos, se denomina que es un semiconductor tipo n, y cuando contiene átomos que no tienen electrones suficientes para los enlaces químicos, se denomina que es un semiconductor tipo p, en ambos casos, el nivel de Fermi es desplazado con respecto a las bandas de conducción y de valencia.

Para semiconductores tipo n (Ilustración 1.3), los átomos con electrones adicionales pueden oxidarse fácilmente proporcionando electrones a la banda de conducción, por lo tanto, el nivel de Fermi ( $E_F$ ) del sólido aumenta, llegando en algunos casos a tan solo por debajo de la banda de conducción.

Para semiconductores tipo p (Ilustración 1.3), los átomos con deficiencia de electrones pueden reducirse fácilmente tomando electrones de la banda de valencia, por lo tanto, el nivel de Fermi ( $E_F$ ) del sólido disminuye, llegando en algunos casos a tan solo por encima de la banda de valencia [14].

Por lo tanto, el nivel de Fermi de un semiconductor a otro es diferente, ya que depende de la configuración electrónica de los átomos constituyentes, la posición energética de las bandas electrónicas, el dopaje y los defectos cristalinos presentes [15].



*Ilustración 1.3. Diagrama de energía de la estructura de bandas electrónicas y la posición del nivel de Fermi para semiconductores puro (izquierda), tipo n (centro) y tipo p (derecha). ( $E_V$ : energía de la cima de la banda de conducción,  $E_C$ : energía del fondo de la banda de conducción,  $E_F$ : energía de Fermi).*

### Propiedades del Electrolito

Un electrolito es toda sustancia capaz de conducir electricidad mediante especies químicas iónicas. Estos son principalmente, soluciones acuosas de sales, ácidos y bases, aunque también pueden ser soluciones iónicas no acuosas, líquidos iónicos, sales fundidas, polímeros, e incluso cristales iónicos [16].

Estas sustancias poseen potenciales termodinámicos conocidos como a) potencial químico y b) potencial electroquímico, los cuales describen la cantidad de energía contenida en ellos.

#### a) Potencial químico

El potencial químico termodinámico ( $\mu$ ), es el cambio de energía que experimentaría el electrolito cuando se introduce una partícula (átomo, ion, molécula) adicional, manteniendo la entropía y el volumen constante. Para ello, se establece que toda entidad química, sea elemento o compuesto en cualquier estado de agregación, posee un potencial químico ( $\mu$ ).



Si un sistema contiene más de una especie de partículas, hay un potencial químico diferente asociado a cada especie, definido como el cambio en energía cuando el número de partículas de esa especie se incrementa en una unidad de concentración.

El potencial químico de una especie "A" se define, como todas las cantidades intensivas, mediante la ecuación fundamental de la termodinámica, que se aplica a los procesos reversibles:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_A dN_A \quad (1.1)$$

Donde:

- $dU$  = cambio de energía interna
- $T$  = temperatura
- $dS$  = cambio de entropía
- $P$  = presión
- $dV$  = cambio de volumen
- $\mu_A$  = potencial químico de la especie "A"
- $dN_A$  = cambio del número de partículas de la especie "A"

De la ecuación 1.1, el potencial químico es definido a entropía (S) y volumen (V) constantes:

$$\mu_A = \left( \frac{\delta U}{\delta N_A} \right)_{S,V} \quad (1.2)$$

### b) Potencial electroquímico

El potencial electroquímico ( $\bar{\mu}$ ), expresado en la unidad J/mol, es una medida termodinámica del potencial químico que considera el aporte energético de la electrostática. Dicho potencial electroquímico de una especie química "A" se expresa de la forma siguiente [17]:

$$\bar{\mu}_A = \mu_A - z_A F \phi \quad (1.3)$$

Donde:

- $\mu_A$  es el potencial químico de la especie "A"
- $z_A$  es la valencia de la especie "A"
- $F$  es la constante de Faraday
- $\phi$  es el potencial electrostático local

Cuando la especie "A" es neutra,  $z_A = 0$ , por lo tanto, en este caso,  $\bar{\mu}_A = \mu_A$

Por lo tanto, se considerará al potencial electroquímico ( $\bar{\mu}$ ) por ser una definición mas apropiada a la naturaleza de las especies presentes en un electrolito (iones).

Tanto el nivel de Fermi del semiconductor (potencial electroquímico del electrón en el sólido), como el potencial electroquímico del electrolito, son fundamentales para la formación de la interfase entre ambas sustancias, región por la cual se darán las transferencias electrónicas.

### 1.2.1. Interfase semiconductor-electrolito

Cuando un sólido semiconductor entra en contacto con una solución electrolito, se produce transferencias de electrones en el sistema hasta que alcance el equilibrio energético. Cuando esto ocurre, de acuerdo con el modelo planteado por el físico Otto Stern, en la superficie de contacto entre el semiconductor y el electrolito, se forma una estructura de dos capas, en las cuales existe un gradiente de **potencial eléctrico**. De acuerdo con el modelo de Stern (Ilustración 1.4), la estructura de la interfase semiconductor-electrolito presenta diferentes regiones las cuales son:

a) La capa formada del lado del electrodo/semiconductor es conocida como "**región de carga espacial**". Su grosor es del orden de  $1000 \text{ \AA}$ , y es determinado por la constante dieléctrica del semiconductor y de la concentración de átomos dopantes en el sólido.

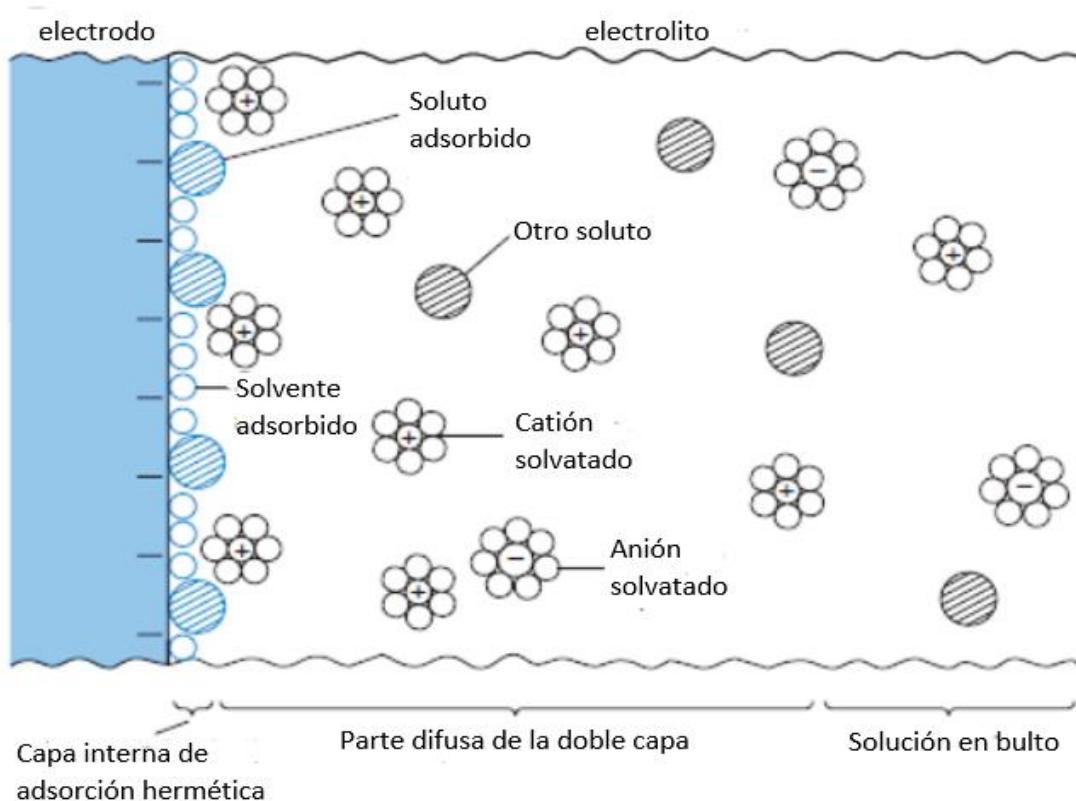


Ilustración 1.4. Estructura de la interfase semiconductor-electrolito de Stern. [18]

La capa formada del lado del electrolito consiste en dos regiones.

b) La más próxima al semiconductor se conoce como “**región de Helmholtz**”, formada por la adsorción de una capa de iones y moléculas del electrolito/disolvente. Su grosor es del orden de  $3 \text{ \AA}$ , y es determinado por el radio de la esfera de solvatación de los iones adsorbidos.

c) La más próxima al seno de la solución se conoce como “**región de Gouy-Chapman**”, donde existe un gradiente de concentración de iones. Estos están difusos por toda la capa y su concentración aumenta conforme se aproxima a la región de Helmholtz; además, existe un reordenamiento en función de la carga eléctrica, de los polos de las moléculas del disolvente. Su grosor es del orden de  $100 \text{ \AA}$  y es determinado por la fuerza iónica de la solución [14].

### **Cambios energéticos en el semiconductor**

Al formarse la interfase-semiconductor/electrolito y se establece el equilibrio, ocurren dos eventos en el semiconductor; a) el potencial de las bandas electrónicas en la superficie se modifica en función de la composición química del electrolito [19]; b) el potencial electroquímico de los electrones del semiconductor (dado por el nivel de Fermi,  $E_F$ ), y el potencial electroquímico ( $\bar{\mu}$ ) del electrolito llegan al equilibrio.

Debido a que los estados electrónicos de las especies químicas presentes en el electrolito superan ampliamente en número a los estados electrónicos del electrodo/semiconductor (pocos estados electrónicos en esta región energética), el potencial electroquímico del electrolito se mantiene prácticamente constante, mientras que el nivel de Fermi se desplaza a posiciones de mayor o menor energía potencial.

Cuando existe una transferencia de electrones entre el semiconductor y el electrolito, en el interior del semiconductor se produce un cambio de energía de los estados electrónicos de las bandas de conducción y de las de valencia, en la misma proporción que el nivel de Fermi ( $\Delta E_F$ ). Mientras tanto, el potencial de las bandas en la superficie no se ve afectado por esta transferencia y queda constante porque depende principalmente de los estados electrónicos de las especies químicas que constituyen el electrolito. De esta forma ambas bandas electrónicas se curvan formando una “**región de carga espacial**”. Esta curvatura representa un gradiente de carga eléctrica, y la diferencia de energía entre la superficie y el interior del semiconductor es conocido como potencial de flexión de banda ( $V_B$ ) y es una barrera a la transferencia electrónica [14, 20].

Cuando la curvatura de las bandas se desplaza a valores de potencial eléctrico más negativos, los huecos presentes en la banda de valencia migran a la superficie y los electrones libres de la banda de conducción migran al interior del semiconductor, de esta forma la superficie se carga positivamente (Ilustración 1.5a).

En cambio, cuando la curvatura de las bandas se desplaza a valores de potencial eléctrico más positivos, los electrones libres de la banda de conducción migran hacia la superficie y los huecos presentes en la banda de valencia migran al interior del semiconductor, de esta forma la superficie se carga negativamente (ilustración 1.5b). [21].

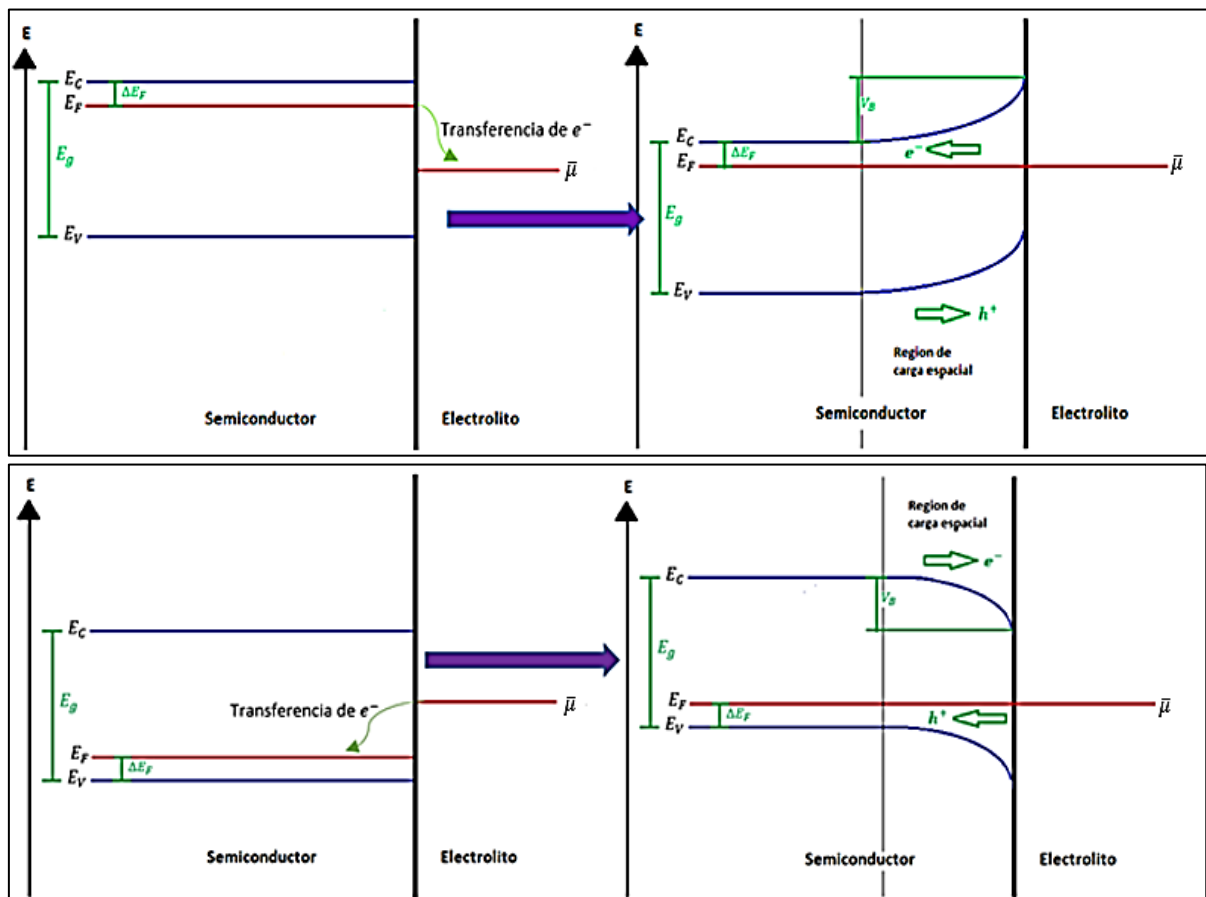


Ilustración 1.5. Formación de la región de carga espacial cuando el nivel de Fermi del semiconductor está: a) a mayor energía (arriba), y b) a menor energía que el potencial electroquímico del electrolito (abajo) [21].

Las superficies del electrodo/semiconductor cargadas positiva o negativamente afectan la composición de la interfase semiconductor/electrolito.

### Cambios energéticos en el electrolito

Cuando un electrodo/semiconductor se sumerge en el electrolito, la superficie de este puede adquirir una carga eléctrica superficial mediante:

a) **La ionización de grupos funcionales superficiales** [14]: por ejemplo, los grupos funcionales hidroxilo superficiales de un óxido semiconductor al sumergirse en un electrolito acuoso (ilustración 1.6a.):  $M - OH_{(s)} \rightleftharpoons M - O^-_{(s)} + H^+_{(ac)}$ ,

b) **Transferencias electrónicas entre ambas fases (nivelación del nivel de fermi del electrodo y potencial electroquímico del electrolito)** [14], dando lugar a la formación de la región de carga espacial en un óxido semiconductor (ilustración 1.6b.)

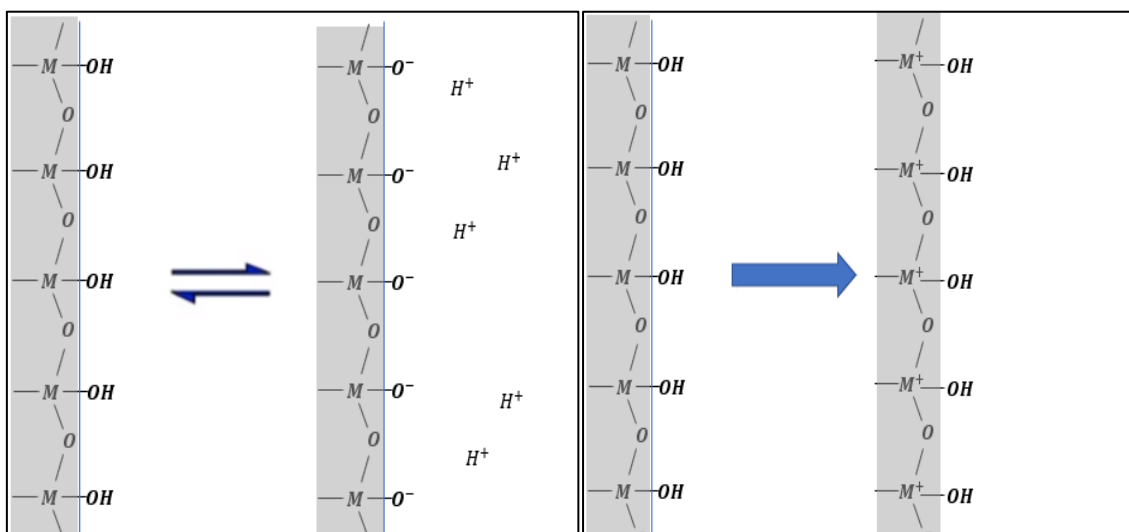


Ilustración 1.6. Mecanismo de formación de superficies cargadas por: a) Ionización de grupos hidroxilo (izquierda). b) Formación de la región de carga espacial en un óxido semiconductor (derecha).

La carga acumulada en la superficie generada mediante estos dos mecanismos (los cuales pueden ocurrir al mismo tiempo), es compensada por las regiones más próximas al semiconductor, acumulando ahí moléculas del solvente o iones presentes, formando así las regiones de Helmholtz y Gouy-Chapman.

### Formación del potencial zeta

A través de estas regiones existe un cambio del potencial hacia el seno del electrolito, ~~este es~~ conocido como potencial zeta ( $E_z$ ) [22]. En la capa de Helmholtz el cambio es lineal dado que se trata de un plano de iones con carga opuesta a la superficie del semiconductor, en la capa de

Gouy-Chapman, es exponencial debido a que esta tiene carácter difusivo y existen contribuciones de iones con carga opuesta y con la misma carga a la superficie de dicho semiconductor (ilustración 1.7a,b) [23].

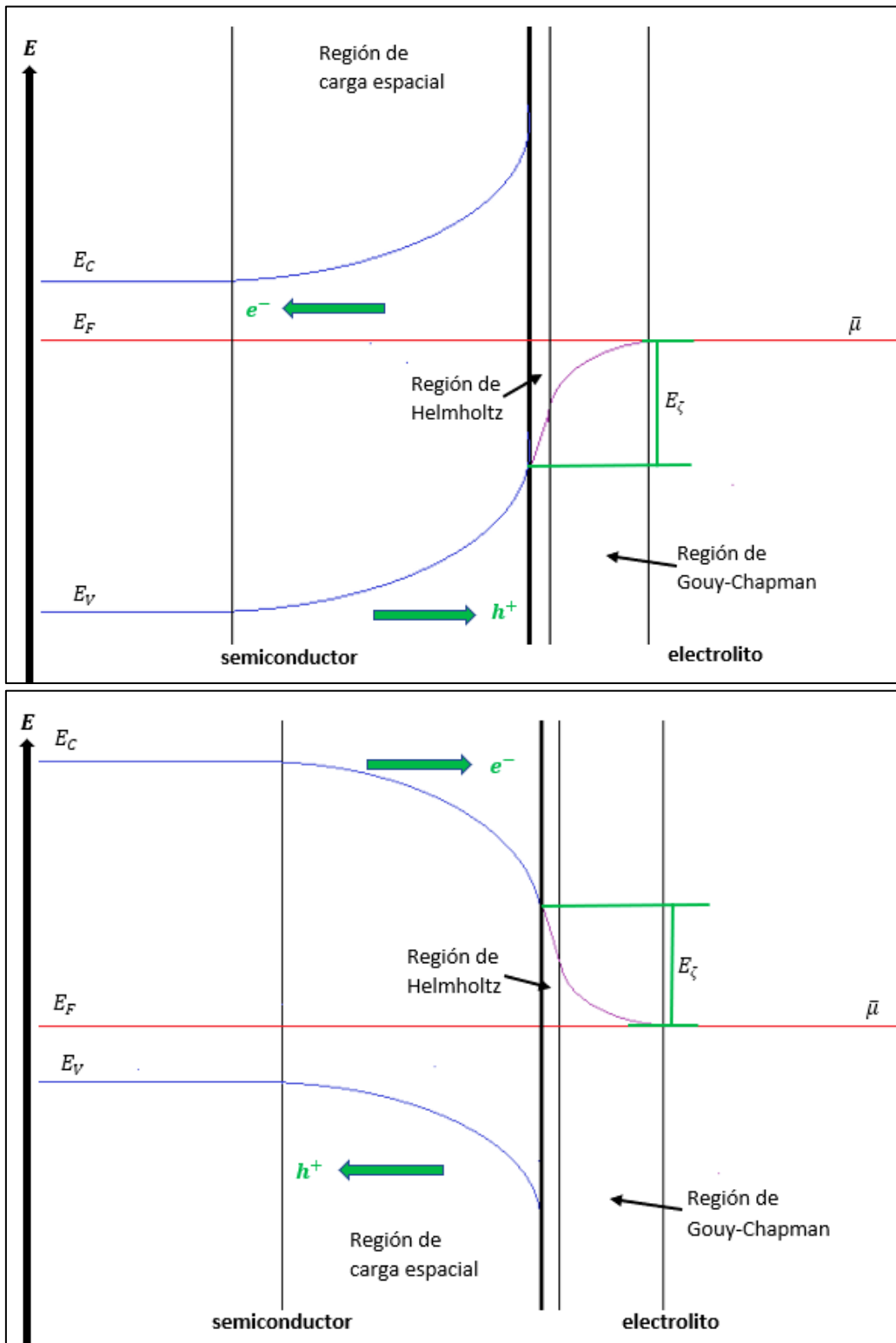
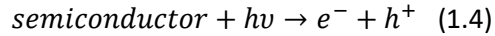


Ilustración 1.7. Cambio del potencial eléctrico en las regiones de Helmholtz y Gouy-Chapman ( $E_\zeta$ ) cuando la superficie está cargada: a) positivamente (arriba), b) negativamente (abajo).

### 1.2.2. Formación y transferencia de portadores de carga.

Para que ocurra una reacción fotocatalítica, es indispensable la formación de portadores de carga (electrones  $e^-$  y huecos  $h^+$ ) dentro de los estados electrónicos del semiconductor, para esto, el material debe ser irradiado con luz UV o visible, y puede ser expresada de la siguiente forma:



El proceso ocurre cuando un electrón que ocupa un estado electrónico de la banda de valencia del semiconductor absorbe un fotón, el electrón aumenta su energía y se transfiere a la banda de conducción. Al ocupar el electrón un nuevo estado más energético, se forma un hueco positivo en la banda de valencia [8] (ilustración 1.8). Por lo tanto, la energía suministrada por el fotón absorbido es igual o mayor al grosor energético de la banda prohibida ( $E_g$ ). Si el fotón no tiene la energía suficiente, no puede ser absorbido por el material.

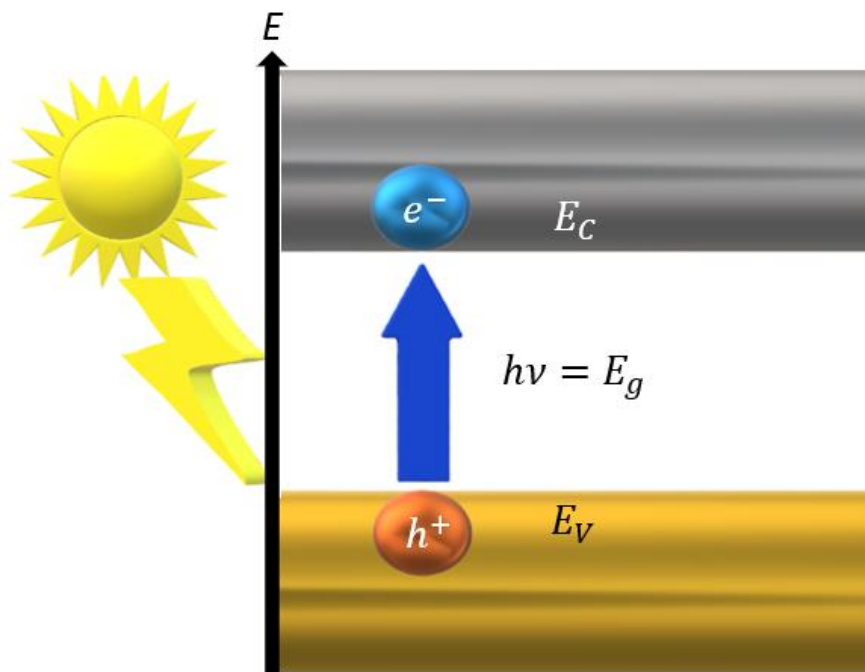


Ilustración 1.8. Esquema del proceso de formación de portadores de carga.  
 $E_c$  = banda de conducción,  $E_g$  = banda prohibida,  $E_v$  = banda de valencia

Al formarse y acumularse los portadores de carga dentro del semiconductor, las flexiones de banda desaparecen, eliminando la barrera Schottky presente en la interfase semiconductor-electrolito. En superficies con carga positiva, el nivel de Fermi ( $E_f$ ) del semiconductor se eleva, y en superficies con carga negativa, el nivel de Fermi ( $E_f$ ) desciende (ilustración 1.9) [21].

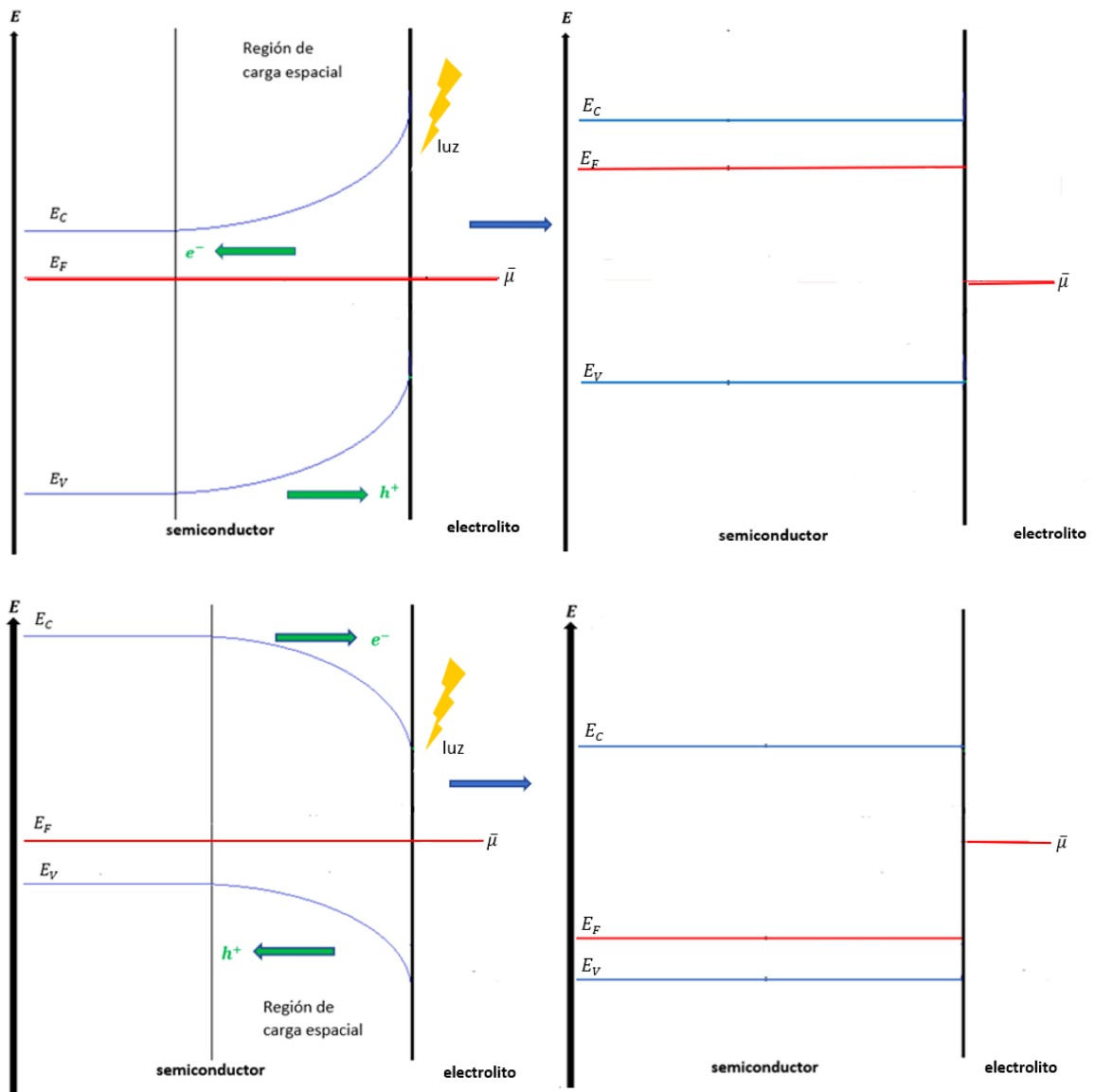


Ilustración 1.9. Cambios energéticos en un semiconductor al ser irradiado con luz cuando la superficie está cargada a) positivamente (arriba), b) cuando la superficie está cargada negativamente (abajo).

Sin las flexiones de banda, los portadores de carga localizados en la superficie pueden desplazarse a través de los estados electrónicos del semiconductor, dado que se encuentran parcialmente ocupados. Esto ocasiona cambios en la polaridad eléctrica de la superficie, afectando la composición de las capas de Helmholtz y Gouy-Chapman en el electrolito [24], por lo tanto, modificando el potencial zeta de la interfase semiconductor-electrolito.

Los portadores de carga pueden ser transferidos fuera de él hacia: a) un metal, b) otro semiconductor, o c) un electrolito; recombinados dentro de él o en la superficie liberando la



energía absorbida en forma de calor [25], o emitiendo un fotón mediante el fenómeno de fluorescencia.

La eficiencia del proceso de transferencia de electrones y, por lo tanto, del proceso fotocatalítico general, depende en gran medida del tamaño y morfología de partícula del fotocatalizador, los grupos funcionales presentes en la superficie. Dado que dicha transferencia ocurre en la superficie de la partícula semiconductor, ésta puede modificarse mediante diversas estrategias; a) deposición de clústers de metales nobles, b) dopaje de iones de metales de transición, c) complejación de la superficie y d) acoplamiento de otro semiconductor.

Además, cuando la partícula semiconductor modificada se encuentra inmersa en un electrolito, uno de los parámetros que afecta la eficiencia de las reacciones de transferencia electrónica es el potencial eléctrico de los portadores de carga fotogenerados, de tal forma que a mayor diferencia de potencial eléctrico entre el electrón fotogenerado y el potencial de reducción del aceptor de electrones, o entre el hueco fotogenerado y el potencial de reducción del donador de electrones, mayor será la eficiencia [25].

Sin embargo, el electrolito empleado es también muy importante, es necesario los parámetros de él que son relevantes para la transferencia electrónica (ver Apéndice A).

### **1.3. Semiconductores de titanato de bismuto (III)**

Los titanatos de bismuto, es un grupo de óxidos metálicos semiconductores correspondientes al sistema Bi-O-Ti en el cual pueden presentarse en diferentes estequiometrías. La presencia de diversas fases cristalinas está determinada por las condiciones de síntesis, y de cada una de las propiedades fisicoquímicas que posee cada fase.

A pesar de que los titanatos de bismuto son semiconductores ampliamente usados en reacciones fotocatalíticas, tales como en la oxidación de colorantes (naranja de metilo y rodamina B, existen muy pocos estudios para la reducción del 4-nitrofenol.

Existen otras investigaciones relacionadas con  $SrTiO_3$  [47,48], que muestran a este material como una posible vía de investigación para el desarrollo de fotocatalizadores en este ámbito. Sin embargo, los resultados aún no son satisfactorios y la investigación de otros tipos de titanato es una posibilidad prometedora. Para elegir el tipo de titanato a investigar, se debe considerar que los precursores sean de bajo costo y de baja toxicidad. Por tal motivo se ha elegido los titanatos de bismuto para su investigación.

Las fases cristalinas de titanato de bismuto (III) de diversas estequiometrias conocidas actualmente son las siguientes:

### ***Bi<sub>20</sub>TiO<sub>32</sub>***

Dentro del sistema Bi-O-Ti, se encuentra el Bi<sub>20</sub>TiO<sub>32</sub> que es una fase cristalina metaestable difícil de obtener, con una estructura cristalina basada en una red tetragonal ( $a = B = 7.700 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.653 \text{ \AA}$ ). Los cristales de Bi<sub>20</sub>TiO<sub>32</sub> no pueden ser obtenidos por los métodos tradicionales, ni tampoco a temperaturas de recocido menores a 400°C [26]. En este semiconductor, los estados 6s de Bi<sup>3+</sup> forman la parte más alta de la banda de valencia y los estados Ti<sup>4+</sup> 3d, el fondo de la banda de conducción, aunque los estados Bi<sup>3+</sup> 6p forman muy ampliamente la mayor parte de esta banda [27].

### ***Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>***

En el caso de los cristales de Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>, pertenecientes a una familia de compuestos de sillenita con la formula general Bi<sub>12</sub>MO<sub>20</sub>, donde M representa a un ion tetravalente o una combinación de iones, los cuales dan un promedio de carga de 4+. Esta estructura se basa en una red cúbica ( $a = b = c = 10.174 \text{ \AA}$ ), formada por poliedros Bi-O, donde los iones Bi son coordinados con cinco iones oxígeno que forman un arreglo junto el par electrónico solitario 6s<sup>2</sup> estereo-químicamente activo. Una red de poliedros se conecta al tetraedro TiO<sub>4</sub> geométricamente regular. La estructura general del cristal Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> puede ser descrita en términos del poliedro de Bi coordinado con siete oxígenos, los cuales comparten esquinas con otro poliedro de Bi y con el tetraedro TiO<sub>4</sub> (ilustración 1.10) [31].

### ***Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>***

Para los cristales de Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, pertenecen a una familia de compuestos Aurivillius con la formula general (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(A<sub>n-1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>), donde A es un catión grande con un número de coordinación 12 y B un catión pequeño con un número de coordinación 6. Posee una estructura cristalina ortorrómbica [ $a = 5.448 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.411 \text{ \AA}$ ,  $c = 32.83 \text{ \AA}$ ] (ilustración 1.10) [37], conformada por una capa de perovskita (Bi<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sup>2-</sup> de tres octaedros TiO<sub>6</sub> de grosor y una capa de (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> intercaladas en el eje c (ilustración 1.10) [37]. Estas capas crean un campo intra-eléctrico, el cual probablemente induce la separación de los portadores de carga fotogenerados y de esta forma favorecen la actividad fotocatalítica [36].

### $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Los cristales de  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pertenecen a una familia pirocloros con la fórmula general  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  donde A representa a un catión trivalente y B a un anión tetravalente. La estructura cristalina se basa en una red cúbica ( $a = b = c = 10.3794 \text{ \AA}$ ), y está compuesta por octaedros Ti-O y tetraedros Bi-O interconectados. Los tetraedros Bi-O presentan distorsión debido al par electrónico activo del ion  $\text{Bi}^{3+}$  (Ilustración 1.10) [42].

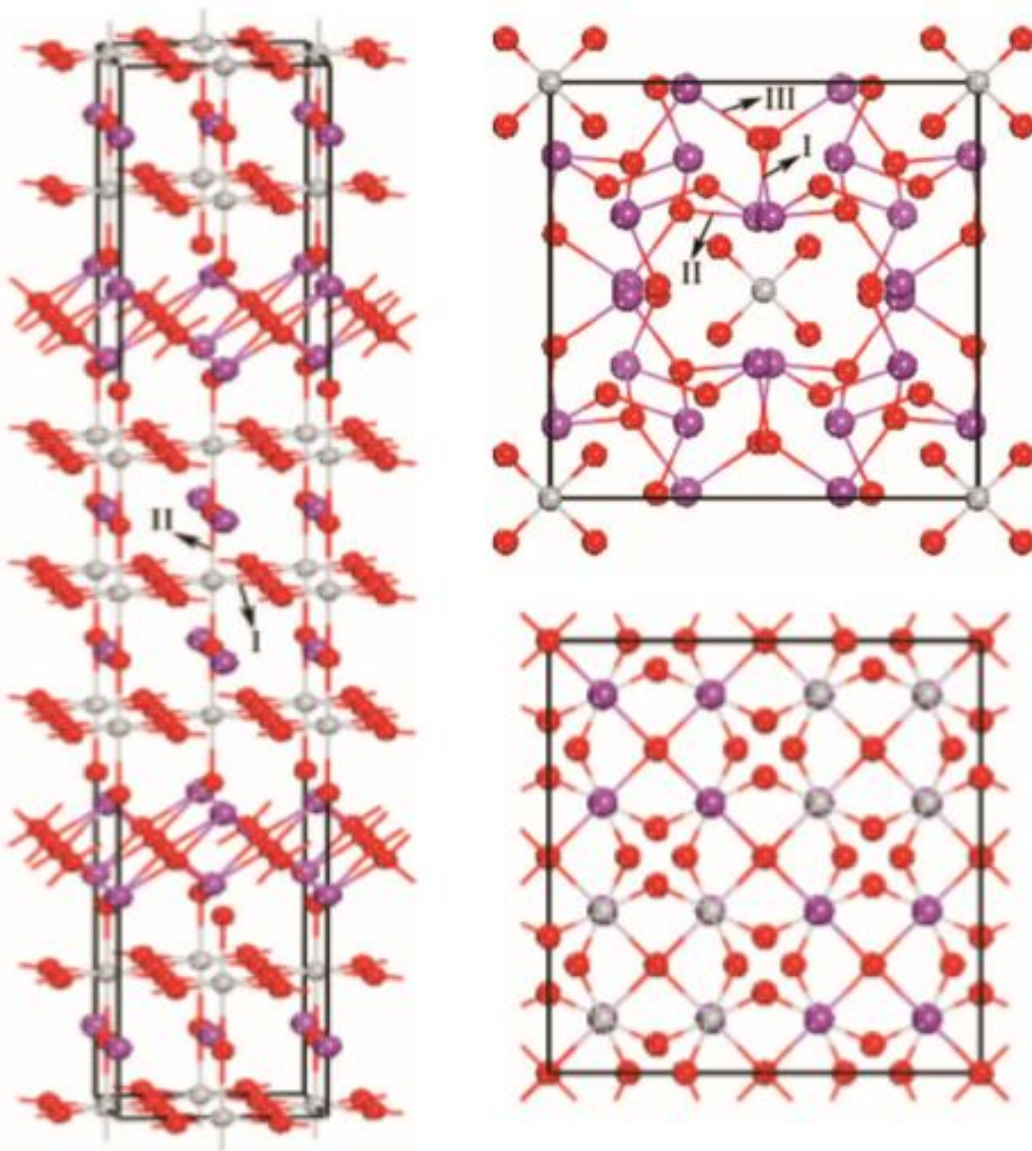
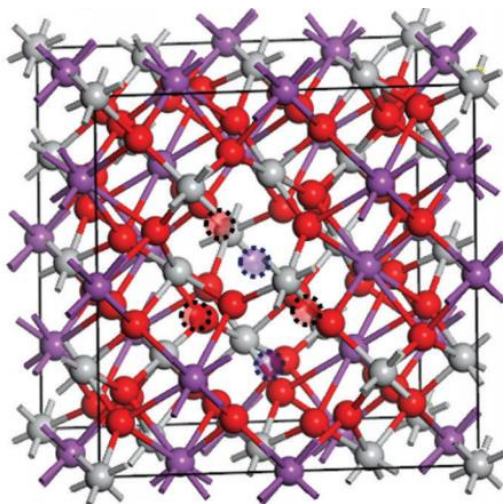


Ilustración 1.10. Estructuras cristalinas de titanatos de bismuto ( $\text{O}^{2-}$  en rojo,  $\text{Ti}^{4+}$  en gris,  $\text{Bi}^{3+}$  en morado):  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (izquierda),  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (derecha arriba),  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (derecha abajo) [32].

### **$Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$**

Los cristales de  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$  contienen la estructura del pirocloro al igual que  $Bi_2Ti_2O_7$ , La diferencia estructural con  $Bi_2Ti_2O_7$  son vacancias de iones  $Bi^{3+}$  y  $O^{2-}$ , lo cual le confieren características electrónicas diferentes (Ilustración 1.11) [65].



*Ilustración 1.11. Estructura cristalina de  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$  ( $O^{2-}$  en rojo,  $Ti^{4+}$  en gris,  $Bi^{3+}$  en morado y vacancias con líneas punteadas) [65]*

### **$\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$**

Los cristales de  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$ , son la fase cristalina estable a temperatura ambiente de  $Bi_2Ti_4O_{11}$ , de estructura monoclinica ( $a = 14.5999 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.8063 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.9418 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 93.129^\circ$ ). Su estructura consiste en cadenas dobles de octaedros  $TiO_6$  deformados, unidos por un borde, que corren paralelos en dirección del parámetro b. Estas cadenas de octaedros crean una red con canales que contienen a los cationes  $Bi^{3+}$  (Ilustración 1.12) [46].

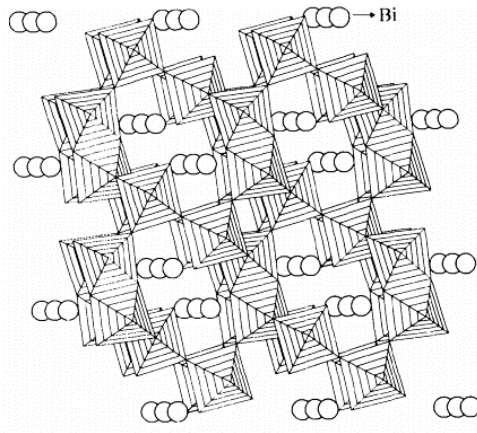


Ilustración 1.12. Estructura cristalina de  $\alpha - \text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ , (imagen desviada  $10^\circ$  de la dirección del parámetro  $b$ ) [46]

Para estas fases cristalinas, se han reportado diferentes valores de brecha de energía y posiciones de la banda de valencia y banda de conducción con respecto del electrodo normal de hidrógeno, el cual son presentados en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Brechas de energía y posiciones vs ENH de la cima de la banda de valencia y fondo de la banda de conducción para titanatos de bismuto (III).

| Fase cristalina                                | Referencia | Brecha de energía | Banda de valencia | Banda de conducción |
|--|------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$                | 26         | 2.38 eV           | 2.60 eV           | 0.22 eV             |
|  | 27         | 2.36 eV           | 2.59 eV           | 0.23 eV             |
| $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$                | 28         | 2.61 eV           | 2.49 eV           | -0.12 eV            |
|  | 29         | 2.50 eV           | 2.71 eV           | 0.21 eV             |
|  | 30         | 2.71 eV           | 3.05 eV           | 0.34 eV             |
| $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$          | 28         | 3.02 eV           | 1.87 eV           | -1.15 eV            |
|  | 33         | 3.20 eV           | 2.97 eV           | -0.23 eV            |
|  | 34         | 2.91 eV           | 2.50 eV           | -0.41 eV            |
|  | 35         | 2.88 eV           | 2.92 eV           | 0.04 eV             |
| $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$             | 33         | 2.71 eV           | 2.21 eV           | -0.50 eV            |
|  | 41         | 2.83 eV           | 2.59 eV           | -0.24 eV            |
|  | 65         | 3.7 eV            | 2.93 eV           | -0.77 eV            |
| $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.62}$   | 65         | 3.4 eV            | 2.93 eV           | -0.47 eV            |
| $\alpha - \text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ | 45         | 2.41 eV           |                   |                     |

Para la síntesis de estos materiales, es posible producir micro y nanopartículas, lo cual tiene como principal ventaja un aumento muy considerable de superficie por gramo de material, lo cual beneficia en gran medida las transferencias electrónicas entre el semiconductor y el electrolito.

#### **1.4. Micro y nanomateriales de titanatos de bismuto (III)**

En la síntesis de micro y nanopartículas de óxidos semiconductores mixtos, como son de titanatos de bismuto (III), uno de los principales problemas que existen es la homogeneidad en sus fases cristalinas, por lo que se requiere una técnica apropiada. La preparación de nanomateriales de este tipo se ha logrado mediante las siguientes técnicas [49]:

**a) Método de coprecipitación en solución;** es una de las técnicas más antiguas para la preparación de óxidos mixtos. Consiste en preparar una solución acuosa que contenga los cationes deseados y mezclarla con otra solución que contenga el agente precipitante. El producto precipitado se separa del líquido por filtración, se seca y se descompone térmicamente en el compuesto deseado.

Varios parámetros, como el pH, las tasas de mezcla, la temperatura y la concentración deben controlarse para producir resultados satisfactorios. El control de la composición, la pureza y la morfología del producto resultante son buenos. Sin embargo, las diferentes tasas de precipitación de cada compuesto individual pueden conducir a una falta de homogeneidad microscópica.

**b) Método hidrotermal;** es referido a las reacciones heterogéneas en presencia de agua como solvente, bajo condiciones de presión y temperatura altas, para disolver y recristalizar el material. Las temperaturas se encuentran entre el punto de ebullición del agua y su temperatura crítica (374 ° C), mientras que las presiones pueden llegar hasta 15 MPa.

Entre las ventajas de este método son que no se requiere una calcinación posterior de los materiales, el uso de materias primas económicas como óxidos, hidróxidos, cloruros y nitratos, favorecen el control del tamaño de partícula, estequiometría y la formación de polvos cristalinos anhidros muy finos y altamente reactivos. Sin embargo, se requieren tiempos de procesamiento largos, que considerando las condiciones de presión y temperatura resultan en costos energéticos muy altos.

**c) Método Sol-Gel;** consiste la formación de una suspensión coloidal (denominada sol) y posteriormente la formación de una red en una fase líquida continua (denominada gel) y seguido de un tratamiento térmico a temperatura relativamente baja.

Este método se emplea para la obtención de diferentes tipos de materiales (partículas, recubrimientos, fibras y aerogeles) e incluso sólidos compactos en función del tratamiento térmico que se le dé al material. Las características más ventajosas de este método son la alta pureza y el excelente control de la composición de óxidos mixtos resultantes.

Dentro de los diversos métodos para la síntesis de titanatos de bismuto, el más ampliamente usado es el Sol-Gel, debido que a pesar de que los materiales cumplen con la homogeneidad de composición, se tiene también homogeneidad de tamaño de partícula.

#### 1.4.1. El método Sol-Gel

El proceso Sol-Gel es un método de síntesis en el cual, partiendo de precursores moleculares como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas, se obtiene un esqueleto del óxido mediante reacciones de hidrólisis y polimerización a baja temperatura, lo cual permite la síntesis de fases metaestables del óxido e incluso de sólidos mixtos organoinorgánicos. Los soles se distinguen por ser una suspensión de partículas sólidas coloidales (10-10.000 Å) en un líquido, y los geles en ser un sólido coloidal amorfo con un componente fluido disperso y atrapado en un esqueleto tridimensional, permiten la síntesis de fibras, láminas, cadenas, geles y polímeros tridimensionales [50].

Este método involucra 2 tipos de reacción:

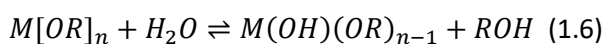
1) Hidroxilación del precursor, conduciendo a la formación de enlaces M-OH:

1a) la hidroxilación de la sal inorgánica se lleva a cabo modificando el pH de la disolución acuosa, lo que conduce a la protonación de oxoaniones:



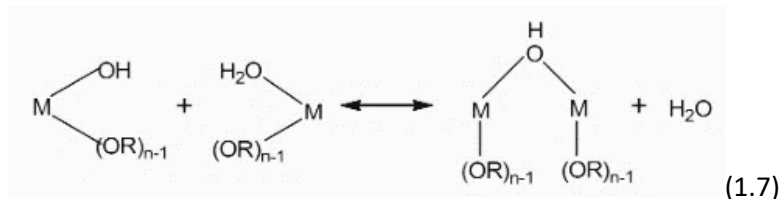
o a la desprotonación de acuocaciones:  $M(OH_2)_n^{z+} \rightleftharpoons [M(OH)(OH_2)_{n-1}]^{(z-1)+} + H^+$  (1.5)

1b) la hidroxilación de los alcóxidos se produce vía hidrólisis por adición de agua:



2) Condensación: después de la hidroxilación le sigue un proceso de policondensación, que conduce a la eliminación de moléculas de agua o de alcohol, mediante procesos de olación (formación de puentes OH) u oxolación (formación de puentes oxígeno):

2.a) Olación:



2.b) Oxolación:



El enlace M-O-R es termodinámicamente estable, debido al enlace  $\pi$  que se produce entre el orbital p del oxígeno y los orbitales d vacíos del metal. Sin embargo, como los grupos OR son bastante electronegativos, el metal es muy reactivo y susceptible a ser atacado por una molécula nucleofílica. De este modo, este tipo de reacciones de condensación son, reacciones de sustitución o adición nucleofílica, dependiendo de que el número de coordinación preferente del metal se satisfaga o no, respectivamente [50].

La adición de agua inicia el proceso de hidrólisis y polimerización conduciendo a la formación de un sol, después de la adición de agua se puede conseguir la desestabilización del sol, que se transformará en un gel. La formación de enlaces no se detiene en el punto de gelificación.

Una vez envejecido el gel, debe someterse al proceso de secado y, posteriormente al tratamiento térmico adecuado para conseguir el óxido metálico que se está buscando.

Para hacerse una idea de cómo pueden afectar las velocidades de hidrólisis y de condensación al aspecto del material obtenido, de forma cualitativa se presenta la tabla 1.3.



Tabla 1.3. Influencia de las velocidades relativas de hidrólisis y condensación en la estructura del gel.

| Velocidad de hidrólisis | Velocidad de condensación | Resultado                           |
|-------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| Lenta                   | Lenta                     | Coloide/sol                         |
| Rápida                  | Lenta                     | Gel polimérico                      |
| Rápida                  | Rápida                    | Gel coloidal/precipitado gelatinoso |
| Lenta                   | Rápida                    | Precipitación controlada            |

### Ventajas e inconvenientes del método

Entre las principales ventajas del proceso sol-gel se encuentran las siguientes [50]:

- Alta homogeneidad de las disoluciones multicomponentes, geles y materiales obtenidos.
- Posibilidad de obtener materiales de formas muy variadas: fibras, partículas, esferas, etc. debido a las propiedades reológicas de los soles.
- Baja temperatura de procesado, lo que conlleva:
  - Ahorro de energía, mínima pérdida por evaporación y mínima contaminación del aire.
- Obtención de nuevos sólidos cristalinos y no-cristalinos, debido a la posibilidad de controlar y modificar cada etapa del proceso.
- Mejores características de los óxidos obtenidos (área superficial más alta, mayor homogeneidad y pureza, mejor control microestructural de las partículas metálicas, y distribuciones más estrechas de tamaños de partículas y de poros) si se comparan con los obtenidos por los métodos tradicionales de preparación.

Respecto a los inconvenientes de este, los más señalados son [50]:

- Elevado costo de los materiales de partida.
- Problemas de encogimiento durante el secado.
- Presencia de poros residuales.
- Grupos hidroxilo y carbono residuales.
- Riesgos de las disoluciones orgánicas.
- Larga duración del proceso.

#### 1.4.2. Preparación de titanato de bismuto (III) por Sol-Gel

La obtención de materiales constituidos por fases cristalinas de titanato de bismuto mediante el método sol-gel es accesible económicamente y presentan alta homogeneidad. Para poder llevar a cabo el proceso se requieren los siguientes reactivos: precursores de  $Bi^{3+}$  y  $Ti^{4+}$ , diluyente del reactivo precursor, disolvente y agente hidrolizante. En la tabla 1.4 se presentan los reactivos usados en trabajos publicados referentes a este material.

Tabla 1.4. Reactivos utilizados para la síntesis de titanato de bismuto (III) por el método sol-gel.

|  |   |
|--|---|
| <b>Precursor de <math>Bi^{3+}</math></b> | Nitrato de bismuto (III) pentahidratado ( $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ) [38]<br>Cloruro de bismuto (III) ( $BiCl_3$ ) [43]<br>Acetato de bismuto (III) ( $Bi(CH_3COO)_3$ ) [39,40] |
| <b>Precursor de <math>Ti^{4+}</math></b> | Butóxido de titanio (IV) ( $Ti(OC_4H_9)_4$ ) [38]<br>Cloruro de titanio (IV) ( $TiCl_4$ ) [43]<br>Isopropóxido de titanio (IV) ( $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ ) [39]                     |
| <b>Diluyente</b>                         | Ácido acético ( $CH_3COOH$ ) [38,40]<br>Ácido clorhídrico ( $HCl$ ) [43]<br>El ácido 2-etilhexanoico ( $CH_3(CH_2)_3CH(CH_3CH_2)COOH$ ) [39]                                    |
| <b>Disolvente</b>                        | Etanol ( $CH_3CH_2OH$ ) [39,43]<br>Ácido acético ( $CH_3COOH$ ) [38]<br>2-metoxietanol ( $CH_3O(CH_2)_2OH$ ) [40]   |
| <b>Agente hidrolizante</b>               | Agua destilada ( $H_2O$ ) [38,39,43]  |

El principio del método es mezclar soluciones de los reactivos precursores [38-40,43]. Los precursores de iones metálicos deben ser reactivos que sean fácilmente hidrolizables, por lo general se emplean alcóxidos, sales orgánicas, nitratos e hidróxidos [49]. La adición de un diluyente es necesaria cuando el reactivo precursor es insoluble. Los disolventes empleados deben ser anhidros, de lo contrario, el proceso de hidrolisis y condensación comenzaría antes de la mezcla, obteniendo resultados indeseables. La hidrolisis y condensación debe comenzar cuando ambas soluciones de reactivos precursores están mezcladas de forma homogénea [49]. Las características de los precursores y reactivos se presentan en el **Apéndice B**.

### 1.5. Conversión de 4-nitrofenol a 4-aminofenol

El 4-aminofenol puede sintetizarse a gran escala a partir de 4-nitrofenol o nitrobenzeno mediante los siguientes procesos:

#### a) Reducción con hierro

La reducción de 4-nitrofenol con limaduras de hierro tiene lugar en un medio débilmente ácido. Para separar el 4-aminofenol producido de los lodos de hierro oxidado, es necesario solubilizarlo convirtiéndolo en 4-aminofenolato agregando  $NaOH$ . El 4-aminofenolato de sodio resultante es muy susceptible a la oxidación en solución acuosa. Posteriormente se somete a procesos de purificación [3].

#### b) Reducción catalítica

La reducción de 4-nitrofenol catalítica generalmente tiene lugar en solución, emulsión o suspensión en autoclaves o recipientes a presión, después de agregar el catalizador, el recipiente se presuriza con  $H_2$ . El agua y el metanol son los disolventes preferidos, en agua se recomienda la adición de hidróxido alcalino, carbonato alcalino.  $Ni$ , preferiblemente níquel Raney o metales preciosos soportados, como  $Pt$  o  $Pd$  sobre carbón activado, o los óxidos de estos metales, se utilizan como catalizadores. La vida del catalizador se puede prolongar, el consumo de catalizador disminuir y la calidad del producto puede mejorar, agregando solventes orgánicos que no sean miscibles con agua. La presión de hidrógeno preferida es 2 Mpa. La hidrogenación también se puede realizar a presión atmosférica o a una presión más alta de hasta 6 MPa. La temperatura de reacción oscila entre los 100 - 110 C [3].

#### c) Fotocatálisis como método de producción alternativo.

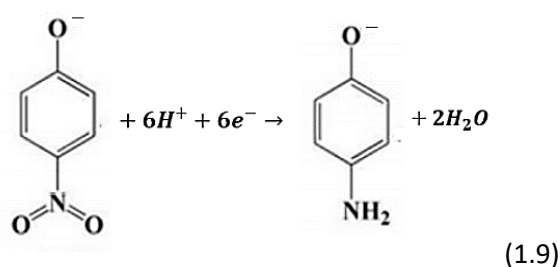
Es posible la producción de 4-aminofenol a partir de la reducción fotocatalítica de 4-nitrofenol en presencia de un agente reductor. Este método posee la ventaja de ser, por mucho, más ecológico y potencialmente más económico que los métodos convencionales. Sin embargo, aún no tiene aplicación industrial, se requieren más estudios sobre el tema.

Actualmente, las investigaciones se centran en fotocatalizadores de  $TiO_2$ , utilizando principalmente  $NaBH_4$  [51-53], o alternativamente  $N_2H_4$  [19] como agentes reductores en medio acuoso.

El mecanismo planteado para la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol en un medio fotocatalítico asistido por semiconductores contempla la transferencia de electrones de la banda de conducción del semiconductor al grupo funcional nitro del compuesto aromático.

La reacción de reducción ocurre en medio básico debido a la naturaleza de los agentes reductores empleados dando lugar a una desprotonación del grupo fenol en el reactivo, producto y todos los intermediarios. De esta forma, el compuesto de partida es 4-nitrofenolato y el producto es 4-aminofenolato.

La reacción consiste en que por cada mol de 4-nitrofenolato reducido a 4-aminofenolato, se consumen seis moles de iones  $H^+$  y se producen dos moles de  $H_2O$  cuando el rendimiento es del 100% (ecuación 1.9):



La reacción consiste en seis transferencias electrónicas, donde existen seis intermediarios, de los cuales el compuesto 4-nitrosufenolato (intermediario 3) y 4-hidroxilaminafenolato son estables. El mecanismo de la reacción propuesto fue desarrollado mediante el método de la teoría funcional de densidad (DFT) dado que es muy complicado distinguirlos por métodos espectroscópicos [53] (Ilustración 1.13).

Las velocidades de reacción de cada paso del proceso de reducción están determinadas por la energía de activación. El catalizador (o fotocatalizador) entonces puede favorecer ciertos pasos del proceso más que otros.

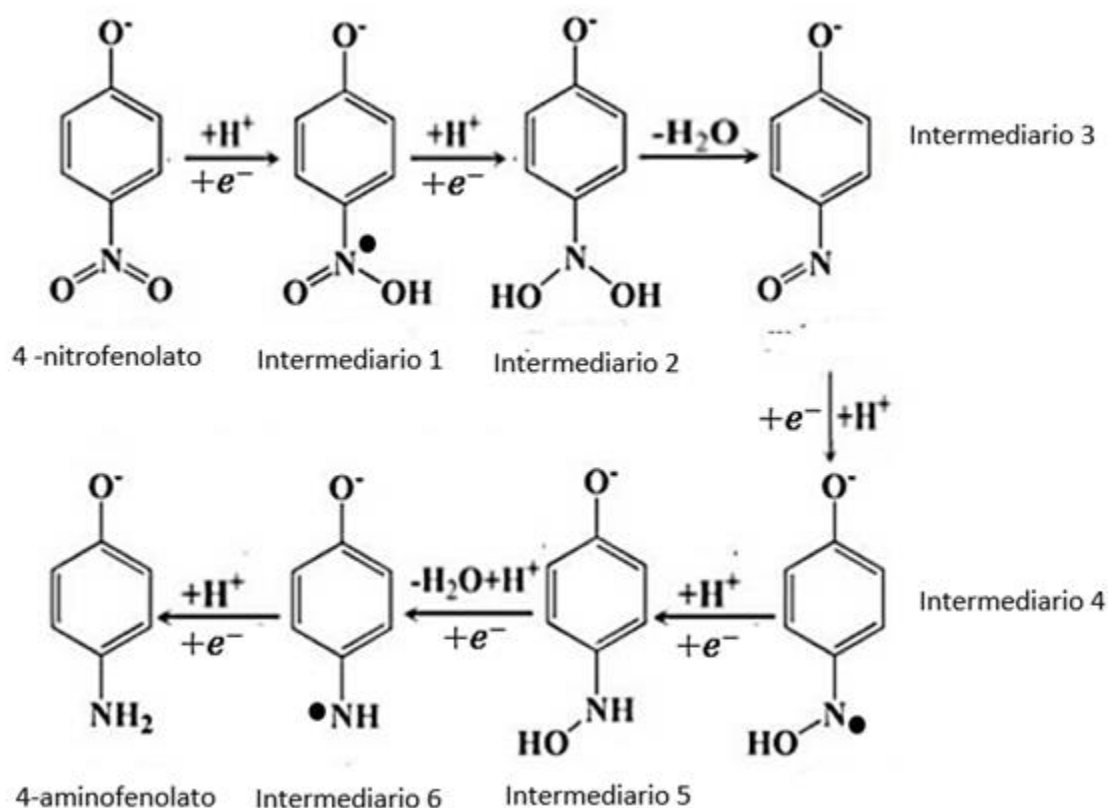


Ilustración 1.13. Mecanismo de reducción de 4-nitrofenolato a 4-aminofenolato [53].

### Usos y aplicaciones de 4-aminofenol

El 4-aminofenol es un agente reductor fuerte y se emplea como revelador fotográfico, se pueden usar solos o en combinación con hidroquinona. Es un intermediario versátil y se emplea en la síntesis de muchas clases de tintes y productos farmacéuticos.

Entre sus derivados de mayor importancia, se encuentran [3]:

- **4- (N-metilamino) fenol:** Utilizado como componente en desarrolladores fotográficos, también como intermediario para la síntesis de tintes para pieles y cabello y, en ciertas circunstancias, como un inhibidor de la corrosión para el acero.
- **4-hidroxiacetanilida (paracetamol):** Se utiliza como intermediario en la fabricación de colorantes azoicos y productos químicos fotográficos. El compuesto posee propiedades antipiréticas y analgésicas y se usa ampliamente en este contexto.
- **4-etoxiacetanilida (fenacetina):** se utiliza como antipirético y analgésico.
- **N- (4-hidroxifenil) glicina:** se utiliza como revelador fotográfico y como fotoprotector en la industria de los tintes. En química analítica para la determinación de hierro, fósforo y silicio y como un indicador de ácido en bacteriología.

# Capítulo 2

## Técnicas de caracterización

En este capítulo se plantean los principios básicos de las técnicas utilizadas para la caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados.

### 2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X son una radiación electromagnética invisible al ojo humano con una longitud de onda que va de 10 a 0,01 nm. Su difracción consiste en la dispersión elástica de los fotones de rayos X a través de los átomos en una red periódica, cuya separación entre ellos es aproximadamente igual a la longitud de onda de esta radiación.

Se trata de una poderosa herramienta que permite identificar las fases cristalinas presentes en un material mediante el análisis del patrón resultante de la interacción de los rayos X con los átomos que constituyen el material. El espectro se compara con una base de datos de espectros reportados para los cristales, dichos patrones son como una huella digital, permitiendo la identificación de las fases cristalinas presentes.

La difracción de rayos X que ocurre en los planos puede ser analizada utilizando la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

Conociendo la incidencia del haz de rayos X para cada uno de los picos ( $\theta$ ) y la longitud de onda del rayo incidente ( $\lambda$ ), es posible calcular las distancias interplanares de los cristales ( $d$ ) y mediante la ecuación de Bragg correspondiente se determinan las constantes de la celda unitaria del cristal (Ilustración 2.1) [54].

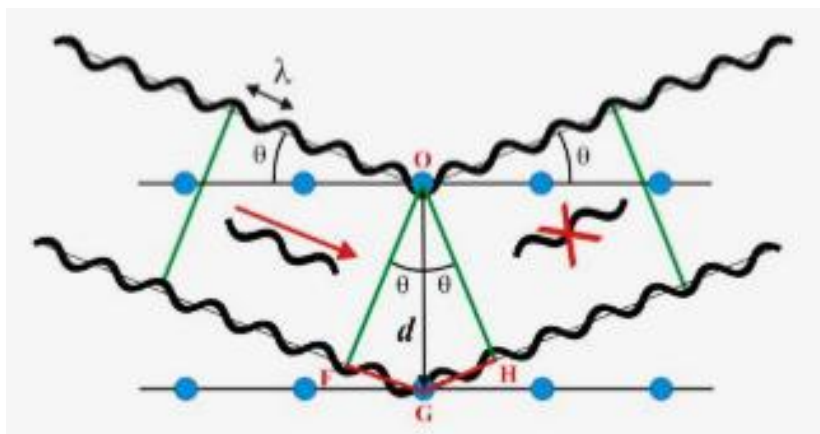


Ilustración 2.1. Esquema de la difracción de Bragg [54].

## 2.2. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (IR-TF)

La radiación infrarroja es una radiación electromagnética invisible al ojo humano con una longitud de onda que va de 800 nm a 1000  $\mu\text{m}$ . Las moléculas pueden absorber ciertas longitudes de onda de esta radiación, lo cual induce movimientos periódicos o cuasiperiódicos. Todos los movimientos relativos de los átomos en una molécula son en realidad la superposición de los llamados modos normales de vibración, en los cuales todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia normal. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Estos espectros también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula, y la “elasticidad” de los enlaces químicos.

El principio de funcionamiento de esta espectroscopia mediante la transformada de Fourier consta de una fuente de luz, cuyo haz es introducido en un interferómetro de Michelson (dispositivo que permite poder medir longitudes de onda de forma absoluta sin necesidad de hacer medidas de referencia o calibrados, además de mayor sensibilidad), posteriormente el haz de luz se dirige a la muestra y luego al detector (ilustración 2.2).

Las características más relevantes de esta espectroscopía son las siguientes [55]:

- Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
- Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.

- Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.
- A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un modelo en el cual comparar los cálculos.
- Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes.
- Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopía como una herramienta de análisis no destructiva.

### 2.3. Análisis térmico

El término análisis térmico engloba al conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento de los materiales con respecto a la temperatura.

El análisis termogravimétrico, es una técnica que mide la pérdida de peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura, mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica.

El análisis puede realizarse manteniendo la temperatura constante (isotermo), calentamiento a velocidad constante, enfriamiento o cualquier combinación de ellos. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso, pero también es posible que haya una ganancia de peso.

La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son  $N_2$ , aire, Ar,  $CO_2$ . También se usan  $H_2$ ,  $Cl_2$ , o  $SO_2$ .

Una característica fundamental de esta técnica es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc. Mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, entre otros [56].

La calorimetría diferencial de barrido permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entalpía, por ejemplo, determinación de calores específicos, puntos de ebullición y fusión, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden.



En general, la calorimetría diferencial de barrido puede trabajar en un intervalo de temperaturas que van desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 800°C. Por esta razón esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas. La cantidad de muestra utilizada puede ser variable, desde varios miligramos hasta 30 mg.

El resultado de un experimento DSC, el cual es conocido como termograma, es una curva de flujo calorífico vs temperatura, o vs tiempo [56]. En la Figura ilustración 2.3 se muestra la forma general de un termograma.

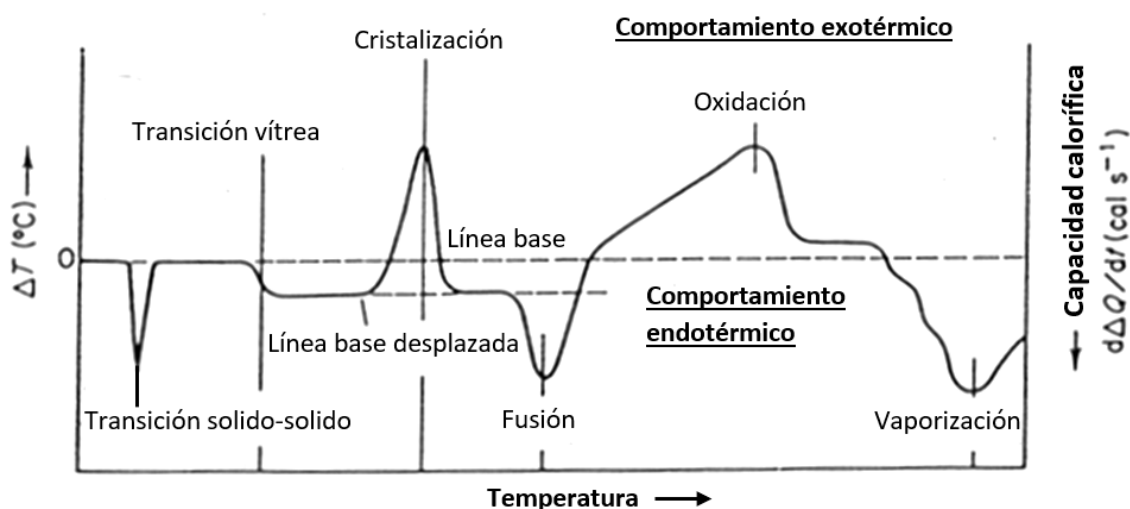


Ilustración 2.2. Termograma típico de un análisis DSC. Figura tomada de Rabek, J.F. "Experimental Methods in Polymer Chemistry", J. Wiley & Sons, Chichester, 1980.

#### 2.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica que nos permite la observación y caracterización de la morfología superficial de materiales sólidos de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.), con excepción de muestras líquidas. La resolución de un microscopio electrónico de barrido puede ser aproximadamente de pocos nanómetros y puede operar magnificaciones entre 10 y 300,000 veces.

El microscopio electrónico de barrido utiliza electrones para formar imágenes, similar a como un microscopio óptico utiliza la luz visible. En él, es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, utilizando una diferencia de potencial eléctrico que puede ser de cientos de V, hasta 30 kV. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño se utilizan para muestras muy sensibles, mientras que los voltajes elevados se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas

en general no sufren daños como las biológicas y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución [57].

Los electrones acelerados son dirigidos por una serie de lentes electromagnéticas dispuestas en serie que se distinguen según su función:

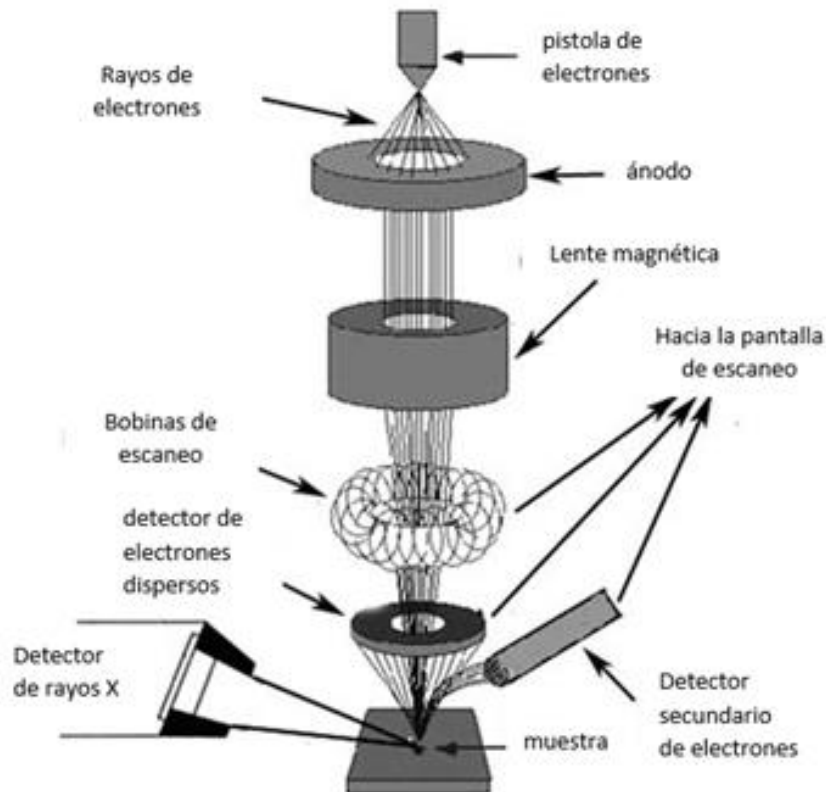
- Condensadoras: su misión es afinar el haz, definiendo su tamaño y el nivel de convergencia.
- Objetivo: forman la imagen inicial del espécimen.
- Intermedia: aumenta la imagen inicial y define el foco.
- Proyectoras: junto a la intermedia, proporcionan el nivel de aumento de la imagen inicial.

Además de las lentes, existen diversas bobinas electromagnéticas que se encargan de desplazar el haz longitudinalmente cuando es necesario [58].

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz y los átomos de la muestra; puede haber, por ejemplo, electrones que reboten como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos, los cuales son clasificados como electrones secundarios, electrones retro-dispersados, y electrones Auger, y también producir rayos X.

Principalmente, los electrones secundarios son el tipo de emisión utilizada para hacer las imágenes entregadas por el microscopio, mientras que las otras emisiones mencionadas son utilizadas para obtener información de la composición de la muestra [57].

En la ilustración 2.3 se esquematiza un microscopio electrónico de barrido.



*Ilustración 2.3. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM), tomado de: Havancsák Károly, Baris Adrienn, Kalácska Szilvia, Dual Beam Scanning Electronmicroscope At Eötvös Loránd University. 2012.*

## 2.5. Espectrofotometría UV-Visible

La espectrofotometría UV-Vis implica la medición de la intensidad de la luz (cantidad de fotones) en la región de radiación ultravioleta-visible, la longitud de onda ( $\lambda$ ) comprende entre 190 y 800 nm.

En esta región del espectro electromagnético las moléculas sufren transiciones electrónicas al ser excitadas con luz. La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, estos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales [58].

### Espectrometría UV-Visible en polvos

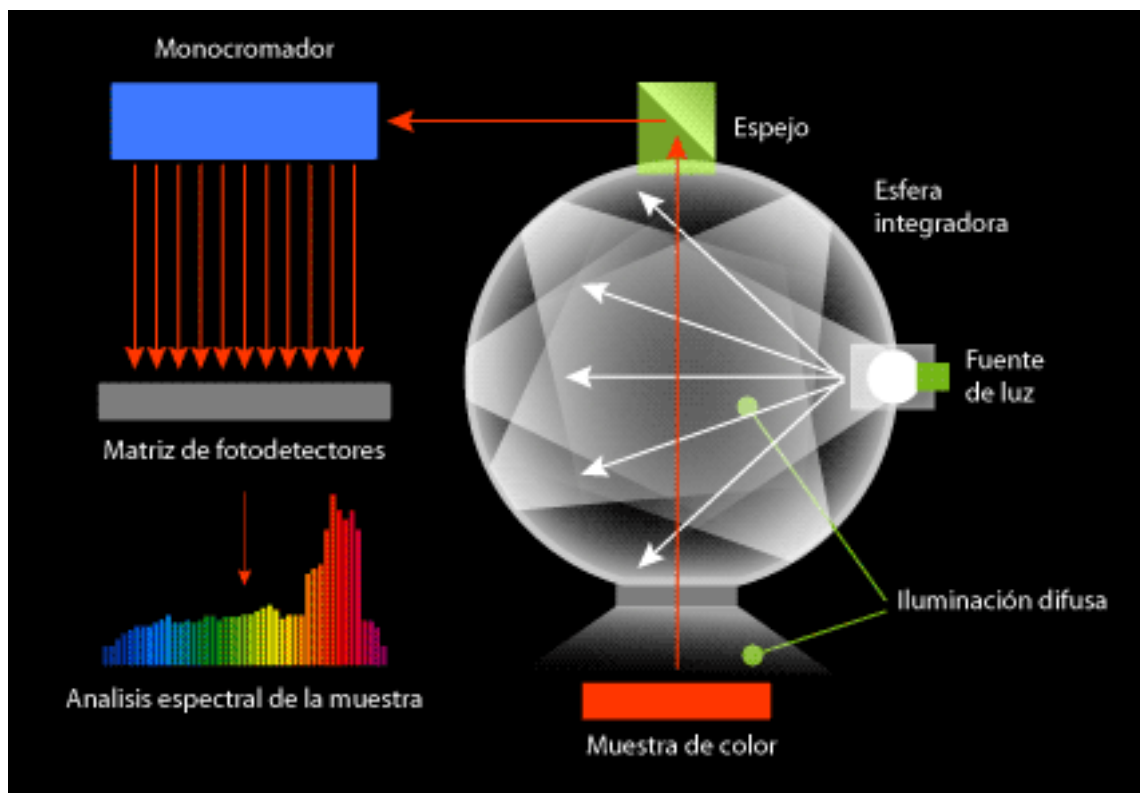
Cuando se desea analizar una muestra de polvos, esta tiene el inconveniente de que puede dispersar la luz incidente en múltiples direcciones, esto sucede cuando las partículas que constituyen el polvo poseen diámetros iguales o menores a la longitud de onda de la luz

incidente. En esta situación, es necesario utilizar una técnica conocida como Espectrometría de reflectancia difusa.

Estas múltiples dispersiones pueden producir una distribución isotrópica de la radiación reflejada, por ello cuando se quiere analizar una muestra en polvo se requiere orientar lo mayor posible los cristales, lo cual se logra presionando la muestra, de tal forma que la superficie de esta quede lo más lisa posible.

El espectrofotómetro utilizado para realizar las medidas de reflectancia, transmitancia o absorbancia consta de una esfera integradora para redireccionar las múltiples dispersiones causadas por la muestra hacia un detector, que posteriormente transformara la señal en señal eléctrica que un ordenador pueda procesar [59].

En la ilustración 2.5 se esquematiza el funcionamiento de un espectrómetro de reflectancia difusa.



*Ilustración 2.4. Esquema del funcionamiento de un espectrómetro de reflectancia difusa.*

## Espectrometría UV-Visible en soluciones

Cuando se realiza una espectrometría UV-Visible a una solución, se incide un rayo de luz monocromático perpendicularmente sobre la solución, en la cual el o los compuestos químicos que se desean cuantificar absorberán parte de la radiación, y dejarán pasar el resto.

En esta situación se cumple lo siguiente:

$$I_0 = I_a + I_t \quad (2.2)$$

Donde:

- $I_0$  es la intensidad de la radiación incidente
- $I_a$  es la intensidad de la radiación absorbida
- $I_t$  es la intensidad de la radiación transmitida

La relación entre la absorbancia de luz monocromática y la concentración de muestra en solución se expresa mediante la ley de Lambert-Beer:

$$A = \log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = \varepsilon cd \quad (2.3)$$

Donde:

- $A$  es absorbancia
- $\varepsilon$  es el coeficiente de extinción
- $c$  es la concentración de la muestra
- $d$  es la distancia que recorre la luz a través de la solución

Cada sustancia tiene un espectro de absorción característico que dependerá de la configuración electrónica de la molécula y de las posibles transiciones electrónicas que se puedan producir con la radiación que incide sobre ella [58].

# Capítulo 3

## Metodología

En este capítulo se describen a detalle los procedimientos experimentales de síntesis y de la evaluación, explicando la elaboración de cada uno de los materiales y las condiciones de prueba fotocatalítica. Primero se realizó una variación de la relación estequiométrica de iones  $Bi^{3+}$ :  $Ti^{4+}$  en la síntesis de los precursores, y después se realizó una variación de la temperatura de calcinación de un material, con el fin de estudiar las propiedades fisicoquímicas y estructurales de cada material.

### 3.1. Preparación de Titanatos de Bismuto (III)

Se utilizaron como reactivos precursores de iones  $Bi^{3+}$ , la sal de nitrato de bismuto (III) pentahidratado ( $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , Aldrich, 98% de pureza), y de iones  $Ti^{4+}$ , el isopropóxido de titanio (IV) ( $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ , Aldrich, 97% de pureza). Como disolvente se usó el 1-butanol ( $CH_3(CH_2)_3OH$ , marca Meyer, 99.4% pureza) y como agente diluyente, ácido acético glacial ( $CH_3COOH$ , marca J. T. Baker, 99.8% de pureza).

La síntesis de todos los materiales precursores de titanato de bismuto se realizó por el método de sol-gel. Para el primer estudio se realizaron 4 síntesis donde se mantuvo fijó la cantidad del precursor de Ti y se varió la cantidad de nitrato de bismuto (III), lo cual condujo a diferentes concentraciones de iones  $Bi^{3+}$  en los materiales precursores producidos. Utilizando una solución de nitrato de bismuto (III) pentahidratado en ácido acético glacial a 1.4 M, se emplearon 2.5, 5, 10 y 20 mL en las síntesis realizadas), y las relaciones estequiométricas de  $Bi^{3+}$ :  $Ti^{4+}$  en los materiales obtenidos son 1:3, 2:3, 4:3, 8:3 respectivamente. Las variaciones estequiométricas y las temperaturas de calcinación empleadas son expresadas en la tabla 3.1.

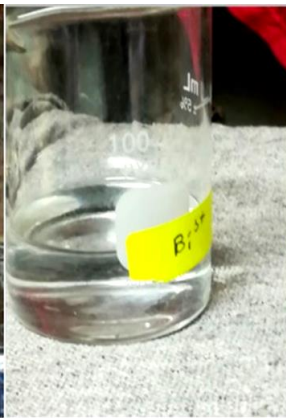
Tabla 3.1. Variación del contenido de bismuto (III) en los materiales precursores sintetizados por sol-gel y temperaturas de calcinación.

| Material precursor | Volumen de $Bi(NO_3)_3$ en $CH_3COOH$ | Relación $Bi^{3+}:Ti^{4+}$ | % molar de iones $Bi^{3+}$ | Temperaturas de calcinación |
|--------------------|---------------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| BIT-X              | 2.5 mL                                | 1:3                        | 25%                        | 700°C, 750°C                |
| 2BIT-X             | 5.0 mL                                | 2:3                        | 40%                        | 650°C, 700°C, 750°C, 800°C  |
| 4BIT-X             | 10.0 mL                               | 4:3                        | 57.14%                     | 700°C, 750°C                |
| 8BIT-X             | 20.0 mL                               | 8:3                        | 72.72%                     | 700°C                       |

### Proceso de síntesis del precursor

El proceso de síntesis consiste inicialmente en preparar dos soluciones; a) Solución A de 200 mL de  $5.12 \times 10^{-2}$  M de isopropóxido de titanio (IV) en 1-butanol, el cual se calienta a 70°C; b) Solución B de nitrato de bismuto (III) en ácido acético glacial, con una relación estequiométrica  $CH_3COOH / Bi^{3+}$  de 12:1 [89], el cual se calienta a 50°C y después se dejó enfriar. El volumen de la solución B varía en cada síntesis del material en función de la relación estequiométrica  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$ .

Ambas soluciones (A y B) se mezclan mediante el goteo, donde la solución B (de nitrato de bismuto) se adiciona a la solución A (de isopropóxido de titanio (IV)), manteniendo agitación vigorosa y a temperatura (70°C) constantes. Inmediatamente terminada la adición, se agrega agua destilada gota a gota, para iniciar el proceso de hidrólisis hasta la formación del gel. Luego, el gel resultante se dejó a 70°C en las mismas condiciones de agitación durante dos horas, para cumplir con el proceso de añejamiento. Posteriormente, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y el producto sólido se filtra a vacío, luego se lava con 50 ml de etanol ( $CH_3CH_2OH$ , Meyer, 99.5% de pureza) y después con 50 mL de agua destilada. Finalmente, el sólido se seca a temperatura ambiente por 36 h para después almacenarlo. Tales pasos de síntesis se esquematizan en la ilustración 3.1.



Soluciones precursoras,  $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$  en  $CH_3(CH_2)_3OH$  (izquierda) y  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  en  $CH_3COOH$  glacial (derecha).

Mezcla de soluciones precursoras por goteo mediante un embudo de separación con llave de teflón



Añejamiento de 2 h a  $70^\circ C$



Filtrado, lavado y secado del solido obtenido



Recuperación y almacenamiento del material precursor obtenido

*Ilustración 3.1. Procesos de síntesis sol gel para los materiales precursoras de titanatos de bismuto (III).*

Con el fin de estudio, los cuatro materiales precursoras obtenidos fueron calcinados a diferentes temperaturas en un intervalo de  $650$  a  $800^\circ C$ .

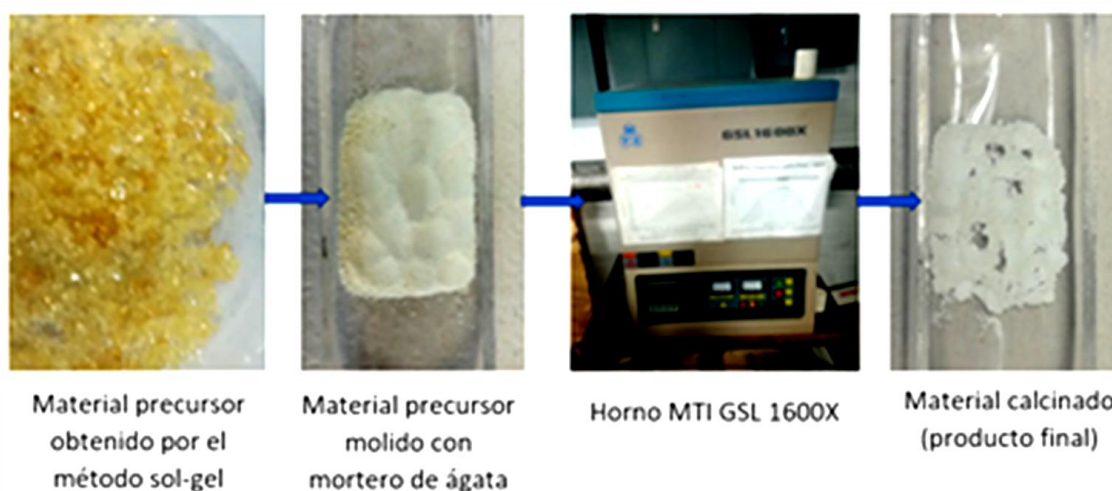
El proceso de calcinación se efectuó para todos los materiales precursoras, para lo cual se formaron lotes de calcinación a temperatura distinta. El horno utilizado es marca MTI modelo GSL 1600X. El proceso se realizó de la siguiente manera:

- El material precursor es molido, utilizando un mortero de ágata.



- En un recipiente de cuarzo, se agrega el material precursor destinado para el proceso de calcinación y se ingresa al horno.
- Se calienta el horno a una velocidad de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta la temperatura deseada.
- Se mantiene el horno a la temperatura establecida durante 120 min.
- Se deja enfriar paulatinamente hasta temperatura ambiente.
- El material obtenido se almacena para su posterior caracterización y evaluación

En la ilustración 3.2 se esquematizan los pasos de este proceso.



*Ilustración 3.2. Proceso de calcinación de los materiales precursores.*

### 3.2. Caracterización Físicoquímica

#### Difracción de rayos X

La caracterización de los materiales precursores y de los calcinados se realizó por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Siemens D500 con radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  de  $0.15406\text{ nm}$  ( $34\text{ kV}$ ,  $25\text{ mA}$ ), con un campo de barrido entre  $15$  y  $80^{\circ}$  ( $2\theta$ ) con un tamaño de paso de  $0,013^{\circ}/\text{s}$ .

### **Análisis termogravimétrico**

El análisis termogravimétrico (TGA) para los cuatro materiales precursores se realizó desde 25 a 800 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en condiciones atmosféricas de aire estático utilizando un equipo TA SDT Q600 V8.3 Build 101.

### **Microscopia electrónica de barrido**

También se estudió la morfología de todos los materiales obtenidos, por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo térmico de alta resolución (MEB-FE), utilizando para ello un equipo JEOL 7600F que opera a 10 kV. Las muestras en forma de polvo fueron colocadas en cinta de carbón.

### **Espectrometría UV de reflectancia difusa**

Para la obtención del espectro de reflectancia difusa UV-Vis (ERD) se llevó a cabo por medio de un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 2600, mostrado en la ilustración 3.3, equipado con una esfera integradora (ISR 2600) analizado en un intervalo de longitud de onda de 185 a 800 nm, utilizando  $BaSO_4$  como blanco de referencia.

### **Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier**

Para la obtención de los espectros de absorción IR-TF de todos los materiales se obtuvieron en un espectrómetro Thermoscientific Nicolet 6700, mostrado en la ilustración 3.3, utilizando un accesorio de reflexión total atenuado (ART) provisto de un cristal de diamante. Para cada medición, se colocó el polvo y la presión utilizada fue de 815 Psi, se utiliza una resolución de 4  $cm^{-1}$  en el intervalo entre 600 y 4000  $cm^{-1}$  en transmitancia, las mediciones fueron hechas a temperatura ambiente.

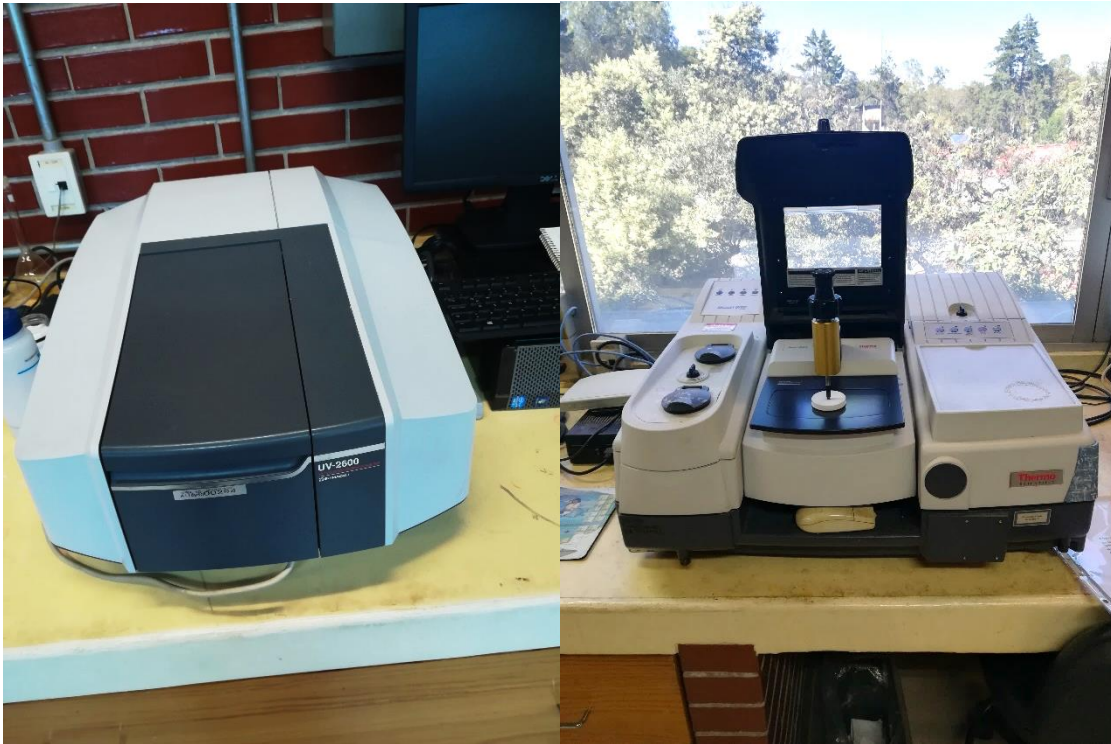


Ilustración 3.3. Espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 2600 (izquierda), espectrómetro Thermoscientific Nicolet 6700 (derecha)

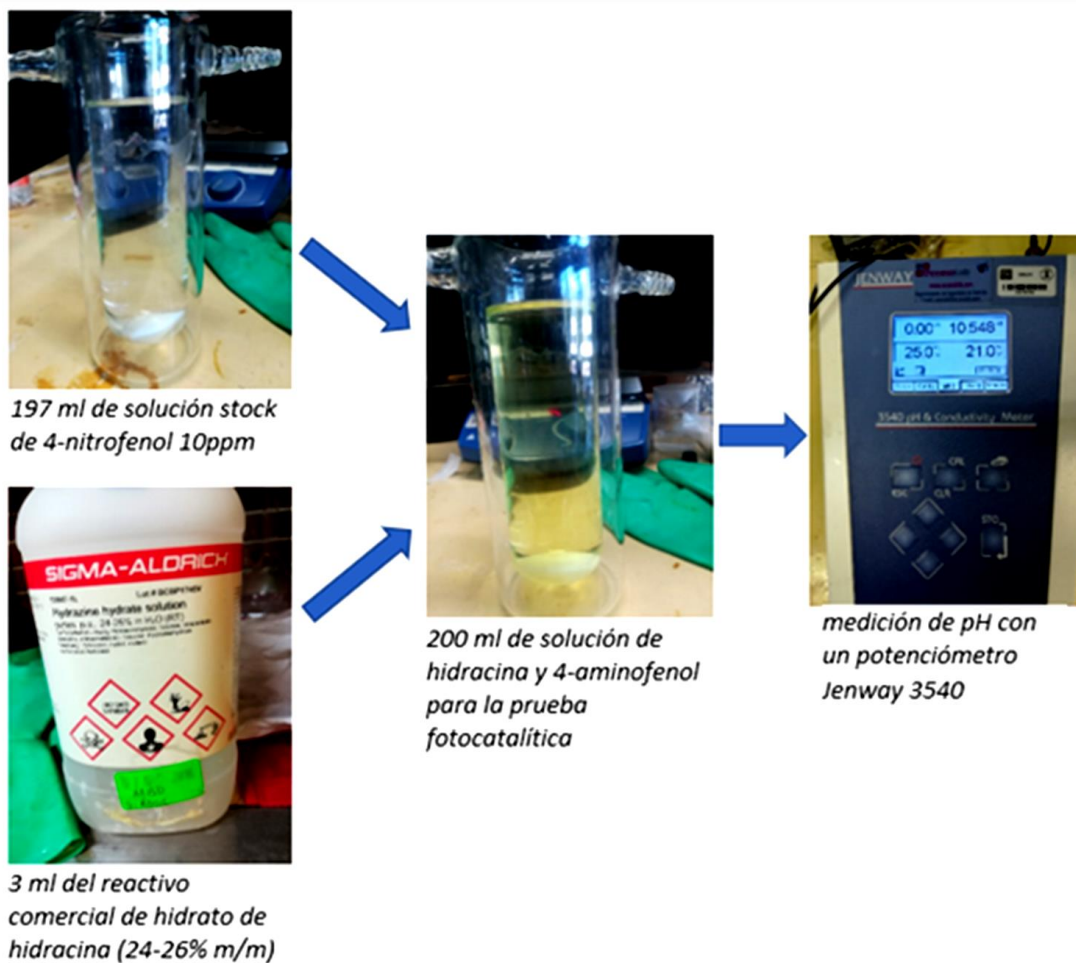
### 3.3. Conversión de 4-nitrofenol a 4-aminofenol

#### Preparación de la solución stock de 4-nitrofenol

La solución de 4-nitrofenol (4-NF) se preparó adicionando 0.0101 g del reactivo comercial ( $C_6H_5O_3N$ , marca Aldrich, pureza  $\geq 99\%$ ) en un matraz volumétrico aforado de 1L, utilizando agua destilada, dando una solución de 10 ppm.

Para la prueba de reacción se tomaron 197 ml de la solución stock de 4-nitrofenol y se añadió 3 ml de reactivo comercial de hidrato de hidracina ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ , marca Sigma-Aldrich, 24-26%  $m/m$ ). Se obtiene una solución de 4NF con 0.075 M de hidracina, el cual adquiere un color verde limón debido a la formación de la especie 4-nitrofenolato dado por el carácter alcalino de la solución. Se midió el pH de esta solución utilizando un potenciómetro Jenway 3540, calibrado con dos soluciones buffer de pH = 4.00 y pH = 10.00.

En la ilustración 3.4 se esquematizan los pasos de este proceso.



*Ilustración 3.4. Preparación de solución de hidracina y 4-nitrofenol*

### **Prueba fotocatalítica**

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron en un reactor de vidrio casero de 200 mL, se agregó la solución de 4-nitrofenol con hidracina y 0.1 g del material calcinado, se sonicó la suspensión durante 1 minuto utilizando un equipo Cole-Parmer 8891. Se coloca el reactor dentro de la caja oscura bajo agitación magnética (400 revoluciones/min) durante 1h para realizar los estudios de adsorción y se tomaron alícuotas filtrada de sólidos de 3 ml bajo condiciones de oscuridad al final de este periodo.

Posteriormente se llevó a cabo la prueba fotocatalítica bajo irradiación usando una lámpara de luz UV, con una intensidad máxima en  $\lambda = 365 \text{ nm}$  y 9 W de potencia eléctrica, durante dos horas y media de reacción, manteniendo la agitación magnética constante vigorosa. Se realizaron muestreos a 30, 60, 90, 120 y 150 minutos con alícuotas filtradas de sólidos de 3 mL.

En la ilustración 3.5 se esquematizan los pasos del proceso de la prueba fotocatalítica.

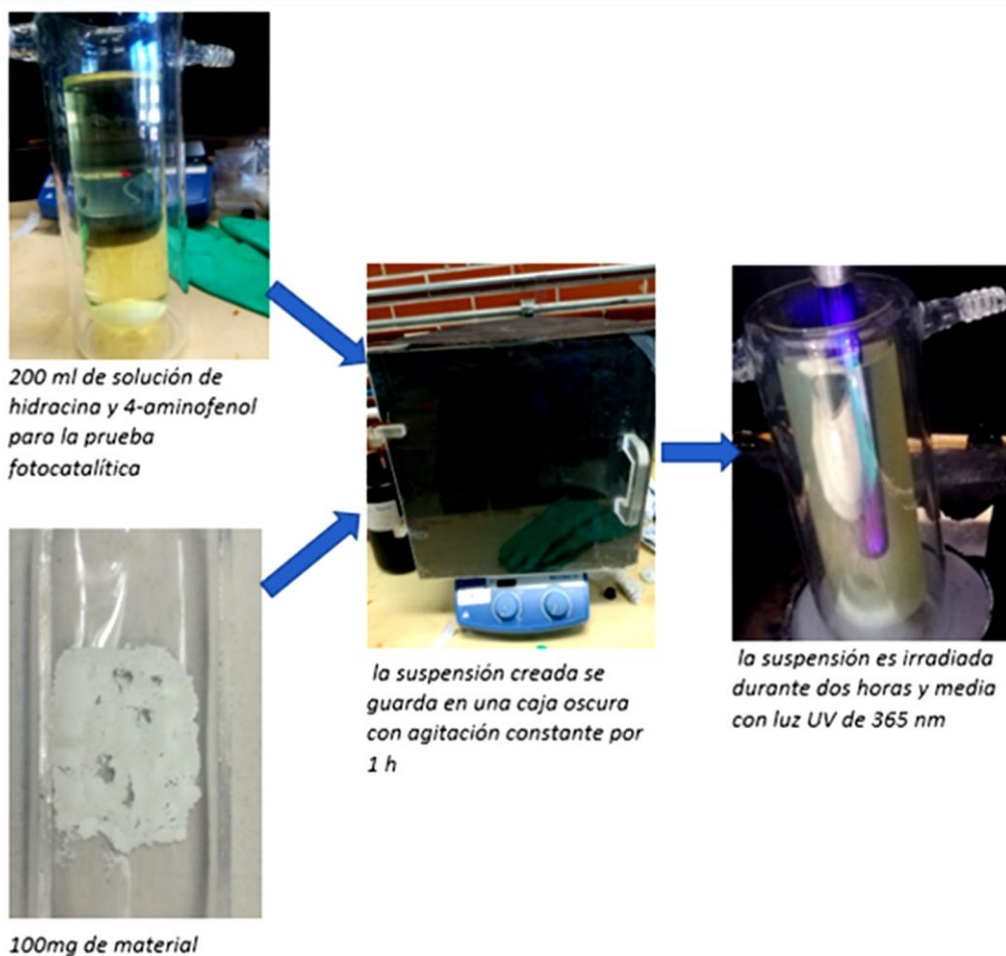


Ilustración 3.5. Proceso de la prueba fotocatalítica.

### Cuantificación

La capacidad de adsorción y actividad fotocatalítica de todos los materiales se evaluó midiendo la absorbancia de la especie 4-nitrofenolato en la solución acuosa con hidracina y se cuantificó mediante la disminución de la banda de absorción en 400 nm, propia de la especie 4-nitrofenolato, en función del tiempo (de oscuridad y de irradiación UV), la medición de absorbancia se realizó utilizando un espectrofotómetro UV-VIS Shimadzu 2600, determinando la intensidad de la absorbancia de la especie en solución en el intervalo de 185-800 nm.

El consumo del reactivo 4-nitrofenolato (especie de 4-nitrofenol es medio básico) se sigue mediante la ecuación:

$$\% \text{ consumo} = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) * 100\% \quad (3.1)$$

donde  $C_0$  y  $C$  son las concentraciones de 4-nitrofenolato inicial y al momento del muestreo a un tiempo determinado, respectivamente.

Para el periodo de irradiación UV, se calcularon las velocidades de disminución de concentración de 4-nitrofenolato considerando una reacción de orden cero [19,51-53,60,84], graficando el cociente  $C/C_0$  en función del tiempo (t) de irradiación ajustando una línea recta, donde la pendiente de dicha recta nos indica la constante de velocidad aparente de reacción  $k_{app}$ :

$$\frac{C}{C_0} = k_{app}t \quad (3.2)$$

# Capítulo 4

## Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización, realizadas por las diversas técnicas, de los materiales preparados por sol-gel y calcinados. Así mismo, se presenta el análisis de los resultados de caracterización y de los estudios cinéticos de la conversión de 4-nitrofenol a 4-aminofenol asistida por irradiación UV de 365nm, en presencia de hidracina usando dichos materiales. El análisis de resultados se divide en tres estudios; a) el primero consta de la variación de la relación estequiométrica  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$ , a temperatura de calcinación fija de 700 y 750 °C. b) el segundo, de la variación de la temperatura de calcinación a una relación estequiométrica fija (2:3 de  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$ ), c) un análisis de las propiedades de adsorción y propiedades fotocatalíticas de los materiales empleados en ambos estudios en la reacción de conversión de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

### 4.1. Variación estequiométrica de $Bi^{3+}:Ti^{4+}$

En este estudio se presentan los resultados de caracterización obtenidos por difracción de rayos-X (DRX), análisis infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia UV de reflectancia difusa (ERD), de los materiales sintetizados a diferente relación estequiométrica  $\gamma Bi^{3+}:Ti^{4+}$  de 1:3, 2:3, 4:3 y 8:3 (BiT-X, 2BiT-X, 4BiT-X y 8BiT-X, respectivamente), los cuales fueron calcinados a (X)700°C y (X)750°C. Se observaron las estructuras cristalinas y composiciones de fase, la presencia de grupos funcionales, la morfología y las propiedades ópticas en función de la relación molar estequiométrica. Así mismo, dichas propiedades se correlacionaron con la actividad fotocatalítica en la reacción de conversión de 4-nitrofenol a 4-aminofenol de cada uno de los materiales.

#### **Difracción de Rayos X**

En la Ilustración 4.1 se presentan los difractogramas de rayos-X de los materiales calcinados a 700°C, preparados a diferente relación molar estequiométrica,  $\gamma Bi^{3+}:3Ti^{4+}$ . Se observa que todos los materiales exhiben picos de difracción estrechos y bien definidos, sugiriendo que tales materiales presentan alta cristalinidad. Para los materiales BiT-700 y 2BiT-700, de relación estequiométrica 1:3 y 2:3 de  $\gamma Bi^{3+}:Ti^{4+}$ , respectivamente, exhiben picos de reflexión situados en 14.81°, 28.57°, 29.87°, 34.63°, 37.85°, 49.78° y 59.15° de los planos cristalinos (1 1 1), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 3 1), (4 4 0) y (6 2 2) en  $2\theta$  respectivamente, los cuales se atribuyen a la fase cristalina  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$  de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 01-089-4732.



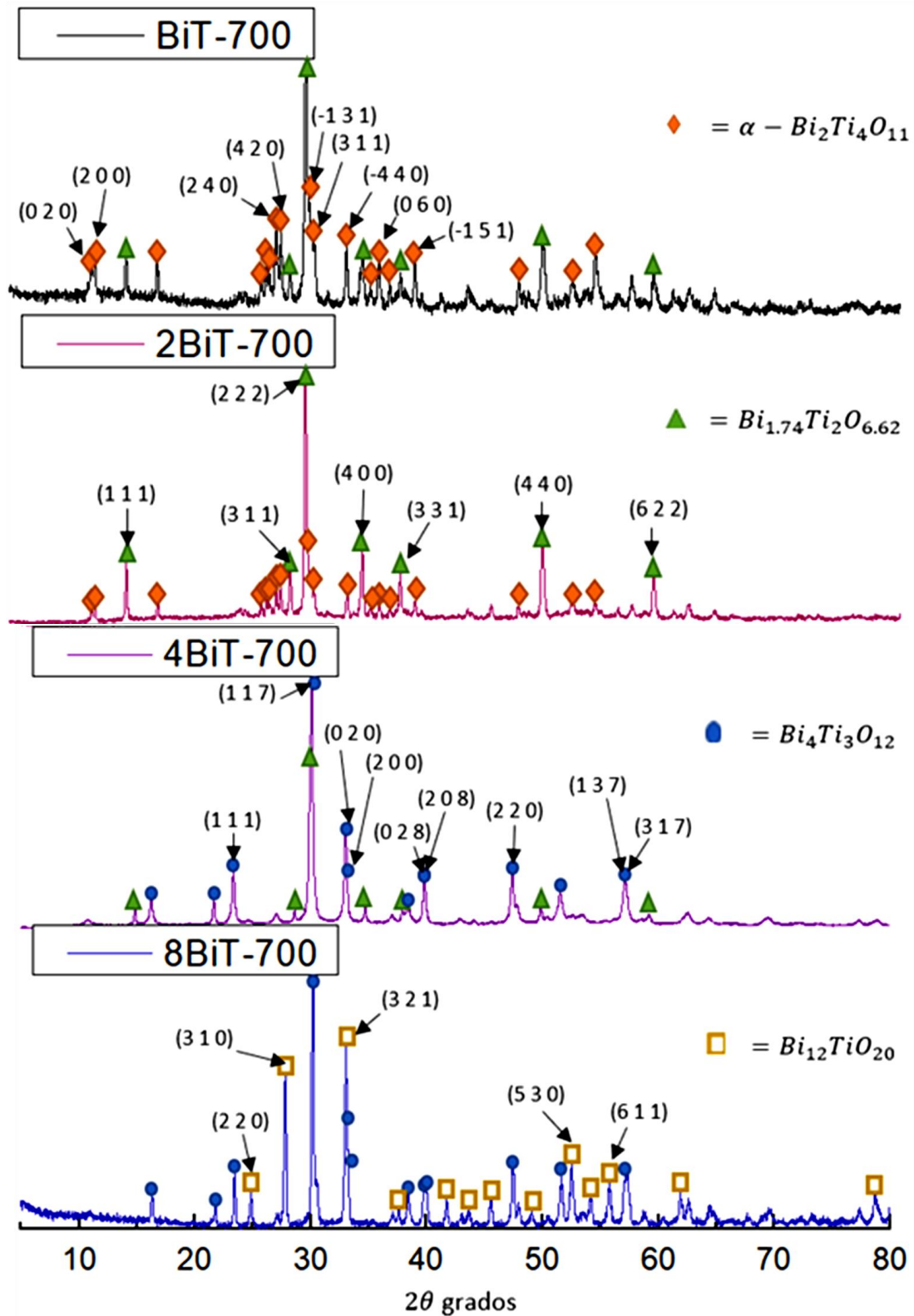


Ilustración 4.1. Difractogramas de rayos X de los materiales calcinados a 700°C, preparados a diferente relación molar estequiométrica de  $yBi^{3+}:3Ti^{4+}$  (yBiT-700).



Adicionalmente se observan picos de reflexión situados en  $11.84^\circ$ ,  $12.12^\circ$ ,  $27.21^\circ$ ,  $27.58^\circ$ ,  $30.30^\circ$ ,  $30.53^\circ$ ,  $33.69^\circ$ ,  $36.06^\circ$  y  $38.61^\circ$  en  $2\theta$  correspondientes a los planos (0 2 0), (2 0 0), (2 4 0), (4 2 0), (-1 3 1), (3 1 1), (-4 4 0), (0 6 0) y (-1 5 1) respectivamente, los cuales se atribuyen a la fase cristalina  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$  de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 01-072-1820. Se observó una mayor intensidad de los picos de reflexión de la fase  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$  en el material BiT-700 que en el material 2BiT-700; sugiriendo mayor cantidad de cristales de  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$  en el material BiT-700, lo que podría estar favorecido debido a una menor concentración molar de iones  $Bi^{3+}$  presentes en el material.

Por otro lado, los picos de reflexión de la fase  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$  se van incrementando en el material 2BiT-700. Así, al aumentar la relación molar estequiométrica de  $yBi^{3+}:Ti^{4+}$  a 4:3, el material 4BiT-700 exhibe también los picos de reflexión correspondientes a la fase  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$  descritos anteriormente; sin embargo, también presenta nuevos planos cristalinos (1 1 1), (1 1 7), (0 2 0), (2 0 0), (0 2 8), (2 0 8), (2 2 0), (1 3 7) y (3 1 7), situados en  $23.31^\circ$ ,  $30.05^\circ$ ,  $32.85^\circ$ ,  $33.09^\circ$ ,  $39.68^\circ$ ,  $39.88^\circ$ ,  $47.32^\circ$ ,  $56.93^\circ$  y  $57.24^\circ$  en  $2\theta$  respectivamente, los cuales se atribuyen a la fase cristalina  $Bi_4Ti_3O_{12}$  de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 01-073-2181.

Finalmente para el material 8BiT-700, preparado con la más alta relación molar estequiométrica de  $yBi^{3+}:Ti^{4+}$  de 8:3, exhibe los mismo picos de reflexión atribuidos a la fase  $Bi_4Ti_3O_{12}$  descritos anteriormente; sin embargo, nuevos planos cristalinos (2 2 0), (3 1 0), (3 2 1), (5 3 0) y (6 1 1), fueron observados a  $24.75^\circ$ ,  $27.70^\circ$ ,  $32.90^\circ$ ,  $52.40^\circ$  y  $55.64^\circ$  en  $2\theta$  respectivamente, los cuales se atribuyen a la fase cristalina  $Bi_{12}TiO_{20}$  de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 00-034-0097.

De acuerdo con estos resultados, la formación de ciertas fases cristalinas de titanatos de bismuto (III) depende de la concentración de iones  $Bi^{3+}$ , favoreciéndose las fases de menor a mayor estequiometría de iones  $Bi^{3+}$  ( $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11} \rightarrow Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62} \rightarrow Bi_4Ti_3O_{12} \rightarrow Bi_{12}TiO_{20}$ ) en diferentes proporciones, al aumentar la concentración de iones  $Bi^{3+}$  en el material precursor.

En la Ilustración 4.2 se presentan los difractogramas de los materiales calcinados a  $750^\circ C$ , preparados a diferente relación molar estequiométrica,  $yBi^{3+}:3Ti^{4+}$ . Se observa que los materiales 2BiT-750 y 4BiT-750 exhibe picos estrechos indicando alta cristalinidad, mientras que en el material BiT-750 presenta picos de reflexión más anchos, sugiriendo que los tamaños de los cristales son pequeños o cierta contribución de material amorfo.

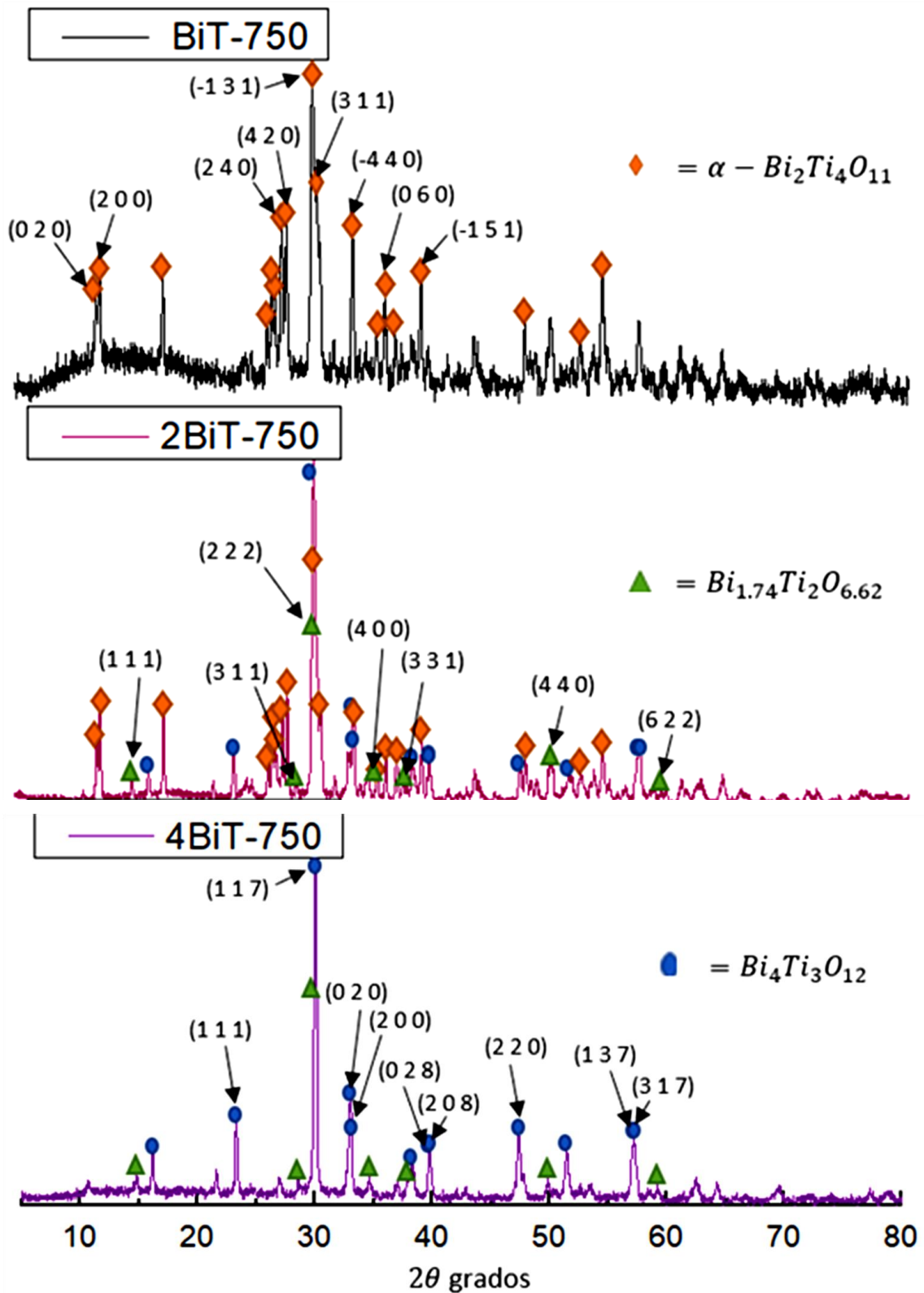


Ilustración 4.2. Difractogramas de rayos X de los materiales calcinados a 750°C, preparados a diferente relación molar estequiométrica de  $yBi^{3+}:3Ti^{4+}$  (yBiT-750).

Para el material con menor relación molar estequiométrica  $yBi^{3+}:Ti^{4+}$  de 1:3 (BiT-750), exhibe picos de reflexión, asociados a los planos de la fase cristalina  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$ . A pesar de que no se observan los picos de reflexión de la fase cristalina  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$ .

Para el material 2BiT-750, se identificaron tres fases cristalinas; hay picos de reflexión atribuidos a la fase cristalina  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$ ,  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$  y también picos de reflexión de los planos atribuidos a la fase cristalina  $Bi_4Ti_3O_{12}$ , descritos anteriormente. Esta última fase fue promovida por el incremento de temperatura a 750°C.

Finalmente, para el material 4BiT-750, exhibe los mismos picos de reflexión atribuidos a las fases cristalinas  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$  y  $Bi_4Ti_3O_{12}$ , sin embargo, los picos son más intensos y estrechos que los del material calcinado a 700°C (4BiT-700), sugiriendo que se incrementó su cristalinidad.

De acuerdo con estos resultados, la formación de las diversas fases cristalinas de titanatos de bismuto (III) está en función de la concentración de iones  $Bi^{3+}$  en el precursor de síntesis que de la temperatura de calcinación. Esto sugiere que los materiales sintetizados por el método sol-gel no son lo suficientemente homogéneos en composición, especialmente, en el material 2BiT-X, existiendo regiones del material con mayor contenido de iones  $Bi^{3+}$ , lo que favorece a estructuras cristalinas con diferente estequiometría de bismuto al calcar a 750°C. En la tabla 4.1, se presentan las fases cristalinas de titanato de bismuto presentes en cada material calcinado a 700 y 750°C, obtenidos a partir de precursores sol-gel de diferente relación estequiométrica,  $yBi^{3+}:3Ti^{4+}$ .

Tabla 4.1. Fases cristalinas de titanato de bismuto (III) presentes en cada material calcinado a 700 y 750°C.

| Material      | Fases cristalinas a 700°C                        | Fases cristalinas a 750°C  |
|---------------|--|--|
| <b>BiT-X</b>  | $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}, \alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$ | $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$  |
| <b>2BiT-X</b> | $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}, \alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$ | $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}, \alpha - Bi_2Ti_4O_{11}, Bi_4Ti_3O_{12}$ |
| <b>4BiT-X</b> | $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}, Bi_4Ti_3O_{12}$          | $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}, Bi_4Ti_3O_{12}$                          |
| <b>8BiT-X</b> | $Bi_4Ti_3O_{12}, Bi_{12}TiO_{20}$                | -----  |

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa que la fase cristalina  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$  se forma en materiales calcinados a 700 y 750°C, cuando su precursor contiene un porcentaje molar de iones  $Bi^{3+}$  de 25 a 40%. La fase cristalina  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$  se forma con precursores que contiene un porcentaje molar de iones  $Bi^{3+}$  de 25 a 58%. La fase cristalina  $Bi_4Ti_3O_{12}$  se forma

a partir de precursores que contiene un porcentaje molar de iones  $Bi^{3+}$  de 58 a 73%, mientras que la fase cristalina  $Bi_{12}TiO_{20}$  se forma con precursores de alto contenido porcentual molar de iones  $Bi^{3+}$  de 73% (Ilustración 4.3).

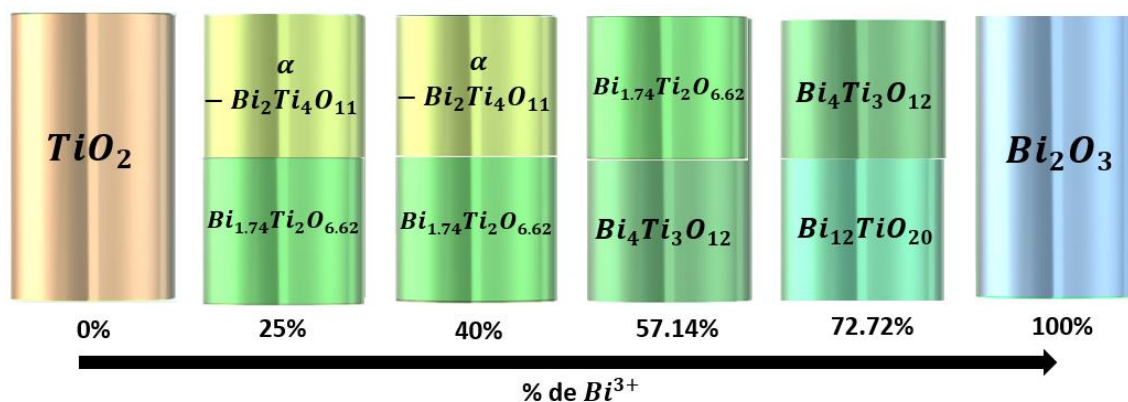


Ilustración 4.3. Evolución estructural de fases cristalinas en función del contenido de iones  $Bi^{3+}$  en el material, a temperaturas de calcinación de 700°C.

#### Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier

En la Ilustración 4.4 se presentan los espectros IR de los materiales precursores y  $BiT-X$  secos, preparados a diferente relación molar estequiométrica  $yBi^{3+}:3Ti^{4+}$ . Se observa que todos los materiales precursores presentan espectros IR muy similares, aunque, difieren ligeramente en intensidad de la transmitancia. En todos los casos, se aprecia una banda estrecha y de baja intensidad en  $810\text{ cm}^{-1}$  asociada a vibraciones de estiramiento del grupo  $Bi-O$  [63], el cual se incrementa ligeramente en los materiales precursores a medida que aumenta el contenido de iones  $Bi^{3+}$ .

La banda situada en  $1034$  y  $1290\text{ cm}^{-1}$ , de intensidad moderada, corresponden a modos vibracionales de la deformación y estiramiento de los grupos  $H_2C-OH$ , provenientes del solvente, que pertenece a los alcoholes primarios [62], el cual aparentemente es más intenso en el material  $BiT-X$ . Esto se debe a que la recuperación del material precursor se realizó mediante evaporación del disolvente a temperatura ambiente, por lo que el lavado del material no se realizó adecuadamente. De tal manera que este material presenta una mayor cantidad de disolvente impregnado en la superficie del material.

La banda en  $1380 - 1390\text{ cm}^{-1}$  es asociada a vibraciones de estiramiento asimétricas de grupos  $N-O$  pertenecientes a iones nitrato ( $NO_3^-$ ) [62,63]. Esta banda se observa en todos los materiales precursores, sin embargo, es más intensa en el material  $BiT-X$ , debido a una mayor concentración de nitrato originada por falta de lavado del material.

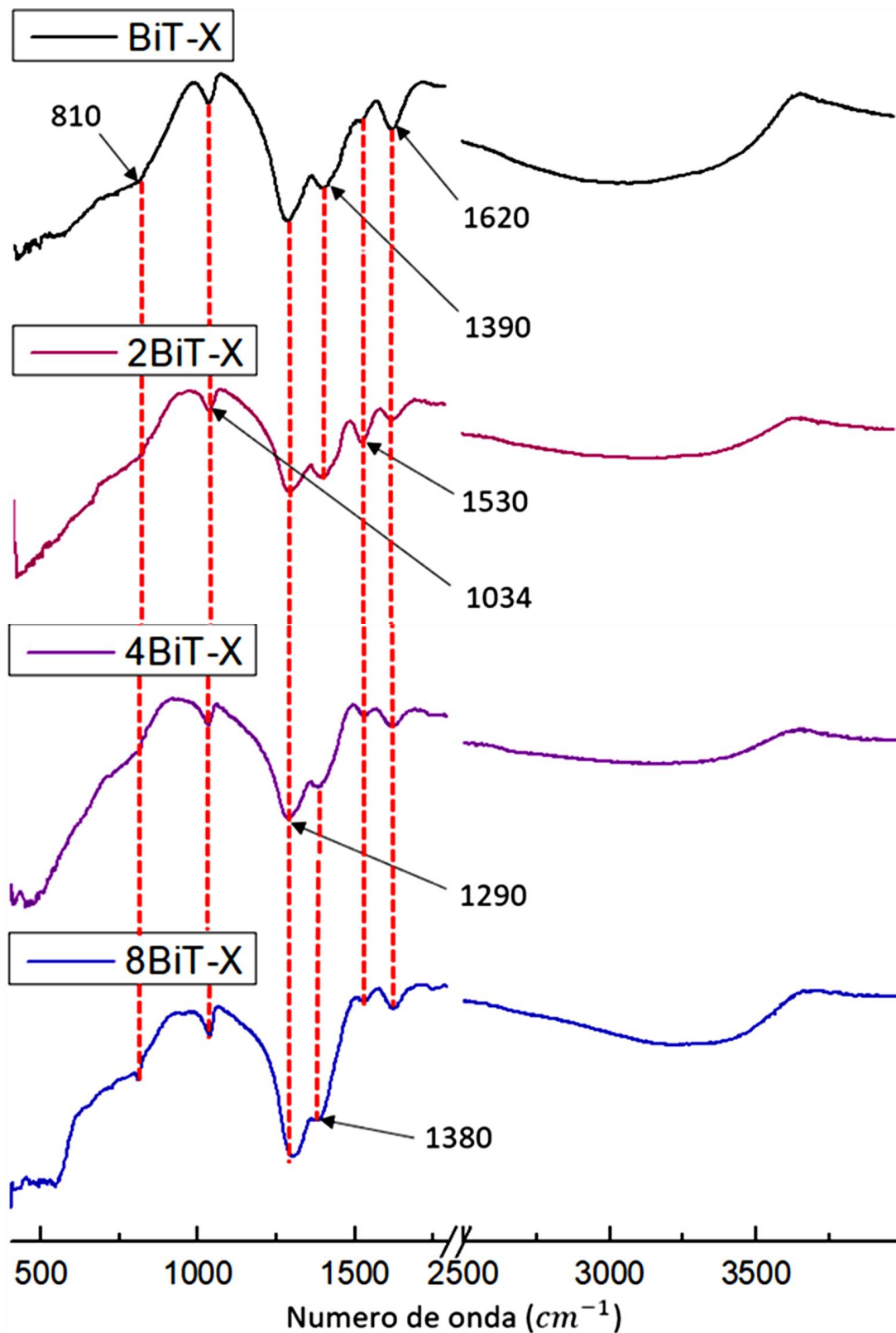


Ilustración 4.4. Espectros de infrarrojo por transformada de Fourier de los materiales precursores yBiT-X secos.

La banda en  $1530\text{ cm}^{-1}$  es asociada a vibraciones de estiramientos asimétricos de grupos carboxilo ( $-CO_2H$ )[63], siendo más intensa la banda en el material 2BiT-X. Esto posiblemente

se debe a la presencia del ácido acético empleado en la síntesis, el cual quedo adsorbido en la superficie del material como impurezas.

La banda situada en  $1620\text{ cm}^{-1}$  y  $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  son asociadas a vibraciones de flexión de grupos  $H - O - H$  y de estiramiento de grupos  $O - H$ , respectivamente [62-64], siendo más intensa en el material (*BiT-X*) con mayor cantidad de impurezas, debido a la presencia del disolvente.

En el caso de los materiales calcinados a  $700^\circ\text{C}$  (Ilustración 4.5), las bandas correspondientes a la presencia de iones nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), de alcoholes ( $-\text{CH}_2 - \text{OH}$ ), del grupo carboxílico ( $-\text{CO}_2\text{H}$ ), y agua son ausentes, lo que sugiere que tales impurezas fueron eliminados durante el proceso de calcinación a  $700^\circ\text{C}$ , en donde el precursor se transformó a titanatos de bismuto (III). Sin embargo, los titanatos de bismutos obtenidos de los precursores con alto contenido molar de  $\text{Bi}^{3+}$  exhiben una banda de IR en  $810\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ , mientras que los obtenidos a menor contenido molar, exhiben una banda a  $940\text{ cm}^{-1}$ .

La banda situada en  $810\text{-}820\text{ cm}^{-1}$  asociada a las vibraciones de estiramiento del grupo  $\text{Bi} - \text{O}$ , debe estar relacionada a la presencia de fases cristalina de titanato de bismuto de mayor estequiometria (4BiT-700 y 8BiT-700), como fue sugerido por difracción de rayos-X, o de mayor interacción del enlace, lo que podría causar un desplazamiento a  $940\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de IR los materiales calcinados a  $750^\circ\text{C}$  son similares al de los materiales calcinados a  $700^\circ\text{C}$  con la misma relación estequiométrica, lo que sugiere similar composición basado en las diferentes fases cristalinas de titanatos de bismuto (III).

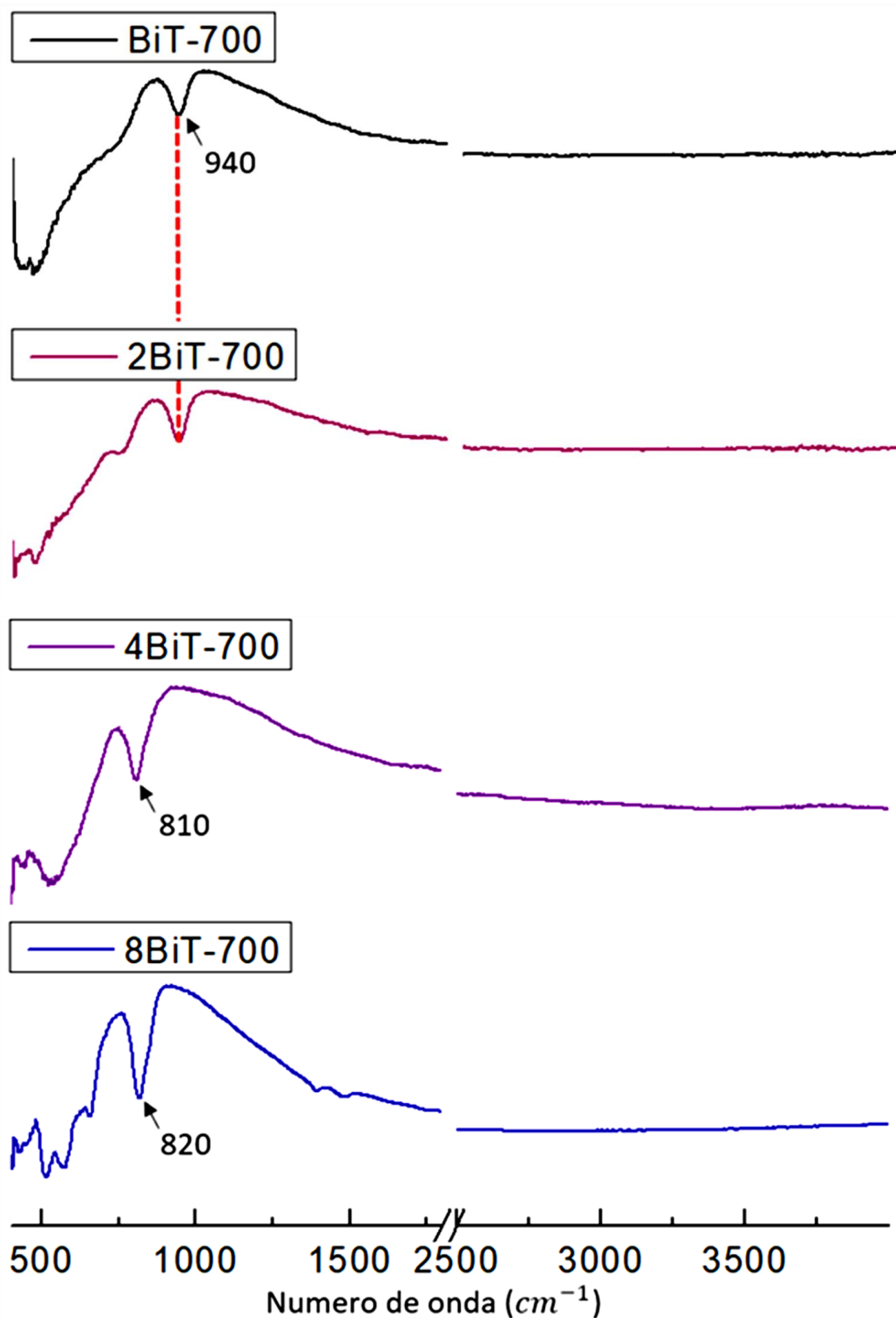


Ilustración 4.5. Espectros de infrarrojo por transformada de Fourier de los materiales calcinados a 750°C

## Morfología

En la ilustración 4.6a,b, se presentan las imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido del material BiT-750 (calcinado a 750°C), obtenida a baja (x5000) y alta (x25000) magnificación, respectivamente. Se observa que la imagen del material presenta dos regiones de contrastes, probablemente que varían en composición, las cuales son nombradas “A” y “B”.

A baja magnificación (ilustración 4.6a) se observa que la partícula del material se distribuye en un conglomerado de partículas de decenas de micrómetros y de geometría muy irregular. A alta magnificación (ilustración 4.6b), se observa que este conglomerado está constituido, principalmente, por partículas granulares (región A) de geometrías irregulares de tamaños de 0.05  $\mu\text{m}$  a 0.2  $\mu\text{m}$ , las cuales se encuentran orientadas de forma aleatoria. Así mismo, poseen partículas de geometrías irregulares de tamaños de partícula de 0.5  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$  (región B). Su apariencia sugiere que se trata de partículas granulares que se sinterizaron por efecto de la temperatura de calcinación.

De acuerdo con los contrastes observados en las imágenes MEB de las regiones A y B, se sugiere diferente composición estructural entre las partículas de ambas regiones. De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X, un tipo de partícula podría estar constituida de la fase  $\alpha - \text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ , mientras que la otra, podría estar constituida por una fase amorfa.

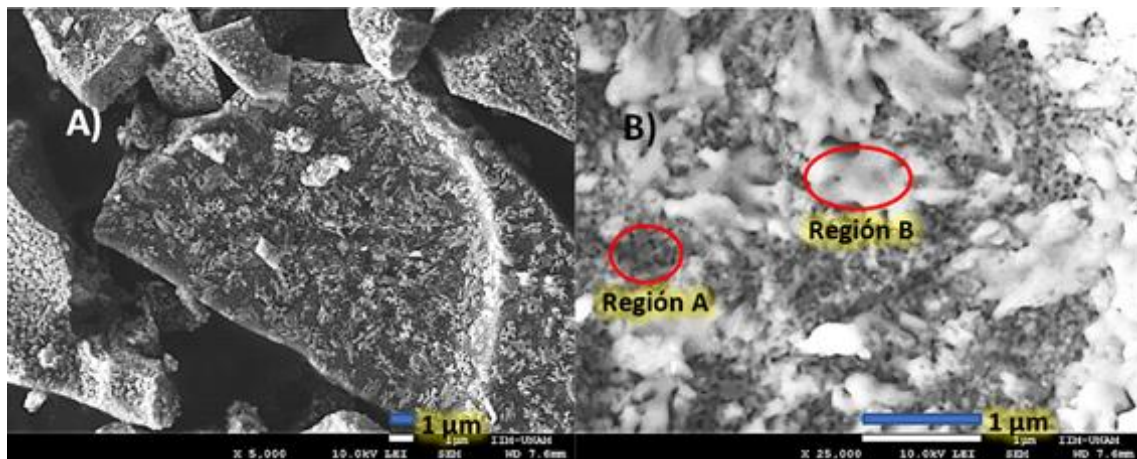
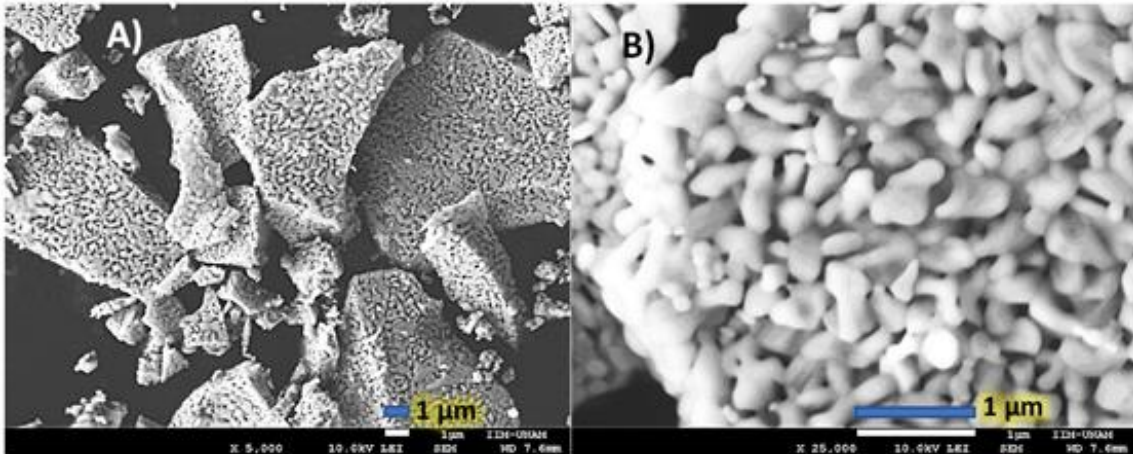


Ilustración 4.6. Imágenes de microscopia electrónica de barrido del material BiT-750. X5000 (izquierda), x25000 (derecha).

En la Ilustración 4.7a,b se presentan las imágenes de MEB del material 2BiT-750 de baja (x5000) y alta (x25,000) magnificación, respectivamente. A baja magnificación (Ilustración 4.7a) se observa que presenta partículas que conforman aglomerados irregulares de aspecto de bloque los cuales tienen distintas orientaciones y de tamaños de partículas que varían desde 1  $\mu\text{m}$  hasta

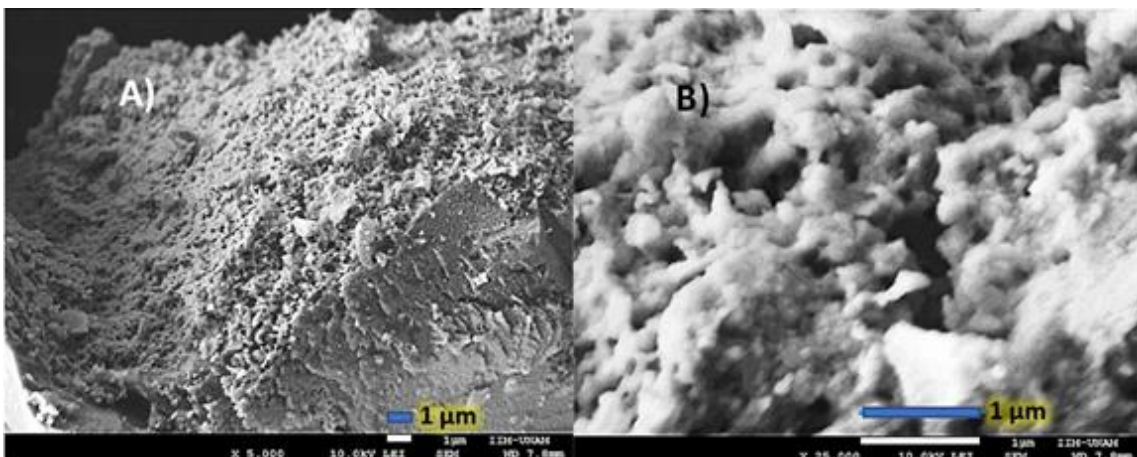


10  $\mu\text{m}$ . A alta magnificación (ilustración 4.7b) se observa que estos conglomerados están constituidos por partículas de varios granulos fusionados, con orientación aleatoria, que se arreglan en forma de estructuras en cadena, el cual presenta dimensiones de longitud de 0.5- 1.5  $\mu\text{m}$ , y de grosor de 0.2- 0.4  $\mu\text{m}$ . Además, debido a la homogeneidad de contraste, estas partículas tienen la apariencia de estar constituida por una sola fase cristalina, a pesar de que esto difiere de los resultados de DRX, donde se presentan tres fases cristalinas diferentes.



*Ilustración 4.7. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del material 2BiT-750. X5000 (izquierda) y x25000 (derecha).*

Finalmente, en la Ilustración 4.8a,b, en las imágenes MEB se observa que el material 4BiT-750 presenta partículas granulares con tamaño de partícula del orden de decenas de micrómetros, de forma irregular y de superficie rugosa.



*Ilustración 4.8. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del material 4BiT-750. X5000 (izquierda) y x25000 (derecha).*

Con base en los resultados obtenidos, se observa que la morfología y el tamaño de partícula, varía en función de la relación molar estequiométrica de iones  $Bi^{3+}$ , y por consecuencia, tal propiedad morfológica depende de las fases cristalinas presentes en el material, observándose que, a mayor concentración de ion  $Bi^{3+}$ , mayor es el tamaño de la partícula.

### Propiedades ópticas

En la ilustración 4.9a se presentan los espectros de reflectancia difusa UV-Vis, en el intervalo de 200 nm a 800 nm, de los titanatos de bismuto (III) calcinados a 700°C. Para el material BiT-700 se observa un espectro de absorción intensa que inicia desde 450 nm, para el material 2BiT-700 desde 445 nm y para los materiales 4BiT-700 y 8BiT-700, desde 430 nm.

Esta absorción óptica observada se atribuye a las transiciones electrónicas propias de la fase cristalina con la banda prohibida mas estrecha presente en el material. Para los materiales BiT-700 y 2BiT-700, dichas transiciones deben ocurrir debido de la presencia de la fase  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$ , para el material 4BiT-700 es probable que la transición ocurra en  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$ , mientras que para el material 8BiT-700, la transición debe provenir de la fase  $Bi_{12}TiO_{20}$ . Según estudios reportados, el valor teórico reportado de la banda prohibida para  $Bi_2Ti_2O_7$  es de 3.6 eV mientras que su valor experimental se encuentra por debajo de los 3 eV, por lo tanto, para  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$  su valor es de 3.3 eV, lo que experimentalmente seria posiblemente menor a 2.8 eV [65].

Además, para el material BiT-700 y 8BiT-700, se observaron una ligera absorción en la región visible que inicia desde 650 nm y desde 530 nm, respectivamente, se sugiere que las transiciones electrónicas llevadas a cabo por la presencia de defectos cristalinos en su estructura son responsables de esto [80].

Adicionalmente, se presenta el espectro de emisión de la lámpara UV-365 nm (ilustración 4.9) y se observa que los todos materiales estudiados pueden absorber energía a dicha longitud de onda para su activación durante la prueba fotocatalítica.

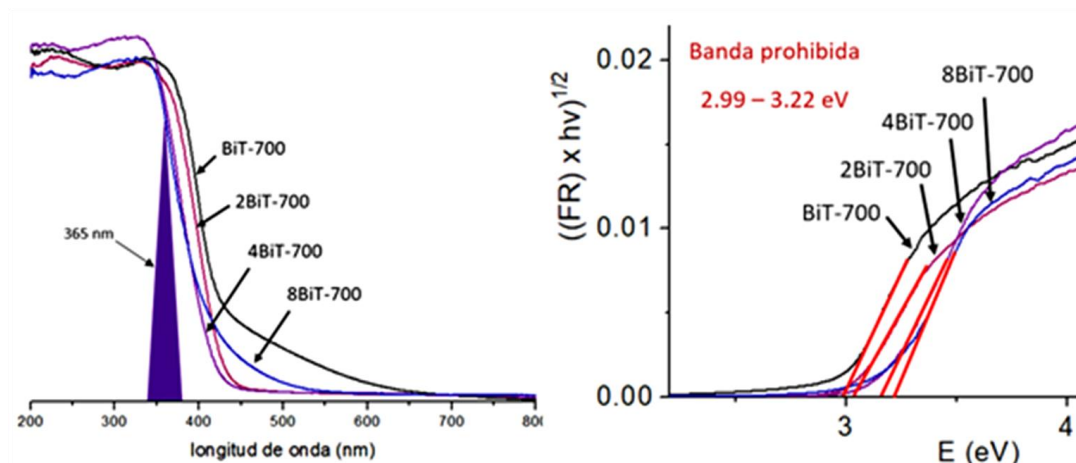


Ilustración 4.9. a) Espectros de absorción UV-Vis (izquierda) y b) análisis Kubelka – Munk de los materiales calcinados a 700°C (derecha).

El análisis Kubelka-Munk (ilustración 4.9b), reveló que los materiales presentan transiciones directas, y de acuerdo a esto, la brecha de energía (band gap) calculada para el material BiT-700 es de 2.99 eV, 2BiT-700 de 3.04 eV, 4BiT-700 de 3.16 eV y 8BiT-700 de 3.22 eV; encontrándose que el valor de la brecha de energía (band gap) aumenta a medida que se incrementó la cantidad estequiométrica de iones  $Bi^{3+}$  en las fases de titanato de bismuto (III).

#### 4.2. Variación de la temperatura de calcinación de 2BiT-X

En este estudio se presentan los resultados de caracterización obtenidos por difracción de rayos-X (DRX), análisis infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia UV de reflectancia difusa (ERD) del material **2BiT-X** sintetizado a una relación estequiométrica  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$  de 2:3, el cual fue sometido a tratamientos térmicos de 650, 700, 750 y 800°C. Se observaron las estructuras cristalinas, composición de grupos funcionales, morfología, propiedades ópticas y fotocatalíticas en la reacción de conversión de 4-nitrofenol a 4-aminofenol a cada uno de ellos en función de la temperatura o de las fases cristalinas presente en cada material.

##### Difracción de Rayos X

En la Ilustración 4.10 se presentan los difractogramas del material **2BiT-X** calcinados a las diferentes temperaturas. Se observa que los materiales calcinados a mayor temperatura de 700 °C, presentan picos de reflexión muy estrechos, indicando alta cristalinidad de los

materiales, mientras que el material calcinado a 650°C, presenta picos angostos, indicando la presencia de cristales pequeños.

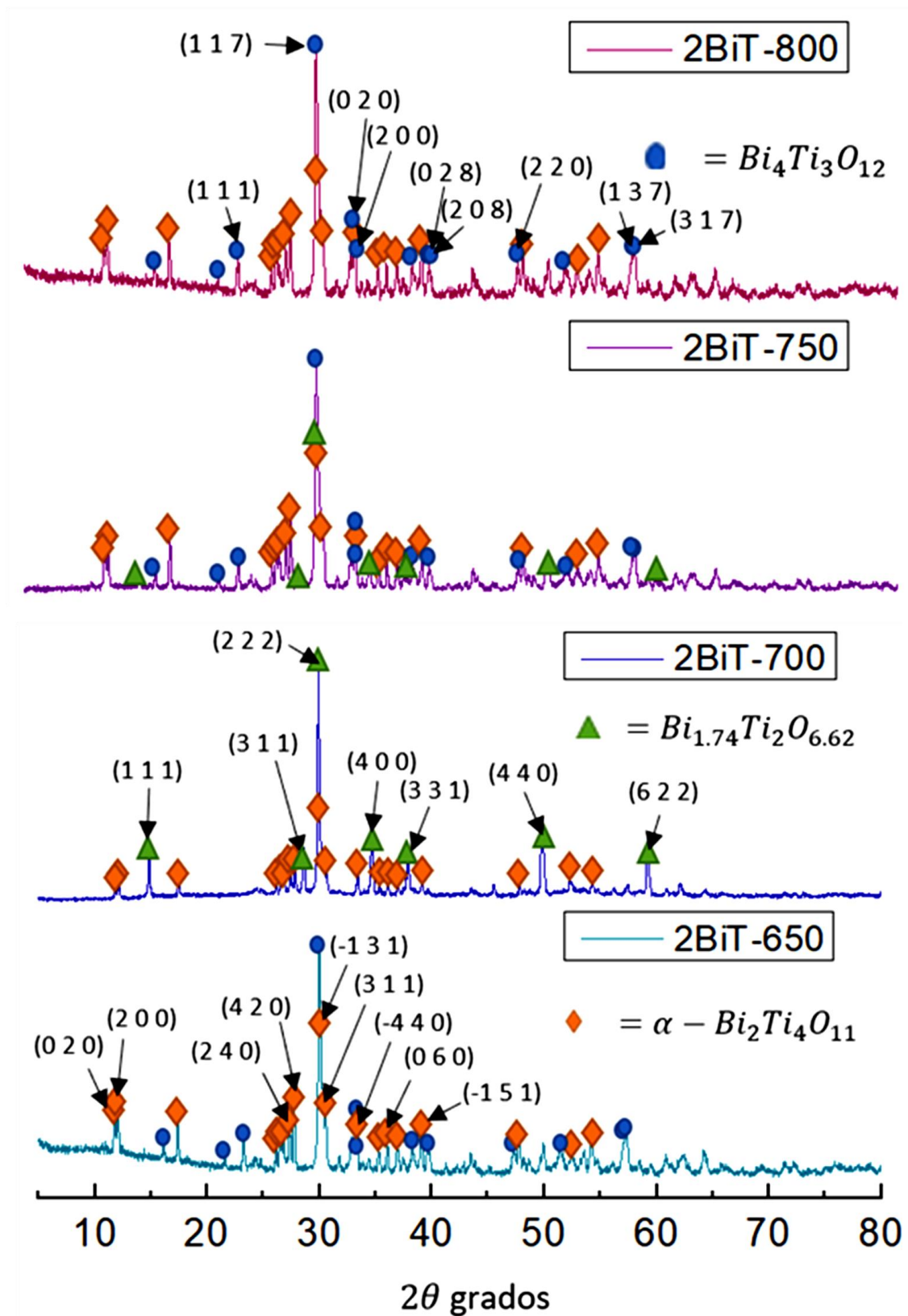


Ilustración 4.10. Difractogramas de rayos-x del material 2BiT-X calcinado a 650°C, 700°C, 750°C y 800°C de estequiometría  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$  de 2:3

Tanto el material 2BiT-650 y 2BiT-800, exhiben picos de reflexión en los planos (0 2 0), (2 0 0), (2 4 0), (4 2 0), (-1 3 1), (3 1 1), (-4 4 0), (0 6 0) y (-1 5 1) situados en 11.84°, 12.12°, 27.21°, 27.58°, 30.30°, 30.53°, 33.69°, 36.06° y 38.61° en  $2\theta$  respectivamente, los cuales se atribuyen a la fase cristalina  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$  de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 01-072-1820; y también en los planos (1 1 1), (1 1 7), (0 2 0), (2 0 0), (0 2 8), (2 0 8), (2 2 0), (1 3 7) y (3 1 7) situados en 23.31°, 30.05°, 32.85°, 33.09°, 39.68°, 39.88°, 47.32°, 56.93° y 57.24° en  $2\theta$  respectivamente, los cuales se atribuyen a la fase cristalina  $Bi_4Ti_3O_{12}$  de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 01-073-2181.

Para el material 2BiT-700, exhibe picos de reflexión atribuidos a la fase cristalinas  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$ , y  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$  y para el material 2BiT-750, exhibe picos de reflexión atribuidos a las fases cristalinas  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$ ,  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$  y  $Bi_4Ti_3O_{12}$ , todos descritos anteriormente. A partir de estos resultados, se puede observar que, en todos los materiales, la fase mayoritaria, estable y de mayor cristalinidad es  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$ , lo que está más relacionado con la estequiometría de síntesis del material.

En la tabla 4.2 se presentan las mezclas de fases en función de la temperatura, que puede deberse a una posible falta de homogeneidad en la distribución de los iones de metal ( $Bi^{3+}$  y  $Ti^{4+}$ ) en los materiales precursores. La estabilidad y el tamaño de cristal de cada fase dependen de la temperatura.

Tabla 4.2. Fases cristalinas presentes en cada material calcinado a diferente temperatura con relación estequiométrica  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$  de 2:3

| Material | Fases cristalinas  |
|----------|--|
| 2BiT-650 | $Bi_4Ti_3O_{12}$ , $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$                           |
| 2BiT-700 | $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$ , $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$                    |
| 2BiT-750 | $Bi_4Ti_3O_{12}$ , $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$ , $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$ |
| 2BiT-800 | $Bi_4Ti_3O_{12}$ , $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$                           |

### Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier

En la ilustración 4.11 se presenta los espectros IR de los materiales calcinados a 650°C, 700°C y 750°C. En ellos no se observan bandas vibracionales de grupos  $H_2C - OH$ ,  $N - O$ ,  $O - H$ , lo que indica que durante la calcinación todas las impurezas (agua, alcoholes, iones nitrato, ácido acético) fueron eliminadas desde temperaturas inferiores de 650°C. Todos los materiales

presentan una banda de ancha de intensidad moderada en  $930\text{ cm}^{-1}$  asociada a vibración de estiramiento del grupo  $\text{Bi} - \text{O}$  [63], sugiriendo la formación de titanatos de bismuto (III) a temperaturas desde  $650^\circ\text{C}$ .

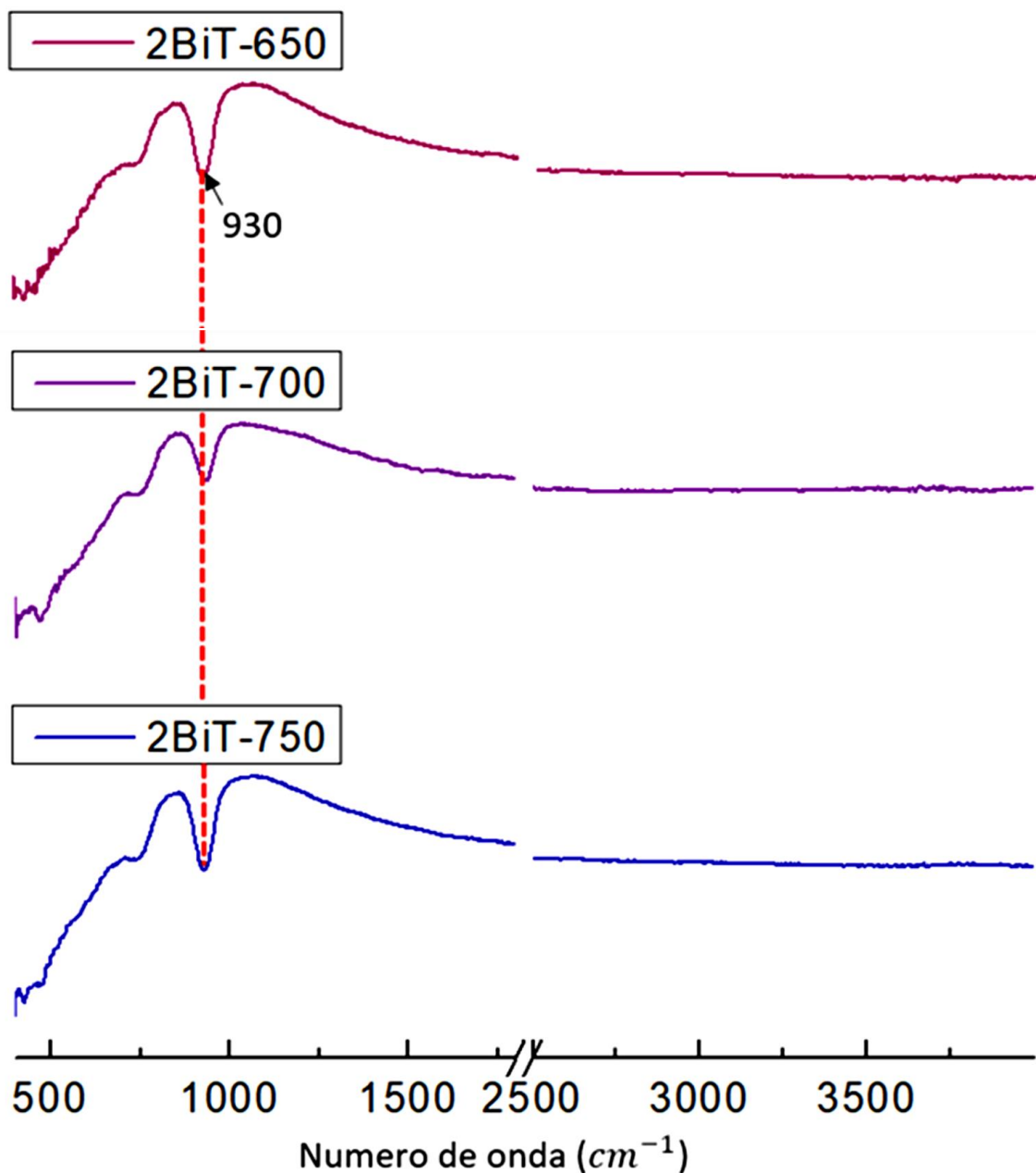


Ilustración 4.11. Espectros de IR-TF del material 2BiT-X calcinados a  $650^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  y  $750^\circ\text{C}$



## Análisis Térmico

Se realizó un análisis termogravimétrico y una calorimetría diferencial de barrido para el material precursor **2BiT-X** (ilustración 4.12), el cual se observan diferentes eventos o etapas de descomposición.

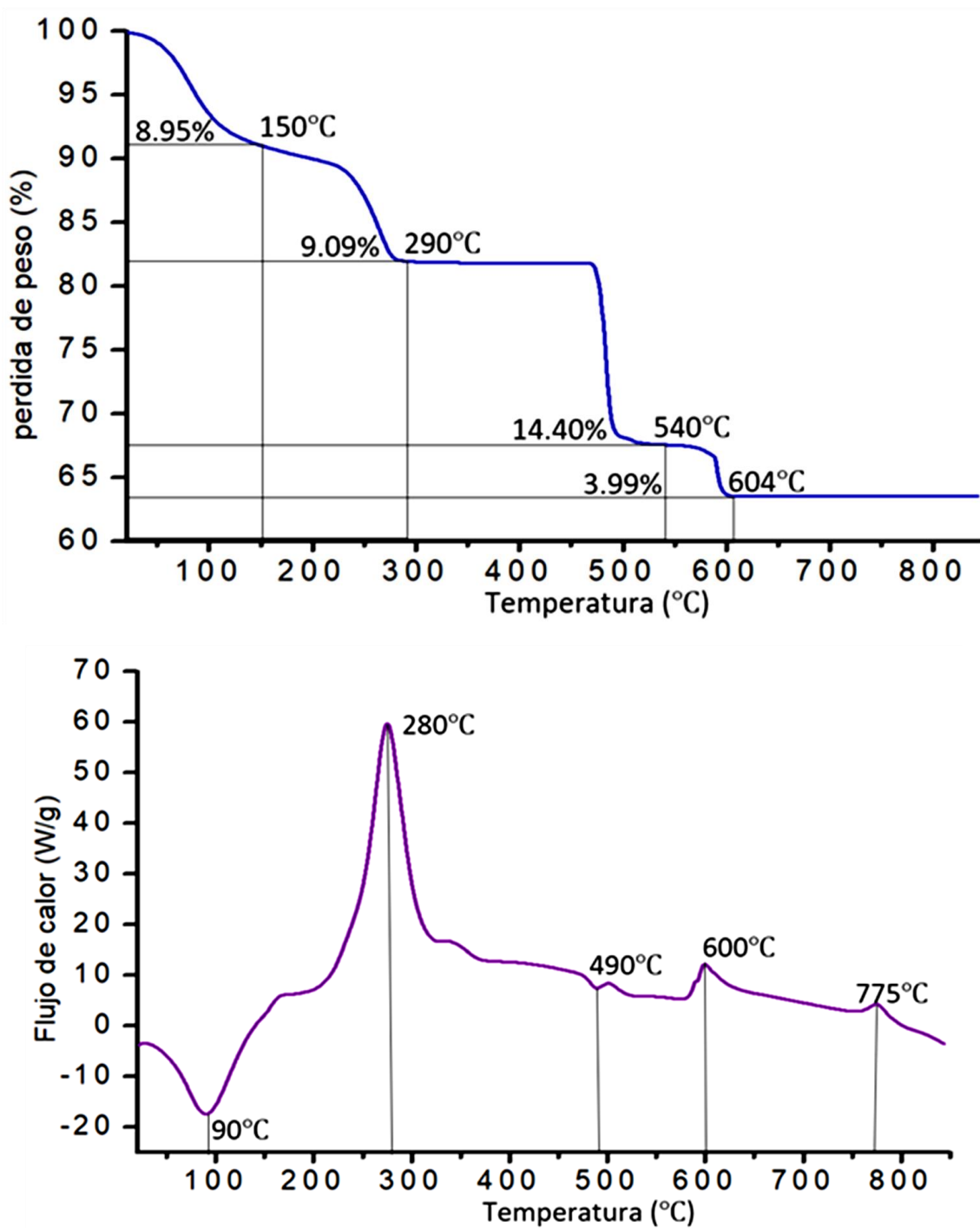


Ilustración 4.12. Resultados de termogravimetría (arriba) y calorimetría diferencial de barrido (abajo) para el material 2BiT-X.

Se observa una pérdida de peso de 8.9% que inicia desde 20°C hasta 150°C, con una velocidad máxima de pérdida de peso en 80°C y acompañada de un pico endotérmico en 90°C. Esta primera etapa sugiere la evaporación de agua y alcoholes presentes en el material.

Posteriormente, se observa otra pérdida de peso de 9.0% que inicia desde 150°C hasta 290°C, con una velocidad máxima de pérdida de peso en 265°C y acompañado de un notorio pico exotérmico en 280°C, sugiriendo la combustión de sustancias orgánicas remanentes en el material [81].

Luego, se observa una tercera pérdida de peso de 14.40% que comienza desde 460°C hasta 540°C, con una velocidad máxima de pérdida de peso en 483°C y acompañado de un pequeño pico endotérmico en 490°C, sugiere la descomposición de nitratos provenientes de  $BiONO_3$ . [82].

Finalmente, se observa un pequeño pico exotérmico en 775°C sin la pérdida de peso, que sugiere la formación de la fase cristalina  $Bi_4Ti_3O_{12}$  [83]. De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X, se sugiere la posibilidad de que la fase  $Bi_4Ti_3O_{12}$  se forma a partir de la fase  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$  a dicha temperatura.

### **Propiedades ópticas**

Se presentan los espectros de UV-Vis de los materiales en el intervalo de 200 a 800 nm mostrados en la ilustración 4.13a.

Todos los materiales de 2BiT-X calcinados desde 650°C (2BiT-650, 2BiT-700 y 2BiT-750) presentaron absorción de radiación muy similar, el cual inicia desde 450 nm. Dicha absorción está relacionada con los resultados de DRX, principalmente de la combinación de fases  $Bi_4Ti_3O_{12}$ ,  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$  y  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$ , que varían en composición.



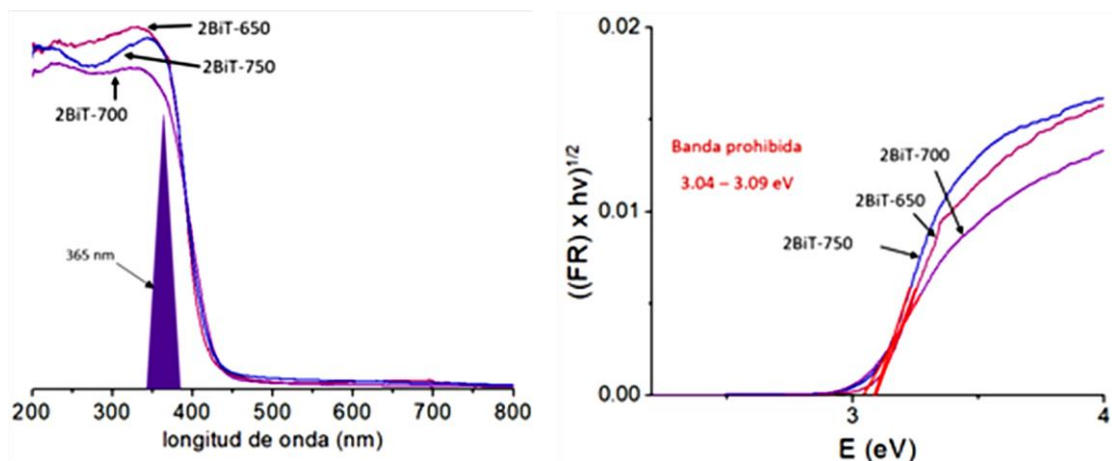


Ilustración 4.13. a) Espectros de absorción UV-Vis del material 2BiT-X calcinado a diferentes temperaturas (izquierda) y b) análisis Kubelka – Munk del material 2BiT-X calcinado a diferentes temperaturas (derecha).

El análisis Kubelka-Munk (Ilustración 4.13), muestra que los materiales (2BiT-650 a 2BiT-750) presentan transiciones directas y el band gap calculado para la mezcla de fases ( $Bi_4Ti_3O_{12}$ ,  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$  y  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$ ) en los materiales es muy similar ( $3.06 \pm 0.03$  eV), encontrándose que el valor de la brecha prohibida está en función de la composición de sus fases cristalinas.

### 4.3. Análisis de propiedades de adsorción y fotocatalíticas

En esta sección se presentan la capacidad de adsorción y las propiedades fotocatalíticas de los materiales evaluados en los dos estudios desarrollados. En la Ilustración 4.14 se presentan los espectros de absorción UV-Vis del 4-nitrofenol durante el tiempo de oscuridad y tiempo de irradiación usando los materiales BiT-700 y 2BiT-750 como experimentos representativos.

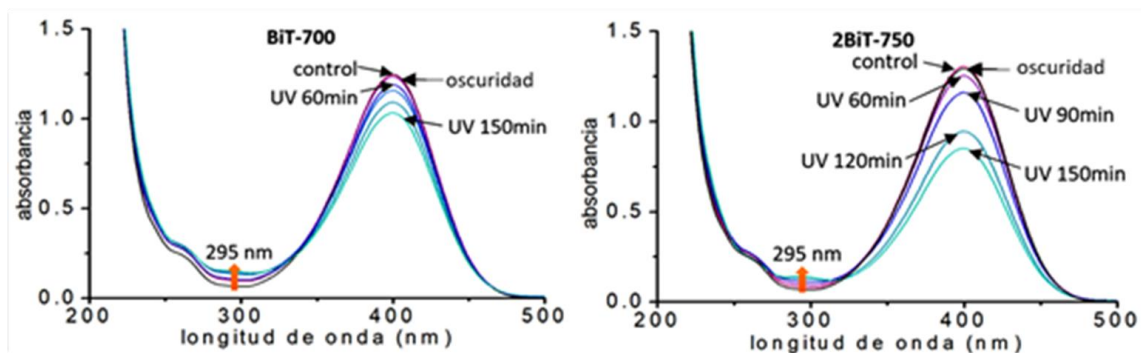


Ilustración 4.14. Espectro UV-Vis de la solución de 4-nitrofenol/ $N_2H_4$  usando el material BiT-700 y 2BiT-750, en condiciones de oscuridad seguido de la irradiación con luz UV con una intensidad máxima en  $\lambda = 365$  nm.

El espectro UV-Vis de la solución inicial de 4-nitrofenol/ $N_2H_4$  presenta una banda de absorción en 400 nm indicativo de la presencia de la especie 4-nitrofenolato [60], debido a las condiciones alcalinas de la solución (pH=10.50). La banda a 225 nm indica la presencia de hidracina [79].

Los estudios de perfil de concentración relativa, obtenidos a partir de la absorbancia de los espectros del 4-nitrofenol, se dividen en 2 procesos:

- a) **Adsorción** en tiempo de oscuridad.
- b) **Actividad fotocatalítica** en tiempo de irradiación.

#### Tiempo de oscuridad

Durante el tiempo de oscuridad (60 min) en ambos estudios, el espectro del 4-nitrofenolato presentó disminuciones proporcionales de todas las bandas adjudicadas a procesos de adsorción sobre el material evaluado. En todos los casos se observó una ligera disminución de pico de absorbancia a 400 nm, el cual se atribuye a que las especies de 4-nitrofenolato presente en la solución se adsorbe muy poco en la superficie de los materiales, y como consecuencia, su concentración en solución disminuye ligeramente. De todos los materiales, obtenidos con variación estequiométrica de  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$  y a diferentes temperaturas de calcinación, el material 4BiT-700 fue el que presentó la mayor capacidad de adsorción de 4-nitrofenolato con 3.07% (valor obtenido de la ecuación 3.1), mientras que el resto de los materiales se distribuyen entre este valor y 0%. Estos sugieren que la superficie de cada material posee una carga eléctrica ligeramente diferente, lo cual está en función de la composición de la mezcla de fases en la interfase semiconductor-electrolito, repercutiendo en una baja adsorción de 4-nitrofenolato para el resto de los materiales.

#### Tiempo de irradiación UV

Durante el tiempo de irradiación con luz UV de 365 nm se observa una disminución de la banda de absorción en 400 nm (ilustración 4.14), indicando una disminución de la concentración de 4-nitrofenolato en la solución acuosa con hidracina. Además, en los espectros UV-Vis se observa la presencia de un pico de absorbancia en 295 nm, el cual se incrementa durante el tiempo de irradiación y está asociado a la formación de 4-aminofenol [19], y solo aparece en los materiales con actividad fotocatalítica [61].- Adicionalmente, se observan dos puntos isosbéticos ubicados en 280 nm y 313 nm, lo que sugiere la presencia de dos especies químicas en solución debido a ambas especies (4-nitrofenolato y 4-aminofenol) [84].

De los perfiles de concentración relativa ( $C/C_0$ ) de 4-nitrofenolato durante el tiempo de irradiación usando los titanatos de bismuto a diferente estequiometría de  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$ , y calcinados a diferentes temperaturas, mostrados en la ilustración 4, se observa que  $C/C_0$  disminuye de forma lineal, por lo que la velocidad de disminución no depende de su concentración, sugiriendo que la reacción de conversión de 4-nitrofenol a 4-aminofenol es de orden cinético cero. En este caso el material 2BiT-750 fue el que presentó mayor disminución de concentración de 4-nitrofenol, cerca del 35%, sugiriendo una transformación del 4-nitrofenol hacia productos intermediarios y subsecuentemente hacia la formación final del 4-aminofenol en presencia de hidracina y luz UV-365nm.

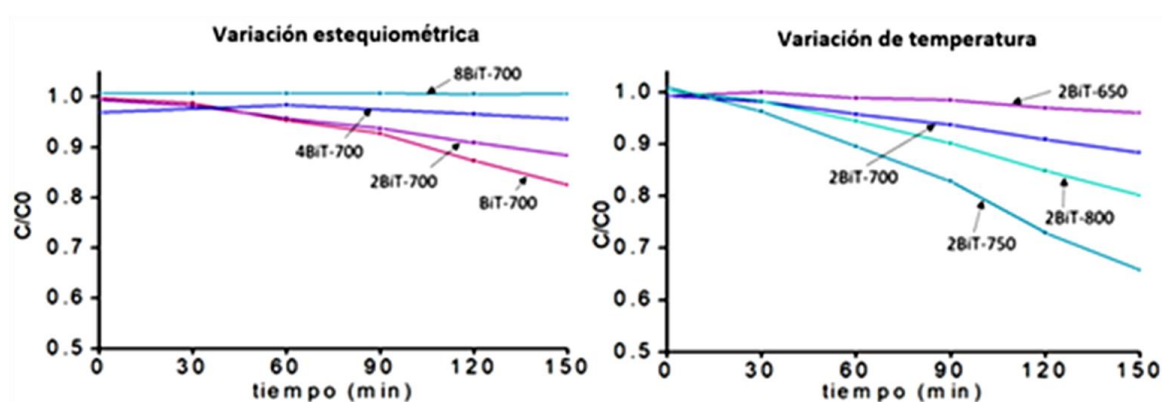


Ilustración 4.15. Perfil de  $C/C_0$  de 4-nitrofenolato en soluciones de 4-nitrofenol/ $N_2H_4$  durante la prueba fotocatalítica de materiales: a) materiales con variación estequiométrica y b) material 2BiT-X calcinado a diferente temperatura.

Con esta consideración se obtuvo la constante de velocidad aparente ( $K_{app}$ ) de disminución de concentración de 4-nitrofenolato o en su defecto de la conversión de 4-nitrofenol a 4-aminofenol para todos los materiales evaluados, las cuales se presentan en la tabla 4.

De los materiales obtenidos a diferentes estequiometrias, se observa que para los materiales calcinados a 700 °C, el material BiT-700 fue el que presentó el más alto valor de la constante cinética aparente, observándose una tendencia en incremento de velocidad de disminución de concentración de 4-nitrofenolato o de conversión, cuando los materiales contienen fases cristalinas de titanato de bismuto (III) de menor estequiometría, es decir menor cantidad de iones  $Bi^{3+}$ .

Sin embargo, para los materiales calcinados a 750°C no se observó una posible tendencia de los valores de las constantes cinéticas aparentes en función de la relación estequiométrica  $Bi^{3+}/Ti^{4+}$ , por el contrario, solo se observó un incremento en la actividad fotocatalítica para

el material 2BiT-750 respecto a su contraparte 2BiT-700, presentando el más alto valor de la constante cinética aparente de todos los materiales estudiados. Para el resto de los materiales calcinados a 750°C, se observó pérdida en su actividad. Mientras tanto, para el material 2BiT-X calcinado desde 650°C, se observó un incremento de actividad fotocatalítica en el proceso de reducción de 4-nitrofenolato al aumentar la temperatura de calcinación, lográndose un máximo a 750°C, y perdiendo actividad a 800°C.

Tabla 4.3. Constante de velocidad  $k_{app}$  de disminución de concentración de 4-nitrofenolato durante la prueba fotocatalítica de los materiales calcinados a 700°C y 750°C, usando 0.25 mg/mL.

| Material | Kapp (ppm/min) |                  |         |         |
|----------|----------------|------------------|---------|---------|
|          | A 650°C        | A 700°C          | A 750°C | A 800°C |
| BiT-X    | ----           | 0.0117           | 0.0061  | ----    |
| 2BiT-X   | 0.0025         | 0.0075           | 0.0241  | 0.0138  |
| 4BiT-X   | ----           | 0.0010           | 0.0040  | ----    |
| 8BiT-X   | ----           | No hay actividad | ----    | ----    |

De los resultados de DRX podemos observar que los materiales activos presentan al menos 2 fases cristalinas,  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$  o  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$ , lo que sugiere que son responsables de la actividad fotocatalítica en el material, mientras que la presencia de fases cristalinas de  $Bi_4Ti_3O_{12}$  o de  $Bi_{12}TiO_{20}$ , en el resto de los materiales, sugieren que son fases inactivas.

Es de notar que para los materiales 2BiT-650 y 2BiT-800 poseen composición de fases cristalinas ( $Bi_4Ti_3O_{12}$ ,  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$ ) muy similares, pero presentan actividades fotocatalíticas para la reducción de 4-nitrofenol muy diferentes, denotando que las propiedades fotocatalíticas son influenciadas por otros factores adicionales a la composición cristalina, como lo es la sinterización, área y carga superficial, entre otros [24].

Por otra parte, hay que resaltar que el material más activo (2BiT-750) se caracteriza por presentar tres fases cristalinas, para las cuales existe la posibilidad de formar una hetero unión que facilita la separación de portadores de carga fotogenerados ( $e^-$  y  $h^+$ ), y de esta forma contribuir favorablemente a la actividad fotocatalítica.

### Proceso de conversión

De acuerdo con lo reportado en la literatura, el proceso de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol, usando agentes reductores, consta de 6 transferencias de electrones que dan lugar a 5 intermediarios, de los cuales destacan el 4-nitrosufenol y 4-hidroxilaminafenol como los más estables, en donde la cinética de formación de cada intermediario posee velocidad de reacción particular, existiendo entonces un paso limitante para que se complete el proceso [53]. Sin embargo, pocos trabajos han reportado la presencia de estos intermediarios usando técnicas no accesibles. Por lo que es necesario determinar la presencia de otros intermediarios para poder dar un posible mecanismo del proceso de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

Realizando un análisis de los espectros UV-Vis de la solución de 4-nitrofenol/ $N_2H_4$  obtenidos para cualquier material evaluado a diferentes tiempos de irradiación UV, no es posible observar cambios batocrómicos o hipsocrómicos de las bandas de absorción y tampoco la presencia de otros picos de absorción relacionados con alguno de estos intermediarios más estables. Esto posiblemente se debe a que la concentración de cualquier producto intermediario formado es muy pequeña, y por lo tanto la contribución de su absorbancia es mínima. Además, sus máximas absorbancias pueden estar traslapados por el pico máximo de absorción del 4-nitrofenolato. La baja concentración también se debe a que tales intermediarios ya han sido convertidos hacia el producto final al momento del análisis.

Para el proceso de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol, a diferencia de muchas otras reacciones redox, no se dispone de valores de potencial de reducción estándar para aplicar este concepto.

Sin embargo, no es del todo correcto aplicar este concepto por las siguientes razones:

- Los potenciales de reducción estándar consideran actividades a concentraciones de 1M para especies en disolución (generalmente a pH = 0), condiciones que no se cumplen al iniciar el proceso fotocatalítico en presencia de hidracina (medio alcalino, pH ~8).
- Los potenciales de reducción que involucran transferencias de varios electrones son un promedio de potenciales de reducción de transferencia de un electrón, por lo que el potencial de reducción de la primera transferencia de electrón difiere del potencial global, existiendo la posibilidad de que no posea el potencial eléctrico adecuado para la transferencia del primer electrón.

- El potencial de reducción estándar reportado fue medido por un electrodo de metal de referencia, generalmente Pt platinizado, y este valor se modificará si se cambia el material del electrodo de referencia.

Para proponer un mecanismo del proceso de foto-reducción del 4-nitrofenol, usando materiales de titanato de bismuto (III), hay que tomar en cuenta las propiedades fisicoquímicas y superficiales del material. Por tal motivo, de acuerdo con los análisis de espectroscopia de FTIR se observa que todos los materiales ya calcinados carecen de grupos funcionales orgánicos, nitratos, carbonatos, de este modo las moléculas de 4-nitrofenol e hidracina, reaccionarán directamente con la superficie de las fases cristalinas, sin la intervención de grupos funcionales. Esto es relevante dado que tales grupos funcionales podrían afectar el mecanismo de reacción oxidación-reducción y por ende, la velocidad de disminución de concentración de 4-nitrofenol.

Por otra parte, del análisis de propiedades ópticas se sugiere que todos los materiales calcinados muestran absorción de luz con longitud de onda cercana a 365 nm, lo cual indica que todos los materiales tienen la misma probabilidad de formar portadores de carga empleando la lámpara UV-365nm para las pruebas fotocatalíticas.

Por lo tanto, considerando que los materiales contienen la presencia de las fases cristalinas de menor estequiometría de bismuto,  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$  y  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.24}$ , la morfología y el área superficial, se sugiere que la actividad fotocatalítica de estos materiales puede deberse a:

- La presencia de vacancias de átomos superficiales, que funcionan como “sitios activos”, estos conducen a la formación de estados de transición apropiados para la transferencia electrónica. Es posible que las fases  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$  y  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$ , exista un gran número de estas vacancias en la superficie.
- Estas fases cristalinas pueden generar una gran cantidad de portadores de carga (electrones y huecos), disponibles para migrar a la superficie para ser empleados por los estados de transición, dando lugar a la reacción fotocatalítica-
- A la formación de hetero-uniones con 2 o más fases cristalinas que favorecen la separación de portadores de carga, mediante la migración de un tipo específico portadores de carga (por ejemplo, electrones) a una de estas fases.

# Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos se concluye:

- El método sol gel, permite la formación de micropartículas de titanatos de bismuto (III), incrementando el tamaño de partícula, al aumentar la relación estequiométrica de  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$ .
- A baja relación estequiométrica de iones  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$  se observa la presencia de las fases  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$  y  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$  y al incrementar la relación estequiométrica de iones  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$  se favorece la formación de las fases  $Bi_4Ti_3O_{12}$  y  $Bi_{12}TiO_{20}$ .
- Al variar la temperatura de calcinación en el material 2BiT-X se observó la predominancia de la fase  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$  en todo el intervalo de temperaturas,  $Bi_4Ti_3O_{12}$  a 650 y 800°C, y la formación de la fase  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$  entre 700 y 750°C, en la aparente descomposición de  $Bi_4Ti_3O_{12}$ .
- La presencia de las fases cristalinas  $\alpha - Bi_2Ti_4O_{11}$  y  $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$  o la posible formación de heterounión entre ellas, sugieren ser las responsables de la actividad fotocatalítica, en la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol con hidracina acuosa, siendo el mejor resultado del material con la relación estequiométrica  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$  de 2:3 calcinado a 750°C, logrando una constante de velocidad ( $k_{app}$ ) de 0.0241 ppm/min.
- Al aumentar la temperatura de calcinación, en materiales con la relación estequiométrica  $Bi^{3+}:Ti^{4+}$  de 2:3, aumenta la velocidad de disminución de 4-nitrofenol, encontrándose el mejor resultado en materiales calcinados a 750°C.

# APENDICE A

## Potenciales de reducción en procesos fotocatalíticos asistidos por semiconductores

A continuación, se presenta un breve análisis de los principios termodinámicos aplicados a procesos fotocatalíticos asistidos por materiales semiconductores.

En una reacción fotocatalítica heterogénea asistida por semiconductores, desde un punto de vista termodinámico, el fotocatalizador durante la irradiación, a condiciones de presión y temperatura constante, debe cumplir lo siguiente:

- Los electrones fotogenerados ( $e^-$ ) deben tener un potencial eléctrico más alto (más negativo) que el potencial de reducción asociado al par redox de la especie química aceptora de electrones ( $E_{A^+/A}$ ).
- Los huecos fotogenerados ( $h^+$ ) deben tener un potencial eléctrico más bajo (más positivo) que el potencial de reducción asociado al par redox de la especie química donadora de electrones ( $E_{D^+/D}$ ).

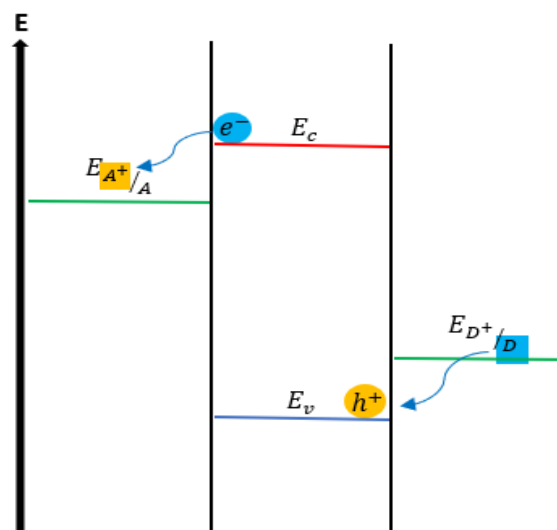


Ilustración A.5. Esquema del principio de transferencia electrónica entre un semiconductor y especies químicas en el electrolito.

De esta manera, la transferencia electrónica entre el fotocatalizador y las especies químicas del electrolito es espontánea (Ilustración A.1), debido a una disminución en la energía libre de los electrones.

Estos potenciales de reducción ( $E_{A^+/A}$ ) y ( $E_{D^+/D}$ ) se obtienen mediante la medición de la diferencia de potencial eléctrico entre 2 electrodos, en donde uno de ellos actúa como electrodo de referencia. El valor del potencial eléctrico es expresado cuando el electrodo de referencia se comporta como cátodo, (ocurre un proceso de reducción), debido al flujo de electrones que experimenta hacia él. De tal forma, que valores positivos del potencial eléctrico indican que el electrodo de referencia se reduce, y los valores negativos, que se oxida. De esta manera, el

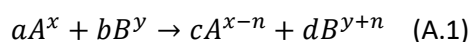


electrodo de referencia más utilizado es el electrodo normal de hidrógeno (ENH), el cual debe estar a presión y temperatura constantes durante la medición del potencial de reducción. Cuando la presión equivale a 1 atm y la temperatura es 25°C, el potencial medido es conocido como potencial de reducción estándar ( $E^\circ$ ) y son valores extensivamente ya reportados.

Es importante señalar que el potencial de reducción ( $E_{D+/D}$ ) de una especie química difiere del potencial electroquímico.

El potencial de electrodo ( $E_{redox}$ , con unidades de  $J/C$  o  $V$ ), proviene de la construcción y medición de potencial eléctrico de una celda electroquímica, y el potencial electroquímico ( $\bar{\mu}$ ) es un potencial termodinámico (sus unidades son  $J/mol$ ) de una especie química.

Para plantear la relación entre ambos conceptos, se considera una reacción química redox definida de forma general como:



Cada reactivo ( $A^x$  y  $B^y$ ) y producto ( $A^{x-n}$  y  $B^{y+n}$ ) posee un potencial electroquímico. Y Cada entidad posee un valor particular de potencial electroquímico ( $\bar{\mu}$ ).

$$\bar{\mu}_{A^x} \neq \bar{\mu}_{B^y} \neq \bar{\mu}_{A^{x-n}} \neq \bar{\mu}_{B^{y+n}} \quad (A.2)$$

En condiciones de equilibrio, la suma de los productos de potenciales electroquímicos y coeficientes estequiométricos de las especies químicas producidas es equivalente a los productos de potenciales electroquímicos y coeficientes estequiométricos de las especies químicas reactivas:

$$a\bar{\mu}_{A^x} + b\bar{\mu}_{B^y} = c\bar{\mu}_{A^{x-n}} + d\bar{\mu}_{B^{y+n}} \quad (A.3)$$

Por lo tanto:

$$\sum \bar{\mu}_\sigma \Delta N_\delta = 0 \quad (A.4)$$

Donde:

- $\sigma = A^x, B^y, A^{x-n}, B^{y+n}$
- $\delta = a, b, c, d$

Para un sistema determinado que contenga la reacción química, el cambio de su energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ), está definido por:

$$\Delta G = V\Delta P - S\Delta T + \sum \bar{\mu}_\sigma \Delta N_\sigma \quad (\text{A.5})$$

Si para este sistema se mantienen presión (P) y temperatura (T) constantes, y si es una reacción química redox llevada a cabo en una celda electroquímica, a P y T constante, toda la energía química intercambiada por las especies reactivas es convertida en energía eléctrica.

$$\sum \bar{\mu}_\sigma \Delta N_\sigma = -q\Delta E \quad (\text{A.6})$$

Tal que, la cantidad de carga eléctrica ( $q = nF$ ) participante en la reacción se obtiene de la siguiente manera:

$$\sum \bar{\mu}_\sigma \Delta N_\sigma = -nF\Delta E \quad (\text{A.7})$$

Tal que,  $\Delta E$  es la diferencia de potenciales eléctricos entre los dos electrodos que constituyen la celda electroquímica, por lo tanto, es el potencial eléctrico de la celda  $E_{celda}$ .

$$\Delta G = -nFE_{celda} \quad (\text{A.8})$$

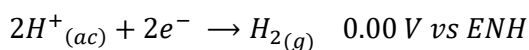
La expresión A.8, es la relación más acertada entre el potencial electroquímico ( $\bar{\mu}$ ) y el potencial de reducción ( $E_{redox}$ ) a presión y temperatura constantes.

Cuando un electrodo se sumerge en un electrolito, se forma la doble capa eléctrica en la interfase electrodo-electrolito, el cual depende de la nivelación del nivel de fermi del electrodo con el potencial electroquímico del electrolito y de los grupos funcionales superficiales de dicho sólido. La carga formada en esta superficie produce una diferencia de potencial eléctrico con respecto a la superficie del electrodo, lo que se conoce como potencial de electrodo.

En el caso del electrodo normal de hidrógeno, un electrodo de Pt-platinizado se sumerge en una solución ácida a pH = 0, en el cual se burbujea  $H_2$  a una presión parcial de 1 atm a 25°C, entonces, la región compacta o la capa de Helmholtz contiene iones  $H^+$ , radicales  $H^*$  y moléculas de  $H_2$  y  $H_2O$  en cantidades propias de las condiciones interfase electrodo-electrolito [18].

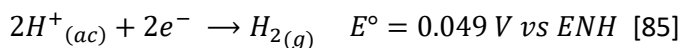
Si este electrodo de Pt-platinizado es conectado con otro electrodo de platino platinizado en las mismas condiciones, se obtiene:

- Para un electrodo de platino platinizado:

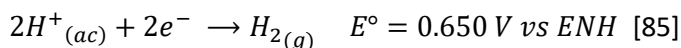


Sin embargo, si este electrodo de platino platinizado es sustituido por otro electrodo inerte, manteniendo las mismas condiciones, se obtiene:

- Para un electrodo de  $\alpha$  – *paladio*:



- Para un electrodo miniatura de vidrio:



Por lo tanto, para una semicelda electroquímica que contenga la reacción  $A^x_{(ac)} + ne^- \rightarrow A^{x-n}_{(ac)}$ , se obtendrá un potencial de reducción con diferente valor si se utiliza un electrodo inerte diferente manteniendo el resto de las condiciones constantes [86].

Por ejemplo, citando a electrodos de *Pt*, y electrodos fotocatalizadores de *TiO<sub>2</sub>*, *Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* y *Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>* empleados contra un mismo electrodo de referencia, se concluye:

$$E^\circ_{A^x/A^{x-n}}^{Pt} \neq E^\circ_{A^x/A^{x-n}}^{TiO_2} \neq E^\circ_{A^x/A^{x-n}}^{Bi_2O_3} \neq E^\circ_{A^x/A^{x-n}}^{Bi_4Ti_3O_{12}} \quad (A.9)$$

En la literatura se utiliza ampliamente el concepto de “potencial de reducción” de una especie química aceptora o donadora de electrones ( $E_{A^+/A}$ ) y ( $E_{D^+/D}$ ) como justificación de la actividad de transferencias de electrones desde el material fotocatalizador, en una determinada reacción química redox llevada a cabo sobre un electrolito acuoso. Sin embargo, estos “potenciales de reducción” son medidos en condiciones estándar y asociados a procesos multielectrónicos de todos los pares redox participantes en las reacciones globales (ilustración A.2), por lo que representa un error, ya que en las reacciones completas se transfieren varios electrones, y dicho “potencial de reducción”, es el valor promedio de todas las  $n$  etapas de transferencia de un electrón a tal condición estándar., y cada valor de potencial pueden diferir de manera importante del potencial global (ilustración A.3):

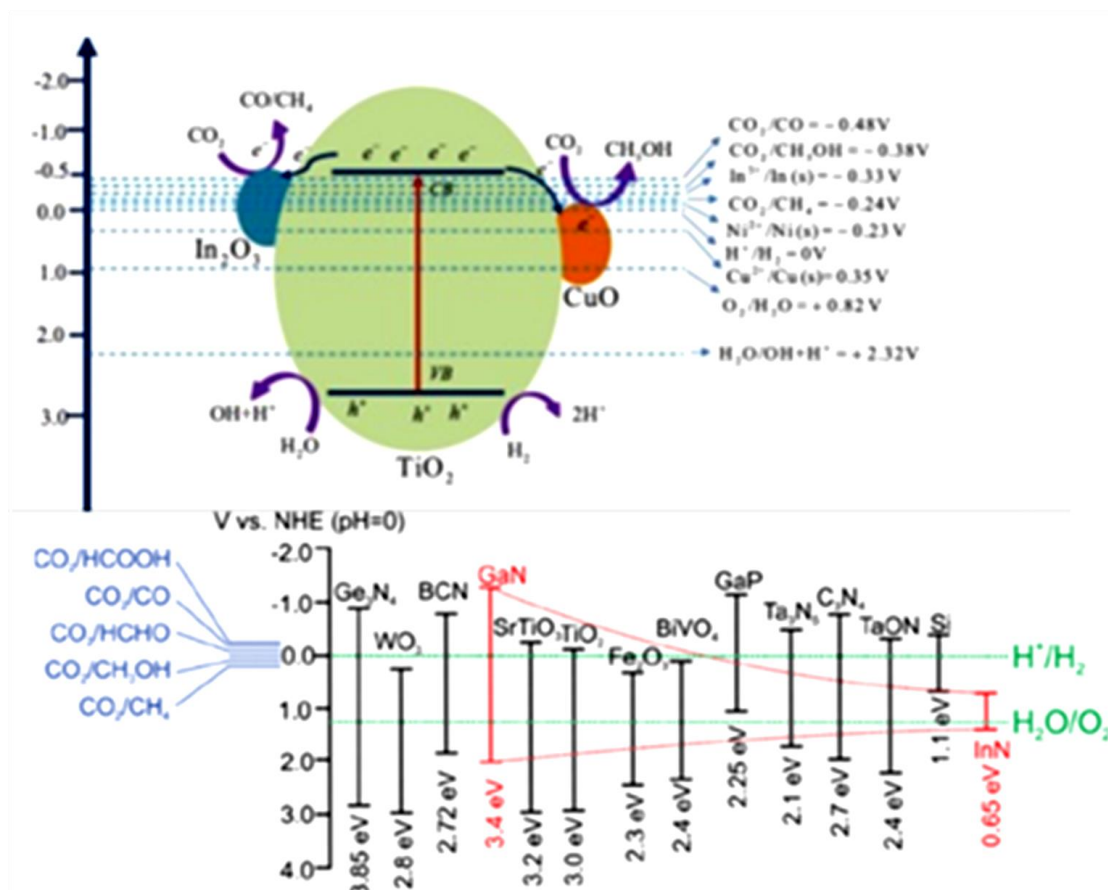
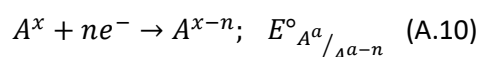
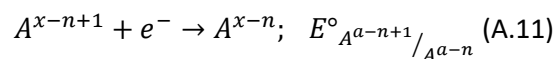


Ilustración A.2. Ejemplos de diagramas típicos del principio termodinámico de funcionamiento de procesos fotocatalíticos [66,67]

Entonces para la reacción química de reducción de una especie química  $A^x$ , aceptora de electrones, dada por la ecuación siguiente:



Se puede plantear diversas ( $n$ ) etapas multielectrónicas, dando como resultado:



Por lo tanto, el potencial de reducción del par  $A^x/A^{x-n}$  está dada por:

$$E^\circ_{A^x/A^{x-n}} = \frac{E^\circ_{A^x/A^{x-1}} + E^\circ_{A^{x-1}/A^{x-2}} + \dots + E^\circ_{A^{x-n+1}/A^{x-n}}}{n} \quad (\text{A.12})$$

Desafortunadamente, los “potenciales de reducción” de cada una de las etapas de un electrón no siempre están disponibles [43].

Si ahora consideramos tanto la reacción de reducción de un agente oxidante ( $A^x$ ) como la de oxidación de un agente reductor ( $B^y$ ), entonces obtenemos como la reacción redox global, lo siguiente:

- a) Reducción:  $A^x + ne^- \rightarrow A^{x-n}$
- b) Oxidación:  $B^y \rightarrow B^{y+n} + ne^-$
- c) Global:  $A^x + B^y \rightarrow A^{x-n} + B^{y+n}$

Si esta reacción es asistida por un fotocatalizador semiconductor tomando en cuenta los principios termodinámicos (ilustración A1), el fotocatalizador deberá generar electrones con un potencial eléctrico mayor (más negativo) que el potencial de reducción asociado al par redox correspondiente a la etapa de transferencia de un electrón de la reacción de reducción con el valor más elevado (más negativo) y huecos con un potencial eléctrico menor (más positivo) que dicho potencial correspondiente a la etapa de transferencia de un electrón de la reacción de oxidación con el valor más bajo (más positivo) (ilustración A.3)

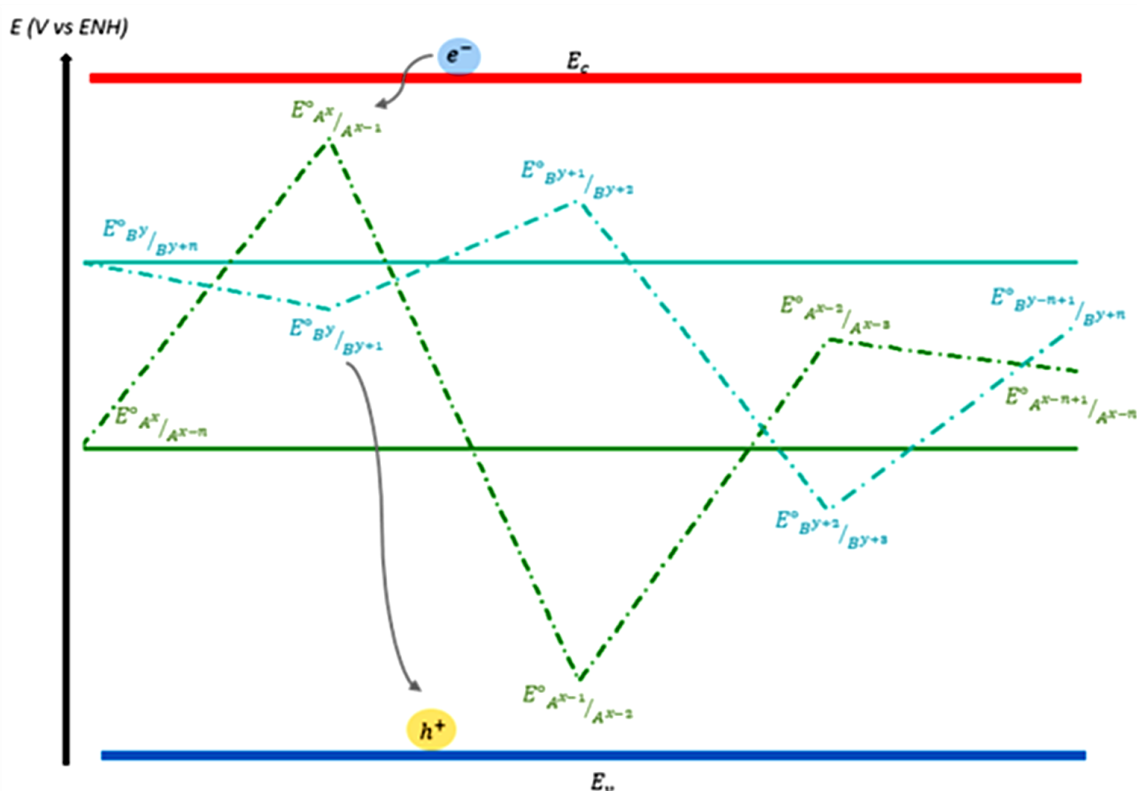


Ilustración A.3. Esquema general de transferencia multielectrónica para una reacción global asistida por un fotocatalizador semiconductor irradiado. Las líneas punteadas representan una posibilidad de los valores de potenciales de reducción de transferencia de un electrón, pueden existir "n" combinaciones de estas posibilidades.

Sin embargo, dado que los potenciales de reducción de cada pares redox para la transferencia de un electrón son medidos en condiciones estándar (1M o presión de 1 atm), estos deben ser ajustados en función de las concentraciones efectivas o actividades de las especies participantes, obedeciendo a la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ \pm \frac{RT}{nF} (2.302) \log Q \quad (\text{A.13})$$

Donde:

- $E^\circ$  es el potencial de reducción del par redox en condiciones estándar en V
- R es la constante universal de los gases:  $8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$
- T es la temperatura en K
- n es el número de electrones intercambiados
- F es la constante de Faraday:  $96485 \frac{C}{mol}$
- 2.302 es el factor de cambio de logaritmo natural a logaritmo decimal
- Q es el cociente de actividades o concentraciones efectivas de una reacción considerando la ecuación A.1:

$$Q = \frac{[a_{A^{x-n}}]^c [a_{By+n}]^d}{[a_{Ax}]^a [a_{By}]^b} \quad (\text{A.14})$$

- $-\frac{RT}{nF} (2.302) \log Q$ , si es una reducción
- $+\frac{RT}{nF} (2.302) \log Q$ , si es una oxidación

Considerando entonces:



Para la construcción de una ecuación apropiada para esta reacción se realizó lo siguiente:

| I                 | Se consideran los diferentes "grados de protonación" que contribuyen a la concentración total de la especie |
|-------------------|---|
| Especie $A^x$     | $[A^x]^{total} = [A^x] + [HA^{x+1}] + [H_2A^{x+2}] + \dots + [H_m A^{x+m}]$                                 |
| Especie $A^{x-n}$ | $[A^{x-n}]^{total} = [A^{x-n}] + [HA^{x+1-n}] + [H_2A^{x+2-n}] + \dots + [H_m A^{x+m-n}]$                   |

|                   |   |
|-------------------|---|
| <b>II</b>         | Se consideran todos los “equilibrios de disociación” total de las especies con diferente grado de protonación (constante acumulativa $\beta$ )  |
| Especie $A^x$     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>HA^{x+1} \rightarrow A^x + H^+ \quad \beta_1^{A^x} = \frac{[A^x][H^+]}{[HA^{x+1}]}</math></li> <li>• <math>H_2A^{x+2} \rightarrow A^x + 2H^+ \quad \beta_2^{A^x} = \frac{[A^x][H^+]^2}{[H_2A^{x+2}]}</math></li> <li>• <math>H_mA^{x+m} \rightarrow A^x + mH^+ \quad \beta_m^{A^x} = \frac{[A^x][H^+]^m}{[H_mA^{x+m}]}</math></li> </ul>   |
| Especie $A^{x-n}$ | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>HA^{x+1-n} \rightarrow A^{x-n} + H^+ \quad \beta_1^{A^{x-n}} = \frac{[A^{x-n}][H^+]}{[HA^{x+1-n}]}</math></li> <li>• <math>H_2A^{x+2-n} \rightarrow A^{x-n} + 2H^+ \quad \beta_2^{A^{x-n}} = \frac{[A^{x-n}][H^+]^2}{[H_2A^{x+2-n}]}</math></li> <li>• <math>H_mA^{x+m-n} \rightarrow A^{x-n} + mH^+ \quad \beta_m^{A^{x-n}} = \frac{[A^{x-n}][H^+]^m}{[H_mA^{x+m-n}]}</math></li> </ul> |

|                   |  |
|-------------------|--|
| <b>III</b>        | Empleando las constantes $\beta$ , se expresan las contribuciones de todas las especies con diferente grado de protonación, en “función de la especie de interés”, construyendo una función dependiente de la acidez ( $\alpha$ )  |
| Especie $A^x$     | $[A^x]^{total} = [A^x] \left( 1 + \frac{[H^+]}{\beta_1^{A^x}} + \frac{[H^+]^2}{\beta_2^{A^x}} + \dots + \frac{[H^+]^m}{\beta_m^{A^x}} \right)$ $[A^x]^{total} = [A^x] \alpha_{(H^+)}^{A^x} \rightarrow [A^x] = \frac{[A^x]^{total}}{\alpha_{(H^+)}^{A^x}}$   |
| Especie $A^{x-n}$ | $[A^{x-n}]^{total} = [A^{x-n}] \left( 1 + \frac{[H^+]}{\beta_1^{A^{x-n}}} + \frac{[H^+]^2}{\beta_2^{A^{x-n}}} + \dots + \frac{[H^+]^m}{\beta_m^{A^{x-n}}} \right)$ $[A^{x-n}]^{total} = [A^{x-n}] \alpha_{(H^+)}^{A^{x-n}} \rightarrow [A^{x-n}] = \frac{[A^{x-n}]^{total}}{\alpha_{(H^+)}^{A^{x-n}}}$ |

Una vez obtenido la dependencia de las especies  $A^x$  y  $A^{x-n}$  con respecto a la acidez, se construye el cociente de actividades  $Q$ :

$$Q = \frac{(a_{A^{x-n}})^c}{(a_{A^x})^a} = \frac{(\gamma_{A^{x-n}})^c [A^{x-n}]^c}{(\gamma_{A^x})^a [A^x]^a} = \frac{(\gamma_{A^{x-n}})^c \left( \frac{[A^{x-n}]^{total}}{\alpha_{(H^+)}^{A^{x-n}}} \right)^c}{(\gamma_{A^x})^a \left( \frac{[A^x]^{total}}{\alpha_{(H^+)}^{A^x}} \right)^a} = \frac{(\gamma_{A^{x-n}})^c ([A^{x-n}]^{total})^c (\alpha_{(H^+)}^{A^x})^a}{(\gamma_{A^x})^a ([A^x]^{total})^a (\alpha_{(H^+)}^{A^{x-n}})^c}$$

Y finalmente obteniendo la Ecuación de Nernst:

$$E_{A^x/A^{x-n}} = E^\circ_{A^x/A^{x-n}} - \frac{RT}{nF} (2.302) \log \left[ \frac{(\gamma_{A^{x-n}})^c ([A^{x-n}]^{total})^c (\alpha_{(H^+)}^{A^x})^a}{(\gamma_{A^x})^a ([A^x]^{total})^a (\alpha_{(H^+)}^{A^{x-n}})^c} \right] \quad (A.15)$$



Para esta situación, se desarrollan los pasos I, II, y III para obtener la dependencia de las especies  $A^x$  y  $A^{x-1}$  con respecto a la acidez, para poder construir un cociente de actividades **Q**, y de este modo obtener una ecuación de Nernst

$$E_{A^x/A^{x-1}} = E^\circ_{A^x/A^{x-1}} - \frac{RT}{F} (2.302) \log \left[ \frac{(\gamma_{A^{x-1}})^c ([A^{x-1}]^{total})^c (\alpha_{(H^+) }^{A^x})^a}{(\gamma_{A^x})^a ([A^x]^{total})^a (\alpha_{(H^+) }^{A^{x-1}})^c} \right] \quad (A.16)$$

Sin embargo, hay que tomar en cuenta que cambia dependiendo si el sistema está fuera o dentro del equilibrio. Considerando una celda electroquímica constituida por una semicelda con la reacción de reducción  $A^x_{(ac)} + ne^- \rightarrow A^{x-n}_{(ac)}$ , y una semicelda con la reacción de oxidación  $B^y_{(ac)} \rightarrow B^{y+n}_{(ac)} + ne^-$ , existen dos posibles estados:

- a) **estado de equilibrio**, que es cuando la diferencia de potencial eléctrico entre ambas semiceldas es 0 V, y
- b) **estado fuera del equilibrio**, que es cuando existe una diferencia de potencial eléctrico entre ambas semiceldas.

Ambos casos mencionados, son posibles en una celda fotoelectroquímica. Cuando el sistema está en **estado de equilibrio**, es necesario aplicar un trabajo externo (por ejemplo: energía fotovoltaica) para producir un producto químico (sea  $A^{x-n}$  y  $B^{y+n}$ , productos de las reacciones generales planteadas), si el trabajo externo proviene de energía fotovoltaica, el proceso es conocido como fotosíntesis artificial.

Cuando el sistema está **fuera de equilibrio**, el sistema puede avanzar de forma espontánea (en tiempo no definido), produciendo un producto químico ( $A^{x-n}$  y  $B^{y+n}$ ) o pudiendo realizar un trabajo.

Dado el principio termodinámico de transferencia electrónica entre un electrodo y un electrolito, se plantea el inicio de un proceso fotoelectroquímico en los casos (a) y (b) previamente mencionados, con el fin de conocer si un electrodo o fotocatalizador puede ser capaz de iniciar una reacción redox.



## a. Sistema en equilibrio

### I. Reacción global

Se establece que para la reacción  $A^x + B^y \rightarrow A^{x-n} + B^{y+n}$  que ocurre en una celda electroquímica que llega al equilibrio cuando  $FEM = 0 V$ , por lo tanto:

El potencial de reducción de ambas semiceldas es el mismo:

$$E_{A^x/A^{x-n}} = E_{B^{y+n}/B^y} \quad (A.17)$$

De este modo, se obtiene una igualdad de las ecuaciones de Nernst:

$$E_{A^x/A^{x-n}} - \frac{RT}{nF} (2.302) \log \left[ \frac{(a_{A^{x-n}})^c}{(a_{A^x})^a} \right] = E_{B^{y+n}/B^y} + \frac{RT}{nF} (2.302) \log \left[ \frac{(a_{B^{y+n}})^d}{(a_{B^y})^b} \right] \quad (A.18)$$

Se despejan las actividades:

$$e^{\frac{nF \left( E_{A^x/A^{x-n}} - E_{B^{y+n}/B^y} \right)}{RT}} = \frac{(a_{A^{x-n}})^c (a_{B^{y+n}})^d}{(a_{A^x})^a (a_{B^y})^b} \quad (A.19)$$

Las actividades pueden ser expresadas como el producto del coeficiente de actividad ( $\gamma$ ) por la concentración:

$$e^{\frac{nF \left( E_{A^x/A^{x-n}} - E_{B^{y+n}/B^y} \right)}{RT}} = \frac{(\gamma_{A^{x-n}})^c [A^{x-n}]^c (\gamma_{B^{y+n}})^d [B^{y+n}]^d}{(\gamma_{A^x})^a [A^x]^a (\gamma_{B^y})^b [B^y]^b} \quad (A.20)$$

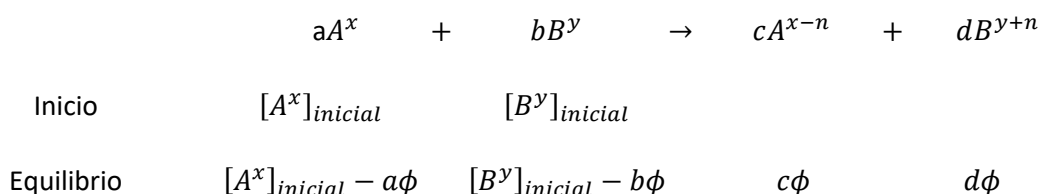
Se despeja el cociente de concentraciones al equilibrio:

$$\left( \frac{(\gamma_{A^x})^a (\gamma_{B^y})^b}{(\gamma_{A^{x-n}})^c (\gamma_{B^{y+n}})^d} \right) e^{\frac{nF \left( E_{A^x/A^{x-n}} - E_{B^{y+n}/B^y} \right)}{RT}} = \frac{[A^{x-n}]^c [B^{y+n}]^d}{[A^x]^a [B^y]^b} \quad (A.21)$$

Se obtiene la expresión de la constante de equilibrio:

$$\left( \frac{(\gamma_{A^x})^a (\gamma_{B^y})^b}{(\gamma_{A^{x-n}})^c (\gamma_{B^{y+n}})^d} \right) e^{\frac{nF \left( E_{A^x/A^{x-n}} - E_{B^{y+n}/B^y} \right)}{RT}} = K_{eq} \quad (A.22)$$

Ahora se considera el avance de reacción:



Por lo tanto, considerando el cociente de concentraciones al equilibrio, se obtiene:

$$K_{eq} = \frac{[A^{x-n}]^c [B^{y+n}]^d}{[A^x]^a [B^y]^b} = \frac{[c\phi]^c [d\phi]^d}{[[A^x]_{\text{inicial}} - a\phi]^a [[B^y]_{\text{inicial}} - b\phi]^b} \quad (\text{A.23})$$

Los términos  $[[A^x]_{\text{inicial}} - a\phi]$ ,  $[[B^y]_{\text{inicial}} - b\phi]$ ,  $[c\phi]$  y  $[d\phi]$  representan las concentraciones al equilibrio de  $A^x$ ,  $B^y$ ,  $A^{x-n}$  y  $B^{y+n}$ , respectivamente.

Es necesario despejar estos términos a partir de la ecuación A.23.

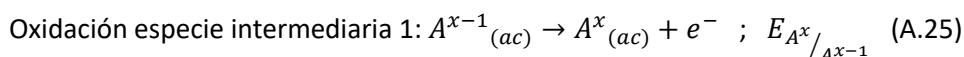
Dichos términos se pueden ingresar en la ecuación de Nernst correspondiente para obtener el potencial de reducción de las semiceldas con respecto a una referencia (por ejemplo: ENH) cuando el sistema se encuentra en equilibrio. Al estar en equilibrio, el potencial de ambas semiceldas es el mismo, por lo tanto:

$$\begin{aligned}
 E^{\circ}_{A^x/A^{x-n}} - \frac{RT}{nF} (2.302) \log \left[ \frac{(\gamma_{A^{x-n}})^c [c\phi]^c}{(\gamma_{A^x})^a [[A^x]_{\text{inicial}} - a\phi]^a} \right] &= E^{\circ}_{B^{y+n}/B^y} + \\
 + \frac{RT}{nF} (2.302) \log \left[ \frac{(\gamma_{B^{y+n}})^d [d\phi]^d}{(\gamma_{B^y})^b [[B^y]_{\text{inicial}} - b\phi]^b} \right] & \quad (\text{A.24})
 \end{aligned}$$

## II. transferencia de un electrón

Es necesario establecer que en el equilibrio no existen transferencias de electrones en cualquier etapa involucrada de transferencia de un electrón.

Tomando la reacción  $A^x_{(ac)} + ne^- \rightarrow A^{x-n}_{(ac)}$ , se define que las especies intermediarias, por ejemplo  $A^{x-1}$ , puede ser reducido u oxidado en semiceldas de una celda electroquímica



Reducción especie intermediaria 1:  $A^{x-1}_{(ac)} + e^- \rightarrow A^{x-2}_{(ac)}$  ;  $E_{A^{x-1}/A^{x-2}}$  (A.26)

Si existe diferencia de potencial eléctrico entre ambas semiceldas, el sistema tendrá un avance espontáneo, pudiendo realizar un trabajo hasta alcanzar el equilibrio, entonces:

$$E_{A^x/A^{x-1}} = E_{A^{x-1}/A^{x-2}} \quad (A.27)$$

Esto es válido para cualquier intermediario,  $E_{A^x/A^{x-n}}$ , y considerando que el potencial de reducción de una reacción global es el promedio de los potenciales de reducción de todas las transferencias de un electrón involucradas:

$$E_{A^x/A^{x-n}} = \frac{E_{A^x/A^{x-1}} + E_{A^{x-1}/A^{x-2}} + \dots + E_{A^{x-n+1}/A^{x-n}}}{n} \quad (A.28)$$

Entonces en las condiciones de equilibrio (ilustración A.4),

$$E_{A^x/A^{x-n}} = E_{A^x/A^{x-1}} = E_{A^{x-1}/A^{x-2}} = \dots = E_{A^{x-n+1}/A^{x-n}} \quad (A.29)$$

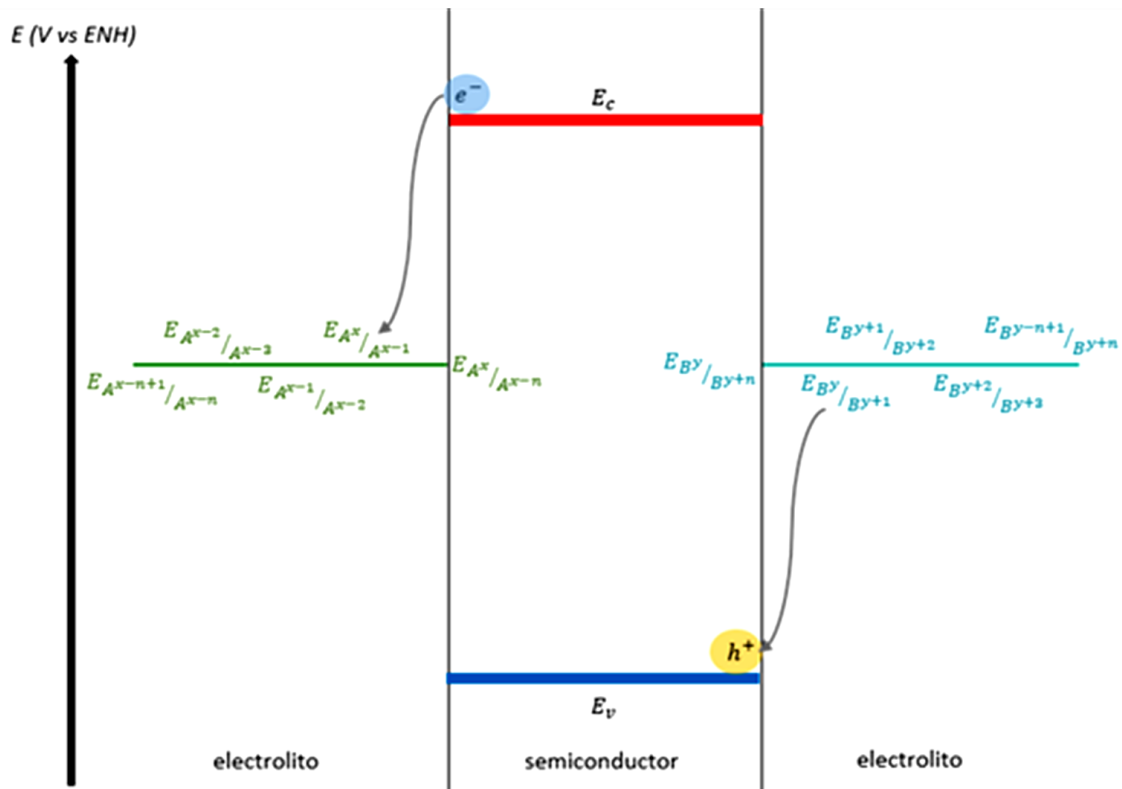


Ilustración A.4. Diagrama propuesto para un sistema en equilibrio asistido por un fotocatalizador semiconductor.

## b. Sistema fuera de equilibrio

### I. Reacción global

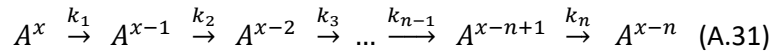
Se establece que para la reacción  $A^x + B^y \rightarrow A^{x-n} + B^{y+n}$  que ocurre en una celda electroquímica esta fuera del equilibrio cuando  $FEM \neq 0 V$ , por lo tanto:

$$E_{A^x/A^{x-n}} \neq E_{B^{y+n}/B^y} \quad (\text{A.30})$$

### II. Transferencias de un electrón

Dado que la reacción avanza espontáneamente, existe un flujo de electrones de la especie  $B^y$  a la especie  $A^x$ , formando y descomponiendo intermediarios durante el proceso. La acumulación de estos intermediarios depende de la velocidad de reacción en cada una de estas transferencias.

Tomando en cuenta esto, la transferencia electrónica en la reacción  $A^x_{(ac)} + ne^- \rightarrow A^{x-n}_{(ac)}$  ocurre:



Donde  $k$  son constantes de rapidez de reacción.

De esta manera, dado que el potencial de reducción depende directamente de la concentración de las especies participantes, cada etapa de un electrón tiene un potencial de reducción muy difícil de calcular, ya que cambiara en función de las velocidades de reacción de cada etapa. Es posible establecer (ilustración A.5):

$$E_{A^x/A^{x-1}} \neq E_{A^{x-1}/A^{x-2}} \neq \dots \neq E_{A^{x-n+1}/A^{x-n}} \quad (\text{A.32})$$

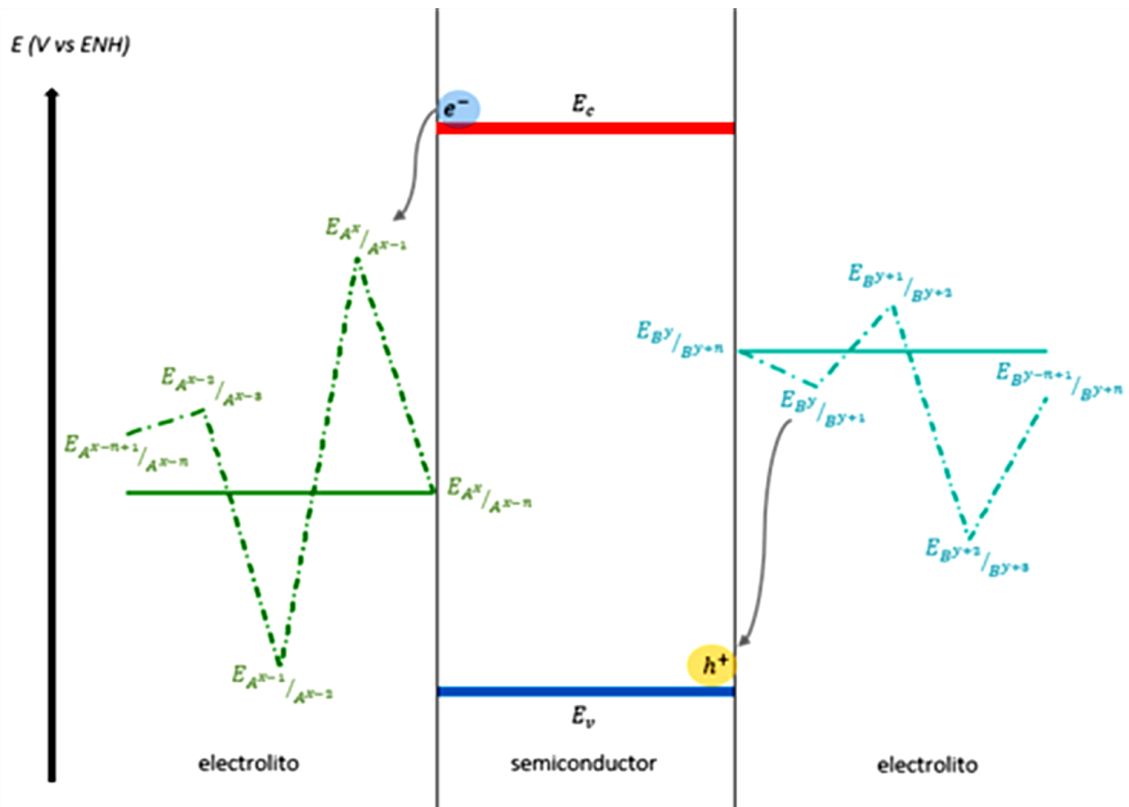


Ilustración A.5. Diagrama propuesto para un sistema fuera del equilibrio asistido por un fotocatalizador semiconductor. La posición de las líneas punteadas tiene “n” configuraciones y cambian conforme transcurre el tiempo de reacción.

# APENDICE B

## Reactivos empleados

Para obtener materiales constituidos por fases cristalinas de titanato de bismuto en laboratorio por el método sol-gel, se pueden emplear los siguientes reactivos:

### Precursor de $Bi^{3+}$ : nitrato de bismuto (III) pentahidratado

- fórmula química:  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$
- pureza: 98% (Aldrich)
- clasificación del sistema armonizado globalmente (GHS por sus siglas en inglés) [68,69]
  - sólidos comburentes: categoría 2 (peligro, oxidante)
  - toxicidad aguda oral: categoría 5 (atención, puede ser nocivo para la salud)
  - irritación ocular: categoría 2A (atención, provoca irritación ocular grave)
  - Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única: categoría 3 (puede irritar vías respiratorias)
- Costo (Aldrich 2019) [70]:
  - 100 g: \$763.00
  - 500 g: \$2144.00

### Precursor de $Ti^{4+}$ : Isopropoxido de titanio (IV)

- fórmula química:  $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$
- pureza: 97% (Aldrich)
- clasificación del sistema armonizado globalmente (GHS por sus siglas en inglés) [69,71]
  - líquidos inflamables: categoría 3 (atención, líquidos y vapores inflamables)
  - toxicidad aguda por inhalación: categoría 5 (atención, puede ser nocivo si se inhala)
  - irritación cutánea: categoría 3 (atención, provoca una leve irritación cutánea)
  - irritación ocular: categoría 2A (atención, provoca irritación ocular grave)
  - Toxicidad específica de órganos diana, exposición única: categoría 3 (puede provocar somnolencia o vértigo)

- Costo (Aldrich 2019) [72]:
  - 100 ml: \$975.00
  - 500 ml: \$1562.00
  - 1 L: \$2252.00
  - 2.5 L: \$4783.00

#### **Diluyente: ácido acético glacial**

- fórmula química:  $CH_3COOH$
- pureza: 99.8% (J. T. Baker)
- clasificación del sistema armonizado globalmente (GHS por sus siglas en inglés) [69,73]
  - líquidos inflamables: categoría 3 (atención, líquidos y vapores inflamables)
  - corrosión: categoría 1A (peligro, provoca graves quemaduras en la piel)
  - irritación ocular: categoría 1 (peligro, provoca lesiones oculares graves)
- costo (J. T. Baker 2019) [74]:
  - 500 ml: \$<sup>usa</sup>94.00 = \$1786.00
  - 2.5 L: \$<sup>usa</sup>196.00 = \$3724.00

#### **Disolvente: 1-butanol**

- Fórmula química:  $CH_3(CH_2)_3OH$
- Pureza: 99.4% (Meyer)
- Clasificación del sistema armonizado globalmente (GHS por sus siglas en inglés) [69,75]
  - irritación ocular: categoría 1 (peligro, provoca lesiones oculares graves)
  - líquidos inflamables: categoría 3 (atención, líquidos y vapores inflamables)
  - toxicidad aguda oral: categoría 4 (atención, nocivo en caso de ingestión)
  - Toxicidad específica de órganos diana, exposición única: categoría 3 (puede provocar somnolencia o vértigo)
- Costo (Aldrich 2019) [76]
  - 500 ml: \$1240.00
  - 1 L: \$1621.00
  - 2.5 L: \$2410.00

**Agente hidrolizante: Agua destilada**

- Formula química: H<sub>2</sub>O
- Pureza: 100%
- Costo (Thermo Scientific 2019) [77]
  - 1 gal: \$<sup>usa</sup>21.81 = \$414.39
  - 5 gal: \$<sup>usa</sup>58.93 = \$1119.67



# Bibliografía

- [1] Jacobson, M. Z. (2009). *Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security*. Energy Environ. Sci., 2(2), 148–173.
- [2] Züttel, A; Borgschulte, A; Schlapbach, L. (2008). *Hydrogen as a Future Energy Carrier*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany,
- [3] Mitchell, S. C; Waring, R. H. (2000). *Aminophenols*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- [4] a) U. S. Environmental Protection Agency, 4-nitrophenol, Health and Environmental Effects Profile No. 135, Washington DC, 1980. b) NORMA Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005.
- [5] *Total primary energy supply. Energy Education*.  
[https://energyeducation.ca/encyclopedia/Total\\_primary\\_energy\\_supply?fbclid=IwAR1VKSI-ahaR8ebfnVvNX7hI94\\_RL2A2WcwWjyqkitAOd8YcrygG3ZAKsaU](https://energyeducation.ca/encyclopedia/Total_primary_energy_supply?fbclid=IwAR1VKSI-ahaR8ebfnVvNX7hI94_RL2A2WcwWjyqkitAOd8YcrygG3ZAKsaU)
- [6] Anastas, P; Eghbali, N. (2010). *Green Chemistry: Principles and Practice*. Chem. Soc. Rev., 39(1), 301–312.
- [7] Mills, A; Le Hunte, S. (1997). *An overview of semiconductor photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 108(1), 1–35.
- [8] Chen, X; Shen, S; Guo, L; Mao, S. S. (2010). *Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation*. Chemical Reviews, 110(11), 6503–6570.
- [9] Patil, K. C; Rattan, T. M. (2014) *Inorganic Hydrazine Derivatives. Synthesis, Properties and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd.
- [10] Spasiano, D; Marotta, R; Malato, S; Fernandez-Ibañez, P; Di Somma, I. (2015). *Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach*. Applied Catalysis B: Environmental, 170-171, 90–123.
- [11] Meng, X; Zhang, Z. (2016). *Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 423, 533–549.
- [12] Atkins, P.W. *Química Física*. Sexta edición, ediciones Omega S.A.
- [13] Grätzel, M. (2001). *Photoelectrochemical cells*. Nature, 414(6861), 338–344.
- [14] Candal R. J; Bيلمes S. A; Miguel A. Blesa M. A. (2001) *Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, capítulo 4: SEMICONDUCTORES CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA*. Texto colectivo por la Red CYTED VIII-G, Madrid.
- [15] Greiner, M. T; Helander, M. G; Tang, W.-M; Wang, Z.-B; Qiu, J; Lu, Z.-H. (2011). *Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides*. Nature Materials, 11(1), 76–81.
- [16] Vande, N. A. (2003). *Electroquímica y electrocatálisis Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones*. Volumen 1a. Primera edición, e-libro.net, Buenos Aires.
- [17] Khan, S. U. M; Kainthla, R. C; Bockris, J. O. M. (1987). *The redox potential and the Fermi level in solution*. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(23), 5974–5977.  
doi:10.1021/j100307a032
- [18] Harris, D. C. (2007). *Quantitative Chemical Analysis*. Seventh edition. W. H. Freeman and Company.
- [19] Hernández, A; Acevedo, P; Bizarro, M; Rodil, S.E; Gómez, R. (2018). *Photoreduction of 4-nitrophenol in the presence of carboxylic acid using CdS nanofibers*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Volume 29, Issue 9, pp 7345–7355.

- [20] Xu, 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.
- [21] Jiang, C; Moniz, S. J. A; Wang, A; Zhang, T; Tang, J. (2017). *Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges*. Chemical Society Reviews, 46(15), 4645–4660.
- [22] Robert J. Hunter, R. H. Ottewill, R. L. Rowell. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. Academic press, third edition, 1988.
- [23] Brown, M. A; Abbas, Z; Kleibert, A; Green, R. G; Goel, A; May, S; Squires, T. M. (2016). *Determination of Surface Potential and Electrical Double-Layer Structure at the Aqueous Electrolyte-Nanoparticle Interface*. Physical Review X, 6(1).
- [24] Zhang, Z; Yates, J. T. (2012). *Band Bending in Semiconductors: Chemical and Physical Consequences at Surfaces and Interfaces*. Chemical Reviews, 112(10), 5520–5551.
- [25] Mohamed, H. H; Bahnemann, D. W. (2012). *The role of electron transfer in photocatalysis: Fact and fictions*. Applied Catalysis B: Environmental, 128, 91–104.
- [26] Cheng, H; Huang, B; Dai, Y; Qin, X; Zhang, X; Wang, Z; Jiang, M. (2009). *Visible-light photocatalytic activity of the metastable  $Bi_{20}TiO_{32}$  synthesized by a high-temperature quenching method*. Journal of Solid State Chemistry, 182(8), 2274–2278.
- [27] Xie, R; Zhang, L; Xu, H; Zhong, Y; Sui, X; Mao, Z. (2015). *Fabrication of Z-scheme photocatalyst  $Ag-AgBr/Bi_{20}TiO_{32}$  and its visible-light photocatalytic activity for the degradation of isoproturon herbicide*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 406, 194–203.
- [28] Du, C; Li, D; He, Q; Liu, J; Li, W; He, G; Wang, Y. (2016). *Design and simple synthesis of composite  $Bi_{12}TiO_{20}/Bi_4Ti_3O_{12}$  with a good photocatalytic quantum efficiency and high production of photo-generated hydroxyl radicals*. Physical Chemistry Chemical Physics, 18(38), 26530–26538.
- [29] Skiker, R; Zourabi, M; Saidi, M; Ziat, K. (2018). *Facile coprecipitation synthesis of novel  $Bi_{12}TiO_{20}/BiFeO_3$  heterostructure serie with enhanced photocatalytic activity for removal of methyl orange from water*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 119, 265–275.
- [30] Yu, W; Zou, L; Wang, H; Wang, X. (2018). *Novel  $Bi_{12}TiO_{20}/g - C_3N_4$  composite with enhanced photocatalytic performance through Z-scheme mechanism*. Journal of Materials Science, 53, 14, 10039–10048.
- [31] Feng Yao, W; Wang, H; Hong Xu, X; Feng Cheng, X; Huang, J; Xia Shang, S; Na Yang, X; Wang, M. (2003). *Photocatalytic property of bismuth titanate  $Bi_{12}TiO_{20}$  crystals*. Applied Catalysis A: General, 243(1), 185–190.
- [32] Wei, W; Dai, Y; Huang, B. (2009). *First-Principles Characterization of Bi-based Photocatalysts:  $Bi_{12}TiO_{20}$ ,  $Bi_2Ti_2O_7$ , and  $Bi_4Ti_3O_{12}$* . J. Phys. Chem, 113, 5658–5663.
- [33] Liu, B; Mo, Q; Zhu, J; Hou, Z; Peng, L; Tu, Y; Wang, Q. (2016). *Synthesis of Fe and N Co-doped  $Bi_2Ti_2O_7$  Nanofiber with Enhanced Photocatalytic Activity Under Visible Light Irradiation*. Nanoscale Research Letters, 11(1).
- [34] Liu, Y; Zhu, G; Gao, J; Hojamberdiev, M; Luo, H; Zhu, R; Wei, X; Liu, P. (2016). *A novel  $CeO_2/Bi_4Ti_3O_{12}$  composite heterojunction structure with an enhanced photocatalytic activity for bisphenol A*. Journal of Alloys and Compounds, 688, 487–496.
- [35] Zhang, M; Liu, Y; Li, L; Gao, H; Zhang, X. (2015).  *$BiOCl$  nanosheet/ $Bi_4Ti_3O_{12}$  nanofiber heterostructures with enhanced photocatalytic activity*. Catalysis Communications, 58, 122–126.

- [36] Yao, W. F; Wang, H; Xu, X. H; Shang, S. X; Hou, Y; Zhang, Y; Wang, M. (2003). *Synthesis and photocatalytic property of bismuth titanate  $Bi_4Ti_3O_{12}$* . Materials Letters, 57(13-14), 1899–1902.
- [37] Dorrian, J. F; Newnham, R. E; Smith, D. K; Kay, M. I. (1972). *Crystal structure of  $Bi_4Ti_3O_{12}$* . Ferroelectrics, 3(1), 17–27.
- [38] Gu, H; Chen, P; Zhou, Y; Zhao, M; Kuang, A; Li, X. (1998). *Reactions in preparing  $Bi_4Ti_3O_{12}$  ultrafine powders by sol-gel process*. Ferroelectrics, 211(1), 271–280.
- [39] Dawley, J. T; Radspinner, R; Zelinski, B. J. J; Uhlmann, D. R. (2001). *Sol-Gel Derived Bismuth Titanate Thin Films with c-Axis Orientation*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 20(1), 85–93.
- [40] Toyoda, M; Hamaji, Y; Tomono, K; Payne, D. A. (1993). *Synthesis and Characterization of  $Bi_4Ti_3O_{12}$  Thin Films by Sol-Gel Processing*. Japanese Journal of Applied Physics, 32(Part 1, No. 9B), 4158–4162.
- [41] Pham, K. V; Nguyen, V. H; Nguyen, D. P; Do, D. B; Le, M. O; Luc, H. H. (2017). *Hydrothermal Synthesis, Photocatalytic Performance, and Phase Evolution from BiOCl to  $Bi_2Ti_2O_7$  in the Bi-Ti-Cl-O System*. Journal of Electronic Materials, 46(12), 6829–6833.
- [42] Hector, A. L; Wiggin, S. B. (2004). *Synthesis and structural study of stoichiometric  $Bi_2Ti_2O_7$  pyrochlore*. Journal of Solid State Chemistry, 177(1), 139–145.
- [43] Kidchob, T; Malfatti, L; Marongiu, D; Enzo, S; Innocenzi, P. (2010). *Sol-Gel Processing of  $Bi_2Ti_2O_7$  and  $Bi_2Ti_4O_{11}$  Films with Photocatalytic Activity*. Journal of the American Ceramic Society, 93(9), 2897–2902.
- [44] Yao, W. F; Wang, H; Xu, X. H; Zhou, J. T; Yang, X. N; Zhang, Y; Shang, S. X. (2004). *Photocatalytic property of bismuth titanate  $Bi_2Ti_2O_7$* . Applied Catalysis A: General, 259, 29–33.
- [45] Zhao, W; Zhang, C; Liu, Y; Huang, X; Mao, F. (2011). *Visible-Light Photocatalytic Activity of the  $Bi_2Ti_4O_{11}$  Nanorods*. Advanced Materials Research, 306-307, 1416-1419.
- [46] Kahlenberg, V; Böhm, H. (1995). *The structures of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $Bi_2Ti_4O_{11}$* . Acta Crystallographica Section B Structural Science, 51(1), 11–18.
- [47] Zielinska, B; Borowiakpalen, E; Kalenczuk, R. (2008). *Photocatalytic hydrogen generation over alkaline-earth titanates in the presence of electron donors*. International Journal of Hydrogen Energy, 33(7), 1797–1802.
- [48] Townsend, T. K; Browning, N. D; Osterloh, F. E. (2012). *Nanoscale Strontium Titanate Photocatalysts for Overall Water Splitting*. ACS Nano, 6 (8), 7420–7426
- [49] Cousin, P; Ross, R. A. (1990). *Preparation of mixed oxides: a review*. Materials Science and Engineering: A, 130(1), 119–125.
- [50] Rojas Cervantes, M. L. (2015). *Diseño y síntesis de materiales a medida mediante el método sol gel*. Editorial UNED.
- [51] Urkude, K; Thakare, S. R; Gawande, S. (2014). *An energy efficient photocatalytic reduction of 4-nitrophenol*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2(1), 759–764.
- [52] Mohamed, M. M; Al-Sharif, M. S. (2013). *Visible light assisted reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol on  $Aq/TiO_2$  photocatalysts synthesized by hybrid templates*. Applied Catalysis B: Environmental, 142-143, 432–441.
- [53] Kong, X; Zhu, H; Chen, C; Huang, G; Chen, Q. (2017). *Insights into the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol on catalysts*. Chemical Physics Letters, 684, 148–152.

- [54] Chatterjee, A. K. (2017). *X-Ray Diffraction*. Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology, Principles, Techniques, and Applications. 684, 148-152.
- [55] Cortes Rodicio, J. (2016) *Espectroscopia de Transformada de Fourier*. Departamento de física aplicada. P. 1-8.
- [56] Haines, P.J. (2002). *Principles of Thermal Analysis & Calorimetry*. Haines, Royal Society of Chemistry, ISBN 0 85404 610.
- [57] Brundle, C. R; Evans, C. A; Wilson, S. (1992). *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*. Materials characterization series, Boston. Greenwich, CT: Butterworth-Heinemann ; Manning. xix, 751 p.
- [58] Skoog, D. A. et al. (2002) *Principios de Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill, Madrid.
- [59] Torrent, J; Barrón, V. (2008) *Diffuse Reflectance Spectroscopy. Methods of soil Analysis*. Part 5. Mineralogical Methods. SSSA Book Series, no.5. Soil Society of America. 677.
- [60] Koga, H; Kitaoka, T. (2011). *One-step synthesis of gold nanocatalysts on a microstructured paper matrix for the reduction of 4-nitrophenol*. Chemical Engineering Journal, 168(1), 420–425.
- [61] Leelavathi, A; Bhaskara Rao, T; Pradeep, T. (2011). *Supported quantum clusters of silver as enhanced catalysts for reduction*. Nanoscale Research Letters, 6(1), 123.
- [62] Bellamy, L. J. (1975). *The Infrared of complex molecules*. Third edition, Great Britain at the University Press.
- [63] Chen, Z; He, X. (2010). *Low-temperature preparation of nanoplated bismuth titanate microspheres by a sol-gel-hydrothermal method*. Journal of Alloys and Compounds, 497(1-2), 312–315.
- [64] Hung, W. C; Fu, S. H; Tseng, J. J; Chu, H; Ko, T. H. (2007). *Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and iron ion-doped TiO<sub>2</sub> prepared by the sol-gel method*. Chemosphere, 66(11), 2142–2151.
- [65] Noureldine, D; Lardhi, S; Ziani, A; Harb, M; Cavallo, L; Takanebe, K. (2015). *Combined experimental-theoretical study of the optoelectronic properties of non-stoichiometric pyrochlore bismuth titanate*. Journal of Materials Chemistry C, 3(46), 12032–12039.
- [66] Tahir, M; Tahir, B; Saidina Amin, N. A; Alias, H. (2016). *Selective photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>OH over Cu-promoted In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocatalyst*. Applied Surface Science, 389, 46–55.
- [67] Han, W; Li, Z; Li, Y; Fan, X; Zhang, F; Zhang, G; Peng, W. (2017). *The Promoting Role of Different Carbon Allotropes Cocatalysts for Semiconductors in Photocatalytic Energy Generation and Pollutants Degradation*. Frontiers in Chemistry, 5.
- [68] Sigma-aldrich. *Bismuth(III) nitrate pentahydrate, Material Safety Data Sheet*. Versión 5.1. [www.nwmissouri.edu/naturalsciences/sds/b/Bismuth%20III%20nitrate%20pentahydrate.pdf](http://www.nwmissouri.edu/naturalsciences/sds/b/Bismuth%20III%20nitrate%20pentahydrate.pdf).
- [69] Naciones Unidas, Nueva York Y Ginebra (2011). *Sistema globalmente armonizado de clasificación y etiquetado de productos químicos (SGA)*. Cuarta edición revisada. [www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/danger/publi/ghs/ghs\\_rev04/Spanish/ST-SG-AC10-30-Rev4sp.pdf](http://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev04/Spanish/ST-SG-AC10-30-Rev4sp.pdf).
- [70] *Bismuth(III) nitrate pentahydrate reagent grade, 98% | Sigma-Aldrich*. [www.sigmaaldrich.com/Chemical\\_Synthesis](http://www.sigmaaldrich.com/Chemical_Synthesis)
- [71] Toronto Research Chemicals Inc. *Titanium (IV) Isopropoxide, Safety Data Sheet*. Versión 5.0. [www.trc-canada.com/prod-img/MSDS/T446800MSDS.pdf](http://www.trc-canada.com/prod-img/MSDS/T446800MSDS.pdf)
- [72] *Titanium(IV) isopropoxide 97% | Sigma-Aldrich*. [www.sigmaaldrich.com/Chemical\\_Synthesis](http://www.sigmaaldrich.com/Chemical_Synthesis)

- [73] Eastman(TM) Glacial Acetic Acid, SAFETY DATA SHEET.  
ws.eastman.com/ProductCatalogApps/PageControllers/MSDS\_PC.aspx?Product=71001043
- [74] JT Baker Chemicals, Acids & Solvents | Fisher Scientific. www.fishersci.com
- [75] Safety Data Sheet - Chem-Supply, n-butyl alcohol.  
www.chemsupply.com.au/documents/BA0121CH1H.pdf
- [76] 1-Butanol, ACS reagent, ≥99.4% | CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH - Sigma-Aldrich.  
www.sigmaaldrich.com/Chemical\_Synthesis
- [77] Thermo Scientific™ Reagent Grade Deionized Water - Fisher Scientific.  
www.fishersci.ca/shop/products/type-1-reagent-grade-deionized-water/p-4528042
- [78] Solís-Casados, D. A; Escobar-Alarcón, L; Arrieta-Castañeda, A; Haro-Poniatowski, E. (2016). Bismuth–titanium oxide nanopowders prepared by sol–gel method for photocatalytic applications. Materials Chemistry and Physics, 172, 11–19.
- [79] Gao, W; Xi, J; Chen, Y; Xiao, S; Lin, Y; Chen, Y. (2012). A facile and one-step colorimetric determination of hydrazine during formation of size-controlled amidosulfonic acid capped gold nanoparticles. Analytical Methods, 4(11), 3836.
- [80] Nogueira, A. E; Longo, E; Leite, E. R; Camargo, E. R. (2015). Visible-light photocatalysis with bismuth titanate (Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>) particles synthesized by the oxidant peroxide method (OPM). Ceramics International, 41(9), 12073–12080.
- [81] Prakash, P; Garg, A; Roy, M. K; Verma, H. C. (2007). Novel Low-Temperature Synthesis of Ferroelectric Neodymium-Doped Bismuth Titanate Nanoparticles. Journal of the American Ceramic Society, 90(4), 1295–1298.
- [82] Du, X; Xu, Y; Ma, H; Wang, J; Li, X. (2008). Low-Temperature Synthesis of Bismuth Titanate by an Aqueous Sol-Gel Method. Journal of the American Ceramic Society, 91(7), 2079–2082.
- [83] Rao, A. V. P; Robin, A. I; Komarneni, S. (1996). Bismuth titanate from nanocomposite and sol-gel processes. Materials Letters, 28(4-6), 469–473.
- [84] Hernández-Gordillo, A; Arroyo, M; Zanella, R; Rodríguez-González, V. (2014). Photoconversion of 4-nitrophenol in the presence of hydrazine with AgNPs-TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by the sol–gel method. Journal of Hazardous Materials, 268, 84–91.
- [85] Schuldiner, S. (1961). Kinetics of Hydrogen Evolution at Zero Hydrogen Partial Pressure. Journal of The Electrochemical Society, 108(4), 384.
- [86] Bohn, H. L. (1968). Electromotive Force of Inert Electrodes in Soil Suspensions. Soil Science Society of America Journal, 32(2), 211.
- [87] TURCHI, C. (1990). Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. Journal of Catalysis, 122(1), 178–192.
- [88] Qian, J; Yuan, A; Yao, C; Liu, J; Li, B; Xi, F; Dong, X. (2018). Highly efficient photo-reduction of p-nitrophenol by protonated graphitic carbon nitride nanosheets. ChemCatChem.
- [89] Yao, W. F; Xu, X. H; Wang, H; Zhou, J. T; Yang, X. N; Zhang, Y; Shang, S. X; Huang, B. B. (2004). Photocatalytic property of perovskite bismuth titanate. Applied Catalysis B: Environmental, 52(2), 109–116.