



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

LICENCIATURA EN CIENCIA DE MATERIALES SUSTENTABLES

**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES
UNIDAD MORELIA**

**MATERIALES BASE (BiYO_3) PARA
LA DEGRADACIÓN DE
OXITETRACICLINA
EN MEDIO ACUOSO.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**LICENCIADA EN CIENCIA DE MATERIALES
SUSTENTABLES**

P R E S E N T A:

ETHEL GUADALUPE MÉNDEZ VÉLEZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. RIGOBERTO LÓPEZ JUÁREZ

Abril de 2023, Morelia, Michoacán.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



ESCUELA
NACIONAL
DE ESTUDIOS
SUPERIORES
UNIDAD MORELIA

10
años
(2011-2021)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES UNIDAD MORELIA
SECRETARÍA GENERAL
SERVICIOS ESCOLARES

MTRA. IVONNE RAMÍREZ WENCE

DIRECTORA

DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

PRESENTE

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la **sesión ordinaria 07** del **Comité Académico** de la **Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables** de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia, celebrada el día **18 de enero de 2023**, se acordó poner a su consideración el siguiente jurado para la presentación del Trabajo Profesional de la alumna **Ethel Guadalupe Méndez Vélez** de la Licenciatura en **Ciencia de Materiales Sustentables**, con número de cuenta **418128514**, con el trabajo titulado: **"Materiales base (BiYO₃) para la degradación de oxitetraciclina en medio acuoso"**, bajo la dirección como tutor del **Dr. Rigoberto López Juárez**.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

Presidente:	Dr. Orlando Hernández Cristóbal
Vocal:	Dr. Joel Vargas Ortega
Secretario:	Dr. Rigoberto López Juárez
Suplente:	Mtro. Neftalí Razo Pérez
Suplente:	Dr. José Núñez González

Sin otro particular, quedo de usted.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Morelia, Michoacán a 12 de abril de 2023.

DRA. YUNUEN TAPIA TORRES
SECRETARIA GENERAL

CAMPUS MORELIA

Antigua Carretera a Pátzcuaro N° 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta
58190, Morelia, Michoacán, México. Tel: (443)689.3500 y (55)5623.7300, Extensión Red UNAM: 80614
www.enesmorelia.unam.mx

Agradecimientos institucionales

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad Morelia por la oportunidad de formar parte de esta institución y abrirme las puertas al conocimiento.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales Unidad Morelia por permitirme utilizar sus instalaciones.

A la Mtra. Viridiana Maturano Rojas, Técnico Académico del Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA – ICAT) y al Dr. Juan Carlos Duran (ICAT), por su apoyo en las mediciones de área superficial y medición de degradación fotocatalítica de oxitetraciclina utilizando los materiales estudiados, respectivamente. Al Mtro. Neftalí Razo Pérez por la asistencia técnica, al Dr. Orlando Hernández Cristóbal por las imágenes de microscopía electrónica de barrido, ambos de la UNAM-ENES Morelia, además, por aceptar ser parte del jurado, así mismo el Dr. Joel Vargas Ortega y el Dr. José Núñez González. A todos ellos les agradezco por darse el tiempo para enriquecer con sus conocimientos este trabajo.

Agradecimientos personales

Agradezco a mis padres Marisol y José Alberto, por el apoyo, el cariño incondicional que durante todos estos años me han brindado, esos consejos que cada semestre me daban para seguir superándome y que sin su apoyo no podría haber logrado.

A mi hermano Brian por sus consejos y motivación para seguir superándome, a mi hermana Sugey que durante este trabajo siempre estuvo escuchando, a mis abuelos Martha y Marcelino, a mis tías Marisa, Rosio y a todos aquellos familiares que me han visto crecer y llegar hasta aquí.

A mis amigos de carrera; Estefanía, Daniela, Sofía, María, Ballinas, Aldo, Cristian, Pablo, Cheche, Aarón y demás compañeros de carrera que durante la estancia en Morelia me han llenado de muchas experiencias.

Al llegar a Morelia no tenía planeado pertenecer a algún equipo de tocho, pero sin duda las personas que conforman el equipo Quetzales son los mejores.

Agradezco infinitamente;

Al Dr. Rigoberto por su apoyo, paciencia, tiempo y conocimiento brindado antes y durante la tesis.

A la Mtra. Diana por su paciencia, conocimiento y amistad brindada. Al Dr. Rogelio, Mtro. Carlos y Mtro. Alejandro por brindarme también su conocimiento y amistad.

Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron materiales $\text{BiY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ ($x= 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020$) mediante el método Pechini.

El tratamiento térmico al que fueron sometidos los polvos fue de 400 °C, 600 °C y 800 °C durante una hora. Este tratamiento térmico se realizó para observar como influye la temperatura de calcinación en las propiedades de los materiales. Se observó que en las muestras calcinadas a 600 °C y 800 °C se encuentra una fase cúbica, mientras que a 400 °C coexisten dos fases, tetragonal y cúbica, las cuales fueron observadas de manera clara en los resultados de rayos X. Los polvos obtenidos están constituidos por aglomeraciones de nanocristales con un tamaño aproximado de 20 nm, los cuales fueron observados mediante las imágenes de SEM y TEM. La banda prohibida del material BiYO_3 calcinado a 800 °C es de 1.96 eV, mientras que para el $\text{BiY}_{0.980}\text{Pr}_{0.020}\text{O}_3$ a 800 °C fue de 1.87 eV, así se comprobó que para los materiales dopados con praseodimio disminuye la banda prohibida a medida que aumenta la cantidad de agente dopante.

Los resultados de la caracterización de los materiales $\text{BiY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ favorecen la actividad fotocatalítica. Se obtuvo una degradación de la oxitetraciclina en el agua que va de un 40% a un 90% dependiendo de la composición y de la temperatura de calcinación al que se sometió.

Abstract

In the present work $\text{BiY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ ($x= 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020$) materials were synthesized by the Pechini method.

The heat treatment to which powders were subjected was 400 °C, 600 °C and 800 °C for one hour. This heat treatment was carried out to observe how calcination temperature influences the properties of the materials. It was observed that the samples calcined at 600 °C and 800 °C a cubic phase was found, while at 400 °C two phases coexist, tetragonal and cubic, which were clearly observed in the ray-X diffraction results. The obtained powders are constituted by agglomerates of nanocrystals with an approximate size of 20 nm, this was observed by SEM and TEM images. The band-gap of the BiYO_3 material calcined at 800 °C is 1.96 eV, while for the $\text{BiY}_{0.980}\text{Pr}_{0.020}\text{O}_3$ at 800 °C it was 1.87 eV, thus it was proved that for the praseodymium doped materials the band-gap decreases as the amount of dopant increases.

The results of the characterization of $\text{BiY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ materials favor photocatalytic activity. A degradation of oxytetracycline in water ranging from 40% to 90% was obtained depending on the composition and the calcination temperature to which it was subjected.

Índice

Agradecimientos institucionales.....	II
Agradecimientos personales.....	III
Resumen	IV
Abstract.....	V
Índice de figuras.....	VIII
Planteamiento del problema	1
Introducción.....	3
Justificación	4
Hipótesis	5
Objetivos de la investigación	6
Objetivo general	6
Objetivos específicos.....	6
Antecedentes.....	7
Capítulo 1.....	10
<i>Marco teórico</i>	10
1.1 <i>Procesos de Oxidación Avanzada</i>	10
1.2 <i>Fotocatálisis</i>	10
1.3 <i>Fotocatálisis heterogénea</i>	11
1.4 <i>Actividad fotocatalítica en el material</i>	11
1.5 <i>Semiconductor y Banda Prohibida</i>	13
1.6 <i>Dopado</i>	14
1.7 <i>Luz visible</i>	15
1.8 <i>Métodos de preparación de materiales cerámicos</i>	16
1.9 <i>Medicamentos</i>	18
<i>Metodología experimental</i>	20
2.1 <i>Síntesis de los materiales</i>	20
2.2 <i>Caracterización de los materiales estudiados</i>	22
Capítulo 3.....	25
<i>Resultados y discusión</i>	25
3.1 <i>Difracción de Rayos X</i>	25
3.2 <i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i>	29
3.3 <i>Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)</i>	32

3.4 UV-Vis.....	34
3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	39
3.7 Evaluación fotocatalítica de los materiales BiYO_3 y $\text{BiY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$	45
Capítulo 4.....	47
Conclusiones.....	47
Bibliografía.....	48
ANEXOS.....	52
A1. Procedimiento para la obtención del ancho de banda (band gap)	52
A2. Técnicas de caracterización	53
A2.1 Difracción de Rayos X.....	53
A2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	54
A2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	55
A2.4 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	56
A2.5 Reflectancia difusa	57
A2.5. Características del praseodimio.....	58

Índice de figuras

Figura 1. Procesos en plantas de tratamiento de agua en México (Fuente CONAGUA, 2018). -----	8
Figura 2. Esquema de la fotocatalisis en la naturaleza. -----	11
Figura 3. Esquema del material fotocatalítico. -----	12
Figura 4. Esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea en una partícula de un semiconductor bajo excitación luminosa [24]. -----	13
Figura 5. Estructura de bandas. -----	14
Figura 6. Semiconductor a) tipo n y b) tipo p. -----	15
Figura 7. Espectro visible. -----	16
Figura 8. Compuestos utilizados en el método Pechini. -----	18
Figura 9. Estructura de la oxitetraciclina. -----	19
Figura 10. Proceso de síntesis utilizando el método Pechini para preparar todos los polvos. -----	21
Figura 11. Cambio de color del material $\text{BiY}_{0.995}\text{Pr}_{0.005}\text{O}_3$ calcinados a: a) 400 °C, b) 600 °C y c) 800 °C. -----	22
Figura 12. Materiales utilizados para mediciones de UV-Vis. -----	23
Figura 13. Ensayos para la degradación de oxitetraciclina -----	24
Figura 14. Resultados de Difracción de Rayos X: a) BiYO_3 . -----	25
Figura 15. Resultados de Difracción de Rayos X: b) $\text{BiY}_{0.995}\text{Pr}_{0.005}\text{O}_3$ y c) $\text{BiY}_{0.990}\text{Pr}_{0.010}\text{O}_3$. -----	26
Figura 16. Resultados de Difracción de Rayos X: d) $\text{BiY}_{0.985}\text{Pr}_{0.015}\text{O}_3$ y e) $\text{BiY}_{0.990}\text{Pr}_{0.020}\text{O}_3$. -----	27
Figura 17. Refinamiento Rietveld del material de $\text{BiY}_{0.990}\text{Pr}_{0.010}\text{O}_3$ a 400 °C. -----	28
Figura 18. Resultados SEM: a) BiYO_3 , b) $\text{BiY}_{0.995}\text{Pr}_{0.005}\text{O}_3$, c) $\text{BiY}_{0.990}\text{Pr}_{0.010}\text{O}_3$, d) $\text{BiY}_{0.985}\text{Pr}_{0.015}\text{O}_3$ y e). $\text{BiY}_{0.980}\text{Pr}_{0.020}\text{O}_3$. -----	30
Figura 19. Mapeo elemental a) BiYO_3 y b) $\text{BiY}_{0.980}\text{Pr}_{0.020}\text{O}_3$. -----	31
Figura 20. Resultados de FTIR: a) BiYO_3 , b) $\text{BiY}_{0.995}\text{Pr}_{0.005}\text{O}_3$, c) $\text{BiY}_{0.990}\text{Pr}_{0.010}\text{O}_3$, d) $\text{BiY}_{0.985}\text{Pr}_{0.015}\text{O}_3$ y e) $\text{BiY}_{0.980}\text{Pr}_{0.020}\text{O}_3$. -----	33
Figura 21. Resultados UV-Vis: a) BiYO_3 y b) $\text{BiY}_{0.995}\text{Pr}_{0.005}\text{O}_3$ -----	34
Figura 22. Resultados UV-Vis: c) $\text{BiY}_{0.990}\text{Pr}_{0.010}\text{O}_3$, d) $\text{BiY}_{0.985}\text{Pr}_{0.015}\text{O}_3$ y e) $\text{BiY}_{0.980}\text{Pr}_{0.020}\text{O}_3$. -----	35
Figura 23. Resultados de la banda prohibida de los materiales BiYO_3 y $\text{BiY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$. -----	36
Figura 24. Cálculo de la posición relativa de la banda de valencia y de conducción de todos los materiales estudiados. -----	39
Figura 25. Resultados obtenidos de TEM. a), b) $\text{BiY}_{0.990}\text{Pr}_{0.010}\text{O}_3$, c) y d) $\text{BiY}_{0.980}\text{Pr}_{0.020}\text{O}_3$ a 800 °C. ---	40
Figura 26. Mapeo elemental $\text{BiY}_{0.990}\text{Pr}_{0.010}\text{O}_3$ -----	41
Figura 27. Isoterma del material $\text{BiY}_{0.980}\text{Pr}_{0.020}\text{O}_3$ a 400 °C. -----	42
Figura 28. Isotermas del material $\text{BiY}_{0.980}\text{Pr}_{0.020}\text{O}_3$ a temperaturas de 600 y 800 °C. -----	43
Figura 29. Espectrómetro de masas utilizado para el análisis de la degradación de compuestos orgánicos mediante fotocatalisis. -----	45
Figura 30. Resultados de degradación. a) BiYO_3 , b) $\text{BiY}_{0.995}\text{Pr}_{0.005}\text{O}_3$, c) $\text{BiY}_{0.990}\text{Pr}_{0.010}\text{O}_3$, d) $\text{BiY}_{0.985}\text{Pr}_{0.015}\text{O}_3$ y e). $\text{BiY}_{0.980}\text{Pr}_{0.020}\text{O}_3$ -----	46
Figura 31. Esquema de la interacción del haz de electrones sobre la muestra. Fuente [37] -----	53
Figura 32. Microscopio electrónico de barrido. Fuente [38] -----	54
Figura 33. Microscopio electrónico de transmisión. -----	55
Figura 34. Esquema de un interferómetro. -----	56
Figura 35. a) sistema óptico de un espectrofotómetro y b) espectrofotómetro UV-Vis-NIR. -----	57

Índice de tablas

Tabla 1. Tipos de tratamientos de aguas residuales. -----	8
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de la oxitetraciclina.-----	19
Tabla 3. Reactivos utilizados para la síntesis de los materiales BiYO_3 y $\text{BiY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$. -----	20
Tabla 4. Resultados del Refinamiento Rietveld de todos los materiales fotocatalíticos. -----	29
Tabla 5. Datos de afinidad electrónica atómica (E_{ea}) y energía de ionización (E_{ion}) de los elementos. -----	37
Tabla 6. Resultados del cálculo de la banda prohibida (E_g), posición de la banda de conducción (E_{BC}) y banda de valencia (E_{BV}).-----	38
Tabla 7. Resultados de diámetro de poro y área superficial. -----	44
Tabla 8. Propiedades del Praseodimio -----	58

El acceso al agua es un derecho humano, y sin embargo miles de millones de personas se enfrentan a diario a enormes dificultades para acceder a este servicio. De acuerdo con el objetivo 6 de los objetivos de desarrollo sostenible (ODS), la escasez de agua afecta a más del 40 % de la población mundial y este porcentaje va en aumento. Además de que el 80 % de las aguas residuales se vierten en los ríos o en el mar sin ningún tratamiento.

En 2011, 41 países experimentaban estrés hídrico, 10 de ellos estaban a punto de agotar su suministro de agua dulce renovable y ahora dependen de fuentes alternativas. El aumento de las sequías y la desertificación ya está empeorando estas tendencias. Se estima que al menos una de cada cuatro personas se verá afectada por escasez recurrente de agua para el 2050. [1]

Planteamiento del problema

El crecimiento poblacional actual en México genera un alto consumo de agua potable. La contaminación del agua que se tiene particularmente en México es una problemática muy importante. De acuerdo con un estudio realizado por Mesfin Mekonnen y Arjen Hoekstra [2], México es uno de los primeros siete países donde hay más insuficiencia de agua. Además, las sequías actuales a lo largo del país han dejado a millones de personas sin este líquido vital a lo largo de todo el año y esto puede empeorar en los próximos años.

Diferentes contaminantes se han encontrado en el agua, la contaminación se da por las descargas de aguas residuales que se vierten en algún cuerpo receptor, estas aguas residuales son el líquido de composición variada proveniente de uso municipal, industrial, comercial, agrícola, pecuario o de cualquier otra índole, ya sea pública o privada.

Puesto que no se tiene un sistema de tratamiento de agua, o bien, dado que la utilización de métodos de tratamiento de agua biológicos o mecánicos, como adsorción, ultrafiltración, ósmosis, coagulación, cloración, biodegradación, etc., [3], [4] son incapaces de eliminar todos los contaminantes presentes, las aguas residuales contienen una mezcla de contaminantes, entre ellos los medicamentos.

La preocupación por la presencia de medicamentos en el agua potable, residual y de riego es muy grave porque la mayoría de los antibióticos, incluida la oxitetraciclina (OTC), se clasifican como compuestos aromáticos que presentan una estructura estable, alta polaridad, biotoxicidad y solubilidad en agua y, a menudo, no se eliminan por completo mediante los procesos de tratamiento convencionales. Esto ocasiona que se tenga resistencia de los microorganismos, así como daño en los ecosistemas.

Cabe mencionar que en el país sólo el 10% de las aguas residuales son tratadas y esto se refleja notoriamente en la calidad de éstas. Ya que, de acuerdo con la CONAGUA, el 70% de los cuerpos de agua dulce en México están contaminados, y de éstos el 31% se describieron extremadamente contaminados.

El uso de productos farmacéuticos recetados o de venta libre, ha dado lugar a una descarga continua en aguas residuales, ya que al ingerirlos no son totalmente absorbidos por nuestro cuerpo ocasionando que sean excretados, además, por la inapropiada eliminación de ellos, pasan a aguas residuales y aguas superficiales. Algunas sustancias como cianuro, tolueno, antibióticos, antiinflamatorios, triclosán, clorofeno, naproxeno, bisfenol, medicamentos hormonales, diclofenaco, antidepresivos, entre otras sustancias químicas, son encontradas en aguas residuales. [5], [6]

Algunos métodos que se utilizan para el tratamiento de aguas residuales eliminan una parte de los fármacos y la otra parte importante se han convertido en contaminantes emergentes. Por esta razón se requiere buscar tecnologías complementarias para el tratamiento en aguas residuales, que garanticen la eliminación de todos, o la mayor parte de los contaminantes presentes en el agua. En este estudio en particular, se investigan materiales base BiYO_3 para la eliminación de oxitetraciclina en medio acuoso, estos materiales poseen propiedades fisicoquímicas para su uso en la degradación de contaminantes en el agua.

Introducción

En México la cantidad de agua que se reintegra al medio ambiente sin ser tratada es superior en comparación con el agua que sí es tratada, ya que las tecnologías usadas convencionalmente para el tratamiento están limitadas para remover en su totalidad los contaminantes o por tener un alto costo al usar energía eléctrica. Además, el amplio uso de medicamentos ha provocado su constante y continua disposición en el medio ambiente, provocando serios efectos negativos sobre la fauna y flora.

La fotocatalisis es un proceso que ha sido muy estudiado en las últimas décadas, ya que no necesita la adición de reactivos químicos y usa la radiación emitida por el sol. Además, la fotocatalisis ha mostrado ser una potencial opción para la eliminación de contaminantes. Se ha reportado que se pueden usar varios semiconductores, para degradar una variedad de contaminantes, mediante la irradiación de luz con diferentes longitudes de onda. [7], [8]

Los semiconductores que poseen bismuto (Bi) tienen una buena absorción de luz y una alta actividad fotocatalítica, debido a que la banda de valencia de los semiconductores de óxido basados en Bi consta de orbitales híbridos Bi 6s y del Oxígeno O 2p, siendo estos materiales muy perceptibles a la absorción en el rango de la luz visible. Es el caso de los materiales de BiYO₃ que han sido dopados con diferentes elementos para promover su actividad fotocatalítica, por ejemplo, el material BiYO₃ para la degradación de tetraciclina [9], AgI-BiYO₃ para la degradación del colorante RO16 [10], Cu-BiYO₃ para la reducción fotocatalítica de CO₂ [11], BiY_{0.995}Ni_{0.005}O₃ para la degradación de oxitetraciclina en agua [12].

De acuerdo con diferentes estudios, se ha confirmado que el uso de elementos de metales de transición como agentes dopantes mejoran la actividad de los materiales fotocatalíticos, teniendo una mayor degradación de los compuestos contaminantes, ya que aprovechan longitudes de onda que comprenden desde la luz ultravioleta hasta la luz visible.

Para que un material fotocatalítico funcione deberá cumplir con ciertas características. Un material fotocatalítico debe tener una banda prohibida mayor que el cambio de energía libre de Gibbs (1.23 eV), para la separación del agua en H₂ y O₂, además de tener una banda de conducción con potencial más negativo que el de reducción del agua y una banda de valencia con potencial más positivo para la oxidación del agua.

El uso del praseodimio como agente dopante, tiene como objetivo la disminución de la banda prohibida, así como mejorar la actividad fotocatalítica. Materiales de composición general BiY_{1-x}Pr_xO₃ (x=0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020), fueron sintetizados mediante el método Pechini. Los materiales fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X, Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier, Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis, Microscopía Electrónica de Transmisión, Microscopía Electrónica de Barrido. La actividad fotocatalítica de los materiales se evaluó a partir de la degradación de oxitetraciclina en agua.

Justificación

El desarrollo de nuevas tecnologías es fundamental para solucionar problemas de contaminación del agua por contaminantes orgánicos como medicamentos, y especialmente por antibióticos como lo es la oxitetraciclina.

Entre los diferentes métodos para el tratamiento de aguas, los procesos de oxidación avanzados son reconocidos como tratamientos terciarios. Diferentes estudios han demostrado que utilizar fotocatalizadores como BiYO_3 , TiO_2 , ZnO , etc., permite una buena degradación de contaminantes, convirtiendo estas sustancias en compuestos menos tóxicos para el medio ambiente.

Además, si se demuestra que el BiYO_3 y $\text{BiY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ puede degradar las moléculas orgánicas de la oxitetraciclina, esta tecnología sería una posible opción que permita la descontaminación del agua con aplicabilidad, ya que actualmente este fármaco es un problema para la salud y el medio ambiente al ser desechados en los cuerpos de agua.

Hipótesis

Los materiales de $\text{BiY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020$), se estudian para conocer la capacidad que tienen para degradar la oxitetraciclina en el agua.

Con la adición de praseodimio (Pr), se espera una disminución de la banda prohibida al incrementarse la cantidad de este elemento, con la finalidad de incrementar las propiedades fotocatalíticas de estos materiales.

Objetivos de la investigación

Objetivo general

- Estudiar los materiales base de BiYO_3 y $\text{BiY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ ($x=0.005, 0.010, 0.015, 0.020$) para la degradación de la oxitetraciclina presente en agua.

Objetivos específicos

- Realizar una caracterización estructural y microestructural completa de los materiales a estudiar.
- Determinar el porcentaje de oxitetraciclina que se elimina utilizando materiales base BiYO_3 y $\text{BiY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ ($x=0.005, 0.010, 0.015, 0.020$).
- Estudiar el efecto que tiene la adición de Pr en las propiedades estructurales, microestructurales y fotocatalíticas de BiYO_3 .

Antecedentes

Un compuesto orgánico es aquel que contiene carbono en su molécula el cual forma enlaces con el nitrógeno, oxígeno, hidrógeno o con un mismo carbono, de acuerdo con la Chemical Abstracts, hay más de 50 millones de compuestos orgánicos conocidos, y descubriéndose nuevos compuestos orgánicos cada año. Cada uno de estos compuestos tiene propiedades físicas distintas, y reactividad química característica [13]. Estos compuestos al entrar en contacto con el medio ambiente causan contaminación.

En diversas regiones de México se tiene escasez de agua, y gran parte del agua que se encuentra disponible está contaminada por compuestos orgánicos, por tal motivo, se estudian nuevas tecnologías capaces de tratarla y que la población pueda seguir contando con este recurso vital para la sobrevivencia.

En México de acuerdo con la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) se sabe que en total se extraen 226,176 hectómetros cúbicos (hm^3) de agua anuales. De estos 187,395 hm^3 son superficiales (83%), 34,386 hm^3 subterráneos (15%) y 4,395 hm^3 pluviales (2%). Teniendo retornos totales de agua de 61,885 hm^3 integrados solamente por 23,834 hm^3 de agua residual NO tratada (39%), 6,915 hm^3 de agua residual tratada (11%) y 31,136 hm^3 de pérdidas (50%), debidas a fugas en los sistemas de captación y distribución [4].

Las descargas de aguas residuales son el líquido de composición variada, clasificadas en municipales y no municipales. Las municipales son generadas en la población, mientras que las no municipales son generadas principalmente por industrias, el sector agrícola, pecuario o de cualquier otra índole, y que se descargan directamente a cuerpos de agua o que se envían a plantas tratadoras.

El agua que entra en las plantas tratadoras se somete a procesos químicos, físicos y biológicos, ver tabla 1. Las plantas de tratamiento de aguas residuales se encargan de remover las sustancias contaminantes, teniendo como objetivo extraer o degradar estos contaminantes para luego reintegrar el agua y que después pueda cumplir con su ciclo, ya que no pueden desecharse sin previo tratamiento por cuestiones de salud pública.

El proceso de tratamiento cuenta con tres etapas;

- Tratamiento primario: remoción de sólidos grandes.
- Tratamiento secundario: eliminar contenido biológico.
- Tratamiento terciario: mejorar la calidad del agua antes de su descarga.

Aunque se utilizan las tres etapas de tratamiento y varios procesos, el agua aún no cuenta con una buena calidad, por lo tanto, se debe evitar su consumo.

Tabla 1. Tipos de tratamientos de aguas residuales.

Tratamiento primario	Tratamiento secundario	Tratamiento terciario
<ul style="list-style-type: none"> ○ Homogenización ○ Neutralización ○ Ajuste de pH ○ Flotación ○ Filtración ○ Desaceitado ○ Cribado ○ Sedimentación 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Lodos Activados -Convencional -Oxígeno puro -Aireación extendida -De lecho fijo -De lecho fluidizado ○ Biodiscos ○ Filtros biológicos ○ Lagunas aerobias ○ Digestión anaerobia ○ Procesos anóxicos ○ Humedales 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Membranas -Microfiltración -Ultrafiltración -Ósmosis inversa -Electrodialisis ○ Intercambio iónico ○ Adsorción Redox ○ Precipitación Ozono ○ Luz ultravioleta ○ Cloración

Los principales procesos de tratamiento de aguas en México de acuerdo con CONAGUA son lodos activados, filtros biológicos dual, lagunas de estabilización, entre otros, ver figura 1.

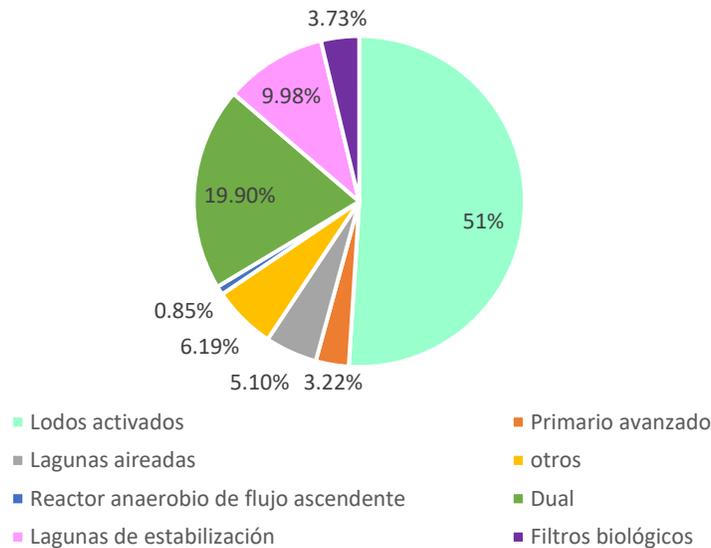


Figura 1. Procesos en plantas de tratamiento de agua en México (Fuente CONAGUA, 2018).

Los procesos para el tratamiento de aguas residuales utilizados convencionalmente son incapaces de remover todos los contaminantes existentes en el agua, por ello la búsqueda de nuevas tecnologías.

Los procesos de oxidación avanzada son utilizados para tratamientos terciarios en plantas de tratamiento de aguas residuales, siendo una opción la fotocatalisis.

Uno de los materiales fotocatalíticos más estudiado es el TiO_2 , ya que, se ha utilizado para la remoción de acesulfame-K, ibuprofeno, diclofenaco, colorantes, entre otros compuestos.

Aunque el TiO_2 es un material muy estudiado desde hace años por ser un material que ha dado buenos resultados en la degradación de varios contaminantes, por su buena estabilidad desde su síntesis hasta su operación, bajo costo, fácil operación, entre otros [3], [14]. Se han realizado estudios enfocados a otros materiales, buscando semiconductores que puedan ser usados con la luz solar, aprovechando la longitud de onda de la luz ultravioleta-visible (UV-Vis), para la degradación de los contaminantes sin usar lámparas de luz ultravioleta para que el material realice el proceso de degradación, como es el caso del dióxido de titanio.

Los fotocatalizadores de óxido con diferentes elementos en su estructura demuestran una buena estabilidad al degradar compuestos bajo luz visible, como es el caso de los materiales ABO_3 -base para degradación en aguas residuales [15], AgI-BiYO_3 [10], $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ [16], $\text{SiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SnS}_2$ [17], WO_3 , $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ [18], $\text{Co}_3/\text{BiVO}_4$ [19], Cr-SrTiO_3 [20], entre otros.

Capítulo 1

Marco teórico

En este capítulo se revisan temas para el entendimiento general de los materiales estudiados. Se aborda la definición de la fotocatalisis, en que consiste la actividad fotocatalítica en los materiales heterogéneos, así como la descripción de los materiales semiconductores, como se estructura la banda de conducción, la banda de valencia y la banda prohibida. Además, se explica en que consiste la adición de un elemento como agente dopante, así como los métodos más predominantes empleados en la preparación de materiales cerámicos enfocados a materiales fotocatalíticos.

1.1 Procesos de Oxidación Avanzada

Los tratamientos de contaminantes en fase acuosa basados en la generación de radicales hidroxilo, llevados a cabo a una presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales, fueron denominados en 1987 como procesos de oxidación avanzada – Advanced Oxidation Processes (AOP's) en su terminología inglesa. En este grupo de tratamientos se incluyen todos los procesos catalíticos y no catalíticos en los que la formación de radicales hidroxilo (OH°) da lugar a la oxidación de la materia orgánica.

Los AOP's son catalogados como tratamientos terciarios que están basados en la generación de especies fuertemente oxidantes, que tiene como objetivo eliminar compuestos solubles no biodegradables que se encuentren presentes en las aguas residuales.

1.2 Fotocatálisis

La fotocatalisis parte del principio natural de descontaminación de la propia naturaleza. Al igual que la fotosíntesis que, gracias a la luz solar, es capaz de eliminar CO_2 para generar materia orgánica, la fotocatalisis elimina otros contaminantes habituales en la atmósfera, mediante un proceso de oxidación activado por la energía solar, ver figura 2.

La fotocatalisis pertenece a los procesos de oxidación avanzados (AOP's), es una reacción fotoquímica que convierte la energía solar en energía química en la superficie de un fotocatalizador o sustrato. En este proceso hay reacciones tanto de oxidación como de reducción. Por medio de la fotocatalisis se puede eliminar la mayor parte de los contaminantes presentes en las zonas urbanas: NO_x , SO_x , compuestos orgánicos volátiles (VOCs), CO_x , metil mercaptano, formaldehído, compuestos orgánicos, y compuestos poliaromáticos [21].

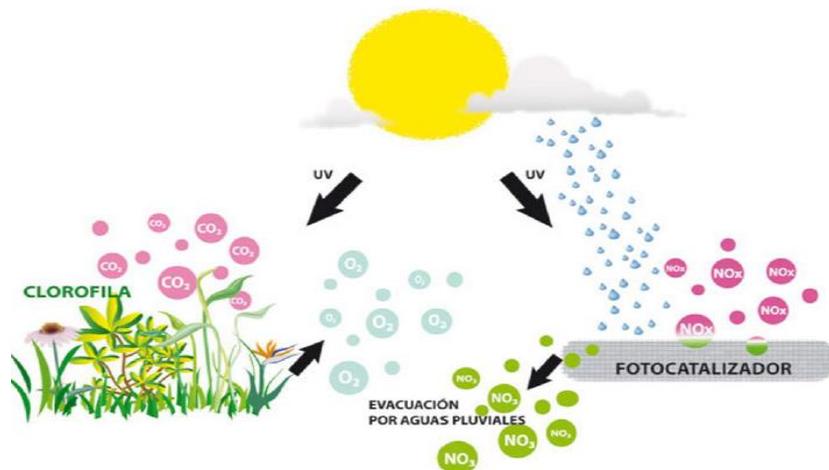


Figura 2. Esquema de la fotocatálisis en la naturaleza.

1.3 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea se denomina así porque se necesitan al menos dos medios, uno sólido conocido como fotocatalizador y que es un material semiconductor en el cual ocurre la reacción fotoquímica, y otro líquido o gaseoso en donde se encuentra la molécula objetivo.

El fotocatalizador entonces debe absorber luz y generar portadores de carga (electrones e^- y huecos h^+) que posteriormente interactuarán con las especies adsorbidas en su superficie, ver figura 3, y debe permanecer inalterado tanto en composición como en estructura durante y después de la reacción. La degradación, e incluso la mineralización de los contaminantes orgánicos procede por la combinación de la transferencia directa de electrones desde la molécula contaminante a los huecos (vistos como cargas positivas) en el semiconductor, y mediante la formación de especies que desencadenan reacciones por radicales libres [22].

1.4 Actividad fotocatalítica en el material

La actividad fotocatalítica es la propiedad de un material sólido cuando se irradia con energía sobre el material en su superficie, donde la acción de la luz sobre el material incrementará la velocidad de reacción, lo que provoca que los electrones (e^-) de la banda de valencia (BV) se exciten y vayan hacia la banda de conducción (BC), produciéndose así huecos en la banda de valencia. De esta manera, se generan pares electrón-hueco (e^-h^+) llamados excitones, que posteriormente pueden aprovecharse para llevar a cabo reacciones redox, figura 4, la energía mínima que se requiere para que los electrones pasen de la banda de valencia a la banda de conducción se denomina ancho de banda prohibida (*band gap* en inglés).

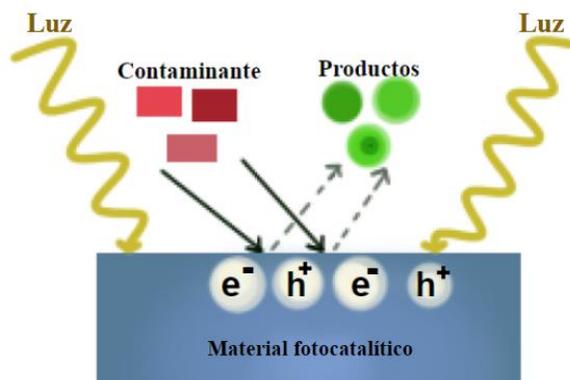
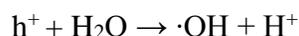


Figura 3. Esquema del material fotocatalítico.

Para que estas especies cargadas puedan interactuar con las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor dichos pares electrón–hueco deben ser capaces de moverse libremente hasta alcanzar la superficie del material [22].

La generación de radicales hidroxilo por el proceso de oxidación fotocatalítica se realiza mediante la reacción oxidativa y la reacción reductora como se muestran en los pasos siguientes.

Reacción oxidativa:



Reacción reductora:



En la degradación de contaminantes orgánicos, el radical $\cdot\text{OH}$, es el oxidante principal y la presencia de oxígeno puede evitar la recombinación de un par electrón–hueco. El $\cdot\text{OH}$ ataca los compuestos orgánicos, lo que da como resultado varios intermedios de reacción según la naturaleza de los compuestos. Los intermedios resultantes reaccionan aún más con el $\cdot\text{OH}$ para producir productos de degradación final como CO_2 y H_2O [23], ver figura 4.

Usualmente son 5 pasos que se distinguen durante la fotocatalisis;

1. Transferencia de contaminantes a la superficie del fotocatalizador.
2. Adsorción de las moléculas contaminantes en la superficie.
3. Reacción y descomposición de las moléculas adsorbidas.
4. Desorción del producto de reacción.
5. Eliminación de los productos de reacción de la superficie del fotocatalizador.

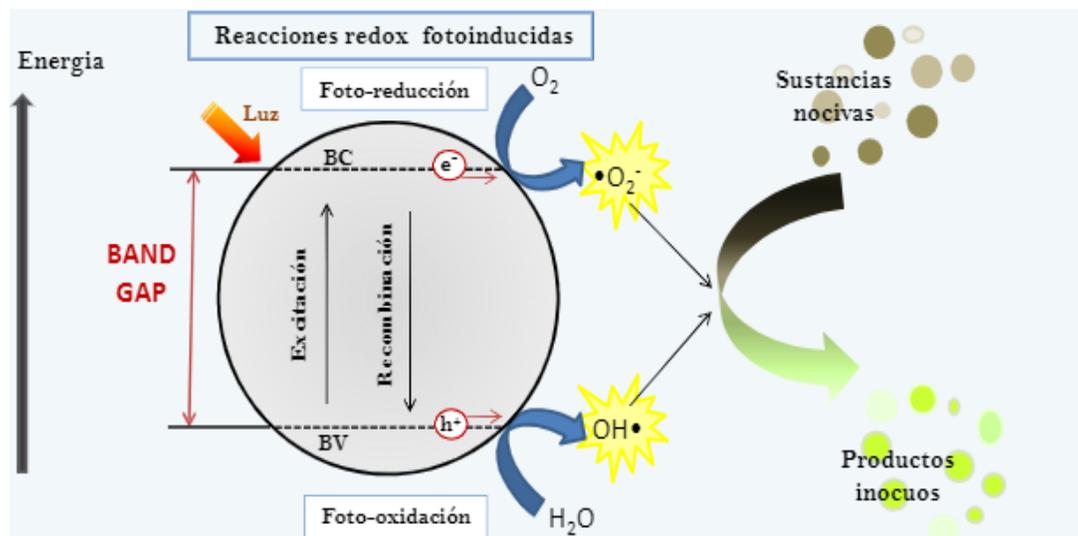


Figura 4. Esquema del proceso de fotocatalisis heterogenea en una partícula de un semiconductor bajo excitación luminosa [24].

Para que un material fotocatalítico funcione debe cumplir con:

- Tener una banda de conducción con potencial más negativo que el de reducción del agua y banda de valencia con potencial más positivo para la oxidación del agua.
- Tener una banda prohibida menor que las energías de los fotones incidentes para asegurar la excitación de los portadores de carga fotogenerada.

Al contar con estas características se podrá tener una buena capacidad para promover la separación y la transferencia de portadores de carga fotogenerados y, por lo tanto, restringir su recombinación. Cabe mencionar que entre más estrecho se encuentre la banda prohibida, el material tendrá un mejor rendimiento fotocatalítico. Además de proporcionar suficientes sitios reactivos para acelerar la reacción redox y restringir la reacción inversa.

La actividad fotocatalítica depende de las propiedades superficiales y estructurales de los semiconductores, como son la composición, tamaño de cristal, el área superficial, la distribución del tamaño de partícula, la porosidad, y como se mencionó anteriormente de su banda prohibida [25].

1.5 Semiconductor y Banda Prohibida

Un semiconductor es aquel material que dependiendo de sus características permite o impide el paso de la temperatura, el campo eléctrico o campo magnético al que se encuentre sometido.

Todo átomo se compone de tres partículas: protón, neutrón y electrón. Los neutrones y los protones forman el núcleo, mientras que los electrones aparecen en órbitas fijas alrededor de éste. Los electrones que se encuentran en la capa más externa se conocen como electrones de valencia. Cuando los orbitales atómicos *s* y *p* se traslapan, forman orbitales

moleculares de enlace y orbitales moleculares de antienlace. Cada par de orbitales s se traslapan y se suman para dar un orbital molecular de enlace y uno de antienlace, mientras que al mismo tiempo los orbitales p se traslapan y se suman para dar tres orbitales moleculares de enlace y tres de antienlace. La extensa red de enlaces conduce a la formación del mismo tipo de bandas. A la banda que se forma a partir de los orbitales moleculares de enlace se le conoce como banda de valencia, mientras que la banda que se forma a partir de los orbitales de antienlace se denomina banda de conducción, ver figura 5.

En un semiconductor la banda de valencia se llena con electrones y la banda de conducción está vacía. Estas dos bandas están separadas por una banda de energía prohibida, E_g (el índice g proviene de la nomenclatura en inglés *band gap*). La banda prohibida indica la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. El valor de este ancho de banda prohibida en un semiconductor debe de ser menor que 4 eV, mientras que para un metal es cerca o igual a cero y para un aislante es mayor a 4 eV.

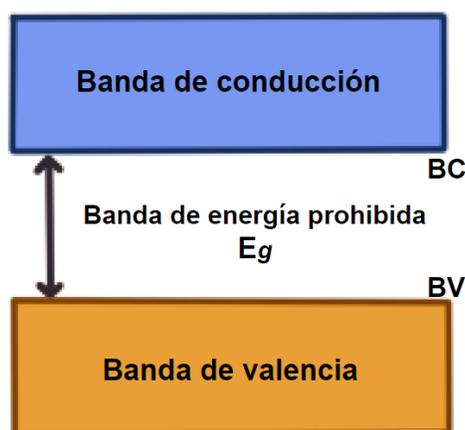


Figura 5. Estructura de bandas.

Los semiconductores pueden dividirse en dos tipos;

1. Semiconductores intrínsecos: los cuales solo contienen un tipo de átomos.
2. Semiconductores extrínsecos: conformados por dos o más elementos. Además, se dividen en tipo n y tipo p

Particularmente se modifican los materiales semiconductores con diferentes técnicas con la finalidad de mejorar la actividad fotocatalítica. Un material que cuenta con una banda prohibida demasiado grande ocasiona que se restrinja intrínsecamente.

1.6 Dopado

La conductividad en un semiconductor se ve influida por la presencia de un pequeño número de átomos de impureza. Al proceso de añadir cantidades controladas de átomos de impureza a un material, se le conoce como dopado.

- Un material semiconductor dopado de tipo n ; significa que el número de electrones en la banda de conducción se ha incrementado reflejado en el tono marrón en la banda de conducción, atribuido a los electrones (figura 6a). Estos electrones adicionales se pueden mover muy fácilmente en la banda de conducción.
- Un material semiconductor dopado de tipo p ; significa que el número de huecos positivos en el material ha aumentado. Los semiconductores dopados con átomos que tienen un menor número de electrones de valencia que el material huésped. Por lo tanto, hay vacantes de electrones, conocidos como huecos que se ve reflejado con el tono azul en la banda de valencia (figura 6b). Como el electrón no está allí, se puede considerar que el hueco tiene una carga positiva. Cualquier electrón adyacente que salta en el hueco deja tras de sí un nuevo hueco. Así, el hueco positivo se mueve en la red como una partícula.

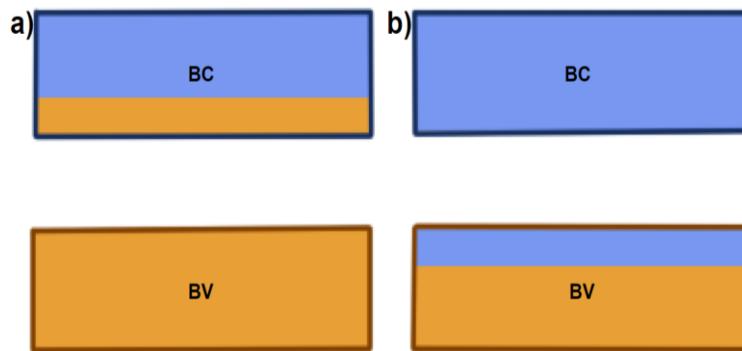


Figura 6. Semiconductor a) tipo n y b) tipo p .

El dopaje iónico podría emplearse no solo para extender la respuesta a la luz sino también para mejorar la actividad catalítica. Ishihara y otros [15] encontró que controlando la densidad de carga en semiconductores de óxido con un aceptor era efectivo para mejorar la actividad de la división general del agua.

Los tipos y estados de valencia de los metales de transición dopados juegan papeles importantes para permitir la respuesta a la luz visible y mejorar las actividades fotocatalíticas.

Se demostró que la sustitución de iones es un método eficaz para construir nuevas interbandas de energía en fotocatalizadores y así ampliar el rango de respuesta a la luz [26].

1.7 Luz visible

La luz visible también llamado espectro visible es la parte del espectro electromagnético que los ojos humanos son capaces de detectar. Cubre desde el color violeta (400–455 nm), pasando por los colores azul, verde, amarillo, naranja y rojo (700–780 nm), ver figura 7. La luz visible representa alrededor del 43% de la energía solar. Mientras que en el caso de la luz ultravioleta comprende alrededor del 7%.

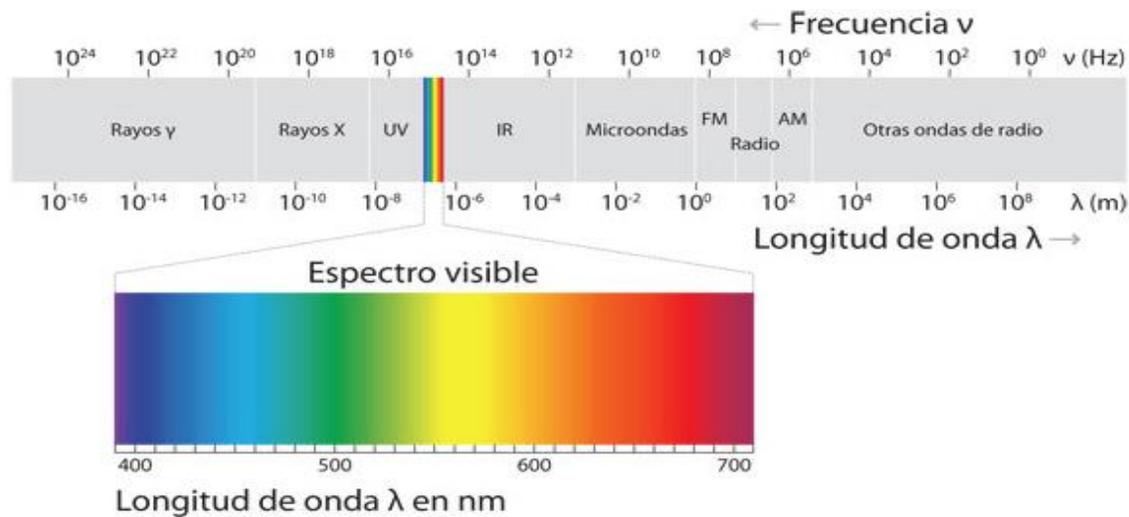


Figura 7. Espectro visible.

1.8 Métodos de preparación de materiales cerámicos.

Existe una variedad de métodos utilizados para la síntesis de polvos cerámicos, los cuales se dividen en mecánicos, mecanoquímicos, químicos, con soluciones líquidas, etc. De éstos hay algunos métodos que utilizan gel o resina viscosa como paso intermedio, seguido de un proceso de molienda y calcinación para controlar las características de las partículas.

La mezcla de los compuestos se produce a escala atómica mediante un proceso de polimerización. Si ninguno de los compuestos se volatiliza durante la descomposición y la calcinación, la composición catiónica del polvo puede ser idéntica a la original. Por lo tanto, estos métodos tienen la capacidad de lograr una buena homogeneidad química.

1.8.1 Método de estado sólido

Las reacciones químicas en las que se calienta un reactivo sólido para producir un nuevo sólido se utilizan comúnmente para la producción de polvos de óxidos a partir de carbonatos, hidróxidos, nitratos, sulfatos, acetatos, oxalatos, y otras sales metálicas.

En este método la composición y la temperatura de calcinación son tales que no se forma líquido y toda la cristalización se logra mediante el reacomodo de átomos en el sólido. Este reacomodo se logra comúnmente mediante la difusión de átomos en estado sólido y es impulsado por la reducción de energía lograda por la eliminación del interfaz sólido-gas y su reemplazo por una interfaz sólido-sólido. Requiere el uso de polvos finos y altas temperaturas para permitir una difusión atómica suficiente para lograr la cristalización en tiempos razonables [27], [28].

1.8.2 Método sol-gel.

En el método sol-gel, una solución de compuestos metálicos o una suspensión de partículas muy finas en una solución coloidal (denominada sol) se convierte en un material altamente viscoso, posteriormente pasa a convertirse en una masa muy viscosa (gel). A partir de un sol el material gelificado consiste en partículas coloidales identificables que se han unido por fuerzas superficiales para formar una red. Cuando se utiliza una solución, normalmente de compuestos metalorgánicos, el material gelificado en muchos casos puede consistir en una red de cadenas poliméricas formadas por hidrólisis y reacciones de condensación.

El material de partida para realizar el proceso de síntesis consiste normalmente en una solución de alcóxidos metálicos en un alcohol apropiado. A esta solución se le agrega agua o agua diluida con más alcohol. Bajo agitación constante a temperaturas ligeramente superiores a la temperatura ambiente y con una concentración adecuada de reactivos y pH de la solución, pueden producirse reacciones de hidrólisis y de condensación, lo que da lugar a la formación de cadenas poliméricas [27].

1.8.3 Método de precipitación

La precipitación es la formación de una nueva fase a partir de una fase aparentemente homogénea. Las propiedades de los precipitados están determinadas por la relación entre la concentración inicial de los reactivos y la solubilidad del soluto que se va formando. La precipitación a partir de una solución consta principalmente de dos pasos; el primero que es nucleación de partículas finas y el segundo paso es el crecimiento por adición de más material a la superficie. El control de las características del polvo se consigue mediante las condiciones de reacción para la nucleación y el crecimiento, así como el acoplamiento entre ambos procesos.

El uso del método de precipitación se da ya que el producto final queda sólido puro. Además, con la precipitación la morfología de las partículas y la distribución del tamaño de las partículas pueden controlarse hasta cierto punto [27], [29], [30].

1.8.4 Método Pechini

El método de Pechini es un método simple para preparar polvos de óxidos metálicos donde los precursores poliméricos se obtienen a partir de sales metálicas, etilenglicol y ácido cítrico (figura 8), mediante tratamiento térmico a baja temperatura. Este método permite mezclar los cationes metálicos a nivel molecular y conseguir las composiciones estequiométricas mediante la quelación de los iones metálicos en soluciones con ácido cítrico. Además, este proceso ofrece varias ventajas en la fabricación de películas delgadas de cerámica, que incluyen composiciones homogéneas de bajo costo, alta pureza y bajas temperaturas de tratamiento térmico [31].

El método de Pechini se basa en la polimerización de citratos metálicos utilizando etilenglicol. Un ácido hidroxicarboxílico como el ácido cítrico, ácido tartárico y ácido glicólico formando quelatos de ácido polibásico con cationes metálicos en soluciones

acuosas. En comparación con la mayoría de los ácidos, el ácido cítrico es más utilizado en el procesamiento de Pechini debido a su alta estabilidad. Los complejos metálicos típicos con ligandos cítricos tienden a ser bastante estables debido a la fuerte coordinación del ion cítrico con el catión metálico que involucra dos grupos carboxilo y un grupo hidroxilo.

La adición de un glicol como el etilenglicol conduce a la formación de un éster orgánico. La reacción de condensación ocurre con la formación de una molécula de agua. Los iones hidróxido surgen del ácido carboxílico y los protones del alcohol, generando moléculas de agua. La reacción de condensación y polimerización se promueve mediante tratamiento térmico.

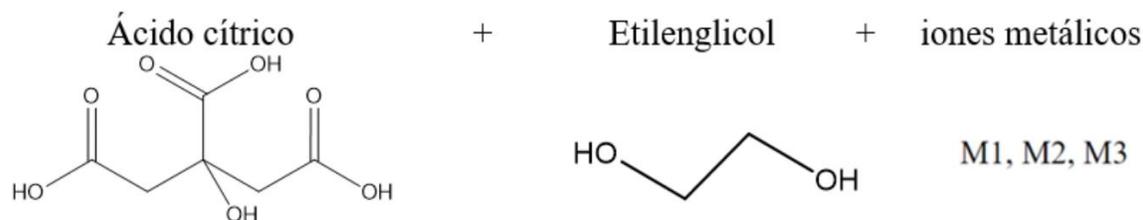


Figura 8. Compuestos utilizados en el método Pechini.

1.9 Medicamentos

Los medicamentos son compuestos que se emplean para prevenir, diagnosticar, mitigar o curar enfermedades en los seres humanos y los animales, y así ayudar a que la esperanza de vida se alargue. Hoy en día existen diferentes tipos de medicamentos como son; analgésicos antiinflamatorios, antibióticos, antiácidos, antiulcerosos, antialérgicos, laxantes, antidiarreicos, entre otros. Sin embargo, se han convertido en una pieza tan familiar de la práctica médica actual que, corren el riesgo de ser utilizados en condiciones no controladas, y en consecuencia de manera incorrecta.

Cuando los ingerimos para tratar cualquier problema nuestro cuerpo no puede metabolizar totalmente el medicamento, por lo tanto, se excretan en la orina o en las heces, otra forma en la que puede llegar a contaminar el agua es al momento de ser desechados en los hogares, además de ser desechados por industrias farmacéuticas

1.9.1 Oxitetraciclina (OTC)

Nombre químico (IUPAC) (4S,4aR,5S,5aR,6S,12aS)-4-dimetilamino-1,4,4a,5,5a,6,11,12a octahidro-3,5,6,10,12,12a-hexahidroxi-6-metil-1,11-dioxonaftacen-2carboxamida [32], mejor conocido como oxitetraciclina, es un antibiótico que se puede encontrar en diferentes presentaciones. Este antibiótico pertenece a una clase de medicamentos llamados antibióticos de tetraciclina (TC) es de amplio espectro utilizado principalmente con fines médicos y veterinarios. Es indicado en el tratamiento de enfermedades infecciosas tanto para humanos (infección ORL "inflamación del oído medio", dental, gastrointestinal, genitourinaria, de piel y tejido blando, brucelosis, psitacosis, tifus exantemático) así como para bovinos equinos porcinos, ovinos, caninos, felinos y aves, causadas por microorganismos sensibles a las tetraciclinas.

La oxitetraciclina es de baja biodegradabilidad y tiene estructura química estable que consta de un núcleo tetracíclico fusionado de 4 anillos lineales al que se unen una variedad de grupos funcionales ionizables como hidroxilo, fenólico y dimetilamino, etc. [33] (figura 9). En la tabla 2, se presentan las propiedades fisicoquímicas de la oxitetraciclina.

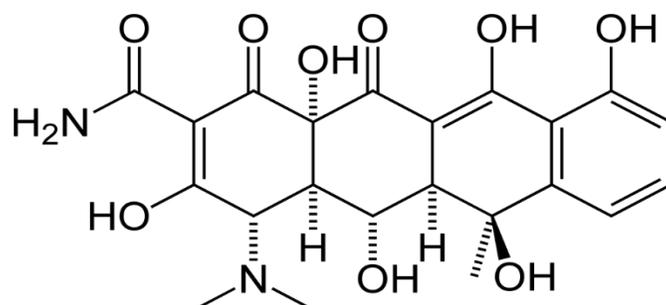


Figura 9. Estructura de la oxitetraciclina.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de la oxitetraciclina.

Peso molecular	460.44 g/mol
Fórmula condensada	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉
Punto de fusión	185 °C
Solubilidad en agua	0.31 g/l

La oxitetraciclina se ha convertido en un foco importante de investigación, ya que desafortunadamente es un micro contaminante con un alto impacto económico y ambiental. La presencia de residuos de antibióticos de OTC encontrados en el agua, se debe principalmente al uso extensivo como sustancias antibacterianas en el campo médico, agentes terapéuticos, promotores para la prevención de enfermedades con la finalidad de tener crecimiento en el campo agrícola, así como remoción incompleta en plantas de tratamiento de agua. Además, el uso de aguas residuales utilizada para frutas y verduras, que pueden estimular el crecimiento, así como su desarrollo de microorganismos resistentes a los antibióticos, que eventualmente desarrollarán efectos adversos para la salud, alterando la microflora intestinal humana y aumentan el riesgo de ciertas infecciones.

Debido a su fácil absorción, bajo costo, este antibiótico es utilizado para la prevención de enfermedades en diferentes especies, ocasionando que se encuentre en varias partes del mundo como es Costa Rica (ganado), España (peces), granjas acuícolas marinas en China e Israel dado que solo se metaboliza una fracción de la dosis suministrada, la mayor parte del antibiótico se excreta a través de la orina y las heces llegando al medio ambiente a través de las aguas residuales y la escorrentía que se produce cuando llueve. También se detectó OTC en ríos de países como China, Polonia, Australia, Estados Unidos, en aguas subterráneas en los Países Bajos, así como aguas superficiales en varias partes del mundo [33]–[35]. En general, se encuentran niveles relativamente más altos de OTC en ríos de países en desarrollo que en países desarrollados.

Capítulo 2

Metodología experimental

En este capítulo se revisa la metodología utilizada para la síntesis de los materiales $\text{BiY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.005, 0.010, 0.015$ y 0.020), así mismo se describen los métodos de caracterización realizados para todos los materiales y como se llevó a cabo la degradación de la oxitetraclina.

2.1 Síntesis de los materiales

Los reactivos utilizados para la síntesis de los polvos cerámicos son de grado analítico, por lo tanto, se utilizaron sin ningún tipo de modificación.

Para la síntesis de BiYO_3 y $\text{BiY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ ($x=0.005, 0.010, 0.015$ y 0.020) se utilizaron los siguientes reactivos, ver tabla 3, además de ácido cítrico, etilenglicol, ácido nítrico (0.5 M) para disolver el bismuto y agua destilada.

Tabla 3. Reactivos utilizados para la síntesis de los materiales BiYO_3 y $\text{BiY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$.

Nombre del reactivo	Fórmula
Nitrato de Bismuto (III) pentahidratado	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.8 %)
Nitrato de Itrio (III) hexahidratado	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.8 %)
Nitrato de praseodimio (III) hexahidratado	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9 %)

En una parrilla se coloca un vaso de precipitado de 250 ml en el cual se agrega agua destilada y se incorpora un agitador, posteriormente se agregan los compuestos $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ uno por uno debidamente pesados en una balanza analítica OHAUS Pioneer. Posteriormente se agrega el ácido nítrico, el ácido cítrico y por último el etilenglicol, teniendo una agitación constante para la disolución de los sólidos.

La mezcla se deja en la parrilla a una temperatura de 50 a 75 °C con una agitación magnética constante hasta la evaporación completa del disolvente. Después se va incrementando su temperatura de 140 a 170 °C para lograr la polimerización, cuando la mezcla se encuentra solidifica, se precalcina. Para la precalcina se utilizó una mufla marca Thermo scientific, utilizada a una temperatura de 370 °C durante 60 minutos. El material cuando sale de precalcinar se tritura en un mortero de ágata, para que el material quede en polvo. Ya que se ha triturado parte de los polvos se colocan en un crisol y se calcinan en una mufla marca INTECILAB. Este tratamiento térmico se lleva a cabo a tres temperaturas de 400 °C, 600 °C y 800 °C durante 60 minutos.

Los polvos calcinados se vuelven a triturar en un mortero ágata y se pesa en la balanza analítica hasta tener aproximadamente una cantidad de 1 gramo para cada temperatura. En la figura 10 se presenta cada una de las etapas descritas anteriormente.

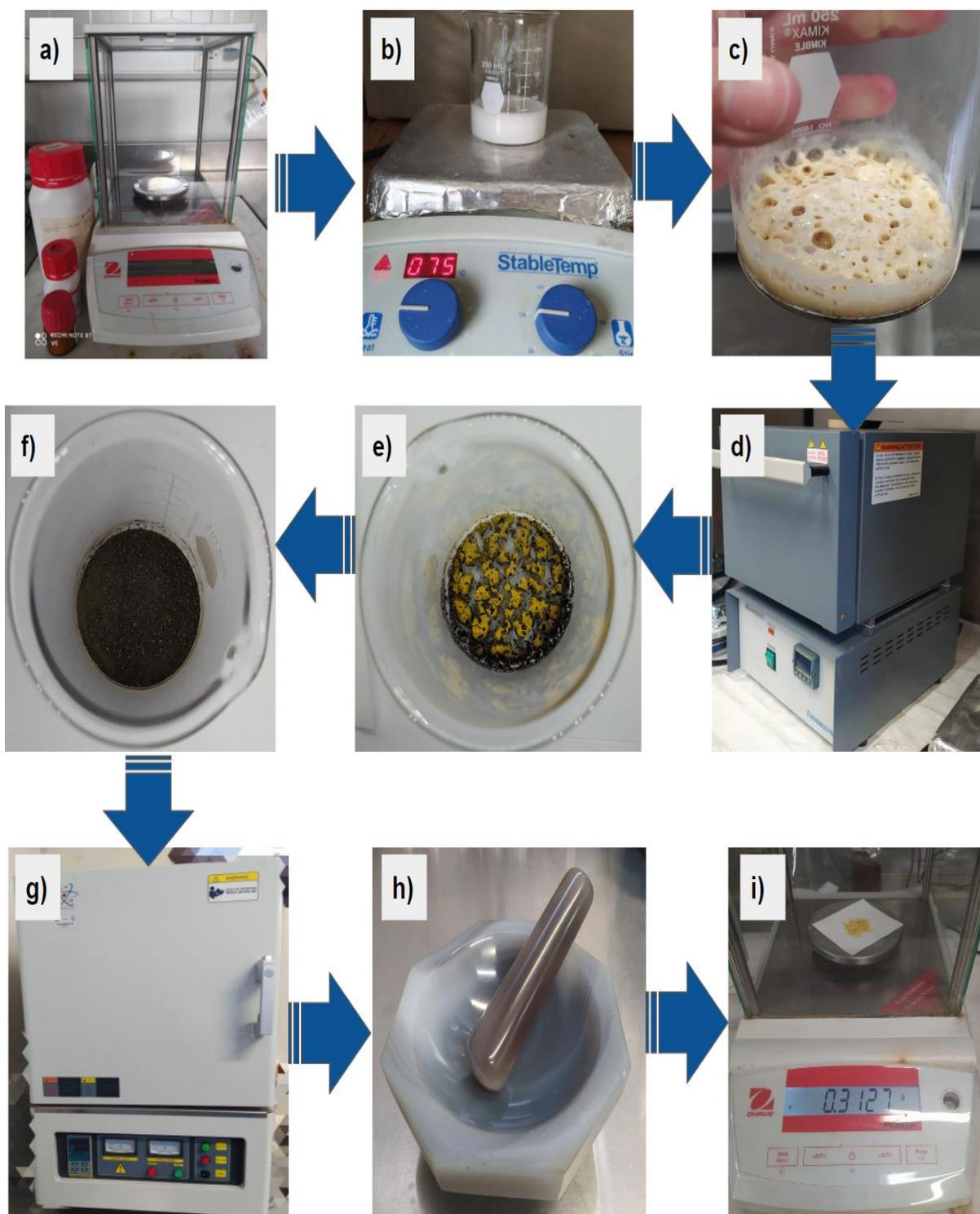


Figura 10. Proceso de síntesis utilizando el método Pechini para preparar todos los polvos.

En la figura 11, se puede observar un cambio en el color característico de amarillo-verdoso a naranja. Este cambio de color se observó en todas las composiciones estudiadas $\text{BiY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ ($x=0.005, 0.01, 0.015, 0.02$), cambiando su color cada que se incrementaba la temperatura, es decir, se llega a un color naranja a la temperatura de 800 °C.

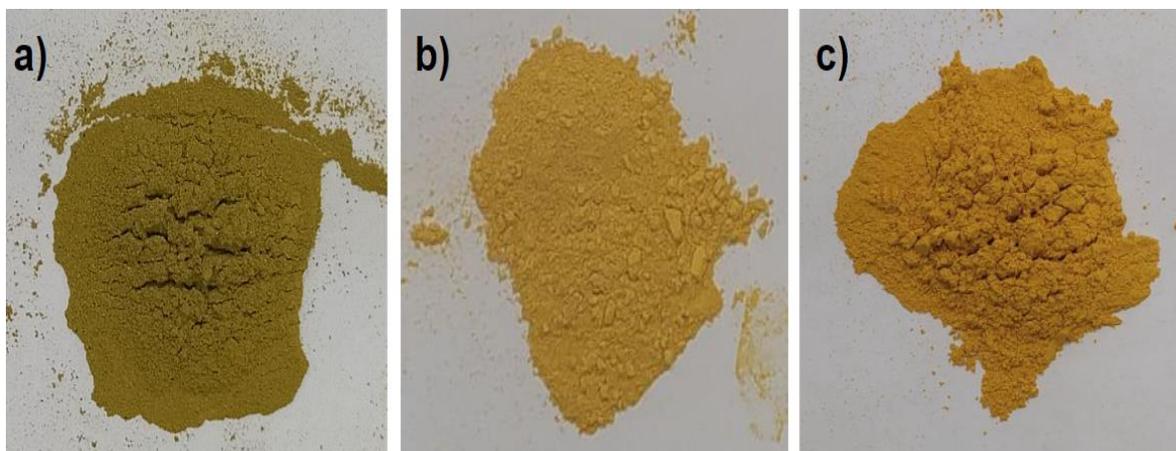


Figura 11. Cambio de color del material $\text{BiY}_{0.995}\text{Pr}_{0.005}\text{O}_3$ calcinados a: a) 400 °C, b) 600 °C y c) 800 °C.

2.2 Caracterización de los materiales estudiados

Los materiales fotocatalíticos BiYO_3 y $\text{BiY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.005, 0.010, 0.015$ y 0.020) fueron calcinados a temperaturas de 400 °C, 600 °C y 800 °C durante una hora. Todos los materiales llevaron el mismo procedimiento durante la síntesis, análisis y degradación con el fin de comparar y concluir que material es el mejor.

2.2.1 Difracción de Rayos X

Para la determinación de la estructura cristalina de los materiales se utilizó la técnica de difracción de rayos X. Las mediciones se realizaron en un equipo D2 phaser (Bruker) el cual utiliza una longitud de onda de 1.5406 Å ($\text{CuK}_{\alpha 1}=1.54059$ Å, $\text{CuK}_{\alpha 2}=1.54439$ Å, $I_{\text{K}\alpha 2}/I_{\text{K}\alpha 1}=0.5$) con un voltaje de 30,000 V y una corriente de 10 mA. El rango de medición utilizado fue de 15° a 90° en 2θ. Se utilizó el método Rietveld utilizando el software FullProf para el ajuste de los datos experimentales y poder obtener los parámetros de red y tamaño de cristal. Para las muestras calcinadas a 400 °C se utilizaron dos estructuras para el ajuste, una celda cúbica y otra tetragonal con grupos espaciales $P\bar{4}2_1c$ y $\text{Fm}\bar{3}m$, con parámetro de red $a = 5.45$ para la celda cubica, y $a = b = 7.739$ y $c = 5.639$ para la celda tetragonal.

2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La determinación de la morfología de los materiales se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido. Las mediciones se realizaron en un equipo JEOL JSM-IT300 con un voltaje de 20 kV y ampliificaciones de 10,000x 25,000x y 50,000x. Para su observación en

el microscopio las muestras se recubrieron con oro con el objetivo que la superficie fuese conductora y con el fin de que todas las muestras sean aptas para su observación.

Se obtuvieron también microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDS), para determinar mapeos elementales de los materiales para así analizar si los elementos se mezclan homogéneamente.

2.2.3 Espectroscopía de infrarrojo

Con la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) se confirmaron los grupos funcionales de los materiales. Las mediciones se realizaron empleando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo iS10, todos los materiales analizados se efectuaron en polvo. Las mediciones fueron registradas en un rango de 400 a 4,000 cm^{-1} .

2.2.4 UV-VIS

Para la caracterización de los materiales en espectroscopía ultravioleta-visible se usó un espectrofotómetro UV-Vis-NIR utilizando un intervalo en el rango de longitud de onda de 400 a 800 nm. Los materiales analizados se efectuaron en polvo, ver figura 12.

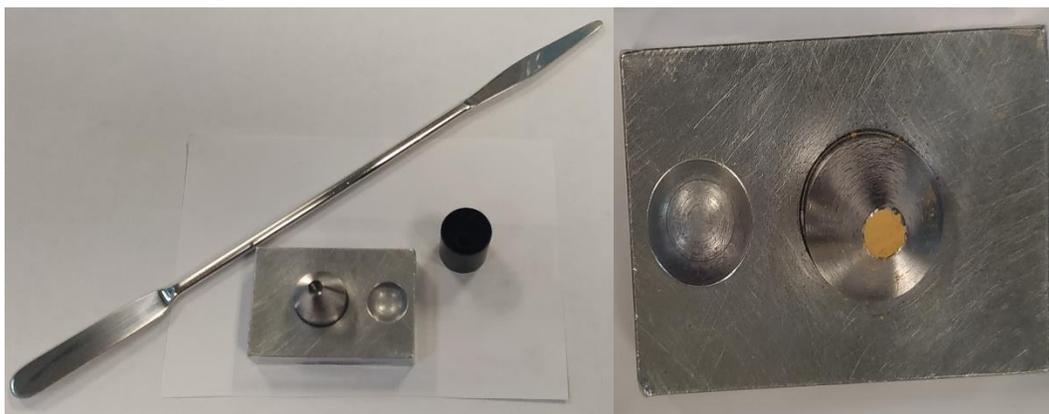


Figura 12. Materiales utilizados para mediciones de UV-Vis.

Para calcular la banda prohibida (*band gap*) se calcularon a partir de los espectros de absorción utilizando el método Tauc, para posteriormente calcular los valores de la banda de conducción y la banda de valencia.

2.2.5 Medición de área superficial

El área superficial fue adquirida por el método Brunauer, Emmett y Teller (BET), usando un equipo Autosorb iQ. Antes de analizar cada muestra se desgasificaron a 150 °C durante 4 horas para eliminar agua adsorbida.

2.2.6 Degradación de oxitetraciclina.

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se evaluaron mediante la degradación de oxitetraciclina. En estos ensayos se mezcla en 250 ml de solución acuosa con 7.5 mg (30 mg/l) de oxitetraciclina y 125 mg del material fotocatalizador en un sistema de fotorreactor de vidrio al aire libre, el cual se conecta a un sistema de recirculación de agua para mantener la temperatura ambiente (25 °C).

La mezcla se agitó durante 30 minutos en la oscuridad para lograr el equilibrio de adsorción-desorción de las moléculas OTC en la superficie del fotocatalizador (ver figura 13a). Para asegurar la saturación de oxígeno en el agua, se burbujeó aire (100 ml/min) durante la reacción. Luego con una lámpara de xenón de 25 W (Philips), con emisión dentro de la región visible del espectro electromagnético, se coloca a 5 cm por encima del fotorreactor (figura 13b). La reacción se controló durante 240 min y se tomaron muestras (8 ml) durante estos tiempos; 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 y 240 minutos de irradiación.

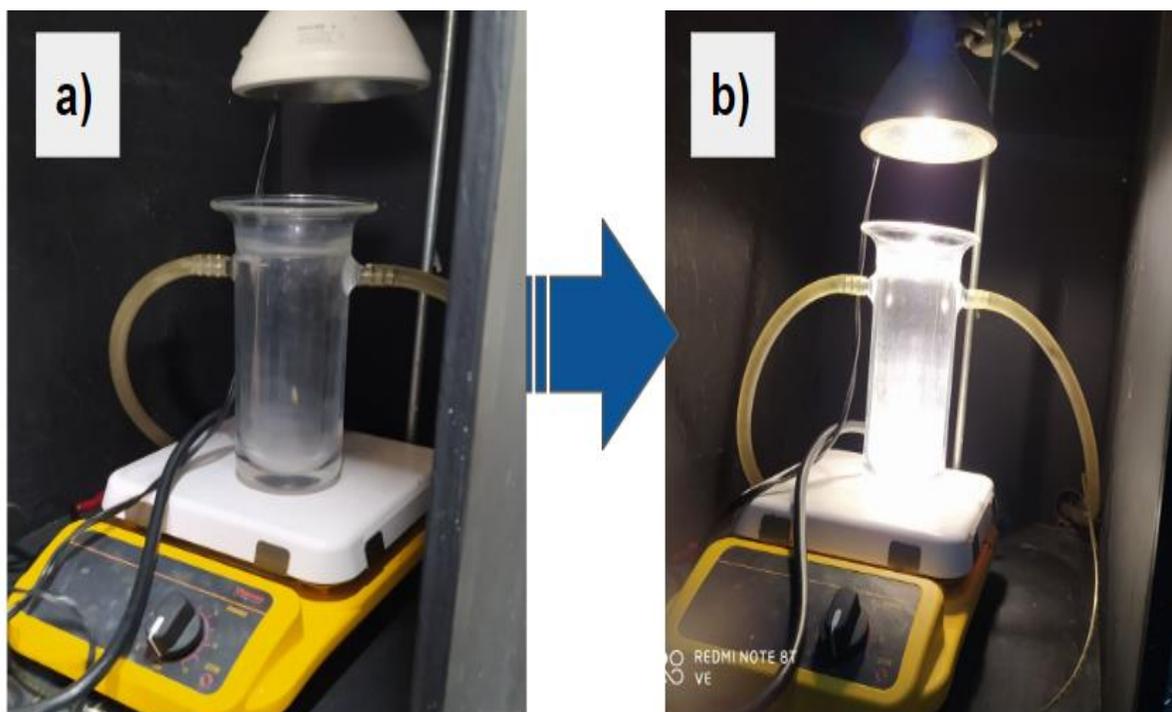


Figura 13. Ensayos para la degradación de oxitetraciclina

Todas las muestras fueron filtradas utilizando membranas de nylon de 0.45 μm de tamaño de poro y se analizaron mediante un cromatógrafo de líquidos con un detector de masas acoplado para seguir la concentración de OTC en la disolución.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1 Difracción de Rayos X

En las figuras 14–16 se presentan los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X de las muestras de BiYO_3 y $\text{BiY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.005, 0.010, 0.015, 0.020$) calcinadas a temperaturas de 400 °C, 600 °C y 800 °C. Las muestras calcinadas a 400 °C tienen una mezcla de fases tetragonal y cúbicas correspondientes a los grupos espaciales $\text{P}\bar{4}2_1\text{c}$ y $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, a medida que se incrementó la temperatura de calcinación desaparece la fase tetragonal, las muestras calcinadas a 600 °C muestran menor intensidad en sus picos en comparación a las calcinadas a 400 °C y 800 °C relacionado a que desaparece la fase tetragonal, además para la muestra calcinada a 800 °C solo contiene la fase cúbica. Esto sucede ya que con el aumento de la temperatura se suministra la energía suficiente para que los átomos alcancen los sitios de equilibrio y desaparezca la fase tetragonal la cual es una fase metaestable.

Además, con el aumento de temperatura los picos se hacen más angostos debido al crecimiento de los cristales, ver figura 12.

El material con concentración de 0.010 de praseodimio tiene la intensidad más alta luego el de 1.5%, luego el de 2%, después el de 0.5% y al final el puro. Además, hay un pequeño desplazamiento a la derecha a partir de que se le agrega el praseodimio al BiYO_3 , y los picos son más anchos al incrementarse el contenido de Pr.

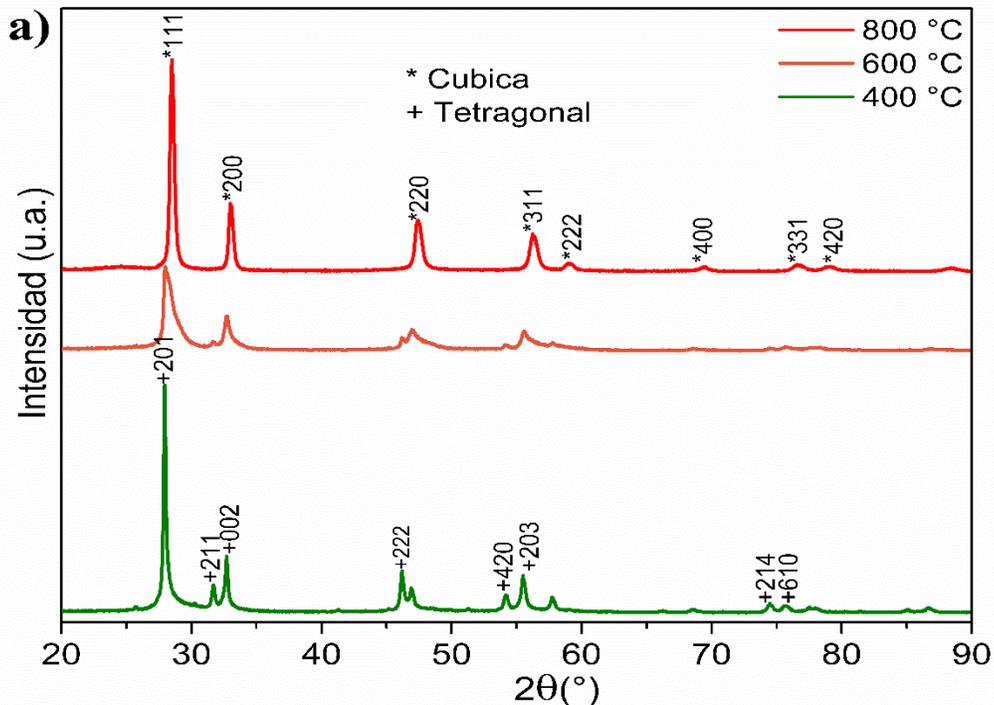


Figura 14. Resultados de Difracción de Rayos X: a) BiYO_3 .

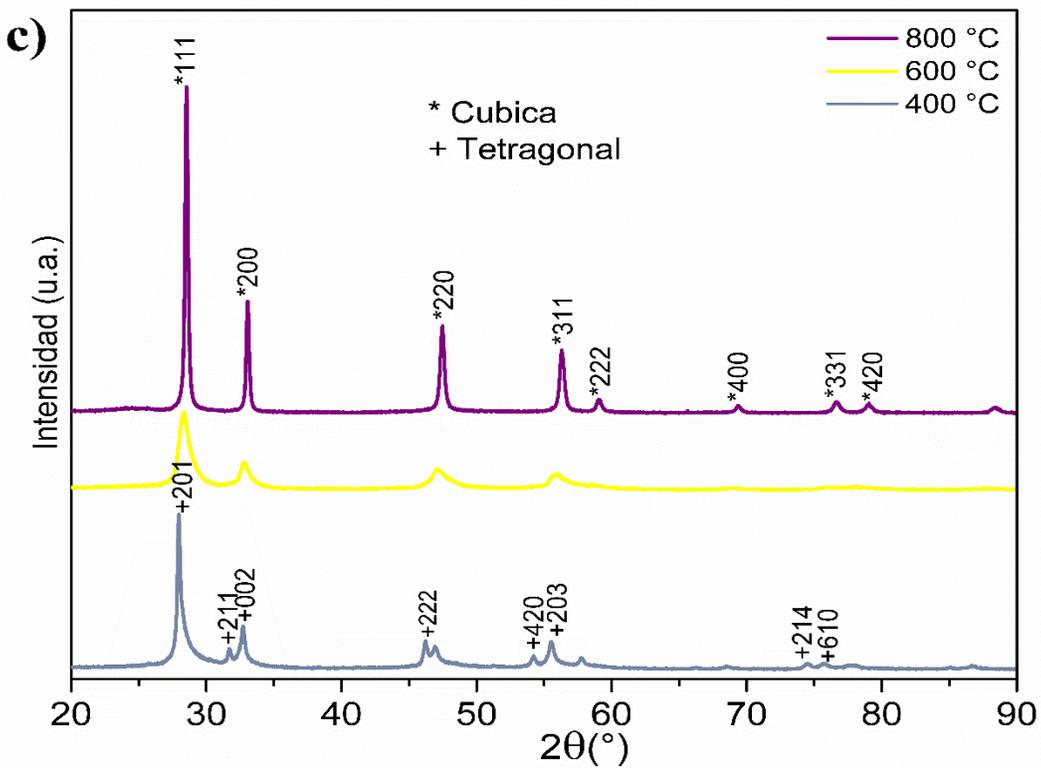
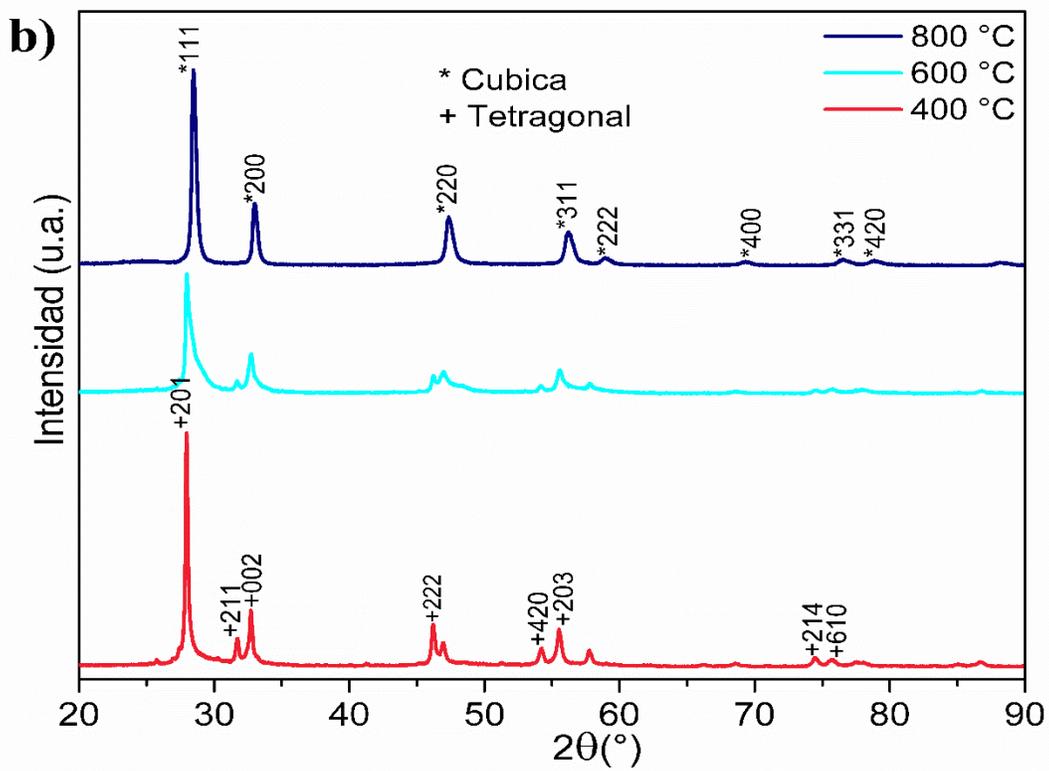


Figura 15. Resultados de Difracción de Rayos X: b) $\text{BiY}_{0.995}\text{Pr}_{0.005}\text{O}_3$ y c) $\text{BiY}_{0.990}\text{Pr}_{0.010}\text{O}_3$.

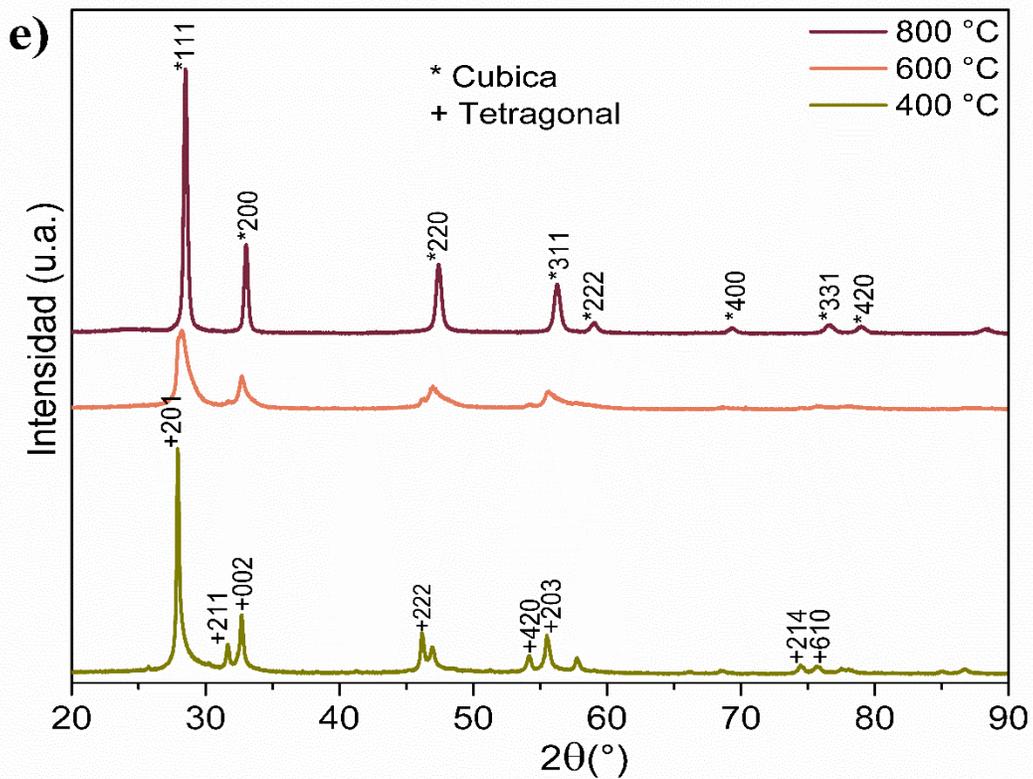
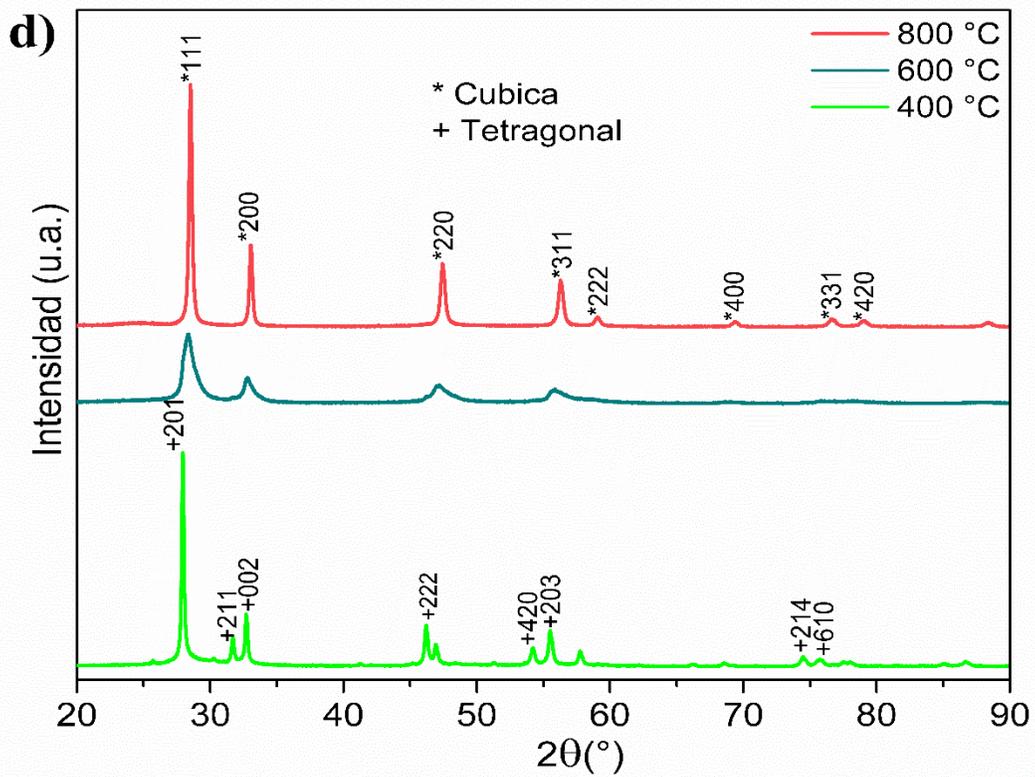


Figura 16. Resultados de Difracción de Rayos X: d) $\text{BiY}_{0.985}\text{Pr}_{0.015}\text{O}_3$ y e) $\text{BiY}_{0.990}\text{Pr}_{0.020}\text{O}_3$.

Los resultados obtenidos en la difracción de rayos X se utilizaron para realizar el análisis de refinamiento Rietveld utilizando el software Fullprof. El ajuste del refinamiento puede ser seguido mediante el parámetro R_{wp} , expresado en la ecuación 1. En la figura 17 se presenta la gráfica del refinamiento correspondiente al material $\text{BiY}_{0.990}\text{Pr}_{0.010}\text{O}_3$ calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora. Se puede ver que la diferencia entre la intensidad observada y la calculada viene dada por la línea casi plana, lo que puede indicar un buen refinamiento.

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_i w_i (Int_{obs} - Int_{cal})^2}{\sum_i w_i (Int_{obs})^2} \right] \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde W_i : Int_{cal} : intensidad calculada, Int_{obs} : intensidad observada.

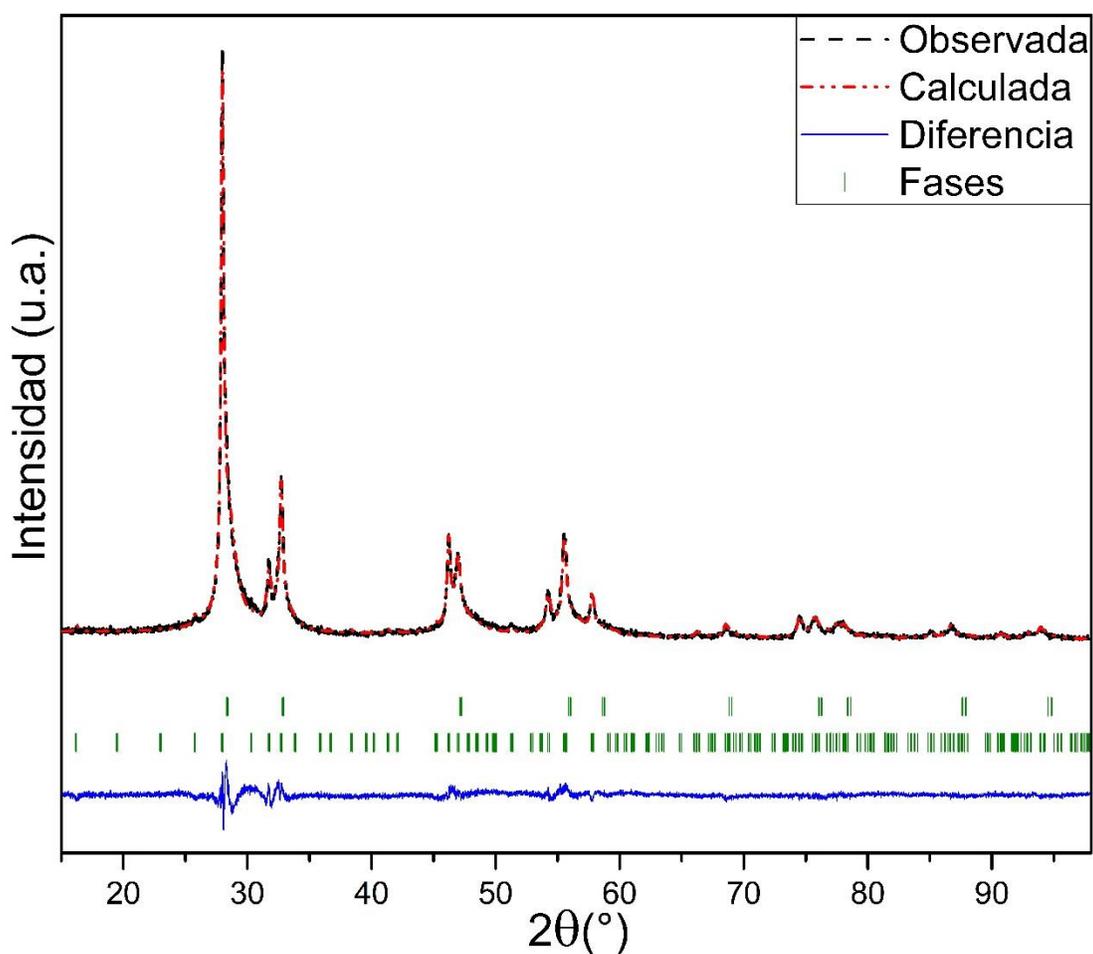


Figura 17. Refinamiento Rietveld del material de $\text{BiY}_{0.990}\text{Pr}_{0.010}\text{O}_3$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Con la ecuación 1 tenemos que un valor pequeño indica un buen refinamiento. Los resultados de refinamiento de todas las muestras obtenidas se pueden encontrar en la tabla 4. De estos resultados se puede ver que, para las composiciones que contienen dos fases, en ambas fases, los parámetros de red aumentaron con el aumento de la cantidad de dopaje de

Pr^{3+} , esto confirma que el ion Pr^{3+} ingresa a la red. Esto también se vio en el desplazamiento de los picos a un ángulo mayor en XRD. Además, con el incremento en la temperatura de calcinación aumentó el tamaño de los cristales de la fase cúbica, también se notó el aumento del tamaño de los cristales con el aumento del Pr^{3+} , por lo que el Pr^{3+} promueve el crecimiento de los cristales.

Tabla 4. Resultados del Refinamiento Rietveld de todos los materiales fotocatalíticos.

Material	Temperatura (°C)	Fase tetragonal			Fase cúbica		R_{wp}
		Parámetros de red (Å)		Tamaño de Cristal (nm)	Parámetros de Red (Å)	Tamaño de cristal (nm)	
		a=b	c		a=b=c		
BiYO_3	400	7.738944	5.642033	13.4	5.461320	2.36	12.5
	600				5.455134	5.57	23.8
	800				5.414269	15.59	16.6
$\text{BiY}_{0.995}\text{Pr}_{0.005}\text{O}_3$	400	7.738521	5.641374	22.67	5.454560	2.91	13.2
	600				5.424379	5.16	14.6
	800				5.420599	14.72	17.1
$\text{BiY}_{0.990}\text{Pr}_{0.010}\text{O}_3$	400	7.739614	5.639234	19.99	5.456730	3.15	13.9
	600				5.427494	5.07	14.9
	800				5.416951	25.57	13.3
$\text{BiY}_{0.985}\text{Pr}_{0.015}\text{O}_3$	400	7.738944	5.642032	28.75	5.461323	1.37	11.1
	600				5.428366	5.19	15.4
	800				5.416171	23.13	13.2
$\text{BiY}_{0.980}\text{Pr}_{0.020}\text{O}_3$	400	7.733574	5.642530	24.37	5.461830	3.08	13.3
	600				5.441900	5.22	19.1
	800				5.419171	19.91	15.0

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido se presentan en la figura 18. Estas imágenes muestran que en general todos los materiales presentan características morfológicas similares, esto es, se conforman por aglomerados de cristales con un tamaño aproximado de 20 nm. Además, se observa que a mayor cantidad de dopante (Pr) disminuye la porosidad del material, y hay un aumento en sus aglomeraciones, ya que se aprecia su estructura más compacta en el material con mayor cantidad de praseodimio en su estructura, teniendo mejor su acomodo entre cristales, atribuido a la fase cúbica. La presencia de aglomerados podría ser beneficiosa para la reacción fotocatalítica ya que los aglomerados tienen poros que aumentan el área superficial disponible para la reacción de degradación.

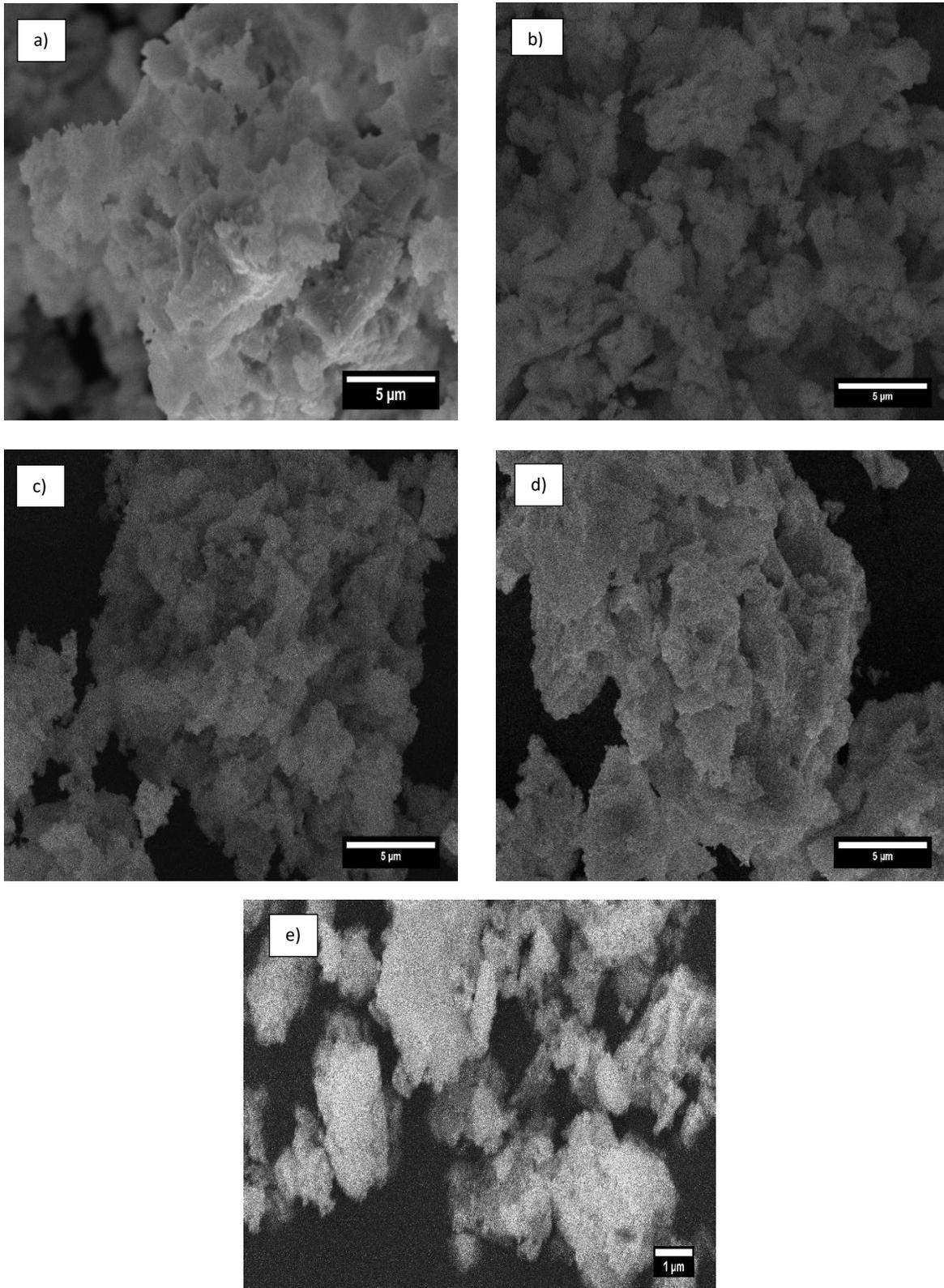


Figura 18. Resultados SEM: a) BiYO_3 , b) $\text{BiY}_{0.995}\text{Pr}_{0.005}\text{O}_3$, c) $\text{BiY}_{0.990}\text{Pr}_{0.010}\text{O}_3$, d) $\text{BiY}_{0.985}\text{Pr}_{0.015}\text{O}_3$ y e). $\text{BiY}_{0.980}\text{Pr}_{0.020}\text{O}_3$.

Para llevar a cabo un análisis semicuantitativo y observar la distribución de los diferentes elementos en el material base BiYO_3 y $\text{BiY}_{0.980}\text{Pr}_{0.020}\text{O}_3$ (como referencia), se realizó un mapeo elemental que se muestra en la figura 19. Es posible ver una distribución uniforme de los diferentes elementos que conforman el material fotocatalítico. Esta distribución homogénea es característica de los materiales sintetizados mediante el método Pechini, ya que las condiciones de síntesis en solución y posterior polimerización permiten una distribución y mezclado a nivel molecular, lo que permite obtener materiales cristalinos y puros a baja temperatura.

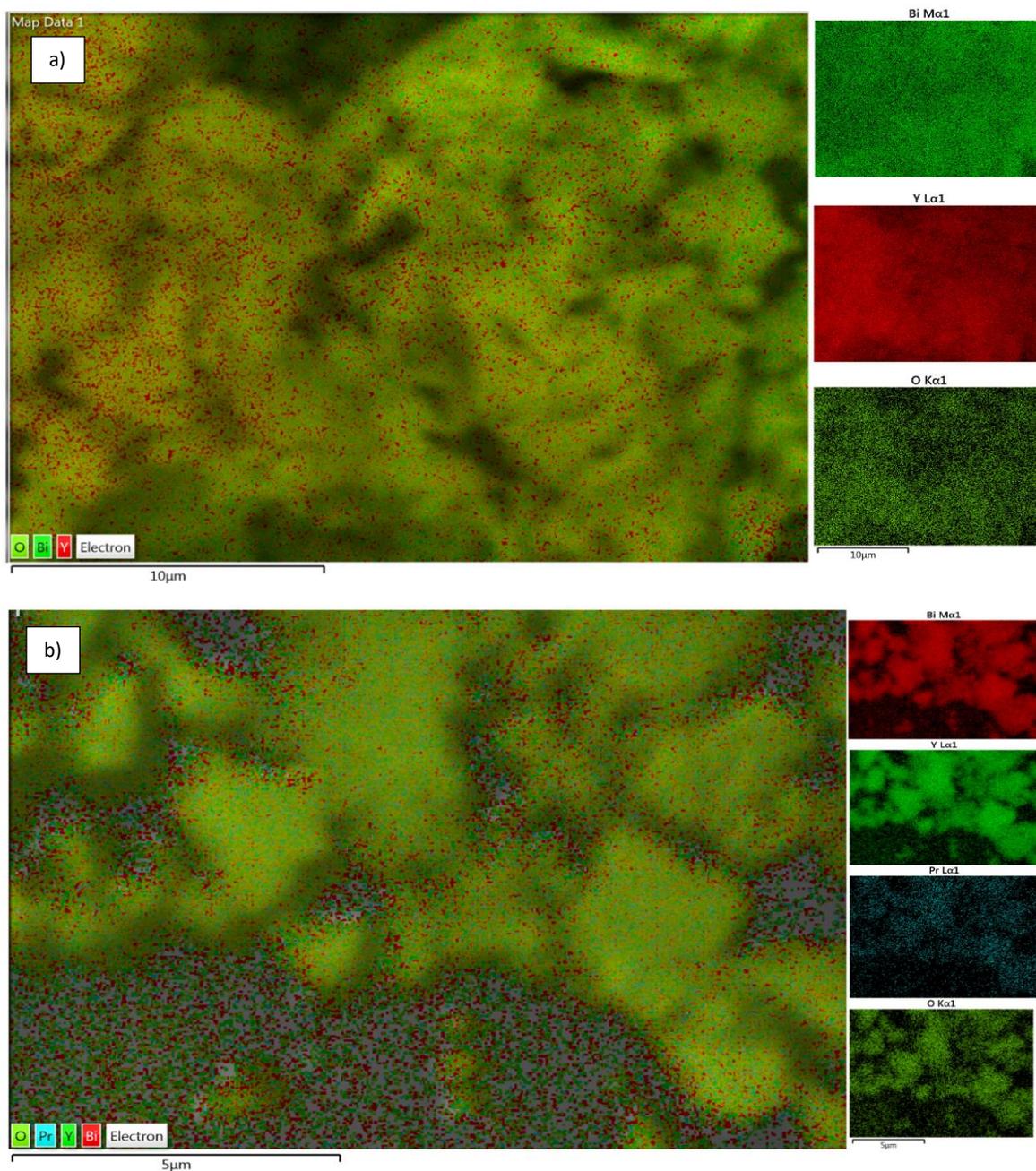


Figura 19. Mapeo elemental a) BiYO_3 y b) $\text{BiY}_{0.980}\text{Pr}_{0.020}\text{O}_3$.

3.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 20 se presentan los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier. En las gráficas se observa que en el pico localizado en 834 cm^{-1} pertenece a vibraciones Bi-Y y los picos en 1230 y 1654 cm^{-1} corresponden a la vibración de Y-O. Se observa que a medida que se incrementa la temperatura de calcinación en las muestras, la intensidad de los picos disminuye debidos a que la fase tetragonal desaparece en todas las muestras, aun en las que contiene Pr y que su concentración se incrementa en los materiales. Es así como estos resultados coinciden con los resultados obtenidos en difracción de Rayos X.

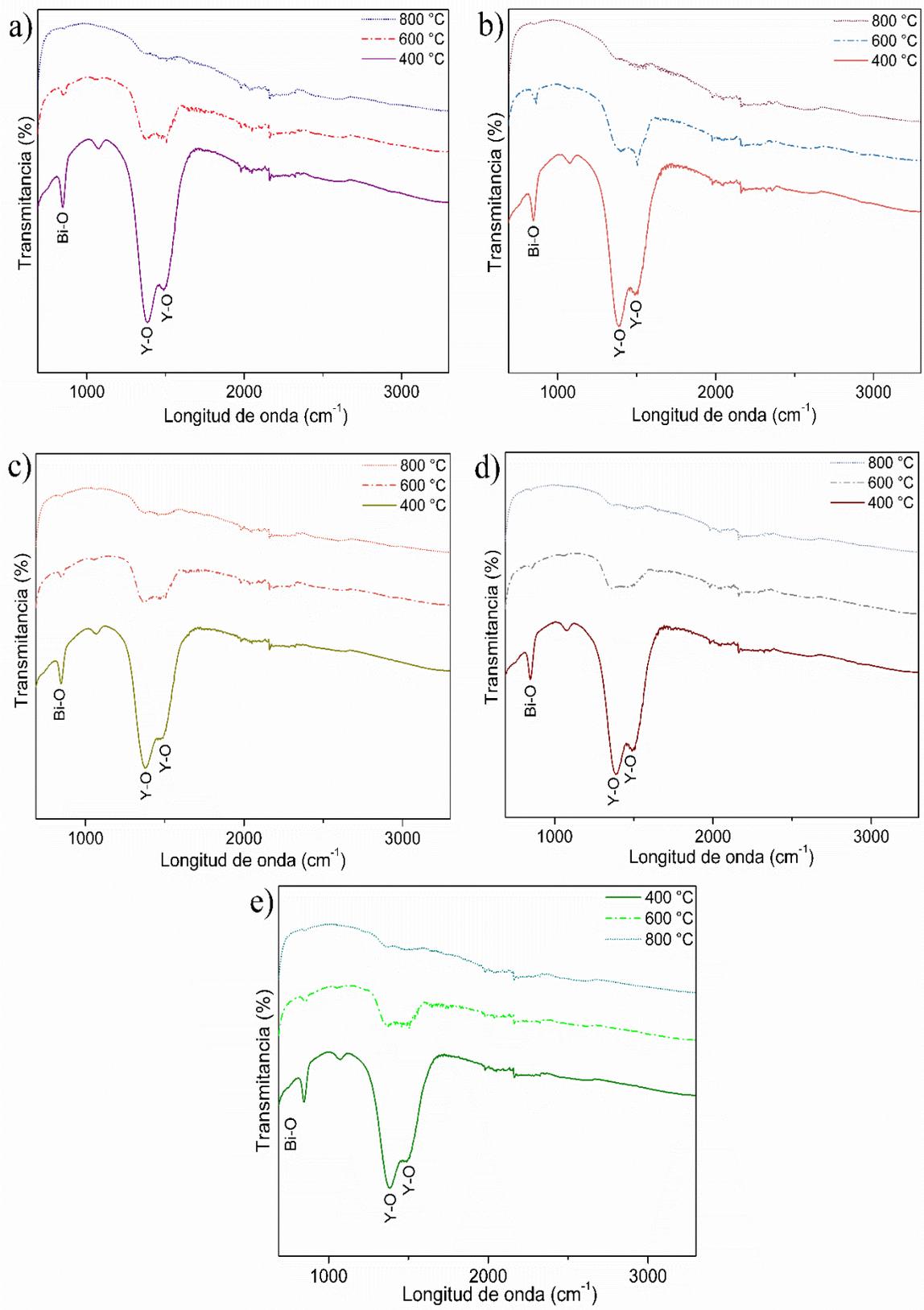


Figura 20. Resultados de FTIR: a) BiYO_3 , b) $\text{BiY}_{0.995}\text{Pr}_{0.005}\text{O}_3$, c) $\text{BiY}_{0.990}\text{Pr}_{0.010}\text{O}_3$, d) $\text{BiY}_{0.985}\text{Pr}_{0.015}\text{O}_3$ y e) $\text{BiY}_{0.980}\text{Pr}_{0.020}\text{O}_3$.

3.4 UV-Vis

En las figuras 21 y 22 se presentan los resultados obtenidos por UV-Vis de los polvos de BiYO_3 y $\text{BiY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ ($x=0.005, 0.010, 0.015, 0.020$), los cuales fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro UV-Vis-NIR. Los resultados obtenidos se usaron para calcular el valor de la banda prohibida, el cálculo se realizó utilizando el procedimiento gráfico de Tauc (anexo A1). Además, con los resultados obtenidos, podemos confirmar que todos los materiales fotocatalíticos pueden absorber luz en la región visible.

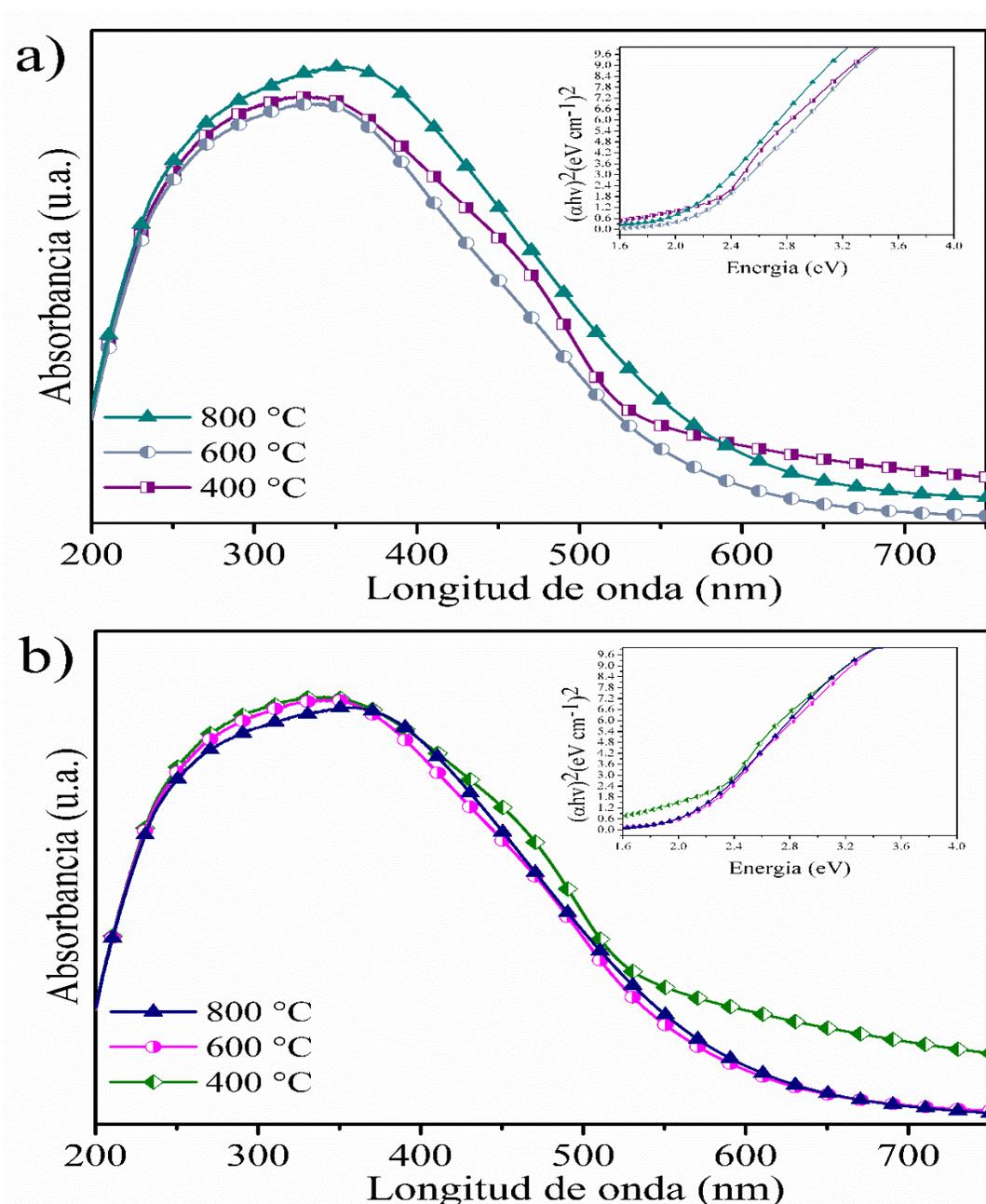


Figura 21. Resultados UV-Vis: a) BiYO_3 y b) $\text{BiY}_{0.995}\text{Pr}_{0.005}\text{O}_3$

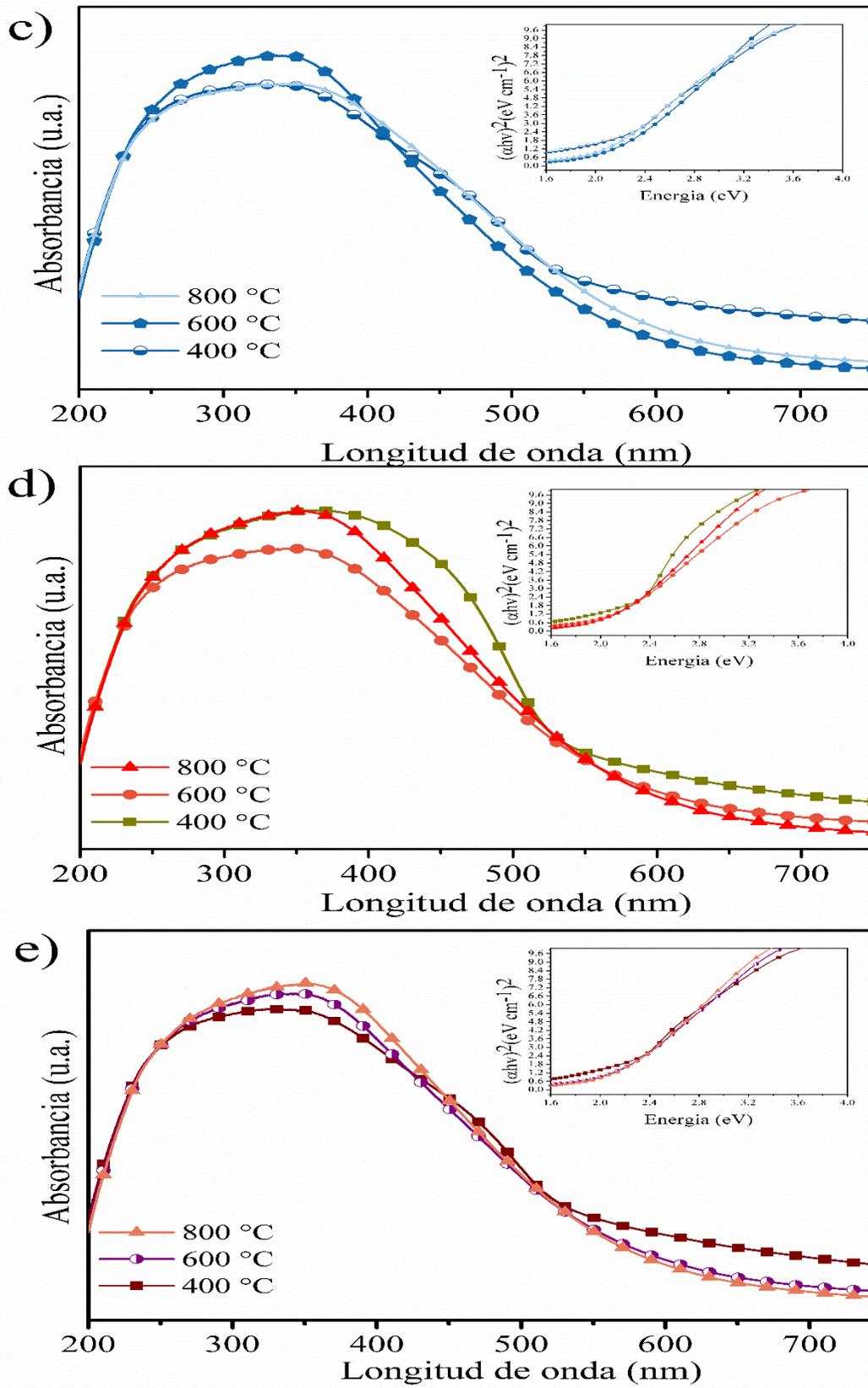


Figura 22. Resultados UV-Vis: c) $BiY_{0.990}Pr_{0.010}O_3$, d) $BiY_{0.985}Pr_{0.015}O_3$ y e) $BiY_{0.980}Pr_{0.020}O_3$.

De acuerdo con los resultados que se muestran en la figura 23, indican un decrecimiento en el valor de la banda prohibida. Esta disminución del *band gap*, se asocia a la presencia e incremento gradual de la cantidad del agente dopante, además de la desaparición de la fase tetragonal, así como por el crecimiento de los cristales debido a que la temperatura de calcinación se incrementa. Los valores más bajos se encontraron para aquellas muestras con el tratamiento térmico a 800 °C (< 2 eV). En relación con la disminución del *band gap* con la cantidad de Pr³⁺, esto puede estar relacionado con la generación de estados interbanda, es decir la contribución del Pr³⁺ a la banda de conducción y/o de valencia, ya que esto es común cuando se agregan elementos de transición o tierras raras en diversos materiales semiconductores para aplicación en fotocatalisis.

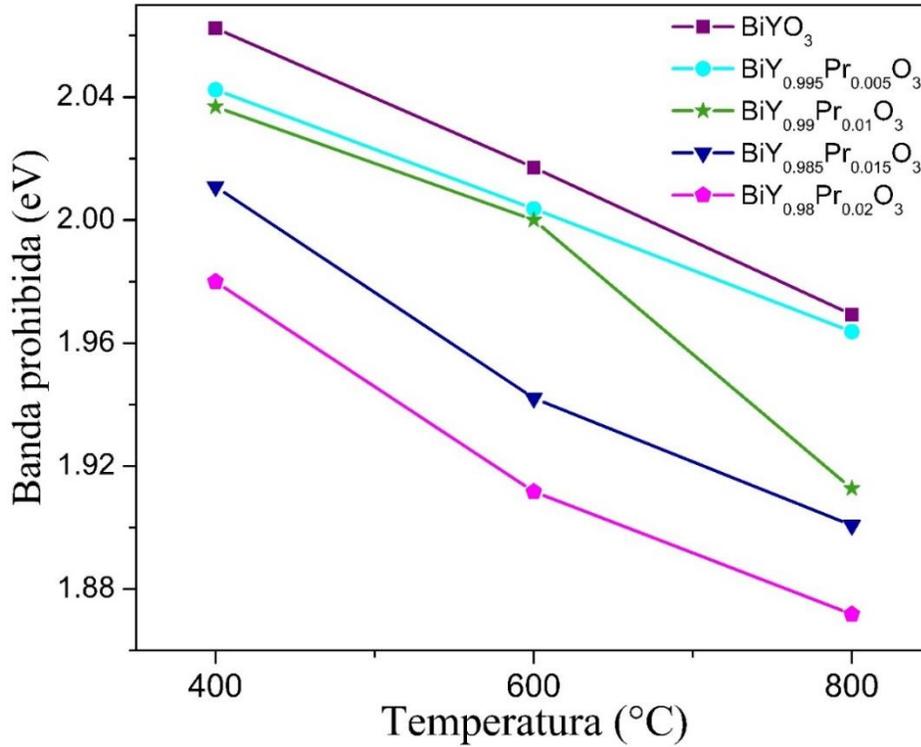


Figura 23. Resultados de la banda prohibida de los materiales BiYO₃ y BiY_{1-x}Pr_xO₃.

En este sentido, la localización energética relativa de las bandas se calculó utilizando las siguientes ecuaciones [36]. Para la banda de conducción (BC) se utilizó la siguiente ecuación 2.

$$E_{BC} = \chi - E - \frac{1}{2}E_{gap} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde E_{gap} = banda prohibida del semiconductor, E energía de electrones libres en la escala de hidrógeno (4.44 eV) y χ se define como la electronegatividad absoluta del compuesto, la cual se expresa mediante la ecuación 3.

$$\chi = [(\chi_M)^a(\chi_m)^b]^{\frac{1}{a+b}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde χ_M , χ_m corresponde a la electronegatividad de cada átomo en el compuesto, ésta se define como la media aritmética de la afinidad electrónica atómica (E_{ea}) y la primera energía de ionización (E_{ion}), a y b son los números de átomos en el compuesto.

Para obtener el valor de la banda de valencia (BV) se utiliza la ecuación 4.

$$E_{BV} = E_{gap} + E_{BC} \quad \text{Ecuación 4}$$

Para calcular el valor de χ_a se debe resolver la ecuación 3, en donde se ocuparán los valores de la tabla anterior y así resolver la ecuación 5.

$$X_a = \frac{E_{ea} + E_{ion}}{2} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde a es el elemento químico. Resolvemos la ecuación 5 para Bi, Y y O sustituyendo los valores de cada elemento que se encuentran en la tabla 5.

Tabla 5. Datos de afinidad electrónica atómica (E_{ea}) y energía de ionización (E_{ion}) de los elementos.

Elemento	E_{ea} (kJ/mol)	E_{ion} (kJ/mol)
Bismuto (Bi)	91.2	703
Itrio (Y)	29.6	600
Oxígeno (O)	141	1313.9
Praseodimio (Pr)	50	523.2

$$X_{Bi} = \frac{91.2 + 703}{2}$$

$$X_{Bi} = 397.1 \text{ KJ/mol}$$

$$X_Y = \frac{29.6 + 600}{2}$$

$$X_Y = 314.8 \text{ KJ/mol}$$

$$X_O = \frac{141 + 1313.9}{2}$$

$$X_O = 727.45 \text{ KJ/mol}$$

Con los resultados obtenidos anteriormente resolvemos la ecuación 3 para el material BiYO_3 .

$$\chi = [(397.1)^1(314.8)^1(727.45)^3]^{\frac{1}{1+1+3}}$$

$$\chi = 545.09 \text{ kJ/mol}$$

El resultado de χ se convierte utilizando la siguiente relación $1 \text{ eV} = 96.487 \text{ kJ/mol}$

$$\chi = 5.6493 \text{ eV}$$

Sustituir valores en la ecuación 2 para encontrar la banda de conducción del material BiYO₃ para la temperatura de 400 °C.

$$E_{BC} = 5.649 - 4.44 - \left(\frac{1}{2} * 2.0624\right)$$

$$E_{BC} = 0.1781 \text{ eV}$$

Para la banda de valencia se sustituyen los valores en la ecuación 4.

$$E_{BV} = 2.0624 + 0.1781$$

$$E_{BV} = 2.2406 \text{ eV}$$

El procedimiento realizado anteriormente para encontrar la banda de conducción y la banda de valencia fue repetido para los materiales BiYO₃ y BiY_{1-x}Pr_xO₃ (x=0.005, 0.010, 0.015, 0.020) calcinados a temperaturas de 400 °C, 600 °C y 800 °C. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Resultados del cálculo de la banda prohibida (E_g), posición de la banda de conducción (E_{BC}) y banda de valencia (E_{BV}).

Material	Temperatura °C	E _g eV	E _{BC} eV	E _{BV} eV
BiYO₃	400	2.0624	0.1781	2.2406
	600	2.0171	0.2008	2.2179
	800	1.9693	0.2247	2.1940
BiY_{0.995}Pr_{0.005}O₃	400	2.0424	0.1898	2.2300
	600	2.0037	0.2069	2.2106
	800	1.9637	0.2269	2.1907
BiY_{0.990}Pr_{0.010}O₃	400	2.0369	0.1898	2.2268
	600	2.0000	0.2083	2.2083
	800	1.9127	0.2519	2.1647
BiY_{0.985}Pr_{0.015}O₃	400	2.0109	0.2023	2.2132
	600	1.9421	0.2367	2.1788
	800	1.9007	0.2574	2.1581
BiY_{0.980}Pr_{0.020}O₃	400	1.9800	0.2172	2.1972
	600	1.9117	0.2513	2.1631
	800	1.8718	0.2713	2.1431

En la figura 24, se muestran las posiciones de las bandas y como es que se ubican entre la reacción O₂/H₂O₂ (0.69 eV). Con el aumento de la temperatura la banda de conducción y la banda de valencia se mueven a una posición más cercana al O₂/H₂O₂.

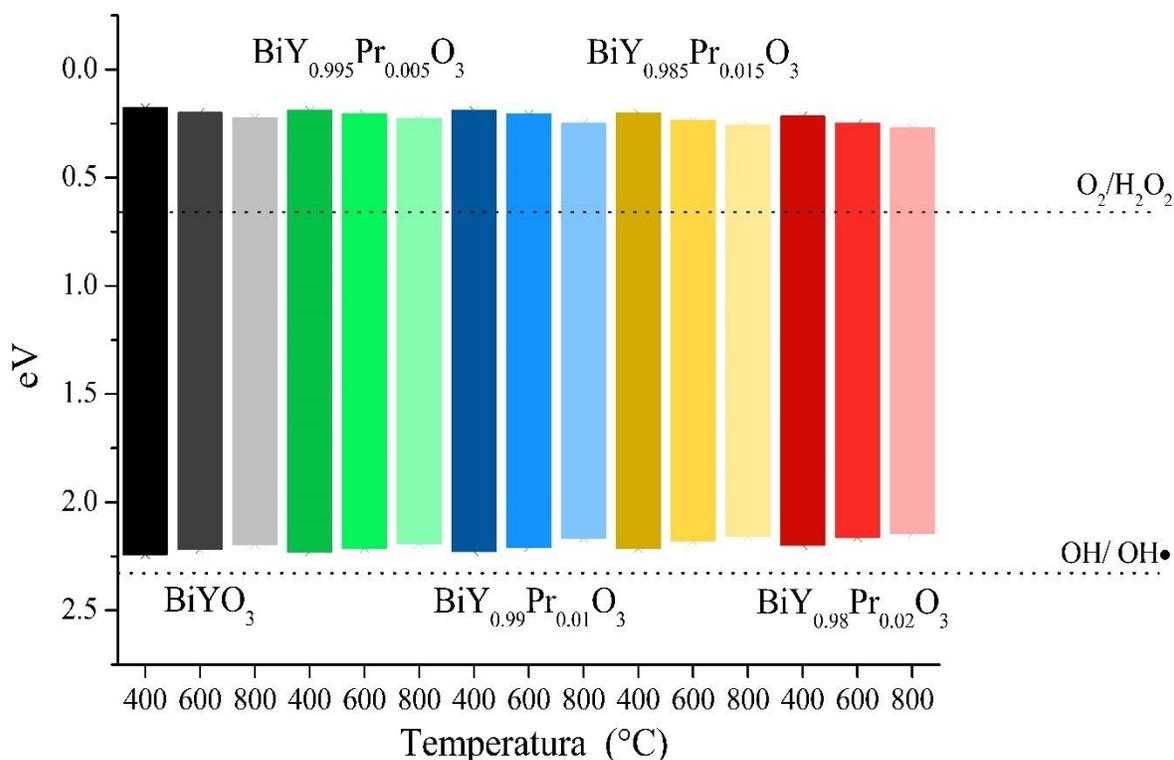


Figura 24. Cálculo de la posición relativa de la banda de valencia y de conducción de todos los materiales estudiados.

3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la figura 25 se muestran las imágenes TEM obtenidas de los polvos BiY_{0.990}Pr_{0.010}O₃ y BiY_{0.980}Pr_{0.020}O₃ calcinados a 800 °C durante 1h. En estas imágenes se puede observar la presencia de aglomerados conformados por cristales nanométricos, estos resultados coinciden con las imágenes obtenidas mediante SEM. La morfología de los aglomerados es común en materiales obtenidos mediante el método Pechini. Esta morfología se encontró en todos los materiales estudiados calcinados a las diferentes temperaturas, solo variando el tamaño de cristal conforme se incrementó la cantidad de Pr, esto se ve reflejado en el tamaño de cristal aproximado de 20 nm coincidiendo los resultados obtenidos mediante refinamiento Rietveld y del tamaño de poro que se menciona más adelante al evaluar el área superficial de los materiales.

En el mapeo elemental realizado mediante TEM (figura 26), se puede confirmar la distribución homogénea de los elementos que se tiene en el material, además de que coinciden con los resultados de SEM.

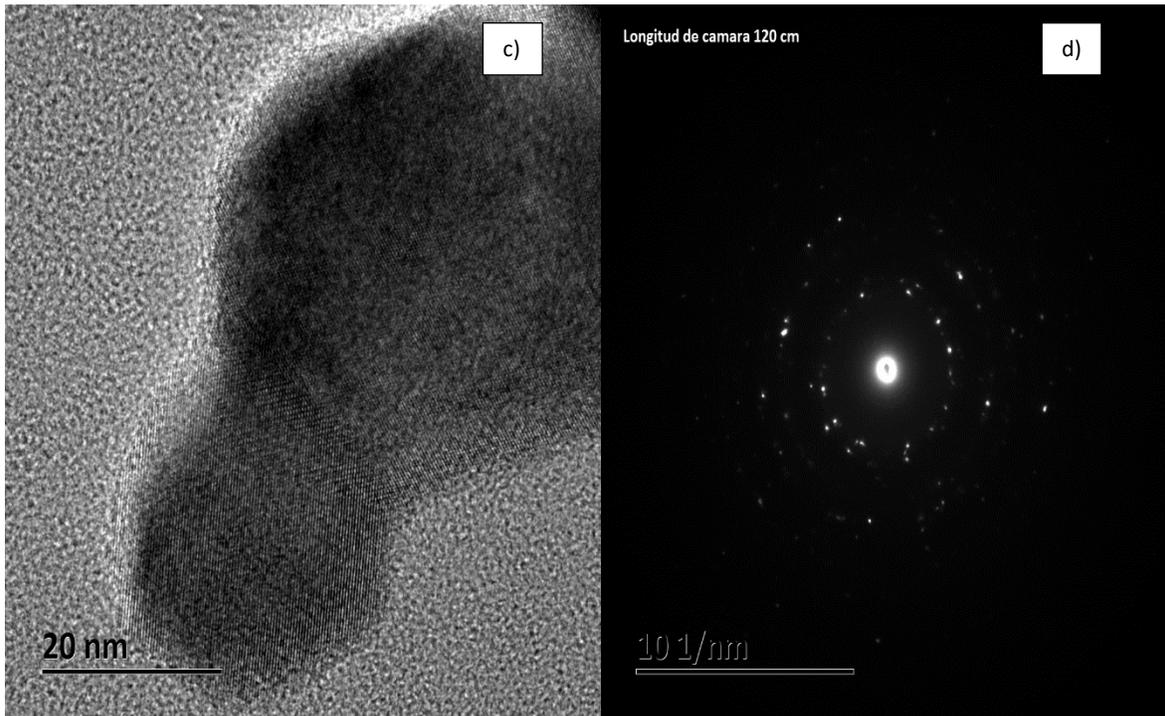
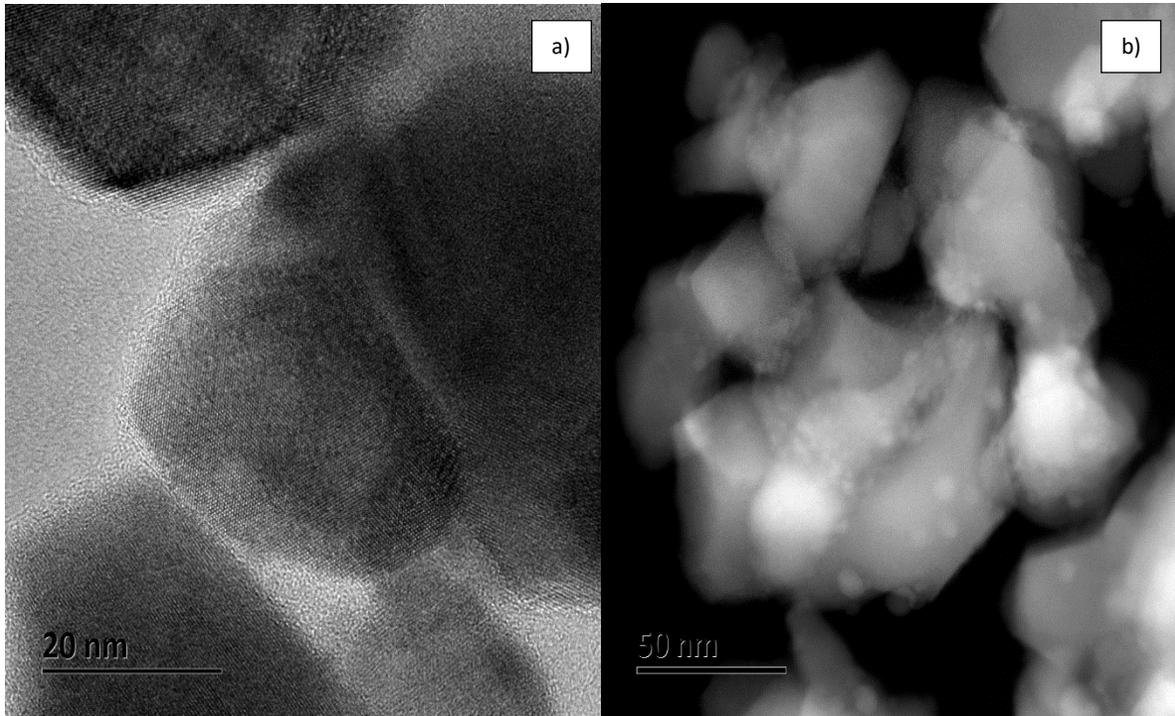


Figura 25. Resultados obtenidos de TEM. a), b) $\text{BiY}_{0.990}\text{Pr}_{0.010}\text{O}_3$, c) y d) $\text{BiY}_{0.980}\text{Pr}_{0.020}\text{O}_3$ a 800 °C.

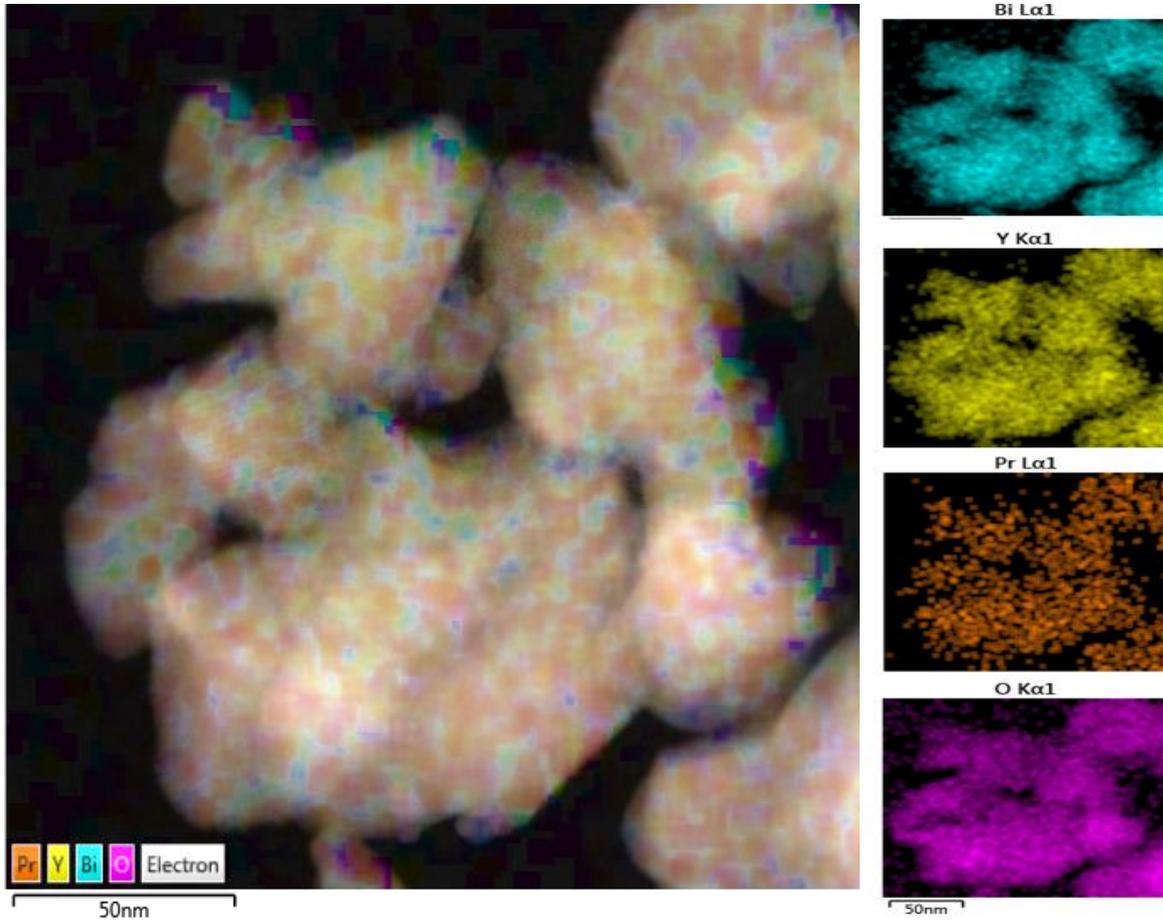


Figura 26. Mapeo elemental $\text{BiY}_{0.990}\text{Pr}_{0.010}\text{O}_3$

3.6 Área superficial

Los resultados de la medición del área superficial obtenida a partir del análisis de BET arrojaron valores del orden de $2.0 \text{ cm}^2/\text{g}$ a $5.8 \text{ cm}^2/\text{g}$. El comportamiento de estos resultados muestra que el área superficial aumenta cuando la temperatura aumenta de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, y luego disminuye para todas las muestras calcinadas a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Para las muestras calcinadas a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, los cristales crecieron y, como resultado, disminuyó el tamaño medio de los poros. Para las muestras calcinadas a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, los cristales crecieron consumiendo a otros cristales, haciendo que este crecimiento fuera lo suficientemente alto como para disminuir el área superficial y el tamaño de los poros.

En las figuras 26 y 27 se muestran los isotermas de adsorción-desorción de los materiales fotocatalíticos $\text{BiY}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{O}_3$ calcinados a las tres temperaturas $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ y $800 \text{ }^\circ\text{C}$. De acuerdo con estos resultados se puede observar que todas las gráficas pertenecen a las isotermas tipo IV y bucle de histéresis tipo H_3 . Este tipo de isotermas confirmar la presencia de mesoporos (2 a 50 nm). Esta isoterma es común en este tipo de materiales. Hay evidencia de un pequeño incremento en la absorción de nitrógeno a baja presión (0-0.6 presión relativa), debido a la absorción de nitrógeno en una multicapa.

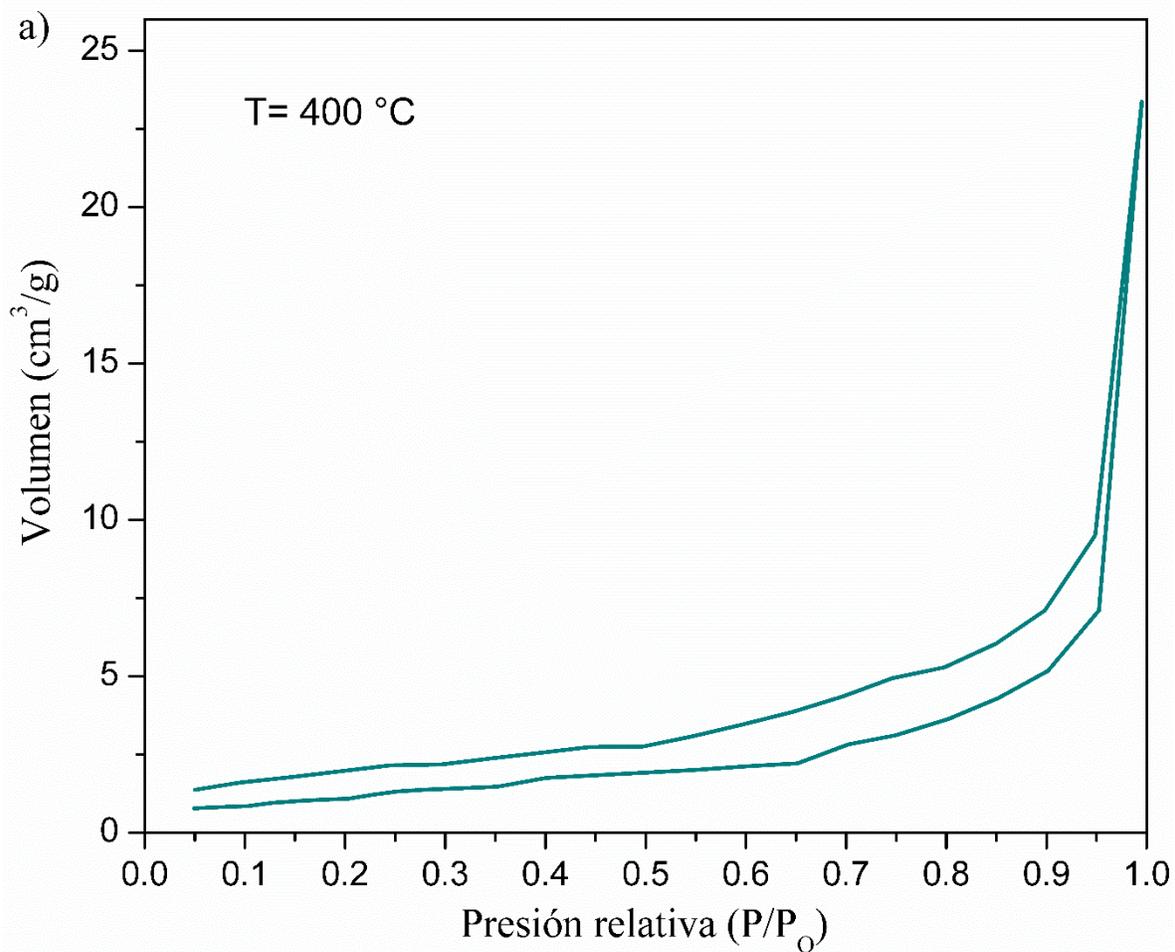


Figura 27. Isoterma del material $\text{BiY}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{O}_3$ a $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

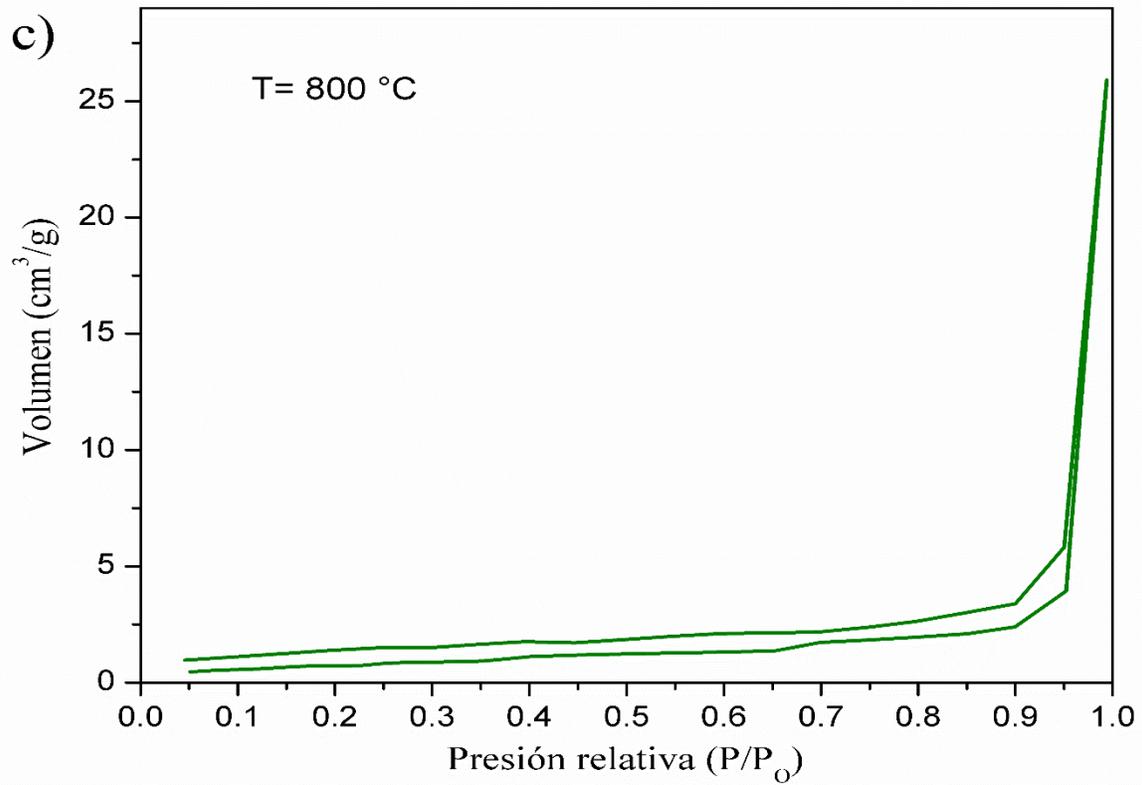
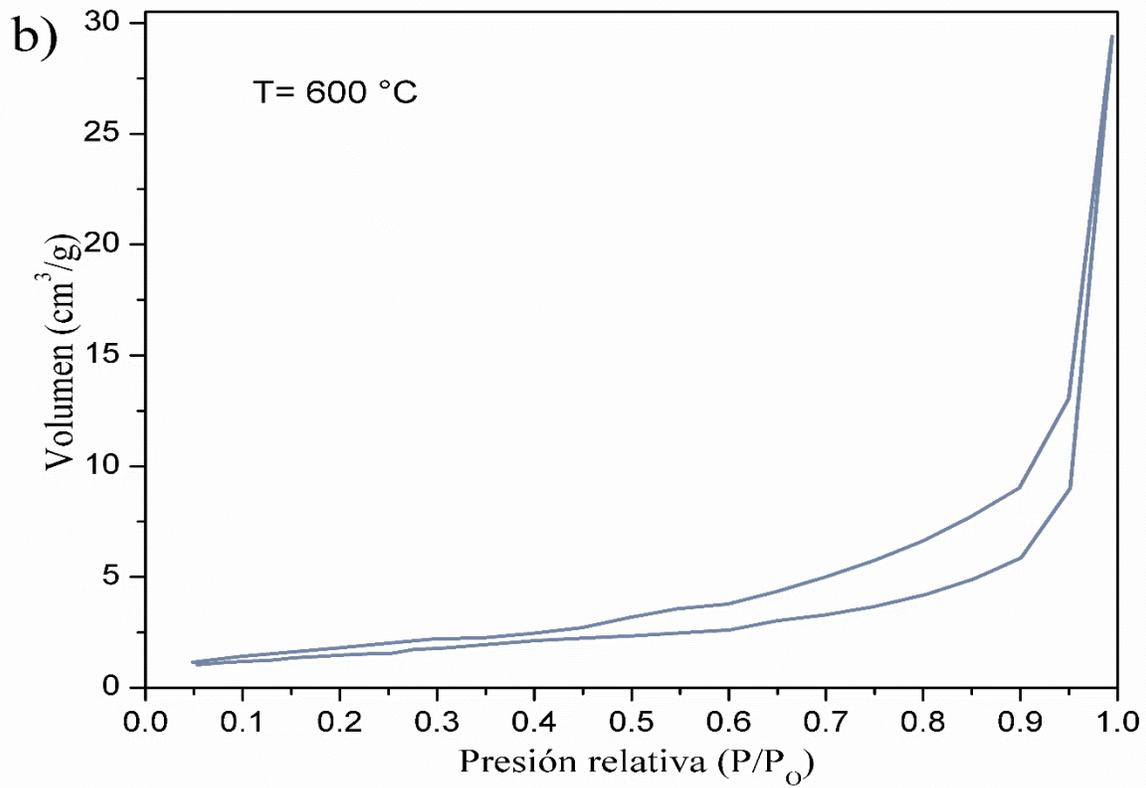


Figura 28. Isothermas del material $\text{BiY}_{0.980}\text{Pr}_{0.020}\text{O}_3$ a temperaturas de 600 y 800 °C.

Tabla 7. Resultados de diámetro de poro y área superficial.

Material	Temperatura °C	Diámetro de poro (Å)	Área (cm ² /g)
BiYO₃	400	389.6	3.09
	600	324.9	5.19
	800	265.1	4.91
BiY_{0.995}Pr_{0.005}O₃	400	465.1	2.00
	600	311.4	3.51
	800	251.6	4.55
BiY_{0.990}Pr_{0.010}O₃	400	608.2	3.71
	600	388.4	5.87
	800	302.7	5.78
BiY_{0.985}Pr_{0.015}O₃	400	580.6	2.82
	600	449.6	5.27
	800	426.6	2.66
BiY_{0.980}Pr_{0.020}O₃	400	554.4	2.89
	600	326.0	5.59
	800	315.5	4.59

3.7 Evaluación fotocatalítica de los materiales BiYO_3 y $\text{BiY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$.

El equipo utilizado para la degradación de oxitetraciclina a distintos tiempos se muestra en la figura 29 para todos los materiales fotocatalíticos que se evaluaron.

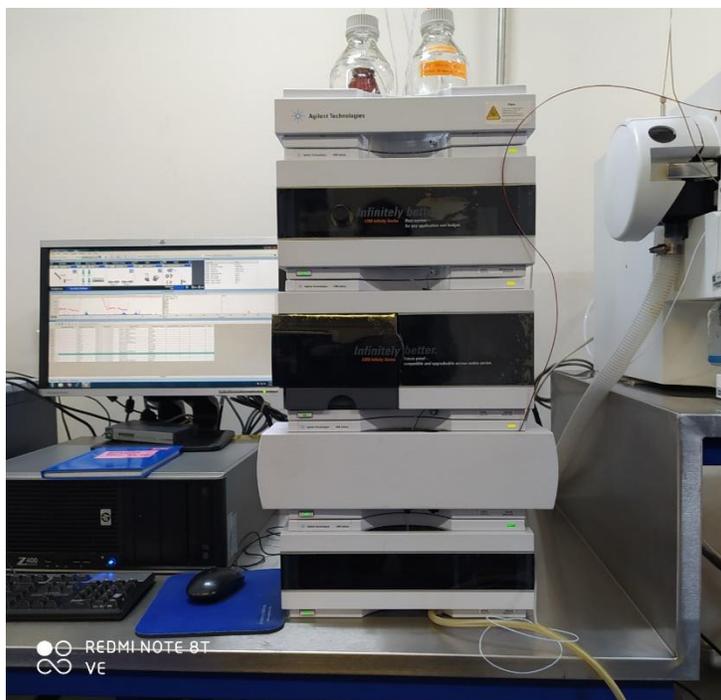


Figura 29. Cromatógrafo de líquidos utilizado para el análisis de la degradación de compuestos orgánicos mediante fotocatalisis.

En la figura 30, se observa que el material de BiYO_3 tuvo menor degradación en comparación a los materiales que fueron dopados con praseodimio, ya que estos materiales dopados fueron mejorando su rendimiento catalítico bajo la irradiación con luz visible. Los materiales calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y $800\text{ }^\circ\text{C}$ presentaron mejores resultados en la degradación de la oxitetraciclina en comparación con los materiales calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Se obtuvo hasta un 90% de degradación de oxitetraciclina en los materiales calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$, siendo estos materiales los mejores. Mientras que los materiales calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ tuvieron entre 10% y 30% de degradación de oxitetraciclina. Además, la muestra sin dopar y con las temperaturas de calcinación de $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $800\text{ }^\circ\text{C}$ tuvieron los resultados más bajos de todas las muestras ya que solo se obtuvo un 10% a 20% de degradación de OTC. Mientras que para la muestra sin dopar a una temperatura de calcinación de $600\text{ }^\circ\text{C}$ se obtuvo un mejor resultado en la degradación de 50%, siendo este material mejor a esta temperatura que la muestra $\text{BiY}_{0.985}\text{Pr}_{0.015}\text{O}_3$ la cual solo tuvo un 40% de degradación. Además, al incrementar la temperatura de calcinación se pasa de tener dos fases (con *band gap* más grande) a una sola fase cúbica (con menor ancho de banda). En general la adición de praseodimio disminuye el ancho de la banda prohibida, disminuye el tamaño de cristal, lo que mejora el desempeño fotocatalítico de los materiales.

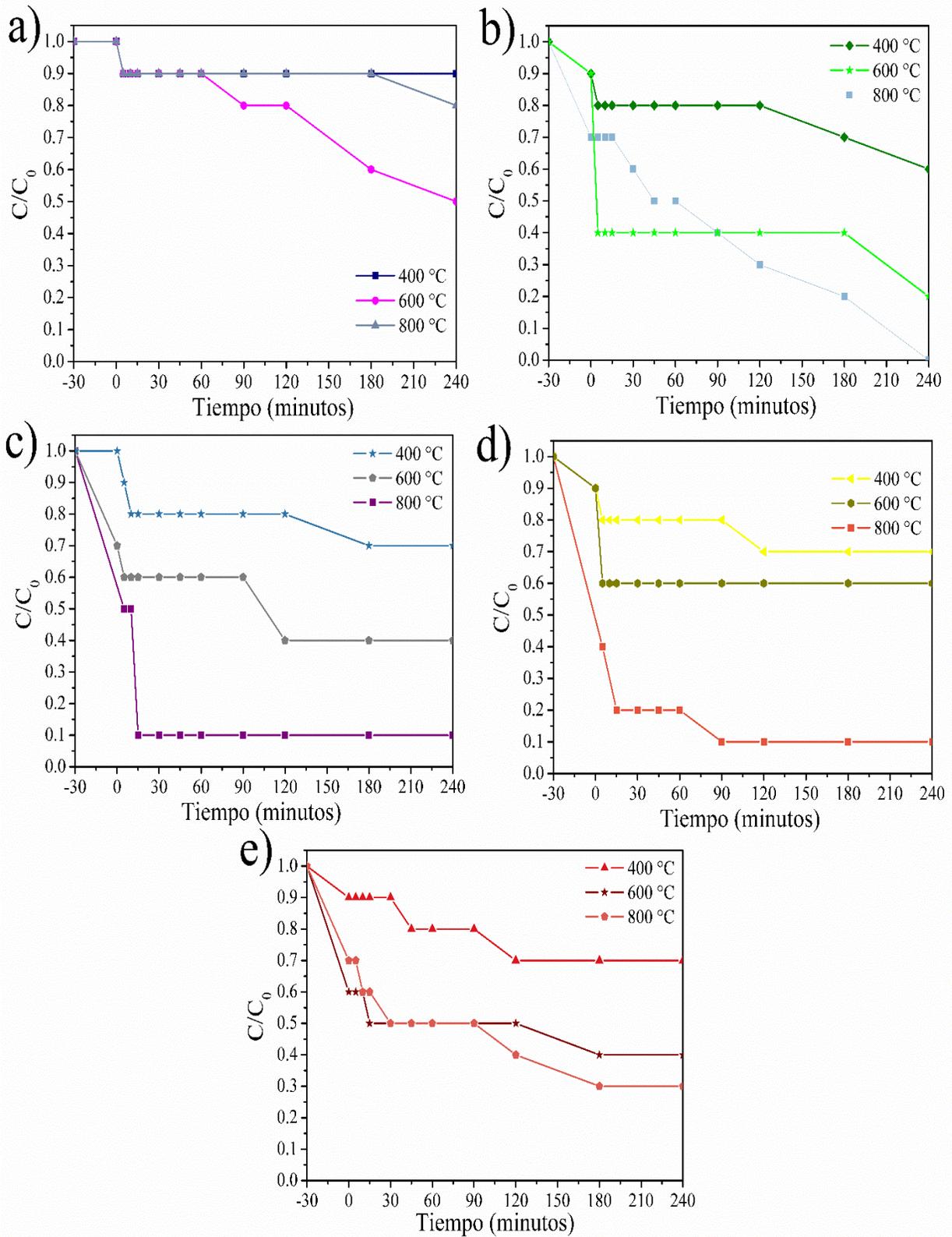


Figura 30. Resultados de degradación. a) BiYO_3 , b) $\text{BiY}_{0.995}\text{Pr}_{0.005}\text{O}_3$, c) $\text{BiY}_{0.990}\text{Pr}_{0.010}\text{O}_3$, d) $\text{BiY}_{0.985}\text{Pr}_{0.015}\text{O}_3$ y e) $\text{BiY}_{0.980}\text{Pr}_{0.020}\text{O}_3$

Capítulo 4

Conclusiones

Se logró la síntesis de materiales $\text{BiY}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$ mediante el método Pechini a baja temperatura y tiempos cortos de calcinación. De los resultados de difracción de rayos X se observó que las muestras calcinadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ presentaron dos fases, tetragonal y cúbica. Mientras que para las muestras calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, solo se observó la presencia de fase cúbica.

Los polvos cristalinos para las diferentes composiciones están constituidos por aglomerados de nano cristales como se observó en las imágenes de microscopía electrónica de barrido y de transmisión. Se comprobó una distribución homogénea de los elementos constituyentes de los materiales, lo cual corrobora los resultados de DRX que nos muestran muestras cristalinas sin fases secundarias.

Se obtuvieron valores del ancho de banda prohibido de entre 1.87 y 2.06 eV dependiendo de la composición y de la temperatura de calcinación. Estos valores permitieron usar luz visible en las pruebas de degradación de oxitetraciclina.

Los materiales con mejor desempeño en la degradación de oxitetraciclina fueron $\text{BiY}_{0.990}\text{Pr}_{0.010}\text{O}_3$ y $\text{BiY}_{0.985}\text{Pr}_{0.015}\text{O}_3$ calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. Este buen desempeño observado fue posible debido a una combinación de factores por mencionar: ancho de banda adecuada, alta área superficial y cristalinidad, lo que posiblemente contribuyó a una mejor separación del par electrón–hueco.

Los materiales investigados en este trabajo pueden constituir en un futuro, como una alternativa eficaz para el tratamiento de agua para eliminar contaminantes orgánicos presentes en partes por millón.

Bibliografía

- [1] Objetivos de Desarrollo Sostenible, “6 Agua Limpia y Saneamiento.” <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/water-and-sanitation/> (accessed Mar. 28, 2023).
- [2] M. M. Mekonnen and A. Y. Hoekstra, “Sustainability: Four billion people facing severe water scarcity,” *Sci Adv*, vol. 2, no. 2, Feb. 2016, doi: 10.1126/SCIADV.1500323/SUPPL_FILE/1500323_SM.PDF.
- [3] J. L. and W. Choi. Hyunsook Kyung, “Simultaneous and Synergistic Conversion of Dyes and Heavy Metal Ions in Aqueous TiO₂ Suspensions under Visible-Light Illumination.,” *Environ Sci Technol*, vol. VOL. 39, no. NO.7, 2005.
- [4] C. SEMARNAT, “Estadísticas del Agua en México,” Ciudad de México, Oct. 2019.
- [5] V. Cesar Moreno-Ortiz *et al.*, “Los medicamentos de receta de origen sintético y su impacto en el medio ambiente,” *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas*, vol. 44, no. 4, pp. 17–29, 2013, Accessed: Aug. 29, 2022. [Online]. Available: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-01952013000400003&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- [6] A. Peña-Álvarez and A. Castillo-Alanís, “Identificación y cuantificación de contaminantes emergentes en aguas residuales por microextracción en fase sólida-cromatografía de gases-espectrometría de masas (MEFS-CG-EM),” *TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, vol. 18, no. 1, pp. 29–42, 2015, Accessed: Aug. 29, 2022. [Online]. Available: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-888X2015000100003&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- [7] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, “Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends,” *Catal Today*, vol. 147, no. 1, pp. 1–59, Sep. 2009, doi: 10.1016/J.CATTOD.2009.06.018.
- [8] J. J. Rueda-Marquez, I. Levchuk, P. Fernández Ibañez, and M. Sillanpää, “A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 258. Elsevier Ltd, Jun. 10, 2020. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120694.
- [9] M. Wu, D. Xu, B. Luo, H. Shen, C. Wang, and W. Shi, “Synthesis of BiYO₃ nanorods with visible-light photocatalytic activity for the degradation of tetracycline,” *Mater Lett*, vol. 161, pp. 45–48, Dec. 2015, doi: 10.1016/J.MATLET.2015.06.091.
- [10] H. Wongli, C. M. Goodwin, T. P. Beebe, S. Wongnawa, and U. Sirimahachai, “AgI-BiYO₃ photocatalyst: Synthesis, characterization, and its photocatalytic degradation of dye,” *Mater Chem Phys*, vol. 202, pp. 120–126, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.09.002.

- [11] T. Su, H. Tian, Z. Qin, and H. Ji, "Preparation and characterization of Cu modified BiYO₃ for carbon dioxide reduction to formic acid," *Appl Catal B*, vol. 202, pp. 364–373, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.09.035.
- [12] D. L. Hernández-Arellano, J. C. Durán-Álvarez, R. Zanella, and R. López-Juárez, "Effect of heat treatment on the structure and photocatalytic properties of BiYO₃ and BiY_{0.995}Ni_{0.005}O₃ ceramic powders," *Ceram Int*, vol. 46, no. 12, pp. 20291–20298, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.05.115.
- [13] John McMurry, *Química Orgánica*, 8a. edición. México, DF.: Cengage Learning., 2012.
- [14] J. Shi and L. Guo, "ABO₃-based photocatalysts for water splitting," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 22, no. 6, pp. 592–615, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.pnsc.2012.12.002.
- [15] J. Shi and L. Guo, "ABO₃-based photocatalysts for water splitting," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 22, no. 6. Elsevier B.V., pp. 592–615, 2012. doi: 10.1016/j.pnsc.2012.12.002.
- [16] D. Mishra, K. K. Senapati, C. Borgohain, and A. Perumal, "CoFe₂O₄-Fe₃O₄ magnetic nanocomposites as photocatalyst for the degradation of methyl orange dye," *J Nanotechnol*, 2012, doi: 10.1155/2012/323145.
- [17] S. Balu, K. Uma, G. T. Pan, T. C. K. Yang, and S. K. Ramaraj, "Degradation of Methylene Blue Dye in the Presence of Visible Light Using SiO₂@ α -Fe₂O₃ Nanocomposites Deposited on SnS₂ Flowers," *Materials 2018, Vol. 11, Page 1030*, vol. 11, no. 6, p. 1030, Jun. 2018, doi: 10.3390/MA11061030.
- [18] D. P. Depuccio, P. Botella, B. O'rouke, and C. C. Landry, "Degradation of Methylene Blue Using Porous WO₃, SiO₂-WO₃, and Their Au-Loaded Analogs: Adsorption and Photocatalytic Studies," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, 2015, doi: 10.1021/am507806a.
- [19] W. C. J. C. B. Z. X. C. and Y. Wu. Mingce Long, "Efficient Photocatalytic Degradation of Phenol over Co₃O₄/BiVO₄ Composite under Visible Light Irradiation," *American Chemical Society*, Sep. 2006.
- [20] Q. I. Rahman, M. Ahmad, and S. K. Mehta, "Hydrothermal synthesis of Cr-doped SrTiO₃ nanoparticles for rhodamine-B dye degradation under visible light illumination," *Colloid Polym Sci*, vol. 295, no. 5, pp. 933–937, May 2017, doi: 10.1007/s00396-017-4085-x.
- [21] M. B. Fernández, P. Rodríguez, and M. Cantarell, "Fotocatálisis y su capacidad descontaminante. Aplicación en Gran Vía' Trabajo Fin de Grado," Madrid, España.
- [22] A. J. Cheriyan, F. Shaik, M. S. A. Baawain, and J. P. Sarkar, "A study on the removal of contaminants from secondary treated municipal wastewater by solar photocatalysis," *Environ Eng Manag J*, vol. 16, no. 7, pp. 1451–1456, Jul. 2017, doi: 10.30638/EEMJ.2017.157.

- [23] D. Bhattacharya *et al.*, “Visible light driven degradation of brilliant green dye using titanium based ternary metal oxide photocatalyst,” *Results Phys*, vol. 12, pp. 1850–1858, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2019.01.065.
- [24] “LA FOTOCATÁLISIS EN CONSTRUCCIÓN: FUNDAMENTOS Y MÉTODOS DE MEDIDA - PDF Free Download.” <https://docplayer.es/95379940-La-fotocatalisis-en-construccion-fundamentos-y-metodos-de-medida.html> (accessed Oct. 05, 2022).
- [25] S. Ahmed, M. G. Rasul, R. Brown, and M. A. Hashib, “Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review,” *J Environ Manage*, vol. 92, no. 3, pp. 311–330, Mar. 2011, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2010.08.028.
- [26] T. Takata and K. Domen, “Defect engineering of photocatalysts by doping of aliovalent metal cations for efficient water splitting,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 45, pp. 19386–19388, 2009, doi: 10.1021/JP908621E/SUPPL_FILE/JP908621E_SI_001.PDF.
- [27] M. N. RAHAMAN, *CERAMIC PROCESSING AND SINTERING*, Second Edition. New York.
- [28] S. Kumar, “Selective Laser Sintering/Melting,” *Comprehensive Materials Processing*, vol. 10, pp. 93–134, Jan. 2014, doi: 10.1016/B978-0-08-096532-1.01003-7.
- [29] J. E. Rodríguez Páez., “Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación.,” *Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2001, Accessed: Mar. 06, 2023. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/287522053_Ceramic_powdes_synthesis_to_precipitation_method
- [30] Terry A. Ring, *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*. San Diego, California: 1996.
- [31] S. Sakka and H. Kozuka, “HANDBOOK OF SOL–GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, VOLUME I, II & III.”
- [32] Thermo Fisher Scientific, “OXITETRACICLINA.” Accessed: Mar. 06, 2023. [Online]. Available: <https://www.fishersci.es/shop/products/oxytetracycline-can-be-used-as-secondarystandard/10742861>
- [33] A. Abbasnia, A. Zarei, M. Yeganeh, H. R. Sobhi, M. Gholami, and A. Esrafil, “Removal of tetracycline antibiotics by adsorption and photocatalytic-degradation processes in aqueous solutions using metal organic frameworks (MOFs): A systematic review,” *Inorg Chem Commun*, vol. 145, p. 109959, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.INOCHE.2022.109959.
- [34] L. Xu, H. Zhang, P. Xiong, Q. Zhu, C. Liao, and G. Jiang, “Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review,” *Science of the Total Environment*, vol. 753. Elsevier B.V., Jan. 20, 2021. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141975.
- [35] J. C. Durán-Álvarez *et al.*, “Degradation and mineralization of oxytetracycline in pure and tap water under visible light irradiation using bismuth oxyiodides and the effect of

depositing Au nanoparticles,” *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 388, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.112163.

- [36] Yong Xu and Martin A.A. Schoonen, “The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals.,” *GeoScienceWorld*, Oct. 1999, Accessed: Mar. 06, 2023. [Online]. Available: <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/85/3-4/543/133650/The-absolute-energy-positions-of-conduction-and?redirectedFrom=PDF>
- [37] “Difracción de rayos X - Symtek.” <https://www.symtek.com/productos-para-el-analisis-de-materiales/difraccion-de-rayos-x-medicion-en-tiempo-real/> (accessed Feb. 19, 2023).
- [38] “Equipo Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-IT300,” Aug. 12, 2020. <https://www.enesmorelia.unam.mx/investigacion/laboratorio-de-microscopia/equipo/> (accessed Feb. 13, 2023).
- [39] P. P. Phulé. Donald R. Askeland, *CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES*, Cuarta. 2004.
- [40] “Espectrofotómetro de transformada de Fourier - Wikiwand.” https://www.wikiwand.com/es/Espectrofot%C3%B3metro_de_transformada_de_Fourier (accessed Feb. 16, 2023).

ANEXOS

A1. Procedimiento para la obtención del ancho de banda (*band gap*)

A continuación, se describe el proceso para obtener la banda prohibida mediante el gráfico Tauc a partir de espectros de reflectancia difusa.

La siguiente expresión propuesta por Tauc, Davis, y Mott se utiliza para calcular el *band gap*

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Donde

h = constante de Planck

ν = frecuencia de vibración

α = coeficiente de absorción

E_g = banda prohibida

A = constante proporcional

El valor del exponente n denota la naturaleza de transición de la muestra.

Para transición directa permitida $n = 1/2$

Para transición directa prohibida $n = 3/2$

Para transición indirecta permitida $n = 2$

Para transición indirecta prohibida $n = 3$

El espectro de reflectancia difusa medido para cada muestra se convierte en la función Kubelka-Munk. Por lo tanto, el eje vertical se convierte en la cantidad $F(R_\infty)$, que es proporcional al coeficiente de absorción. El α en la ecuación de Tauc es sustituido con $F(R_\infty)$, se convierte en la expresión:

$$(h\nu F(R_\infty))^2 = A(h\nu - E_g)$$

Usando la función de Kubelka-Munk, el $(h\nu F(R_\infty))^2$ se trazó contra el $h\nu$. La curva que traza el valor de $(h\nu - (h\nu F(R_\infty))^2)$ en la horizontal se dibuja el eje $h\nu$ y el eje vertical $(h\nu F(R_\infty))^2$. Aquí la unidad para $h\nu$ es eV (electronvoltio), y su relación con la longitud de onda λ (nm) se convierte en $h\nu = 1239.7 / \lambda$.

Se traza una línea tangente al punto de inflexión en la curva, y el valor $h\nu$ en el punto de intersección de la recta tangente y el eje horizontal es el valor de la banda prohibida E_g .

A2. Técnicas de caracterización

A2.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (por sus siglas en inglés DRX) es una técnica utilizada para el análisis cualitativo y cuantitativo de las fases cristalinas de un material. Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta. El principio en el que se basa su funcionamiento es incidir sobre una muestra un haz de radiación X, con una intensidad (I_0) y una longitud de onda (λ_0). Dicha longitud de onda es del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas de los materiales cristalinos.

Los rayos X utilizados en la difracción, es radiación electromagnética con longitud de onda entre 0.5 a 2.5 Å. Los rayos X son difractados, específicamente, por los electrones que rodean los átomos. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. En la Figura 30 se observa que esta técnica es el resultado de la difracción que se genera por parte de cada plano ordenado de átomos en una sustancia cristalina. Es posible realizar el análisis de la forma geométrica de las direcciones de los rayos difractados y la intensidad de las mismas generando así un difractograma. El análisis de estos datos nos brindan información de las estructuras cristalinas de los materiales. La técnica de difracción de rayos X permite determinar la estructura de los sólidos cristalinos. Esta herramienta tiene precisión de espaciamiento atómico, además de no ser destructiva. Las longitudes de onda de algunos rayos X son aproximadamente iguales a la distancia entre planos de los átomos en los sólidos cristalinos, pueden generarse picos de difracción reforzados de intensidad variable que pueden producirse cuando un haz de rayos X choca con un sólido cristalino.

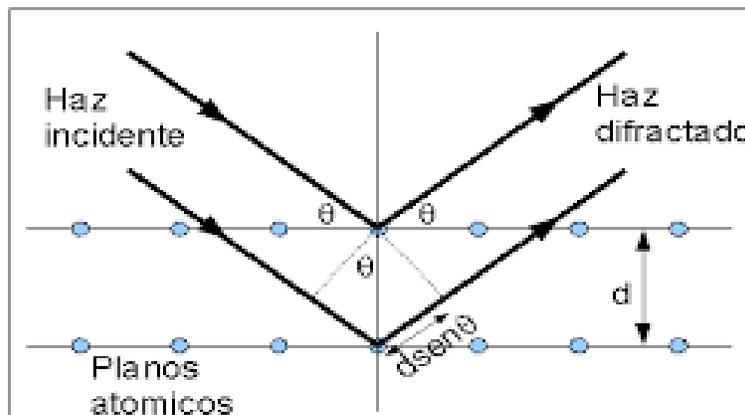


Figura 31. Esquema de la interacción del haz de electrones sobre la muestra. Fuente [37]

A2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (figura 31) se utiliza para medir las características microscópicas con la capacidad de proveer una imagen de la parte superficial del material, permitiendo el estudio de diversas propiedades, como son; tamaño de partícula, la clasificación de las fracturas, los estudios de la microestructura, porosidad, morfología de la superficie, distribución elemental y análisis de impurezas. El microscopio electrónico de barrido SEM dirige un haz de electrones enfocado a un punto de la superficie de una muestra a analizar y recoge y muestra las señales electrónicas emitidas por la muestra.

El funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido se basa en un cañón de electrones que produce un haz de electrones en una columna al vacío que es dirigido y enfocado sobre un pequeño punto de la muestra. Las bobinas de barrido permiten al haz barrer una pequeña área de la superficie de la muestra. Los electrones con un ángulo pequeño de dispersión interactúan con la topografía de la superficie y generan una dispersión de electrones secundarios que producen una señal electrónica que a su vez genera una imagen.

Las muestras que se analizan, cuando no son metales, son recubiertas con oro u otro metal conductor para lograr una mejor resolución y calidad de la señal.



Figura 32. Microscopio electrónico de barrido. Fuente[38]

A2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una herramienta que ayuda a estudiar defectos y fases secundarias en los materiales. Defectos como dislocaciones pueden observarse en la imagen obtenida por un TEM.

En el TEM, se produce un haz de electrones mediante un filamento de tungsteno calentado que se encuentra en la parte superior de una columna evacuada y se acelera hacia la parte inferior de la columna con alto voltaje (100 a 300 kV). Se usan bobinas electromagnéticas para condensar el haz de electrones, para que posteriormente pase a través de la muestra delgada colocada en el porta muestras. A medida que los electrones pasan a través de la muestra, algunos se absorben y otros se dispersan de tal manera que cambian de dirección.

Las diferencias en los arreglos atómicos cristalinos causarán la dispersión electrónica. Después de que el haz de electrones se hace pasar a través de la muestra, se enfoca con el lente objetivo y luego se magnifica y proyecta sobre una pantalla fluorescente. Puede formarse una imagen ya sea reuniendo a los electrones directos o a los electrones dispersados. La elección se hace insertando una abertura en el plano focal posterior del objetivo. La abertura se manipula de tal manera que pasen los electrones directos o los electrones dispersos. Si se selecciona el haz directo, la imagen resultante se denomina imagen de campo claro, y si se seleccionan los electrones dispersos, se produce una imagen de campo oscuro [39].

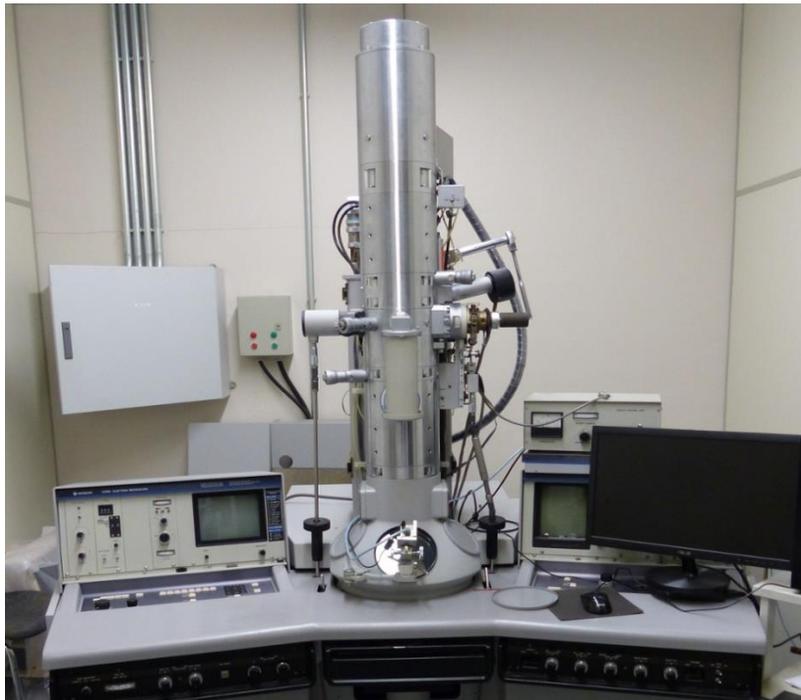


Figura 33. Microscopio electrónico de transmisión.

TEM tiene varias aplicaciones como el estudio de la morfología, la estructura y composición de partículas, la determinación de la microestructura de diferentes materiales, entre otros.

A2.4 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectrofotómetros infrarrojos comunes operan a longitudes de onda de 2.5×10^{-4} cm y 25×10^{-4} cm. Los fotones infrarrojos no tienen la energía suficiente para ocasionar transiciones electrónicas, pero hacen que los grupos de átomos vibren con respecto a los enlaces que los unen. Estas vibraciones corresponden a distintas energías, y las moléculas absorben la radiación infrarroja. Los espectros de infrarrojo pueden medirse utilizando muestras líquidas, sólidas o gaseosas que se colocan en el haz de luz infrarroja.

Un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier funciona haciendo que la radiación primero incida en un divisor o separador que escinde el haz de la luz en dos partes iguales (espejo semirreflejante). Estos dos haces de luz interfieren en el divisor después en su viaje de vuelta cuando son reflejados sobre otros dos espejos, uno dispuesto frente a la trayectoria del haz original (espejo móvil 1) y el otro perpendicular (espejo fijo 2). En esta trayectoria se dispone la muestra y a continuación el detector IR (ver figura 33).

La intensidad resultante de la superposición de los dos haces es medida como función del desfase del espejo móvil en su desplazamiento respecto a la posición intermedia. El gráfico resultante se denomina interferograma está en el dominio del tiempo, que corresponde a la energía observada por el detector a medida que el espejo se mueve a través de la señal. Un algoritmo de cómputo estándar llamado transformada de Fourier convierte el dominio del tiempo al espectro en el dominio de la frecuencia que permite observar la intensidad de la absorción como una función de la frecuencia [13], [40].

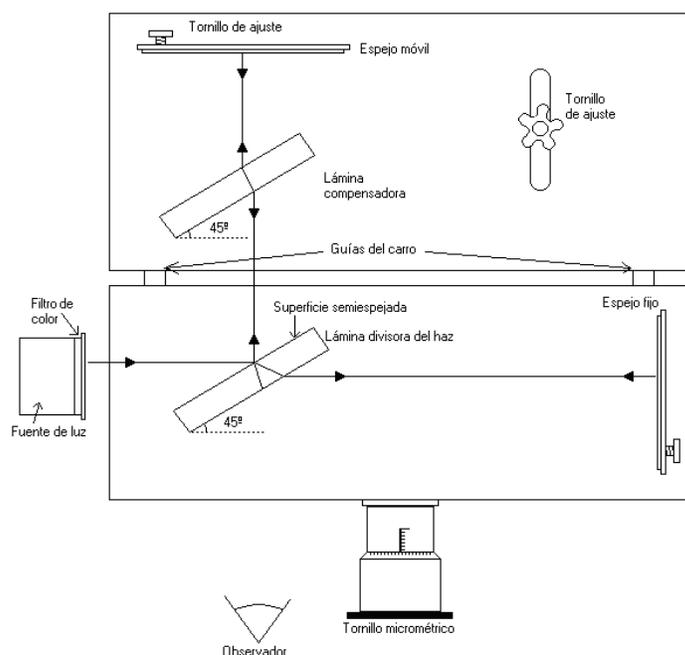


Figura 34. Esquema de un interferómetro.

A2.5 Reflectancia difusa

La espectroscopía UV-Vis-NIR es una técnica analítica para determinar las propiedades ópticas (transmitancia, reflectancia y absorbancia) de líquidos y sólidos. El equipo, ver figura 34-b puede operar en el rango de entre 175 nm y 3300 nm. La técnica mide la absorción de luz en el rango óptico deseado.

Se registra un espectro de ultravioleta irradiando la muestra con luz UV cambiando continuamente su longitud de onda. Cuando la longitud de onda corresponde al nivel de energía requerido para excitar un electrón a un nivel más alto, se absorbe energía. Se detecta esta absorción y se muestra en una gráfica que traza la absorbancia (A) en función de la longitud de onda, definida como I_0 es la intensidad de la luz incidente e I es la intensidad de la luz transmitida a través de la muestra, figura 34-a.

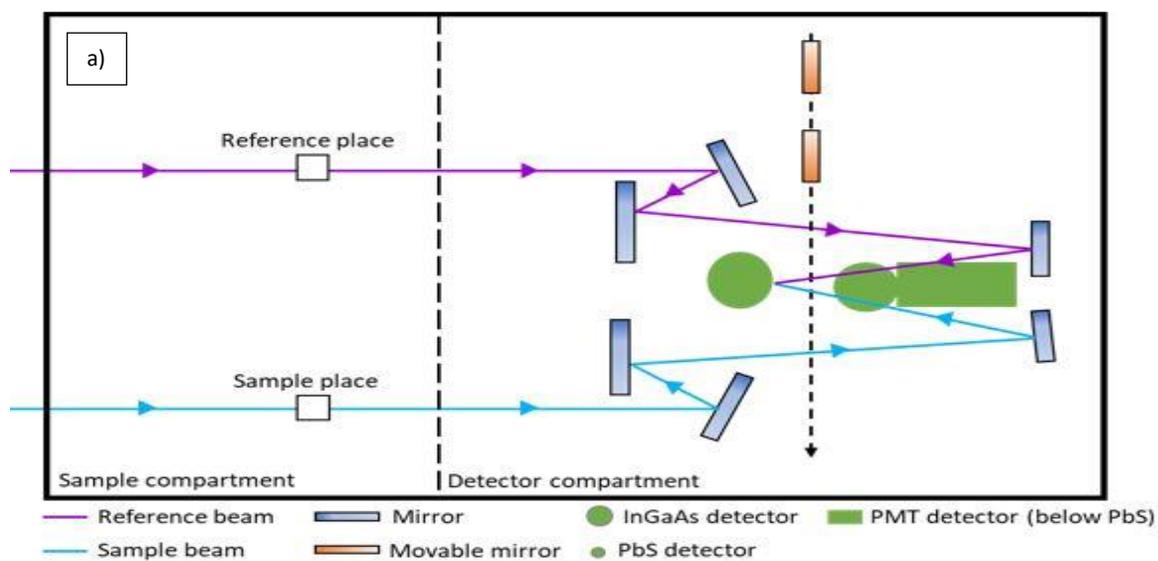
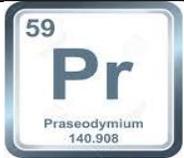


Figura 35. a) sistema óptico de un espectrofotómetro y b) espectrofotómetro UV-Vis-NIR.

A2.5. Características del praseodimio

El elemento químico praseodimio con símbolo Pr. Es un elemento metálico del grupo de las tierras raras.

Tabla 8. Propiedades del Praseodimio

Valencia	3.4		Electronegatividad	1.1
Peso atómico	140.9		Radio covalente (Å)	1.65
Configuración electrónica	$3f^3 6s^2$		Radio iónico (Å)	1.09
Estado de oxidación	+3		Radio atómico (Å)	1.82

El itrio tiene número atómico 39 y peso atómico 88.906 que se asemeja a los elementos de las tierras raras. Número de valencia 3, estado de oxidación +3, electronegatividad 1.2 radio covalente 1.8, radio iónico 0.93 radio atómico 1.8 configuración electrónica Kr

Riesgos que se pueden generar