



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**REDUCCIÓN DE LA MICROESTRUCTURA DE α -Bi₂O₃ PARA LA
DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES.**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
Fís. KAREN VALENCIA GARCÍA

TUTOR PRINCIPAL:

DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR:

DR. AGILEO HERNÁNDEZ GORDILLO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

Ciudad de México, a 21 de Mayo del 2017



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.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer primeramente a dios por guiarme en mi camino. Cada una de las etapas de esta maravillosa escuela que es la vida las he disfrutado apasionadamente, pero este camino seria aburrido sin la presencia de hermosos maestros que hacen mucho más ameno cada instante:

A mis padres: **Myriam García Ledezma**, gracias mami por apoyarme, ser mi mejor amiga, comprenderme y sobre todo por enseñarme a enfrentar las pruebas de la vida con valentía. **José Luis Valencia Maldonado** fue un gran acierto escogerte como mi padre, estoy muy agradecida por todos tus consejos, tu ejemplo, gracias por siempre motivarme en mis sueños y enseñarme que no hay obstáculo grande cuando de verdad amas la meta.

Margarita Ledezma por ser mi ángel, mi amiga, mi abuelita, mi mama, gracias mi viejita por apoyarme tanto y por tanto amor.

El amor para mi es una fuerza que aun los científicos no podemos describir al 100%, sin embargo representa una parte muy importante en mi vida, que me ha complementado, y apoyado, por ello quiero agradecer a **Javitt Linares Ibarra** por caminar a mi lado en cada nueva aventura, siempre con una sonrisa en los labios y un amor tan grande que me alienta a crecer en todos los ámbitos, tanto personales, espirituales y laborales.

Agradezco enormemente a **Agileo Hernández Gordillo** por transmitir la esencia de la verdadera enseñanza que se ha ido perdiendo con los años, citare su mejor frase “quiero humanos no robots, así que puedes equivocarte”. Gracias por ser mi maestro y mi amigo, por tu paciencia, tu comprensión, honestidad, sencillez, apoyo y tu gran alegría.

Sandra E. Rodil Posada, quiero agradecerle infinitamente por todo su apoyo, una gran mujer que siempre está dispuesta a ayudar, enseñar y se preocupa por el bienestar de los alumnos.

La vida requiere un poco de alegría y esta parte la han aportado mis grandes amigos: **Liliana Reséndiz** por tu apoyo, tus palabras, tu conexión y tu forma de ser. **Jennifer Salazar** por tu neutralidad, tu apoyo y tu amistad. **Mauro Velazco** por ser tan autentico, tu amistad y tu calidez. A mi hermana de ciencia, **Ana Belem Ramos** por hacer más amenos mis días y echarnos porras una a la otra. **Jonathan Pérez Álvarez** por hacer divertidos todos los días en laboratorio, por ser mi amigo y por tu honestidad.

Gracias a **beca conacyt** por el apoyo económico, así como a los proyectos DGAPA-PAPIT (100116) y BisNano (125141).

Índice de figuras	1
Índice de tablas.....	5
Resumen.....	6
Introducción.....	8
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.....	11
1.1 El Bismuto en México.....	11
1.2 Importancia del Óxido de Bismuto.....	12
1.3 Estructura cristalina de la fase α - Bi_2O_3	13
1.4 Nanociencia.....	14
1.5 Micro o Nanoestructuras de Bi_2O_3	15
1.5.1 Precipitación Química.....	18
1.5.2 Preparación de α - Bi_2O_3	20
1.6 Etilendiamina.....	29
1.7 Procesos de oxidación avanzada (POA's).....	36
1.8 Aplicación del Bi_2O_3 en la degradación de colorantes.....	40
1.8.1 Naranja de Metilo.....	41
1.8.2 Índigo Carmín.....	42
CAPÍTULO 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	45
2.1 Difracción de rayos X.....	45
2.2 Análisis Termogravimétrico.....	47
2.3 Microscopía Electrónica de Barrido.....	49
2.4 Espectrofotometría UV-Vis.....	52
2.4.1 Espectroscopía de Reflectancia Difusa.....	56
2.4.2 Determinación del ancho de banda por medio de Espectrofotometría UV-Reflectancia Difusa.....	57
2.5 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.....	59
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	62

3.1 Preparación de materiales precursores.....	62
3.2 Proceso de calcinación para la obtención de α -Bi ₂ O ₃	65
3.3 Punto de carga cero por masa.....	65
3.4 Caracterización Físicoquímica.....	66
3.5 Degradación de colorantes.....	67
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	71
4.1 Estudio de la variación en la concentración de etilendiamina (ENH ⁺).....	71
4.1.1 Difracción de Rayos X.....	72
4.1.2 IR-TF.....	76
4.1.3 Análisis Termogravimétrico.....	79
4.1.4 Morfología de los materiales precursores y calcinados.....	81
4.1.5 Propiedades ópticas.....	84
4.1.6 Punto de carga cero.....	87
4.1.7 Propiedades catalíticas de α -Bi ₂ O ₃	88
4.1.8 Propiedades fotocatalíticas de α -Bi ₂ O ₃	91
4.2 Estudio de la variación en la concentración de ácido nítrico.....	97
4.2.1 Difracción de Rayos X.....	98
4.2.2 IR-TF.....	101
4.2.3 Análisis Termogravimétrico.....	102
4.2.4 Morfología de los materiales precursores y calcinados.....	104
4.2.5 Propiedades ópticas.....	107
4.2.6 Propiedades fotocatalíticas de α -Bi ₂ O ₃	109
4.2.7 Análisis comparativo.....	114
CONCLUSIÓN.....	118
Anexo 1.....	119
Anexo 2.....	119
Anexo 3.....	123
Anexo 4.....	124
Referencias.....	128

Índice de Figuras

Figura 1.1 Usos del bismuto en diversas industrias. Datos obtenidos de la Agencia Geológica de los Estados Unidos (USGS) 2015.....	11
Figura 1.2 Producción mundial de bismuto en toneladas. Datos obtenidos de la USGS 2015.....	12
Figura 1.3 Estructura monoclinica de α - Bi_2O_3	13
Figura 1.4 Escalas nanométricas de diferentes cuerpos observados por microscopia	15
Figura 1.5 Diagrama de las etapas de los procesos de precipitación química.....	18
Figura 1.6. Imágenes de microestructuras obtenidas por precipitación a diferente concentración de NaOH.....	24
Figura 1.7. Imágenes de micro-barras menos aglomeradas y uniformes, obtenidas por precipitación a diferente concentración de sal precursora.....	25
Figura 1.8 Imágenes de la morfología de Bi_2O_3 obtenidas por precipitación en función del tiempo de exposición de radiación ultrasónica	25
Figura 1.9. Esquematización de la formación de la micela.....	26
Figura 1.10. Imágenes de materiales obtenidos a diferentes concentraciones de CTAB: (b) 0 g, (e) 0.023 g, (h) 0.047 g y (k) 0.07 g.....	28
Figura 1.11. Imágenes MEB de Bi_2O_3 obtenidas a diferentes proporciones de DMF/ H_2O : a) 5:1, b)2:1 y una morfología de flores; c)1:1, d)0:30, e) razón de 5 con 1 mol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ y f) utilizando NaOH en lugar de KOH.....	28
Figura 1.12 Fórmula estructural de la Etilendiamina.....	29
Figura 1.13 Cation orgánico y su coordinación.....	30
Figura 1.14 Formación del dodecaedro con BiO_8 y el esqueleto del bismutato orgánico....	31
Figura 1.15. Espectro DRX a) y las imágenes MEB de Bi_2S_3 de los materiales preparados con diferentes solventes (b) EG; c) formamida; d) etilendiamina; e) y f) DEG).....	32
Figura 1.16. Se muestran las imágenes MEB de las muestras preparadas a 160 °C por 6 h con diferentes volúmenes de etilendiamina: a) 0 mL, b) 0.1 mL, c) 0.2 mL y d) 0.4 mL.....	32
Figura 1.17. Imágenes MEB, de materiales preparados a 180 °C por 10 minutos con diferente volumen de etilendiamina: a) 0 mL, b) 0.5 mL y c) 1 mL.....	33
Figura 1.18.Imágenes SEM de $\text{BiVO}_4\text{-X}$ preparadas con diferentes concentraciones de etilendiamina por el método hidrotermal: a) 0 ml, b) 1mL, c) 2mL y d) 3 mL.....	34

Figura 1.19. Imágenes MEB las estructuras cristalinas de BiVO_4 sintetizadas por el método hidrotermal con etilenglicol y etilendiamina a $160\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h con una variación de pH; a) 1, b) 3, c) 5 y d) 7.....	34
Figura 1.20. Imagen MEB de nanoflores de N-BiOCl.....	35
Figura 1.21. Imágenes MEB de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ de materiales obtenidos a diferentes porcentajes de etilendiamina: A) 0, B) 20, C) 40 y D) 50 Vol.%.....	35
Figura 1.22 Formación de un par electrón-hueco en un semiconductor.....	37
Figura 1.23 Generación de especies oxidantes en un proceso fotocatalítico.....	37
Figura 1.24 Estructuras químicas del naranja de metilo: azo y quinoide.....	41
Figura 1.25 Mecanismo propuesto para la degradación de un colorante azo.....	42
Figura 1.26. Estructura química del índigo carmín.....	43
Figura 1.27 Mecanismos de degradación del colorante (IC)	44
Figura 2.1 Esquema de difracción de rayos X y obtención del espectro de difracción.....	46
Figura 2.2 Esquema de la difracción de Bragg.....	47
Figura 2.3 Figura típica de un análisis CBD. Figura tomada de Llorente UCETA.....	49
Figura 2.4 Esquema del Microscopio Electronico de Barrido (MEB).....	50
Figura 2.5 Diagrama del grado de penetración de los electrones al interaccionar con el material.....	52
Figura 2.6 Esquema de la generación de un espectro de absorción característico.....	53
Figura 2.7 Absorción de un haz de luz.....	54
Figura 2.8. Esquema de OM de la capa de valencia y transiciones electrónicas.....	55
Figura 2.9 esquema de la dispersión antes a) y después de ser orientadas b).....	56
Figura 2.10 Esquema de la esfera integradora para la medición de reflectancia difusa.....	57
Figura 2.11 Sección transversal del material.....	58
Figura 2.12 Esquema que representa la obtención de a)brecha directa y b)brecha indirecta..	59
Figura 3.1 Proceso de precipitación química.....	63
Figura 3.2 Proceso de filtración y recuperación del precipitado.....	63
Figura 3.3 Proceso de calcinación de los precursores para su transformación a $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$...	65
Figura 3.4 Punto de carga cero por masa: a) solución a diferentes pH; b) grafica para la determinación del punto de carga cero.....	66
Figura 3.5 Reactor utilizado para adsorción y catálisis del N-M.....	68

Figura 3.6. Solución IC a 5ppm.....	68
Figura 3.7 Proceso de fotodegradación utilizando IC.....	69
Figura 4.1 Difractogramas de los materiales obtenidos a diferente concentración de ENH^+ y usando 2M de HNO_3	72
Figura 4.2 Difractogramas de los materiales calcinados, preparados a diferente concentración de ENH^+ y utilizando 2M de HNO_3	75
Figura 4.3 Intensidad relativa de los planos (200) y (041), de los materiales calcinados.....	76
Figura 4.4 Espectros IR-TF para los materiales precursores obtenidos por precipitación química variando la relación molar $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$	77
Figura 4.5 Termogramas, TG a) y TA b) de los materiales precursores sintetizados por precipitación química variando la relación molar $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$	79
Figura 4.6 Imágenes MEB de los materiales precursores (parte izquierda) y los materiales calcinados (parte derecha), por precipitación química variando la relación molar $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$	83
Figura 4.7 Influencia de la relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ en las propiedades morfológicas del bismutato como material precursor de Bi_2O_3	84
Figura 4.8 Reflectancia difusa para los materiales precursores a) y calcinados b), variando la relación molar $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$	85
Figura 4.9 Brecha prohibida de los materiales fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	87
Figura 4.10 Brecha prohibida del bismutato obtenida por transiciones directas a) e indirectas b).....	88
Figura 4.11 Punto de carga cero por masas para los materiales Bi-40C y Bi-60C	89
Figura 4.12 Espectros UV-Vis de la solución del colorante N-M durante su degradación catalítica usando $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	90
Figura 4.13 Enlace azo del naranja de metilo.....	91
Figura 4.14 Espectros UV-Vis de absorbancia de la solución del colorante IC en condiciones de oscuridad e irradiación con luz UV (365 nm).....	93
Figura 4.15 Productos secundarios de la fotodegradación del índigo carmín.....	95
Figura 4.16 Perfil de la concentración relativa del IC durante la adsorción y la fotodegradación, usando los materiales $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	96

Figura 4.17 Perfil de la curva cinética de la fotodegradación del colorante IC de los materiales de la fase α - Bi_2O_3	97
Figura 4.18 Constante cinéticas aparentes de velocidad de reacción de todos los fotocatalizadores de α - Bi_2O_3 y su capacidad de adsorción.....	98
Figura 4.19 Difractogramas de los materiales precursores de Bi_2O_3 sintetizados con variación en la concentración de HNO_3	99
Figura 4.20 Difractogramas de los materiales calcinados (α - Bi_2O_3), preparados a diferente concentración de HNO_3 y utilizando 60 % de EN.....	101
Figura 4.21 Intensidad relativa de los planos (200) y (041), de los materiales calcinados (α - Bi_2O_3).....	102
Figura 4.22 Espectros IR-TF para los materiales obtenidos por precipitación química variando la concentración HNO_3 y manteniendo constante la de EN%.....	102
Figura 4.23. Termogramas, TG a) y TA b) de los materiales precursores obtenidos con variación en la concentración de HNO_3	104
Figura 4.24 Imágenes MEB de los materiales precursores (parte superior) y los materiales calcinados (parte inferior), con variación en la concentración de HNO_3	106
Figura 4.25 Influencia de la relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ en las propiedades morfológicas del bismutato como material precursor de Bi_2O_3	107
Figura 4.26 Absorbancia de los materiales secos a) y calcinados b) con variación en la concentración de HNO_3	108
Figura 4.27 Brecha prohibida de los materiales calcinados con variación en la concentración de HNO_3	109
Figura 4.28 Determinación de la brecha prohibida para los materiales precursores	110
Figura 4.29 Espectros de absorbancia de la solución del colorante IC en condiciones de oscuridad e irradiación con luz UV (365 nm).....	111
Figura 4.30 Perfil de la concentración relativa de la fotodegradación del colorante IC de las muestras α - Bi_2O_3 obtenidas en función de la variación del HNO_3	112
Figura 4.31 Perfil de la curva cinética de la fotodegradación del colorante IC de los materiales de α - Bi_2O_3	113

Figura 4.32 Constante cinética de velocidad de reacción de todos los fotocatalizadores de α - Bi_2O_3 y su capacidad de adsorción.....	113
Figura 4.33 Influencia de la relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ en las propiedades morfológicas del bismutato como material precursor de Bi_2O_3	117
Figura A-1. Grafica del punto de carga cero para la Alúmina α	120
Figura A-2. Determinación del pH óptimo para el material α - Bi_2O_3	121
Figura A-3. Respuesta catalítica a un pH=5 ajustando con diferentes ácidos.....	122
Figura A-4 Intermediarios del N-M. mz/290, mz/306 y mz/322	123
Figura 4-5. Fotólisis del colorante N-M pH=5.....	123
Figura A-6. Bandas de absorción a diferentes temperaturas de calcinación del material bismutato Bi-1.5.....	124
Figura A-7. Morfología del material Bi-0.....	125
Figura A-8. Morfología del material Bi-20 y Bi-20C.....	126
Figura A-9. Morfología del material Bi-40 y Bi-40C.....	126
Figura A-10. Morfología del material Bi-60 y Bi-60C.....	127
Figura A-11. Morfología del material Bi-1 y Bi-1C.....	127
Figura A-12. Morfología del material Bi-3 y Bi-3C.....	128
Figura A-13. Morfología del material Bi-4 y Bi-4C.....	128

Índice de tablas

Tabla 1.1 Parámetros estructurales de la fase α - Bi_2O_3	13
Tabla 1.2 Métodos para la obtención de polvos de Bi_2O_3	17
Tabla 1.3 Descripción de los reactivos para la obtención de α - Bi_2O_3 por medio del método de precipitación química.....	20
Tabla 2.1 Relación del tipo de movimiento con los grados de libertad.....	60
Tabla 3.1 Parámetros usados para la preparación de cada material de Bi_2O_3 , variando la concentración EN.....	64
Tabla 3.2 Parámetros usados para la preparación de cada material de Bi_2O_3 , variando la concentración de HNO_3	64

— Resumen —

En el presente trabajo de tesis se prepararon materiales de óxido de bismuto fase alfa ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$), mediante calcinación a 600°C a partir del precursor obtenido por el método de precipitación química a diferentes condiciones de síntesis; variando la concentración de etilendiamina (iones de ENH^+) y la del ácido nítrico (HNO_3), con la finalidad de estudiar las propiedades fisicoquímicas de los materiales ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) en función de la relación molar de iones $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$.

En el primer caso se presenta el efecto de la variación de la concentración de ENH^+ (20, 40 y 60% en volumen) durante la síntesis del material precursor, manteniendo fija la concentración de HNO_3 (2M), donde la relación molar de iones $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ es de 0.5, 0.25 y 0.1, respectivamente. Los resultados de difracción de rayos X sugieren que los materiales precursores son amorfos y que son materiales del tipo superestructuras. A través del análisis de los espectros de infrarrojo se confirma que se trata de un complejo bismutato y que además sugiere la presencia de carbonato como impureza. Del análisis térmico se determinó que la temperatura de calcinación para obtener $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es de 600°C . Dichos materiales presentaron un crecimiento preferencial en los planos **(120)** y **(200)** de la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Mediante análisis de microscopía electrónica de barrido, se observa que la morfología de las microestructuras de los materiales precursores y de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, varían en tamaño y forma conforme se varia la relación molar de iones $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$. Luego se presenta el análisis de reflectancia difusa y la determinación de la brecha de energía, considerando transiciones directas para la $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Las propiedades catalíticas de los materiales $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se evaluaron en la degradación del colorante naranja de metilo (N-M) a $\text{pH}=5$, ajustando con ácido acético. Asimismo, se evaluaron las propiedades fotocatalíticas de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ usando una solución del colorante índigo carmín a pH natural. También se presenta las propiedades fisicoquímicas del $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, precipitado con NaOH en ausencia de ENH^+ , para efectos comparativos.

Se presenta un segundo estudio donde se varió la concentración de HNO_3 (1, 2, 3 y 4 M), manteniendo fija la concentración de iones de ENH^+ (60% vol.), donde la relación molar de iones $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ es de 0.05, 0.1, 0.13 y 0.18, respectivamente. Estos materiales precursores se calcinaron a 600°C para obtener la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Mediante análisis SEM, se observa que la morfología de las microestructuras tanto de los materiales precursores y como de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, varía en tamaños conforme se varia la relación molar de iones $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$. Posteriormente, se presenta el análisis de reflectancia difusa y la determinación de la brecha de energía, considerando transiciones directas para $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, y para el material precursor. Las propiedades fotocatalíticas de los materiales $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se evaluaron en la degradación del colorante índigo carmín a pH natural.

En ambos estudios se correlacionaron las propiedades fisicoquímicas de los materiales $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con sus propiedades fotocatalíticas, así como el estudio de las propiedades superficiales (punto de carga cero). Ambos estudios fueron comparados para correlacionar las propiedades fisicoquímicas de los materiales precursores (bismutato), con las condiciones de síntesis, en función de la relación molar de iones $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$.

— Introducción —

*La mente es igual
que un paracaídas
solo funciona si se abre.*
ALBERT EINSTEIN

En las últimas décadas se ha visto un crecimiento exponencial de estudios relacionados con semiconductores como fotocatalizadores, ésto se debe al desempeño multifuncional de tales materiales. Se ha preparado una gran variedad de óxidos semiconductores que presentan fotoactividad para la oxidación de diversos compuestos orgánicos presentes en aguas residuales [1], purificación de aire [2] y la reducción-oxidación de metales pesados presentes en el suelo y aguas contaminadas [3].

Los procesos fotocatalíticos, en su mayoría, implican el uso de semiconductores en forma de polvo, que tengan brechas de energía capaz de absorber la luz visible y que sean eficientes para la eliminación de tintes orgánicos en efluentes fluviales. Entre los diversos semiconductores se encuentra el Bi_2O_3 , el cual es un óxido “verde”, ya que es inerte frente al agua neutra, no es tóxico y posee una alta conductividad de iones de oxígeno debido a las vacancias de oxígeno [4]. Se ha demostrado que el óxido de bismuto exhibe un buen rendimiento fotocatalítico, utilizando radiación visible, debido a su brecha prohibida amplia que va desde 2.0 a 3.9 eV, dependiendo de cada fase cristalina [5]. Se sabe que el óxido de bismuto poseen polimorfismo: alfa (α), beta (β), gamma (γ), delta (δ) y omega (ω). Entre ellas, la fase α es la más estable desde temperatura ambiente y, la δ es estable a temperaturas mayores a 730°C , y las fases restantes son metaestables.

Hasta el momento se han obtenido micro y nanoestructuras del Bi_2O_3 por diferentes métodos de síntesis, como hidrotérmal, microemulsión inversa, sol-gel, pero el método más fácil y menos costoso es el de precipitación química. Además, nos permite modificar la morfología y tener un control de los parámetros de precipitación (tiempo de reacción, temperatura y agitación) [6]. Sin embargo, mediante el método de precipitación química, se han logrado obtener únicamente microestructuras de Bi_2O_3 de grandes dimensiones, principalmente, a partir de la sal precursora ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en presencia de ácido nítrico (HNO_3), precipitando con NaOH a 80°C [7] y, en algunos casos, a temperatura ambiente [3]. Es importante mencionar que cuando se usa NaOH como agente precipitante, además de

obtener morfologías en forma de microbarras, micro flores o micro partículas irregulares [8-10], se forman otras fases cristalinas como impurezas ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ó $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})$) [3][11][12], por lo que se ve comprometida la pureza del material.

Se ha reportado que el uso del HNO_3 tiene una gran influencia en los tamaños y en las propiedades morfológicas de los materiales, que aunque se utiliza OH^- para su precipitación, conforme se aumenta la relación de $\text{NO}_3^-/\text{Bi}_3^+$, los tamaños de las microestructuras tiende a disminuir drásticamente, tal como lo demostró Yu-Chun Wu y col. [3]. Por otro lado, es posible obtener $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, utilizando etilendiamina (ENH^+) como agente precipitante lo cual ha sido reportado por diversos autores y como agente morfológico, reportándose diversas morfologías como por ejemplo; la obtención de microestructuras de Bi_2WO_6 [10], N-BiOCl [13], de BiVO_4 , microplacas (1-1.5 μm), microbolas (1.5 μm) formadas a partir de microestructuras aglomeradas y micropartículas irregulares aglomeradas (1-1.5 μm), estas diversas morfologías se forman en función de la concentración de ENH^+ [14].

Asimismo, los materiales $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtenidos por precipitación en presencia de etilendiamina, presentan alta fotoactividad catalítica para la degradación de colorantes orgánicos, ya que la ENH^+ puede crear vacancias de oxígeno a lo largo de la superficie de los materiales [4], mejorando la separación de carga e incrementando su eficiencia fotocatalítica. Sin embargo, debido a que los procesos fotocatalíticos son fenómenos superficiales y están directamente relacionados con el área superficial del catalizador, dicha eficiencia se ve afectada por el tamaño micrométrico de las estructuras formadas, por tal motivo es relevante realizar un estudio sobre el crecimiento de las microestructuras de óxido de bismuto por el método de precipitación química con el objeto de reducir sus tamaños ya que por ende los materiales sintetizados tendrán mayor área superficial.

Objetivo General:

Estudiar la influencia de la variación de la relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ sobre las propiedades fisicoquímicas de los materiales preparados por el método de precipitación química y de las propiedades fotocatalíticas de los materiales $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ calcinados.

Objetivos Particulares:

- Estudiar el efecto de la variación de la relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$, sobre las propiedades fisicoquímicas de los precursores de Bi_2O_3 obtenidos por precipitación química a temperatura ambiente.
- Estudiar el efecto de la variación de la relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$, sobre las propiedades morfológicas de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtenidas por calcinación.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los polvos de óxido de bismuto: morfología, estructura, brecha óptica y punto de carga cero.
- Establecer la correlación de las propiedades fisicoquímicas de los polvos con los resultados de fotocátalisis en la degradación del colorante.

– Capítulo 1 –

ANTECEDENTES

*Cuando la sangre de tus venas
retorne al mar y el polvo de tus huesos
vuelva al suelo, quizá recuerdes que esta tierra
no te pertenece a ti, si no tu a la tierra.*

PROVERBIO SIUX

1.1 El Bismuto en México

Las propiedades fisicoquímicas del bismuto le confieren ciertas características que lo hacen adecuado para diversas aplicaciones en el área de la ingeniería y medicina, además por ser considerado como un “metal verde”, es decir de baja toxicidad, se ha empleado en el uso de la cosmetología. En los últimos años, el 69% de la producción del bismuto se ha utilizado en la industria farmacéutica y un 24%, en aleaciones de bismuto (Figura 1.1), muchas de estas aleaciones son en remplazo del uso tóxico del plomo, incrementado su importancia comercial [15].

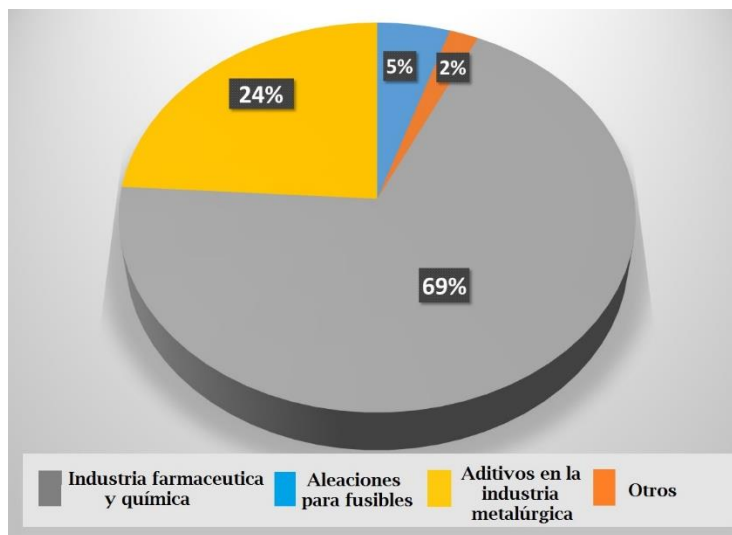


Figura 1.1 Usos del bismuto en diversas industrias. Datos obtenidos de la Agencia Geológica de los Estados Unidos (USGS) 2015.

México figura entre uno de los principales productores de bismuto en el mundo, ocupando el tercer lugar con una producción de 700 toneladas en el año 2015 (Figura 1.2).



Figura 1.2 Producción mundial de bismuto en toneladas. Datos obtenidos de la USGS 2015.

México al despuntar entre los principales productores de bismuto en el mundo se coloca en un lugar importante para la ciencia, ya que el bismuto y sus derivados pueden tener diversas aplicaciones en el área de la tecnología.

1.2 Importancia del Óxido de Bismuto

En los últimos años la obtención y caracterización de derivados de bismuto han recibido una gran atención, en donde uno de los derivados más particulares es el óxido de bismuto (Bi_2O_3), el cual es ampliamente utilizado en diversas aplicaciones, tales como, microelectrónica, revestimientos ópticos y como catalizadores para la oxidación selectiva industrial, debido a sus propiedades fisicoquímicas, ópticas y eléctricas: brecha óptica, índice de refracción, permitividad eléctrica, conductividad iónica, fotoconductividad y fotoluminiscencia [1].

El Bi_2O_3 presenta seis estructuras cristalinas polimorfas: α (monoclínica), β (tetragonal), γ (cúbica centrada en el cuerpo, BCC), δ (cúbica centrada en las caras, FCC)[2, 17], ω (triclínica) y ε (ortorrómbica) [18], cada una con diferentes propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas. Este óxido presenta dos formas polimórficas estables, una a baja temperatura; $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, y la otra a alta temperatura; $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. La temperatura de transición entre estas dos fases ocurre a $\sim 1003\text{K}$. Mientras los otros polimorfos son fases metaestables [19-22].

1.3 Estructura Cristalina de la fase α - Bi_2O_3 .

La descripción de las estructuras cristalinas de las fases estables del Bi_2O_3 (α y δ) están basadas en los trabajos realizados por Sammes[17]. La estructura cristalina de la fase α - Bi_2O_3 es monoclinica (Figura 1.3). **Sillen** [17], determinó las posiciones de los átomos de Bi, posteriormente, utilizando difracción de rayos X de polvos, Aurivillius y Malmros confirmaron dichas posiciones, así como las posiciones del oxígeno, proponiendo que la celda unitaria monoclinica tenia parámetros de red: $a=5.8486(5)$, $b=8.166(1)$, $c=7.5097(8)$ y $\beta=112.977(3)^\circ$ (Tabla 1). Harwig uso difracción de rayos X de alta temperatura y con ayuda de difracción de neutrones confirmó las posiciones de los átomos obtenidas previamente por Aurivillius y Malmros, encontrando que las dimensiones de la celda unitaria eran muy similares: $a=5.8496(3)$, $b=8.1648(4)$, $c=7.5101(4)$ y $\beta=112.977(3)^\circ$ [17].

Tabla 1.1 Parámetros estructurales de la fase α - Bi_2O_3 [17].

Átomo	Sitio de Simetría	x	y	z
Bi 1	4e	0.5242	0.1843	0.3615
Bi 2	4e	0.0404	0.0425	0.7767
O 1	4e	0.7783	0.3037	0.7080
O 2	4e	0.2337	0.0467	0.1266
O 3	4e	0.2658	0.0294	0.5115

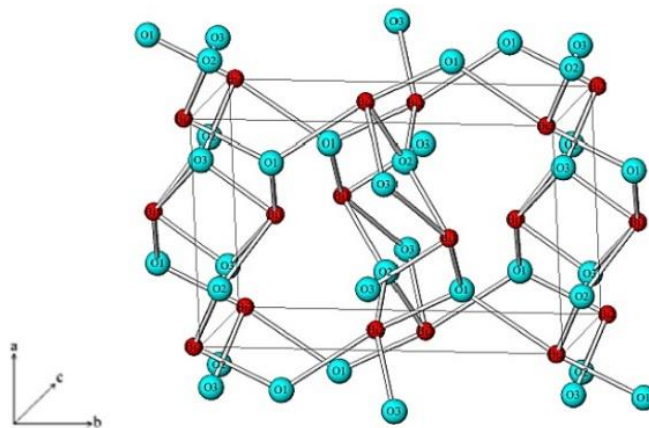


Figura 1.3 Estructura monoclinica de α - Bi_2O_3 .

Actualmente con el avance de la ciencia, el α - Bi_2O_3 de diversas morfologías puede ser obtenido desde tamaños micrométricos hasta nanométricos, lo cual nos permite tener diversas aplicaciones en micro y nanotecnología.

1.4 Nanociencia

La nanociencia se encarga del estudio de las propiedades fisicoquímicas y de los procesos fundamentales que ocurren en las estructuras del material a dimensiones pequeñas con tamaños en el intervalo entre 1 y 100 nm, las cuales se denominan nanoestructuras. Por otro lado, la nanotecnología es el área de investigación que diseña y desarrolla materiales de dimensiones pequeñas a escala nanométrica, dándoles una aplicación práctica. Las propiedades físicoquímicas que presentan los materiales nanométricos difieren con respecto a los sistemas macroscópicos.

A pesar de que la nanotecnología es un concepto aparentemente nuevo, la fabricación y uso de las nanoestructuras no lo es, ya que los artesanos de la edad media fabricaban vitrales mezclando oro y plata en vidrio, seguido de un tratamiento térmico con el cual producían nanoestructuras de los mismos, con diámetros menores a 100nm, de esta manera lograban obtener vidrios de diversos colores.

La revolución de la nanociencia se ha llevado a cabo como consecuencia de diversos acontecimientos y avances tecnológicos. Richard Feynman, premio nobel de física en 1965, quien es considerado como el padre de la nanotecnología, en 1959, en su conferencia “There’s Plenty of Room at the Bottom” (“Hay suficiente espacio en el fondo”) describió los beneficios que la sociedad tendría al poder manipular y controlar materiales a escala muy pequeña, explicando que ninguna ley física evitaba que se pudieran miniaturizar sistemas materiales [23].

En la época de los 70’s no se podía observar el mundo nano, pero la situación comenzó a cambiar en la década de los 80’s, tanto para la fabricación de nanoestructuras mediante el surgimiento de métodos apropiados, como para la creación de herramientas para poder observarlas.

G. K. Binnig y H. Rohrer de los laboratorios de IBM en Zurich desarrollaron el microscopio por efecto túnel, recibiendo el premio nobel en 1986. Gracias a la invención de la microscopía por efecto túnel (STM por sus siglas en inglés) y la microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés), se pudieron caracterizar y visualizar nanoestructuras de materiales conductores y semiconductores [24], dando paso a la manipulación y al desarrollo de nuevos materiales. Actualmente, gracias al desarrollo tecnológico de los microscopios electrónicos, se ha podido penetrar al mundo nano (Figura 1.4).

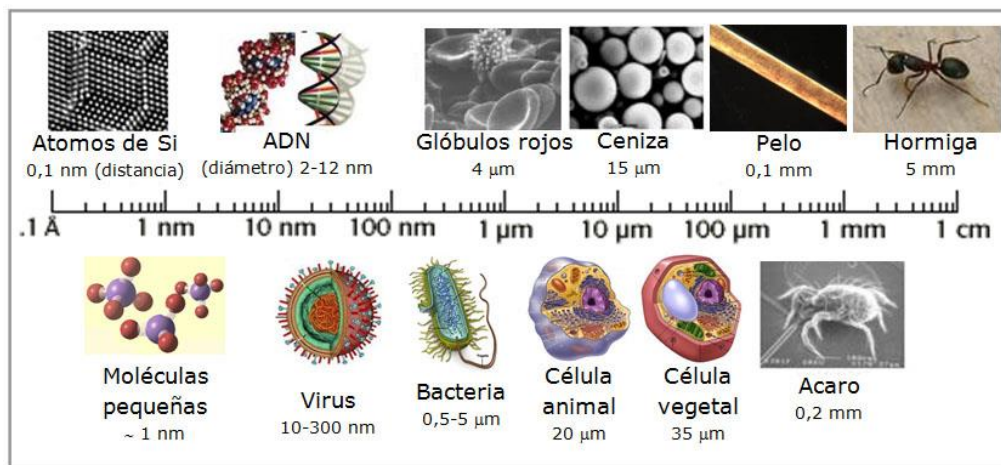


Figura 1.4 Escalas nanométricas de diferentes cuerpos observados por microscopía [25].

En los últimos años la obtención de materiales nanoestructurados se ha convertido en un área de investigación de gran interés. Dichos materiales tienen aplicaciones en electrónica, medicina y catálisis, entre otros; sus propiedades físicoquímicas son intermedias entre el estado de bulto y molecular. En particular, el control del tamaño y morfología son unos de los objetivos en la obtención de materiales nanoestructurados [25].

1.5 MICRO O NANOESTRUCTURAS DE Bi_2O_3 .

Existen diferentes estructuras del Bi_2O_3 : en forma de nano-barras de dimensiones de 300-800 nm, nano-flores de 400-900 nm y nano-placas de 500-900 nm, las cuales han sido consideradas como nanoestructuras y se han logrado con éxito mediante algunos métodos (Tabla 1.3), como son:

- Micro-emulsión inversa
- Hidrotermal/Solvotermal
- Sol-gel

Sin embargo, por medio del método de precipitación química se han reportado la obtención de microestructuras, pero hasta el momento no se ha logrado obtener nanoestructuras, por lo que sigue siendo un desafío la exploración de nuevas rutas de síntesis para la reducción de dichas microestructuras. En este sentido, se busca un método que tenga

un buen rendimiento, que sea económicamente rentable y con una aplicación que favorezca al medio ambiente.

La **Micro emulsión inversa** consiste en generar gotas acuosas de diámetros entre 2 y 20 nm, encapsuladas por moléculas surfactantes formando micelas, las cuales son usadas como centros reactivos en la obtención de los materiales [26].

Algunos factores decisivos que influyen en las propiedades de la micela y el producto final son; la relación molar agua-surfactante, temperatura y concentración del surfactante, el solvente y la presencia de electrolitos; asimismo, la cantidad de agua tiene un efecto directo en el tamaño de las micelas y por lo tanto en el tamaño de las estructuras obtenidas. J. Henle y col. [27], usando una fase acuosa de microemulsiones, es decir soluciones de sales de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99,99 %), mediante la adición de cantidades estequiométricas de manitol con 1-2 gotas de agua o aceite, lograron obtener nanobarras (300-500 nm) de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

El método **hidrotermal** es referido a las reacciones heterogéneas en presencia de solventes, bajo condiciones de presión y temperatura altas, para disolver y recristalizar el material. Yoshimura en 1994 definió la síntesis hidrotermal como reacciones que ocurren en condiciones de alta temperatura y presión ($>100\text{ }^\circ\text{C}$, $>1\text{ atm}$) en solución acuosa y sistemas cerrados. Guiyu Cai y col. [28] obtuvieron nanoplacas (700-800 nm) de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ mediante tratamiento hidrotermal a $160\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h, secado a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h y calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h, obteniendo polvos que exhibían buenas propiedades fotocatalíticas.

El término hidrotermal aplica al uso de agua como solvente, sin embargo, la técnica se ha utilizado en otros medios líquidos como: disolventes orgánicos; por lo que un término más general para este tipo de síntesis es el método **solvotermal** que agrupa las reacciones químicas en presencia de solventes no acuosos en condiciones supercríticas o muy cercanas a ellas [29].

El método **sol-gel**, es la evolución de un sistema de suspensión-coloide; se inicia mediante la formación de una suspensión coloidal (denominada sol) y su posterior gelificación, formando una red en una fase líquida continua (denominada gel) y posteriormente un tratamiento térmico a baja temperatura. Este método se emplea para la obtención de diferentes tipos de materiales (partículas, recubrimientos, fibras y aerogeles) e incluso sólidos compactos en función del tratamiento térmico que se le dé al material [30].

Los métodos anteriores son costosos, requieren ambientes cerrados, tratamientos térmicos largos, así como tiempos de secados muy prolongados. En este sentido, uno de los métodos económicamente rentable para preparar materiales derivados de bismuto es el de **precipitación química**, por el cual se obtienen precipitados mediante una ruta sencilla, a través del cual se logra una mínima formación de aglomerados, favoreciendo la formación de partículas en solución de manera dispersa.

Tabla 1.2 Métodos para la obtención de polvos de Bi₂O₃.

MÉTODO	DESCRIPCIÓN	REFERENCIAS
Micro emulsión inversa	Agitación vigorosa, Sistema cerrado ≤ 120 °C por tiempo prolongado ≤ 12 h, secado ≤ 50 °C por ≤ 4 h.	[31]
Hidrotermal	Tratamiento hidrotermal a alta temperatura durante un tiempo prolongado (12 h), pH ≥ 9 .	[32]
Solvotermal	Tratamiento térmico a altas temperaturas por tiempo prolongado (24 h), centrifugación, pH ≥ 6 , calcinación 200-700 °C.	[10]
Sol-Gel	Suspensión Coloide Agitación vigorosa , Tratamiento térmico ~ 100 °C y secado ~ 100 °C	[33]
Precipitación química	Precipitación de partículas: <ul style="list-style-type: none"> • Sal precursora • Agente precipitante • Agente surfactante 	[1] [3]

Los métodos sol-gel, hidrotermal, solvotermal y micro emulsión inversa, requieren de un mayor tiempo para ejecutarlos debido a sus pasos complejos, por lo que otras ventajas del método de precipitación química son la posibilidad de crear materiales muy puros y la flexibilidad del proceso con respecto a la calidad del producto final, así como del tamaño de aglomerado.

1.5.1 PRECIPITACIÓN QUÍMICA

El proceso de precipitación consiste básicamente en una etapa de nucleación, seguida por una etapa de crecimiento de partículas mediante el proceso de digestión ó añejamiento (envejecimiento), que ocurre a diferentes temperaturas y/o tiempos [34]. En este método se pueden variar las condiciones de síntesis, pero independientemente de esto, los parámetros principales que influyen tanto en el tamaño de la partícula, como en la estructura cristalina del material deseado son: el pH, la concentración del reactante, la temperatura y el tiempo de reacción [35].

En este método se tiene que la cinética de la nucleación y el crecimiento de las partículas en soluciones homogéneas (Figura 1.5) se ajustan bajo el control del tipo de aniones y cationes a usar. Un control estricto de la velocidad de reacción del precipitado puede dar como resultado nanoestructuras monodispersadas, lo cual es esencial para controlar el factor que determina el proceso de precipitación, tal como el pH y la concentración de los iones y reactantes, etc.



Figura 1.5 Diagrama de las etapas del procesos de precipitación química.

La precipitación debería cumplir con las exigencias siguientes:

- ✓ El agente precipitante debe ser elegido de tal manera que el precipitado sea lo suficientemente insoluble.
- ✓ Los disolventes no deben ser precipitados por el agente precipitante ni impedir la precipitación del material.
- ✓ El precipitado no debe quedar contaminado con las sustancias solubles que hay en disolución.
- ✓ El precipitado debe ser fácilmente filtrable y lavable.

Características del precipitado:

- ✓ El precipitado debe ser insoluble en la solución madre.
- ✓ El residuo seco o calcinado no debe absorber los componentes del aire ni reaccionar con ellos.

Los pasos individuales necesarios para efectuar una precipitación se resumen a continuación [36][37]:

1. Precipitación del material: Una vez seleccionado el reactivo específico o selectivo para las especies químicas que se desean precipitar, el reactivo se añade a la disolución, bajo intensa agitación.
2. Digestión o añejamiento: Frecuentemente, los precipitados se deben dejar en contacto con sus aguas madres durante algún tiempo antes de la filtración; a este proceso se le denomina digestión, añejamiento (envejecimiento) del precipitado.
3. Lavado: Los precipitados se deben lavar con disoluciones que no los disuelvan, repitiendo este proceso varias veces.
4. Filtración: Se elige el medio filtrante de acuerdo con el tratamiento que debe aplicarse al precipitado, si se somete a una calcinación, se utiliza generalmente papel filtro, si se deseca en estufa, se utilizan crisoles filtrantes de fondo poroso. Independientemente del filtro que se use, debe elegirse de una porosidad adecuada al tamaño del aglomerado del precipitado.
5. Secado: El precipitado puede secarse adicionando algún alcohol durante el filtrado y dejarlo secar, o se puede secar en la estufa, generalmente, a una temperatura de 100-135°C.
6. Calcinación: Cuando se requiera convertir el precipitado a una fase en específico, lo usual es que se necesite calcinarlo en una mufla.

Sin embargo, dependiendo del material precursor que se necesite para la obtención de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ puede requerir diversos elementos, como son: los precursores, agentes precipitantes, agentes surfactantes, agentes morfológicos etc., los cuales serán descritos en la siguiente sección.

1.5.2 PREPARACIÓN DE α -Bi₂O₃.

La obtención de α -Bi₂O₃ mediante el método de precipitación química ha resultado ser un método sencillo y de bajo costo. Para poder llevar a cabo la parte de precipitación se requieren los siguientes reactivos: sal precursora, diluyente, agente precipitante y, en algunos casos el agente estructurante.

Tabla 1.3 Reactivos utilizados para la obtención de α -Bi₂O₃ por medio del método de precipitación química.

Reactivo	
Sal precursora	Trinitrato de bismuto pentahidratado (Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O) Citratato de bismuto C ₆ H ₅ BiO ₇
Diluyente	Ácido nítrico (HNO ₃)
Agente precipitante	Hidróxido de Sodio (NaOH) Carbonato de Sodio (Na ₂ CO ₃) Hidróxido de amonio (NH ₄ OH)
Agente estructurante (surfactante)	Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio, CTAB ((C ₁₆ H ₃₃)N(CH ₃) ₃ Br) Hexametilentetramina, HMTA (C ₆ H ₁₂ N ₄) Triton X-100 (C ₁₂ H ₂₆ O(OCH ₂ CH ₂) ₁₀)

Los diluyentes, se emplean para reducir la viscosidad del sistema y para la disolver el precursor, es decir, es un agente de dilución de sustancias no solubles en agua. Cuando se lleva a cabo la dilución de un precursor, las moléculas del soluto son separadas unas de las otras y, así también para el solvente, es decir, se deben vencer las energías de cohesión que existen entre las moléculas del material y reemplazarlas por nuevas interacciones mixtas solvente-soluto [38].

La disolución de un precursor en un disolvente está determinado por un cambio en la energía libre, que depende a la vez del calor de la mezcla, y de la entropía cuyo comportamiento nos indica si existirá o no disolución:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1.1)$$

donde:

ΔG = variación de la energía libre de disolución

ΔH = variación del calor de la mezcla

ΔS = variación de la entropía (desorden)

T = Temperatura absoluta

Hildebrand [39] formuló el principio de que la disolución conlleva a una disminución de la energía libre. Para poder determinar ΔH , Hildebrand supone que la energía necesaria para que las moléculas de soluto puedan ser separadas entre sí por las moléculas del solvente, puede ser medida por el calor de vaporización.

Si la energía necesaria para separar las moléculas “A” de las otras es muy diferente a la necesaria para separar las moléculas “B”, cada tipo de molécula va a preferir a sus similares y no se mezclara con las otras [39]. Por el contrario, si las energías son del mismo orden de magnitud, las A toleraran a las B en su proximidad. En este caso, ΔH es pequeño y ΔG se hará negativo debido a la contribución de $-T \Delta S$.

Por otro lado Hildebrand [39] propone que el parámetro de solubilidad δ , sería igual a la raíz cuadrada de la energía necesaria para separar a las moléculas de determinado tipo y mientras más similares sean los parámetros de solubilidad de dos substancias, más oportunidad existe que sean miscibles una en la otra.

Yu-Chun wu y col. [3] disolvieron $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en una solución acuosa (65%) usando como diluyente el HNO_3 , ya que el precursor de bismuto es poco soluble en agua. La cantidad de HNO_3 fue controlada en la relación molar de $\text{NO}_3^-/\text{Bi}^{3+}$ en el intervalo de 1 a 8. Ellos encontraron que a mayor relación de $\text{NO}_3^-/\text{Bi}^{3+}$, la morfología es más definida y las estructuras son de menor tamaño.

Después de la disolución del precursor, la precipitación del analito se realiza con la ayuda de un agente precipitante, el cual juega un importante papel en las características del precipitado que posteriormente se obtendrá.

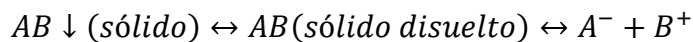
El agente precipitante debe cumplir los siguientes requisitos [36]:

- Fácil eliminación de su exceso: Experimentalmente se ha demostrado que durante la separación del precipitado a partir de la solución, este arrastra siempre diversas sustancias como iones del agente precipitante, que deben eliminarse del precipitado por lavado.
- Selectividad: es muy importante elegir un agente precipitante que precipite únicamente con el ión dado para generar la precipitación del analito deseado, es decir, lo suficientemente específico.

La adición de un agente precipitante, aún gota a gota, produce centros locales de alta concentración, lo cual causa la formación de muchos centros de nucleación primarios pequeños. Para evitar la formación de centros de alta concentración de iones, es recomendable agregar lentamente el agente precipitante y bajo agitación constante. De esta manera no es posible que se presenten excesos del reactivo precipitante, ya que este aparece gradualmente y de manera uniforme en la solución y reacciona con el analito. Como consecuencia la sobresaturación relativa se mantiene baja, durante toda la precipitación.

Para explicar el mecanismo de precipitación, es necesario definir la constante de equilibrio:

Para un electrolito AB que se disuelve en agua, por ejemplo una sal poco soluble, tendremos un equilibrio heterogéneo entre el sólido y la sustancia disuelta. Este sólido disuelto, a su vez está en equilibrio de disociación con sus iones, el equilibrio está prácticamente desplazado hacia la derecha [40].



La constante de equilibrio será:

$$K = \frac{a_{A^-} a_{B^+}}{a_{AB\downarrow}} = \frac{[A^-][B^+]}{[AB]\downarrow} \quad (1.2)$$

La actividad del sólido en el equilibrio permanece constante, por lo que se puede englobar en el valor de K.

Definiremos una nueva constante que se denomina producto de solubilidad y es igual al producto de las actividades de los iones de un sólido poco soluble en una solución saturada.

Al tratarse de concentraciones diluidas se pueden sustituir los valores de las actividades por concentraciones.

$$K_{SAB} = K[AB] \downarrow = [A^-][B^+] \quad (1.3)$$



$$K_S = [A^-][B^+] = ss = s^2 \quad (1.5)$$

donde:

- K_s = producto de solubilidad
- S = solubilidad

Dado que el producto de solubilidad (K_s) rige el equilibrio que se establece en una disolución saturada, si este equilibrio se rompe por disminución de las concentraciones de los iones, se disolverá más sólido hasta recuperar el equilibrio. Si aumentan dichas concentraciones iónicas, precipitará la parte disuelta hasta alcanzar nuevamente el equilibrio.

Resumiendo, para un sólido poco soluble AB, si:

- $[A^-][B^+] > K_s \Rightarrow$ Precipitación.
- $[A^-][B^+] = K_s \Rightarrow$ Condiciones de equilibrio (disolución saturada).
- $[A^-][B^+] < K_s \Rightarrow$ No hay precipitación (en el caso que llegue a existir el precipitado este se disolvería hasta volver a alcanzar la saturación).

Si se añade progresivamente el ión B^+ a una disolución que contiene A^- va a comenzar la precipitación de AB cuando se alcance el producto de solubilidad de ese compuesto, es decir, cuando:

$$[B^+] = \frac{K_s}{[A^-]_{inicial}} \quad (1.6)$$

No se puede hablar de una precipitación completa ya que si seguimos adicionando el ión B^+ , aumentará de forma indefinida la cantidad del sólido AB. Podría decirse que la precipitación no tiene final. Sin embargo, puede considerarse como precipitación completa cuando la concentración inicial de A^- se ha reducido considerablemente, es decir, cuando la concentración inicial se ha reducido a la milésima parte de la inicial:

$$[A^-]_{final} = 10^{-3}[A^-]_{inicial} \quad (1.7)$$

por lo tanto, la precipitación completa se alcanzará cuando:

$$[B^+] = \frac{K_s}{10^{-3}[A^-]_{inicial}} \quad (1.8)$$

Yuqi Wu y col. [40] sintetizaron microbarras (0.5-3 μm) de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, utilizando trinitrato de bismuto pentahidratado como sal precursora, como diluyente ácido nítrico con alcohol de polivinilo y NaOH como agente precipitante, manteniendo constante la concentración de sal precursora y variando la concentración de agente precipitante (15-90g/150 mL). Encontraron que conforme se aumenta la concentración del agente precipitante, los diámetros de las microestructuras decrecían de 300 nm a 100 nm (Figura 1.6).

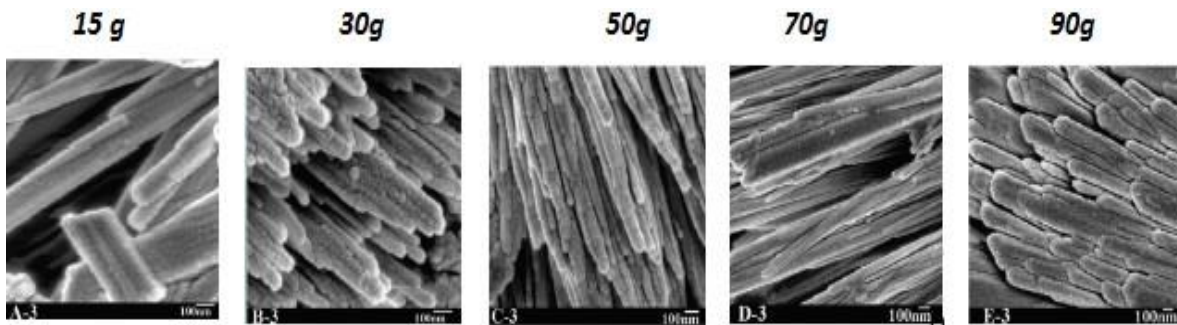


Figura 1.6. Imágenes de microestructuras obtenidas por precipitación a diferente concentración de NaOH [40].

R. Irmawati y col. [1], también obtuvieron micro-barras (1-3 μm) de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, utilizando trinitrato de bismuto pentahidratado, ácido nítrico con etanol y NaOH. En este caso se mantuvo constante la concentración de NaOH y se varió la concentración de sal precursora entre 0.1 y 0.5 M. Después de recuperar el sólido, posteriormente se calcinó a 500 $^{\circ}\text{C}$ por 5 h. Ellos observaron que la precipitación se hace visible a partir de la adición de 100 mL de NaOH, después de este punto conforme se agrega más NaOH, la solución se vuelve cada vez más turbia. Conforme avanza la precipitación, el pH aumenta y el precipitado contiene cada vez más hidróxido del metal. A mayor concentración de sal precursora, las micro-barras están más separadas y con tamaño más uniformes (Figura 1.7). Ellos concluyen que la precipitación del hidróxido del metal comienza a partir de un pH \sim 8-10.

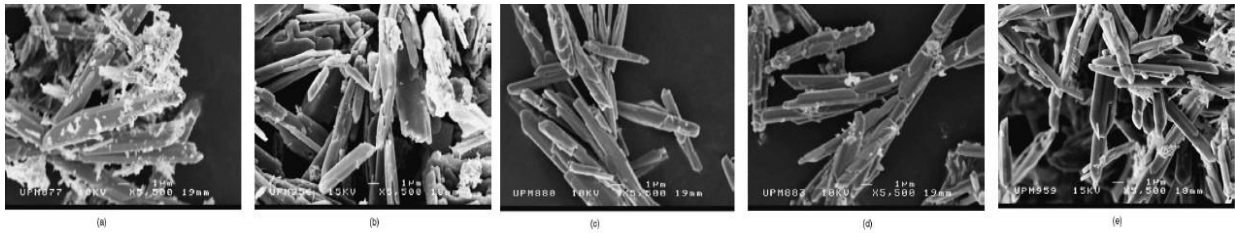


Figura 1.7. Imágenes de micro-barras menos aglomeradas y uniformes, obtenidas por precipitación a diferente concentración de sal precursora [1].

D. Sánchez -Martínez y col. [4], obtuvieron micro –placas (1-5 μm) y micro-partículas irregulares (0.7-2 μm) de Bi_2O_3 , mediante precipitación química pero con tratamiento posterior de radiación ultrasónica, variando los tiempos de exposición a la radiación (1, 2 y 3 h). Utilizando trinitrato de bismuto pentahidratado y ácido nítrico como disolvente, la solución a 80 °C, se ajustó el pH a 11 con NaOH (agente estructurante), el precipitado se seca a 80 °C por 24 h, y se calcina a 500 °C por 4 h. Ellos observaron que con 1 h de exposición el material presenta microplacas irregulares, a 2 h son nano-partículas irregulares y a 3 h se obtienen micro-placas más definidas (Figura 1.8).

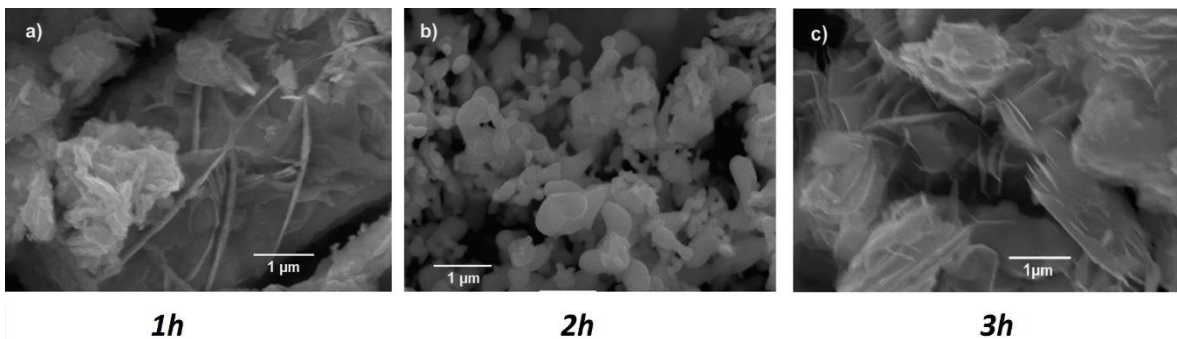


Figura 1.8 Imágenes de la morfología de Bi_2O_3 obtenidas por precipitación en función del tiempo de exposición de radiación ultrasónica [4].

Los agentes estructurantes son sustancias que presentan actividad en la superficie, reduciendo la tensión superficial del líquido en el que esta disuelto o bien la tensión de las interfases, si hubiera otra fase presente. Para que una sustancia actúe como agente estructurante se requiere que contengan dos grupos: uno polar o hidrófilo y otro no polar o hidrófobo [39].

Al contacto con el agua las moléculas individuales del agente estructurante se orientan de tal modo que la parte hidrofóbica sobresale del nivel del agua, encarándose al aire, mientras tanto la parte hidrofílica se queda sumergida. Otro fenómeno es que las moléculas anfifílicas se alinean de tal manera que las partes hidrofílicas quedan de un lado y las partes hidrofóbicas del otro lado, por lo que empiezan a formar burbujas, las partes hidrófobas quedan en el centro, y los restos quedan entonces en la periferia disueltos en el agua. El arreglo estructural que se genera en solución acuosa se denomina micelas (Figura 1.9).

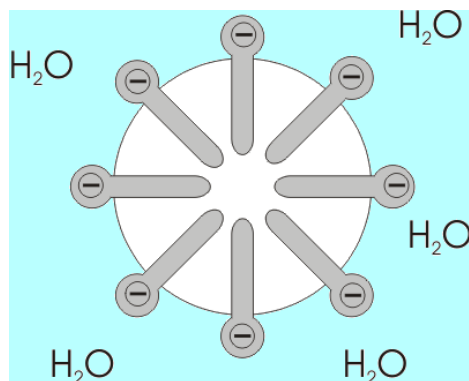


Figura 1.9. Esquemización de la formación de la micela.

Los agentes estructurantes se clasifican en 4 grupos de acuerdo con sus propiedades físicoquímicas [39]:

1. ANIÓNICOS: son aquellos que en solución, el grupo hidrófobo queda cargado negativamente. Se caracterizan por la existencia de los grupos aniónicos ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{O}-\text{PO}_3^{2-}$, etc.) en la parte hidrofóbica unido a la fracción orgánica y que contiene cationes orgánicos e inorgánicos (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , Mg^{++} , NH_4^+ , etc.).
2. CATIONÍCOS: compuestos de por lo menos una cadena de 8 a 25 átomos de carbono, derivada de ácidos grasos o de un derivado petroquímico que constituye el grupo hidrofóbico y un nitrógeno cargado positivamente en el grupo hidrófilo. La mayoría están constituidos por una cadena larga de sales de amonio cuaternarias o sales de alquilaminas, en donde el anión suele ser un Cl^- , Br^- , OH^- , SO_4^{2-} , etc..
3. NO IÓNICOS: sin ionizarse, se solubilizan mediante un efecto combinado de un cierto número de grupos solubilizantes débiles (hidrófilos) como éter, y OH^- . Son derivados polioxietilenados y polioxipropilenados, derivados de sorbitán y alcanolamidas grasas, etc. Tienen la ventaja de que son estables frente a la mayoría

de los productos químicos en las concentraciones usuales de empleo, al no ionizarse en agua, no forman sales con los iones metálicos y son igualmente efectivos en agua blanda o dura. El grupo hidrofóbico está formado por una cadena larga que tiene grupos débilmente solubilizantes, por ejemplo enlaces etéreos y grupos OH^- . La repetición de estas unidades tiene el mismo efecto que un hidrófilo fuerte salvo que no hay ionización.

4. ANFÓTEROS: presentan en su molécula grupos aniónicos y catiónicos, formados por una cadena grasa y un nitrógeno cuaternario, conteniendo un radical aniónico, son productos estables en sistemas ácidos y alcalinos, básicos en el área cosmética, por su buena tolerancia cutánea y en la formulación de limpiadores alcalinos e inhibidores de corrosión.

El uso de un tipo u otro de agente estructurante tiene gran importancia en la síntesis de materiales, ya que los materiales que se quisieran obtener están condicionados por la interacción que se establece entre las especies químicas en disolución y el agente estructurante.

Uno de los procesos más importantes, es el proceso de lavado, en el cual se añade una cantidad pequeña del líquido de lavado adecuado, ya que debe remover el agente estructurante sin reaccionar con él y sin causar cambios superficiales, así, el líquido del lavado debe cumplir con los siguientes requisitos:

- La solubilidad del disolvente debe ser moderada
- El disolvente debe ser químicamente inerte respecto al analito
- El disolvente no debe de causar alguna modificación en la forma morfológica del analito.

Yan Lu y col. [42] sintetizaron microestructuras (3-15 μm) de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, utilizando una solución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (con 0.02 mol de HNO_3). Se utilizó una solución de CTAB como agente estructurante variando la concentración de 0-0.07 g, después se añadió una solución caliente de NaOH. Observaron que a mayor cantidad de CTAB, la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es predominante sobre $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Por otro lado, sin la adición de CTAB se obtienen microbarras (15

μm), y a medida que se aumenta la concentración de CTAB la forma de microbarras se va distorsionando hasta formar micropartículas irregulares ($3 \mu\text{m}$), Ver Figura 1.10.

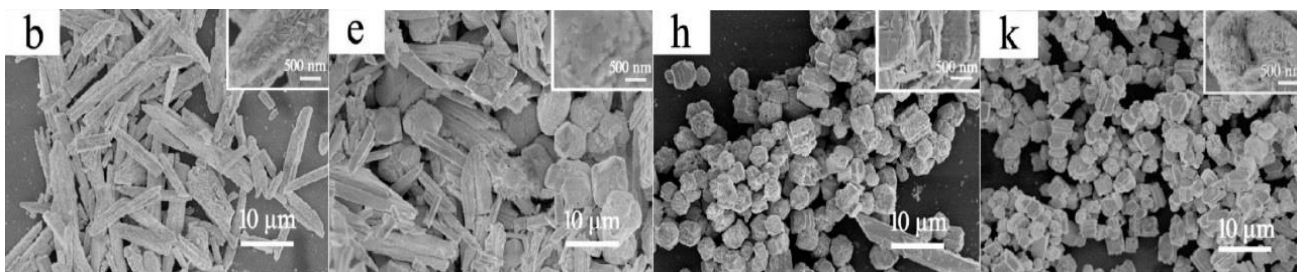


Figura 1.10. Imágenes de materiales obtenidos a diferentes concentraciones de CTAB: (b) 0 g, (e) 0.023 g, (h) 0.047 g y (k) 0.07 g [42].

Li-Li Yang y col [7] sintetizaron micro partículas ($1.5\text{-}15 \mu\text{m}$) de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, utilizando trinitrato de bismuto pentahidratado disuelto en dimetilformida (DMF), variando la relación molar de DMF/ H_2O entre 0 y 25 ml, donde el DMF actúa como solvente estructurante. Se usó una solución de KOH/ H_2O como agente precipitante. Observaron el cambio en la estructura de las micropartículas conforme se varía la concentración de DMF/ H_2O (Figura 1.11).

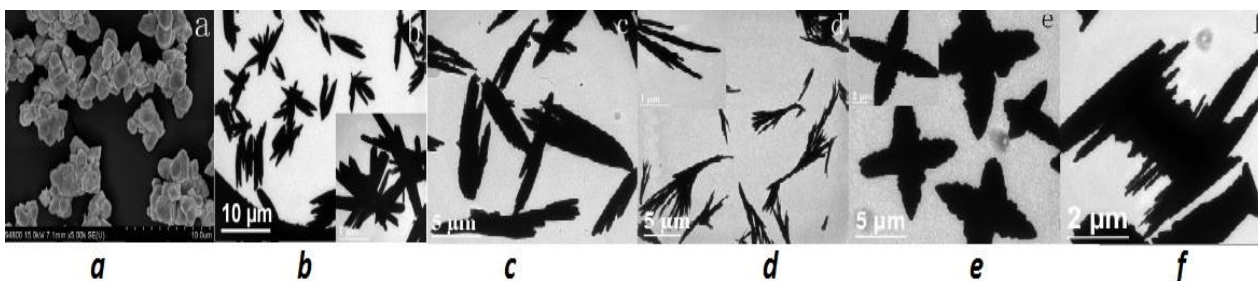


Figura 1.11. Imágenes MEB de Bi_2O_3 obtenidas a diferentes proporciones de DMF/ H_2O : a) 5:1, b)2:1, posteriormente se exhibe una morfología de flores; c)1:1, d)0:30, e) razón de 5 con 1 mol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ y f) utilizando NaOH en lugar de KOH [7].

Los reactivos más utilizados para la obtención de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ por medio del método de precipitación química se encuentran en la Tabla 1.3, en la cual la mayoría de los casos se obtienen microestructuras de tamaños $0.5\text{-}5 \mu\text{m}$, sin embargo, existen otros trabajos que utilizan aminas orgánicas como agente precipitante, agente estructurante o morfológico

durante el método de precipitación, reduciendo el tamaño de la partícula, algunas veces a escalas nanométricas.

1.6 Etilendiamina

La etilendiamina con fórmula química $N_2C_2H_8$ (Figura 1.12), es un líquido espeso, higroscópico, incoloro o ligeramente amarillo de olor amoniacal a condiciones de presión y temperatura ambiente. Es soluble en agua, metanol, dietil éter, acetona y benceno pero es poco soluble en hidrocarburos ligeros.

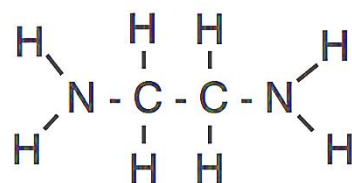
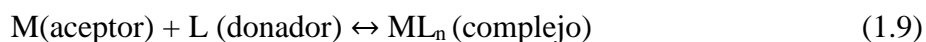


Figura 1.12 Fórmula estructural de la Etilendiamina.

La etilendiamina se usa como emulsificante, estabilizante para látex de caucho, inhibidor en soluciones anticongelantes y como intermediario en la síntesis de agentes quelantes y fungicidas de carbonato. Se usa en la industria textil para mejorar la resistencia mecánica de algunas fibras [43].

Sin embargo, la etilendiamina puede ser utilizada como agente precipitante, estructurante o morfológico durante el método de precipitación. Su principal función está relacionada con su capacidad de formar complejos con los metales, es decir, la etilendiamina es capaz de formar compuestos insolubles con los iones metálicos, ya que los elementos metálicos tienen una clara tendencia a perder electrones para convertirse en iones con carga positiva (cationes). Lo anterior, ya que en general poseen un radio atómico elevado en relación a la carga de sus núcleos, lo que posibilita que sus electrones de valencia se desprendan con mucha facilidad, así, estos cationes pueden ejercer intensas acciones atractivas sobre los grupos negativos o sobre los extremos negativos de moléculas neutras polares, dando lugar a la formación de combinaciones de orden superior ML_n que se denominan complejos, ver Ec 1.9. Al ión metálico se le denomina ión central del complejo y los grupos L, denominados ligandos, se unen al ión central mediante un enlace covalente

coordinado (coordinado dativo). En el enlace covalente coordinado que se forma en el complejo, el ión metálico es el aceptor de pares de electrones, en tanto que el ligando actúa donando los pares de electrones para establecer el enlace [39].



La etilendiamina forma dos tipos de enlaces con el ión metálico: un enlace iónico y un enlace covalente coordinado. El compuesto resultante es el denominado quelato. Los quelatos metálicos son relativamente no polares y, como consecuencia, su solubilidad en agua es muy baja, pero buena en solventes orgánicos. Con frecuencia estos compuestos tienen baja densidad y a menudo son de color intenso [44].

Uno de los complejos de bismuto con etilendiamina, que recientemente fue obtenido por Ya-Quin Wu y col. [45], es el bismutato, donde el bismuto se encuentra al centro coordinado asimétricamente por ocho átomos de oxígeno, cuatro de ellos son μ_2 -O, tres son μ_3 -o y uno es una molécula de agua terminal, y entre cada capa de Bi-O, la etilendiamina se encuentra protonada, como se muestra en la Figura 1.13.

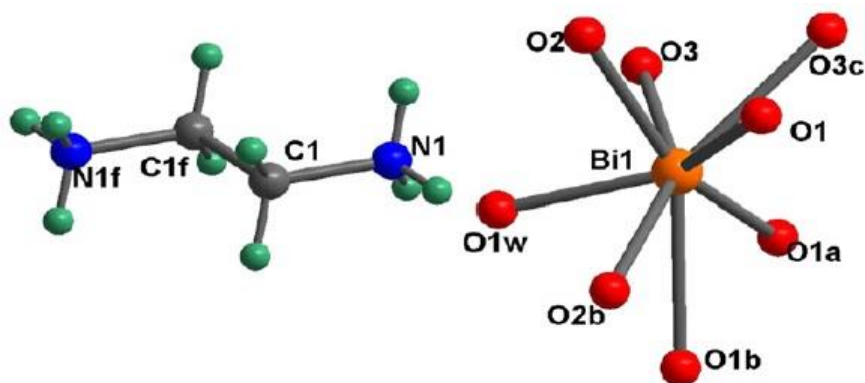


Figura 1.13 Catión orgánico y su coordinación [46].

El átomo central y ocho átomos de O forman un dodecaedro, cada dodecaedro BiO_8 comparte bordes con cuatro vecinos, dando lugar a un bismutato aniónico corrugado como se muestra en la Figura 1.14 a), los cationes etilendiamina protonados actúan como plantillas para la compensación de carga y ocupan espacio entre capas, formándose así el esqueleto del

bismutato orgánico, como se muestra en la Figura 1.14 b), por esta razón la etilendiamina suele formar superestructuras laminares [45].

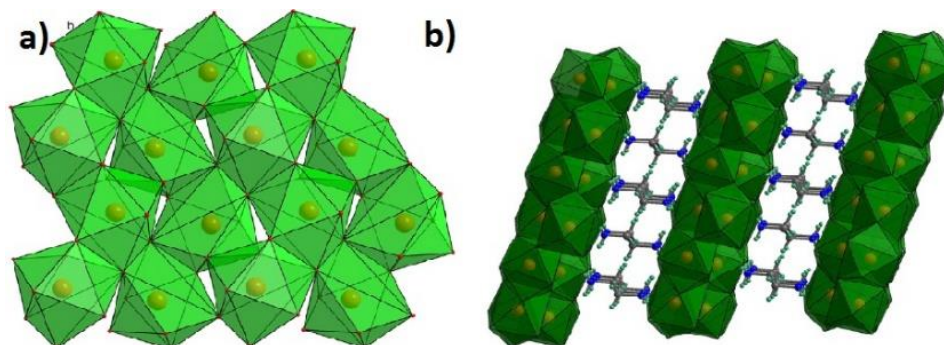


Figura 1.14 Formación del dodecaedro con BiO_8 y el esqueleto del bismutato orgánico [45].

La etilendiamina se coordina con iones metálicos para formar complejos, disminuyendo la concentración de estos en la solución y estabilizando las partículas a partir de su baja constante dieléctrica 15, respecto a la del agua (78.5); más aún, facilita la nucleación y acelera la reacción. La etilendiamina también puede ser una base fuerte en solución acuosa debido al valor de pK_a de 9.9 [45].

Juliang Wu y col. [46], obtuvieron nanoestructuras de Bi_2S_3 , utilizando $\text{Bi}(\text{cit})$, Tiourea, CTAB como surfactante y DMF como solvente. Se varía los disolventes utilizados etilenglicol (EG), formamida, etilendiamina y dietilenglicol (DEG). Obteniendo nanobarras (800-100 nm) con los disolventes EG y DEG, de la fase ortorrómbica de Bi_2S_3 y macropartículas irregulares (200-600 nm) de la misma fase. Sin embargo utilizando etilendiamina como solvente se obtienen nanopartículas irregulares (500-900 nm), las cuales fueron analizadas por DRX mostrando una componente cristalina isotrópica de Bi_2S_3 (Figura 1.15).

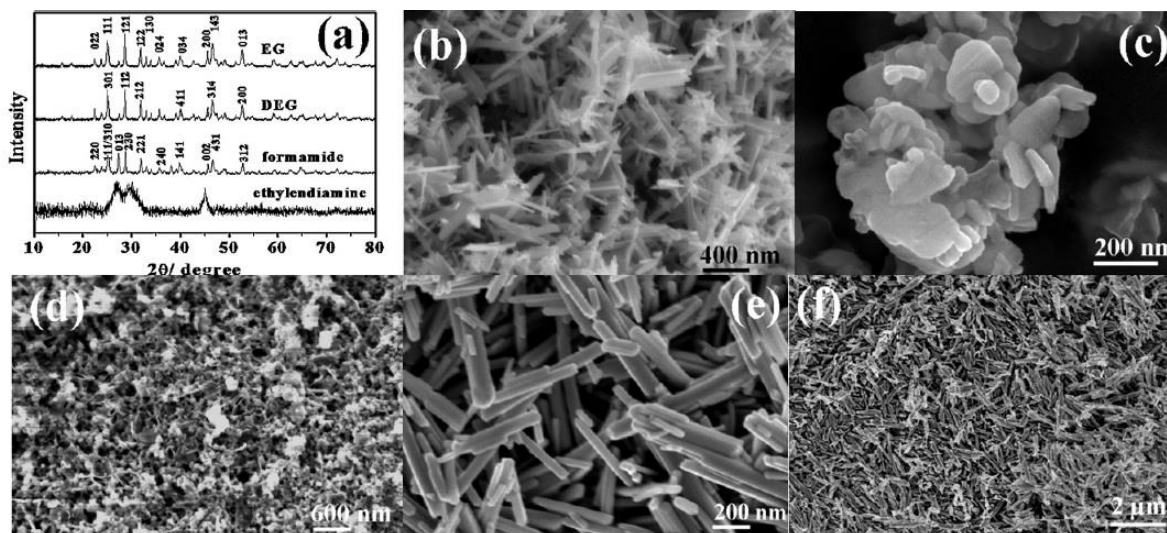


Figura 1.15. Espectro DRX a) y las imágenes MEB de Bi_2S_3 de los materiales preparados con diferentes solventes (b) EG; c) formamida; d) etilendiamina; e) y f) DEG) [46]

Zhao-Qian y col. [47] sintetizaron la fase ortorrómbica de Bi_2MoO_6 , utilizando trinitrato de bismuto pentahidratado, etilenglicol (EG), y etilendiamina, variando la concentración de etilendiamina de 0, 0.1, 0.2, 0.4 mL, formando el precipitado de color blanco, el cual se transfirió a una autoclave y fue sometido a $160\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h. Observaron que sin la adición de ENH^+ , se obtienen microestructuras huecas, pero cuando contiene 0.1 mL de etilendiamina comienzan a aparecer nano-hojuelas (400-100 nm), con 0.2 mL se obtienen micro-flores de (500-1000 nm) y finalmente a 0.4 mL se obtienen micro estructuras irregulares (2-5 μm), ver Figura. 1.16.

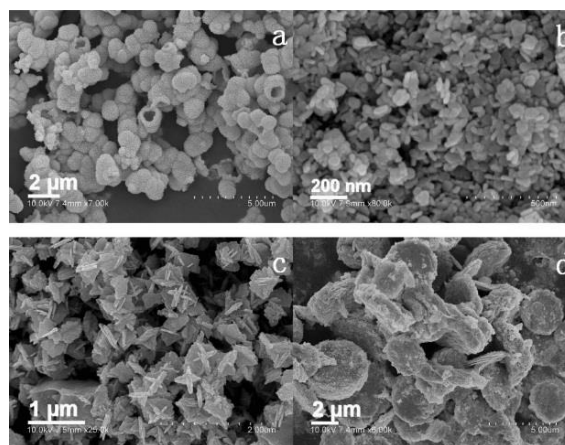


Figura 1.16. Se muestran las imágenes MEB de las muestras preparadas a $160\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h con diferentes volúmenes de etilendiamina: a) 0 mL, b) 0.1 mL, c) 0.2 mL y d) 0.4 mL [47].

Los mismos autores, Zhao-Qian y col. [48], obtuvieron micro-estructuras de Bi_2WO_6 , utilizando trinitrato de bismuto pentahidratado (1.0 mmol) y $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.0 mol) en solución acuosa con etilendiamina (99% vol.), pero usando un sistema de microondas con agitación magnética *insitu* a 180 °C durante 10 min. Sin la adición de etilendiamina se obtiene microestructuras (1-10 μm) de un producto amorfo, para 0.5 ml nano placas (700-150 nm) de Bi_2WO_6 , para 1 ml de etilendiamina se obtienen nano placas (100-200 nm) más definidas de Bi_2WO_6 (Figura 1.17).

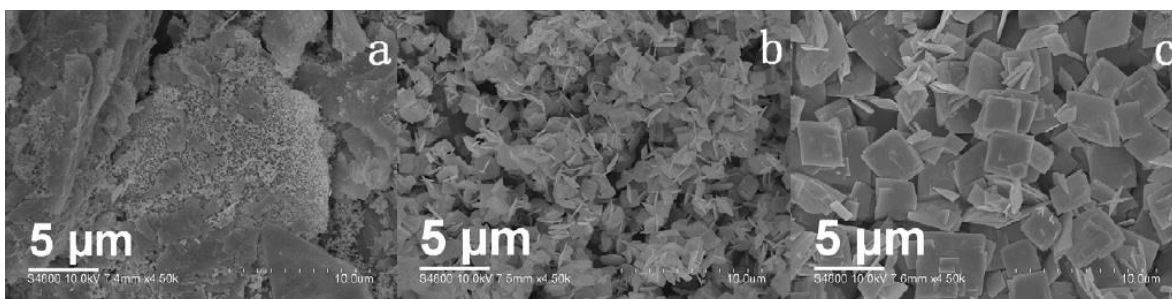


Figura 1.17. Imágenes MEB de materiales preparados a 180 °C por 10 minutos con diferente volumen de etilendiamina: a) 0 mL, b) 0.5 mL y c) 1 mL [48]

Xuemei Qi y col. [10] obtuvieron microestructuras de BiVO_4 por el método hidrotermal, preparando una solución “A” de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disueltos en agua destilada con HNO_3 . Simultáneamente se prepara una solución “B” con NH_4VO_3 en agua destilada, adicionando de 0, 1, 2 y 3 mL de etilendiamina. Posteriormente, se mezclan las soluciones A y B, y se somete a temperatura de 160 °C por 16 h. Observaron que la concentración de etilendiamina influye drásticamente en la morfología de las microestructuras. Sin adicionar etilendiamina se obtienen microplacas (1-1.5 μm), a 1 mL las microplacas son más facetadas (1-1.5 μm), a 2 mL son microbolitas (1.5 μm) formadas a partir de microestructuras aglomeradas y a 3 mL son micropartículas irregulares aglomeradas (1-1.5 μm), ver Figura 1.18.

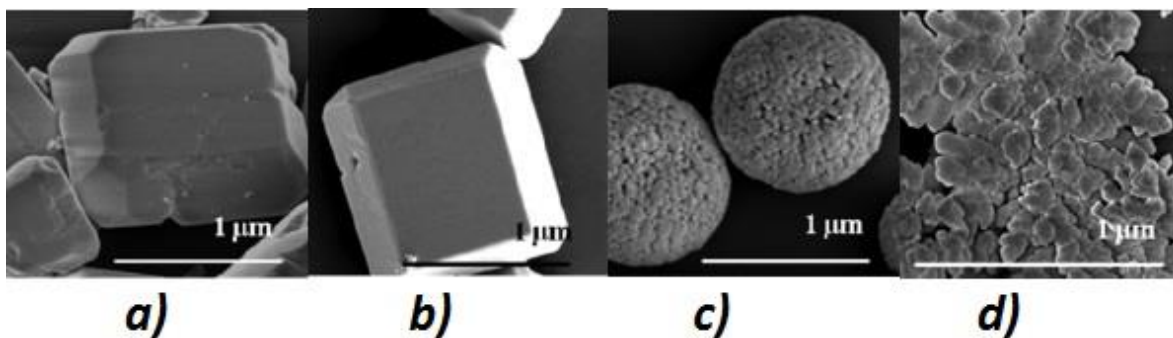


Figura 1.18. Imágenes MEB de $\text{BiVO}_4\text{-X}$ preparadas con diferentes concentraciones de etilendiamina por el método hidrotermal: a) 0 mL, b) 1 mL, c) 2 mL y d) 3 mL [10].

Mirabbos Hojamberdiev y col. [14] obtuvieron nanoestructuras y microestructuras de BiVO_4 , disolviendo $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en etilenglicol (EG), y usando NH_4VO_3 en solución. El pH de la síntesis se ajustó a 1, 3, 5 y 7 con la adición de etilendiamina en diferentes concentraciones. El precursor de color amarillo fue colectado y transferido a una autoclave y se mantuvo a 160°C por 24 h. Se observó que a un $\text{pH}=1$ se obtienen nano partículas irregulares aglomeradas (700-100 nm), $\text{pH}=3$ se obtienen micro placas entrelazadas (500-700 nm), $\text{pH}=5$ se obtienen micropartículas irregulares (200-1000 nm) y a un $\text{pH}=7$ se obtienen micropartículas irregulares (200-1500 nm), ver Figura 1.19.

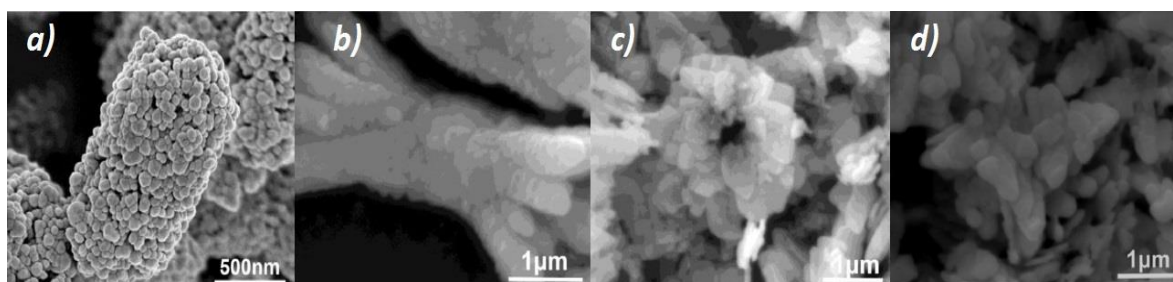


Figura 1.19. Imágenes MEB de BiVO_4 sintetizadas por el método hidrotermal con etilenglicol y etilendiamina variando el pH; a) 1, b) 3, c) 5 y d) 7 [14].

Guihua Chen y col. [49] Sintetizaron micro-flores de N-BiOCl. Utilizando $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disuelto en HNO_3 hasta formar una solución transparente. Por separado se disolvió KCl en agua desionizada. Posteriormente ambas soluciones se mezclan bajo agitación constante y el precipitado es formado inmediatamente. El pH de la solución se ajusta a 7 con etilendiamina, para ser sometida a un tratamiento hidrotermal de 160°C por

20 h. Observaron que N-BiOCl están formada por numerosas nanoplacas formando grandes cantidades de microestructuras similares a flores (Figura 1.20), un factor muy importante es que la etilendiamina tiene gran influencia en la morfología.

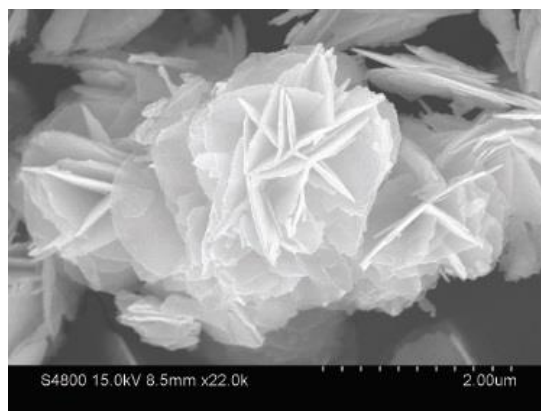


Figura 1.20. Imagen MEB de nanoflores de N-BiOCl [49].

En el grupo de trabajo del IIM-UNAM, Agileo Hernández-Gordillo y col. [50], obtuvieron micro barras de α -Bi₂O₃ utilizando como sal precursora Bi(NO₃)₃·5H₂O, etilendiamina como agente precipitante y como agente morfológico, mediante precipitación química, sometida a temperatura de 90 °C por 2 h. Observando que la estructura cristalina es más definida conforme aumenta la concentración de etilendiamina (1.21).

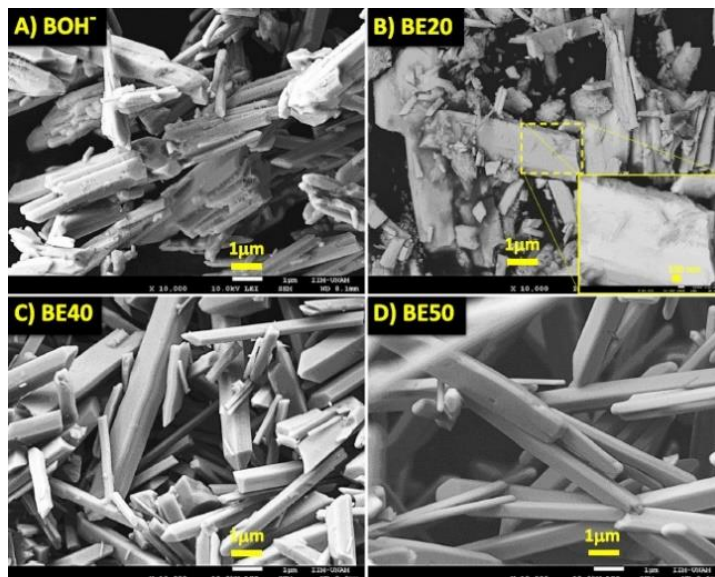


Figura 1.21. Imágenes MEB de α -Bi₂O₃ de materiales obtenidos a diferentes porcentajes de etilendiamina: A) 0, B) 20, C) 40 y D) 50 Vol% [50].

Con base en los trabajos descritos, se puede observar que la etilendiamina juega un papel importante en la morfología de diversos materiales derivados de bismuto, por lo que en este trabajo se elige trabajar con etilendiamina como agente precipitante, estructurante o morfológico.

1.7 Procesos de oxidación avanzada (POA's)

Existen diversos métodos tanto físicos como químicos para llevar a cabo la eliminación de colorantes contaminantes en agua, en los cuales se encuentra la coagulación, adsorción, biodegradación y los procesos de oxidación avanzada (POA's) [14] [51-54].

Los procesos de oxidación avanzada son eficaces para la degradación casi total de contaminantes orgánicos en aguas [54]. Los diversos POA's son:

- Fotólisis
- Ozono
- Peróxido de hidrógeno
- Fotocatálisis

La fotocatalisis, en comparación con otras técnicas POA's, es una tecnología prometedora para degradar compuestos orgánicos, en donde los semiconductores utilizados suelen ser de bajo costo y pueden mineralizar fácilmente los compuestos orgánicos.

La degradación de un colorante mediante fotocatalisis se lleva a cabo cuando los electrones del material semiconductor son irradiados con suficiente energía (generalmente con radiación ultravioleta) de manera que los electrones son capaces de ser promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción, formando un par electrón-hueco (Figura 1.22), el cual puede migrar hacia la superficie del semiconductor y reaccionar con las especies que estén en contacto con la superficie [54].

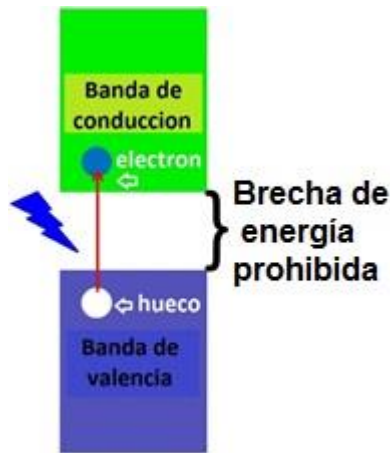


Figura 1.22 Formación de un par electrón-hueco en un semiconductor.

Generalmente, el electrón reacciona con el oxígeno disuelto en el agua para formar el radical superóxido, por otro lado el hueco reacciona con el agua formando radicales hidroxilo e hidronio (Figura 1.23).

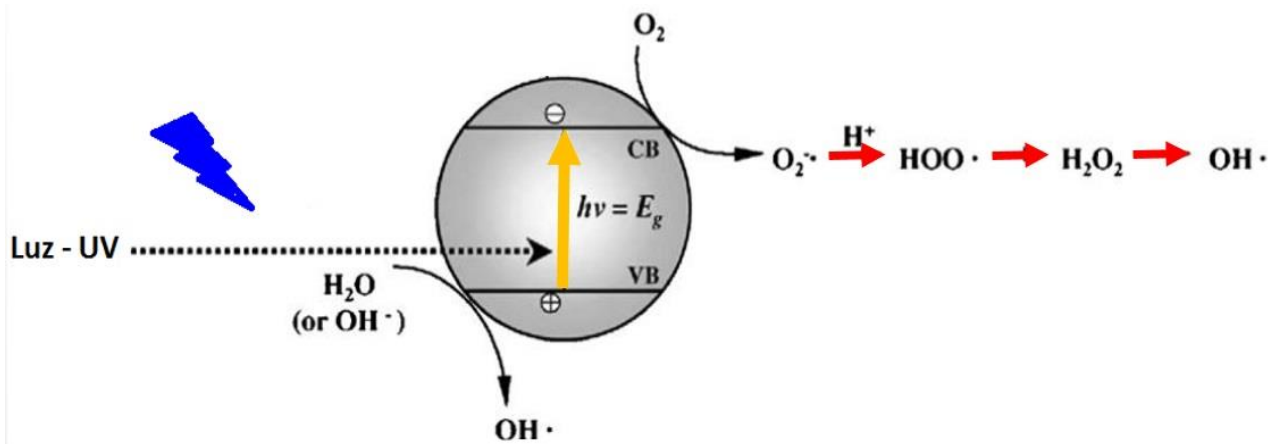
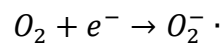
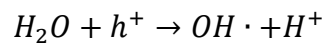
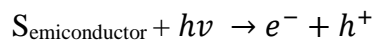


Figura 1.23 Generación de especies oxidantes en un proceso fotocatalítico.

Los semiconductores empleados en fotocatalisis se caracterizan por tener conductividades usualmente bajas y éstas aumentan drásticamente con la temperatura siendo en la mayoría de los casos de carácter extrínseca, es decir, la conductividad es inducida por la acción de dopantes. El dopaje se puede realizar mediante la introducción de átomos con

un mayor o menor número de electrones de valencia, según si se desea un semiconductor tipo p o n, respectivamente.

Las partículas de un semiconductor pueden contener una alta densidad de defectos en su red cristalina, normalmente en su superficie. La naturaleza de estos defectos locales depende fuertemente de los métodos de síntesis empleados. El problema de los defectos es que sirven como sitios de recombinación donde se desintegra el par electrón hueco creado por la irradiación, limitando su efectividad para las reacciones químicas.

El dopado con metales de transición en algunos casos, permite reducir la brecha óptica del semiconductor y de esta forma ampliar la absorción del semiconductor en el rango del visible [55], por otra parte el uso de algunos metales también funciona para estabilizar los pares "electrón-hueco". Esto asegura a los "pares electrón- hueco" un tiempo de vida lo suficientemente largo como para permitir que estas especies participen en la transferencia electrónica interfacial.

Durante la fotoexcitación se generan pares e^- / h^+ equilibrados en los bordes de las bandas de conducción y de valencia. Los componentes de estos pares activados, cuando son transferidos a través de la interfase heterogénea semiconductor-solución, son capaces, respectivamente, de reducir y oxidar las moléculas adsorbidas en la superficie del material.

Existe una familia muy amplia de reacciones que se producen con la pérdida formal de electrones de un átomo y su ganancia por otro átomo. Como la ganancia de electrones recibe el nombre de reducción y la pérdida de electrones es una oxidación, el proceso global se denomina reacción redox. Debe destacarse que la separación de un proceso redox en dos semirreacciones, una de oxidación y otra de reducción, es solamente conceptual y no corresponde, necesariamente, a una separación física real de los dos procesos.

Cuando el semiconductor está en contacto con un electrolito conteniendo un par redox, el nivel de Fermi del semiconductor se desplaza para equilibrarse con el potencial del par redox del adsorbato. El contacto entre el semiconductor y el electrolito establece una barrera Schottky y el campo eléctrico de esta barrera induce la separación espacial entre los electrones y los huecos conduciéndolos en direcciones opuestas y causando la curvatura de las bandas en la interface sólido-líquido [56][57].

Si un hueco alcanza la superficie del semiconductor puede reaccionar con un sustrato adsorbido por transferencia interfacial de electrones, siempre y cuando el adsorbato posea un potencial redox apropiado para permitir termodinámicamente la reacción, es decir solo cuando la energía potencial de la banda de conducción de un fotocatalizador sea más negativa que el potencial redox de un aceptor A, $E_{CB} < E(A/A^-)$, mientras que el potencial de la banda de valencia sea más positivo que el potencial redox del donante D, $E_{VB} > E(D/D^+)$, así la transferencia interfacial de los electrones de la banda de conducción (e_{CB}^-) al aceptor, y la de los huecos de la banda de valencia (h_{VB}^+) al donador, está determinada por la diferencia de potenciales $\Delta E_e = E(A/A^-) - E_{CB}$ y $\Delta E_h = E_{VB} - E(D/D^+)$, respectivamente. De este modo, un donante de electrones adsorbido, puede ser oxidado por transferencia de un electrón a un hueco fotogenerado en la superficie. Y un aceptor adsorbido puede ser reducido por aceptación de un electrón desde la superficie [57].

Como se ha descrito anteriormente, en el proceso fotocatalítico, la adsorción de las moléculas sobre la superficie del semiconductor es un paso crítico para la degradación de la misma. Dicha adsorción es en general del tipo **Langmuir- Hinshelwood** la cual se aplica a la fotocatalisis heterogénea que se basa en la producción de pares electrón-hueco debido a la foto- excitación del material semiconductor. El hueco es atrapado por la molécula donadora de electrones que se adsorbe en la superficie del material semiconductor, para formar un radical reactivo, el cual degrada al colorante y el material catalizador se regenera al recombinarse con el electrón donado [57].

Suponiendo que cada molécula adsorbida reacciona con los pares electrón-hueco del semiconductor, puede describirse la cinética de la fotocatalisis bajo el mismo modelo. El modelo cinético para este proceso, se basa en la isoterma de Lagmuir-Hinshelwood.

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r k_a C} \quad (1.10)$$

Donde:

r = velocidad de reacción (mg/L min)

k_r = cte. de la velocidad de reacción para la oxidación del colorante (mg/L min)

k_a = cte. de equilibrio de la reacción (L/mg)

C = concentración del colorante (mg/L)

Por otro lado tenemos que $r = -\frac{dc}{dt} \Rightarrow$ la ec. 1.9 queda:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r k_a C}{(1+k_a C)} \quad (1.11)$$

Si la concentración química C_0 es muy pequeña (orden de milimoles) el denominador de la ecuación se desprecia \Rightarrow tenemos:

$$-\frac{dC}{dt} = k_r k_a C = K_{app} C \quad (1.12)$$

Donde K_{app} es la constante cinética de la reacción, con unidades (1/t), integrando la ec. 1.11 tenemos:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app} t \quad (1.13)$$

Para obtener el valor de K_{app} se requiere graficar $\ln(C_0/C)$ Vs t, ajustar una línea recta y obtener la pendiente de la misma. El modelo de L-H fue establecido para describir la dependencia de la velocidad de la degradación con la concentración inicial del colorante.

1.8 Aplicación de Bi_2O_3 en la degradación de colorantes

Hoy en día uno de los problemas más fuertes a tratar, es el tema de la contaminación, en el cual los colorantes juegan un papel muy importante, ya que la industria textil los utiliza para uso estético. Desafortunadamente, las aguas residuales no son tratadas, en donde más del 50 % de la concentración del colorante utilizado para el proceso de teñido es desechado en aguas pluviales [58].

Sus características químicas hacen que este tipo de compuestos sean muy resistentes a la luz y a la temperatura, en este caso los colorantes azoicos constituyen el grupo más extenso de todos los colorantes disponibles en el mercado. La estructura química de este tipo de colorantes, se caracteriza por la presencia del grupo azo ($-\text{N}=\text{N}-$). El grupo azo, es susceptible a reducirse, dando lugar a la formación de aminas aromáticas, algunas de ellas son compuestos tóxicos, mutágenos y cancerígenos [58].

1.8.1 Naranja de Metilo

El colorante naranja de metilo es un colorante azoderivado. El nombre del compuesto químico es sal sódica de ácido sulfónico de 4-dimetilamozobenceno, su forma molecular es $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ y su peso molecular es de 327.34 g/mol. Actualmente se emplea para preparaciones farmacéuticas y como colorante de teñido, entre otras. Este colorante en soluciones con un pH mayor a 7 es amarilla, pero cuando se adiciona un ácido a esta solución y se obtiene un pH menor a 6, el naranja de metilo se protona, adquiriendo un color rojo y representa una estructura quinoide (Figura 1.24) del colorante en cuestión [58].

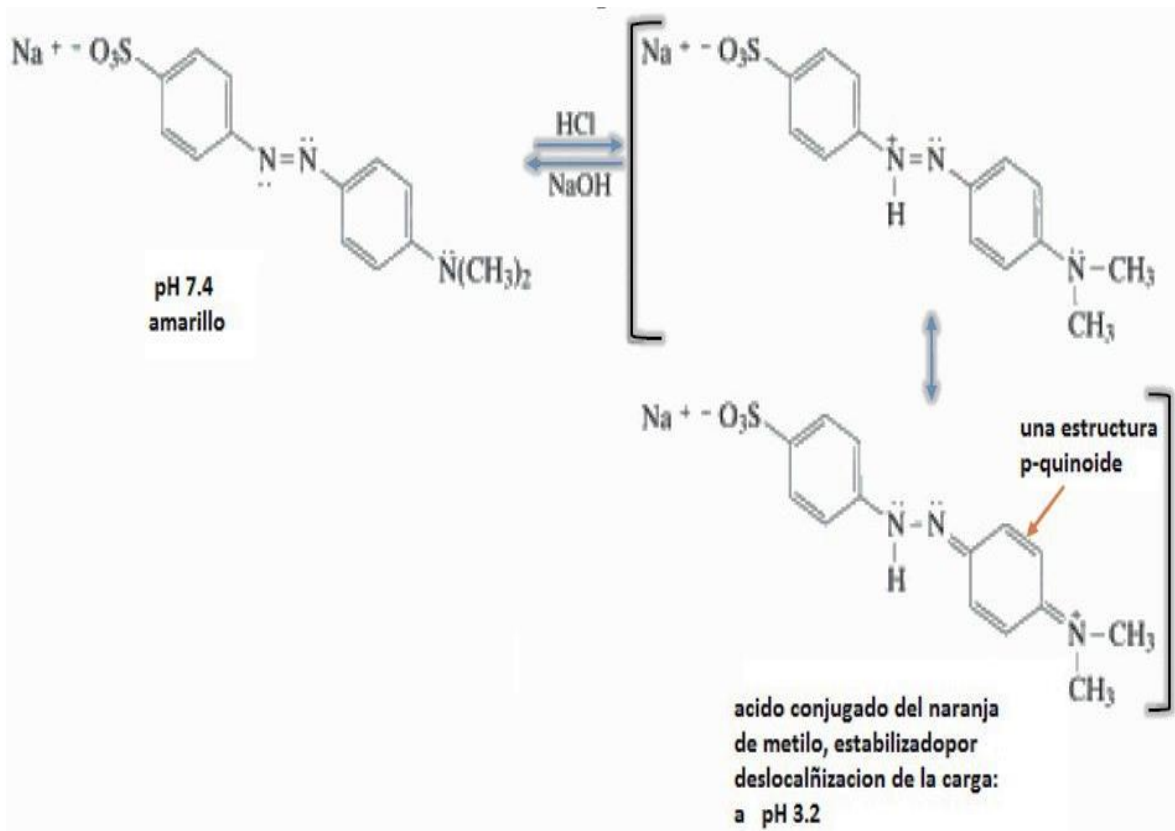


Figura 1.24 Estructuras químicas del naranja de metilo: azo y quinoide [58].

Lo anterior es muy importante ya que de acuerdo al pH de la solución; la estructura de naranja de metilo será azo o quinoide, lo cual implica que la ruta de degradación del colorante se llevará a cabo de manera muy diferente para cada caso. Un camino general de degradación de un colorante azo se muestra en la Figura 1.25. Hablamos de mineralización cuando el colorante se descompone en moléculas sencillas como H_2O y CO_2 [59].

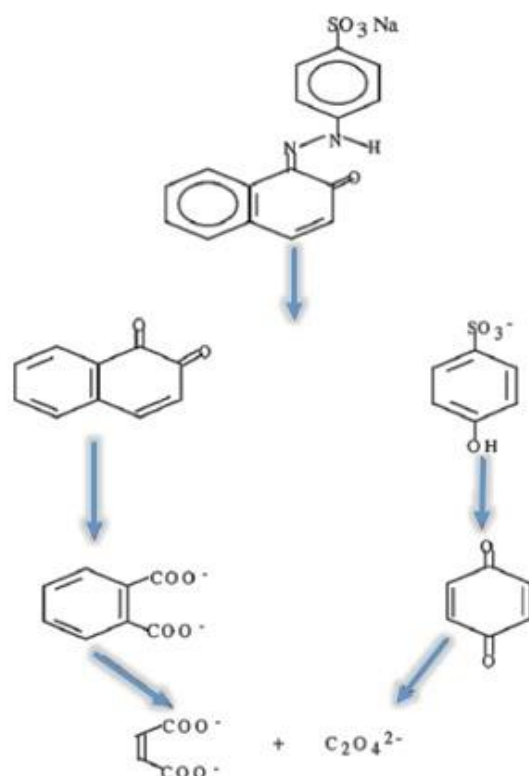


Figura 1.25 Mecanismo propuesto para la degradación de un colorante azo [59].

1.8.2 Índigo Carmín

El colorante índigo carmín con fórmula química $C_{16}H_8O_8N_2S_2Na_2$ (Figura 1.26), con peso molecular de 466.36 g/mol y número CAS 860-22-0, pertenece al grupo de los tintes tina, los cuales en el proceso de teñido permanece sin fijarse de 5 al 20 %. El índigo carmín es un compuesto de alta toxicidad que puede causar irritación en los ojos y piel del ser humano, es uno de los colorantes más utilizados y representa el 3 % de la producción total de colorantes [59].

Se produce de forma natural en la savia del arbusto *Indigofera tinctoria*, aunque en la actualidad es producido de forma sintética. Es la base del pigmento azul conocido como índigo y es empleado también como un indicador de pH que es azul a un pH de 6.0 virando a amarillo a pH 13.0.

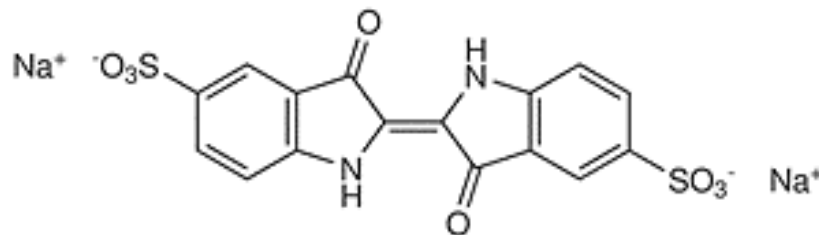


Figura 1.26. Estructura química del índigo carmín [59].

Las efectos del pH sobre la degradación fotocatalítica del colorante o de contaminantes del agua es importante ya que hay dos posibles mecanismos de reacción que pueden contribuir a la degradación del contaminante, una vía es por oxidación causada por el hueco (h^+) en la banda de valencia y la otra es por reducción por el electrón en la banda de conducción. La vía de degradación del contaminante depende de la naturaleza del sustrato y el pH [59].

La oxidación se basa típicamente en la generación de (OH^{\bullet}) radicales hidroxilo por la oxidación de los iones OH^- con los huecos (h^+), siendo fotogenerada mediante la irradiación con luz UV en presencia de un alto contenido de O_2 disuelto en la solución y en presencia del fotocatalizador.

Por otro lado si la energía con la que se irradia el fotocatalizador no es suficientemente potente para inducir la fotólisis del agua para la generación de radicales OH^{\bullet} [60], los electrones fotogenerados pueden reducir el O_2 disuelto en la solución de colorante IC y formar grandes cantidades de radicales superóxido ($O_2^{\bullet-}$) [60], que son responsables de la oxidación del colorante IC [61], es decir la fotodegradación del colorante IC a ácido isatinsulfónico y 2-amino-5-sulfo-benzoico [62][63][64] (oxidación, Figura 1.27). Por el contrario, la fotodegradación del colorante IC a formas Leuco (reducción, figura 1.27) se consigue por reducción en presencia de hidracina, donde el hueco fotogenerado en la superficie del material reacciona con hidracina para (NH_2NH^{\bullet}) hasta la formación de tetrazano, mientras que los electrones son transferidos al índigo carmín dando lugar a la formación de su forma reducida (Leuco Índigo) [65].

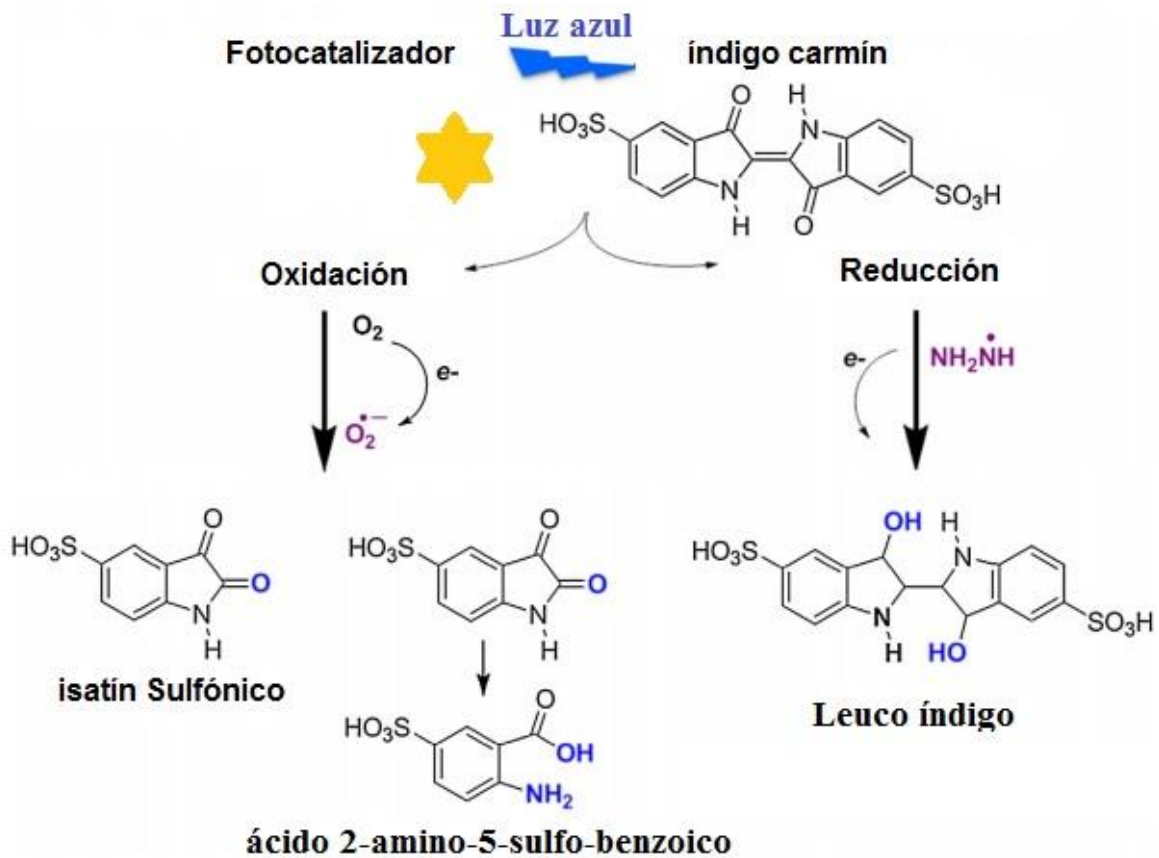


Figura 1.27 Mecanismos de degradación del colorante IC [66].

— Capítulo 2 —

Técnicas de caracterización

*Soy de las que piensan que la ciencia tiene una gran
belleza. Un científico en su laboratorio no es solo un
técnico: es también un niño colocado ante
fenómenos naturales que le impresionan
como un cuento de hadas.*

MARIE CURIE

En este capítulo se plantean los conocimientos básicos y se describen las técnicas utilizadas para la caracterización fisicoquímica de los materiales, como son: difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de reflectancia difusa, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, espectroscopía infrarroja por transformada de fourier y espectrofotometría UV-Vis de líquidos con la cual se determinó la degradación del colorante a través de la medición del espectro de absorbancia.

2.1 Difracción de rayos X.

Los Rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Röntgen y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento.

En 1912 se descubrió la difracción de rayos-X en cristales y este descubrimiento probó la naturaleza de los rayos X y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia de manera simultánea. Los R-X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los R-X es el angstrom (Å), igual a 10^{-10} m.

La difracción de rayos X es un fenómeno característico de las ondas que se basa en la desviación de las mismas al encontrar un obstáculo o al atravesar una rejilla, cuyo espaciado es aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación. Como los átomos tienen un tamaño del orden de 0.1 nm, se puede aproximar a que la estructura cristalina juega el papel de la rejilla de difracción para los rayos X [64] (Figura 2.1).

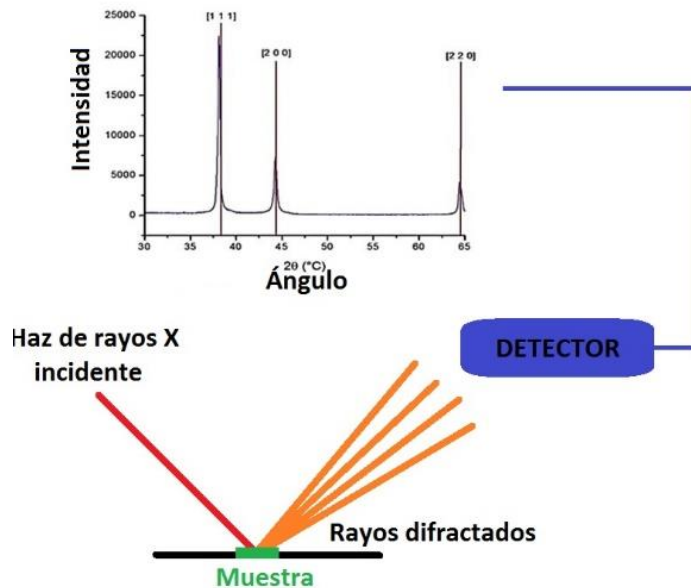


Figura 2.1 Esquema de difracción de rayos X y obtención del espectro de difracción.

La difracción de rayos X es una poderosa herramienta ya que por medio de esta técnica se puede identificar las fases cristalinas presentes en un material mediante el análisis del espectro resultante de la interacción de los átomos de la muestra con los rayos X. El espectro se compara con una base de datos de espectros de cristales, identificando así cada material con su fase correspondiente. La difracción de rayos X es como una huella digital de la muestra [64].

La ecuación central para analizar los resultados de un experimento de difracción es la ecuación de Bragg:

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

Si se conoce el ángulo (θ) al cual incide el haz de rayos X para cada uno de los picos, la longitud de onda (λ) del rayo incidente, es posible calcular las distancias interplanares de los cristales (d) y mediante la ecuación de la celda correspondiente se determinan las constantes de la celda unitaria del cristal (Figura 2.2).

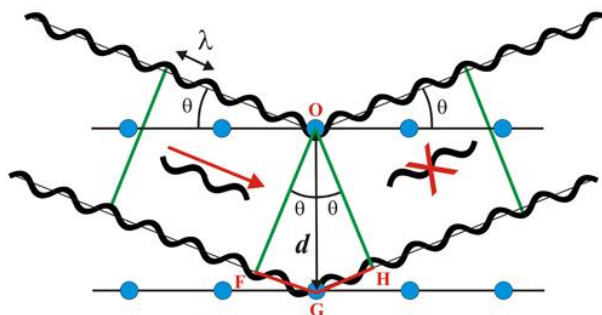


Figura 2.2 Esquema de la difracción de Bragg.

Mediante la medición del valor medio del ancho de los picos y la intensidad de los rayos X, se determina el tamaño del dominio cristalino de la estructura [62]. La relación cuantitativa para hacer dicho análisis se conoce como fórmula de Scherrer:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2.2)$$

donde t es el tamaño del dominio cristalino, B es el ancho del pico de difracción a la mitad de la máxima intensidad medido en radianes, λ es la longitud de onda de los rayos X y θ_B es la posición angular del pico máximo.

Una característica importante de esta técnica, es que se utiliza una cantidad muy pequeña del material para llevar a cabo el análisis, del orden de miligramos. Además es una técnica no destructiva lo que nos permite recuperar la muestra de estudio.

2.2 Análisis Termogravimétrico

El termino Análisis Térmico engloba al conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento de los materiales con la temperatura. Cuando un material es calentado, su estructura y composición química sufren cambios: fusión, cristalización, oxidación, descomposición, cambio de fase, expansión, etc., estas transformaciones se pueden, estudiar y analizar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura [67].

Bajo el término de Análisis Térmico se agrupan una serie de técnicas en las cuales se sigue algún cambio (proceso), en una determinada atmósfera (ya sea de gases inertes,

oxidantes, reductores o corrosivos), en función del tiempo o de la temperatura, cuando dicha muestra es sometida a temperatura controlada. La temperatura puede aumentar a una determinada velocidad, o mantener a una temperatura constante, o una combinación de ambas [67].

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser diversos y producir cambios en muchas de sus propiedades fisicoquímicas. En el análisis térmico, los cambios de masa son la base del análisis termogravimétrico (TG), por otro lado el análisis termogravimétrico diferencial (ATD) nos indica el gradiente en la variación de masa con la temperatura o el tiempo [67].

Es importante mencionar que la muestra no sufre descomposición con la pérdida de productos volátiles. Pudieran ocurrir reacciones tipo: transición de fase, reacciones exotérmicas o endotérmicas. Una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado, en el caso contrario si se observa una ganancia de masa es consecuencia de la interacción de la muestra con la atmósfera que la rodea. Una ventaja de esta técnica es que se requiere una cantidad pequeña de la muestra a analizar, del orden de miligramos y se pueden analizar muestras líquidas.

La calorimetría diferencial de barrido (CDB) permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica: por ejemplo determinación de calores específicos, puntos de ebullición y fusión, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden [67].

En general, el CBD puede trabajar en un intervalo de temperaturas que van desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 800 °C. Por esta razón esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas.

La cantidad de muestra utilizada puede ser variable, desde varios miligramos hasta 30 mg. A continuación vamos a ver cómo se manifiestan estos procesos en los termogramas que se obtienen por CBD. En la figura 2.3 se muestra la forma general de un termograma.

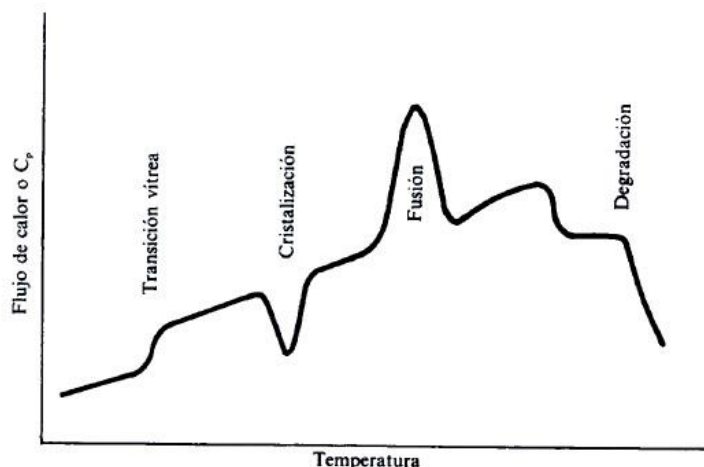


Figura 2.3 Figura típica de un análisis CBD. Figura tomada de Llorente UCETA.

2.3 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una poderosa técnica que nos permite la observación y caracterización de la morfología superficial de materiales sólidos de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.), con excepción de muestras líquidas.

La resolución de un MEB puede ser aproximadamente unos pocos nanómetros y puede operar magnificaciones entre 10 y 1,000,000 X. La información obtenida por un MEB no solo es topográfica, también se puede conocer la composición en regiones cercanas a la superficie del material [68].

El MEB utiliza electrones para formar imágenes, similar a como un microscopio óptico utiliza la luz visible. Los electrones acelerados, como toda carga eléctrica en movimiento, producen una radiación electromagnética cuya longitud resulta ser varios órdenes de magnitud inferior a la luz visible [68].

Todo microscopio electrónico basa su funcionamiento en una fuente que emite un haz de electrones, el cual es dirigido hacia la muestra por lentes electromagnéticas, una vez que el haz de electrones interactúa con el analito, un detector capta los fenómenos ocurridos de dicha interacción. En los microscopios electrónicos actuales utilizan un emisor de efecto de campo, que a pesar de ser mucho más costosos, ofrece una magnificación del 1000000 X.

Mientras que en los dos primeros los electrones son expelidos por calentamiento, en el de efecto de campo son extraídos por un intenso campo eléctrico. Una vez libres, los electrones son acelerados sometidos a una gran diferencia de potencial eléctrico.

Los electrones acelerados son *moldeados* por una serie de lentes electromagnéticas dispuestas en serie que se distinguen según su función [69]:

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

Además de las lentes, existen diversas bobinas electromagnéticas que se encargan de desplazar el haz longitudinalmente cuando es necesario (Figura 2.4).

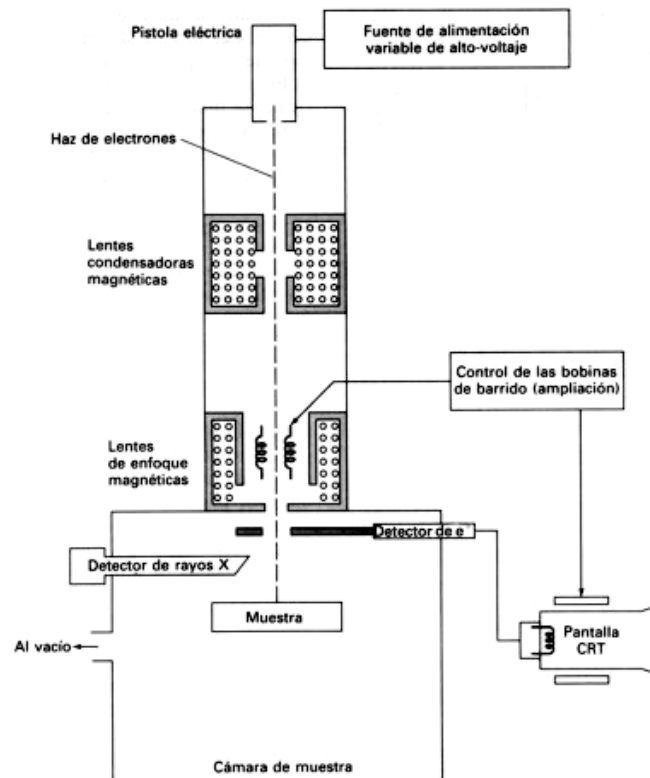


Figura 2.4 Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) [69].

Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, interactúa con ella y se producen diversos efectos que serán captados y visualizados en función del equipo que utilizemos [70].

- **Electrones secundarios:** se producen cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones interiores para salir fuera de la muestra. Estos electrones son de muy baja energía (por debajo de 5 eV), por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar. Precisamente por eso proporcionan una valiosa información topográfica de la muestra, y son los utilizados principalmente en microscopía de barrido.
- **Electrones retrodispersados:** se producen cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo repelido en sentido contrario fuera de la muestra. La intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra. Por esta razón se utilizan para obtener un mapa con información sobre la composición superficial de la muestra.
- **Electrones Auger:** cuando un electrón secundario es expulsado del átomo, otro electrón más externo puede ir hacia el interior para llenar este hueco. El exceso de energía provocado por este desplazamiento puede ser corregido emitiendo un nuevo electrón de la capa más externa. Estos son los llamados electrones Auger, y son utilizados para obtener información sobre la composición de pequeñísimas partes de la superficie de la muestra.
- **Rayos X:** en el proceso descrito anteriormente, el exceso de energía también puede ser balanceada mediante la emisión de rayos X; estos son característicos de cada elemento de la muestra, por lo que se utilizan para obtener información sobre la composición de la muestra. A diferencia de los electrones Auger de baja energía, los rayos X proporcionan información analítica de un volumen considerable de la muestra (Figura 2.5).

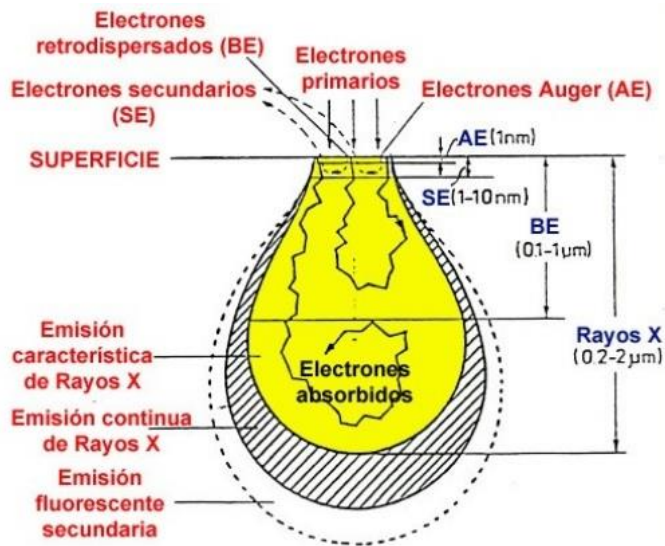


Figura 2.5 Diagrama del grado de penetración de los electrones al interactuar con el material [70].

Para crear una imagen de SEM, el haz de electrones incidente se escanea en un patrón de trama a través de la superficie de la muestra. Los electrones emitidos son detectados para cada posición en el área escaneada por un detector de electrones. Se utilizan principalmente dos tipos de detectores de electrones para imágenes de MEB, detectores tipo centelleador (Everhart-Thornley), los cuales se utilizan para la formación de imágenes de electrones secundarios. Este detector se carga con un voltaje positivo a atraer electrones hacia el detector mejorando la relación de señal y ruido. Los detectores de electrones retrodispersados pueden ser tipo centelleo o un detector de estado sólido [70].

La columna y la cámara de muestras del MEB es operada al vacío para permitir que los electrones viajen libremente desde la fuente de haz de electrones hacia la muestra y luego a los detectores. Las imágenes de alta resolución se realizan con alto vacío en la cámara, típicamente de 10^{-5} a 10^{-7} Torr. La obtención de imágenes de muestras no conductoras, volátiles y sensibles se puede realizar a presiones más altas de vacío.

2.4 Espectrofotometría UV-Vis.

La espectrofotometría UV-Vis implica la medición de la intensidad de la luz (cantidad de fotones) en la región de radiación ultravioleta-visible (energía de los fotones). En esta región del espectro electromagnético las moléculas sufren transiciones electrónicas al ser

excitadas con luz. Es un método óptico que permite hacer análisis cualitativos y cuantitativos de compuestos químicos en solución o en película delgada [71].

La espectroscopía UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente, el intervalo del espectro utilizado comprende una longitud de onda (λ) de entre 190 y 1100 nm.

Durante la medición de la transmitancia de la radiación incidente sobre la muestra con un equipo de espectrofotometría, lo que sucede a nivel microscópico es que el material absorbe parcialmente la energía electromagnética (UV-Vis), lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la muestra: átomo, molécula o ión, pasando el electrón de un estado basal a un estado excitado, absorbiéndose únicamente la energía que permite realizar esta transición electrónica. Cada molécula tiene una serie de estados excitados como consecuencia de la absorción a diferentes longitudes de onda, lo que hace que se forme el espectro de absorción característico (Figura 2.6). Finalmente la energía absorbida es liberada hasta regresar al estado inicial [71].



Figura 2.6 Esquema de la generación de un espectro de absorción característico.

Cuando un rayo de luz de una determinada longitud de onda de intensidad I_0 incide perpendicularmente sobre una disolución de un compuesto químico que absorbe energía electromagnética, el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente (I_a) y dejará pasar el resto (I_t), de forma que se cumple: $I_0 = I_a + I_t$ (Figura 2.7).

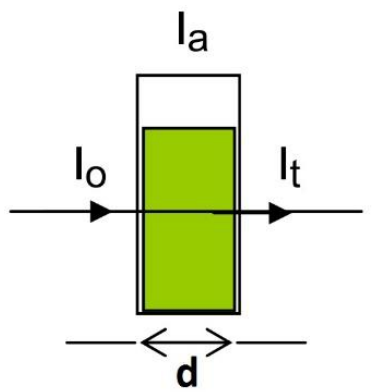


Figura 2.7 Absorción de un haz de luz.

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

$$A = \log I_t/I_0 = \alpha cd \quad (2.3)$$

donde se observa que la absorbancia “A” de una solución es directamente proporcional a su concentración “c” (a mayor número de moléculas mayor interacción de la luz con ellas); también depende de la distancia que recorre la luz por la solución “d” (a igual concentración, cuanto mayor distancia recorre la luz por la muestra más moléculas se encontrará); y por último, depende de α , una constante de proporcionalidad (denominada coeficiente de extinción) que es específica de cada material con unidades de cm^{-1} [71].

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

Las bandas de absorción en las regiones Ultravioleta y Visible que presentan los compuestos orgánicos se asocian con transiciones electrónicas en la capa de valencia. Los electrones involucrados en dichas transiciones corresponden a aquellos más débilmente atraídos por el conjunto de núcleos atómicos que componen la molécula y cuyos estados pueden ser descritos a través de orbitales moleculares que se expresan como combinaciones lineales de orbitales atómicos de la capa de valencia [71].

Las transiciones electrónicas a orbitales moleculares más externos dan lugar a las denominadas transiciones Rydberg presentes en el Ultravioleta de Vacío. Por otra parte las transiciones electrónicas que involucran a los electrones de las capas internas son muy energéticas y se presentan en la región de los rayos X del espectro electromagnético. Nuestro análisis se reducirá a las transiciones electrónicas en la capa de valencia. A estos efectos resulta conveniente recordar la clasificación convencional de los orbitales moleculares en la capa de valencia de los compuestos orgánicos [72].

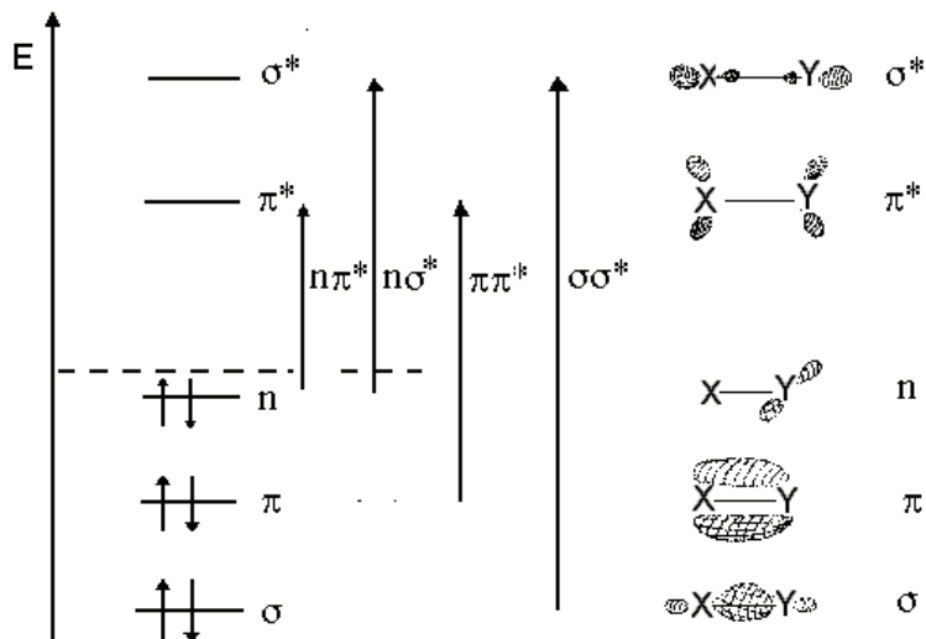


Figura 2.8. Esquema de OM de la capa de valencia y transiciones electrónicas [72].

Según el esquema de la Figura 2.8 las transiciones electrónicas posibles dentro de la capa de valencia son [72]:

1. Transiciones $\sigma \sigma^*$. Se presentan en todos los compuestos orgánicos. Son en general de gran energía (UV de vacío) e intensidad.
2. Transiciones $\sigma \pi^*$ y $\pi \sigma^*$. Son posibles solo en compuestos insaturados. Son transiciones de baja intensidad (regiones de definición de los orbitales involucrados diferentes) en el UV lejano. Carecen de interés práctico.
3. Transiciones $n \sigma^*$. Se presentan en compuestos con heteroátomos (O, N, S, Hal), generalmente en la región cercana a los 200 nm. La intensidad es variable dependiendo de la naturaleza del orbital n.

4. Transiciones $\pi \pi^*$. Presentes solo en compuestos insaturados. En ausencia de conjugación estas transiciones se presentan en UV de vacío. Dan lugar a bandas intensas que pueden aparecer en UV cercano si está presente insaturación conjugada.
5. Transiciones $n \pi^*$. Presentes en compuestos insaturados con heteroátomos (grupos carbonilo, nitro, azo, tiocarbonilo). Dan lugar a bandas débiles usualmente en la región del UV cercano (baja energía de transición).

2.4.1 Espectroscopía de Reflectancia Difusa

Cuando la muestra a analizar dispersa la luz en múltiples direcciones se le conoce como reflectancia difusa, esto sucede cuando a la muestra la componen pequeñas partículas (polvos), las cuales sus diámetros son iguales o menores que la longitud de onda con que se irradian.

Estas múltiples dispersiones pueden producir una distribución isotrópica de la radiación reflejada, es por ello que cuando se quiere analizar una muestra en polvo se requiere orientar lo mayor posible los cristales, es decir presionando la superficie de la muestra para que quede lo más lisa posible o usar diferente ángulo de observación (Figura 2.9).

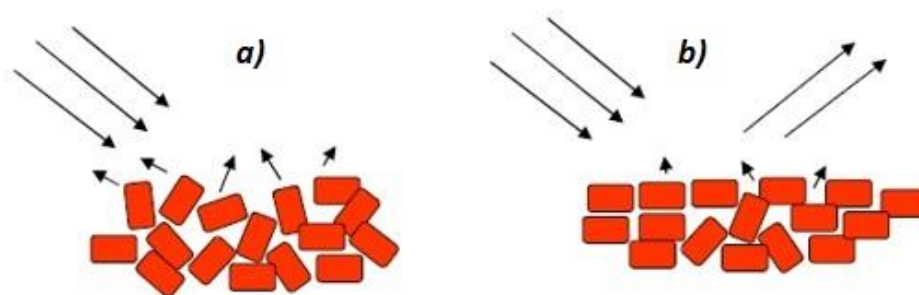
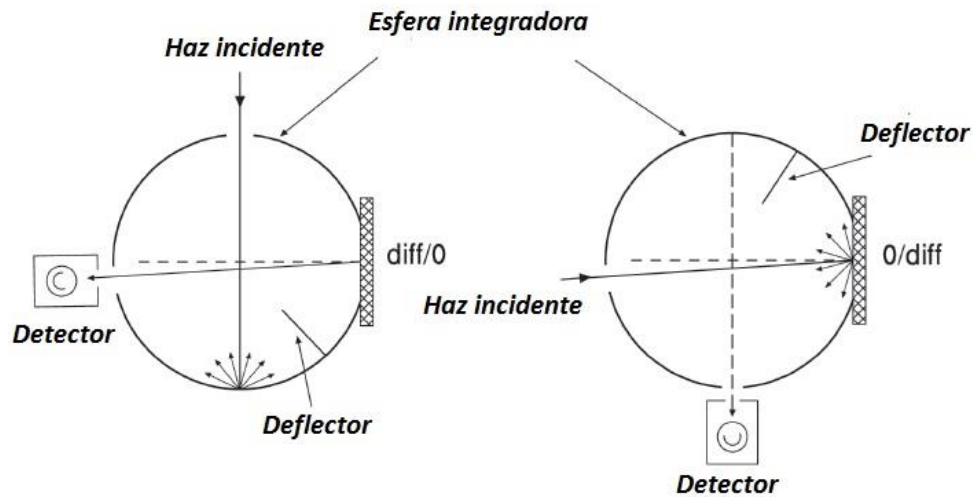


Figura 2.9 esquema de la dispersión antes a) y después de ser orientadas b).

El espectrofotómetro utilizado para realizar las medidas de reflectancia, transmitancia o absorbancia, consta de una esfera integradora para redireccionar las múltiples dispersiones causadas por la muestra [73] hacia un detector que posteriormente transformara la señal en señal eléctrica que un ordenador pueda procesar (Figura 2.10).



Figura

Figura 2.10 Esquema de la esfera integradora para la medición de reflectancia difusa [73].

Es importante tener en cuenta que en la espectroscopía de reflectancia difusa, la reflectancia medida no es absoluta, es relativa y se puede tomar como un estándar.

2.4.2 Determinación del ancho de banda por medio de Espectrofotometría UV- Reflectancia Difusa

Por medio de la espectrofotometría UV-Reflectancia Difusa es posible calcular el ancho de banda de los materiales, utilizando la función de **Kubelka-Munk** para obtener el coeficiente de absorción. El material se coloca sobre un adaptador en forma de pastilla de manera que las partículas queden lo más ordenadas posibles y no en una disolución a cierta concentración.

El modelo de Kubelka y Munk [74] supone que el material iluminado puede ser dividida en un gran número de capas elementales, con caras paralelas, de grosor infinito, es decir, el espesor de la capa elemental es pequeño comparado con el grosor total de la capa y suficientemente grande comparado con el tamaño de las partículas del polvo. Así la acción de cada partícula individual no requiere ser considerada, sino únicamente el efecto promedio de las propiedades absorbentes y dispersantes. Dentro del material iluminado se supone la existencia de dos flujos difusos de luz simultáneos, uno ascendente (J) y otro descendente (I)

(Figura 2.11). El flujo ascendente al pasar a través de la capa elemental se ve reducido por una absorción $KI dx$ y por una dispersión $SI dx$. El coeficiente de absorción K , es la fracción del flujo perdido por la absorción en la capa elemental y el coeficiente de dispersión S , es la fracción pérdida por dispersión. La cantidad de luz dispersada $SI dx$ será añadida al flujo en el sentido contrario. En resumen, el balance de los flujos queda de la siguiente manera [74]:

$$\text{Flujo descendente: } dI = -(S + K)I dx + SJ dx \quad (2.4)$$

$$\text{Flujo ascendente: } -dJ = -(S + K)J dx + SI dx \quad (2.5)$$

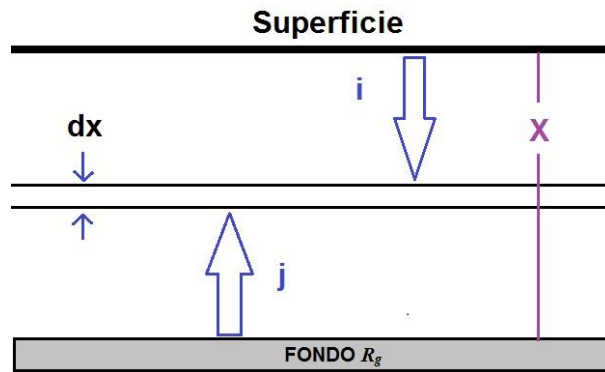


Figura 2.11 Sección transversal del material.

Una de las expresiones que relaciona la reflectancia difusa del material, R , con los coeficientes de absorción, K , y dispersión, S , es:

$$R = \frac{1 - R_g(a - b \coth b S X)}{a - R_g + b \coth b S X} \quad (2.6)$$

Siendo a y b constantes secundarias definidas como $a = 1 + K/S$ y $b = (a^2 - 1)^{1/2}$, $\coth b S X$ es la cotangente hiperbólica de $b S X$: siendo X el grosor de la capa y R_g la reflectancia de fondo.

De acuerdo con las características del material, la expresión anterior podrá ser simplificada. Si el grosor X , es tal, que un incremento en el no cambia la reflectancia, R , entonces la reflectancia de fondo R_g , es despreciable y X se toma como infinito, la ecuación queda reducida [74]:

$$R = 1 + \frac{K}{S} - \left[\frac{K^2}{S^2} + \frac{2K}{S} \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

que equivale a:

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{2R}{(1-R)^2} \quad (2.8)$$

Esta ecuación relaciona de forma simple los coeficientes de absorción y dispersión con la reflectancia del material, para cada longitud de onda. Ahora podemos relacionar la energía del haz incidente con la función de Kubelka y Munk [75].

$$h\nu = (F(R))^r \quad (2.9)$$

Esta ecuación se obtiene de la energía necesaria para llevar a cabo las transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción del material, es decir el haz incidente debe ser igual o mayor que dicha energía, puede tomar dos valores de 2 para transiciones directas y $\frac{1}{2}$ para transiciones indirectas.

Al graficar los datos experimentales utilizando la ec. 2.9, se obtiene una curva la cual tiene una región en la que puede ajustarse a una recta cuya intersección con la abscisa proporciona el valor del ancho de banda (Figura 2.12).

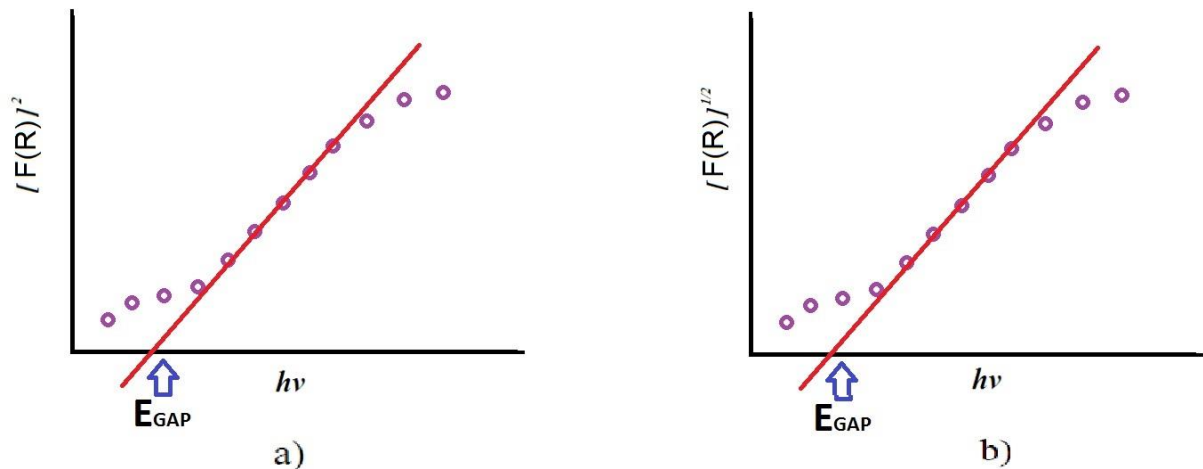


Figura 2.12 Esquema que representa la obtención de a) brecha directa y b) brecha indirecta.

2.5 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales. Los átomos que constituyen a una molécula están unidos

entre sí por fuerzas de origen electrostático, que semejan uniones elásticas y, en consecuencia, sus movimientos son periódicos o cuasiperiódicos. Todos los movimientos relativos de los átomos en una molécula son en realidad la superposición de los llamados modos normales de vibración, en los cuales todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia normal. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Estos espectros también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula, y la “elasticidad” de los enlaces químicos [75].

Consideremos una molécula formada por N átomos. Si asignamos coordenadas x , y , z para describir la posición de cada átomo en el espacio, tendremos que toda la molécula queda descrita por $3N$ coordenadas. Debido a que la molécula puede presentar movimiento traslacional, rotacional y vibracional las $3N$ coordenadas para describir al sistema pueden asociarse a cada tipo de movimiento (Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Relación del tipo de movimiento con los grados de libertad.

Movimiento	Grados de libertad requeridos para describir el movimiento
Traslación (centro de masas)	3
Rotación (en torno al centro de masas)	2 (para moléculas lineales) 3 (para moléculas no lineales)
Vibración	$3N-5$ (para moléculas lineales) $3N-6$ (para moléculas no lineales)

Los movimientos vibracionales de una molécula poliatómica pueden parecer complejos e irregulares. Sin embargo existen vibraciones básicas que llevan a la molécula a oscilaciones periódicas en las cuales todos sus núcleos se mueven en fase, es decir, todos ellos pasan por su posición de equilibrio (y también por su posición de máximo desplazamiento) al mismo tiempo. Estas oscilaciones periódicas son llamadas modos normales de vibración. Cualquier vibración arbitraria de la molécula puede ser descrita por una superposición de los modos normales [75].

Las características más relevantes de esta espectroscopía son las siguientes [75]:

1. Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
2. Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.
3. Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.
4. A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un modelo en el cual comparar los cálculos.
5. Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes.
6. Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopía como una herramienta de análisis no destructiva.

– Capítulo 3 –

Metodología

*El aprendizaje es experiencia,
todo lo demás es
información.*
ALBERT EINSTEIN

En este capítulo se describe a detalle el procedimiento experimental, explicando cómo fueron elaborados cada uno de los materiales y cada uno de los experimentos para el desarrollo de esta tesis. Se realizaron 2 estudios con el propósito de estudiar la influencia de la variación de la relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ sobre las propiedades fisicoquímicas y morfológicas de los materiales precursores, uno variando la concentración del ácido nítrico (diluyente) y el segundo, variando la concentración de la etilendiamina (agente precipitante y estructurante).

3.1 Preparación de materiales precursores

Para realizar la síntesis de todos los materiales precursores de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, por el método de precipitación química, se utilizaron ≈ 2.41 g de la sal precursora $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (marca Sigma-Aldrich) disuelto en una solución acuosa de ácido nítrico. Se utilizó etilendiamina (marca Sigma-Aldrich) como agente precipitante y estructurante a diferentes concentraciones (20-60 %).

Variación de etilendiamina

Se agrega la sal precursora en un matraz bola con capacidad de 250 mL, se añaden 80 mL de solución ácida a 2.2 M de HNO_3 y se agrega la sal precursora. Se somete bajo agitación magnética hasta disolver completamente la sal de bismuto, posteriormente se coloca el matraz bola a baño maría frío, y se procede a agregar lentamente (gota a gota) la etilendiamina, a la concentración deseada de etilendiamina con el fin de variar la relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ (ver Tabla 3.1). Una vez finalizada la adición de la etilendiamina se deja en añejamiento durante dos horas bajo agitación magnética a temperatura ambiente.

En la Figura 3.1 se esquematizan los pasos del proceso de precipitación química para la preparación de los materiales precursores de Bi_2O_3 .



Figura 3.1 Proceso de precipitación química.

Concluido el proceso de añejamiento se filtra la solución al vacío para coleccionar el precipitado, se lava con una solución de etanol/ H_2O (50 mL etanol-50 mL agua) y finalmente con etanol (50 mL). El producto sólido se deja secar durante 12 horas, para su posterior almacenamiento (ver Figura 3.2).

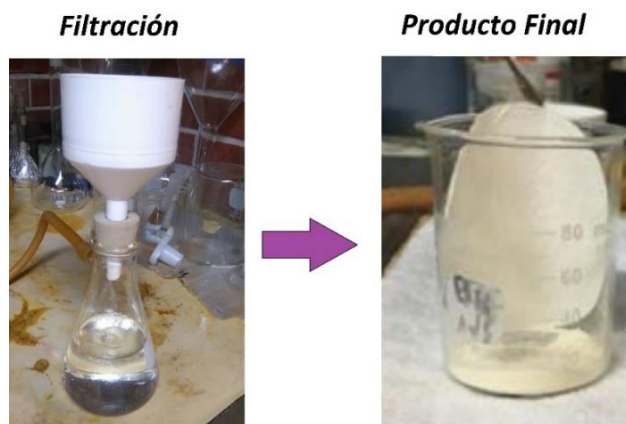


Figura 3.2 Proceso de filtración y recuperación del precipitado.

Tabla 3.1 Parámetros usados para la preparación de cada material precursor de Bi_2O_3 , variando la concentración ENH^+ .

Temperatura	Muestra	EN [% Vol]	$\text{NO}_3^-/\text{Bi}^{3+}$	$\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$
Ambiente	B0	0	41	0
	B20	20	67	0.5
	B40	40	57	0.25
	B60	60	36	0.1

Para elaborar el material sin usar etilendiamina (**B0**), se utilizaron 40 mL de NaOH [8 M] como agente precipitante, agregándose gota a gota. Se dejó en añejamiento durante dos horas y se procedió a realizar el proceso de filtración, lavado y secado similar a lo explicado anteriormente.

✚ Variación de ácido nítrico

Se agrega la sal precursora en un matraz bola con capacidad de 250 mL, se añaden 80 ml de solución ácida con diferente concentración de HNO_3 con el fin de variar la relación molar $\text{NO}_3^-/\text{Bi}^{3+}$ iones (ver Tabla 3.2). El proceso posterior es el mismo descrito anteriormente.

Tabla 3.2 Parámetros usados para la preparación de cada material de Bi_2O_3 , variando la concentración de HNO_3 .

Temperatura	Muestra	HNO_3 [M]	$\text{NO}_3^-/\text{Bi}^{3+}$	$\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$
Ambiente	Bi-1	1	16	0.05
	Bi-2	2	36	0.1
	Bi-3	3	48	0.13
	Bi-4	4	65	0.18

3.2 Proceso de calcinación para la obtención de α - Bi_2O_3 .

El proceso de calcinación para todos los materiales (Figura 3.3) se efectuó a 600 °C, dicha temperatura se determinó por medio del análisis termogravimétrico (ATG) realizado para todos los precursores obtenidos, efectuándose de la siguiente manera:

- En un recipiente de cuarzo, se agrega cada precursor para el proceso de calcinación.
- Se calienta el horno paulatinamente a 600 °C en un intervalo de tiempo de 120 minutos, que corresponde a 5 °C / min.
- Se mantiene a 600 °C durante 120 min.
- Se deja enfriar paulatinamente a temperatura ambiente.



Figura 3.3 Proceso de calcinación de los precursores para su transformación a α - Bi_2O_3 .

3.3 Punto de carga cero por masa.

Para conocer el punto de carga cero de α - Bi_2O_3 , se seleccionaron los materiales Bi-40C y Bi-60C. En un frasco de vidrio se agregaron 10 mL de solución de KCl 0.1M, ajustando dicha solución a diferente pH: 7, 8, 9, 10 y 11 con HNO_3 . Se agregaron 25 mg del material α - Bi_2O_3 a cada solución, se sónico para dispersar las partículas y se dejó bajo

agitación magnética durante 24 h, posteriormente se midió el pH final de cada solución (Ver Figura 3.2; a)).

Se grafica el pH inicial en función del cambio del pH ($\Delta pH = pH_{final} - pH_{inicial}$), el punto de carga cero corresponde al pH que interseca al eje de las abscisas (Ver Figura 3.4; b)).

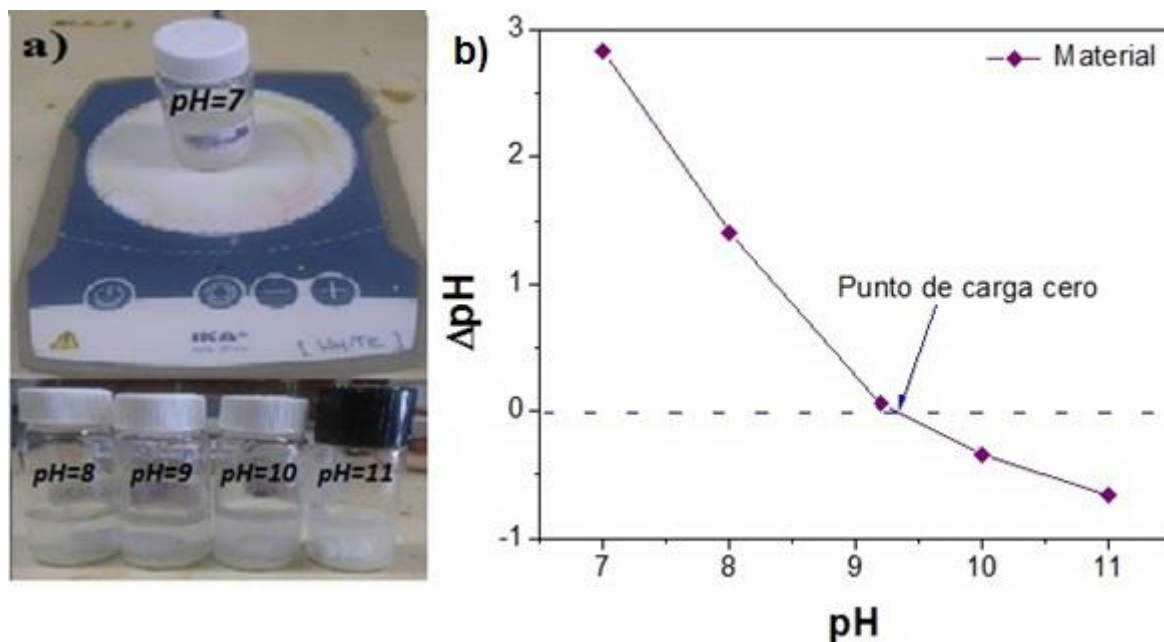


Figura 3.4 Punto de carga cero por masa: a) Solución a diferentes pH; b) grafica para la determinación del punto de carga cero.

Se realizó una prueba usando alúmina para verificar el método utilizado, la cual se presenta en el anexo 1.

3.4 Caracterización Físicoquímica.

La caracterización de los materiales precursores y de los calcinados (Bi_2O_3), se realizó por difracción de rayos X (**DRX**) utilizando un difractómetro Siemens D500 con radiación de $Cu K\alpha$ de 0.15406 nm (34 kV, 25 mA), con un campo de barrido entre 15 y 60° (2 theta) con un tamaño de paso de 0,013°/s, utilizando la ley de Bragg para la determinación del

parámetro de red considerando una estructura monoclinica (α -Bi₂O₃) y la ecuación de Debye-Scherrer (ec. 3.3), para la determinación del tamaño de cristal promedio.

$$T = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.3)$$

El análisis termogravimétrico (**ATG**) para los materiales secos (precursores de Bi₂O₃) se realizó desde 25 a 800 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en condiciones atmosféricas de aire estático utilizando un equipo TA SDT Q600 V8.3 Build 101.

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

Para la obtención del espectro de reflectancia difusa UV-Vis (**ERD**) se lleva a cabo por medio de un espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu 2600) equipado con una esfera integradora (ISR 2600) analizado en un intervalo de longitud de onda de 200 a 700 nm, utilizando BaSO₄ como blanco de referencia. La obtención del band-gap (E_g) se calcula tomando en cuenta una transición directa para la fase α -Bi₂O₃, extrapolando una línea recta en la gráfica (F(R)xhv)² en función de F(R). El valor del band gap será donde la línea recta corte al eje de las abscisas.

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

3.5 Degradación de colorantes

Naranja de metilo.

La solución de naranja de metilo (N-M) se preparó adicionando 0.01 g de colorante N-M, los cuales fueron aforados en un matraz de 1L, haciendo una solución de 10 ppm. Dicha solución se ajustó a un pH de 4, 5 y 6 con ácido acético para evaluar que pH es el óptimo

para las pruebas de degradación, resultando ser un pH=5 (ver Anexo 2). Así mismo, para efectos de comparación se ajustó la solución a un pH=5 utilizando ácido nítrico, (ver Anexo 2).

Para las pruebas de degradación, en un reactor de vidrio se agregaron 200 mL de solución N-M (10 ppm) ajustada a pH deseado y 0.08 g del material calcinado (α -Bi₂O₃). Posteriormente se sonicó (sonicador Cole-Parmer 8891) la solución durante 1 minuto con el fin de dispersar las partículas de α -Bi₂O₃.

Se coloca el reactor dentro de la caja oscura para el proceso de adsorción-catálisis bajo agitación magnética constante (ver figura 3.5). Se realizaron muestreos a 5,15, 30, 50, 80 y 120 minutos tomando alícuotas filtradas de 3 mL.



Figura 3.5 Reactor utilizado para adsorción-catálisis del N-M.

Índigo Carmín.

La solución de índigo carmín (IC) se preparó adicionando 0.05 g de colorante IC en un matraz aforado de 1L, haciendo una solución de 5 ppm (ver Figura 3.6), conservando el pH natural (8 - 8.5).



Figura 3.6. Solución IC a 5 ppm.

Para las pruebas de fotodegradación, en un reactor de vidrio se agregaron 200 mL de solución IC (5 ppm) y 0.08 g del material calcinado ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$), se sonicó la solución durante 1 min. Se coloca el reactor dentro de la caja oscura bajo agitación magnética para realizar los estudios de adsorción y se tomaron alícuotas de 3 mL bajo condiciones de oscuridad a 20, 40, 60, 90 y 120 min.

Posteriormente se lleva a cabo la fotodegradación bajo irradiación de luz ($\lambda = 365 \text{ nm}$), con una lámpara de luz UV de 9 W, manteniendo la agitación magnética constante (ver figura 3.7). Se realizaron muestreos a 5, 15, 30, 50, 80 y 120 minutos con alícuotas filtradas de 3 mL.

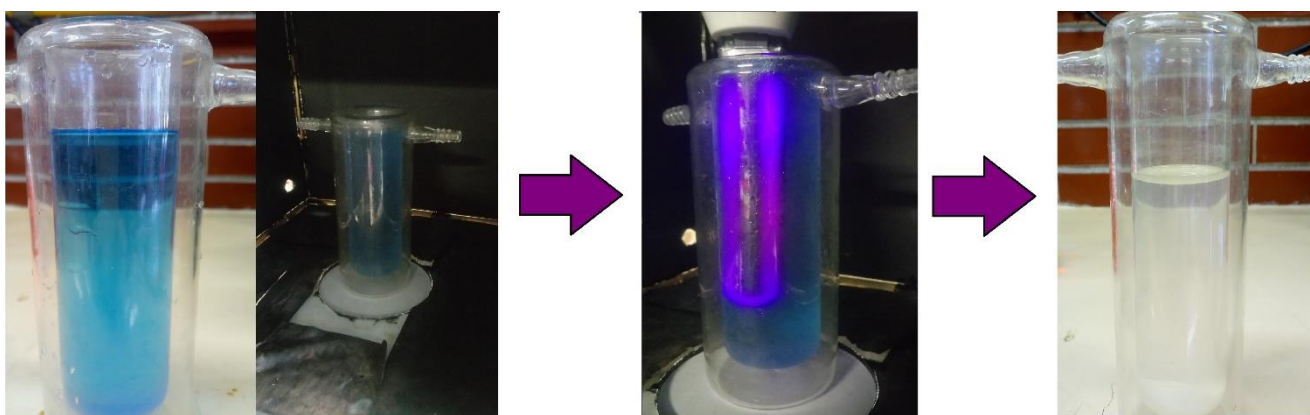


Figura 3.7 Proceso de fotodegradación utilizando IC.

La actividad fotocatalítica de todos los materiales de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se evalúa, midiendo la absorbancia de la solución acuosa del colorante IC, es decir, se sigue la disminución de la banda de absorción del IC a 610 nm en función del tiempo de irradiación, aplicando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Degradacion} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) * 100 \quad (3.1)$$

donde C_0 y C son las concentraciones del colorante antes y después de un periodo de irradiación, respectivamente. La medición de absorbancia se realizó con un espectrofotómetro UV-VIS 2600, determinando la intensidad de la absorbancia del colorante en solución en el intervalo de 200-700 nm.

Se calcularon las velocidades de reacción por medio del modelo de Langmuir-Hinshelwood, considerando una reacción de primer orden, graficando el $\ln(C_0/C)$ en función

del tiempo (t) de irradiación ajustando una línea recta, donde la pendiente de dicha recta nos indica la constante de velocidad aparente de reacción K_{app} (ec. 3.2).

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = K_{app}t \quad (3.2)$$

Esta ecuación es válida para la cinética de primer orden.

— Capítulo 4 —

Resultados y Discusión

No creo que haya alguna emoción más intensa para un inventor que ver alguna de sus creaciones funcionando. Esa emoción hace que uno se olvide de comer, de dormir, de todo.

NIKOLA TESLA

A continuación se presentan los resultados de las caracterizaciones de los polvos obtenidos por precipitación química, realizadas por diversas técnicas, así como los resultados de las evaluaciones en los procesos de degradación del colorante. Este capítulo se divide en dos partes, el primero estudia la influencia de la variación en la concentración de etilendiamina y el segundo, de la concentración de ácido nítrico, en las propiedades fisicoquímicas, morfológicas y fotocatalíticas del material.

4.1 Estudio de la variación de la concentración de Etilendiamina (ENH⁺).

En esta sección primero se presentan los resultados de caracterización de los materiales precursores por DRX, para determinar la fase cristalina del material, ATG y AT para estudiar el comportamiento de los materiales en función de la temperatura y para la determinación de la temperatura de calcinación para obtener el Bi₂O₃, MEB-FE para la caracterización morfológica de los materiales. También se presentan los estudios por IR-TF para determinar los modos vibraciones de los grupos funcionales presentes en el material, ERD UV-Vis para determinar la capacidad de absorción de luz. Se presenta la determinación del punto de carga cero por masas, y finalmente, se presentan los resultados de la evaluación de los materiales en la degradación catalítica de N-M y fotocatalítica de IC. El estudio se realizó variando las concentraciones en porcentaje volumétrico de etilendiamina de 20, 40 y 60 %, manteniendo constante la concentración de ácido nítrico a 2 M, es decir, variando la relación molar de NO₃⁻/ENH⁺ iones, de 0.5, 0.25 y 0.1.

4.1.1 Difracción de Rayos X.

A continuación se presentan los difractogramas de rayos X de todos los materiales precursores, preparados a diferente concentración de etilendiamina y usando 2 M de HNO_3 (ver Tabla 3.2), sintetizados por el método de precipitación química a temperatura ambiente (20-25 °C).

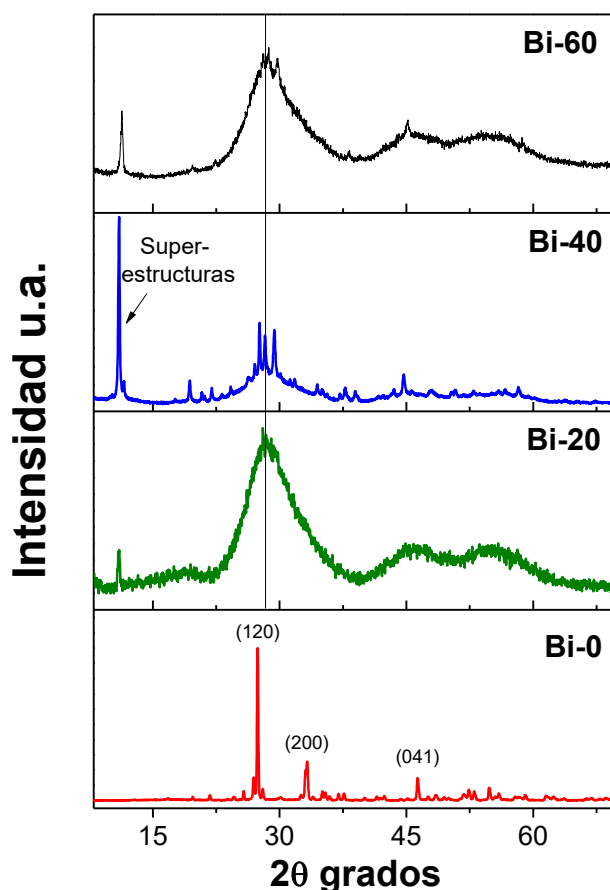


Figura 4.1 Difractogramas de los materiales precursores obtenidos a diferente concentración de ENH^+ y usando 2M de HNO_3 .

En la figura 4.1 se presenta el difractograma del material **Bi-0**, que fue precipitado con NaOH en ausencia de ENH^+ , el cual exhibe picos de reflexión en (120), (200) y (041) que son típicos de la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, indexado de la tarjeta JCPDS No. 01-071-0465 (ver anexo 1). Estos picos son muy estrechos lo que sugiere que el material es altamente cristalino. Se ha reportado que es posible obtener $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ por el método de precipitación química a partir de la sal precursora ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a altas concentraciones de ácido nítrico (11 M),

precipitando con una elevada concentración de NaOH (19 M), a 80 °C [43], estas concentraciones reportadas son elevadas respecto a las concentraciones preparadas que se utilizan en este trabajo son sumamente elevadas, e inclusive la precipitación se ha logrado a temperatura ambiente [3]. Además, cuando se usa NaOH en algunos casos se forman otras fase como impurezas [(BiO)₂CO₃, β-Bi₂O₃, Bi(OH)₃ ó Bi₆O₄(OH)₄(NO₃)₆(H₂O)] [3][8-10], sin embargo en nuestro material **Bi-0** no se detectaron otros picos de difracción, por lo que se sugiere que el material está compuesto de α-Bi₂O₃ como única fase.

Para el caso del material precipitado con 20 % de ENH⁺, el difractograma revela pequeños picos completamente anchos situados en 28, 45 y 56° en 2θ, lo que sugiere que el material precursor **Bi-20** es amorfo. Además, se puede observar el crecimiento de un pico de difracción definido a bajo ángulo, situado a ~10.85° en 2θ, el cual se ha reportado para materiales con estructuras de placas intercaladas o laminares, es decir típico de materiales con superestructuras causadas por la presencia de moléculas de aminas orgánicas [45]. Esto indica que la precipitación de los iones Bi³⁺ con ENH⁺ da lugar a la formación de un complejo amorfo.

Al usar mayor concentración de ENH⁺, el material **Bi-40** exhibe picos de difracción estrechos y bien definidos a 27, 28 y 29 en 2θ, que no pertenece a ningún tipo de Bi₂O₃. La alta intensidad de los picos sugiere que el material comienza a cristalizar, desafortunadamente no se puede indexar dicho material, ya que no se encuentra en la base de datos (no ha sido reportado). Sin embargo, todavía se observa la contribución del material amorfo. Así mismo, se puede observar que el pico a bajo ángulo cercano a ~10.95° en 2θ creció en intensidad, lo que sugiere que se tiene un material con superestructuras de mayor tamaño de placas intercaladas. Finalmente cuando se incrementa la concentración de ENH⁺ a 60 %, el material **Bi-60** vuelve a exhibir el pico característico de un material amorfo (Figura 4.1), similar al material **Bi-20**, pero con mayor presencia del pico a bajo ángulo definido a ~11.28 ° en 2θ, lo que sugiere que aún es un material con características de superestructuras, tal como ha sido presentado por diversos autores [76][77][78] .

Debido a que la etilendiamina tiende a formar complejos con los metales de transición, se propone que los materiales preparados a diferente concentración de ENH^+ , son materiales amorfos (sin indexar), los cuales se relacionan con el complejo Bismutato de estructura monoclinica, como lo reportan Ya-Qin Wu y col. [45]. Este complejo orgánico tiene como fórmula $(\text{H}_2\text{en})_{0.5} [\text{BiO}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (en=etilendiamina), el cual fue obtenido por el método hidrotermal, mezclando $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, etilendiamina, agua y en presencia de ácido fluorhídrico.

En este complejo, el átomo central y ocho átomos de O forman un dodecaedro, cada dodecaedro BiO_8 comparte bordes con cuatro vecinos, dando lugar a un bismutato aniónico corrugado como se muestra en la Figura 1.14 a), Pg. 32, los cationes etilendiamina protonados actúan como plantillas para la compensación de carga y ocupan espacio entre capas, formándose así el esqueleto del bismutato orgánico, como se muestra en la Figura 1.14 b), por esta razón este complejo suele formar un tipo de superestructuras laminares [45].

Estos resultados indican que utilizando 20-60 vol.% de ENH^+ , la estructura cristalina varía, ya que el pico a bajo ángulo varía en intensidad de un material a otro, por otro lado usando 20 o 60 vol.%, los picos de difracción del material corresponden a un material amorfo y con 40 vol.%, los picos de reflexión son más definidos y estrechos que se sugiere que está asociado al complejo bismutato, lo que nos indica que la concentración de ENH^+ influye en las propiedades cristalina del material. Cuando utilizamos NaOH como agente precipitante, se incrementa el pH de la solución precursora favoreciendo únicamente la cristalización de la fase pura de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, sin la aparente formación de otra fase como impurezas. Se ha reportado que cuando se utiliza la ENH^+ en lugar de los iones OH^- , el pH de la solución acuosa de Bi^{3+} también se modifica, dependiendo de la relación de los iones $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$, lo que está íntimamente relacionado con la distinta concentración de ENH_2^{2+} y ENH^+ en la solución que son los causantes de la precipitación de las especies Bi^{3+} , a baja concentración de ácido nítrico [4], sin embargo, en nuestro caso al utilizar relaciones de $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+ = 0.5\text{-}0.1$, se favorece la formación del complejo Bismutato. Por lo tanto la relación de $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ influye drásticamente en las estructuras de los materiales.

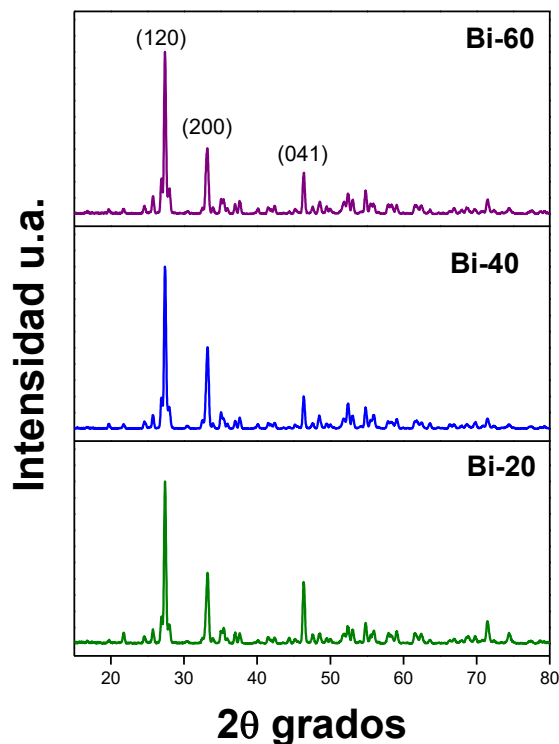


Figura 4.2 Difractogramas de los materiales calcinados, preparados a diferente concentración de ENH^+ y utilizando 2 M de HNO_3 .

Se puede observar en la Figura 4.2 que todos los materiales precursores sometidos a calcinación a 600 °C exhiben picos de difracción a 27.42, 33.06 y 46.32° en 2θ correspondientes a los planos (120), (200) y (041) respectivamente, por lo tanto se trata de la estructura monoclinica de la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Estos picos son muy estrechos lo que sugiere que todos los materiales calcinados son altamente cristalinos.

La estructura $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ha sido obtenida por el método hidrotérmal calcinando los materiales precursores a temperaturas de 120 °C [79], a 350 °C [80], por el método de precipitación asistida con ultrasonido se ha requerido calcinar los precursores a una temperatura de 500 °C [8]. En el caso del material preparado sin ENH^+ , se observó que **Bi-0** no requiere de un tratamiento térmico posterior, ya que se obtuvo directamente la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ desde la precipitación química a temperatura ambiente.

Es importante mencionar que dependiendo de la cantidad de ENH^+ utilizada para la preparación de los precursores bismutatos, después de la calcinación se puede observar que la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ presenta crecimiento preferencial en el plano (120), mientras que el plano (200) tiene un crecimiento preferencial mayor que el plano (041). De acuerdo a la intensidad relativa de la figura 4.3, muestra que efectivamente el plano (200) presenta un crecimiento preferencial en todos los materiales calcinados, mientras que el plano (041) exhibe una intensidad relativa menor. Para el material precipitado con OH^- , tiene un comportamiento en el crecimiento preferencial de los planos (200) y (041) similar al $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ reportado por Yunhui Yan y col.[81].

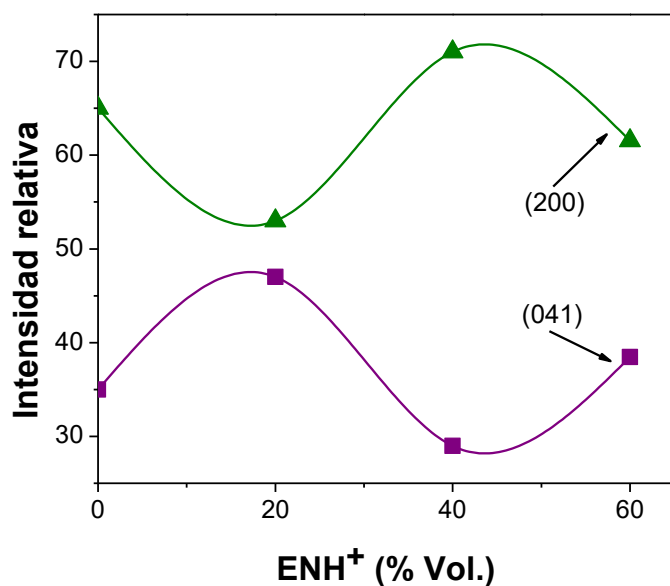


Figura 4.3 Intensidad relativa de los planos (200) y (041), de los materiales calcinados.

4.1.2 IR-TF

A continuación se presentan los espectros IR-TF obtenidos para todos los materiales precursores, sintetizados por precipitación química variando la relación molar $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$.

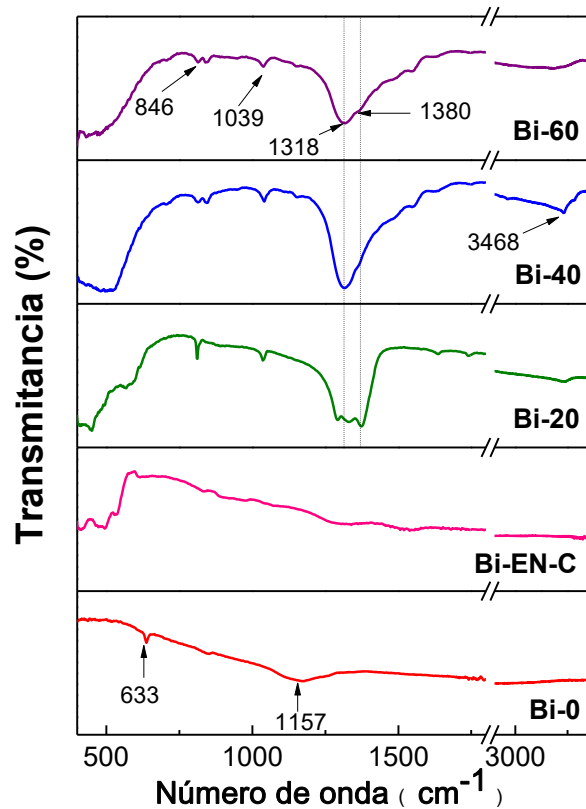


Figura 4.4 Espectros IR-TF para los materiales precursores, obtenidos por precipitación química variando la relación molar $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$.

En la Figura 4.4 podemos observar que el material **Bi-0**, fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, presenta dos bandas de absorción, una banda ancha a 1157 cm^{-1} asociada a la presencia de grupos nitrato (NO_3) mono-dentados [87], y una segunda banda de baja intensidad a 633 cm^{-1} generada por los modos vibraciones de estiramiento de los enlaces Bi-O del Bi_2O_3 [90]. La banda de vibración del grupo nitrato sugiere la presencia de una fase llamada nitrato de bismuto básico $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})$, el cual es una fase precursora de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, que podría estar en pequeñas proporciones como impureza [80]. Esta fase intermedia generalmente se obtiene cuando la precipitación se realiza con NaOH, como ha sido reportado por R. Irmawatiy col.[1], obteniendo el nitrato de bismuto básico como impureza de la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Para el caso de los materiales preparados con ENH^+ , el material **Bi-20** exhibe dos bandas de absorción muy intensas que están solapadas, una a 1318 cm^{-1} asociada a la vibración de los grupos C-N que nos sugieren la presencia de las moléculas de ENH^+ del posible complejo bismutato aniónico, y la otra a 1380 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones

antisimétricas (ν_3) de iones CO_3^{2-} [84]. Esta última banda va acompañada de dos bandas de absorción pequeñas, a 846 cm^{-1} asociada a modos vibracionales del ion CO_3^{2-} con flexión fuera de plano (ν_2) y otra a 1039 cm^{-1} atribuida al modo de estiramiento simétrico (ν_1) de los iones CO_3^{2-} , la cual se encuentra ligeramente desplazada ya que típicamente se presenta a 1068 cm^{-1} [84]. La aparición de estas bandas nos indican la presencia de la posible formación de carbonato de bismuto ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$). De los resultados de DRX no se observan los picos característicos correspondientes a dicho compuesto, lo que sugiere que se encuentra en menor proporción o como impurezas en el material.

Así mismo se observa una banda que se encuentra a 3468 cm^{-1} la cual corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos OH^- , provenientes de los grupos hidroxilos o agua superficial [81], estos grupos OH^- provienen de la estructura molecular del bismutato.

El material **Bi-40** y **Bi-60** presenta bandas de absorción muy similares al material **Bi-20**. Se observa la banda 1318 cm^{-1} asociada al C-N de la molécula de ENH^+ . También se observan las bandas a 846 cm^{-1} y 1039 cm^{-1} de las vibraciones del ion CO_3^{2-} con flexión fuera de plano (ν_2) y de estiramiento simétrico (ν_1), en donde ambos disminuyeron en intensidad, sin embargo, aparentemente no se observa la señal de la banda 1380 cm^{-1} asociada a las vibraciones antisimétricas (ν_3) de los iones CO_3^{2-} , lo que posiblemente se deba a que esté solapada con la banda 1318 cm^{-1} . Esto nos indica que la cantidad de carbonato es menor.

De estos resultados se puede inferir que conforme aumenta la concentración de ENH^+ la señal de los iones CO_3^{2-} disminuye, lo que nos sugiere que se inhibe la formación del carbonato de bismuto. Por otro lado la presencia de los enlaces del grupo C-N relacionados con la ENH^+ sugiere que los materiales están constituidos del complejo bismutato, como fue sugerido por los DRX. Este resultado confirma que la formación de bismutato se lleva a cabo a altas relaciones molares $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+ = 0.08- 0.12$.

Cuando los bismutatos son calcinados (fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$), **Bi-EN-C**, se puede observar que no presenta ninguna banda de absorción, por tal motivo se sugiere que no presentan impurezas.

4.1.3 Análisis Termogravimétrico.

Se realizó el estudio termogravimétrico para los materiales precursores que no presentaron picos de reflexión (DRX) correspondientes a Bi_2O_3 , es decir para los materiales amorfos (bismutato).

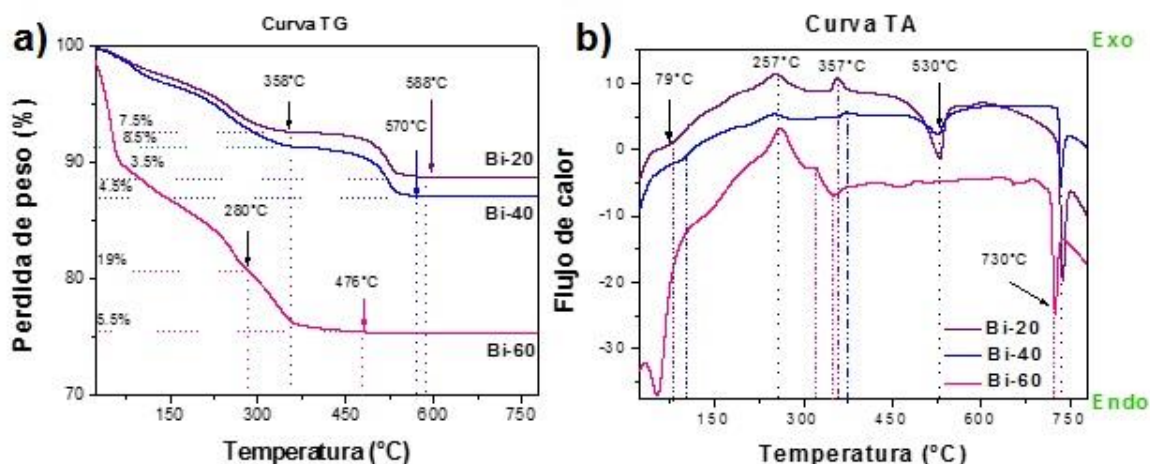


Figura 4.5 Termogramas, TG a) y TA b) de los materiales precursores sintetizados por precipitación química variando la relación molar $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$.

Podemos observar en la Figura 4.5 que el termograma para **Bi-20** y **Bi-40** tienen una pérdida de peso de 7.5 % y 8.5 %, respectivamente, a ~ 358 °C. Esta pérdida de peso está acompañada con un pico endotérmico a 79 y 103 °C, y dos picos exotérmico uno a ~ 257 y otro a 357°C. Estos procesos están asociados a la eliminación del agua, la descomposición térmica de los compuestos orgánicos (combustión). Se ha reportado que la combustión de orgánicos a 257 °C proviene de los grupos CO_3^{2-} que sugieren la presencia de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ y que va acompañada también con la formación de la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [81].

La combustión a ~ 357 y 375 °C podría provenir de los grupos C-N que nos sugieren la presencia de las moléculas de ENH^+ presente en el bismutato, como ha sido reportado para otros tipos de compuesto que contienen ENH^+ en su estructura [76, 77]. Sin embargo, otros autores reportan que a 350°C se lleva a cabo el proceso asociado a la transición de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ a la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ acompañada de un pico exotérmico [81], mientras que otros autores le atribuyen a esta transición de fase un pico endotérmico [29].

A temperaturas entre 358 a 588°C, se lleva a cabo una segunda pérdida de peso del 3.5% y 4.5%, de los materiales **Bi-20** y **Bi-40** respectivamente correspondiente a la combustión de los remanentes de CO_3^{2-} , lo cual es sugerido por el estudio IR-TF realizado a diferentes temperaturas de calcinación, ver Anexo 3, esta segunda pérdida de peso va acompañada al pico endotérmico a 528 y 530°C en la curva TA (Figura 4.5). Este proceso es debido a la descomposición térmica del precipitado o cristalización en $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, transformándose por completo hasta los 570 y 588°C respectivamente, siendo la temperatura de transformación más elevada para el material **Bi-20**. Por tal motivo se elige calcinar todos los materiales a 600°C por razones comparativas. Aunque algunos autores mencionan que la temperatura de transición de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ocurre a una menor temperatura de 400°C [28], en nuestro caso esta temperatura comparada con lo reportado por otros autores es mayor, posiblemente sugiere que los tamaños de los aglomerados del polvo sean grandes [84].

El termograma para **Bi-60** tiene una pérdida de 8.5% acompañada de un pico endotérmico a 53°C, y dos picos exotérmicos a 257 más prominente. Sin embargo el pico endotérmico de la combustión de la ENH^+ a $\sim 350^\circ\text{C}$, aparentemente esta enmascarado con el pico endotérmico a la misma temperatura, lo que sugiere que la posible transformación de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ocurre a menor temperatura. La pérdida de peso de este proceso es de 5.5% a 476°C, un indicativo de que ocurra a menor temperatura la posible transformación de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es debido a que el tamaño de partícula es más pequeño.

Es importante mencionar que a partir de los $\sim 730^\circ\text{C}$ se observa una transición de fase del Bi_2O_3 acompañada de una proceso endotérmico, sin pérdida de peso, algunos autores reportan que este pico endotérmico corresponde a la transición de fase de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [85], mientras que otros autores reportan que este pico exotérmico corresponde a la transición de fase de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [86].

4.1.4 Morfología de los materiales precursores y calcinados.

Con la finalidad de conocer la morfología y el tamaño de las estructuras de los materiales precursores y calcinados, sintetizados por el método de precipitación química con variación en la concentración de etilendiamina, los materiales fueron analizados por microscopía electrónica de barrido (MEB-FE).

El material **Bi-0**, precipitado con NaOH en ausencia de ENH^+ , presenta morfología de microbarras de tamaños de 3 a 9 μm , crecidas de un mismo núcleo dando la apariencia de flores con tamaños de 12 a 18 μm (Figura 4.6). Este tipo de morfología ha sido obtenida precipitando los iones de Bi^{3+} con NaOH, usando baja concentración de HNO_3 (2mol/L) [86]. Usualmente cuando se usan iones OH^- , se obtienen microestructuras de gran tamaños con morfologías de microbarras, micro flores, partículas irregulares, entre otros [10] [76] [87].

En el caso de los materiales preparados con ENH^+ , el material **Bi-20** presenta una morfología de microplacas con tamaños de aglomerado de 4 a 18 μm con un grosor laminar de 150 nm (Figura 4.6). A medida que se incrementa la concentración de ENH^+ a 40% en volumen, se obtienen microplacas con dimensiones del mismo tamaño (4-17 μm), como se observa la micrografía del material **Bi-40**, pero dichas microplacas tienen la apariencia de ser porosas. Finalmente el material **Bi-60**, presenta microaglomerados irregulares de 0.2 a 1.5 μm , lo que sugiere que las microplacas se fragmentan al cambiar la relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$. De la Figura 4.6 podemos decir que conforme se aumenta la concentración de ENH^+ , los tamaños de las microestructuras de los materiales precursores (parte superior) comienzan a decrecer y comienzan a disminuir la definición de las estructuras.

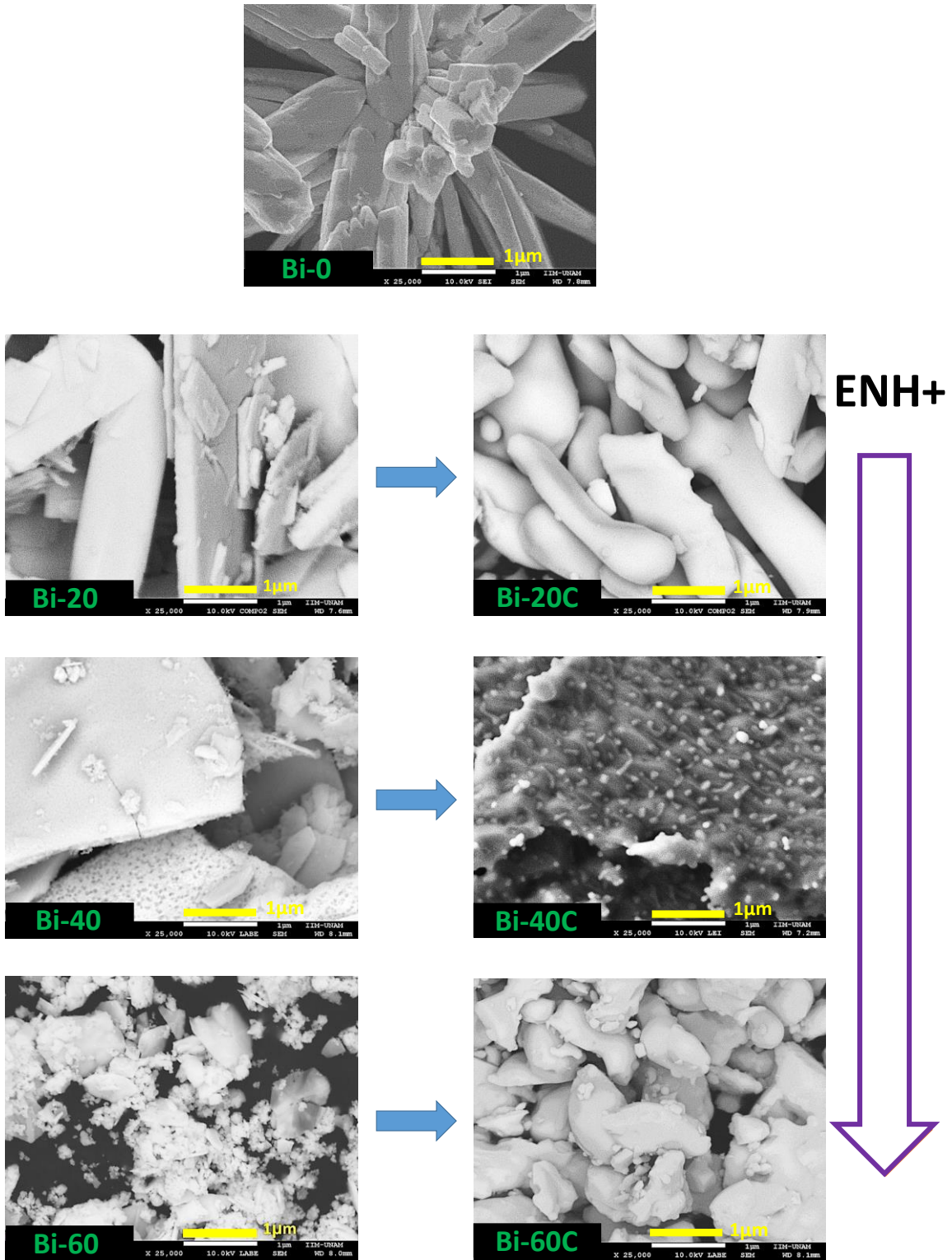


Figura 4.6 Imágenes MEB de los materiales precursores (parte izquierda) y los materiales calcinados (parte derecha), por precipitación química variando la relación molar $\text{NO}_3^- / \text{ENH}^+$.

La morfología en forma de microplacas es típica de materiales con superestructuras, así como lo sugiere el DRX, por la aparición del pico a bajo ángulo, confirmando que se trata de superestructuras laminares [89]. Además, la estructura laminar confirma que se trata del complejo bismutato, como fue sugerido por el IR-TF. Como se mencionó anteriormente en ausencia ENH^+ la morfología corresponde a microbarras la cual está influenciada por los iones OH^- , figura. Por otro lado la relación de $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ es sumamente importante en la formación del complejo bismutato, como se muestra en la Figura 4.7, cuando la relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ es de 0.5 y 0.23 se obtiene el complejo bismutato, el cual comparte bordes con cuatro vecinos, dando lugar a un bismutato aniónico y los cationes de etilendiamina protonados (ENH^+) actúan como plantillas para la compensación de carga, ocupando espacio entre las capas, formándose así el esqueleto del bismutato orgánico (ver Figura 1.14), al disminuir la relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ a 0.1, las partículas del bismutato son fragmentadas en partículas más pequeñas, figura. Hasta el momento la formación de bismutato con tamaño de partículas pequeñas no ha sido reportado, así como tampoco ha sido reportada la obtención de la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, a partir del bismutato como material precursor.

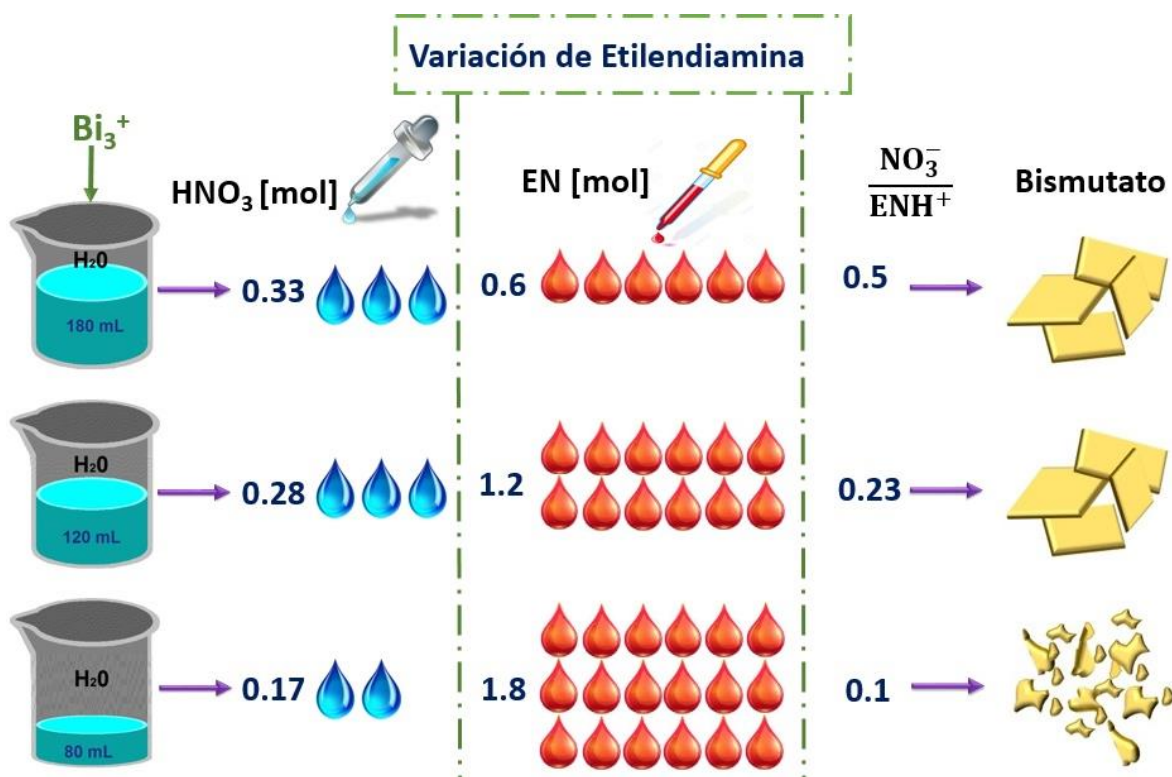


Figura 4.7 Influencia de la relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ en las propiedades morfológicas del bismutato como material precursor de Bi_2O_3 .

Cuando las microplacas o micropartículas de bismutato son calcinados (ver Figura 4.6; parte derecha), se observa que la morfología cambió considerablemente. El material **Bi-20C** presenta una morfología de microbarras “fundidas” de tamaños 1.5 a 5 μm , el material **Bi-40C** cuenta con una morfología muy peculiar de microplacas de 10 a 23 μm pobladas con pequeños agregados de 95 a 300 nm. Sin embargo, la forma de microplacas se mantiene, posiblemente a la mayor interacción de ENH^+ con las capas laminares del bismutato, estabilizando dicha morfología. Finalmente, el material **Bi-60C** exhibe micropartículas irregulares de 500 a 1500 nm, pero también exhibe agregados, con dimensiones de 90 a 300 nm. De acuerdo al DRX todos los materiales calcinados pertenecen a la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Este tipo de morfología de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a partir de bismutato aún no ha sido reportado.

En el Anexo 4 se exhiben las micrografías de todos los materiales secos y calcinados a diversas magnificaciones.

4.1.5 Propiedades ópticas.

Se presenta los resultados correspondientes a las propiedades ópticas de los materiales precursores y calcinados, los cuales fueron analizados por UV-Vis ERD utilizando el modelo de Kubelka-Munk, para obtener la brecha prohibida de la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

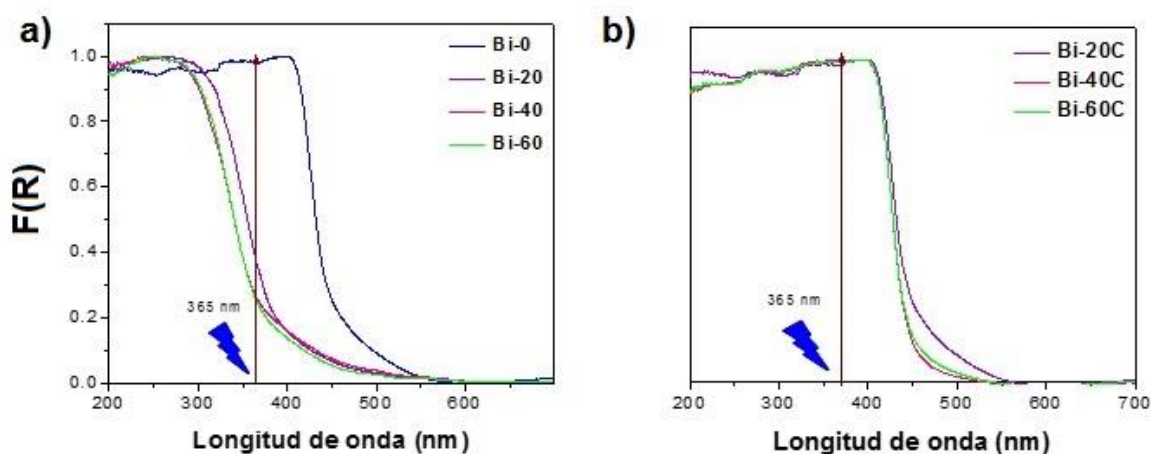


Figura 4.8 Reflectancia difusa para los materiales precursores a) y calcinados b), variando la relación molar NO_3/ENH^+ .

Se puede observar en la Figura 4.8, a), que el material **Bi-0** absorbe a partir de 400 nm a 550 nm, valor que se le asigna a la transición intrínseca de la banda de absorción de la fase α - Bi_2O_3 [10]. Para los materiales obtenidos con ENH^+ , en la Figura 4.8, b), se exhiben que los materiales precursores tienen una absorción a partir de 500 a 274 nm, lo que se sugiere está relacionado con la transición electrónica de los iones del Bi^{3+} del complejo bismutato. Sin embargo, las propiedades ópticas de estos complejos aún no han sido estudiadas.

Por otro lado en la Figura 4.8, a), se observa que los materiales calcinados absorben a partir de los 550 a 400 nm, característicos de las transiciones electrónicas de la fase α - Bi_2O_3 . Sin embargo el material **Bi-20C** presenta una absorbancia mayor que los materiales **Bi-40C** y **Bi-60C** en el intervalo de 550- 450 nm atribuida a defectos de cristal en el material, posiblemente como vacancias de oxígeno [77].

Adicionalmente, se señala con una línea recta en la Figura 4.8 la longitud de onda de 365 nm, que corresponde a la emisión de la lámpara, la cual es energía suficiente para excitar los electrones de la fase α - Bi_2O_3 , creando el par electrón-hueco de los materiales calcinados. Esta generación del par electrón-hueco se lleva a cabo desde una longitud de onda de 450 nm (visible). Para los complejos bismutato, la absorción del espectro de la lámpara UV a 365 nm es baja, por lo que sería ineficiente utilizar el bismutato para aplicaciones fotocatalíticas.

Se realizan los análisis para la obtención de los valores de la brecha prohibida tomando en cuenta que las transiciones que tiene la fase α - Bi_2O_3 son transiciones directas [88]. En la Figura 4.9 podemos observar que los materiales calcinados exhiben una brecha prohibida entre 2.83 a 2.86 eV, siendo estos valores característicos para la fase α - Bi_2O_3 [4].

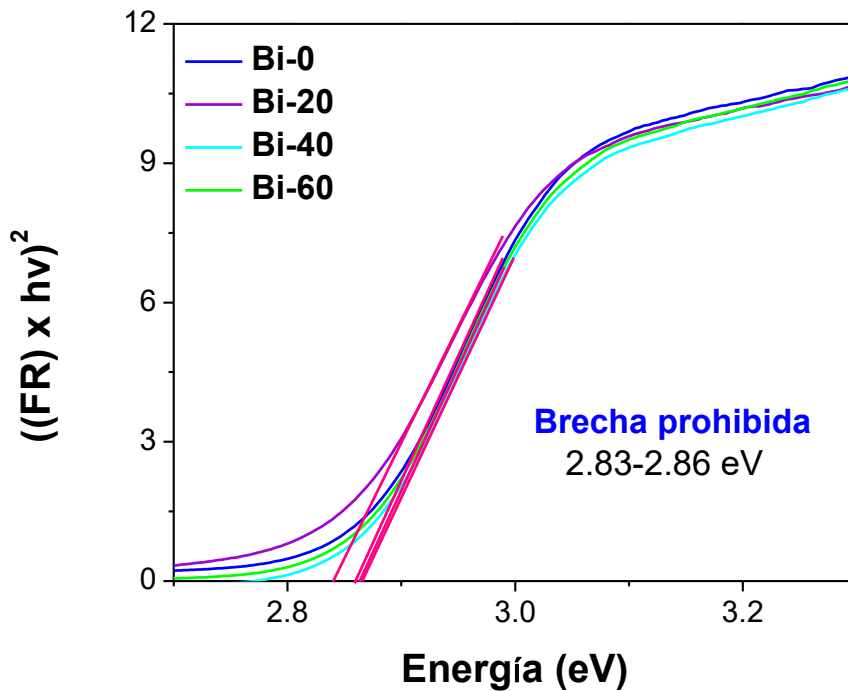


Figura 4.9 Brecha prohibida de todos los materiales fase α - Bi_2O_3 .

Sin embargo, para el complejo bismutato no han sido reportadas sus propiedades ópticas, por tal motivo se desconoce el tipo de transición electrónica que posee dicho material, por esta razón se realiza la obtención de la brecha prohibida para los dos tipos de transiciones, directa e indirecta.

En la Figura 4.10 se exhibe el comportamiento del bismutato para cada tipo de transición, con valores para una transición directa de 3.4 a 3.5 eV (Figura 4.10,a) y para transiciones indirectas de 2.7 a 2.9 eV (Figura 4.10, b). Desafortunadamente no se pueden comparar los resultados obtenidos en este trabajo, sin embargo, debido al comportamiento, la curva se ajusta a transiciones directas.

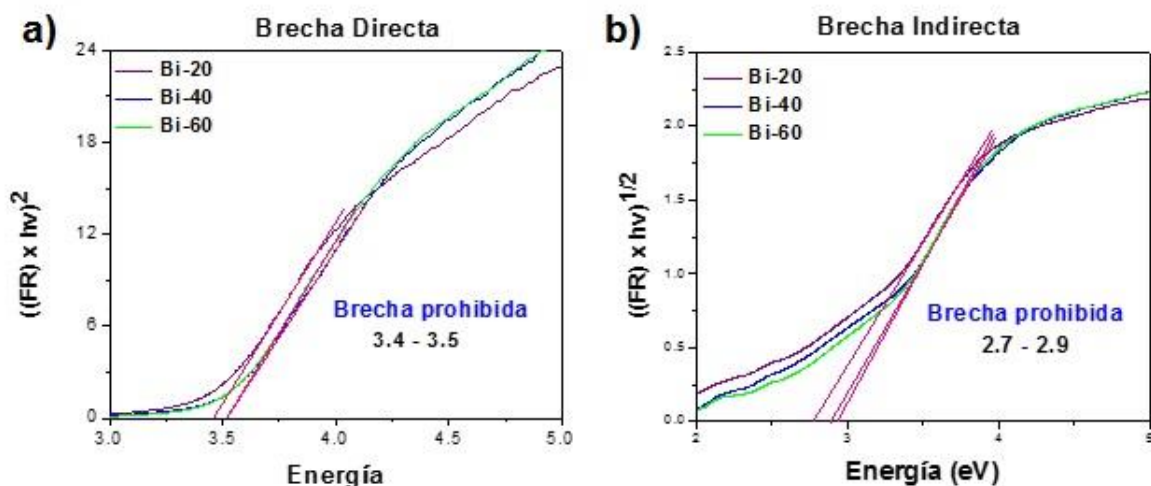


Figura 4.10 Brecha prohibida del bismutato obtenida por transiciones directas a) e indirectas b).

4.1.6 Punto de carga cero

Se realiza el estudio de punto de carga cero por masas, para los materiales **Bi-40C** y **Bi-60C**, ver Figura 4.11. Se observa que el punto de carga cero de ambos materiales es a un pH de 9.3 y 9.2, respectivamente, notando que son valores muy similares, coincidiendo con el valor del punto de carga cero reportado por la literatura [88-89]. Por lo cual se espera que los demás materiales precursores presenten valores muy cercanos.

Esto significa que si la superficie de los materiales están protonadas (iones H^+), cargadas positivamente, atraerá hacia si moléculas cargadas negativamente, para valores bajos de pH (ácido), por otro lado, para valores de pH alto (básicos), hay un exceso de iones OH^- , por tal motivo la superficie del material presentara carga negativa, atrayendo hacia si moléculas cargadas positivamente. El pH para el cual la carga neta superficial es cero, se denomina punto de carga cero y los iones H^+ y OH^- se denominan iones determinantes del potencial [85]. Este resultado sugiere que las propiedades superficiales de los materiales calcinados ($\alpha-Bi_2O_3$) son independientes de la concentración de la etilendiamina usada, e independiente de la morfología de los materiales, siendo una propiedad intrínseca del material.

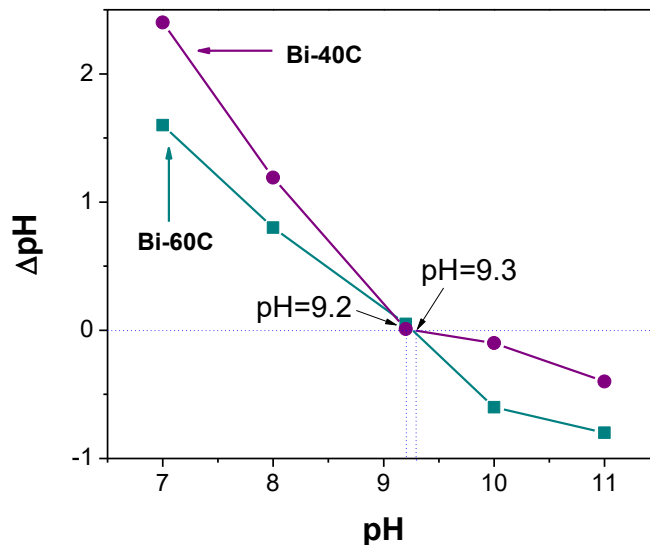


Figura 4.11 Punto de carga cero por masas para los materiales **Bi-40C** y **Bi-60C**.

Podemos observar en la Figura 4.11 que el punto de carga cero para el Bi_2O_3 es ~ 9.3 , este valor es importante ya que nos describe el comportamiento que se lleva a cabo en la superficie del material con el medio (pH) y las moléculas que en este caso serán las de los colorantes naranja de metilo e índigo carmín, siendo estos colorantes aniónicos se espera que se atraigan electrostáticamente a un material con carga superficial positiva.

4.1.7 Propiedades catalíticas de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Las propiedades catalíticas de cada uno de los materiales de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se evaluaron usando una solución del colorante naranja de metilo (N-M) a una concentración de 10 ppm y utilizando 0.08 g del material catalizador ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$), el cual se ha establecido para estos materiales [4]. Previamente, se realizaron estudios para determinar el pH óptimo para degradación, evaluando dos diferentes ácidos: ácido nítrico y ácido acético. De los estudios realizados, se elige trabajar con pH por debajo del punto de carga cero ya que el colorante N-M es un colorante aniónico evaluando el material en una solución con pH de 4, 5 y 6, ajustado con ácido acético, obteniendo mejores resultados a un pH = 5, ver Anexo 2. Una vez determinado el pH óptimo, se evalúa el mismo material en una solución con un pH=5 ajustado con ácido nítrico, observando que con ácido acético se obtienen los mejores resultados, ver Anexo 2.

Las pruebas con luz (fotocatálisis), no fueron realizadas, ya que estos materiales presentan actividad catalítica en oscuridad. A partir de ello, todos los materiales $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se evaluaron en la degradación catalítica (en oscuridad) del N-M a 10ppm, ajustado a pH=5 con ácido acético, en condiciones de oscuridad. En la Figura 4.13 se presentan las respuestas catalíticas para todos los materiales. La solución del colorante N-M a un pH =5 exhibe un pico máximo de absorbancia a 498 nm que corresponde al cromóforo que contiene el grupo azo (N=N, Figura 4.13) [90]. De acuerdo a M. José R.G.R Pires y col. [91], el espectro del N-M cambia en función del pH, donde el pico máximo de absorbancia se encuentra ubicado a diferentes longitudes de onda, así como la intensidad de absorbancia, debido a las diferentes especies que se forman, encontrando que existe un punto isobéptico a una longitud de onda de 470 nm, en el cual también se puede seguir la concentración relativa del colorante.

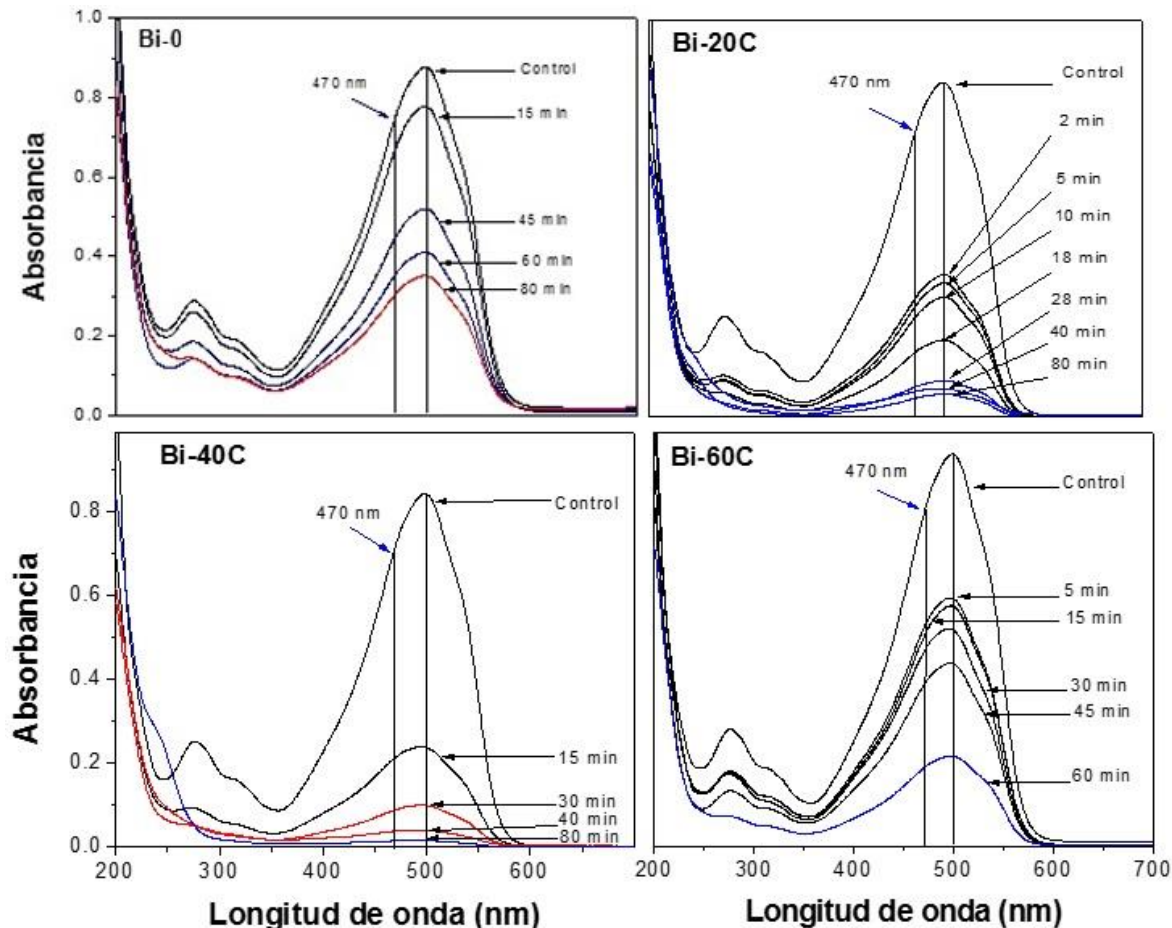


Figura 4.12 Espectros UV-Vis de la solución colorante N-M durante su degradación catalítica, usando $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Enlace AZO del Naranja de Metilo

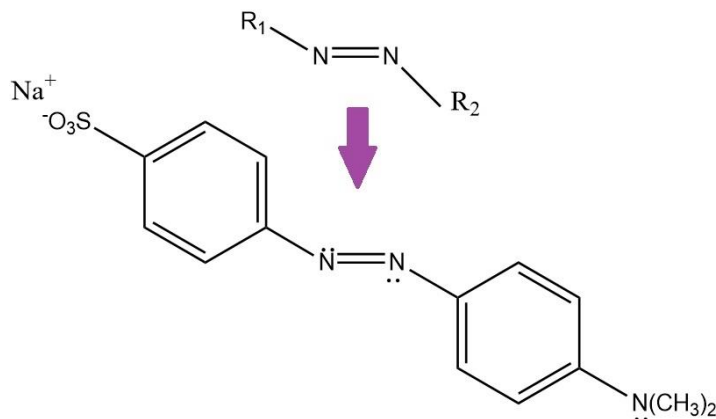


Figura 4.13 Enlace azo del naranja de metilo

En la Figura 4.12 se observa el material **Bi-0**, obtenido por precipitación a temperatura ambiente sin ENH^+ , que durante los primeros 60 minutos, la intensidad de la absorbancia del N-M en todo el espectro decae un 60 %, sugiriendo un proceso de adsorción. Posteriormente, después de ese tiempo solo ocurre un cambio en el espectro de absorbancia a 250 y 500 nm, sugiriendo una transformación del N-M hacia algún intermediario (aún no determinado).

En la Figura 4.12 se observa para el material **Bi-20C** una disminución importante del 68 % en un lapso de 2 a 18 minutos causado por el proceso de adsorción, pero después al minuto 28 se genera un cambio en el espectro, lo que sugiere también la formación de intermediarios (sin identificar) con un decremento en la intensidad de la absorbancia del 89 %. Esto sugiere que el material presenta actividad catalítica, degradando la molécula del N-M en oscuridad, lo cual hasta el momento no ha sido reportado.

Para el material **Bi-40C** se observa que durante los primeros 15 minutos ocurre la adsorción y después se observa la aparición de espectros distintos, a los tiempos de reacción 30 y 80 minutos, con una disminución en la intensidad de la absorbancia del 88 y 98 % respectivamente. Donde uno de los espectros presenta absorbancia a 250 nm lo que sugiere la formación de otro intermediario distinto. Finalmente el material **Bi-60C** presenta adsorción en los primeros 60 minutos y la formación del intermediario del N-M a los 120 minutos de oscuridad con una disminución en la intensidad de la absorbancia del 88 %.

Normalmente la degradación del colorante N-M se efectúa por medio de la fotocatalisis, usando diferentes fases del Bi_2O_3 , para el caso de la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ han logrado la degradación de un 64 % del colorante N-M en 210 minutos como lo reporta S. Iyyapushpan [80]. En nuestro caso, la formación del intermediario se logró en 80 minutos con una disminución en la absorbancia del 98 %, que es mucho más rápido que la degradación del colorante N-M por fotocatalisis.

Adicionalmente se realizaron las pruebas de fotólisis Anexo 2 (Figura A-5) y como resultado se observó que en 4 h de irradiación tan solo disminuye un 9 % la banda de absorción a 510 nm (ver Anexo 2), por tal motivo este proceso no influye en las pruebas catalíticas realizadas.

Desafortunadamente, no se puede seguir la degradación catalítica del N-M ya que el espectro que se obtiene de los intermediarios, no están bien definidos y es fácil confundirlos con más de un intermediario reportado en la literatura. Por lo que se requiere el uso de HPLC a el cual no tenemos acceso. En este sentido Claudio Baiocchi y col. [92] determinaron diversos intermediarios del N-M por medio de la técnica HPLC, como son: N-M; m/z 290, m/z 306 y m/z 322, los cuales muestran que el pico de absorbancia máximo cambia de 430, 462 y 470 nm respectivamente dependiendo del intermediario formado, ver la Anexo 2 (Figura A-4).

De estos resultados se sugiere que la relación de $\text{NO}_3^-/\text{EN}^+$ influye en las propiedades catalíticas, a pesar de que todos los materiales son fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se obtienen propiedades catalíticas muy diferentes, donde al usar una relación de $\text{NO}_3^-/\text{EN}^+$ de 0.13, se obtiene la mayor actividad.

4.1.8 Propiedades fotocatalíticas de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

La capacidad de adsorción y las propiedades fotocatalíticas de cada material de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, fueron evaluadas mediante una solución del colorante índigo carmín (IC), a una concentración de 5 ppm con un pH natural (8-8.6), condiciones previamente ya establecidas [81].

Para el estudio de la capacidad de adsorción del material, se deja bajo condiciones de oscuridad durante dos horas, para que se logre una adsorción/desorción estable y uniforme, posteriormente se lleva a cabo la reacción de fotodegradación bajo luz UV (365 nm). A continuación se presenta el espectro de absorción para la solución del colorante IC usando los materiales $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Figura 4.14).

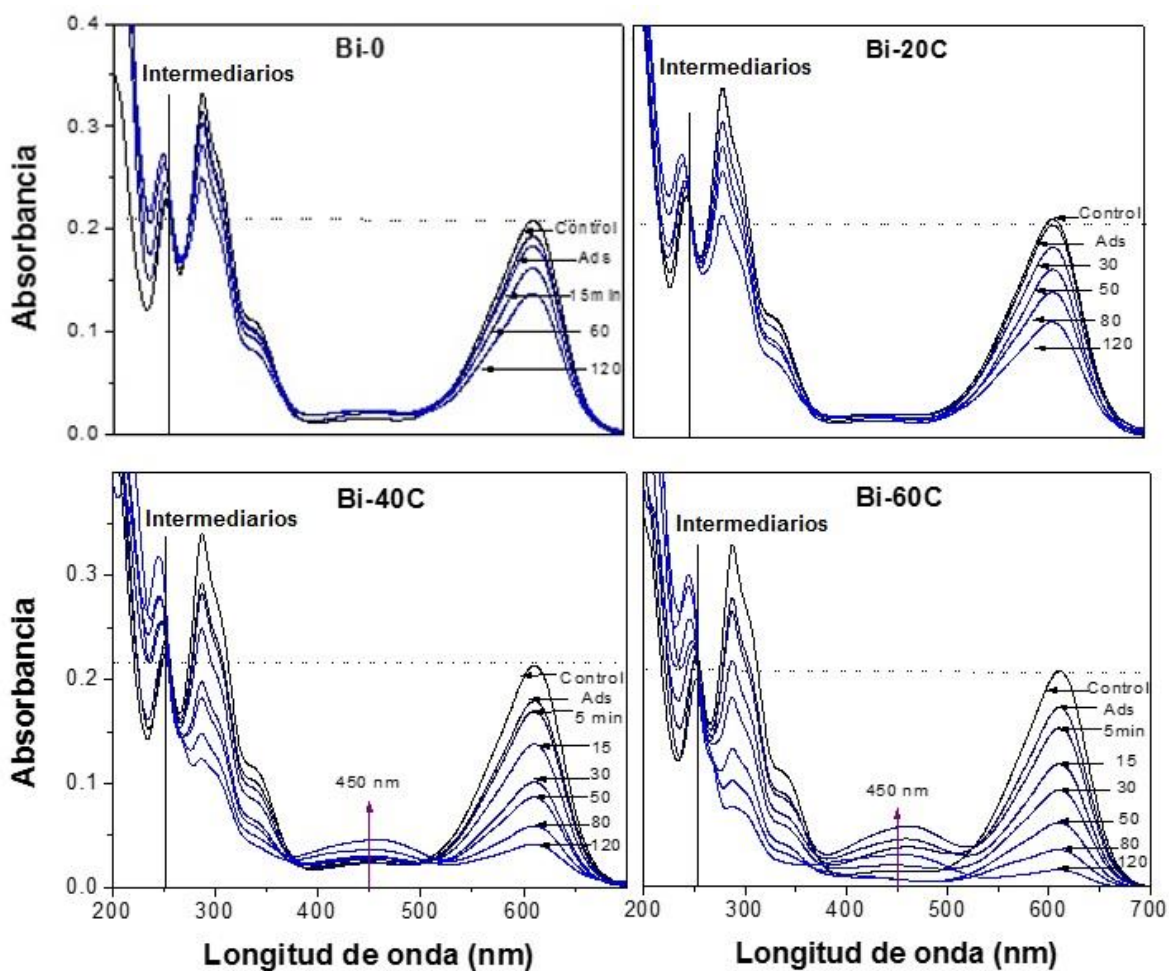


Figura 4.14 Espectros UV-Vis de absorbancia de la solución del colorante IC en condiciones de oscuridad e irradiación con luz UV (365 nm).

La solución del colorante IC exhibe un pico máximo a 610 nm, que se genera por el grupo indigoide ($\text{HNC}=\text{C}-\text{NH}$) [93]. Se observa que en todos los materiales la absorbancia del IC disminuyó hasta los 20 minutos y posteriormente permaneció sin cambio hasta los 120 minutos, la adsorción se determina por el decremento de la absorbancia en la banda a 610 nm. Esto sugiere que el IC se adsorbió en la superficie del material y que dicha adsorción

alcanza la estabilidad desde los primeros 20 minutos. Para los materiales **Bi-0**, **Bi-20C**, **Bi-40C** y **Bi-60C** la capacidad de adsorción del colorante IC en su superficie es de ~11, ~3, ~15 y ~18 % respectivamente (Figura 4.14). Sin embargo, durante este proceso no ocurren reacciones de degradación catalítica. La adsorción del IC en la superficie de Bi_2O_3 se debe a la atracción electrostática entre la superficie del material y la molécula del colorante, el cual ocurre debido a que la superficie del material se encuentra protonada [93-94] y puesto que el colorante IC es un material aniónico, se atraen electrostáticamente.

Posteriormente, durante la irradiación con UV-365 nm, se observa la disminución de la absorbancia a 610 nm conforme transcurre el tiempo de reacción, lo que sugiere que la molécula del colorante IC comienzan a degradarse con la irradiación UV. Al mismo tiempo se observa también el incremento en la absorbancia a 218 nm y la aparición de un punto isobéptico a 251 nm, indicando que se formaron productos secundarios, que han sido identificados por la literatura como ácido de isatín sulfónico y ácido 2-amino-5-sulfo-benzoico [95]. La presencia de estos compuestos sugieren que el IC se degradó debido a la ruptura del grupo indigoide (Figura 4.15), además la persistencia de estos compuestos sugiere que no se lleva a cabo la mineralización total de dichos contaminantes, ver Figura 4.15. Se ha reportado que la degradación del IC ocurre vía oxidación por la presencia del radical superóxido O_2^{\bullet} , tal como se ha reportado extensamente por varios autores [95][4][93]. En este caso, los electrones fotogenerados en los materiales de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pueden ser capturados por el O_2 disuelto para generar los radicales O_2^{\bullet} (Figura 4.16), ya que la banda de conducción del $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ debe encontrarse a valores negativos que el par redox $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet}$ (-0.15 V) [95].

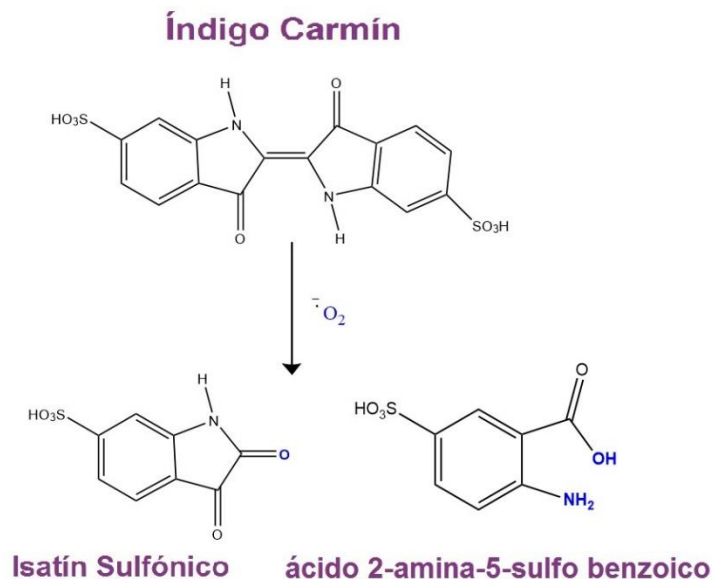


Figura 4.15 Productos secundarios de la fotodegradación del índigo carmín [4].

Sin embargo, para los materiales que fueron preparados con alta concentración de ENH^+ , se observa en la Figura 4.14 adicionalmente un crecimiento de la banda de absorción a 450 nm, la cual es más pronunciada cuando se usa el material **Bi-60**. La aparición de esta banda sugiere que se está formando un producto secundario del colorante IC, el cual es difícil de identificar ya que después de llegar a una absorbancia máxima, comienza a disminuir con el tiempo, lo que nos sugiere que después comienza a degradarse dicho intermediario. El incremento en la formación de este intermediario es directamente proporcional a la concentración de ENH^+ usada para la preparación de los materiales. Hasta el momento no se ha reportado dicha absorbancia lo que se sugiere sea un intermediario del IC, por tal motivo no se puede hacer un análisis más exhaustivo, ya que se requiere de otras técnicas (HPLC) a la cual no se tiene acceso.

En la Figura 4.16 se exhibe el perfil de concentración relativa (C/C_0) de todos los materiales calcinados de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, mostrando el tiempo de adsorción (oscuridad) y la fotorreacción (irradiación).

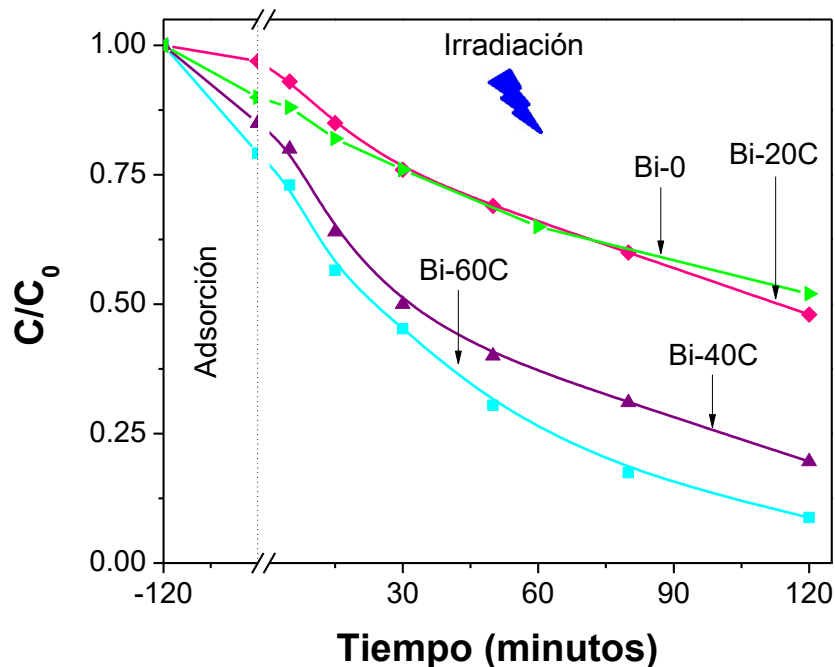


Figura 4.16 Perfil de la concentración relativa del IC durante la adsorción y fotodegradación, usando los materiales α - Bi_2O_3 .

En la Figura 4.16 se observa que a medida que transcurre el tiempo de reacción, la concentración relativa del IC disminuye durante la irradiación, observando que la degradación más alta (92 %) se alcanza con el material **Bi-60C**, mientras que el material **Bi-0** llega a una degradación de tan solo el 40 %, con una adsorción del 11 %.

En la Figura 4.17 se presenta la curva cinética de pseudo primer orden de la degradación del colorante IC, utilizando los materiales de α - Bi_2O_3 . Esta curva se ajusta una línea recta para poder determinar la constante cinética aparente de reacción K_{app} .

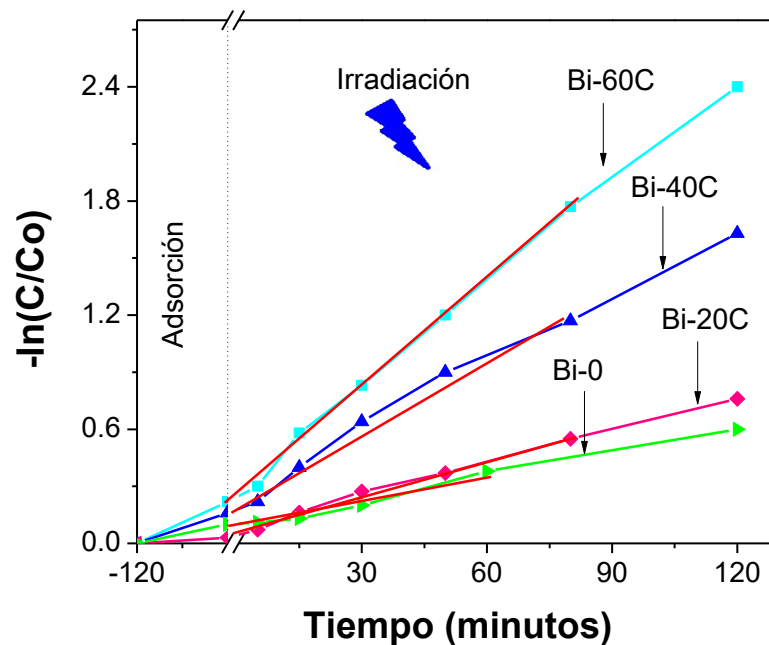


Figura 4.17 Perfil de la curva cinética de la fotodegradación del colorante IC de los materiales de la fase α - Bi_2O_3 .

Se obtienen las constantes cinéticas aparentes de reacción para los materiales **Bi-0**, **Bi-20C**, **Bi-40C** y **Bi-60C** de 0.004, 0.006, 0.012 y 0.018 min^{-1} respectivamente, siendo la constante cinética de reacción más alta para el material **Bi-60C**, el preparado con mayor concentración de etilendiamina. Por otro lado la constante cinética aparente más pequeña, es la del material **Bi-0**, el que fue precipitado con NaOH, degradando más lentamente el colorante.

Se ha reportado que cuando se presenta mayor adsorción del contaminante, se tiene una mayor influencia en la constante cinética aparente [94], se exhiben los materiales precipitados con EN en la Figura 4.18, **Bi-20C** es el que menos adsorbe y el de constante cinética más pequeña, mientras que el material **Bi-60C** es el que más adsorbe y el más eficiente para la degradación del colorante IC.

Por otro lado el material que fue precipitado con NaOH (**Bi-0**), presenta una adsorción mayor que el material precipitado con 20 % de EN, sin embargo, la constante cinética aparente es menor, lo que nos sugiere que son más eficientes los materiales precipitados con

EN que con NaOH. Considerando que todos los materiales son fase α - Bi_2O_3 y que las propiedades ópticas son intrínsecas de la fase α - Bi_2O_3 , la degradación del colorante podría estar influenciada por la morfología de los materiales, ya que se propone en base a las imágenes MEB que a mayor concentración de EN el tamaño de partícula es menor, por lo que se sugiere el área superficial es proporcional a la concentración de etilendiamina y mientras más grande sea área superficial, más sitios de reacción puede haber, es decir el colorante puede adsorberse en mayor cantidad.

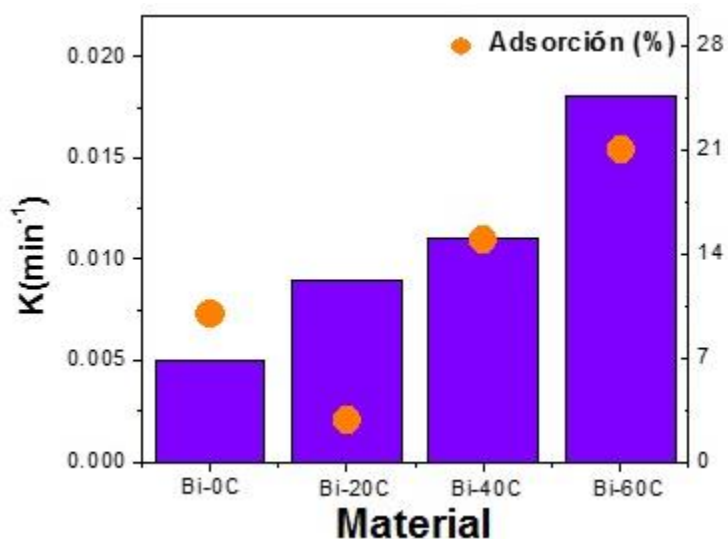


Figura 4.18 Constantes cinéticas aparentes de velocidad de reacción de todos los fotocatalizadores de α - Bi_2O_3 y su capacidad de adsorción.

Dado que en los resultados de MEB se exhibe que el material **Bi-60** tiene las micropartículas más pequeñas y a su vez este material es el mejor fotocatalizador, es decir degrada más rápidamente la molécula del colorante IC, se elige mantener constante esta concentración de EN al 60 % para el siguiente estudio.

4.2 Estudio de la variación en la concentración de ácido nítrico.

En esta sección se presentan los resultados de caracterización de los materiales precursores y de los calcinados por DRX para determinar la fase cristalina, ATG y AT para estudiar el comportamiento de los materiales precursores en función de la temperatura, MEB-FE para la caracterización morfológica. Se realizó IR-TF para determinar el espectro de

absorción en infrarrojo y determinar los modos vibraciones en el material, UV-Vis ERD para determinar las propiedades ópticas de los materiales preparados a diferentes concentraciones de ácido nítrico de 1, 2, 3 y 4 M, manteniendo constante la concentración de ENH^+ al 60 % en volumen, es decir, variando la relación molar $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ de 0.05, 0.1, 0.13 y 0.18. Finalmente, se presentan los resultados de la evaluación de los materiales en la degradación del IC.

4.2.1 Difracción de Rayos X.

A continuación se presentan los difractogramas de rayos X de todos los materiales precursores, preparados a diferente concentración de HNO_3 (1 a 4 M), manteniendo fija la cantidad de Bi^{3+} (45 mmol) y usando 60 % de ENH^+ (ver Tabla 3.1), sintetizados por el método de precipitación química a temperatura ambiente (20-25 °C).

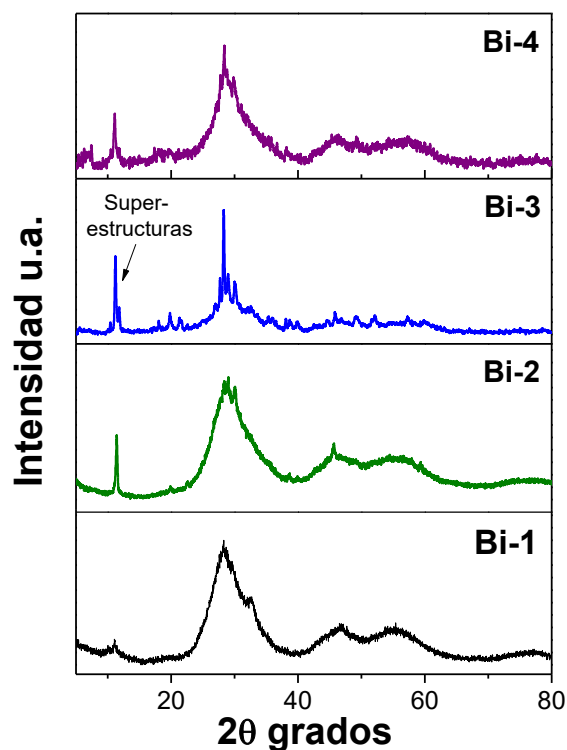


Figura 4.19 Difractogramas de los materiales precursores de Bi_2O_3 sintetizados con variación en la concentración de HNO_3 .

En la figura 4.19 se presenta el difractograma del material **Bi-1** y **Bi-2** usando 1 y 2 M de HNO₃, respectivamente, equivalente a una relación molar de 0.05 y 0.1 de NO₃⁻/ENH⁺. El difractograma revela pequeños picos completamente anchos situados en 28, 45 y 56° en 2θ, lo que sugiere que ambos materiales precursores son amorfos. Esto indica que el uso de la relación de NO₃⁻/ENH⁺ impide la transformación de los Bi³⁺ iones hacia Bi₂O₃, formándose el precursor bismutato, descrito anteriormente. Sin embargo, para **Bi-2** se puede observar el crecimiento de pico de reflexión estrecho y definido a bajo ángulo, situado a ~10.85° en 2θ, el cual se ha reportado es típico de materiales con superestructuras causadas por la presencia de moléculas de aminas orgánicas [45]. Esto sugiere que se trata también de un material tipo bismutato.

Al aumentar la relación NO₃⁻/ENH⁺ a 0.13, el material **Bi-3** exhibe otros picos reflexión estrechos y bien definidos a 27.6, 28.3 y 29.8 en 2θ, los cuales no pertenece a ningún tipo de Bi₂O₃. La alta intensidad de los picos sugiere que el material comienza a cristalizar, desafortunadamente no se puede indexar dicho material, ya que no se encuentra en la base de datos (no ha sido reportado). Sin embargo, todavía se observa la contribución del material amorfo. Así mismo, se puede observar que el pico a bajo ángulo cercano a ~10.85° en 2θ creció en intensidad, lo que sugiere que se tiene un material con superestructuras de mayor tamaño, que los otros materiales.

Finalmente a mayor concentración de HNO₃ (4 M), el material **Bi-4**, vuelve a exhibir el pico característico de un material amorfo, similar al material **Bi-1** y **Bi-2**, aunque apenas comienzan a definirse los picos a 27.6, 28.3 y 29.8 en 2θ, donde la contribución del material amorfo es mucho mayor. También se exhibe en menos intensidad el pico a bajo ángulo definido a ~11.02° en 2θ.

Como se mencionó anteriormente la ENH⁺ tiende a formar complejos con los metales de transición, los cuales se relacionan con el complejo Bismutato de estructura monoclinica, que suelen formar superestructuras laminares, ver Figura 4.3 [45]. Como se demostró anteriormente, intervalo amplio en relaciones molares de NO₃⁻/ENH⁺ = 0.05 - 0.5, favorece la formación del Bismutato.

Se puede observar en la Figura 4.20 que todos los materiales calcinados a 600 °C exhiben picos de reflexión a 27.42, 33.06 y 46.32° en 2θ correspondientes a los planos (120), (200) y (041) respectivamente, por lo tanto se trata de una estructura monoclinica de la fase α -Bi₂O₃. Estos picos son muy estrechos lo que sugiere que el material es altamente cristalino después de la calcinación.

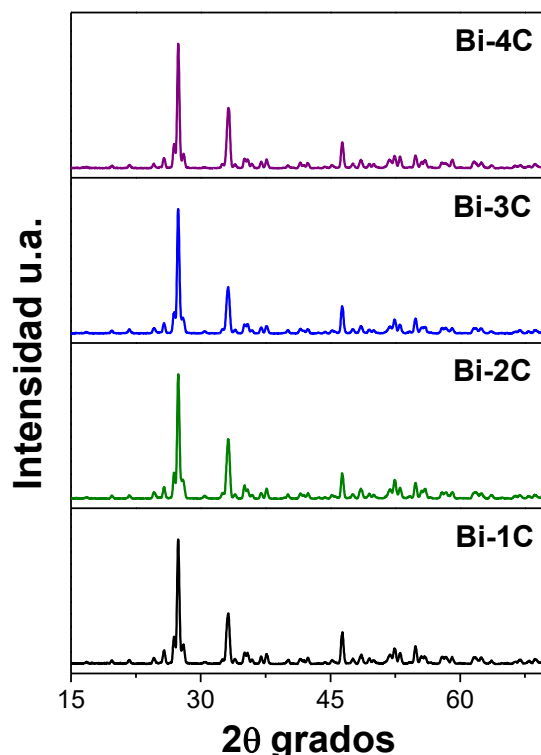


Figura 4.20 Difractogramas de los materiales calcinados (α -Bi₂O₃), preparados a diferente concentración de HNO₃ y utilizando 60 % de EN.

Es importante mencionar que dependiendo de la relación molar de NO₃⁻/ENH⁺ utilizada para la preparación de los posibles bismutatos, después de la calcinación se puede observar que la fase α -Bi₂O₃ presenta crecimiento preferencial en el plano (120), mientras que el plano (200) tiene un crecimiento preferencial mayor que el plano (041), lo cual se observa en la intensidad relativa de la Figura 4.21.

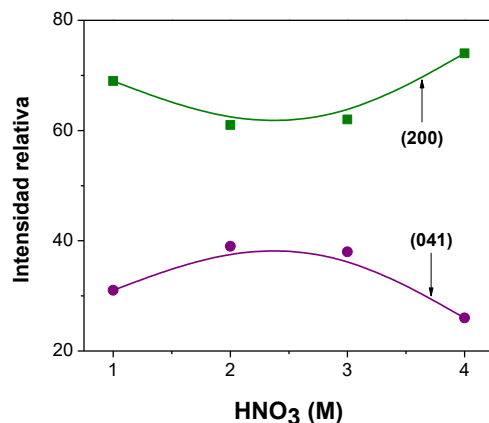


Figura 4.21 Intensidad relativa de los planos (200) y (041), de los materiales calcinados (α -Bi₂O₃).

4.2.2 IR-TF

A continuación se presenta los espectros obtenidos por la técnica de IR-TF para todos los materiales precursores sintetizados por precipitación química variando la concentración de HNO₃, es decir, variando la relación molar NO₃⁻/ENH⁺.

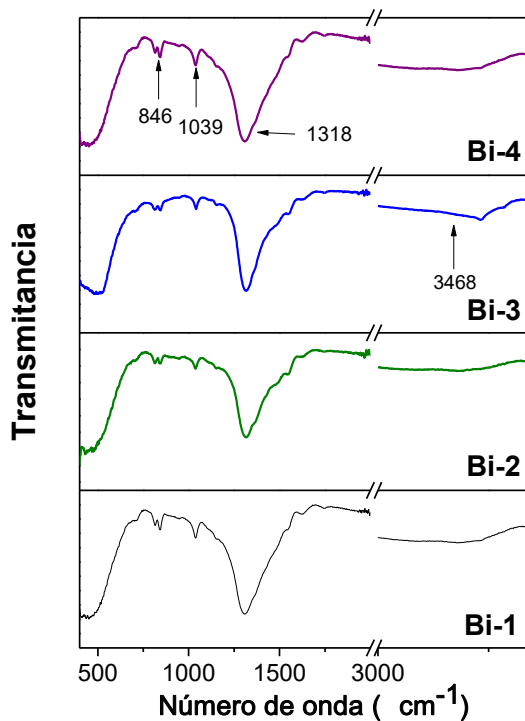


Figura 4.22 Espectros IR-TF para los materiales obtenidos por precipitación química variando la concentración HNO₃ y manteniendo constante la de EN %.

En la Figura 4.22 se puede observar que todos los materiales exhiben una banda de absorción muy intensa a 1318 cm^{-1} asociada a la vibración de los grupos C-N que nos sugieren la presencia de las moléculas de ENH^+ . También se observan dos bandas de absorción pequeñas, a 846 cm^{-1} asociada a modos vibracionales del ion CO_3^{2-} con flexión fuera de plano (ν_2) y otra a 1039 cm^{-1} atribuida al modo de estiramiento simétrico (ν_1) de los iones CO_3^{2-} , regularmente estas bandas pequeñas van acompañadas de una banda de absorción a 1380 cm^{-1} atribuida a las vibraciones antisimétricas (ν_3) de los iones CO_3^{2-} [84], se sugiere que no se distingue por que posiblemente este solapada con la banda a 1318 cm^{-1} . Esto nos sugiere la presencia de la posible formación de carbonatos, sin embargo en los resultados de DRX no se observan los picos característicos correspondientes a dicha fase, lo que sugiere que se encuentre en menor proporción o como impurezas en el material. Así mismo se observa una banda que se encuentra a 3468 cm^{-1} la cual corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos OH^- , provenientes de los grupos hidroxilos o agua superficial [81].

Se puede observar que con la variación de la relación de $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$, la señal de los iones CO_3^{2-} no tiene modificación alguna en la intensidad de las bandas de absorción, lo que nos sugiere que la formación del carbonato no está relacionada con la relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$. Por otro lado la presencia de los enlaces del grupo C-N relacionados con la ENH^+ sugiere que los materiales están constituidos de bismutato, como fue sugerido por los DRX. Este resultado confirma que la formación de bismutato se lleva a cabo a relaciones molares $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+ = 0.05- 0.22$.

4.2.3 Análisis Termogravimétrico.

Se realizó el estudio termogravimétrico para los materiales precursores, es decir para los materiales amorfos.

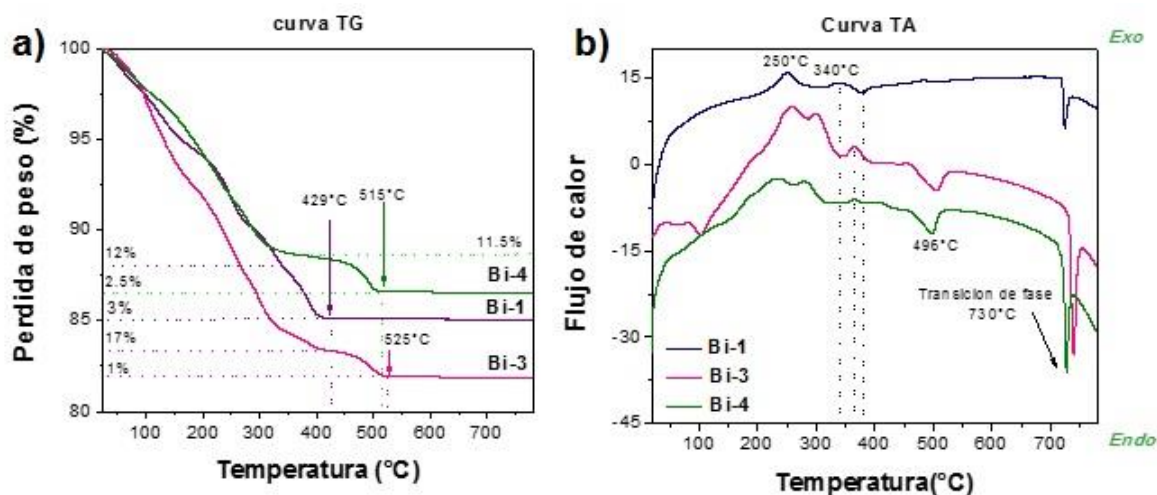


Figura 4.23. Termogramas, TG a) y AT b) de los materiales precursores obtenidos con variación en la concentración de HNO_3 .

Podemos observar en la Figura 4.23 que el termograma para **Bi-1** tienen una pérdida de peso del 12 % a $\sim 338^\circ\text{C}$. Esta pérdida de peso está acompañada con dos picos exotérmicos uno a ~ 250 , y el otro a $\sim 379^\circ\text{C}$. Estos procesos están asociados a la eliminación del agua, la descomposición térmica de los compuestos orgánicos (combustión) y a la transformación de fase. De acuerdo a los análisis de IR-TF, como se mencionó anteriormente, la combustión de orgánicos a 250°C proviene de los grupos CO_3^{2-} que sugieren la presencia de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, quedando remanentes de los mismos.

Por otra parte, en esa misma etapa se da la formación de la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [81]. La combustión a $\sim 379^\circ\text{C}$ puede provenir de los grupos C-N que nos sugieren la presencia de las moléculas de ENH^+ presente en el bismutato, como ha sido reportado para otros tipo de compuesto que contiene ENH^+ en su estructura [77].

A temperaturas entre 340 y 429°C ocurre una segunda pérdida de peso del 3% correspondiente a la combustión total de los grupos CO_3^{2-} , acompañada al pico endotérmico a 379°C en la curva TA (Figura 4.23). Este proceso es debido a la descomposición térmica del precipitado o cristalización en $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, transformándose por completo hasta los 429°C .

Los termogramas para **Bi-3** y **Bi-4** tienen una pérdida del 17 y 11.5 % acompañada de un pico endotérmico a 102 °C únicamente para el material **Bi-3**, y dos picos exotérmicos uno a 231-255 °C y el otro a 280-300 °C, respectivamente. También se observa el pico exotérmico de la combustión de la ENH⁺ a ~350 °C, sin embargo, cercana a esta temperatura ocurre también el proceso asociado a la transición de (BiO)₂CO₃ a la fase β-Bi₂O₃. Luego se observa una segunda pérdida de peso del 1 % y 2.5 % respectivamente correspondiente a la eliminación total de los iones CO₃²⁻, acompañada al pico endotérmico a 496 y 508 °C en la curva AT (Figura 4.23), asociada a la transformación completa de la fase β-Bi₂O₃ a la fase α-Bi₂O₃ hasta los 525 y 515 °C.

Es importante mencionar que a partir de los ~730 °C también observa una transición de fase del Bi₂O₃ acompañada de una reacción endotérmica, sin pérdida de peso, como se mencionó anteriormente, corresponde a la transición de fase de α-Bi₂O₃ a γ-Bi₂O₃ [85], o δ-Bi₂O₃ [86].

4.2.4 Morfología de los materiales precursores y calcinados.

Con la finalidad de conocer la morfología y el tamaño de las estructuras de los materiales precursores y calcinados, sintetizados por el método de precipitación química con variación en la concentración de HNO₃, los materiales fueron analizados por microscopia electrónica de barrido (MEB-FE).

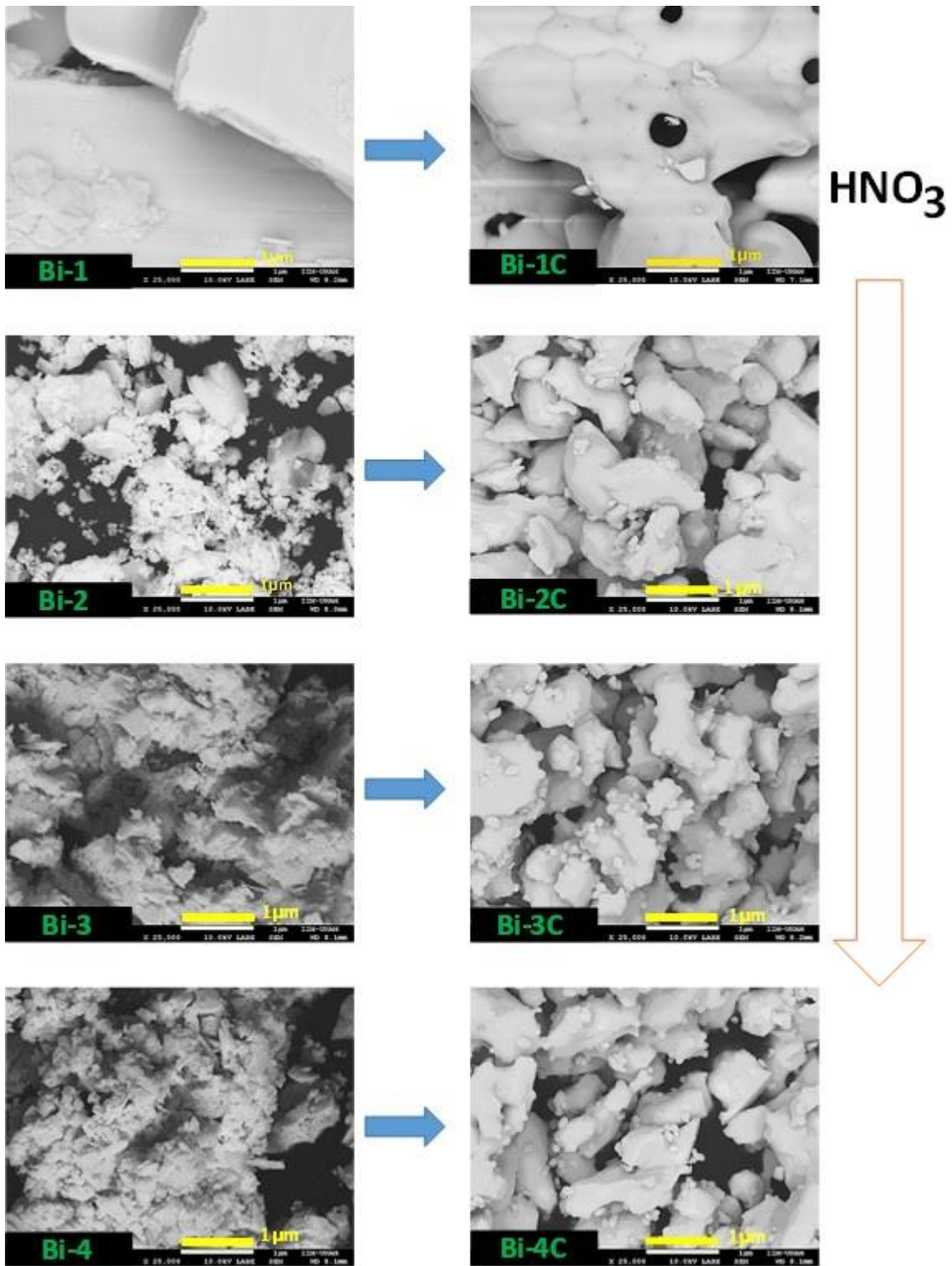


Figura 4.24 Imágenes MEB de los materiales precusores (parte izquierda) y los materiales calcinados (parte derecha), con variación en la concentración de HNO_3 .

El material **Bi-1** (Figura 4.24) presenta morfología de microplacas de tamaños 10 a 20 μm , pero para una relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ de 0.13-0.18, las microplacas se vuelven pequeñas de 0.1 a 1.3 μm . Esto sugiere que las microplacas se fragmentan al cambiar la relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ (ver Figura 4.25).

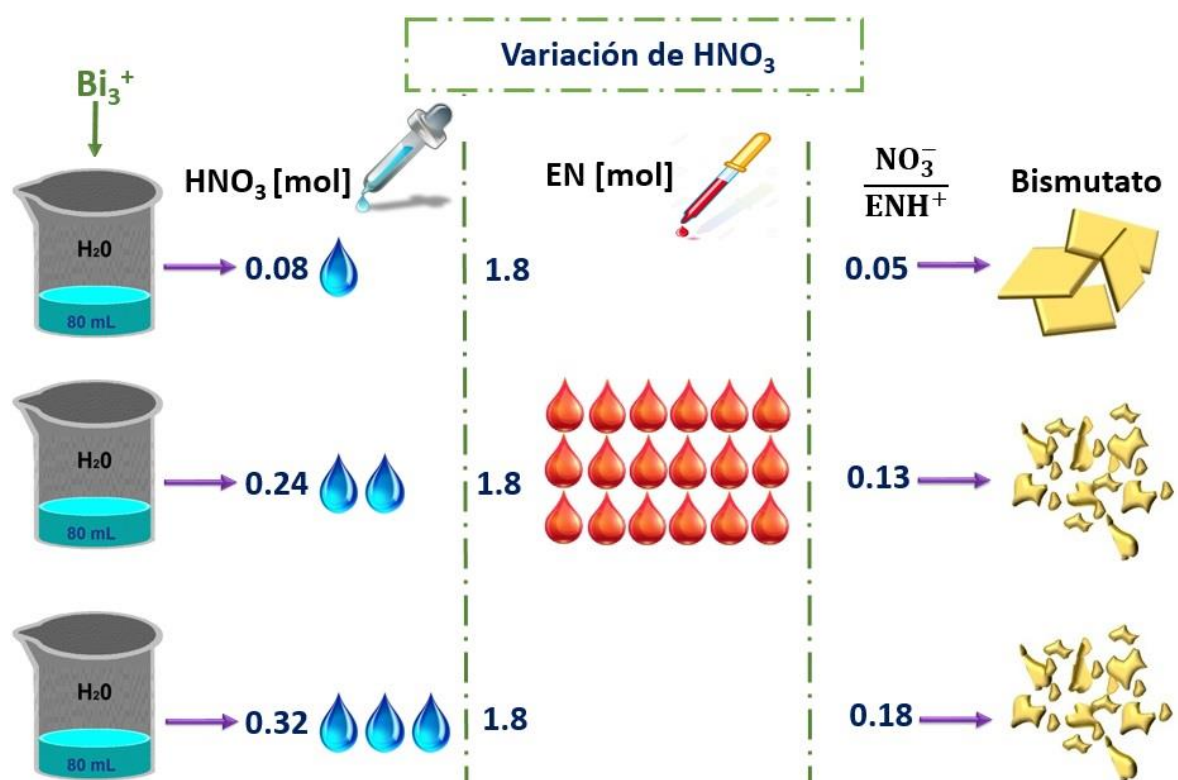


Figura 4.25 Influencia de la relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ en las propiedades morfológicas del bismutato como material precursor de Bi_2O_3 .

La morfología en forma de microplacas es típica de materiales con superestructuras, así como lo sugiere el DRX, con el pico a bajo ángulo, confirmando que se trata de superestructuras laminares [45] y el análisis IR-TF confirma que se trata del complejo bismutato. Así mismo la micropartículas, están constituidas del mismo complejo bismutato.

Cuando los materiales bismutatos son calcinados (ver Figura 4.24; parte derecha) se observa que la morfología cambió considerablemente. El material **Bi-1C** presenta una morfología de microplacas “fundidas” de tamaños 10 a 25 μm , el material **Bi-3C** presenta una morfología de partículas irregulares de 0.5 a 1.5 μm y finalmente para el material **Bi-**

4C, las partículas irregulares presentan tamaño de aglomerado de 0.2 a 1.2 μm . De acuerdo al DRX los materiales calcinados pertenecen a la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Al variar la concentración de HNO_3 , equivalente a variar la relación molar de $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$, los tamaños de las microestructuras de los materiales calcinados comienzan a decrecer y comienzan a disminuir la definición de las estructuras. Esto concuerda con lo reportado por Yu-Chun Wu y col. [3] observando que conforme se aumenta la relación de $\text{HNO}_3^-/\text{Bi}^{3+}$ los tamaños de las microestructuras comienzan a decrecer, obteniendo la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ precipitando con NaOH , variando la relación $\text{HNO}_3^-/\text{Bi}^{3+}$ de 1, 6 y 8.

En el Anexo 4 se exhiben las micrografías de todos los materiales precursores y calcinados a diversas magnificaciones.

4.2.5 Propiedades ópticas.

En la Figura 4.25 se presentan los resultados correspondientes las propiedades ópticas de los materiales precursores y calcinados, los cuales fueron analizados por UV-Vis ERD utilizando el modelo de Kubelka-Munk, para obtener la brecha prohibida de la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

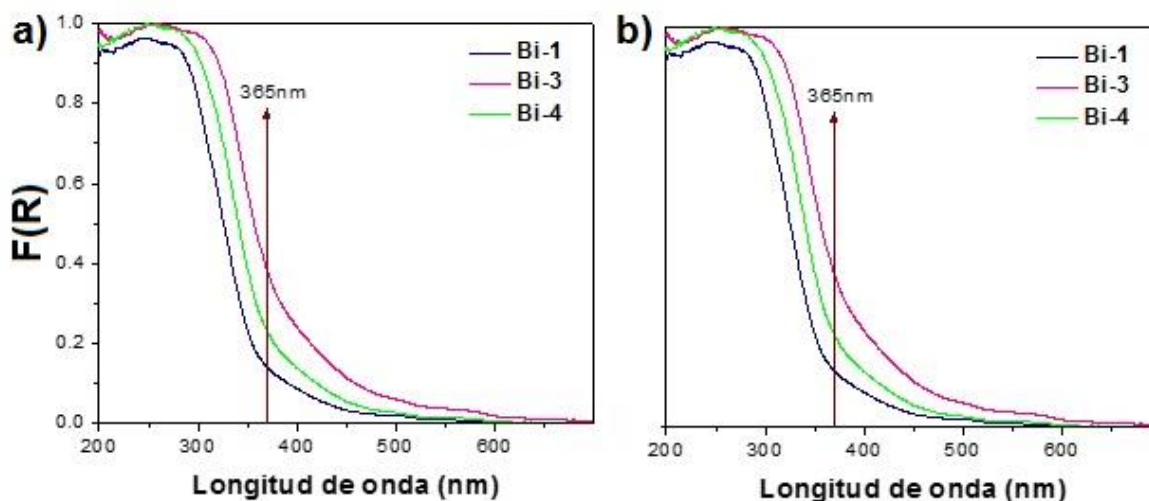


Figura 4.26 Absorbancia de los materiales secos a) y calcinados b) con variación en la concentración de HNO_3 .

En la Figura 4.25 se exhiben que los materiales precursores tienen una absorción a partir de 500 a 270 nm (Figura 4.25, a), lo que se sugiere está relacionado con la transición electrónica de los iones del Bi^{3+} del complejo bismutato. Sin embargo, las propiedades ópticas de estos complejos aún no han sido estudiadas.

Por otro lado los materiales calcinados absorben a partir de los 550 a 400 nm (Figura 4.25, b), característicos de las transiciones electrónicas de la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [10]. Sin embargo el material **Bi-1C** presenta una absorbancia en el intervalo de 550- 450 nm, que el resto de los materiales **Bi-2C**, **Bi-3C** y **Bi-4C**, la cual es atribuida a defectos en el material, como son vacancias del oxígeno [77].

En la Figura 4.26 podemos observar que los materiales calcinados exhiben una brecha prohibida entre 2.82 a 2.86 eV, siendo estos valores característicos para la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, tomando en cuenta que son transiciones directas [77] [4].

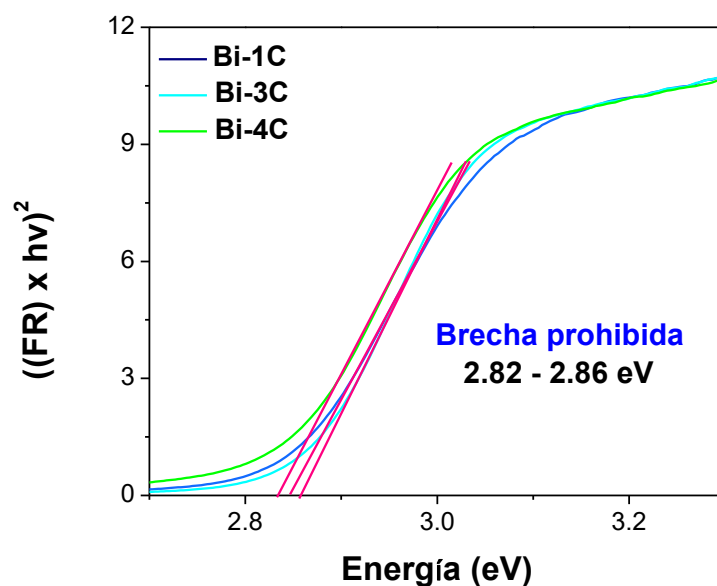


Figura 4.27 Brecha prohibida de los materiales calcinados con variación en la concentración de HNO_3 .

Como se mencionó anteriormente, para el complejo bismutato no han sido reportadas sus propiedades ópticas, por tal motivo se desconoce el tipo de transición electrónica que posee dicho material, sin embargo, como se encontró anteriormente, la que más se ajusta es

de transición directa. De la Figura 4.27 se exhibe el comportamiento del bismutato, con valores para una transición directa de 3.2 a 3.5 eV.

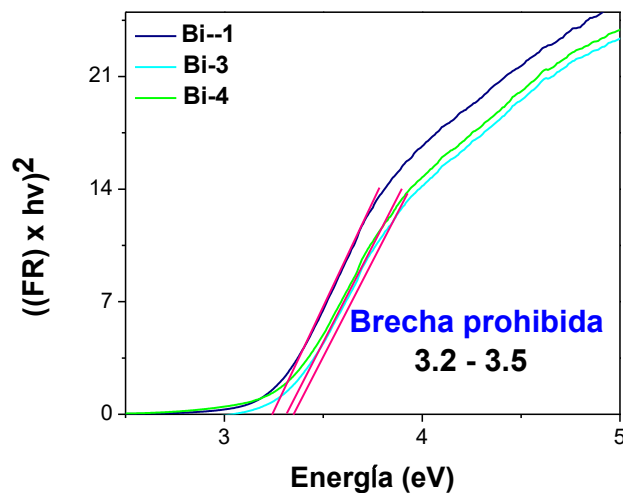


Figura 4.28 Determinación de la brecha prohibida para los materiales precursores.

4.2.6 Propiedades fotocatalíticas de α - Bi_2O_3 .

La capacidad de adsorción y las propiedades fotocatalíticas de cada material de α - Bi_2O_3 , fueron evaluadas mediante una solución del colorante índigo carmín (IC), a una concentración de 5 ppm con un pH natural (8-8.6).

A continuación en la Figura 4.28 se presenta el espectro de absorbancia para la solución del colorante IC, usando los materiales α - Bi_2O_3 .

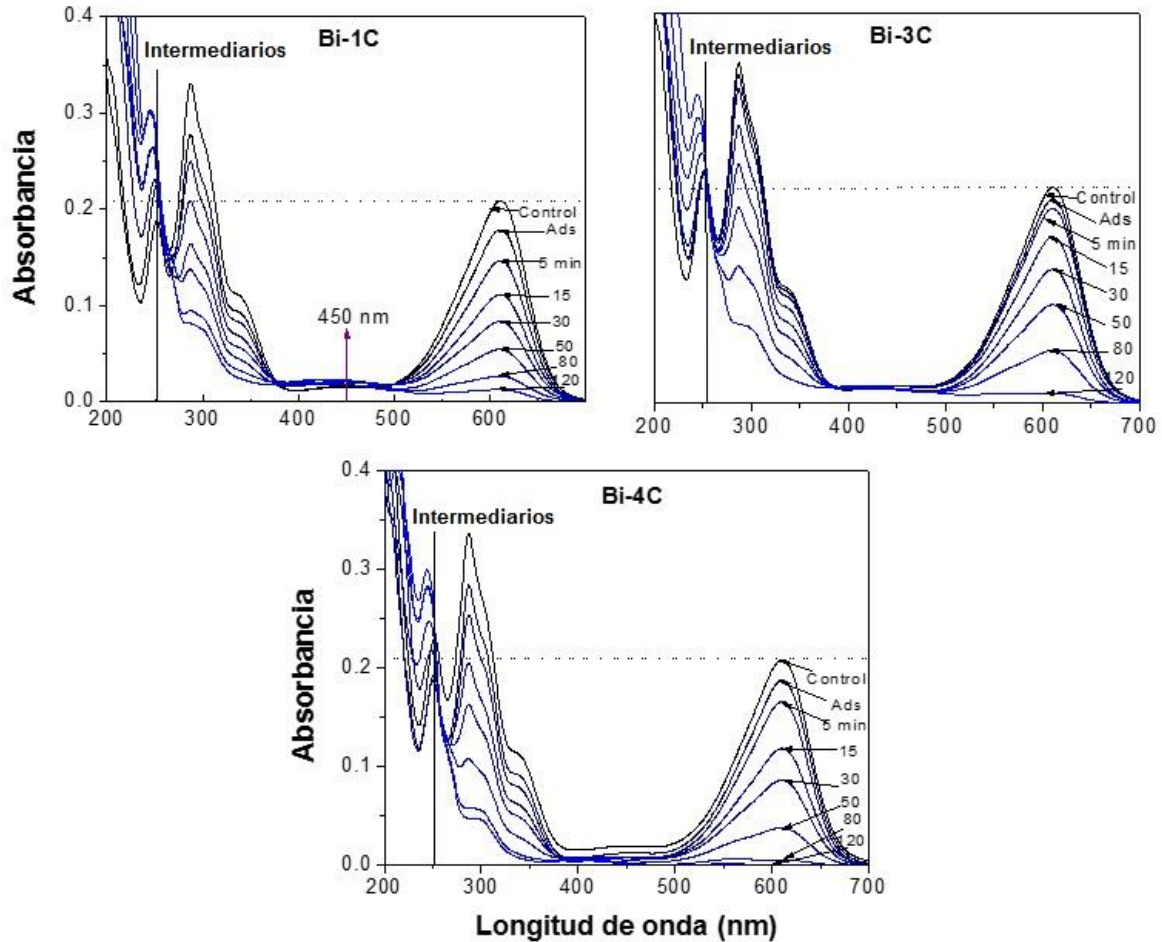


Figura 4.29 Espectros de absorbancia de la solución del colorante IC en condiciones de oscuridad e irradiación con luz UV (365 nm).

Se observa que en todos los materiales la absorbancia del IC disminuyó en los primeros 20 minutos de oscuridad y posteriormente permaneció sin cambio, es decir los materiales **Bi-1C**, **Bi-3C** y **Bi-4C** adsorbieron la molécula del colorante IC en su superficie un 14, 6 y 14 % respectivamente (Figura 4.28).

Posteriormente, durante la irradiación con UV-365 nm, se observa la disminución de la absorbancia a 610 nm conforme transcurre el tiempo de reacción, lo que sugiere que la molécula del colorante IC comienzan a degradarse, también se observa el incremento en la absorbancia a 218 nm y la aparición de un punto isobéptico a 251 nm, indicando que se

formaron productos secundarios (ácido de isatín sulfónico y ácido 2-amina-5-sulfo-benzoico) [95].

En la Figura 4.29 se exhibe el perfil de concentración relativa (C/C_0) del IC para todos los materiales calcinados de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, mostrando el tiempo de adsorción (oscuridad) y la fotorreacción (irradiación).

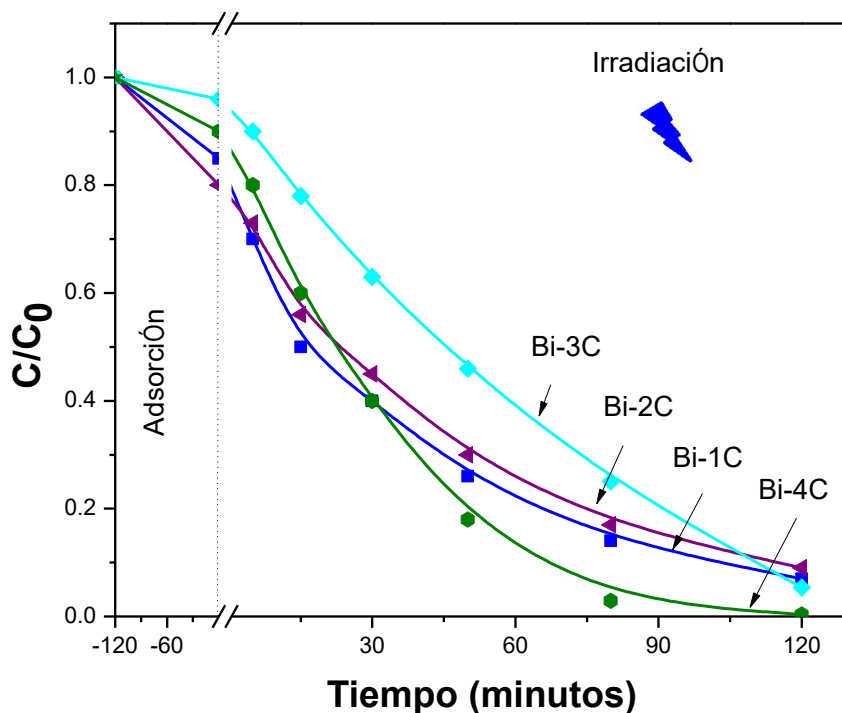


Figura 4.30 Perfil de la concentración relativa de la fotodegradación del colorante IC de las muestras $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtenidas en función de la variación del HNO_3 .

En la Figura 4.29 se observa que la mayor degradación (92 %) en menor tiempo (80 minutos) se alcanza con el material **Bi-4C**, mientras que el material **Bi-2C** llega a una degradación del 92 % en un tiempo más prolongado (120 minutos).

En la Figura 4.30 se presenta la curva cinética de pseudo primer orden de la degradación del colorante IC utilizando los materiales de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Esta se ajusta a una línea recta para poder determinar la constante cinética aparente de reacción K_{app} .

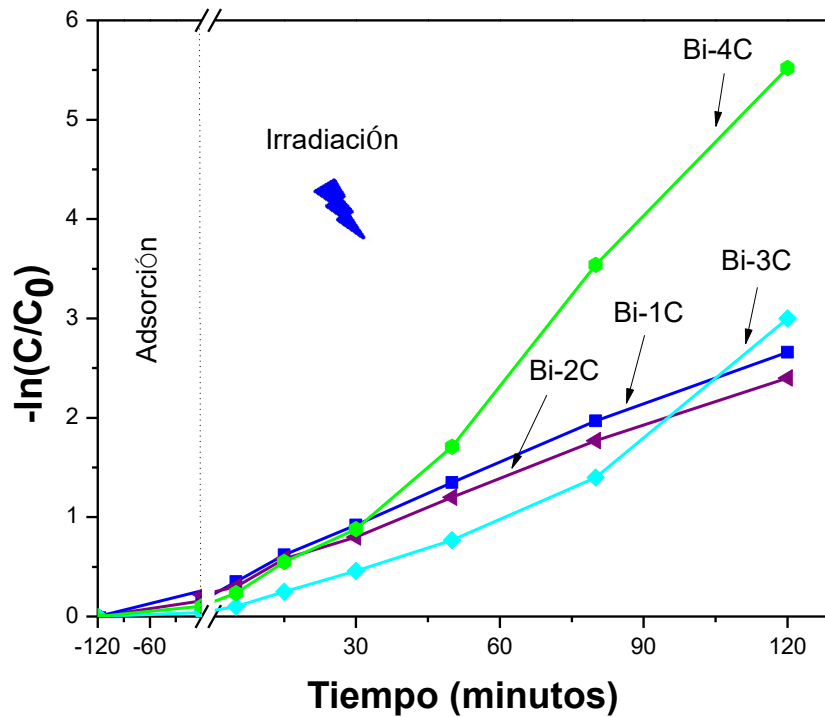


Figura 4.31 Perfil de la curva cinética de la fotodegradación del colorante IC de los materiales de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Se obtienen las constantes cinéticas aparente de reacción para los materiales **Bi-1C**, **Bi-2C**, **Bi-3C** y **Bi-4C** de 0.021, 0.018, 0.027 y 0.046 min^{-1} respectivamente, siendo la constante cinética aparente de reacción más alta para el material **Bi-4C**, es decir el preparado con mayor concentración de HNO_3 , equivalente a mayor relación de $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$.

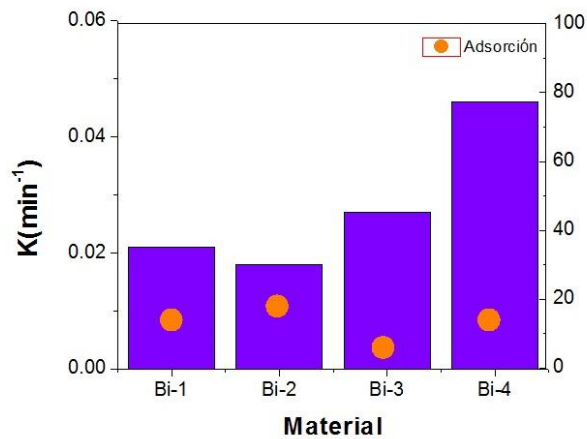


Figura 4.31 Constante cinética aparente de velocidad de reacción de todos los fotocatalizadores de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y su capacidad de adsorción.

Para todos los materiales calcinados a 600 °C, se obtiene la fase α - Bi_2O_3 confirmada por DRX tienen una brecha prohibida de 2.82- 2.86 eV obtenida por medio de transiciones directas, con un PCZ de 9.2-9.3, siendo estas propiedades intrínsecas de la fase α - Bi_2O_3 .

Por otro lado observamos que la relación de $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ afecta directamente la morfología de los materiales, obteniendo microplacas (superestructuras) a una relación de 0.05, a medida que se aumenta esta relación, los materiales llegan a ser micropartículas irregulares a partir de una relación de $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ 0.1, logrando obtener las partículas más pequeñas de 0.2 a 1.2 μm para una relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ de 0.18, es decir la relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ es inversamente proporcional al tamaño de las microestructuras de los materiales.

La propiedades catalíticas de los materiales fase α - Bi_2O_3 evaluadas por medio de la degradación del colorante N-M a un pH=5 ajustado con ácido acético, el espectro del colorante exhibió un pico máximo de absorción a 498 nm, los materiales comienzan a formar intermediarios del colorante N-M, en condiciones de oscuridad, por tal motivo no se puede seguir la constante cinética aparente de reacción. Así mismo se evalúan las propiedades fotocatalíticas de α - Bi_2O_3 mediante el colorante IC a pH natural, exhibiendo una mejor actividad fotocatalítica para una relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ de 0.18. Las propiedades ópticas y superficiales como son la brecha prohibida y el PCZ no influyen en la actividad fotocatalítica de los materiales ya que estas son iguales para todos los materiales de α - Bi_2O_3 .

Por otra parte al variar la concentración de $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ se afecta la morfología de los materiales y puesto que los procesos fotocatalíticos son fenómenos superficiales que están directamente relacionados con el área superficial del catalizador que está en contacto con las moléculas que reaccionan para su degradación, se sugiere que los materiales con menor tamaño de partícula pueden exhibir una mayor área superficial, se propone que el material **Bi-4** con una relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ de 0.18 es el mejor fotocatalizador ya que posiblemente su área superficial es más grande que para los otros materiales, logrando degradar el IC en un lapso de 80 minutos de reacción con luz UV (9W).

Comparando estos estudios con otros autores se reporta que el IC ha sido degradado por medio de la fase α - Bi_2O_3 en tiempos más largos como lo reporta D. Sanchez-Martinez y col. [4], degradando el colorante IC (100 %) en un lapso de 180 minutos, irradiando con una lámpara de Xe de 35 W. Por otro lado, Tanveer A. Gadhi y col. [93] degradaron el colorante IC (100 %) utilizando fase α - Bi_2O_3 en un lapso de 60 minutos con una lámpara UV de 9W, sin embargo la solución para las pruebas fotocatalíticas fue apenas de 15 mL utilizando 15 mg de catalizador, es decir, se utilizó una mayor concentración de catalizador en la solución comparado con nuestro trabajo.

4.2.7 Análisis comparativo

En este apartado se lleva a cabo la comparación de los resultados de los dos estudios realizados y discutidos anteriormente (variación de EN y de HNO_3).

Los materiales obtenidos por precipitación química a temperatura ambiente, utilizando como agente precipitante y morfológico EN, son materiales amorfos determinado por el análisis DRX, mostrando un pico a bajo ángulo, lo cual nos sugiere materiales superestructurados, asociando estos materiales amorfos con el complejo Bismutato [46]. Para el material precipitado con NaOH se obtiene la fase α - Bi_2O_3 . Cuando los materiales son sometidos a un proceso de calcinación, todos los materiales son fase α - Bi_2O_3 , determinado por DRX.

Por medio el análisis IR-TF, observamos que el material precipitado con NaOH (**Bi-0**), fase α - Bi_2O_3 , presenta dos bandas de absorción, una banda ancha a 1157 cm^{-1} asociada a la presencia de grupos nitrato (NO_3) mono-dentados [87], y una segunda banda de baja intensidad a 633 cm^{-1} generada por los modos vibraciones de estiramiento de los enlaces Bi-O del Bi_2O_3 [90]. La banda de vibración del grupo nitrato sugiere la presencia de una fase llamada nitrato de bismuto básico $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})$, el cual es una fase precursora de α - Bi_2O_3 , que podría estar en pequeñas proporciones como impureza [80].

Para los materiales precipitados con EN, se exhiben dos bandas de absorción muy intensas que están solapadas, una a 1318 cm^{-1} asociada a la vibración de los grupos C-N que

nos sugieren la presencia de las moléculas de ENH^+ del complejo bismutato aniónico, y la otra a 1380cm^{-1} que corresponde a las vibraciones antisimétricas (ν_3) de iones CO_3^{2-} [84]. Esta última banda va acompañada de dos bandas de absorción pequeñas, a 846cm^{-1} asociada a modos vibracionales del ion CO_3^{2-} con flexión fuera de plano (ν_2) y otra a 1039cm^{-1} atribuida al modo de estiramiento simétrico (ν_1) de los iones CO_3^{2-} , la cual se encuentra ligeramente desplazada ya que típicamente se presenta a 1068cm^{-1} [84]. La aparición de estas bandas nos indican la presencia de la posible formación de carbonato de bismuto $((\text{BiO})_2\text{CO}_3)$.

En los análisis TG y TA de los bismutatos se puede observar que la temperatura más alta a la cual se lleva a cabo la transición del material al $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es de $588\text{ }^\circ\text{C}$ para el material Bi-20, por tal motivo se eligen calcinar todos los materiales a una temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$.

La morfología para el material precipitado con NaOH es de micro estrellas de 12 a $18\text{ }\mu\text{m}$. Para los materiales calcinados precipitados con EN esta directamente relacionada con la relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ y la morfología de los bismutatos como materiales precursores ver Figura.....Para los materiales calcinados, es decir la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, en un intervalo de la relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$, entre 0.1-0.18 se obtienen microparticulas irregulares de la fase de entre 0.2 a $1.5\text{ }\mu\text{m}$, por otro lado a un menor o mayor valor de dicho intervalo se obtienen microplacas de entre 4 a $18\text{ }\mu\text{m}$.

La brecha prohibida para los bisutato es de $3.2\text{-}3.5\text{ eV}$ y para los materiales fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es de $2.82\text{-}2.86\text{ eV}$. El punto de carga cero para la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es de $9.3\text{-}9.4$.

Las propiedades catalíticas de la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fueron evaluadas utilizando una solución del colorante N-M en oscuridad, observando que después del equilibrio adsorción – desorción, se comienzan a formar intermediarios del N-M los cuales no han sido identificados ya que se requiere un análisis HPLC, al cual no se tiene acceso. Se sugiere que la relación de $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ influye en las propiedades catalíticas, a pesar de que todos los materiales son fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se obtienen propiedades catalíticas muy diferentes, donde al usar una relación de $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ de 0.13, se obtiene la mayor actividad.

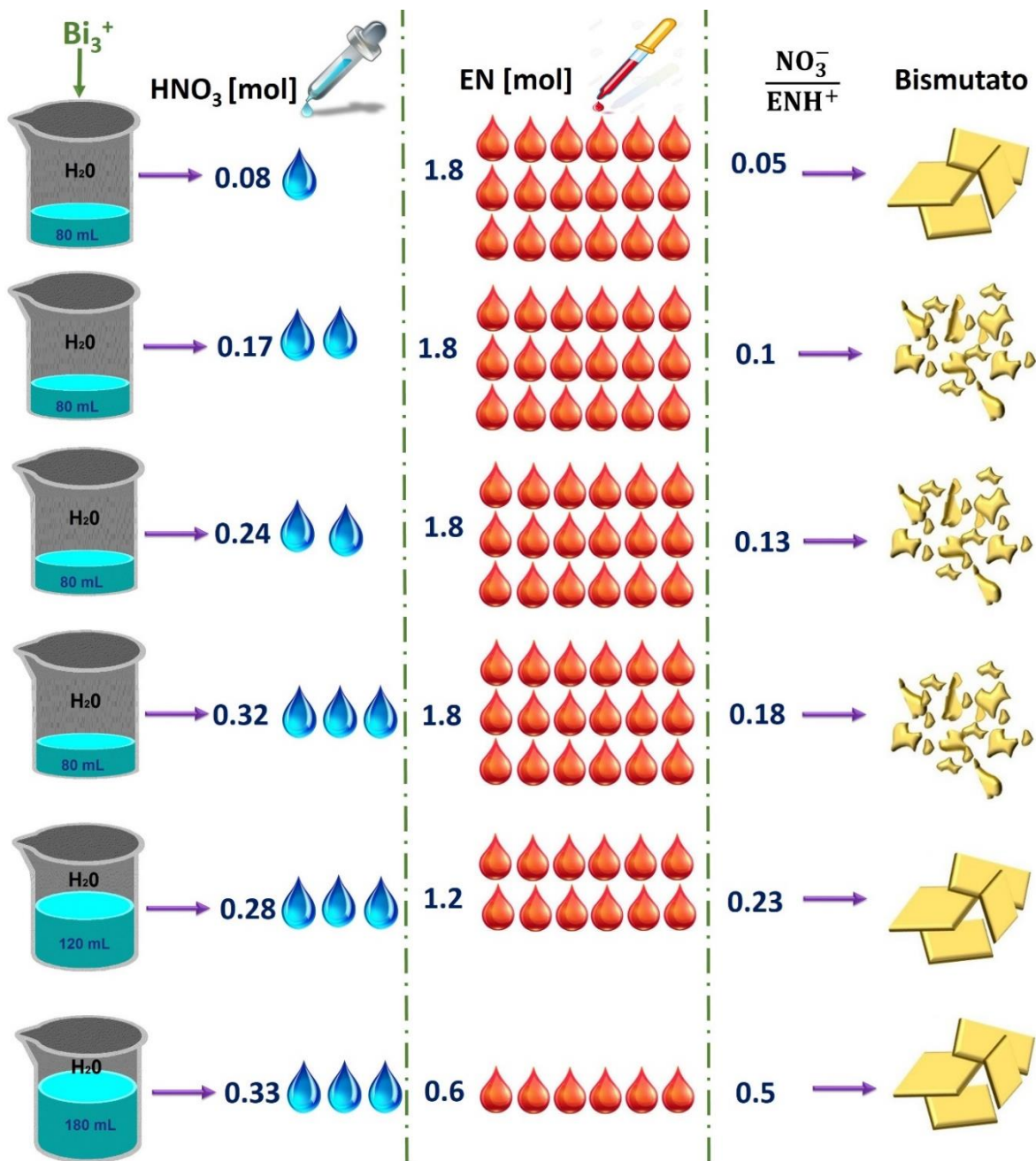


Figura 4.33 Influencia de la relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ en las propiedades morfológicas del bismutato como material precursor de Bi_2O_3 .

Las propiedades fotocatalíticas de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se evaluaron utilizando una solución 5 ppm del colorante IC, observando que conforme se aumenta la concentración tanto de EN como de HNO_3 , el valor de la constante cinética aparente de reacción aumenta, obteniendo la máxima constante cinética aparente de reacción para el material Bi-4C de 0.046 min^{-1} .

Formándose productos secundarios, que han sido identificados por la literatura como ácido de isatín sulfónico y ácido 2-amino-5-sulfo-benzoico [95].

La degradación del colorante IC podría estar influenciada por la morfología de los materiales, ya que se propone en base a las imágenes MEB que a mayor concentración de EN y de HNO_3 el tamaño de aglomerado es menor, por lo que se sugiere el área superficial es proporcional a el tamaño de aglomerado y mientras más grande sea área superficial, más sitios de reacción puede haber, es decir el colorante puede adsorberse en mayor cantidad

En base a los resultados anteriores, uno de los problemas a atacar, es que el material $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ no logra mineralizar al colorante IC ya que no genera radicales OH^\cdot , por tal motivo como proyección para trabajos a futuro y solucionar este punto, se propone realizar heterouniones del $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con óxidos que puedan generar radicales OH^\cdot , tales como TiO_2 o el SnO_2 y de esta manera lograr mineralizar el colorante IC.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos podemos concluir.

Los polvos de bismutato como **precursor** del Bi_2O_3 se obtuvieron por el método de precipitación química bajo diferentes relaciones de $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$. Estos bismutatos presentan carbonatos como impurezas sugerido por el análisis FTIR. De los resultados del análisis TG se elige calcinar todos los materiales precursores a 600°C para obtener la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

La morfología está influenciada por la relación de molar $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$, disminuyendo el tamaño de las microestructuras a medida que aumenta la concentración tanto de EN como de HNO_3 , es decir cuando la relación $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$ tiene un valor entre 0.1-0.18.

Así mismo se determinó el punto de carga cero por masas, siendo de 9.2-9.3. Se evaluó la degradación del colorante naranja de metilo utilizando $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ como material catalizador, obteniéndose intermediarios del colorante N-M, en condiciones de oscuridad. También se evaluaron las propiedades fotocatalíticas de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ mediante la solución del colorante índigo carmín, exhibiendo una mejor actividad a una máxima relación de $\text{NO}_3^-/\text{ENH}^+$, con una constante relativa de reacción aparente de 0.046 min^{-1} , lo cual se sugiere está íntimamente relacionado con la morfología de los materiales obtenida por MEB.

Se hizo una comparación con un material sintetizado con NaOH, mostrando una menor actividad fotocatalítica que los materiales sintetizados con ENH^+ , con una constante cinética de 0.005 min^{-1} , es decir, los materiales precipitados con EN tienen hasta 9 veces más de eficiencia que los obtenidos por el método tradicional (utilizando NaOH como agente precipitante).

ANEXO 1

Se realizó una prueba para la determinación del punto de carga cero por masa, utilizando 25 mg de alúmina- α en 10 mL de solución de KCl 0.1M, ajustando dicha solución a diferente pH con ácido nítrico.

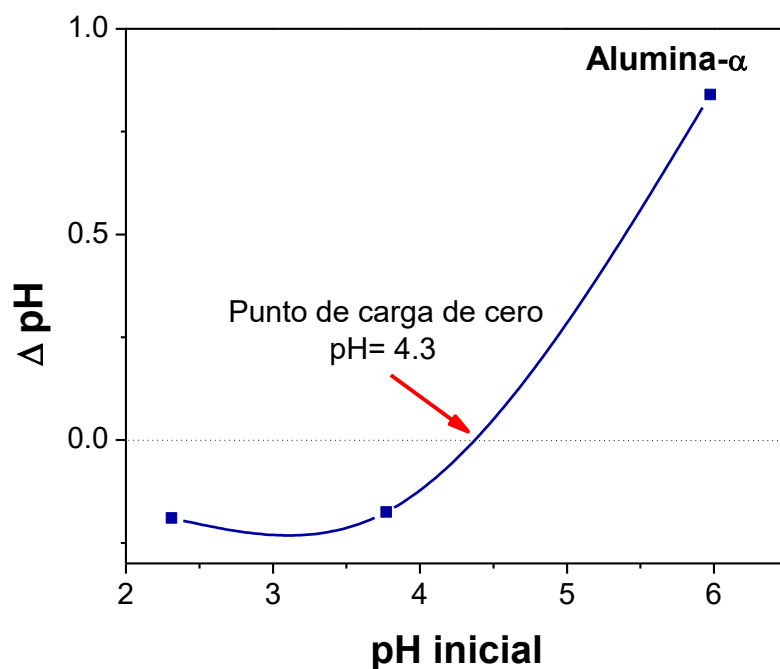


Figura A-1. Gráfica del punto de carga cero para Alúmina α .

Se exhibe en la Figura A-1 que el punto de carga cero para la alúmina es de 4.3, valor muy cercano al reportado por la literatura [88] de 4.0, por tal motivo se elige caracterizar el punto de carga cero por masas, para los materiales α - Bi_2O_3 .

ANEXO 2

La solución de naranja de metilo (N-M) de 10 ppm ajustando a un pH de 4, 5 y 6 con ácido acético para evaluar el pH óptimo para las pruebas de degradación, dicho estudio se llevó a cabo por medio del material catalizador fase α - Bi_2O_3 , preparado con 60 % de EN, calcinado a 600 °C.

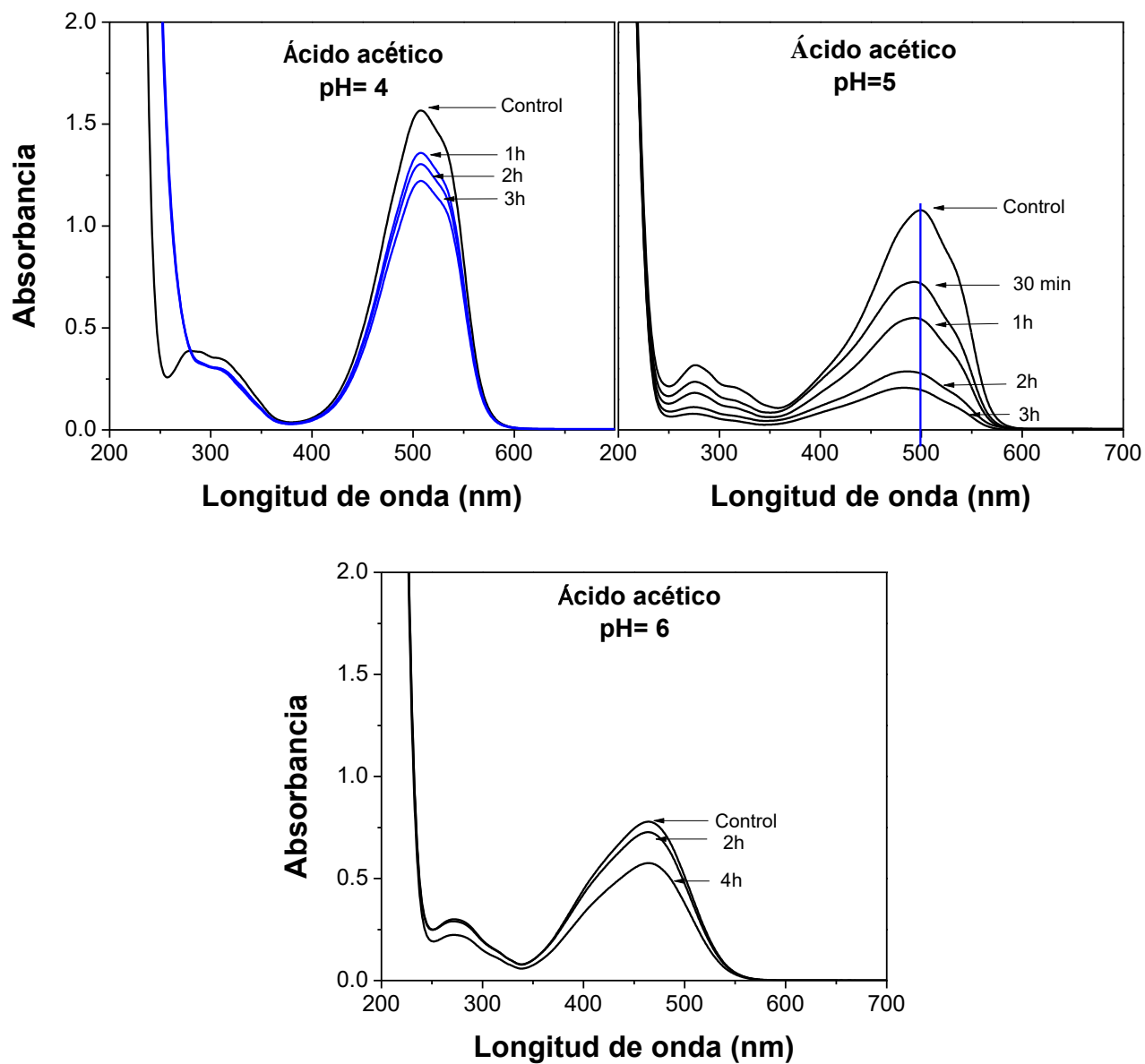


Figura A-2. Determinación del pH óptimo para el material $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Podemos observar en la Figura A-2 que para un pH=4 desde el primer muestreo (1h) se crea un intermediario del N-M presentando absorción den 250nm, a las 3h de oscuridad se exhibe que el intermediario sigue siendo el mismo con una disminución en la banda de absorción a 510nm del 22%. Por otro lado a un pH=5 se lleva a cabo la adsorción de N-M con una disminución de la banda de absorción en 495nm de un 78% al cabo de 3h. Finalmente

para un pH=6 se observa que el colorante se adsorbe en la superficie del material, exhibiendo una disminución en la banda de absorción a 464nm de un 23%.

De los resultados obtenidos se elige trabajar con un pH=5 ya que la disminución en la concentración del colorante N-M en la solución es máxima. Se lleva a cabo un segundo experimento ajustando el pH=5 de la solución del colorante N-M con dos diferentes ácidos: ácido nítrico y ácido acético, para determinar cuál es el óptimo para trabajar.

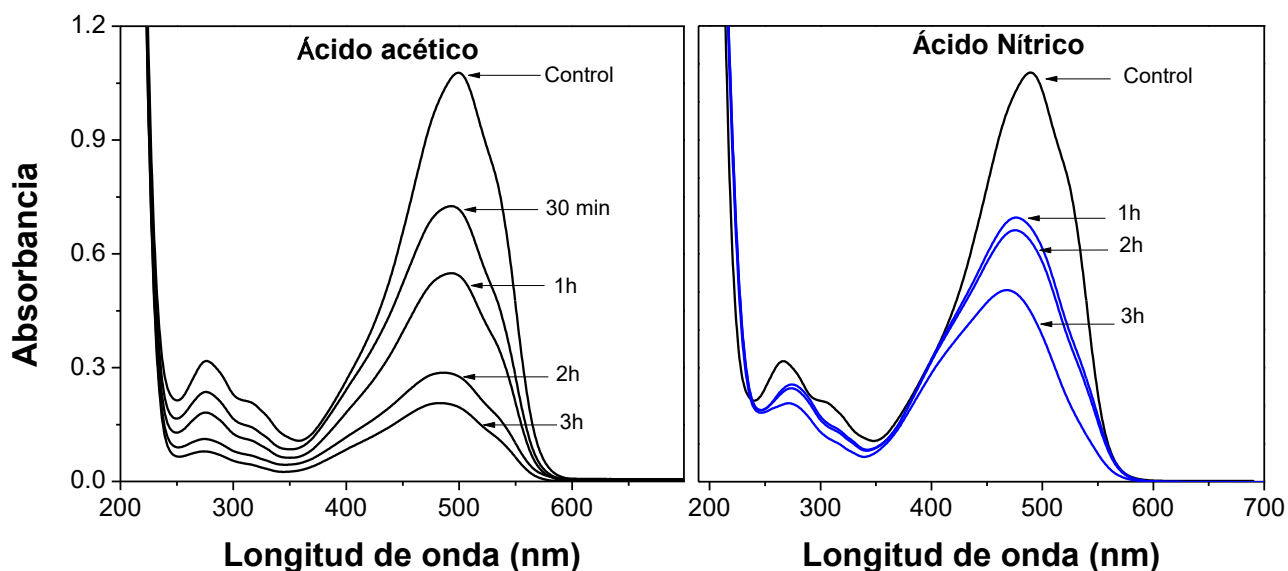


Figura A-3. Respuesta catalítica a un pH=5 ajustando con diferentes ácidos.

Se exhibe la respuesta de la fase α - Bi_2O_3 con ácido nítrico en donde se forma un intermediario del N-M desde el primer muestreo (1h) mostrando una absorbancia 285nm, a las tres horas en oscuridad se observa una disminución en la banda de absorción 475nm de un 50%. Por otro, lado cuando se ajusta el pH con ácido acético no se observa la generación de intermediarios, exhibiendo únicamente el fenómeno de adsorción, a las 3h de adsorción la disminución en la banda de absorción a 495 una disminución del 80%, por esta razón se elige realizar los estudios de catálisis del α - Bi_2O_3 , ajustando el pH=5 con ácido acético.

A continuación se muestran los diferentes intermediarios del N-M descritos en el trabajo de Claudio Baiocchi y col. [92] por medio de la técnica HPLC, como son: N-M; m/z

290, m/z 306 y m/z 322, los cuales muestran que el pico de absorbancia máximo cambia dependiendo del intermediario formado de 430, 462 y 470 nm respectivamente.

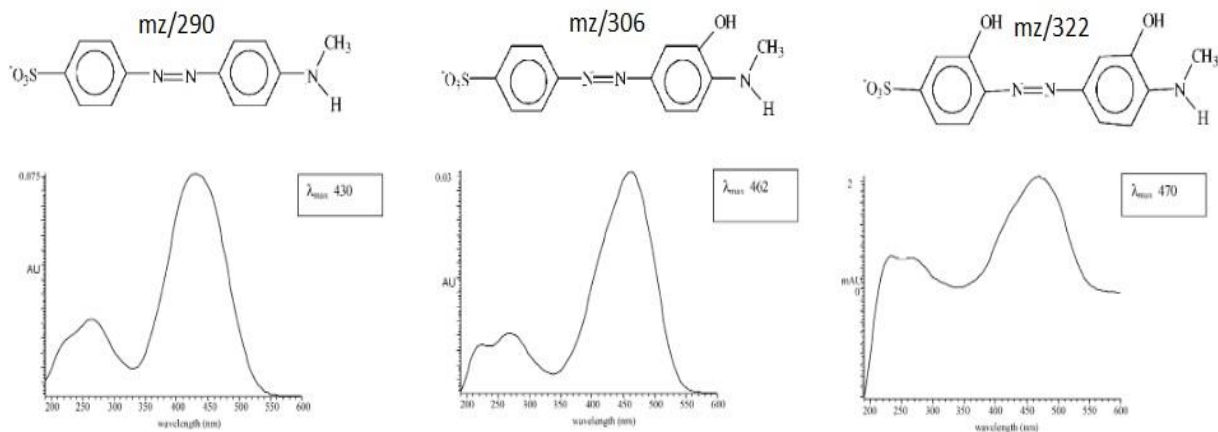


Figura A-4 Intermediarios del N-M. mz/290, mz/306 y mz/322 [92].

Se realiza la fotólisis del colorante N-M ajustado a un pH=5 con ácido acético, exhibiendo en la Figura A-5 una disminución en la banda de absorción a 510 nm del 3.5 % en 2 h y una disminución del 9 % en 4 h.

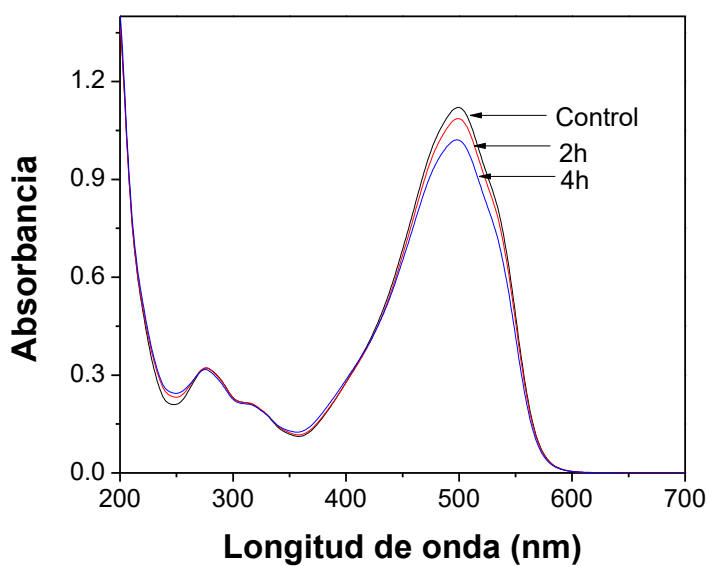


Figura A-5. Fotólisis del colorante N-M pH=5

ANEXO 3

Se realiza un estudio por análisis IR-TF, a diferentes temperaturas de calcinación (0, 300, 450, 500 °C) del material bismutato obtenido por precipitación química, para determinar las bandas de absorción presentes en el material conforme se aumenta la temperatura de calcinación

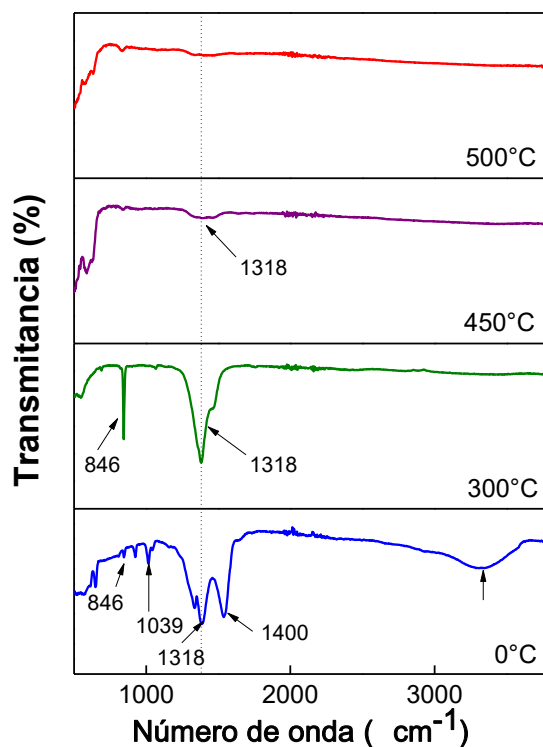


Figura A-6. Bandas de absorción a diferentes temperaturas de calcinación del material bismutato Bi-1.5.

Para el caso del material **Bi-1.5** sin calcinar se exhiben dos bandas de absorción muy intensas que están solapadas, una a 1318cm^{-1} asociada a la vibración de los grupos C-N que nos sugieren la presencia de las moléculas de ENH^+ del posible complejo bismutato aniónico, y la otra a 1400cm^{-1} que corresponde a las vibraciones antisimétricas (ν_3) de iones CO_3^{2-} [84]. Esta última banda va acompañada de dos bandas de absorción pequeñas, a 846cm^{-1} asociada a modos vibracionales del ion CO_3^{2-} con flexión fuera de plano (ν_2) y otra a 1039cm^{-1} atribuida al modo de estiramiento simétrico (ν_1) de los iones CO_3^{2-} , la cual se encuentra ligeramente desplazada ya que típicamente se presenta a 1068cm^{-1} [84]. La aparición de estas

bandas nos indican la presencia de la posible formación de carbonato de bismuto ((BiO)₂CO₃).

Así mismo se observa una banda que se encuentra a 3468cm⁻¹ la cual corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos OH⁻, provenientes de los grupos hidroxilos o agua superficial [81], estos grupos OH⁻ provienen de la estructura molecular del bismutato.

Cuando el material Bi-1.5 es calcinado a 300°C, la banda asociada a las vibraciones de los grupos C-N que nos sugieren la presencia de las moléculas de ENH⁺ del bismutato, así como la asociada a los grupo OH⁻, ya no se exhiben, los que sugiere que la EN y el agua fueron eliminados del material. Sin embargo las bandas vibracionales asociadas a los iones CO₃²⁻ siguen presentes.

A una temperatura de calcinación de 450 °C, solo se exhibe una banda de absorción a 1039cm⁻¹ atribuida al modo de estiramiento simétrico (ν_1) de los iones CO₃²⁻, lo que nos sugiere que aún quedan remanentes de ((BiO)₂CO₃). Sin embargo al calcinar el bismutato a 500 °C, no se observa ninguna banda de absorción.

ANEXO 4

A continuación se muestran las micrografías de los materiales de la fase α -Bi₂O₃, a diferentes magnificaciones.

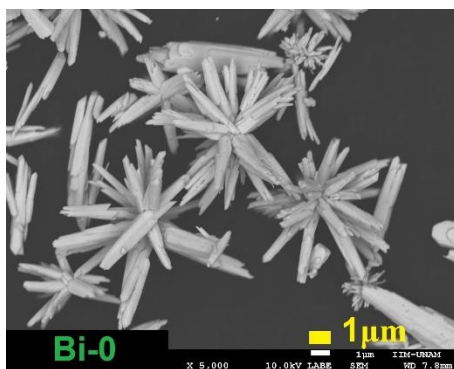


Figura A-7. Morfología del material Bi-0.

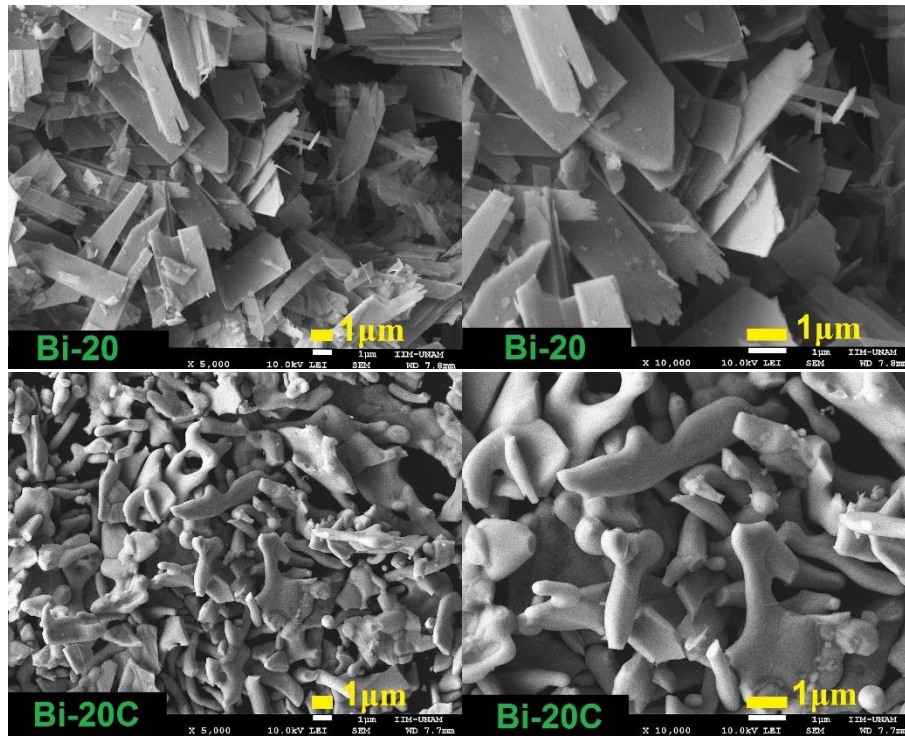


Figura A-8. Morfología del material Bi-20 y Bi-20C.

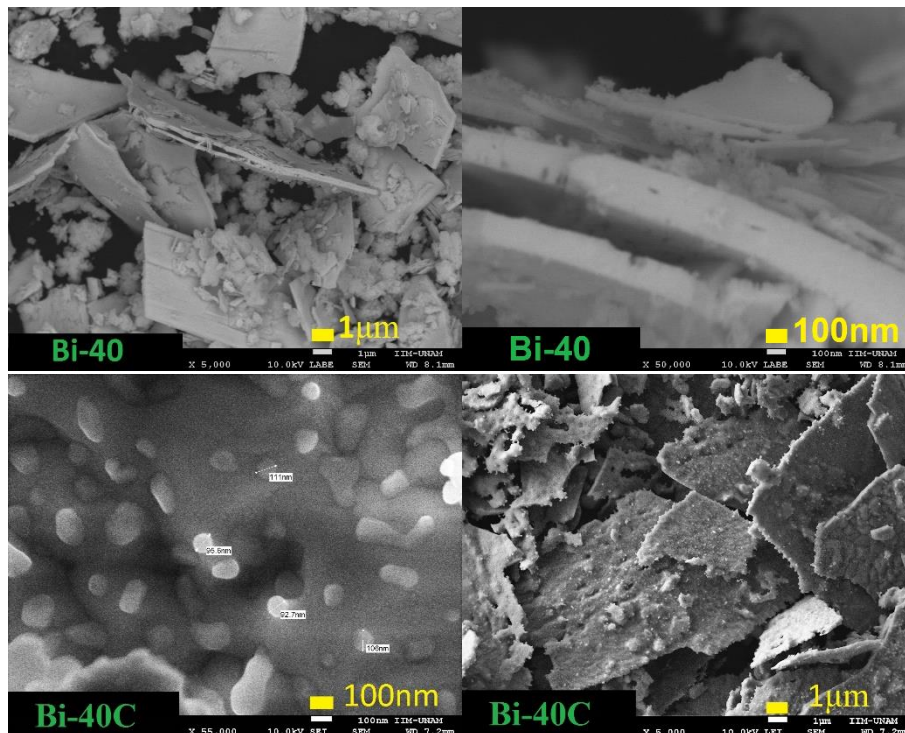


Figura A-9. Morfología del material Bi-40 y Bi-40C.

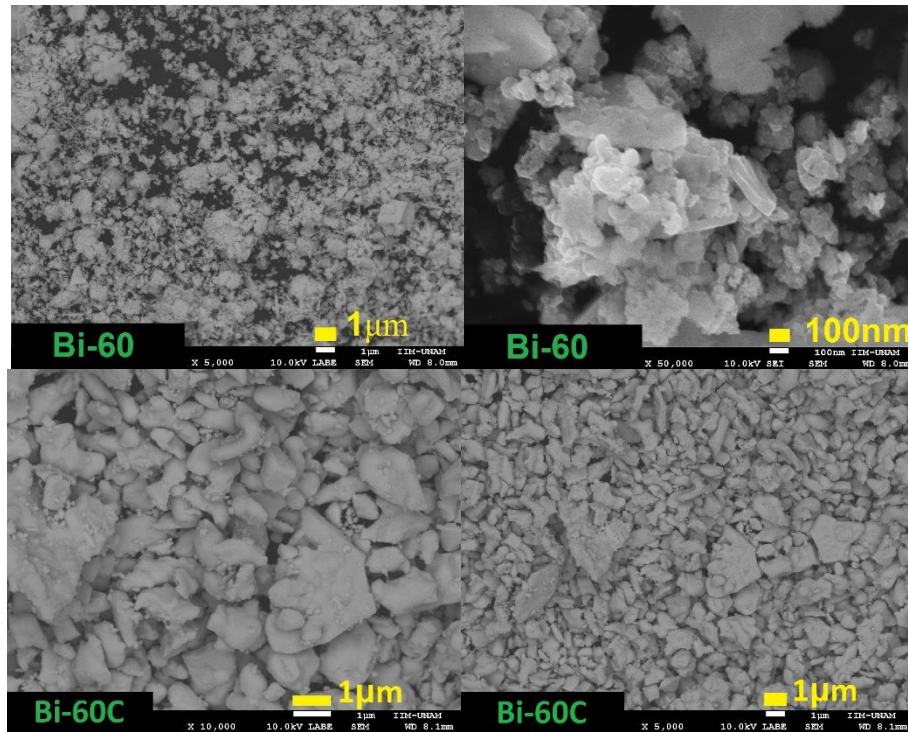


Figura A-10. Morfología del material Bi-60 y Bi-60C.

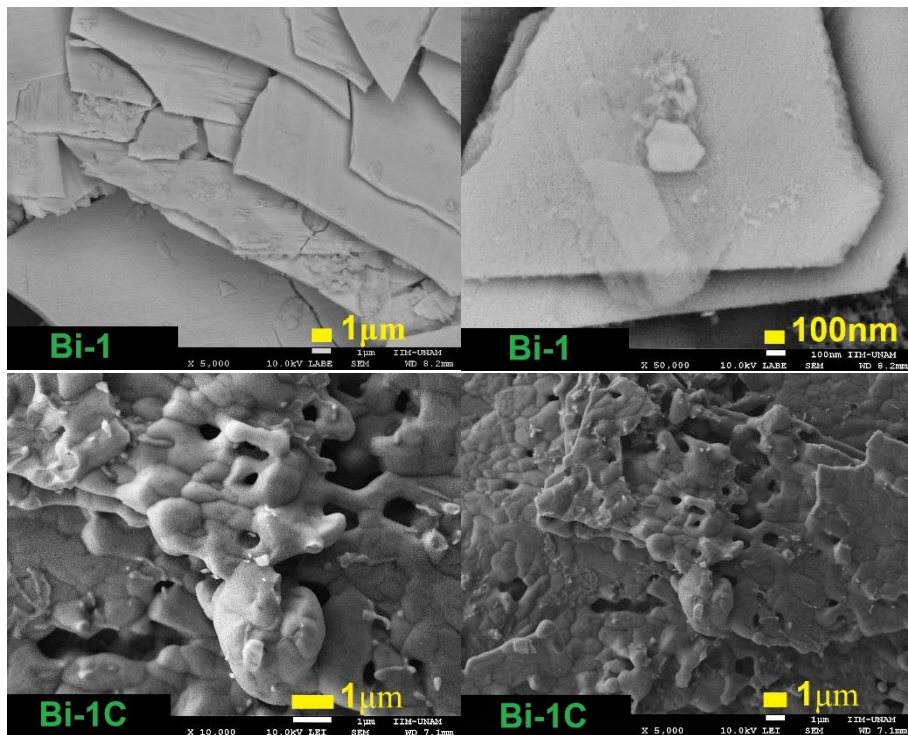


Figura A-11. Morfología del material Bi-1 y Bi-1C.

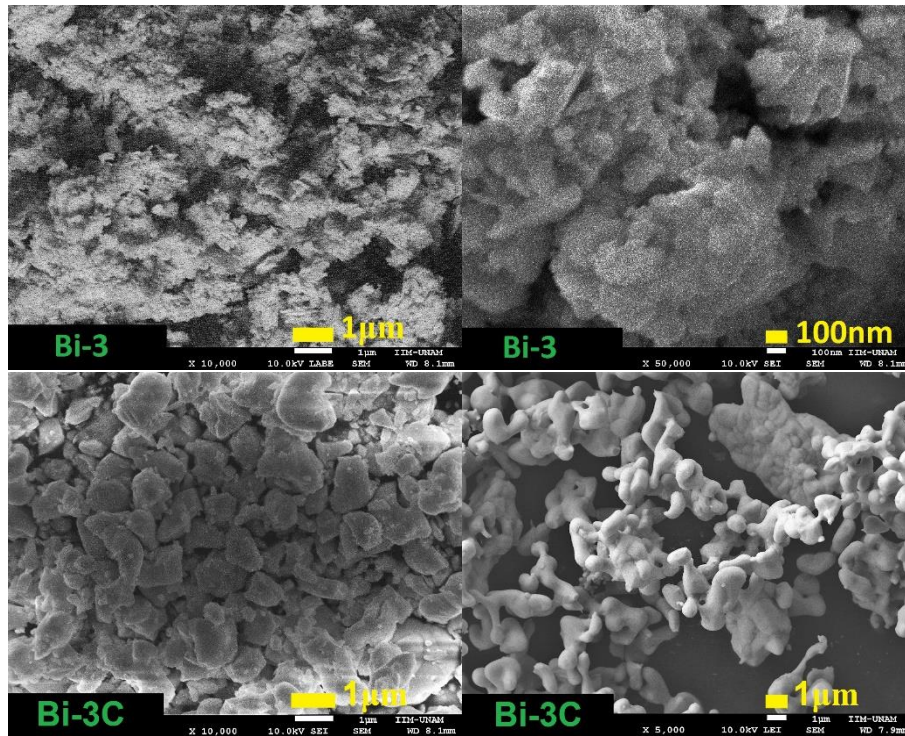


Figura A-12. Morfología del material Bi-3 y Bi-3C.

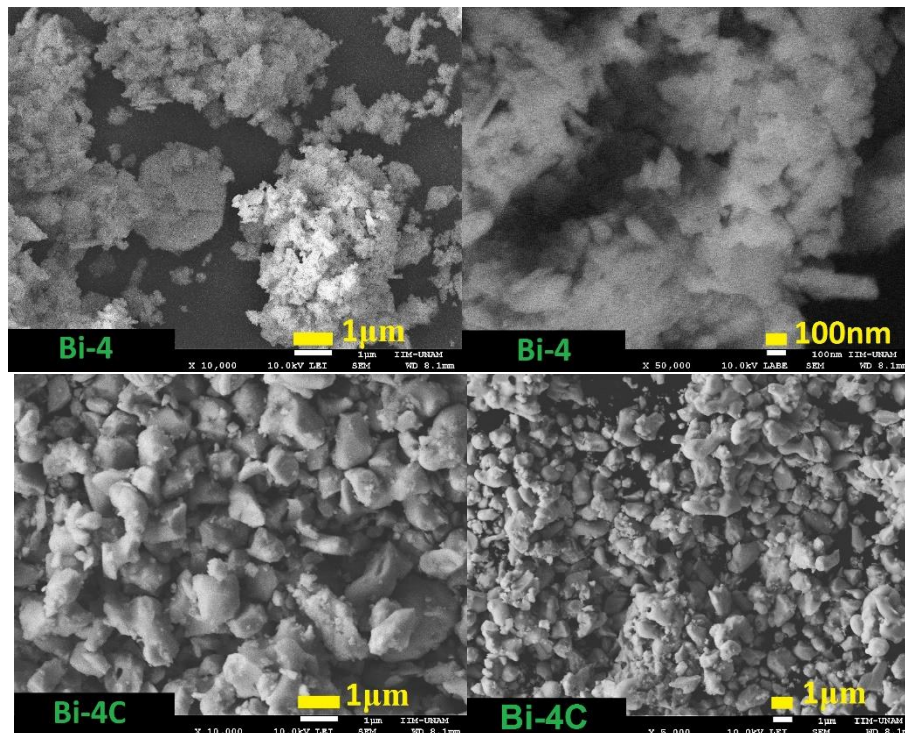


Figura A-13. Morfología para el material Bi-4 y Bi-4C.

REFERENCIAS

- [1] R. Irmawati, M.N. Noorfarizan Nasriah, Y.H. Taufiq, S.B. Abdul Hamid. Characterization of bismuth oxide catalysts prepared from bismuth trinitrate pentahydrate: influence of bismuth concentration 93-95 (2004) 701-709.
- [2] Jiang, Y. Forced Hydrolysis and chemical Co-Precipitation. In Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials; Wang, Z., Liu Y., Zhang Z., Eds; Kluwer Academic: New York, 2003; p 59.
- [3] Yu-Chun Wu, Yu-Chen Chaing, Chi-Yuen Huang, Sea-Fue Wang, Hui-Yu Yang. Morphology-controllable Bi₂O₃ crystals through an aqueous precipitation method and their photocatalytic performance. 98(2013) 25-30.
- [4] .D. Sánchez -Martínez, I. Juárez -Ramírez, Leticia M. Torres- Martínez, I. de León - Abarte. Photocatalytic properties of Bi₂O₃ powders obtained by an ultrasound-assisted precipitation method. Elsevier 42 (2016) 2013-2020.
- [5] Pamplin, B. R. Crystal Growth; Pergamon Press: New York, 1975.
- [6] Yan Lu, Induced Aqueous Synthesis of Metastable β -Bi₂O₃ Microcrystals for Visible-Light Photocatalyst Study, Cryst. Growth Des. 2015, 15, 1031–1042.
- [7] Li-Li Yang,, Synthesis of Bi₂O₃ architectures in DMF–H₂O solution by precipitation method and their photocatalytic activity, Journal of Alloys and Compounds 614 (2014) 353–359.
- [8] Yunhui Yan, Zhanoxian Zhou, Yun Cheng, Lili Qiu, Cuiping Gao, Jianguo Zhou. Template-free fabrication of α - and β -Bi₂O₃ hollow spheres and their visible light photocatalytic activity for water purification. 605 (2014) 102-108.
- [9] Hefeng Cheng, Baibiao Huang, Jibao Lu, Zeyan Wang, Bing Xu, Xiaoyan Qin, Xiaoyang Zhang and Ying Dai. Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic performances of Bi₂O₃ polymorphs. 10.1039/c0cp01189d.
- [10] Xuemei Qi, Xinyuan Zhu, Jiang Wu, Qiang Wu, Xian Li, Miaoli Gu. Controlled synthesis of BiVO₄ with multiple morphologies via an ethylenediamine-assisted hydrothermal method. 59 (2014) 435-441.
- [11] Yan Lu, Induced Aqueous Synthesis of Metastable β -Bi₂O₃ Microcrystals for Visible-Light Photocatalyst Study, Cryst. Growth Des. 2015, 15, 1031–1042.
- [12] Hai- Ying Jiang, Peng Li, Guigo Liu, Jinhua Ye and Lin. Synthesis and photocatalytic properties of metastable β -Bi₂O₃ stabilized by surface coordination effects. J. Mater. Chem. A. 2015, 3, 5119.
- [13] Habibi, M.H. and M.K. Sardashti, Photocatalytic Mineralization of Azo Dyes Using Nanostructure ZnO Thin Film Coated on Glass Bead. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2009. 12(2): p. 231-237.
- [14] Mirabbos Hojamberdiev, Morphology-controlled growth of BiVO₄ crystals by hydrothermal method assisted with ethylene glycol and ethylenediamine and their photocatalytic activity, Materials Chemistry and Physics 165 (2015) 188e195.

- [15] Ruiping Hu, Xin Xiao, Shunheng Tu, Xiaoxi Zuo, Junmin Nan. Synthesis of flower-like heterostructured β -Bi₂O₃/Bi₂O₂CO₃ microspheres using Bi₂O₂CO₃ self-sacrifice precursor and its visible-light-induced photocatalytic degradation of 0-phenylphenol. 163 (2015) 510-519.
- [16] Harwig, H.A. and A.G. Gerards, Polymorphism of Bismuth Sesquioxide. *Thermochimica Acta*, 1979. 28(1): p. 121-130.
- [17] Sammes, N.M., et al., Bismuth based oxide electrolytes – Structure and dionic conductivity. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999. 19(10):p. 1801-1826.
- [18] Gualtieri, A.F., S. Immovili, and M. Prudenziati, Power X-Ray diffraction data for the new polymorphic compound omega-Bi₂O₃. *Powder Diffraction*, 1997. 12(2): p.90-92.
- [19] P. Shuk, H.-D. Wiemhofer, U. Guth, W. Gopel, M Greenblatt, *Solid State Ionics* 89 (1996) 179.
- [20] O. Monnereau, L. Tortet, P. Llewellyn, F. Rouquerol, G. Vacquier, *Solid State Ionics* 157 (2003) 163-169.
- [21] Battle, P.D., et al., The Structural-Properties of the Oxygen Conducting Delta-Phase of Bi₂O₃. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, 1983. 16(17): p.L561-L566.
- [22] Thompson, M., Synthesis and characterization of d-Bi₂O₃ related materials stabilized by substitutions of Ca, Ga, Nb and Re₂₀₁₀, Birmingham: University of Birmingham. VIII, 190p.
- [23] N. Takeuchi. *Nanociencia y nanotecnología: La construcción de un mundo mejor átomo por átomo*. Primera edición. Editorial Fondo de la cultura económica, 2009.
- [24] C. P. Poole Jr., F. J. Owens. *Introducción a la Nanotecnología*. Primera Edición. Editorial Reverté, 2007.
- [25] Vicente Lazaro Magdalena, Ana Mateu Roig, Yolanda Reig Otero, and Yolanda Prada Marcos, “Procesos de obtención de nanomateriales”, *Nanotecnología aplicada a la cerámica*, no. 1, pp. 28-334, Nov. 2009.
- [26] A. M. Carlucci, M. Cicconi, C. Bregni. *Las Microemulsiones como Vehículos para Administración de Drogas*. *Acta Farm. Bonaerense* 23, 550-557, 2004.
- [27] J. Helen, P Simon, A. Frenzel, S. Scholz, S. Kaskel. Nanosized BiOX (X=Cl, Br, I) particles Synthesized in Reverse Microemulsions. *Chem. Mater.* 2007, 366-373.
- [28] Guiyu Cai, Lingling Xu, Bo Wei, Jixin Che, Hong Gao, Wenjun Sun. Facile synthesis of β -Bi₂O₃/Bi₂O₂CO₃ nanocomposite with high visible-light photocatalytic activity. *Elsevier*. 120 (2014) 1-4.
- [29] Byrappa K. y Yoshimura M. *HANDBOOK OF HYDROTHERMAL TECHNOLOGY: Technology for Crystal Growth and Materials Preprocessing*. Primera edición. Editorial Elsevier Science Ltd. 2008.
- [30] Frang, K. L. Stokes, J. A. Wiemann, W-L- Zhou, J. Dai, F. Chen, J.C. O’Connor, *Mater. Sei. Eng. B* 83 (2001) 254-257.
- [31] Riaño Cabrera Néstor. *Fundamentos de química analítica básica. Análisis cuantitativo*. Universidad de Caldas Ciencias Exactas y Naturales. 2da edición. 2007. ISBN: 978-958-8319-00-1.

- [32] Juliane Z. Marinho, Lidiane M. Santos, Leilane R. Macario, Elson Longo, Antonio E. H. Machado, Antonio O. T. Patrocínio and Renata C. Lima. Rapid Preparation of (BiO)₂CO₃ Nanosheets by Microwave-Assisted Hydrothermal Method With Promising Photocatalytic Activity Under UV-VIS Light. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 26, No. 3, 498-505, 2015.
- [33] He Weidong, Quin Wei, Wu Xiaohong, Chen Long, Jiang Zhaohua. The photocatalytic properties of bismuth oxide films prepared through the sol-gel method. *Volume 515, Issue 13, 2007*, pg. 5362-5365.
- [34] J. Henle, P. Simon, A. Frenzel, S. Scholz, S. Kaskel, *Chem. Mater. Nanoside Bi₂O₃ particles Synthesized in Reverse Microemulsions*. 19 (2007), 366-373.
- [35] Pamplin, B. R. *Crystal Growth*; Pergamon Press: New York, 1975.
- [36] María Antonia Dosal y Judith Chávez. Análisis cuantitativo de analitos previa separación por precipitación. *Química analítica experimental I*. Marzo 2007, pg. 22-24.
- [37] Liliane Masschelein-Kleiner. *Los solventes*. Publicaciones Centro Nacional de Conservación y Restauración BIBAM, Santiago de Chile. ISBN: 956-244-(2004)166-0 p.40.
- [38] W.J. ROFF et J.R. SCOTT, "Fibres, films, plastics and rubbers" Butterworths, London (1971) p. 509.
- [39] Marisela Luzardo. *Química Analítica*. Mc Graw Hill. Sexta edición. 2010. ISBN: 0-471-21472-8. P.325-340
- [40] Yuqi Wu, The roles of density-tunable surface oxygen vacancy over bouquet-like Bi₂O₃ in enhancing photocatalytic activity, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2014, 16-4165
- [41] R. Irmawati, M.N. Noorfarizan Nasriah, Y.H. Taufiq-Yap, S.B. Abdul Hamid. Characterization of bismuth oxide catalysts prepared from bismuth trinitrate pentahydrate: influence of bismuth concentration. *Elsevier* 93-95 (2004) 701-709.
- [42] Yan Lu, Induced Aqueous Synthesis of Metastable β-Bi₂O₃ Microcrystals for Visible-Light Photocatalyst Study, *Cryst. Growth Des.* 2015, 15, 1031–1042.
- [43] The Dow Chemical Company Midland, Ethyleneamines. August 2001. Michigan 48674. U.S.A. p. 6.
- [44] A. Montenegro Hernández, M.S. Castro, J.E. Rodríguez Páez. Efecto del lavado con etilendiamina sobre las propiedades de nanopartículas de óxido de estaño. *Boletín de la sociedad española de verámico y vidrio*.
- [45] Ya-Quin Wu, Ying-Lian Qin, Cui-Rui Li, Xian-Ming Zhang. (H₂en)_{0.5}[BiO(OH)₂(H₂O)]: The first organic templated layered bismuthate. 30 (2013) 133-135.
- [46] Jiliang Wu, Large-scale synthesis of bismuth sulfide nanorods by microwave irradiation, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 2116–2126.
- [47] Zhao-Qian Li, Bi₂MoO₆ microstructures: controllable synthesis, growth mechanism, and visible-light-driven photocatalytic activities, *CrystEngComm*, 2013, 15, 498.
- [48] Zhao-Qian Li, Microwave-assisted synthesis and photocatalytic properties of flower-like Bi₂WO₆ and Bi₂O₃-Bi₂WO₆ composite, *Journal of Colloid and Interface Science* 394 (2013) 69–77.

- [49] Guihua Chen, Facile Synthesis of N-Doped BiOCl Photocatalyst by an Ethylenediamine-Assisted Hydrothermal Method, *Journal of Nanomaterials*, Volume 2015, Article ID 316057, 5
- [50] Agileo Hernández-Gordillo, Juan C. Medina, Monserrat Bizarro, Rodolfo Zanella, B.M. Monroy, Sandra E. Rodil. Photocatalytic activity of enlarged microrods of α -Bi₂O₃ produced using ethylenediamine-solvent. *Ceramics International* 42 (2016) 11866-11875.
- [51] Derudi, M., et al., Biodegradation combined with ozone for the remediation of contaminated soils. *European Journal of Soil Biology*, 2007. 43(5-6): p. 297-303.
- [52] Martin, M.J., et al., Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 2003. 94(3): p. 231-239.
- [53] Ahmad, A.L. and S.W. Puma, Reactive dyes decolorization from an aqueous solution by combined coagulation/micellar-enhanced ultrafiltration process. *Chemical Engineering Journal*, 2007. 132 (1-3): p. 257-265.
- [54] Arslan, I., I.A. Balcioglu, and D.W. Bahnemann, Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/ UV-A and TiO₂/UV-A processes. *Dyes and pigments*, 2000. 47(3):p. 207-218.
- [55] Fox, M.A.; Dulay, M.T. "Heterogeneous photocatalysis". *Chem. Rev.* 1993.93.341.
- [56] Kirk-Otmer. "Encyclopedia of chemical Technology". Vol.23. John Wiley & sons. 1983.
- [57] Ege, S.N., *Organic chemistry: structure and reactivity*. 3rd ed. 1994, Lexington, Mass. D.C. Heath. Xli, 1355, 43p.
- [58] Goyes, R. E., Macías J., González I. y Torres R. A. Tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil mediante oxidación electroquímica. *Revista colombiana de materiales*, (2013), Vol. 4, 93-108.
- [59] Ricardo E. Palma Goyes, Juliana Marcías Uribe, Ignacio González, Ricardo A. Torres- Palma. Tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil mediante oxidación electroquímica. *Revista Colombiana de Materiales* N.4. Abril de 2013, pp.93-108.
- [60] Callister, W.D. and D.G. Rethwisch, *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*. 4th ed. 2012, Hoboken, NJ: Wiley. Xxv, 910p.
- [61] P. Thangadurai, S. Balaji, P.T. Manoharan. *Nanotechnology* 19 (2008) 435708-435716.
- [62] Y. Sun, W. Wang, L. Zhang, S. Sun, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 4357-4361.
- [63] M.G. Coelho, G.M. de Lima, R. Augusti, D.A. Maria, J.D. Ardisson, *Appl. Catal. B: Environ.* 96 (2016) 67-71.
- [64] A.J. Kettle, B.M. Clark, C.C Winterbourn, *J. Biol. Chem.* 279 (18) (2004) 18521-18525.
- [65] Y. Oosawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 80 (1984) 1707-1515.
- [66] Agileo Hernández-Gordillo, Etel Maya-Flores, Vicente Rodríguez-González. Enlarged sheet of ZnS(en)_{0.5} hybrid semiconductors with photocatalytic activity. *Materials Letters* 148 (2015) 9-13.

- [67] P. J. Haines. "Principles of Thermal Analysis & Calorimetry". Haines (Ed.) 2002 Royal Society of Chemistry, ISBN 0 85404 610
- [68] Brundle, C.R., C.A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*. Materials characterization series 1992, Boston. Greenwich, CT: Butterworth-Heinemann ; Manning. xix, 751 p.
- [69] D.A. Skoog et al. *Principios de Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill, Madrid (2002)
- [70] Navarro E. *Espectroscopia y Electromedica*. Electromedica Peruana. Ed. Division Analitica Peruana (2014).
- [71] Tony Owen. "Fundamentos de la espectroscopia UV-visible moderna". Copyright Agilent Technologies 2000, Alemania. 11-30p.
- [72] Weininger Stermitz J. *Química Organica*. Editorial Reverté. España 1988, ISBN: 84-291-7527-x. pp. 53-59.
- [73] José Torrent, Vidal Barrón. *Diffuse Reflectance Spectroscopy. Methods of soil Analysis. Part 5. Mineralogical Methods*. SSSA Book Series, no.5. Soil Society of America. 677. 2008.
- [74] V. Barron Lopez de Torre. *Predicción del color en mezclas de arcillas con óxidos de hierro; aplicación del análisis de Kubelka-Munk*. Bol.Soc. Esp. Ceram, Vidr, 26 (1987) 5, 299-304.
- [75] Jesus Cortes Rodicio, *Espectroscopia de Transformada de Fourier*. Departamento de física aplicada. 2016. P. 1-8.
- [76] Xiaoying Huang, Jing Li, Yong Zhang, and Angelo Mascarenhas. *From 1D Chain to 3D Network: Tuning Hybrid II-VI Nanostructures and Their Optical Properties*. J. AM. CHEM. SOC. 125, 23 (2003) 7055.
- [77] Xiaoying Huang and Jing Li. *From Single to Multiple Atomic Layers: A Unique Approach to the Systematic Tuning of Structures and Properties of Inorganic-Organic Hybrid Nanostructured Semiconductors*. J. AM. CHE. SOC. 129 (2007) 11.
- [78] Agileo Hernández-Gordillo, Etel Maya-Flores, Vicente Rodríguez-González. *Enlarged sheet of ZnS(en)_{0.5} hybrid semiconductors with photocatalytic activity*. Materials Letters 148 (2015) 9-13.
- [79] Leontie, L., et al., *Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films*. Surface Science, 2002. 507: p. 480-485.
- [80] S. Iyyapushpam, S.T. Nishanthi, D. Pathinettam Padiyan. *Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange by gamma Bi₂O₃ and its kinetics*. 601 (2014) 85-87.
- [81] Yunhui Yan, Zhanoxian Zhou, Yun Cheng, Lili Qiu, Cuiping Gao, Jianguo Zhou. *Template-free fabrication of α - and β -Bi₂O₃ hollow spheres and their visible light photocatalytic activity for water purification*. 605 (2014) 102-108.
- [82] Xiang Ying Chen, Hyun Sue Huh, Soon W. Lee. *Controlled synthesis of bismuth oxo nanoscale crystals (BiOCl, Bi₁₂O₁₇Cl₁₂, α -Bi₂O₃, and (BiO)₂CO₃) by solution-phase methods*. 180 (2007) 2510-2516.
- [83] Leontie, L., et al., *Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films*. Surface Science, 2002. 507: p. 480-485.
- [84] Ibon Aranberri, Alexander Bismarck. *Caracterización superficial de minerales arcillosos presentes en depósitos de crudo*. An. Quim. 103-2 (2007) 23-27.

- [85] Guo Liu, Shuai Li, Yuanyuan Lu, Jing Zhang, Zhaochi Feng, Can Li. Controllable synthesis of α -Bi₂O₃ and γ -Bi₂O₃ with high photocatalytic activity by α -Bi₂O₃ → γ -Bi₂O₃ → α -Bi₂O₃ transformation in a facile precipitation method. 689 (2016) 787-799.
- [86] Hefeng Cheng, Baibiao Huang, Jibao Lu, Zeyan Wang, Bing Xu, Xiaoyan Qin, Xiaoyang Zhang and Ying Dai. Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic performances of Bi₂O₃ polymorphs. 10.1039/c0cp01189d.
- [87] Eshraq Ahmed Abdullah, Abdul Halim Abdullah, Zulkarnain Zainal, Mohd Zobir Hussein, Tan Kar Ban. Synthesis and characterisation of penta-Bismuth Hepta-Oxide Nitrate, Bi₅O₇NO₃, as a New Adsorbent for Methyl Orange Removal from an Aqueous Solution. 94 (2012) 2429-2438.
- [88] Yi Wang, Jingzhe Zhao, Yanchao Zhu, Bing Zhou, Xu Zhao, Zichen Wang. Controlled fabrication and optical properties of 3D hierarchical α -Bi₂O₃ siamesed microflowers.
- [89] J.C. Medina, M. Bizarro, C.L. Gomez, O. Depablos-Rivera, R. Mirabal-Rojas, B.M. Monroy, A. Fonseca-Garcia, J. Perez-Alvarez, S.E. Rodil. Sputtered bismuth oxide thin films as a potential photocatalytic material. 266 (2016) 144-152.
- [90] Prabhat Kumar Singh, Sushmita Banerjee, Arun Lal Srivastava and Yogesh Chandra Sharma. Kinetic and equilibrium modeling for removal of nitrate from aqueous solution and drinking water by a potential adsorbent, hydrous bismuth oxide. RSC Adv., 2015, 5, 35365.
- [91] M. José R.G.R. Pires, M. Isabel A. Ferra, Albertina M.M. Marques. Ionization of methyl orange in aqueous sodium chloride solutions. 53 (1012) 93-99.
- [92] Claudio Baiocchi, Maria C. Brussino, Edmondo Pramauro, Alessandra Bianco Prevot, Leonardo Palmisano, Giuseppe Marci. Characterization of methyl orange and its photocatalytic degradation products by HPLC/UV-VIS diode array and atmospheric pressure ionization quadrupole ion trap mass spectrometry. 214(2002) 247-256.
- [93] Tanveer A. Gadhi, Agileo Hernandez-Gordillo, Monserrat Bizarro, Pravin Jagdale, Alberto Tagliaferro, Sandra E. Rodil. Efficient α/β -Bi₂O₃ composite for the sequential photodegradation of two-dyes mixture. 42-11 (2016) 13065-13073.
- [94] G. Lin, D. Tan, F. Luo, D. Chen, Q. Zhao, J. Qiu, Z. Xu, Fabrication and photocatalytic property of α -Bi₂O₃ nanoparticles by femtosecond laser ablation in liquid, J. Alloy. Compd. 507 (2010) L43-L46.
- [95] Aida Kesraoui, Taher Selmi, Monig Seffen, Francois Brouers. Influence of alternating current on the adsorption of indigo carmine. S11356-016-7201-4.