



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Determinación de la actividad fotocatalítica de oxihaluros de bismuto

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA:

Fis. Laura Sthefanía Gómez Velázquez

TUTOR PRINCIPAL

Dra. Monserrat Bizarro Sordo
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

MIEMBROS DE COMITÉ TUTOR

Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Dr. Gustavo Tavizón Alvarado
Facultad de Química, UNAM

Ciudad de México, Junio 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi familia, a mis papas que siempre se preocuparon por mi bienestar, educación y que nunca me hiciera falta nada. A mi papá que aunque ya no esté entre nosotros el sigue en mi corazón y en mis pensamientos y a mi mamá por seguir apoyándome en cada una de mis decisiones.

Los hermanos son de los familiares más cercanos que tenemos, podría decir que mucho más que un padre o madre, en el sentido de la confianza, y todo lo que va ligado a este contexto. Es como esa clase de confianza que se tiene con los amigos para contarles cosas que normalmente no les contaríamos a nuestros padres, o tratar ciertos temas de una manera distinta y con otra manera de expresarse, por estas razones agradezco a mis hermanos Mary, Ramón y Toño por ser su hermanita, por enseñarme cosas desde pequeña, tener que llevarme en las mañanas a la escuela, cuidarme y ser como mis segundos papás.

A mis sobrinos Juan Carlos y Diego que son una parte del reflejo de mis hermanos y también de quienes aprendo algo nuevo, y a mis cuñadas Claudia y Mónica por formar parte de la familia.

Una persona con quien compartes momentos especiales es un amigo de verdad. Es quien siempre está dispuesto a escucharte, a aconsejarte y a ayudarte, por estas razones Mariana además de ser mi prima has sido mi amiga de toda la vida. Estoy muy agradecida contigo porque eres una gran amiga que está a mi lado en los todos los momentos de mi vida para compartir mis alegrías y tristezas.

Maxi llegaste a mi vida en el lugar y momento adecuado, gracias por ser la persona que me inspira a ser mejor y darme la fuerza necesaria para afrontar mis problemas con optimismo. En ti he encontrado la paz que tanto busqué, me has hecho ver la vida de una manera diferente y en verdad estoy muy agradecida contigo.

A mis tíos Lucero, Mario, Rocío, Tere, Mario Alberto, Georgina, Anto, Juanis

A mis primos Lucero, Mario Alberto, Ernesto, Paolo, Fabri, Fer, Ale, Clau, Cecy, Reina.

A mis amigos de la facultad Javi, Osvi, Fonsi, Oriana, Pablo, Andy, Rodrigo, Martín, Jerry, Iris, Nadx, Omar, Ali, Julian, Tito.

A mis amigos del instituto: Soyuki, Alejandro (IAGH), Alberto, Marisol, Uriel, Julita, Vinoth, Alejandro,

A los amigos que conocí en Italia: Jehan, Asal, Sorani, Pouya, Diego, Marcelo, Vianca, Martha, Luisa, Federico, Alberto.

Gracias la Dra. Monserrat Bizarro por el apoyo recibido estos años y la amistad que se ha logrado.

Gracias a mi comité tutorial: Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada y Dr. Gustavo Tavizón por el apoyo recibido durante mi realización de la maestría.

Gracias a M. en C. Adriana Tejeda por su apoyo para la realización de las caracterizaciones de rayos X de todas las muestras de este trabajo

Gracias Dr. Omar Novelo y Peralta y Fis. Josué Esau Romero Ibarra por la ayuda para la obtención de las imágenes de las muestras por microscopio electrónico de barrido (SEM). A ambos les doy las gracias por tomar parte de su tiempo para la realización de este trabajo.

Gracias a Fís. Lázaro Huerta Arcos por el análisis en XPS y por el tiempo que se tomó en enseñarme a hacer el análisis de las muestras.

Gracias a Juan Manuel García León por la caracterización de perfilometría y de rugosidad de las películas.

También agradezco al proyecto Phocsleen (FP7-UE-318977) por poder hacer aportaciones a él.

Gracias a Alberto Tagliaferro, Pravin Jagdale, Mauro Giorcelli y Tanveer Ahmed por el apoyo recibido durante la estancia de investigación realizada en el Politecnico di Torino.

Gracias a Valerie Leppert por la microscopia y el análisis realizados en la Universidad de California, campus Merced.

Agradezco al proyecto PAPIIT IN106015 por el apoyo recibido.

Gracias a CONACYT por apoyo económico que recibí durante realización de la maestría y por el apoyo de beca mixta para la estancia de investigación en Italia.

Gracias al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por la formación que recibí durante la maestría.

Gracias a la Universidad Nacional Autonomía de México (UNAM) por mis años de formación académica y al Instituto de Investigación en Materiales por permitirme realizar este proyecto en sus instalaciones.

Resumen

Actualmente se ha encontrado que los compuestos de bismuto presentan excelentes propiedades fotocatalíticas debido a su estructura cristalina en capas, trabajar con compuestos de bismuto es importante ya que México es tercer productor de bismuto a nivel mundial. En el presente trabajo se consideró estudiar los oxihaluros de bismuto BiOX ($X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}, \text{I}$), como posibles semiconductores fotocatalíticos debido a que estos materiales cristalizan en forma de placas que podrían favorecer las reacciones fotocatalíticas. La síntesis de las películas se realizó con una base de Bi_2O_3 depositado por rocío pirolítico y posteriormente fueron sometidas a baños químicos de diferentes soluciones de acuerdo al oxihaluro de bismuto deseado. Las películas se caracterizaron por Difracción de rayos X, espectroscopia fotoelectrónica por rayos X, microscopía electrónica de barrido, perfilometría, ángulo de contacto, en donde se encontró que la morfología, el valor de la banda prohibida y el tamaño de la celda está en función del radio atómico de los halógenos, así como la energía de enlace de los haluros con los átomos de bismuto está relacionada con la electronegatividad de los haluros. La actividad fotocatalítica se midió a partir de la degradación de colorantes orgánicos: Índigo carmín (IC, pH=8 y 12) y azul ácido (AA113 pH=8) disueltos en agua. Los resultados mostraron que las películas de BiOBr presentan mejor actividad fotocatalítica que las películas de BiOF , BiOCl y BiOI en ambos colorantes utilizando luz UV.

Contenido

Agradecimientos.....	i
Resumen.....	v
Contenido.....	vi
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Hipótesis.....	4
1.2 Objetivo general.....	4
1.3 Objetivos Particulares.....	4
Capítulo 2. Marco teórico.....	5
2.1 Estructura de bandas.....	6
2.1.1 Semiconductores.....	8
2.1.2 Brechas directas e indirectas.....	10
2.2 Fotocatálisis.....	11
2.2.1 Conceptos cinéticos de la fotocatálisis heterogénea.....	13
2.2.1.1 Pseudo orden cero y pseudo primer orden.....	14
2.2.2 Materiales fotocatalíticos.....	17
2.2.3 Contaminantes orgánicos.....	21
Capítulo 3. Técnicas de depósito y caracterización de películas.....	25
3.1 Técnicas de depósito.....	25
3.1.1 Rocío Piroclítico.....	25
3.1.2 Depósito por baño químico.....	28
3.2 Limpieza de sustratos.....	29
3.3 Preparación de soluciones.....	29
3.3.1 Síntesis de películas de Bi ₂ O ₃	29

3.3.2	Preparación de solución precursora BiOBr, BiOCl, y BiOF.....	29
3.3.3	Síntesis de películas de BiOI.....	30
3.4	Caracterización de las muestras.....	31
3.4.1	Difracción de Rayos X (DRX).....	31
3.4.2	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	33
3.4.3	Ángulo de contacto.....	35
3.4.4	Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X.....	38
3.4.5	Perfilometría.....	40
3.4.6	Propiedades ópticas (Band gap).....	41
3.5	Seguimiento de la decoloración del contaminante.....	44
3.5.1.	Caracterización de las lámparas UV y simulador solar.....	45
 Capítulo 4. Resultados.....		47
4.1	Síntesis de películas.....	47
4.2	DRX	48
4.2.1	Tamaño del cristal.....	54
4.3	Perfilometría.....	55
4.4	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	56
4.5.	Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X (XPS).....	58
4.6	Ángulo de contacto.....	64
4.7	Propiedades ópticas (energía de la banda prohibida).....	65
4.8	Seguimiento de la degradación de contaminante.....	68
4.9	Discusión.....	73
 Capítulo 5. Conclusiones.....		77
 Referencias.....		79

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN

La protección y preservación de los recursos naturales constituyen hoy en día una de las principales preocupaciones sociales ya que estos son utilizados por el hombre para satisfacer sus necesidades básicas y contribuir a su bienestar, salud, seguridad y progreso general. Entre estos recursos se destaca el agua, que es un elemento que tiene que ver directamente con la posibilidad del desarrollo de distintas formas de vida, esencial para que tanto los vegetales como los animales, el ser humano y todas las formas de vida conocidas puedan existir, lo que la convierte en un bienpreciado y de suma importancia.

Las aguas contaminadas por un inadecuado o nulo tratamiento son de las peores amenazas para la salud y el desarrollo humano, dado que no se proporciona una cultura formal sobre el tema y con frecuencia se proponen soluciones que no siempre corresponden a las técnicas adecuadas que sean económicamente viables y socialmente factibles, por lo que es preciso contar con un buen conocimiento técnico del problema, así como de las mejores opciones de la solución.

El agua proveniente de la actividad industrial, es una de las principales causantes de la contaminación hídrica, debido a que la industria vierte a los ríos una gran cantidad de compuestos químicos. La mayoría de los residuos orgánicos son biodegradables, mientras que otros no son susceptibles de degradarse y permanecen en el agua, impidiendo que ésta sea reutilizada; tal es el caso de los colorantes y los detergentes provenientes de la industria textil, que tienen una acción sobre el medio ambiente, afectando el desarrollo natural de los ecosistemas por el cambio de condiciones tales como la toxicidad, olor, color.

Debido al impacto de estos contaminantes, la disponibilidad de agua para uso y consumo humano se ha visto afectada, además del aumento de la demanda tanto humana como industrial. Sin embargo, la efectividad de los procesos convencionales con los que se pretende una remediación de los sistemas hídricos, se ven seriamente limitados debido a que las moléculas de los colorantes empleados en la industria textil son de estructura muy variada y compleja, todos ellos están diseñados para resistir las degradaciones producidas por diferentes agentes externos. La gran mayoría son muy solubles en agua, resistentes a la acción de productos químicos y poco biodegradables, forman enlaces covalentes con las fibras, lo que les

proporciona una excelente solidez a los tratamientos de vía húmeda. Dadas sus características de solubilidad y estabilidad, los métodos tradicionales de floculación, sedimentación o adsorción no son útiles para su eliminación [1].

En respuesta a esta creciente demanda ambiental para la descontaminación de aguas residuales de la industria, en los últimos años se han desarrollado nuevas tecnologías, que tienen en cuenta para su aplicación factores fundamentales como la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas del sistema y la factibilidad de reuso junto con bajos costos de tratamiento.

Dentro de estas nuevas tecnologías se encuentran los procesos de oxidación avanzada (POAs). Estos procesos tienen por objetivo la eliminación de compuestos solubles no biodegradables, presentes en las aguas residuales. Se generan a partir de radicales hidroxilo (OH^\bullet), y presentan un alto poder oxidante y no selectivo, para la destrucción de contaminantes llevando a cabo una mineralización completa de estos, es decir que los productos finales sean CO_2 , H_2O y ácidos minerales.

Existen diferentes tipos de POAs, entre ellos, está la fotocatalisis, donde se emplea un semiconductor como fotocatalizador, el cual es irradiado con luz de longitud de onda equivalente o mayor a la energía de su brecha prohibida para ser activado, generando pares electrón-hueco, en donde los electrones reducen el oxígeno adsorbido en la superficie del semiconductor y lo vuelven un radical superóxido $\text{O}_2^{\circ-}$, mientras que los huecos oxidan el contaminante o el agua adsorbida para formar radicales hidroxilo (OH°).

La continua innovación de estas tecnologías está propiciando nuevos desarrollos para la aplicación de nuevos fotocatalizadores. Uno de fotocatalizadores que más atención ha recibido es el óxido de titanio (TiO_2) para la aplicación de los tratamientos de agua y purificación del aire, la energía de su brecha prohibida tiene un valor de 3.2 eV, por lo que solo puede ser activado con luz ultravioleta, la luz solar solo comprende un 4% de esta radiación por lo que es importante estudiar y encontrar otros fotocatalizadores que sean fotoactivados con luz visible [2].

Recientemente los oxihaluros de bismuto BiOX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{F}$) han llamado la atención por su potencial aplicación en la fotocatalisis, debido a que presentan estructuras tetragonales caracterizadas por la presencia de especies del tipo $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, haciendo que el área de contacto con el contaminante aumente mejorando la eficiencia de la actividad fotocatalítica.

En este trabajo, las muestras de Bi_2O_3 , BiOCl , BiOBr , BiOI , BiOF se depositaron como películas delgadas sobre vidrio, aunque esto hace que el área de contacto sea menor si se compara con los materiales en polvo. La ventaja que se tiene al trabajar con las muestras soportadas en un sustrato es que se pueden usar para más de un ciclo, además se evitan procesos posteriores para la remoción de estas, ya que en el caso de los polvos se tiene que filtrar y centrifugar y solo funcionan para un ciclo.

Las películas se sintetizarán en el Instituto de Investigaciones en Materiales por dos métodos diferentes por rocío pirolítico y posteriormente un tratamiento de baño químico. Ambas técnicas son de bajo costo, además de que no se necesita de precursores de alta pureza y se utiliza presión atmosférica para llevar a cabo los depósitos. Las muestras se caracterizarán por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés SEM), Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS por sus siglas en inglés), espectrometría UV-VIS. Se compararán las actividades fotocatalíticas de cada material, esto se probará con la decoloración del colorante índigo carmín mediante mediciones de la absorbancia en función del tiempo y establecer condiciones para optimizar la eficiencia de degradación.

1.1 Hipótesis

La tendencia de los oxihaluros de bismuto a formar estructuras laminares es una característica favorable para una buena respuesta fotocatalítica. Es posible obtener estos oxihaluros en película delgada depositadas mediante diversas técnicas como rocío pirolítico y baño químico.

1.2 Objetivo General

Sintetizar películas delgadas de BiOF, BiOCl, BiOBr y BiOI y determinar su eficiencia fotocatalítica por medio de la decoloración de contaminantes orgánicos disueltos en agua.

1.3 Objetivos Particulares

- Sintetizar diferentes oxihaluros de bismuto (BiOBr, BiOCl, BiOF, BiOI) en película delgada a partir de Bi_2O_3 depositadas por rocío pirolítico y un baño químico con los haluros correspondientes.
- Caracterizar las películas mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectrofotometría UV-visible, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).
- Evaluar la actividad fotocatalítica de las películas por medio de la degradación de un compuesto orgánico disuelto en agua.
- Determinar la concentración óptima de las soluciones precursoras para obtener oxihaluros de bismuto en película delgada con buena calidad.
- Comparar la actividad fotocatalítica de los diferentes compuestos obtenidos.

CAPÍTULO 2.

MARCO TEÓRICO

Los métodos convencionales de depuración en aguas residuales como son filtración, decantación, adsorción con carbón activo, etc. no son lo suficientemente eficaces para conseguir aguas con un mínimo contenido de contaminantes, ya que los contaminantes más persistentes (fenoles, plaguicidas, fármacos, colorantes textiles) no son eliminados del agua contaminada [3], por lo que resulta necesaria otra etapa de tratamiento para lograr este objetivo. En esta etapa se aplican los procesos de oxidación avanzada (POAs), ya que son técnicas recomendadas en procesos donde el agua residual tiene una elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad [4].

Los POAs son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química aumentando la efectividad de la degradación del contaminante, debido a que involucran la generación y uso de especies con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo ($\text{OH}\bullet$). Este radical puede generarse por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica; transforma y destruye químicamente el contaminante hasta llegar a la mineralización, por lo que no generan subproductos que requieran procesos posteriores. Este tipo de reacciones se caracterizan por su no-selectividad y por las altas velocidades de reacción (entre 10^7 y $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [5, 6].

Existen diferentes procesos de oxidación avanzada, los cuales podemos clasificar de la siguiente manera: procesos homogéneos y procesos heterogéneos:

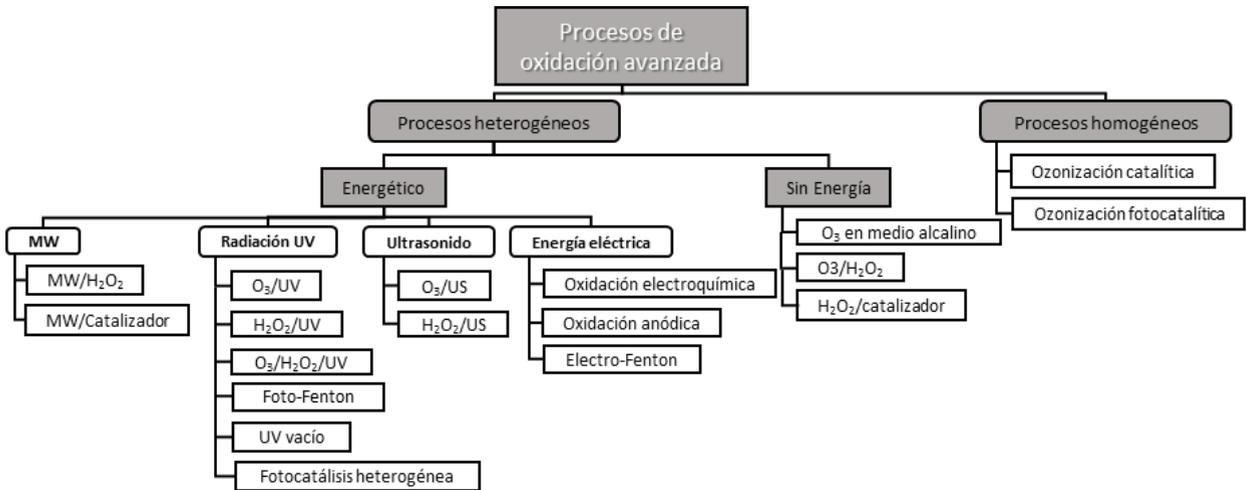


Fig 2.1. Diagrama de los diferentes procesos de oxidación avanzada, a presión y temperatura ambiente [7].

En este trabajo el proceso de oxidación avanzada que se emplea es la fotocatalisis, debido a que con él la degradación es eficiente para tratar efluentes de las industrias textiles o farmacéuticas. La posibilidad de utilizar luz solar supone una considerable reducción en los costos de operación y hace que la fotocatalisis sea un proceso atractivo para la remoción de contaminantes en el agua.

Antes de explicar el proceso de fotocatalisis es necesario entender la estructura de bandas de un semiconductor

2.1 Estructuras de bandas

Un cristal se puede ver como sistema electrónico que cumple con el principio de exclusión de Pauli, lo que hace imposible la existencia de dos electrones en el mismo estado cuántico. La cercanía de muchos átomos idénticos perturba los niveles energéticos atómicos, de modo que hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red. Para una red infinita, la diferencia entre dos estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de densidad de estados, como se muestra en la Fig. 2.2. Pueden formarse distintos conjuntos de bandas que pueden estar llenas o vacías, formándose así bandas de conducción y bandas de valencia. Entre las bandas, hay

intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos; cada uno de estos intervalos es una banda de energía prohibida. El tamaño de la banda de energía es variable y puede depender de la distancia entre los átomos, de su configuración electrónica y del número de electrones de enlace, entre otros factores.

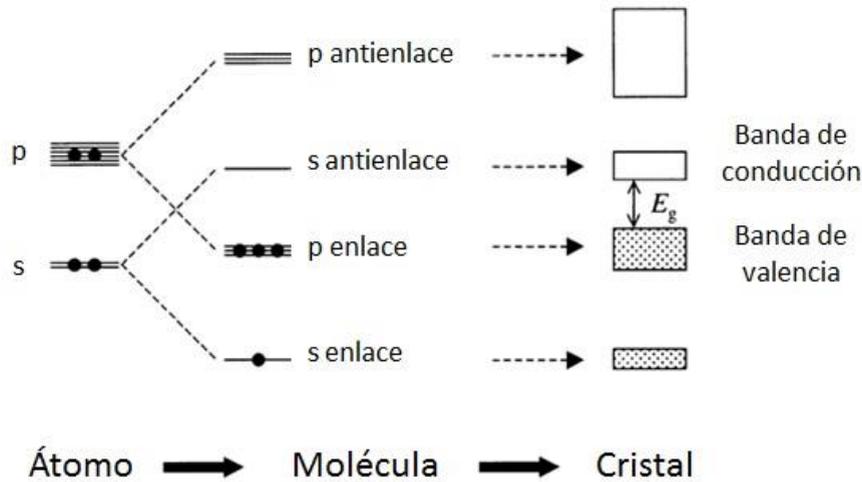


Fig.2.2 Diagrama de niveles electrónicos en un cristal covalente formado por cuatro átomos en su banda de valencia. Los estados s y p son estados híbridos que forman los orbitales moleculares enlace y antienlace los cuales se transforman en la banda de conducción y de valencia en un semiconductor [8].

Estas bandas de energía son características del material y no de uno de sus átomos aislados. Dependiendo del modo en el que se disponen las bandas de valencia y conducción, se presentan diferentes clases de materiales que son, conductores, semiconductores, aislantes. Si las bandas se solapan son materiales conductores, si las bandas están ligeramente separadas, se puede excitar un electrón con poca energía y que pase de una banda a otra y reciben el nombre de materiales semiconductores mientras que si las bandas están muy separadas se necesita mucha energía para pasar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción y estos son los materiales aislantes (Ver Fig. 2.3) [9, 10].

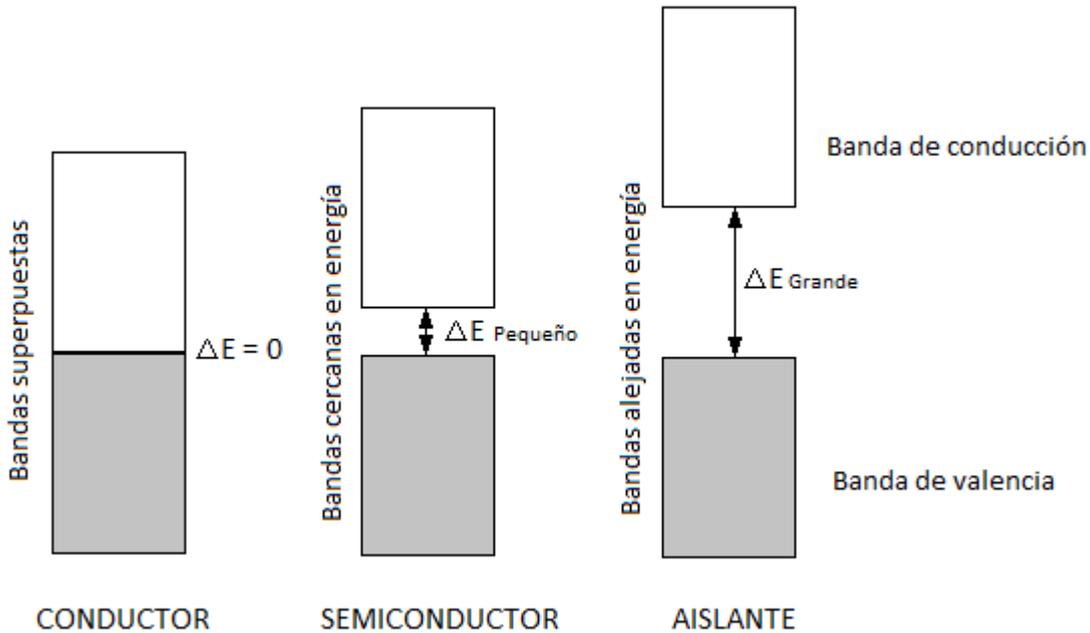


Fig.2.3 Esquema de los diferentes tipos de materiales de acuerdo a la posición de sus bandas de energía

• 2.1.1 Semiconductores

La conductividad eléctrica de los materiales semiconductores no es tan alta como la de los metales; sin embargo, estos tienen algunas características eléctricas únicas que los hacen especialmente útiles. Las propiedades eléctricas de estos materiales son extremadamente sensibles incluso con la presencia de pequeñas concentraciones de impurezas [11].

Cada electrón que se excita a la banda de conducción deja detrás un electrón ausente en uno de los enlaces covalentes, o bien en terminología de bandas, un estado electrónico vacante en una banda de valencia. Por la influencia de un campo eléctrico, la posición de este electrón ausente dentro de la red cristalina es ocupada por otro electrón de valencia para completar el enlace pero, a su vez, deja un electrón ausente en otra posición. Como esta situación se repite sucesivamente, puede imaginarse que el electrón

ausente se mueve. Este proceso se simplifica tratando al electrón ausente de valencia como una partícula cargada positivamente por lo que existen dos tipos de portadores de carga (electrones libres y huecos) [12]. Ver Fig. 2.4.

Pero el hecho de que un material sea semiconductor no significa que sea indicado para ser utilizado en un proceso fotocatalítico. Para que un semiconductor sea apropiado para los procesos fotocatalíticos debe cumplir con las siguientes características [13]:

- Valor de la brecha prohibida apropiado (en un intervalo de 1.7 eV a 3.7 eV)
- Tener una eficiente absorción de luz
- Una alta movilidad de portador de carga
- Una posición precisa de la posición de las bandas (las cuales pueden propiciar las reacciones de óxido-reducción en el agua)
- Químicamente estable
- No tóxico

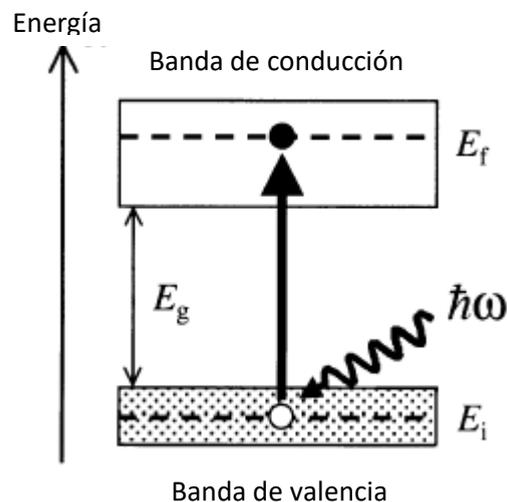


Fig. 2.4 Absorción interbanda entre un estado inicial E_i en la banda de valencia y un estado final con E_f en la banda de conducción que se encuentra vacía [8].

- 2.1.2 Brechas directas e indirectas

La energía de la banda prohibida representa la mínima diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción, sin embargo, la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción no siempre están en el mismo valor del momento de electrones, este es el caso de un semiconductor de brecha prohibida indirecta, como se observa en la Fig. 2.5. En el caso de un semiconductor de banda prohibida directa, la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción se producen en el mismo valor de cantidad de movimiento [8].

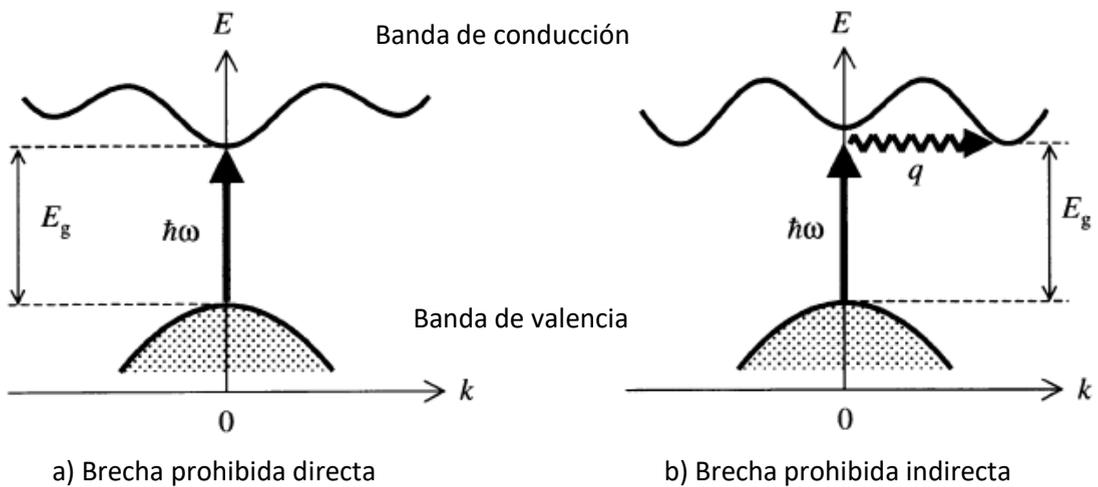


Fig.2.5 Transición interbanda en solidos a) brecha prohibida directa, b) brecha prohibida indirecta. El eje vertical representa el proceso de absorción, mientras que la flecha ondeada representa la parte de absorción del fonón [8].

2.2 Fotocatálisis

La fotocatálisis es un proceso catalítico que está constituido por un semiconductor el cual se pone en contacto con un contaminante. El proceso de la fotocatálisis comienza cuando el semiconductor se irradia con una luz de longitud de onda de igual o mayor energía que la de su brecha prohibida, por lo que ocurre la fotogeneración de pares electrón-hueco en la superficie [14].

Otro aspecto importante para la activación de la actividad fotocatalítica de los semiconductores es la posición de sus bandas ya que éstas pueden determinar cuáles son las reacciones que pueden llevarse a cabo en su superficie. En un diagrama electrónico de niveles de energía, el valor máximo de la energía de la banda de valencia (E_{BV}), corresponde a la capacidad de oxidación de los huecos mientras que el mínimo de energía de la banda de conducción (E_{BC}) determina la capacidad de los electrones para realizar los procesos de reducción [13]. Con las propiedades mencionadas anteriormente, si el semiconductor tiene especies adsorbidas en su superficie, se produce la transferencia de electrones de la banda de conducción, estos electrones reducen el oxígeno adsorbido en la superficie del semiconductor y lo vuelven un radical superóxido $O_2^{\circ-}$ (Ecuación 2.3). Los radicales $O_2^{\circ-}$ actúan como agentes muy oxidantes y también contribuyen a la formación de peróxido (Ecuaciones 2.4 y 2.5) Por otro lado, los huecos en la banda de valencia oxidan el contaminante o el agua adsorbida (Ecuación 2.2) para formar radicales hidroxilo (OH°), que tienen un poder oxidante muy fuerte. Estos radicales reaccionan a su vez con la materia orgánica (Ecuación 2.7). Los radicales formados reaccionan con las moléculas de compuestos orgánicos y hacen que los contaminantes se desintegren hasta obtener CO_2 y H_2O . Los electrones y huecos se recombinan en tiempos del orden de nanosegundos, similares a los procesos redox [14, 15].



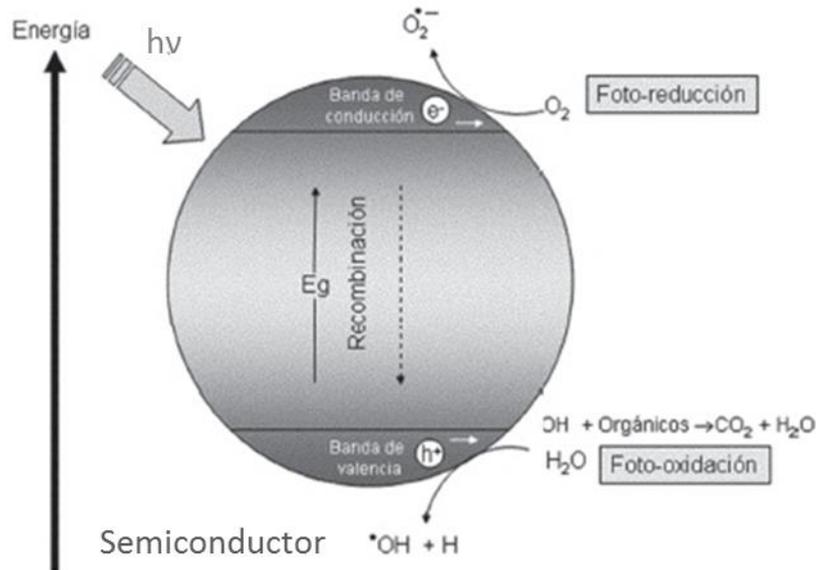
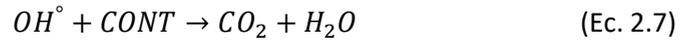
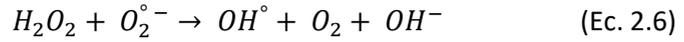


Fig.2.6 Diagrama del proceso de fotocatalisis

De forma reducida en la fotocatalisis, se presentan las siguientes etapas

- 1) Transferencia de los reactivos a la superficie.
- 2) Adsorción de al menos uno de los reactivos.
- 3) Reacción en la fase adsorbida.
- 4) Desorción del/de los producto/s.
- 5) Remoción de los productos de la región interfacial

La fotocatalisis puede ser heterogénea u homogénea. Cuando implica que el fotocatalizador y el contaminante se encuentran en diferentes fases se dice que es heterogénea, en este caso el fotocatalizador es un sólido que puede estar en polvo o inmovilizado y el contaminante se encuentra en fase líquida; por el contrario en la

fotocatálisis homogénea el fotocatalizador y el contaminante se encuentran en la misma fase [16].

Para una efectiva fotocatalisis el valor mínimo de la banda de conducción tiene que ser más negativo que el potencial redox de (H^+/H_2 (0 eV vs NHE) esto asegura la producción de radicales hidroxilo en el proceso de la fotocatalisis, mientras que el valor máximo de la banda de valencia de un semiconductor, debe ser más positivo que el potencial redox de O_2/H_2O (1.23 eV vs NHE), lo que ocasiona que se produzcan radicales súper oxido. [17].

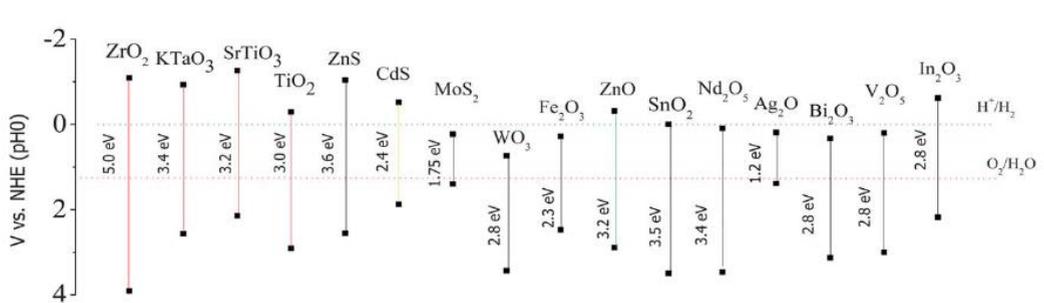


Fig. 2.7 Posición de bandas de distintos semiconductores utilizando como referencia electrodo normal de hidrogeno (NHE) [17].

• 2.2.1 Conceptos cinéticos de la fotocatalisis heterogénea.

La cinética química aborda cuestiones importantes en la fotocatalisis heterogénea, trata la determinación experimental y el análisis de la cantidad transformada de una sustancia (concentración) en función del tiempo. En otras palabras, la cinética química se refiere a la velocidad de reacción y el rendimiento. A diferencia del equilibrio químico en el que los reactivos y los productos están en estado de equilibrio dinámico, la cinética química está relacionada con la desaparición o la aparición de sustancias químicas, las cuales tienen consecuencias directas sobre la velocidad de reacción.

Durante las reacciones fotocatalíticas se pueden formar diversos productos en distintas cantidades, por lo que es más conveniente medir las velocidades de reacción basadas en la desaparición y aparición de los productos midiendo la propiedad que sea más fácil de medir, puede ser color, concentración etc.

Varios procesos fotocatalíticos son descritos por diferentes modelos cinéticos, tales como pseudo orden cero, pseudo primer orden y modelos de pseudo segundo orden. Como la mayoría de los procesos estudiados se monitorean con base a la desaparición de las especies iniciales, los esquemas cinéticos son referidos como modelos de decaimiento. El tratamiento integral de las ecuaciones de velocidad diferencial produce leyes de velocidad integradas que pueden mostrar el perfil de desaparición o de desintegración del compuesto original sometido a destrucción fotocatalítica. Los modelos de decaimiento más comunes que se observan en los estudios de fotocatalisis son las leyes de tasa cero y la de primer orden.

El término pseudo- se ha utilizado comúnmente para prefijar el orden de una reacción porque en realidad uno de los reactivos en sistemas catalíticos actúa como un catalizador y su concentración permanece más o menos inalterada de modo que en lugar de tener una reacción de segundo orden por ejemplo, se observa una reacción de pseudo-primer orden [18]. De forma similar, cuando una sustancia a degradar (sustancia A) está en gran exceso, la superficie del catalizador queda completamente cubierta y la desaparición de la sustancia A se vuelve insignificamente dependiente de la concentración. A tal cobertura de saturación, se observará una reacción fotocatalítica de orden cero [19]. Si esta sustancia "A" experimenta una transformación tal que su concentración aparente permanece constante durante el proceso es posible describirla mediante la siguiente expresión

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (\text{Ec. 2.8})$$

2.2.1.1. Pseudo orden cero y pseudo primer orden

Normalmente, el orden cero se observa en una saturación superficial. Básicamente, la velocidad de una reacción de orden cero no varía con la concentración. En otras palabras, un cambio en la concentración no da lugar a ningún cambio en la velocidad de reacción. El orden cero significa que la velocidad es independiente de la concentración, puede presentarse en dos situaciones: cuando la velocidad es intrínsecamente independiente de la concentración y cuando la especie es abundante, de tal manera que su

concentración es prácticamente constante durante la reacción. En este último caso, es imposible detectar la dependencia de la velocidad con respecto a la concentración, y prevalece un orden cero aparente.

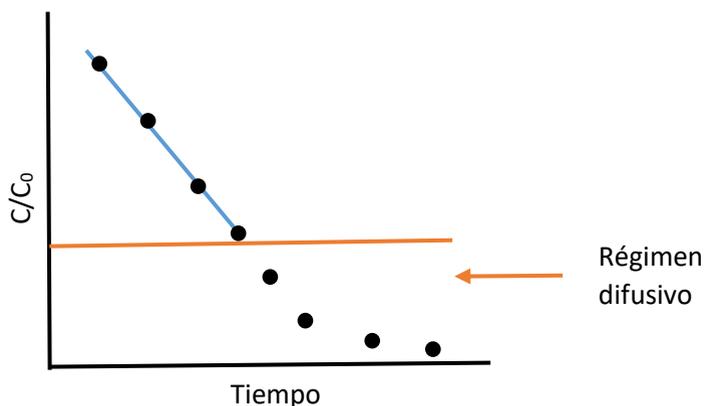


Fig. 2.8. Gráfica C/C0 vs tiempo en régimen difusivo

En el régimen cinético de reacción de pseudo primer orden la velocidad sí depende de la concentración del reactante. Por lo que se pueden presentar varias pendientes a baja concentración

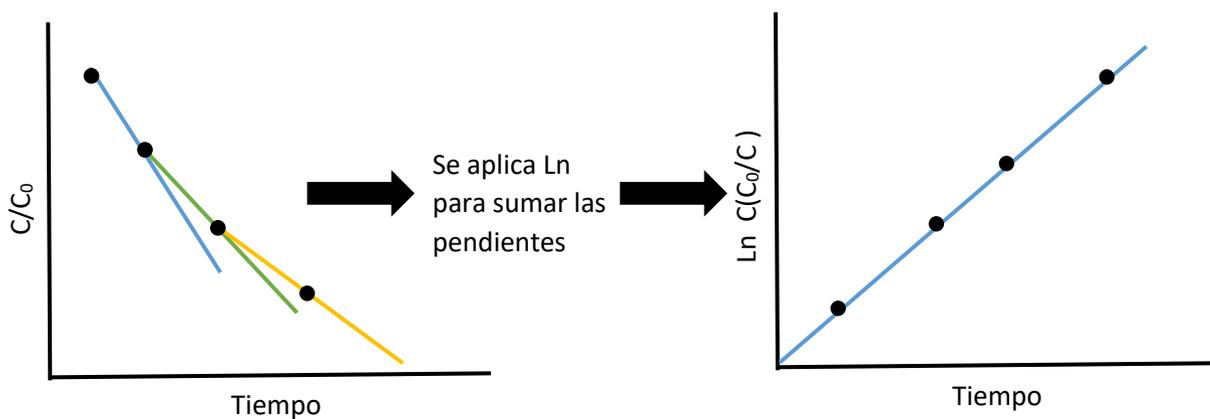


Fig. 2.9. Gráfica C/C0 vs tiempo en pseudo primer orden

Considerando una transformación fotocatalítica de una molécula "A"



La tasa de desaparición de “A” puede ser dada por una ecuación diferencial conocida como la ley de tasa diferencial, la cual está dada de la siguiente manera

$$r = \frac{-d[A]}{dt} = k[\text{reactante}]^n \quad (\text{Ec. 2.9})$$

Donde k es la constante de velocidad y n es el orden de la reacción. Una reacción es de primer, segundo o tercer orden dependiendo del valor de n (0, 1, 2 o 3 respectivamente). Los valores de k varían en cada esquema.

Para las reacciones de orden cero

$$r(\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}) = k[A]^0 \text{ o } r = k \quad (\text{Ec. 2.10})$$

Por lo que k esta expresada en $\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

Similarmente ocurre para la reacción de primer orden cuya ecuación está dada por

$$k = \frac{r(\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1})}{[A](\text{mol dm}^{-3})} \quad (\text{Ec. 2.11})$$

Las unidades de las reacciones de primer orden están dadas en s^{-1}

Para el caso de las ecuaciones de segundo orden

$$k = \frac{r(\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1})}{[A](\text{mol dm}^{-3})^2} \quad (\text{Ec. 2.12})$$

En donde las unidades son $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

De la misma manera las reacciones de tercer orden [20]

$$k = \frac{r(\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1})}{[A](\text{mol dm}^{-3})^3} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

Cuyas unidades se expresan como $\text{dm}^6 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

2.2.2. Materiales fotocatalíticos

Los criterios más importantes para la selección de un material fotocatalítico son los siguientes [21]:

- Resistencia a la fotocorrosión, al ataque de los reactivos e insolubilidad en el agua.
- Potencial redox de la banda de valencia suficientemente negativo para reducir y potencial redox de la banda de conducción suficientemente positivo para oxidar los hidroxilos o directamente el contaminante.
- Ancho de banda que permita la activación con radiación visible.
- Baja toxicidad
- Bajo costo

En el presente trabajo se consideró estudiar los oxihaluros de bismuto, BiOX (X= F, Cl, Br, I) como posibles semiconductores fotocatalíticos, ya que todos ellos cristalizan en forma de placas que podrían favorecer las reacciones de fotocatálisis. Los compuestos BiOX cristalizan en la estructura tetragonal de la matlockita (grupo espacial P4/nmm), una estructura de capas caracterizada por $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ y por placas intercaladas por dobles placas de átomos de haluros [22]. Estos compuestos cristalizan en estructuras en capas que consisten en cortes [X-Bi-O-Bi-X] (como se muestra en la figura 2.10), con un centro de bismuto que está rodeado por cuatro átomos de oxígeno y cuatro átomos de halógeno [23]

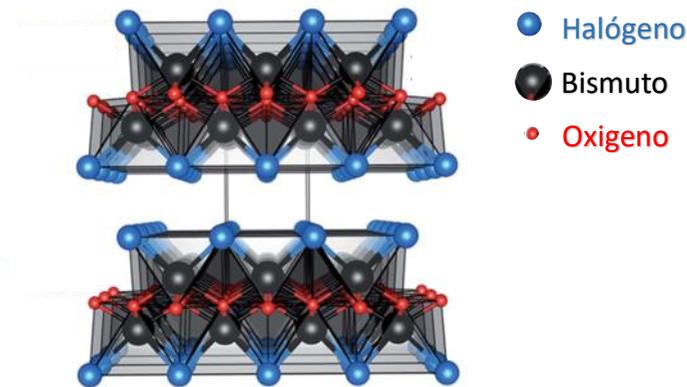


Fig. 2.10 Estructura de los oxihaluros de bismuto [24]

Además presentan un campo eléctrico estático interno perpendicular a cada capa el cual resulta ser eficaz dado a que mejora la separación de pares electrón-hueco. Xiao y colaboradores reportaron que esta característica proporciona excelentes propiedades fotocatalíticas y fotoelectroquímicas en el BiOCl, BiOBr y BiOI [25].

Zhang y colaboradores estudiaron las interacciones entre las capas de BiOX, utilizando cuatro funciones para el cálculo de las energías de formación de los materiales en monocapa, como se muestra en la Fig. 2.11. Primero se utilizaron cálculos DFT basado en el funcional PBE para evaluar las energías de formación para el caso de BiOF reportaron el valor de 0.06 eV para una sola capa lo que es menor a la energía de los átomos de F que se unen con la capa de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, lo que indica una capa de BiOF puede ser removida fácilmente del volumen de BiOF. Por otra parte los valores negativos -0.0006, -0.02 y -0.06 eV por átomo para las energías de formación de monocapas de BiOCl, BiOBr y BiOI podrían ser más estables y por lo tanto formarse espontáneamente. También se muestran cálculos realizados por el método HSE06 con el cual se generan energías de formación ligeramente positivas de 0.12, 0.004, 0.008 y 0.03 eV por átomo para BiOF, BiOCl, BiOBr y BiOI respectivamente, considerando estos materiales como una monocapa. Sin embargo se debe de tomar en cuenta las interacciones entre dos placas adyacentes de BiOX de una sola capa son débiles, por lo que se tomó en cuenta las interacciones electrostáticas dispersivas entre el átomo de halógeno.

Se concluye que los materiales BiOX se pueden obtener de manera factible, excepto para BiOF debido a su energía de formación relativamente alta [26].

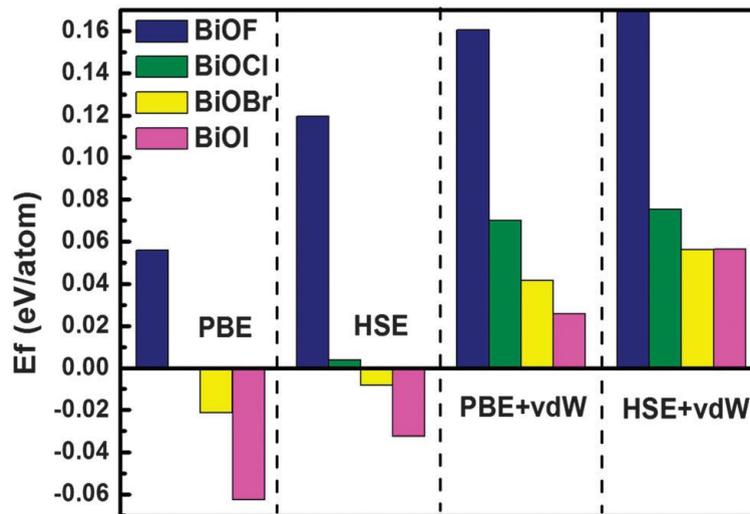


Fig. 2.11 Energías de formación de una sola capa de BiOX (X=F, Cl, Br, I) [26]

Por otra parte se han reportado experimentalmente los valores de la energía de la banda prohibida de los oxihaluros de bismuto con valores de 1.94 [27], 2.75 [28], 3.51 [28], 3.25 eV [29] para BiO, BiOBr, BiOCl y BiOF respectivamente. Huang W. y Zhu Q, reportan que los oxihaluros de bismuto presentan brecha prohibida indirecta a excepción de BiOF cuya brecha prohibida es directa. Se puede observar en la Fig. 2.12 la parte superior de la banda de valencia de BiOF y la parte inferior de la banda de conducción se sitúan en el punto Z, mostrando una característica directa, pero los máximos de la banda de valencia de BiOCl, BiOBr y BiOI se sitúan cerca del punto R, mientras que el mínimo de la banda de conducción se sitúa en el punto Z, por lo que si se marca un camino de R a Z, se exhibe la naturaleza indirecta de estos materiales [30].

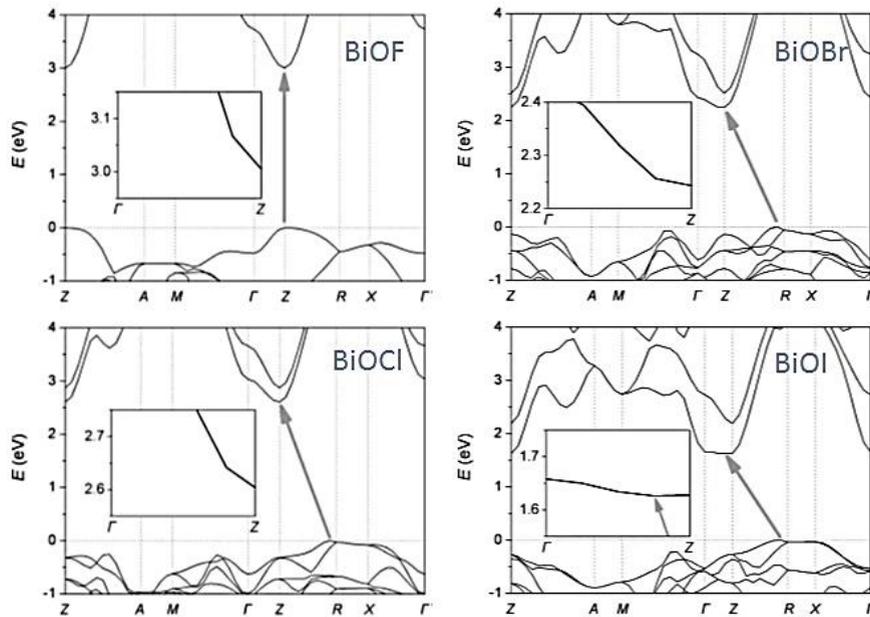


Fig. 2.12. Diagrama de E vs vector de onda k de las bandas de los oxihaluros de bismuto en un estado de relajación con estados Bi 5d [30]

La presencia de bandas de brecha prohibida indirectas pueden favorecer las reacciones fotocatalíticas al disminuir la recombinación de los pares electrón-hueco [31].

Usar materiales fotocatalíticos cuya base sea el bismuto, es de gran importancia para el país puesto que México es el segundo productor de bismuto a nivel mundial; al desarrollar una aplicación específica se le puede dar un valor agregado, ya que actualmente este elemento tiene un bajo costo.

● 2.2.3. Contaminantes Orgánicos

La industria textil es una de las más importantes de nuestro país la cual ha desarrollado una amplia gama de colorantes sintéticos que permiten acceder a una gran diversidad de tonalidades. Para nombrar esta variedad de productos no se utiliza la nomenclatura sistemática sino un nombre comercial y un código numérico, que se encuentran registrados en el Índice de Colores (Colour Index). La industria textil es una de las industrias con mayor consumo de agua y genera grandes volúmenes de aguas residuales que contienen contaminantes de diferente naturaleza, entre ellos destacan los colorantes.

Un colorante textil ha de cumplir una serie de propiedades imprescindibles:

- Fijarse sobre la fibra textil a teñir
- Tener resistencia al lavado y a la luz
- Cumplir determinadas condiciones de carácter sanitario [32].

El color de las sustancias depende del número de dobles enlaces conjugados. Entre mayor sea la extensión del sistema conjugado el tono de color se desplaza a verdes, azules y negros. El color aparece siempre como consecuencia de la acción conjunta de dos agrupaciones atómicas diferentes: el cromóforo y el auxóchromo. El grupo cromóforo es un grupo funcional tal como $-C=C-$, $-N=N-$ (grupo azo) y anillos aromáticos con electrones en orbitales n y/o π que dan origen al color que observamos. El cromóforo es por sí solo el responsable del color. Los sistemas cromóforos más importantes son:

- Cromóforos etilénicos
- Cromóforos azo: $-R-N=N-R$
- Cromóforos aromáticos:
 - derivados del trifenilmetano
 - derivados de la antraquinona
 - ftalocianinas
 - derivados heteroaromáticos

Las moléculas que tienen un grupo cromóforo pueden actuar como colorantes debido a que estos grupos son los responsables de la transferencia del color. Los dos tipos de colorantes industriales más importantes son los azóicos y los antraquinónicos.

Los grupos auxocromóforos son grupos de moléculas con pares de electrones no compartidos (-NH₂; -OH; -NO₂; -COOR, entre otros) las cuales modifican el color y la intensidad de la absorción características de un grupo cromóforo. Estos grupos, por sí mismos no confieren color. Los grupos auxocromáticos cuando son donadores de electrones (-OH, -OMe, -NH₂, NHR; NR₂) intensifican la absorción de luz y desplazan el máximo de su espectro a longitudes de onda mayores es decir, cambian el color a tonos azulados y verdes.

La mitad de los colorantes utilizados mundialmente son colorantes azoicos (es decir, contienen el grupo azo -N=N-) [32].

En el presente trabajo los colorantes utilizados fueron el azul ácido 113 y el índigo carmín (Fig. 2.13 y 2.14)

El azul ácido 113 pertenece a la familia de los colorantes ácidos se llama así, porque en la constitución química del colorante se encuentran moléculas de grupos ácidos. Son colorantes solubles en agua y se aplican generalmente en fibras de lana, nylon y fibras acrílicas. Otros usos importantes son el teñido de la piel y papel [33].

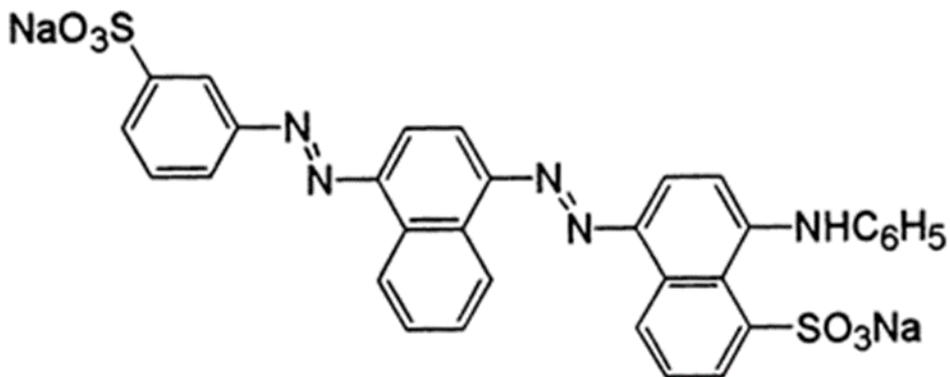


Fig. 2.13 Estructura de la molécula del colorante azul ácido 113

El índigo carmín tiene como principal aplicación en la industria textil de los pantalones de mezclilla. Tiene un alto punto de fusión (390 °C).

La estructura del color producido en un sistema conjugado o grupo H-cromóforas consisten de un simple enlace doble entre carbonos sustituidos por dos donadores NH y dos aceptores CO. En el proceso de teñido permanecen sin fijarse entre el 5% y el 20% [34].

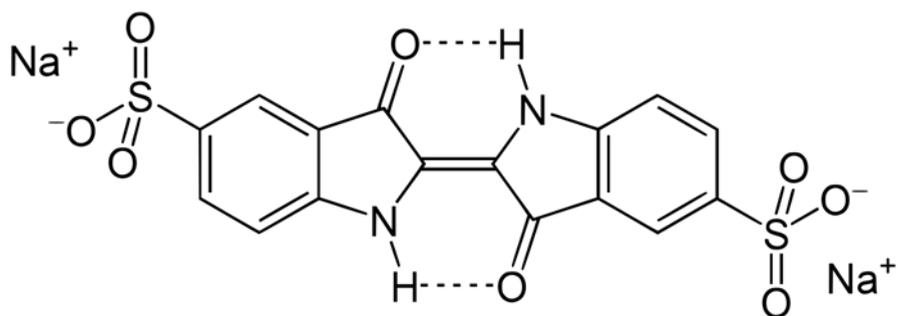


Fig. 2.14 Estructura de la molécula del colorante azul ácido 113

Es importante establecer correlaciones entre la estructura molecular de los contaminantes, su capacidad de degradación fotocatalítica, y conocer los diferentes intermediarios para tener una idea de las vías de la degradación y determinar si se generan compuestos tóxicos y estables.

CAPÍTULO 3.

TÉCNICAS DE DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS.

En el presente capítulo se hablará acerca de las técnicas experimentales para realizar los depósitos de los distintos materiales, así como las técnicas utilizadas para su caracterización.

3.1 Técnicas de depósito

Para el depósito de las películas se utilizaron dos técnicas, la de rocío pirolítico para obtener películas de Bi_2O_3 y la de baño químico para inducir una transformación de óxido al oxihaluro de interés.

- 3.1.1 Rocío Pirolítico

La técnica de depósito de películas delgadas por rocío pirolítico, es una técnica de relativamente de bajo costo, y fácil para preparar películas de óxidos metálicos, sulfuros, entre otros. Incluso puede utilizarse para la producción de películas multicapa. No requiere de sustratos o precursores altamente puros. Este método se ha empleado para depositar películas densas, películas porosas e incluso para la síntesis de polvos [35]. La técnica consiste en atomizar una solución precursora a temperatura ambiente por medio de una válvula, en donde en su interior se mezcla la solución precursora con un gas inerte a presión, formando pequeñas gotas que son rociadas sobre un sustrato colocado en un baño de estaño a una temperatura tal en la que pueda evaporarse el disolvente y las reacciones químicas lleven a cabo la descomposición del precursor.

Los atomizadores generan variaciones en los resultados del tamaño de la gota, el intervalo de atomización y la velocidad inicial de la gota, es decir la velocidad a la que abandona el atomizador. Este factor tiene efectos directos

sobre la velocidad a la que llega la gota a la superficie, el calentamiento de la gota por fricción y el tiempo que permanece la gota en movimiento. Durante la caída de las gotas, éstas experimentan cuatro factores que modifican su trayectoria y características. Estas fuerzas son, fuerza gravitacional, eléctrica, térmica y la ley de Stokes [36] .

El espesor de la película depende de la distancia entre la boquilla de la válvula y el sustrato, la concentración de la solución precursora y el volumen depositado.

La formación de la película depende del proceso del aterrizaje de la gota, la reacción y la evaporación del disolvente, que se relacionan con el tamaño de la gota. En condiciones ideales una película se forma cuando el disolvente se evapora justo antes de llegar al sustrato y el precursor reacciona para formar el compuesto deseado [37].

Las propiedades de la película dependen de la relación de la velocidad de la reacción, temperatura del sustrato, el gas con el que se mezcla la solución, tamaño de gota y también la velocidad de enfriamiento después del depósito.

Los parámetros que hay que controlar durante el depósito son los siguientes:

- Solución precursora. Debe ser una solución homogénea y transparente, que sea estable, de no ser así puede contaminar el sistema y obstruir el paso de la solución ya sea en las mangueras, rotámetro o válvula.
- Temperatura. La temperatura del sustrato debe ser la adecuada para que se evapore el disolvente y se lleve a cabo la descomposición del precursor sobre el sustrato.
- Flujo del aire. Éste determina el tamaño de las gotas formadas en la válvula. Si el flujo es muy bajo produce gotas muy grandes, si el flujo es grande además de producir gotas muy pequeñas, puede hacer que éstas caigan fuera del baño de estaño y no se depositen en los sustratos.
- Flujo de la solución. Con este parámetro se puede variar la morfología de la película, pues determina la cantidad de masa que llega al sustrato en un intervalo de tiempo.

- Tipo de sustrato. El punto de fusión del sustrato debe de ser mayor a la temperatura a la que se calienta el baño de estaño.
- Tiempo de depósito. Cuando todos los demás parámetros se encuentran fijos, el tiempo de depósito determina el espesor de las películas. Tiempos más largos producirán películas más gruesas, dado que mayor cantidad de solución se rocía sobre el sustrato.

El sistema con el que se cuenta en el laboratorio consiste de una cámara de acrílico, en el centro de la parte superior de la cámara, se encuentra la válvula de rocío y situada bajo de ella a 27 cm de distancia se encuentra el baño de estaño en el cual se colocan los sustratos, para ser llevados a la temperatura que requiera el depósito.

La solución se rocía a temperatura ambiente por medio de la válvula de aspersion sobre los sustratos. Los precursores reaccionan y forman un compuesto químico.

Para controlar la atomización que produce la válvula, se pueden variar los flujos del aire y de la solución por medio de rotámetros, la temperatura del baño de estaño que se establece por 5 resistencias que están debajo de este y están conectadas a un controlador de temperatura, como se muestra en la Figura 3.1.

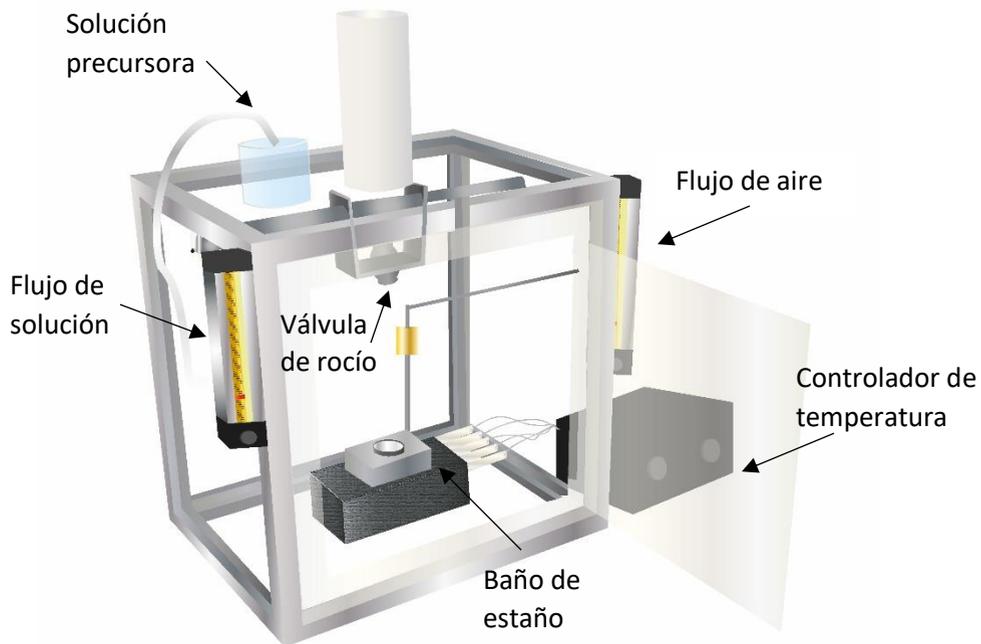


Fig. 3.1 Diagrama del sistema de depósito de rocío pirólitico

- **3.1.2 Depósito por baño químico**

En esta técnica, se parte de una solución acuosa con los iones de los elementos que se desean incorporar. El sustrato se sumerge en esta solución por un tiempo determinado a cierta temperatura, siendo estos los parámetros de depósito y los que proporcionan las propiedades de la película, juntos con las concentraciones de elementos en la solución. En la superficie del sustrato ocurre una reacción química provocando la formación de la película.

3.2 Limpieza de sustratos

Para depositar las películas se necesitan sustratos de vidrio de 1.25 cm x 2.5 cm, los cuales se lavan previamente al depósito. El lavado consiste en 3 pasos: se colocan los sustratos en un recipiente, se agrega tricloroetileno hasta cubrir los sustratos y se meten en un baño ultrasónico durante 5 minutos, después se retira el tricloroetileno, se repite este paso pero ahora agregando acetona y por último se hace lo mismo pero con metanol. Los sustratos limpios se secan con nitrógeno a presión.

3.3. Preparación de soluciones

- 3.3.1 Síntesis de películas de Bi_2O_3

Para preparar la solución con la cual se obtienen las películas de Bi_2O_3 se utiliza, acetato de bismuto $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Bi}$ de Sigma-Aldrich, $\geq 99.99\%$ de pureza) 0.05 M disuelto en 25% v/v de ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)). Se deja en agitación durante 40 minutos a 45 °C. Una vez disuelto el acetato de bismuto, se agrega 75% v/v de agua desionizada. La solución es homogénea, transparente y estable a presión y temperatura ambiente.

- 3.3.2. Síntesis de películas de BiOBr , BiOCl y BiOF

Para la obtención de películas de BiOBr , BiOCl y BiOF , se sumergen las películas de Bi_2O_3 en baños químicos de diferentes compuestos (KBr , HCl 37% wt in H_2O , HF 42% wt in H_2O todos de Sigma-Aldrich), dependiendo del material deseado, a temperatura ambiente como se indica en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Preparación de soluciones precursoras

Película precursora	Solución del baño químico	Película obtenida	Tiempo
Bi ₂ O ₃	HF (0.03 M)	BiOF	15 min
Bi ₂ O ₃	HCl (0.15 M)	BiOCl	1 hr
Bi ₂ O ₃	KBr (0.1 M) y CH ₃ -COOH (C ₂ H ₄ O ₂) (0.03 M)	BiOBr	1.5 hr

Las muestras de BiOF se prepararon sumergiendo películas de β -Bi₂O₃ durante 15 minutos en la solución de ácido fluorhídrico, y al sacarlas de la solución se dejan secar. El mismo procedimiento sucede para las películas de BiOCl, a diferencia que el tiempo en el que permanecen sumergidas es mayor, puesto que se dejan 1 hr en la solución.

En las películas de BiOBr se preparan con una solución con ácido acético y KBr disueltos en agua, las películas de Bi₂O₃ se dejan sumergidas por una hora y media, se saca la película se deja secar. Esto se repite 3 veces cambiando la solución en cada ciclo y finalmente se enjuagan las películas en el baño ultrasónico por si llegaron a tener restos de KBr.

● 3.3.3. Síntesis de películas BiOI

Las películas de BiOI no se obtuvieron a partir de una base de Bi₂O₃ como las películas de BiOF, BiOCl, BiOBr sino se depositaron directamente. Debido a que la solución precursora era un poco viscosa y no había la presión necesaria para hacerlas pasar por las mangueras del sistema. Se intentó depositar por rocío ultrasónico pero la solución no nebulizó por lo que se optó por hacer un rocío manual con un atomizador que no pasara por las mangueras del sistema. La solución con la que se hicieron los depósitos se preparó con nitrato de bismuto (Bi(NO₃)) 0.02 M y ioduro de amonio (NH₄I) 0.04 M diluidos en etilenglicol (Todos de Sigma-Aldrich). La solución es homogénea, estable a la presión y temperatura ambiente y es amarilla translúcida y un poco viscosa. Las películas fueron depositadas a 275 °C, con un rocío manual el cual se encontraba a una distancia de 27 cm por encima de los sustratos.

3.4 Caracterización de las muestras

Las muestras fueron caracterizadas por distintas técnicas las cuales se muestran a continuación.

- 3.4.1. DRX

La difracción de rayos X en una muestra permite identificar las fases cristalinas, esto se puede hacer debido a que todos los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico. Se pueden estudiar polimorfismos, transiciones de fase, determinación de diagramas de fase [38].

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se produce al interactuar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con un cristal. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte del cristal, manteniendo la longitud de onda de la radiación y de la interferencia constructiva de las ondas que están en fase, dispersándose en determinadas direcciones del espacio.

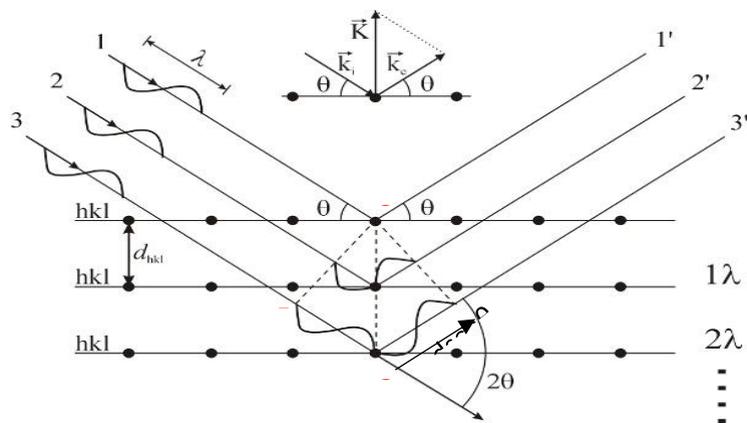


Fig. 3.2 Diagrama de difracción de rayos X en un material cristalino.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

La hipótesis de Bragg consiste en imaginar la difracción como una reflexión de los rayos X originada por "espejos" imaginarios formados por planos de átomos de la red cristalina. Debido a la naturaleza repetitiva del cristal, estos planos estarían separados entre sí por distancias constantes d .

Los dos haces de rayos X, de longitud de onda λ , inciden en fase sobre los planos imaginarios, con un ángulo de incidencia θ , y forman un frente de ondas.

Para que exista reflexión es necesario que tras la reflexión ambos haces sigan estando en fase, situación que sólo ocurrirá si la diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda OF es un número entero de veces la longitud de onda (Ver Fig. 3.2).

Esa condición equivale a decir, que la suma de los segmentos FG y GH corresponde a un número entero (n) de veces la longitud de onda (λ):

$$FG + GH = n\lambda$$

pero $FG = GH$ y $\sin \theta = FG / d$ es decir: $FG = d \sin \theta$

con lo que la expresión se convierte en (conocida como la ley de Bragg):

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$



Fig. 3.3 Equipo de difracción de rayos X Rigaku-Ultima IV system

Se realizó difracción de rayos X de las películas de Bi_2O_3 , BiOBr , BiOCl , BiOF y BiOI con un equipo Rigaku-Ultima IV system ($\text{CuK}\alpha$ 1.5406 Å, 40 kV, 44 mA) (Fig. 3.3) para identificar los compuestos presentes y determinar la fase cristalina en que se encuentran. También fue útil para a ver si contenían impurezas de otro compuesto, calcular el tamaño del cristal, la estructura cristalina y el grupo espacial al que pertenecían.

• 3.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento capaz de ofrecer información morfológica de la superficie de la muestra. Su funcionamiento se basa un haz de electrones que hace un barrido sobre un área de la muestra. Los electrones interactúan con los átomos de la superficie de la muestra y en respuesta se producen diferentes partículas o señales que se analizan con detectores que permiten la reconstrucción de una imagen tridimensional de la superficie. El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con detectores.

Detector de electrones secundarios (SE): es el que ofrece la típica imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada. Es la señal más adecuada para la observación de la muestra por ser la de mayor resolución.

Detector de electrones retrodispersados (BSE): también ofrece una imagen de superficie aunque de menor resolución. Su ventaja consiste en que es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie. Si tenemos una superficie totalmente lisa observaremos distintos tonos de gris en función de que existan varias fases con distintos elementos.

Detector de rayos X (EDS): es el que recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, podemos obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que deseemos de la superficie. Por ello se conoce esta técnica como Microanálisis por EDS.

Detector de rayos X (WDS): similar al anterior, pero en vez de recibir y procesar la energía de todos los rayos X a la vez, únicamente se mide la señal que genera un solo elemento. Esto hace que esta técnica, aunque más lenta, sea mucho más sensible y precisa que la de EDS. Realmente son complementarias, pues el EDS ofrece una buena información de todos los elementos presentes en la superficie de la muestra y el WDS es capaz de resolver los picos de elementos cuyas energías de emisión estén muy cercanas, así como detectar concentraciones mucho más pequeñas de cualquier elemento y, sobre todo, de los ligeros.

Detector de electrones retrodispersados difractados (BSED): en este caso sólo se reciben aquellos electrones difractados por la superficie de la muestra que cumplen la ley de Bragg en el punto que son generados, es decir, se trata de una señal que nos aporta información de la estructura cristalina de la muestra. Si conocemos previamente la o las fases cristalinas presentes en nuestra muestra, el sistema es capaz de procesar la señal que recibe en forma de "líneas de Kikuchi" y ofrecer una variada información cristalográfica: orientación de granos, orientaciones relativas entre ellos, textura, identificación de fases, evaluación de tensión, fronteras de grano, tamaño de grano.

Microscopio electrónico de barrido

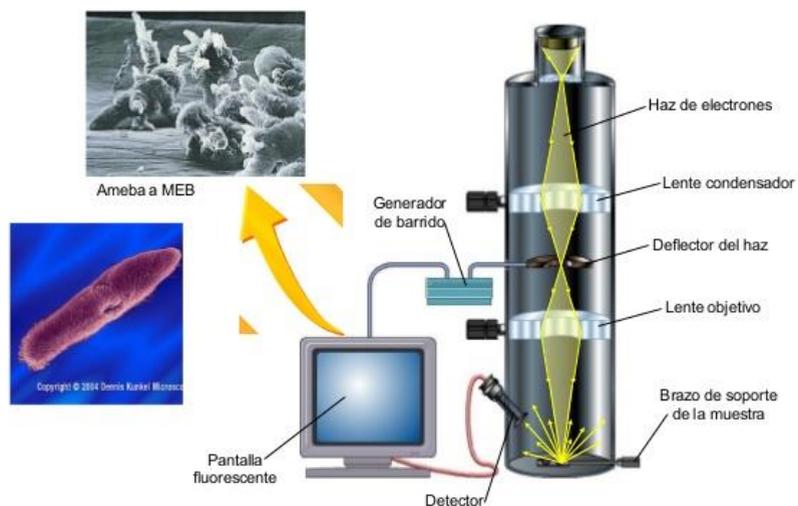


Fig. 3.4 Diagrama del microscopio electrónico de barrido

Las películas de Bi_2O_3 , BiOBr , BiOCl , BiOF y BiOI fueron caracterizados por un microscopio electrónico de barrido JEOL 7600F, en el cual se obtuvieron las imágenes de la morfología de las películas.

• 3.4.3. Ángulo de contacto

El ángulo de contacto es un parámetro fundamental para caracterizar las propiedades de hidrofobicidad, humectación y biocompatibilidad en los materiales. Esta medición es importante para las películas debido a que son sumergidas en agua para la remoción de los contaminantes por lo que se requiere que exista mojado.

El ángulo de contacto es el ángulo que forma el líquido respecto a la superficie de contacto con el sólido (Ver Fig. 3.5). Las mediciones de éste sobre las películas nos proporcionan una medición inversa de la propiedad de mojado. Si el ángulo de contacto es menor a 90° se dice que el sustrato

se moja y se genera una adhesión entre el agua y el sustrato. Si el ángulo es igual o mayor a 90° entonces el sustrato no se moja.



Fig. 3.5. Esquema del ángulo de contacto de una gota en contacto con una superficie

Otra propiedad que se puede determinar con el ángulo de contacto es determinar la energía superficial.

Cuando una superficie tiene una alta energía superficial, es decir que tiene tendencia para atraer, y el adhesivo dispone de una baja tensión superficial, tiene poca resistencia a deformarse o romperse, es cuando se produce un buen mojado del adhesivo sobre el sustrato (Fig. 3.6).

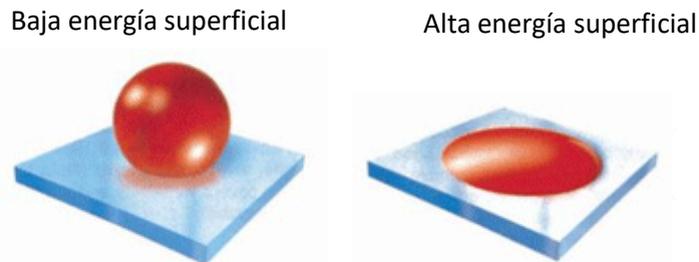


Fig. 3.6 Esquema de dos sustratos con diferente energía superficial

La energía superficial tiene dos componentes: polar y dispersa. La componente polar se debe a la interacción coulombiana debido al dipolo permanente presente en la superficie. La componente dispersa está relacionada a la interacción de Van der Waals que se debe a la interacción entre los átomos con las moléculas. Puede existir el caso en el que exista una superficie no polar.

La componente polar atrae las gotas de agua, mientras que la dispersa las repele.

Mediante la medición del ángulo de contacto con al menos dos líquidos diferentes (en este caso agua y diodometano, cuyos valores son conocidos) sobre la superficie de un sólido se puede analizar la energía de la superficie y determinar el valor de cada una de las componentes.

Usando el método de Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK) podemos determinar la energía de superficie.

De acuerdo a la ecuación de Young hay una relación entre el ángulo de contacto, la tensión superficial del líquido σ_l , la tensión interface σ_{sl} entre el líquido y el sólido y la energía libre superficial del sólido.

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cdot \cos\theta \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Con esta ecuación de puede determinar la energía libre superficial, mientras que el segunda variable σ_{sl} se puede determinar mediante el método de Fowkes.

La tensión interface σ_{sl} , es calculada basándose en dos tenciones superficiales y de interacciones similares entre las fases. Estas interacciones son interpretadas como la media geométrica dispersa y la parte polar de la tensión superficial o la energía libre superficial

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2(\sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P \cdot \sigma_l^P}) \quad (\text{Ec. 3.2.})$$

Mediante la medición del ángulo de contacto con al menos dos líquidos diferentes (en este caso agua y diodometano, cuyos valores son conocidos) sobre la superficie de un sólido se puede analizar la energía de la superficie y determinar el valor de cada una de las componentes.

- 3.4.4 Espectroscopia de Fotoelectrones por rayos x (XPS)

Un proceso básico para la técnica XPS es cuando un fotón interacciona con un electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón y ocurre la emisión del electrón del átomo.

Cuando ningún electrón ha sido emitido por el átomo, se debe a que la frecuencia de excitación del fotón es demasiado baja. Conforme aumentamos gradualmente la energía del fotón se comienza a observar la fotoemisión de electrones del átomo.

Por otra parte, la energía cinética de los electrones emitidos es linealmente proporcional a la frecuencia de los fotones excitados, si se utiliza fotones de energía muy superior a la energía del umbral, el exceso de energía es transmitido al electrón que se emite.

El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente rápido, 10-16 ns, y su física básica se describe mediante la ecuación de Einstein:

$$EB = hv - KE \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Donde EB es la energía de enlace del electrón en el átomo

hv es la energía de la fuente de rayos X

KE es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS.

Cuando un electrón está cargado negativamente se une al átomo por atracción con su núcleo positivo. Cuanto más interno es el electrón, más fuerte será su enlace. La energía de enlace de un electrón variará según el tipo de átomo (valor absoluto de su carga nuclear) y de los átomos que a él se unan (los cuales pueden alterar la distribución electrónica). En el caso de los isótopos, estos poseen distinto número de neutrones pero igual carga nuclear, por tanto no varía la energía de enlace.

La energía de enlace que se mide por XPS se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos.

Para los gases, la energía de enlace de un electrón es igual a su energía de ionización. En cambio, en los sólidos existe una influencia por parte de la superficie, y una energía adicional es necesaria para remover un electrón de la misma, esta energía extra es denominada función de trabajo.

Cuando un sólido es irradiado por rayos X, también puede ocurrir la emisión de electrones Auger. Cuando el electrón deja un hueco al ser arrancado de las capas externas un electrón de un nivel de energía externo puede caer en esta vacante, resultando en un exceso de energía. Este exceso de energía es frecuentemente liberada por la emisión de un fotón, el cual es emitido del átomo. La energía del electrón Auger corresponde a la diferencia entre la energía de la transición electrónica primaria y la energía de ionización para la capa de la cual el electrón Auger fue emitido. Esos niveles electrónicos dependen del tipo de átomo y del ambiente químico en el cual se encuentra el átomo. Estos electrones se diferencian de los fotoelectrones, y se caracterizan porque su energía es independiente de la energía de irradiación.

Las aplicaciones con el XPS, realizadas en los primeros 10 nm de una superficie son las siguientes [39]:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1%.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error $< \pm 10 \%$).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
- Información sobre estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones $\pi^* \rightarrow \pi$.
- Información de grupos orgánicos utilizando reacciones de derivación.

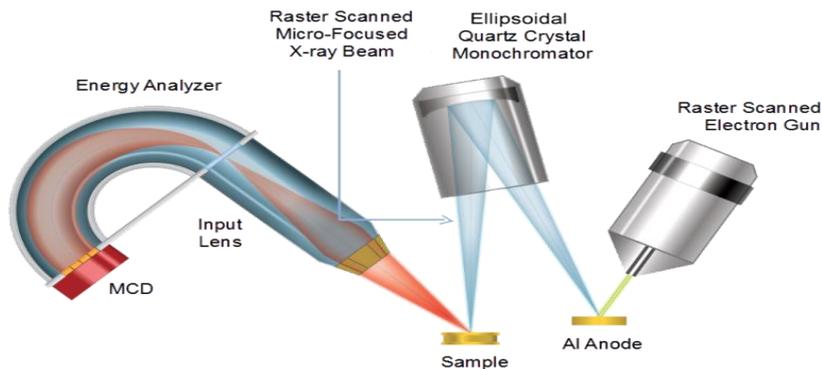


Fig. 3.7. Esquema del XPS

Para el análisis de Espectroscopia de Fotoelectrones por rayos X, XPS (por sus siglas en inglés, X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Se utilizó un sistema de ultra alto vacío (UHV) de Physical Electronics, Scanning XPS microprobe PHI 5000 VersaProbe II, con un detector analizador de 16 canales. Se utilizó una fuente de rayos X monocromática de Al K_{α} ($h\nu = 1486.6\text{ eV}$) a 25 W con haz de $100\ \mu\text{m}$ de diámetro. El espectro XPS se obtuvo a 45° respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante (CAE) $E_0 = 117.40\ \text{eV}$ para espectro de barrido completo y $E_0 = 11.75\ \text{eV}$ para espectros de alta resolución.

Se erosionó la superficie de la muestra con Ar^+ con 2 kV de energía durante 3 min., con corriente de haz 500 nA en $9\ \text{mm}^2$. La presión se mantuvo, durante la medición, en $4 \times 10^{-8}\ \text{Pa}$. La posición en energía se calibró con el orbital de Ag $3d_{5/2}$ en la posición de 368.20 eV con una resolución (FWHM) de 0.56 eV, Au $4f_{7/2}$ en 84.00 eV y C 1s en 285.00 eV.

● 3.4.5 Perfilometría

El perfilómetro es un aparato que permite determinar el espesor de películas delgadas. Consta de una punta móvil que recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante. La detección de los desplazamientos verticales que sufre la punta en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra permite determinar su perfil así como la rugosidad que presentan las muestras. El perfilómetro está asociado a un microscopio que permiten colocar la muestra y la aguja en la zona deseada.

La perfilometría de las películas de Bi_2O_3 , BiOBr , BiOCl , BiOF y BiOI se llevó a cabo con un perfilómetro Veeco Dektak 150, en donde se coloca un sustrato el cual no tiene película en una cierta área, con el fin de medir el espesor del sustrato con película y sin película y de esta manera obtener el espesor de las películas haciendo la diferencia de estos valores, como se muestra en la Fig. 3.8. Para la medición de la rugosidad se selecciona un área donde se encuentre depositada la película, para esta medición no es necesario contar con un escalón.

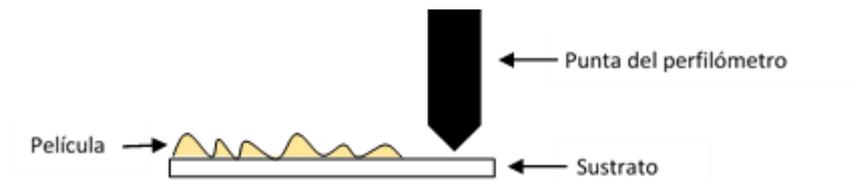


Fig. 3.8. Diagrama de barrido de un perfilómetro sobre una película

• 3.4.6. Propiedades Ópticas (Band gap)

La energía de la brecha prohibida (E_g) es importante conocerla en un semiconductor, ya que con ésta se determinan sus aplicaciones optoelectrónicas.

Transmitancia

La transmitancia óptica que se define como la fracción de luz incidente, a una longitud de onda específica, que pasa a través de una muestra.

$$T = T_0 e^{-\alpha d} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Donde α es el coeficiente de absorción, T_0 es la intensidad de luz incidente, d el grosor del material.

Despejando el coeficiente de absorción nos queda

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Conociendo el coeficiente de absorción es posible determinar el ancho de la brecha prohibida del semiconductor.

Reflectancia

La medida de la reflexión de la luz por la superficie de una sustancia en función de la longitud de onda constituye otra manera de análisis óptico de materiales. Estas medidas se realizan principalmente en aquellas longitudes de onda para las cuales un material es fuertemente absorbente, es decir para λ donde no es posible obtener un espectro de absorción. Las medidas de la reflectancia R en función de λ (generalmente para longitudes de onda visibles en el caso de semiconductores o en el ultravioleta en el caso de aislantes), proporcionan información acerca de la estructura electrónica de los sólidos, así como del estado de la superficie del material [40].

Pueden realizarse dos tipos diferentes de medidas de reflectancia: especular y difusa:

La reflectancia difusa consiste en la medida de la luz que ha sido difundida sobre la superficie del material en todas direcciones. Para medir la reflectancia difusa se utiliza una esfera integradora. El papel de la esfera integradora es recoger y enviar al detector toda la luz que provenga de la muestra, cualquiera que sea su dirección de salida. La esfera integradora también se acopla a los espectrofotómetros con objeto de aprovechar la fuente luminosa, el monocromador, la electrónica del equipo.

Utilizando los espectros de reflectancia se pueden calcular la energía de la brecha prohibida del semiconductor.

El siguiente modelo se usa para describir el comportamiento de la luz que viaja en el interior de un material que dispersa luz; que se basa en las siguientes ecuaciones diferenciales :

$$-di = -(S + K)idx + Sjdx \quad (\text{Ec. 3.6})$$

$$dj = -(S + K)jdx + Sidx \quad (\text{Ec. 3.7})$$

Donde i y j son las intensidades de la luz que viajan en el interior de una muestra hacia sus superficies no iluminadas e iluminadas, respectivamente; dx es el segmento diferencial a lo largo de la trayectoria de la luz; S y K son los llamados coeficientes K-M (Kulbelka-Munk) de dispersión y absorción, respectivamente. Estas dos últimas cantidades no tienen ningún significado

físico directo, incluso se pensó que parecen representar porciones de luz dispersada y absorbida, respectivamente, por unidad de longitud vertical. Este modelo se mantiene cuando el tamaño de partícula es comparable o menor que la longitud de onda de la luz incidente, la reflexión difusa no permite separar las contribuciones de la reflexión, refracción, difracción.

En el caso límite de una muestra infinitamente gruesa, el espesor y soporte de la muestra no tienen ninguna influencia sobre el valor de reflectancia (R). En este caso, la ecuación de Kubelka -Munk en cualquier longitud de onda se convierte en:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad (\text{Ec. 3.8})$$

Donde $F(R_{\infty})$ es la función de Kubelka-Munk donde $R_{\infty} = R_{\text{muestra}}/R_{\text{estandar}}$ [41].

Energía de la banda prohibida

Representando parabólicamente las bandas de valencia y de conducción de un semiconductor podemos ver que se relacionan de acuerdo a la siguiente ecuación

$$\alpha hv = A (hv - E_g)^{1/n} \quad (\text{Ec. 3.9})$$

Donde α es el coeficiente lineal de absorción del material, hv es la energía del fotón y A es la constante de proporcionalidad. Cuando la dispersión del material es perfectamente difusa, el coeficiente de absorción K se vuelve igual a 2α ($K = 2\alpha$). En el caso de brechas directas y teniendo en cuenta el coeficiente de dispersión K-M como constante con respecto a la longitud de onda, el uso de la función Kubelka-Munk en la Ec. (3.4) se obtiene la expresión:

$$[F(R_{\infty})hv]^2 = A(hv - E_g) \quad (\text{Ec. 3.10})$$

De esta manera obtenemos $F(R_{\infty})$ de la ecuación (3.8) y graficamos $[F(R_{\infty})hv]^2$ contra hv , de esta gráfica obtenemos el valor de E_g [41]

Para un semiconductor de banda prohibida indirecta, la parte superior de la banda de valencia no tiene el mismo valor del momento que la parte inferior de banda de conducción, por lo que las bandas se relacionan de la siguiente manera:

$$[F(R_{\infty})hv]^{1/2} = A(hv - E_g) \quad (\text{Ec. 3.11})$$

3.5 Seguimiento de la decoloración del contaminante

Para conocer la actividad fotocatalítica de las películas, se llevan a cabo pruebas en donde se introducen las películas en un vial con 10 ml de colorante diluido en agua, con una concentración de 5 ppm.

Se mide la absorción del colorante al inicio, después se introduce la película en el colorante y se deja en agitación constante en obscuridad, se mide cada 15 minutos y se repite este paso hasta que no se vea un cambio significativo en el valor de la absorbancia, esto es para medir la cantidad de colorante que pudiera quedar adsorbido en la superficie de las películas. Ya que se llegó a un valor constante en el valor de la absorbancia, se irradian las películas sumergidas en el colorante con una lámpara. Se hacen mediciones de la absorbancia del líquido cada media hora durante 3 horas.

Para medir la absorbancia de las muestras se toman 3 ml y se colocan en una celda de cuarzo dentro del espectrofotómetro UV-Vis 1800 de shimadzu y se analizan con el software UV-Probe

Con seguimiento de la absorbancia vs tiempo y se puede calcular el porcentaje de decoloración del colorante

El porcentaje de decoloración de la muestra se calcula mediante la siguiente formula:

$$\%Decoloración = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) * 100 \quad (\text{Ec. 3.8})$$

Donde C_0 y C son las concentraciones del colorante en su estado inicial y después de un tiempo t , respectivamente. Estas concentraciones se obtienen en el máximo del espectro de absorbancia como se observa en la Fig. 3.9.

Fig. 3.9. Cambio de la absorbancia del colorante IC pH 12 al ser irradiado con el simulador solar

- **3.5.1. Caracterización de las lámparas UV y simulador solar**

En las pruebas de fotocatalisis se utilizó una lámpara de luz UV y un simulador solar. En la Fig. 3.10 se observan los espectros de ambas lámparas.

En el caso de la lámpara de luz UV, tiene un espectro que va de 344 nm a 442 nm, con un máximo de intensidad en 368 nm, la irradiancia de esta lámpara es de 25.4 W/m^2 y tiene una potencia de 9 W. Por otro lado, el simulador solar tiene un espectro que va desde 336 nm hasta los 1010 nm, la irradiancia es de 360 W/m^2 y tiene una potencia de 150 W.

Fig. 3.10. Espectros de la lámpara de luz UV y simulador solar

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS

4.1 Síntesis de las películas

Las películas Bi_2O_3 que se utilizaron como base para las películas de oxihaluros se depositaron con los siguientes parámetros:

Tabla 4.1 Parámetros para los depósitos de las películas Bi_2O_3

T (°C)	Fg (psi)	Fs (psi)	tasa (ml/min)	Volumen (ml)	Tiempo (min)
450	80	30	5.8	100	17

Las películas obtenidas de Bi_2O_3 tienen un aspecto uniforme de color amarillo, después de someter las películas al baño químico correspondiente para cada oxihaluro, como se indicó en la tabla 3.1, el aspecto de las películas cambió. Las películas de BiOCl y BiOF en el que las películas pasan de tener un color amarillo a un color blanco.

Para las películas de BiOBr , el color se mantiene similar al de las películas base, la diferencia es de un amarillo fuerte se transforma a un amarillo claro. Otra cosa que se puede determinar por el cambio de color es un aproximado del valor que puede tener la brecha prohibida, para las películas del color blanco el valor de la brecha será más grande que el de las películas amarillas.

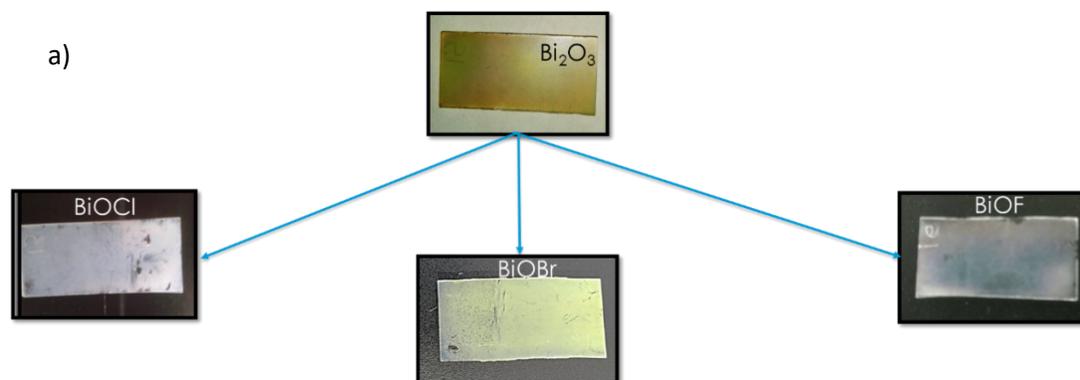


Fig. 4.1 a) Película de Bi_2O_3 obtenida por rocío pirolítico y películas de oxihaluros obtenidas por baño químico

Las películas de BiOI se sintetizaron manualmente con un atomizador y se hicieron 20 atomizaciones, se dejó pasar 30 segundos entre cada atomización. El aspecto de las películas es de un color naranja y a simple vista se observa que son películas irregulares en su superficie, por lo que podemos decir que son rugosas.



Fig 4.1 b) Película de BiOI

4.2 DRX

Para asegurar que las películas sean del material deseado, se realizaron los patrones de difracción de cada muestra de los distintos materiales. Para el caso del Bi_2O_3 , se comparó con la ficha de datos 01-078-1793 correspondiente al Bi_2O_3 en fase beta, los picos del patrón de difracción coinciden con esta ficha de datos, por lo que podemos decir que nuestra película es de Bi_2O_3

Fig. 4.2 Patrón de difracción de β -Bi₂O₃

Para la película de BiOF, se obtuvo una película con mezcla de BiOF y BiOF no estequiométrico ($\text{BiO}_{0.9}\text{F}_{2.35}$) cuyos picos indexados corresponden a las fichas de datos, 01-073-1595 y 01-089-4572 correspondientemente.

Fig. 4.3 Patrón de difracción de BiOF

En el caso de BiOCl, el patrón de difracción obtenido coincide con los datos de la ficha 01-082-0485.

Fig. 4.4 Patrón de difracción de BiOCl

Para la película de BiOBr se compara el patrón de difracción con la ficha 01-073-2061

Fig. 4.5 Patrón de difracción de BiOBr

Y para el caso BiOI se comparó con la ficha de datos número 01-073-2062.

Fig. 4.6 Patrón de difracción de BiOI

En la Fig. 4.7 se puede observar que los patrones de difracción de las películas que fueron sintetizadas a partir de películas de Bi_2O_3 , desaparecen las reflexiones de Bi_2O_3 . También en el análisis, se observó que todos los oxihaluros conservan la estructura tetragonal del Bi_2O_3 .

Las películas de Bi_2O_3 corresponden al grupo espacial P-421c (114), mientras que para las películas de oxihaluros el grupo espacial P4/nmm (129) es el mismo para todas.

Fig. 4.7 Patrones de difracción Bi_2O_3 , BiOF , BiOCl , BiOBr , BiOI

Tabla 4.2. Propiedades de las películas de Bi_2O_3 y BiOX

Compuesto	Estructura del cristal	Grupo espacial	Parámetros de la celda (Å)
Bi_2O_3	Tetragonal	P-421c	a=b=7.74, c=5.63
BiOF	Tetragonal	P4/nmm	a=b=3.74, c=6.22
BiOCl	Tetragonal	P4/nmm	a=b=3.89, c=7.36
BiOBr	Tetragonal	P4/nmm	a=b=3.92, c=8.11
BiOI	Tetragonal	P4/nmm	a=b=3.98 c=9.128

Otra cosa que podemos ver en la tabla 4.2 es que el parámetro c de la celda aumenta de acuerdo al radio atómico de cada halógeno, donde el parámetro c con menor tamaño es el de BiOF y BiOI el de mayor tamaño. Por otro lado los parámetros a y b de la celda disminuyen al pasar de Bi_2O_3 a BiOX , pero conforme se va aumentando el radio atómico de los haluros este valor incrementa.

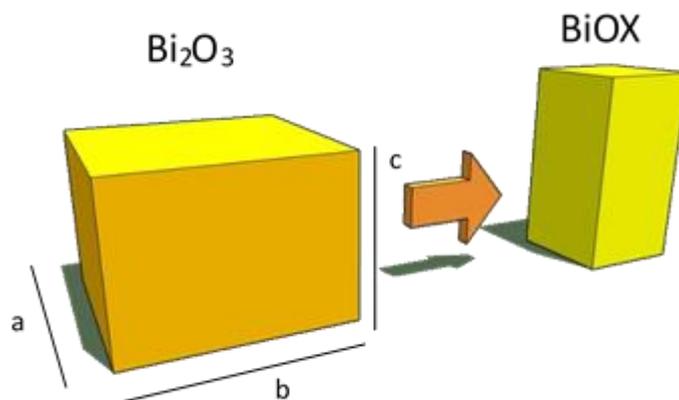


Fig. 4.8 Esquema de las estructuras cristalinas de Bi_2O_3 y BiOX

• 4.2.1 Tamaño del cristal

El tamaño de cristal generalmente se determina empleando la ecuación de Scherrer, donde se toma en cuenta el ensanchamiento del pico de difracción lo cual es originado por el tamaño del cristal de la muestra.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde:

τ es el tamaño del cristal

K es la constante de factor de forma cuyo valor es 0.9

λ la longitud de onda de la lámpara que genera la radiación

β es el ancho de la mitad de la altura del pico con mayor intensidad

θ es el ángulo de difracción

En la tabla 4.3 se muestran los tamaños de cristal obtenidos de las diferentes muestras de Bi_2O_3 , BiOBr , BiOCl , BiOF y BiOI , todas tienen un tamaño similar, a excepción de la película de BiOF , esto se puede deber a que el pico más intenso que presenta en el patrón de difracción genera un doblete con el pico más intenso de la fase no estequiométrica de la película por lo que el ancho de la mitad de la intensidad del pico no está muy bien definido.

Tabla 4.3 Tamaño del cristal de las diferentes películas de oxihaluros de bismuto y Bi_2O_3

Muestra	Tamaño de cristal (nm)
Bi_2O_3	17.22
BiOF	8.89
BiOCl	19.66
BiOBr	14.08
BiOI	15.05

4.3 Perfilometría

En la tabla 4.4 se encuentran los valores de los espesores y las rugosidades, en el caso de Bi_2O_3 , las películas tienen mayor espesor, esto se debe al que al sumergirlas en el baño químico, los ácidos las atacan. En el caso del BiOF y BiOCl si las películas se dejan más de 15 minutos, éstas comienzan a desprenderse ya que el vidrio es atacado por el HF.

En cuanto a la rugosidad vemos las películas más rugosas son las de BiOI, esto se puede ver a simple vista. También las películas de oxihaluros presentan mayor rugosidad que las películas de Bi_2O_3 y nuevamente la razón es por ser atacadas por los ácidos de los baños químicos. La rugosidad es importante para el proceso de fotocatalisis ya que con ésta se puede aumentar el área de contacto que hay entre el fotocatalizador y el contaminante, logrando que la fotocatalisis tenga una mayor eficiencia.

Tabla 4.4. Espesor y rugosidad de las películas

Material	Espesor (nm)	± (nm)	Rugosidad (nm)	± (nm)
Bi_2O_3	310.4	13.4	42.4	10.4
BiOF	118.6	92.0	64.6	54.1
BiOCl	116.5	85.8	69.4	20.3
BiOBr	238.0	57.9	48.3	40.9
BiOI	184.5	46.9	122.4	392.3

4.4 Microscopía de barrido electrónico (SEM)

De acuerdo a las imágenes obtenidas por SEM, vemos que las películas de los distintos materiales forman cúmulos en diferentes zonas, esto es conveniente en el proceso de fotocátalisis debido a que de esta manera se puede aumentar el área de contacto de la película con el contaminante.

Para las películas de Bi_2O_3 (Fig. 4.8 a-c) se puede ver que la morfología que presentan formas pequeñas estructuras que se encuentran compactadas, distribuidas aleatoriamente.

En las películas de BiOF (Ver Fig. d-f), la morfología de las películas, está conformada por aglomerados irregulares, en las cuales no se ven poros grandes entre ellas y comienzan a tener formas de esferas más definidas.

Si observamos las películas de BiOCl (Fig. 4.8 g-i) se ven láminas irregulares, en las que se crean porosidades debido a que no se observan aglomeraciones homogéneas en la película y comienzan a tomar forma de placas.

En el caso de las películas de BiOBr (Fig. 4.8 j-l) se presenta en su morfología una formación de hojuelas con una posición aleatoria y con porosidad entre ellas.

Para las películas de BiOI (Ver Fig. m-o) se observa una morfología de nano láminas acomodadas casi perpendiculares unas a otras, esta morfología funciona bastante bien, ya que este tipo de arreglos de lugar a una mayor área de contacto en las películas, haciendo que éstas sean favorables para las reacciones fotocatalíticas.

Comparando las películas, se observa que al aumentar el radio atómico de los halógenos se tiende a formarse placas, si vemos la película de Bi_2O_3 , la morfología comienza con pequeños cúmulos aglomerados sin forma definida, en las películas de BiOF se comienzan a formar esferas aglomeradas y en el caso de BiOCl se ve una morfología empieza a tomar forma de placas de manera no muy definida. En las películas de BiOBr la morfología es de hojuelas laminares y finalmente en las películas de BiOI la morfología ya tiene placas definidas.

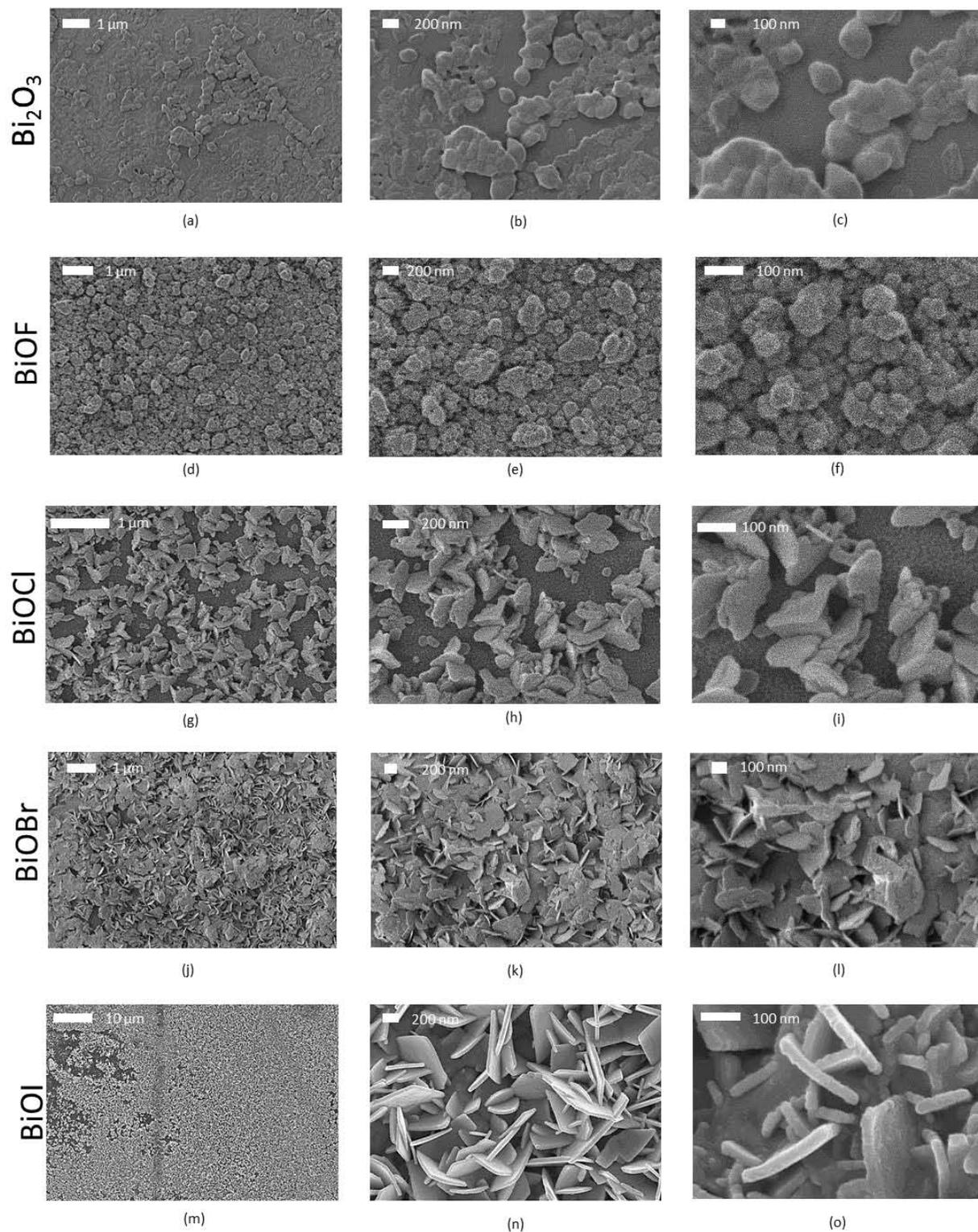


Figura 4.9 Comparación de las morfologías de los diferentes materiales a diferentes ampliaciones (a-c) Muestras de Bi₂O₃, (d-f) Muestras de BiOF, (g-i) Muestras de BiOCl, (j-l) Muestras de BiOBr, (m-o) Muestras de BiOI

4.5 Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X (XPS)

La técnica espectroscopia de fotoelectrones por rayos X, XPS, permitió hacer estudio de los estados de oxidación mediante el análisis de deconvolución de los orbitales Br 3d, Cl 2p, F 1s, I 4d, Bi 4f y O 1s, y perfiles de composición elemental al interior de las películas delgadas de oxihaluros de bismuto.

El análisis cuantitativo para los perfiles XPS utilizó factores relativos de sensibilidad atómica (ASF) derivadas de materiales de referencia, midiendo las áreas de orbital (I) y aplicando ASF, usando la ecuación empírica:

$$C_x = \frac{I_x / ASF_x}{\sum I_i / ASF_i}$$

Donde C_x es la fracción atómica del elemento x en una muestra [42]. Los factores de sensibilidad se pueden calcular a partir de la teoría o derivados empíricamente del análisis de muestras estándar. Las áreas de la curva del orbital se definen aplicando una corrección de fondo (*Shirley*) apropiada a través del intervalo de energía de enlace de los picos del orbital del elemento.

A continuación se muestra el análisis de XPS en donde se observan los espectros de los orbitales Br 3d, Cl 2p, F 1s, I 4d de los halógenos presentes en las películas con sus correspondientes estados de oxidación, resultado de la deconvolución (Figura 4.10). Las energías de enlace de cada halógeno corresponden a lo reportado en la base de datos [43].

Fig. 4.10 Espectros XPS de alta resolución de los halógenos en las muestras de oxihaluros de bismuto

En la siguiente figura 4.11 se presentan los espectros de XPS. Se puede apreciar que la energía de enlace del orbital Bi $4f_{7/2}$ para $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tiene un el valor de 159.79 eV, mientras que para los oxihaluros de bismuto esta energía aumenta, ya que los haluros tienen electronegatividades mayores. Esto hace que el enlace que se forma tenga más fuerza, por lo que la energía de enlace en el bismuto aumenta. Si ordenamos el valor de la electronegatividad de los elementos halógenos de menor a mayor estarían I, Br, Cl y F. Se aprecia que este orden se ve reflejado en el desplazamiento del valor de la energía de enlace, el que tiene un menor desplazamiento en la energía de enlace es el BiOI, mientras que el compuesto con flúor que es el más electronegativo, presenta el mayor desplazamiento en su energía de enlace. Con esto vemos que los halógenos están enlazados al bismuto.

Fig 4.11 Energía de enlace de los distintos oxihaluros en el orbital $\text{Bi}4f_{7/2}$

Para verlo de una manera más sencilla, en la tabla 4.5 se enlistan las diferencias que hay en las energías de enlace en el orbital $\text{Bi} 4f_{7/2}$ de cada oxihaluro con respecto al óxido de bismuto; entre más grande es el valor de la electronegatividad, (en la tabla se utilizó la escala de Pauling) mayor será la diferencia de la energía del enlace. Esto se puede explicar a que entre mayor electronegatividad habrá mayor atracción de los átomos en la red cristalina.

Tabla 4.5 Diferencia de la energía de enlace en el orbital Bi4F7/2 de los diferentes oxihaluros de bismuto

Material	Bi 4f _{7/2} BE (eV)	ΔBE (eV)	Electronegatividad halógenos
Bi ₂ O ₃	159.79	0	
BiOF	160.25	0.46	4
BiOCl	160.17	0.38	3.16
BiOBr	160.08	0.29	2.96
BiOI	159.98	0.19	2.66

También se realizó un perfil de profundidad XPS de cada muestra de oxihaluro de bismuto, desde la superficie, para ver la composición que estos tenían y ver que tanto había penetrado el haluro dentro de las películas o si solo se encontraba de manera superficial. Los perfiles se realizaron con 2kV y 1.0 μA/mm² en ciclos de erosión con iones Ar de 1 minuto.

En todos los perfiles el oxígeno es el que representa el mayor porcentaje en la muestra; las películas son muy delgadas (<200 nm) y se observa difusión de los componentes película en vidrio.

El carbono que se observa en los perfiles se debe al contenido de carbono que se encuentra en la superficie de la muestra por contaminación de depósito atmosférico; pero una vez que es erosionado disminuye a sólo el contenido residual de los precursores de la película. Los oxihaluros de bismuto presentan máximo en ese punto y luego disminuye hacia el interior de la película.

Nuevamente se puede observar que en el caso del BiOF, BiOCl y BiOBr que fueron sometidas a un baño químico, el espesor disminuyó en comparación a la película de base de Bi₂O₃, especialmente se observa que la película de BiOF es sumamente delgada, y lo que más se observa es la difusión de esta en el vidrio. Esto es congruente ya que al sumergir la película en HF éste es muy agresivo y ataca demasiado a la película.

En las películas de BiOI no se observa esto ya que se depositaron directamente y no sufrieron ninguna modificación, aunque siguen siendo demasiado delgadas y con gran difusión.

Fig. 4.12. Porcentajes de cada elemento presentes en las películas de óxido de bismuto y oxihaluros de bismuto, obtenido en los perfiles XPS.

Otra cosa que se observa en los perfiles es que la transformación de Bi_2O_3 a BiOX no solo fue superficial sino que en el perfil se puede observar que los halógenos penetraron el sustrato de vidrio y conforme se fue erosionando, en la película siguen presentes los oxihaluros de bismuto. Sería interesante cambiar de sustrato para ver si la película conserva las propiedades observadas hasta ahora, o si la difusión en el sustrato de vidrio influye significativamente.

4.6 Ángulo de contacto

En cada película se midió el ángulo de contacto que se tenía con los colorantes AA113 con pH 8, y del IC con pH 8 y 12. Se midieron varios ángulos de contacto, primero colocando gotas de los colorantes en las películas sin irradiar y después al colocar los colorantes después de irradiar la película durante 15 minutos con luz UV. En la Fig. 4.13 se observa que en todos los casos, el AA113 es el que tiene menor ángulo de contacto sobre las películas, mientras que el IC con pH 12 es el que tiene mayor ángulo de contacto. Por otro lado se puede ver que el ángulo de contacto disminuye al irradiar las películas. Esto es conveniente para el proceso de fotocatalisis ya que es importante que las películas se mojen para que se lleven a cabo las reacciones.

Fig. 4.13 Angulo de contacto del colorante con la película en oscuridad y en luz UV

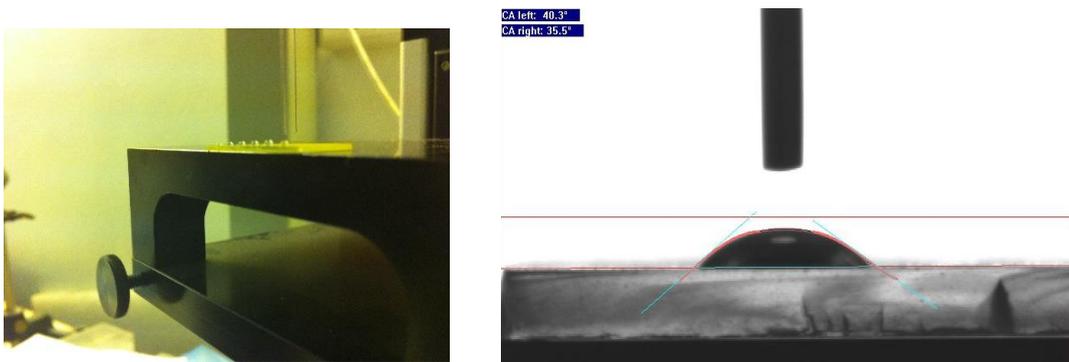


Fig. 4.14 Medición del ángulo de contacto

4.7 Propiedades Ópticas (Energía de la banda prohibida)

Para hacer una aproximación del valor de la brecha prohibida de los oxihaluros de bismuto se midió la reflectancia especular, transmitancia y la reflectancia difusa.

Se observó que la reflectancia difusa que presentan las películas predomina sobre la reflectancia especular y la transmitancia. Esto se puede deber a que estas películas presentan mayor opacidad y dispersan la luz, por lo tanto la luz no se transmite en las películas, como se observa en la Figura 4.15.

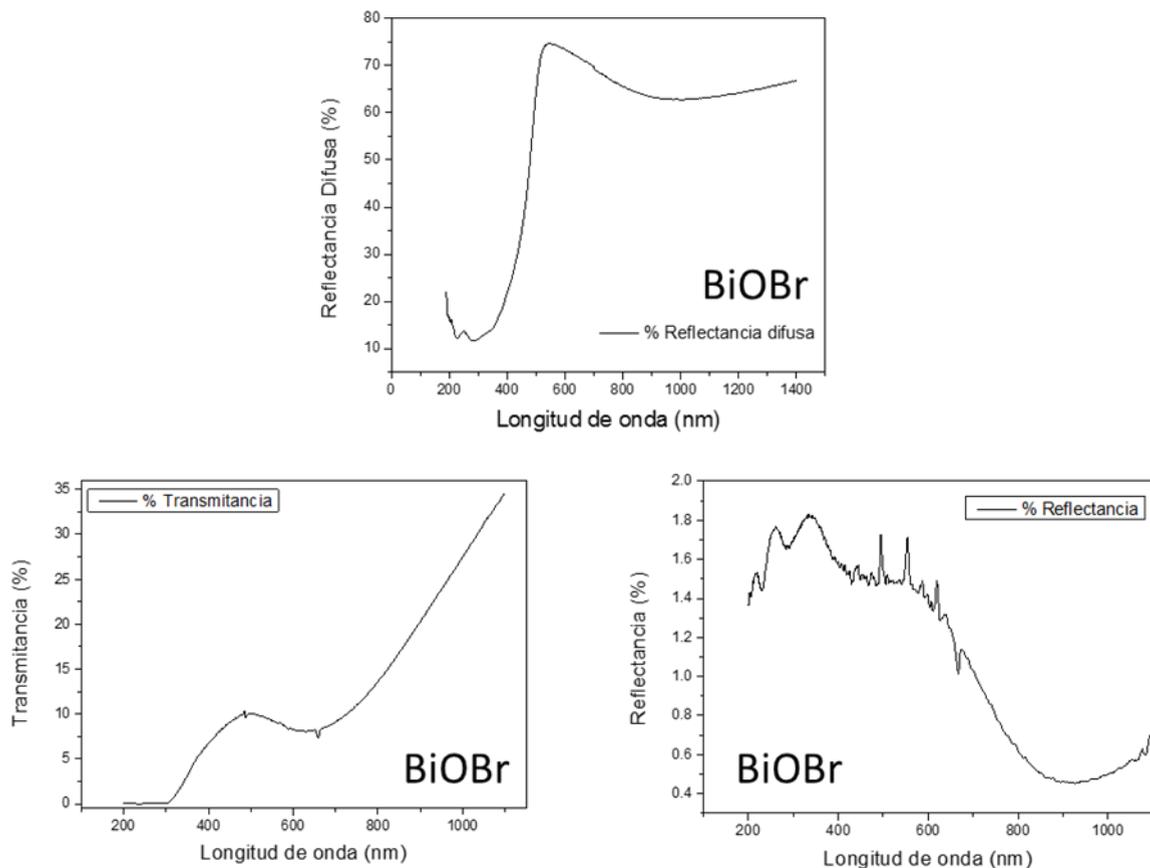


Fig. 4.15 Reflectancia difusa, reflectancia especular y transmitancia de BiOBr

Por lo que se utilizó la técnica de reflectancia difusa para estimar la energía de la brecha prohibida.

En la tabla 4.6 se presentan las energías aproximadas de la brecha prohibida calculadas por reflectancia difusa con sus equivalencias en longitud de onda. La película de Bi_2O_3 presentan una mayor absorción en el 460.4 nm equivalente a luz azul, para el BiOBr en 517.9 nm correspondiente a luz verde, en el caso de BiOCl el valor de la energía de la banda prohibida es de 3.6 eV lo cual tiene una absorción en el 345 nm que sería luz UV, al igual que para el caso del BiOF absorbe en el 335.9 que sería luz y finalmente el BiOI absorbe en la longitud de onda 621 correspondiente al naranja.

Como se ha dicho, un semiconductor se activa al ser irradiado con luz de igual o mayor energía que la de su brecha prohibida, por ello es importante saber con qué tipo de luz sería la correcta irradiarlos para que pueda cubrir la energía necesaria para su activación

Además, otro de los factores que influyen es qué tan grande o pequeña es su banda prohibida; para valores pequeños como por ejemplo el BiOI , la recombinación de los pares electrón-hueco ocurre a una velocidad mayor que para un fotocatalizador con un valor mayor. Esta velocidad es importante ya que al ser mayor, no permite que se lleven a cabo por completo las reacciones fotocatalíticas.

Tabla 4.6. Valores de las energías de la banda prohibida de cada material y su equivalente en longitud de onda

Material	Energía de la banda prohibida (eV)	λ (nm)
Bi_2O_3	2.7	460.4
BiOF	3.7	335.9
BiOCl	3.6	345.2
BiOBr	2.4	517.9
BiOI	2	621.5

El cálculo de la energía de las brechas prohibidas se puede observar en las Fig. 4.16 para Bi_2O_3 , BiOF , BiOCl , BiOBr y BiOI , calculadas por reflectancia difusa.

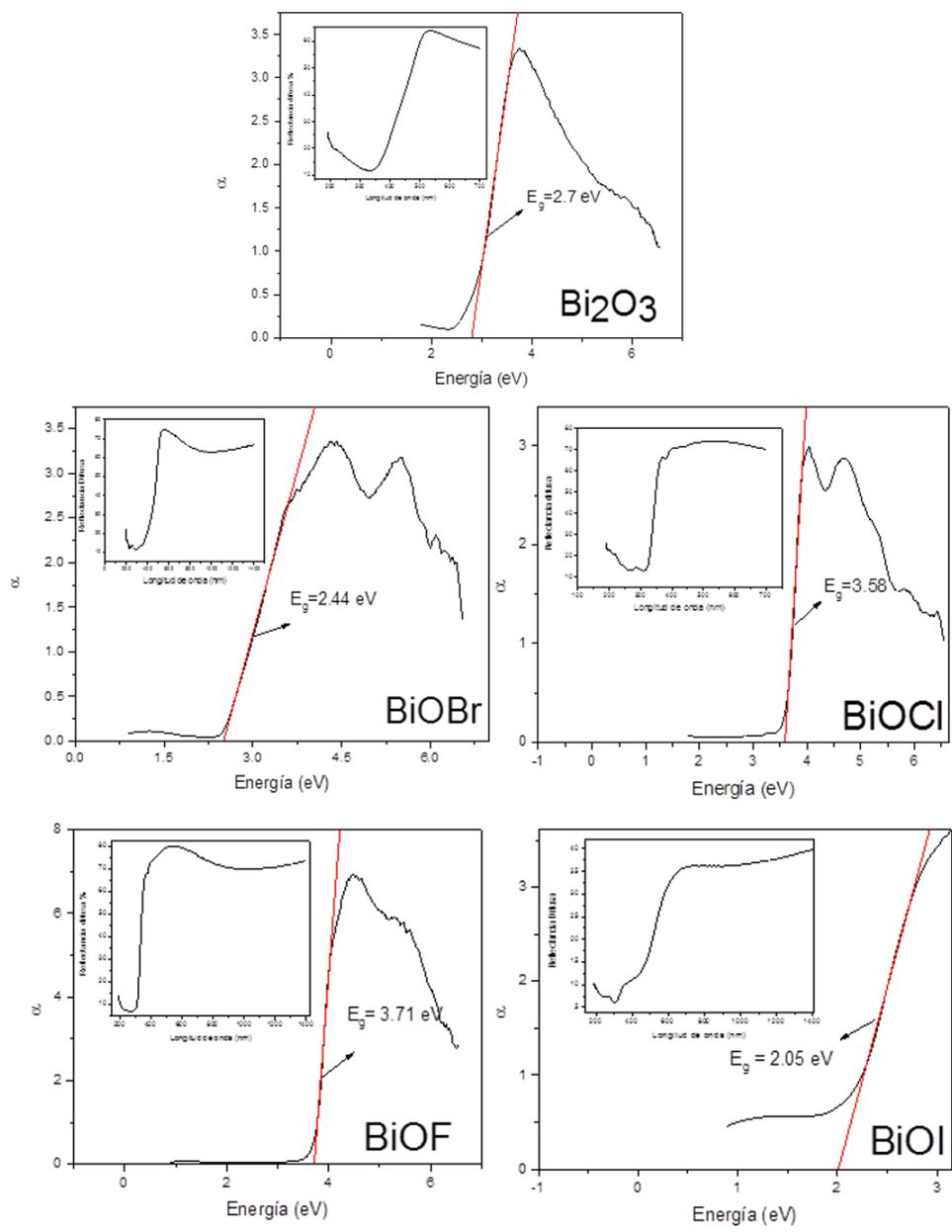


Fig. 4.16 Cálculo de la energía de la brecha prohibida de Bi₂O₃

4.8 Seguimiento de la degradación del contaminante

Se hicieron pruebas de decoloración con el colorante azul ácido (AA113 con un pH 8) y con índigo carmín (IC) con dos valores de pH (12 y 8). La concentración de ambos colorantes fue de 5 mg/L. Las pruebas se realizaron irradiando las muestras con una lámpara de luz UV (con una potencia de 9 W, emisión máxima centrada en 368 nm y una irradiancia de 25.7 W/m²) y con un simulador solar (con potencia de 150 W e irradiancia de 360 W/m²)

A continuación se muestran los resultados de las distintas pruebas:

En la Fig. 4.17 se muestra la prueba de degradación del colorante AA113 con pH 8 que es el pH natural de la solución irradiado con luz UV.

En esta prueba la película que tiene mejor actividad fotocatalítica es BiOBr con un 60.68% de decoloración en 3 horas, mientras que la que presenta una menor actividad fotocatalítica es la película de Bi₂O₃, con la cual se alcanza el 9% de decoloración únicamente.

Fig. 4.17 Decoloración del AA113 a pH 8 con 5ppm de concentración utilizando luz UV

Para el colorante índigo carmín con pH 8, la actividad fotocatalítica de las películas fue muy baja, siendo la película de BiOCl con 8% (Ver. Fig. 4.18) La película de BiOI fue la que presentó menor actividad fotocatalítica en esta prueba dando un 0.77%

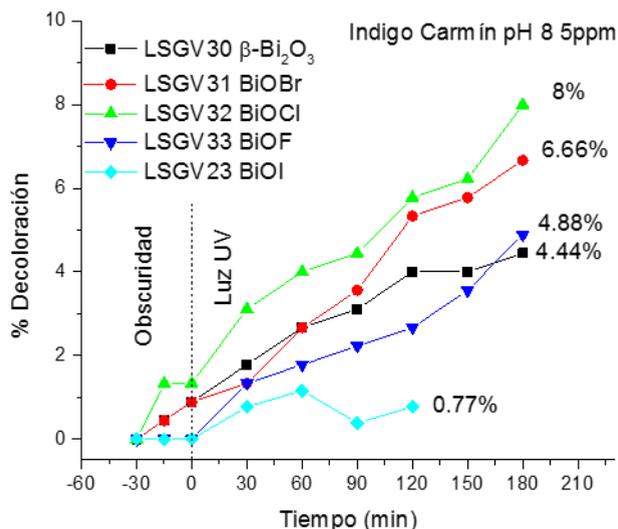


Fig. 4.18 Decoloración del IC a pH 8 con 5ppm de concentración utilizando luz UV

Dado que todo el conjunto de muestras presentó muy baja respuesta fotocatalítica para la decoloración del índigo carmín con pH=8, se decidió modificar el valor de pH para favorecer la respuesta fotocatalítica.

Se utilizó NaOH para elevar el pH a 12. En esta prueba, nuevamente el BiOBr obtuvo la mejor actividad fotocatalítica de todo el conjunto de materiales (Ver Fig. 4.19), decolorando el IC un 88.78%, al igual que en la prueba anterior, el BiOI fue el material con el cual se obtuvo la menor actividad fotocatalítica de esta prueba, decolorando solo un 4.2%.

Aunque el BiOI necesita de muy poca energía para activarse, debido a su brecha prohibida 2 eV, existe el fenómeno de recombinación, que probablemente ocurre a mayor velocidad que en los demás materiales, por lo que no le permite interactuar lo suficiente con las moléculas y llevar a cabo por completo las reacciones que permiten la fotocatalisis.

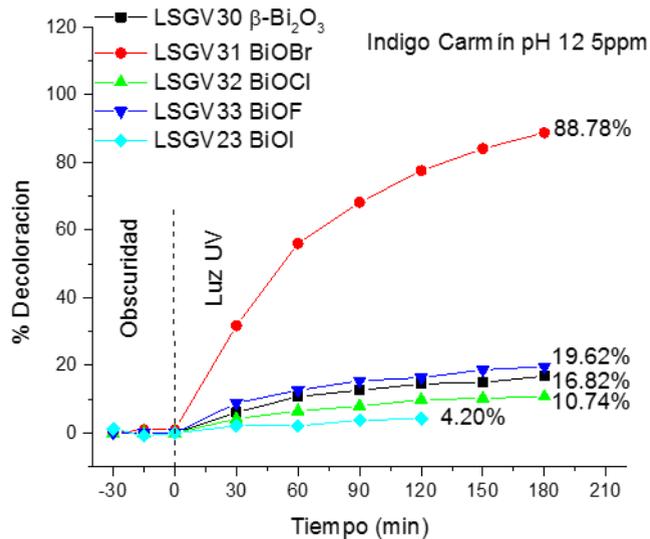


Fig. 4.19 Decoloración del IC a pH 12 con 5ppm de concentración utilizando luz UV

De acuerdo a los resultados anteriores, se obtuvo una respuesta fotocatalítica de las películas con el índigo carmín pH 12, además de que la adsorción que éstas tenían con el colorante es casi del 0%, por lo que la decoloración que se obtiene se debe mayormente a procesos fotocatalíticos.

Las pruebas con el simulador solar dieron muy buenos resultados (Ver Fig. 4.20), esto se debe a que la potencia de la lámpara es casi 10 veces mayor (150 w) que la lámpara utilizada de luz UV, por lo que el número de fotones emitidos es mayor haciendo que ocurra un mayor número de reacciones fotocatalíticas al mismo tiempo.

En esta prueba, el BiOCl obtuvo un 100% de decoloración del índigo carmín siendo este el que consiguió mayor eficiencia fotocatalítica sobre los demás colorantes y materiales. Además de que este porcentaje se obtuvo en 2 horas, mientras que las demás películas fueron irradiadas durante 3 horas. En este caso el BiOI sigue siendo el material con menor eficiencia fotocatalítica obteniendo un 58%.

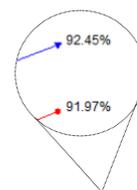


Fig. 4.20 Decoloración del IC a pH 12 con 5ppm de concentración utilizando simulador solar

En la tabla 4.7 se puede observar, que el BiOBr es el que presenta una mayor cinética de reacción respecto a las demás películas, con esto podemos decir que las películas de BiOBr son las que tienen mejor actividad fotocatalítica.

Tabla 4.7 Cinética de las películas de oxihaluros de bismuto en diferentes colorantes

Películas	Luz UV			Simulador Solar
	Cinética (min ⁻¹) (AA113)	Cinética (min ⁻¹) (IC pH 8)	Cinética (min ⁻¹) (IC pH 12)	Cinética (min ⁻¹) (IC pH 12)
Bi₂O₃	0.00343	0.000201	0.0095	0.01022
BiOF	0.00064	0.000244	0.0011	0.0141
BiOCl	0.000587	0.000349	0.00064	0.02715
BiOBr	0.00508	0.000357	0.01205	0.0137
BiOI	0.00172	0.000038	0.00494	0.00472

En la Fig. 4.21 vemos el espectro de absorción obtenido de la decoloración del índigo carmín con las películas de óxido de bismuto y oxihaluro de bismuto irradiadas con el simulador solar. En este espectro se observan la aparición de puntos isosbesticos, los cuales se pueden interpretar como la aparición de nuevas especies, formadas a partir de la molécula de índigo carmín.

En todos los materiales, se observan el mismo número de puntos isosbesticos los cuales coinciden en el mismo intervalo de longitud de onda, por lo que el comportamiento de todos los materiales resulta ser bastante similar en tanto en los oxihaluros de bismuto como en el óxido de bismuto.

Fig. 4.21 Decoloración del IC a pH 12 con 5ppm de concentración utilizando simulador solar

4.9 Discusión.

Se logró la síntesis de los diferentes oxihaluros de bismuto mediante baño químico, a partir de las películas de óxido de bismuto depositadas por rocío pirolítico.

Para la película de BiOI, se obtuvo con un rocío manual, ya que la solución precursora no era la adecuada para fluir a través de las mangueras del sistema, ya que se presentaban dos problemas importantes: 1. La solución era muy viscosa, por lo que el flujo en la mangueras iba a ser lento y 2. La solución deja de ser estable al estar en contacto con el agua, por lo que lavar las mangueras después del depósito implica que la solución precipite en ellas y estas lleguen a contaminarse. También se probó con el rocío pirolítico ultrasónico pero éste no funcionó, ya que la solución no nebulizó. Por lo que se probó depositarla manualmente con un atomizador.

Para saber la composición de los materiales una primera prueba que se llevó a cabo fue la obtención de los patrones de difracción e identificarlos para así saber qué es lo que se estaba obteniendo. Con estos resultados se llevaron a cabo las primeras optimizaciones de algunos materiales en cuanto a su síntesis.

En el caso de las películas que se obtienen por baño químico a partir de películas de Bi₂O₃, se observa el cambio de la posición de los picos que se tenían originalmente, mostrando con esto la desaparición de los picos de Bi₂O₃.

Para la mayoría de los materiales se logró obtener una fase estequiométrica del oxihaluro que se deseaba obtener, excepto en el caso de las películas de BiOF, las cuales en sus primeros depósitos se obtenían fases no estequiométricas, por lo que modificando la concentración del ácido fluorhídrico en la solución en las que eran sumergidas, se logró obtener una película en la que aparece una mezcla de picos de BiOF estequiométrico y no estequiométrico.

También se observa que los oxihaluros de bismuto conservan la estructura tetragonal del Bi₂O₃ y el grupo espacial es el mismo para todos los oxihaluros de bismuto (P4/nmm). Los parámetros de red se ven modificados dependiendo del radio atómico de los halógenos, el parámetro c de la celda aumenta si el radio atómico incrementa, por lo que para el BiOF el parámetro de red c es menor que para el parámetro c de BiOI.

El espesor de las películas fue muy delgado, ya que los depósitos de las películas de óxido de bismuto no eran muy gruesos y al sumergir las películas en soluciones que contenían ácido, hacían que éstas fueran atacadas y el espesor de la película

disminuyera. La rugosidad de las películas, presenta una desviación estándar significativa, esto nos dice que nuestra película es muy rugosa. Esto también se puede ver en las imágenes de SEM, en donde se presentan morfologías con pequeños cúmulos aglomerados distribuidos aleatoriamente, esta propiedad favorece a la actividad fotocatalítica ya que al ser la fotocatalisis un fenómeno superficial, ayuda a incrementar el área de contacto con el contaminante, dando como resultado un mayor número de reacciones fotocatalíticas presentes. La morfología de las películas va cambiando de acuerdo al halógeno del cual se compone, entre mayor es el radio atómico del halógeno, se tienden a formar placas como es en el caso de BiOI, mientras va disminuyendo, estas placas comienzan a formar cúmulos o formas esféricas como es en el caso del BiOF, mientras que para el Bi_2O_3 , solo se distinguen aglomerados con formas irregulares.

En cuanto al valor de la energía de la brecha prohibida de las películas se midió la transmitancia y la reflectancia difusa de las películas pero al calcular los valores mediante la transmitancia estos daban valores lejanos a los reportados y no eran coherentes con el aspecto de las películas. Al tener un aspecto opaco se decidió medir la reflectancia difusa; a partir de esta se calculó el coeficiente α y se graficó α vs E (eV). El valor de la brecha prohibida se toma en donde corta la pendiente el eje X. Los valores de los oxihaluros de bismuto van desde los 2 eV hasta 3.7 eV y también tienen relación en cuanto al halógeno del cual están compuestos, las de BiOF tienen mayor brecha prohibida, seguidas por las películas de BiOCl, después le siguen las películas de BiOBr y por último las películas de BiOI son las que tienen una menor brecha prohibida.

Con el análisis de XPS se observó la presencia de los halógenos en las películas y se corroboró que las películas transformadas de oxihaluros tienen un cambio en la energía del enlace en el orbital $\text{Bi}4f_{7/2}$, este cambio tiende a ser a una energía mayor y está relacionado con la electronegatividad de cada haluro añadido. También se puede ver que las transformaciones de las películas de Bi_2O_3 a BiOX por medio de los baños químicos no solo se llevaron a cabo superficialmente sino logró penetrar dentro de la película.

Finalmente se realizaron las pruebas de decoloración del índigo carmín (pH 8 y 12) y del AA113 (pH 8). En estas pruebas las películas fueron irradiadas con una lámpara de luz UV la cual está centrada en 368 nm, en estas pruebas el material que tuvo mayor eficiencia fotocatalítica fue el BiOBr, la tendencia que siguieron estos materiales es similar a la reportada por Huizhong y colaboradores [44], para estos

oxihaluros de bismuto en polvo, en donde ellos muestran la mayor actividad fotocatalítica para BiOBr, seguido por BiOCl y por último para BiOI.

Posteriormente se llevó a cabo una prueba utilizando un simulador solar como fuente de radiación para activar las películas, en esta prueba el material que tuvo una mejor actividad fotocatalítica fue el BiOCl decolorando un 100% en dos horas.

Eso puede explicar debido a que el BiOCl tiene una energía de brecha prohibida de 3.6 eV, la cual corresponde a los 345 nm, por lo que son pocos los fotones emitidos por lámpara de luz UV con esa energía, mientras que el simulador solar cubre una mayor parte del espectro.

Otra gran diferencia entre la lámpara de luz UV y el simulador solar es la potencia que tienen, para la lámpara de luz UV la potencia es de 9 watts, mientras que el simulador solar es de 150 watts, por lo que el simulador emite más de 10 veces fotones que la lámpara de luz UV.

También se observa que el ángulo de contacto está relacionado con la adsorción que tienen las películas con el colorante, ya que en todos los materiales el AA113 fue el que tuvo menor ángulo de contacto en todos los materiales y fue el que tuvo mayor adsorción en todos los casos, mientras que el IC con pH 12 tuvo mayor ángulo de contacto y en la mayoría de las películas la adsorción de este fue de 0%. Por otro lado el ángulo de contacto disminuye cuando las películas son irradiadas, esta característica favorece a la fotocatalisis ya que permite una mayor mojabilidad de las películas.

CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES

- Es posible obtener películas de oxihaluros de bismuto BiOX ($X=\text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$) por baño químico a partir de películas de Bi_2O_3 depositadas por rocío pirolítico y películas de BiOI mediante atomización manual.
- De los estudios de difracción de rayos X se puede concluir que las películas de Bi_2O_3 obtenidas por rocío pirolítico a 450°C están en fase β tetragonal, estructura que prevalece después de realizar los baños químicos correspondientes para la formación de las películas de BiOX .
- El radio iónico de los halógenos tiene una influencia importante en la estructura, características morfológicas y propiedades ópticas de las películas de BiOX , las cuales presentaron propiedades periódicas de acuerdo al halógeno incorporado.
- La morfología de las películas de BiOX evoluciona de cúmulos aglomerados hasta placas definidas conforme aumenta el radio atómico del halógeno, en el siguiente orden: BiOF , BiOCl , BiOBr y BiOI .
- La energía de enlace de los haluros con el orbital de $\text{Bi } 4f_{7/2}$, está relacionada con la electronegatividad de los halógenos, entre mayor es la electronegatividad mayor es la energía de enlace.
- La adsorción está relacionada al ángulo de contacto, el colorante AA113 tiene menor ángulo de contacto en todos los materiales y es el que presenta mayor adsorción. El IC a pH 12 tiene mayor ángulo de contacto y en la mayoría de los materiales su adsorción es del 0%.
- La estimación del valor de la energía de la brecha prohibida del óxido de bismuto (Bi_2O_3) es de 2.7 eV, mientras que para los oxihaluros de bismuto BiOX ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) la brecha disminuye conforme aumenta el radio atómico obteniéndose valores de 3.7, 3.6, 2.5 y 2 eV respectivamente.
- La película de BiOBr es la que presenta mejor actividad fotocatalítica para la decoloración de IC y AA113.

- La aparición de los puntos isobéuticos en los espectros de absorbancia del colorante IC durante la fotocatalisis, indican que las reacciones que se llevan a cabo son principalmente de reducción.

Referencias

1. J., M.H.D.L.C.G.A.R., *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogenea*. Ed. Miguel A. Blesa. , ed. CYTED. 2001, La Plata, Argentina.
2. Fujishima, A., T.N. Rao, and D.A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000. **1**(1): p. 1-21.
3. Binnie, C., M. Kimber, and G. Smethurst, *Basic Water Treatment*. 2002: IWA Publishing. 291.
4. Robles, F.O., J.C.T. Rojo, and M.S. Bas, *Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes.: Aplicación de procesos industriales a la reutilización de aguas residuales*. 2011: Editorial Díaz de Santos, S.A.
5. Arslan-Alaton, I., *A review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater*. Coloration Technology, 2003. **119**(6): p. 345-353.
6. Parsons, S., *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. 2004: IWA Publishing. 368.
7. Poyatos, J.M., et al., *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art*. Water, Air, and Soil Pollution, 2009. **205**(1): p. 187.
8. Fox, M., *Optical Properties of Solids*, ed. Oxford Master Series in Physics. Vol. 3. 2010. 396.
9. Collieau, A.M. and D.J. Powney, *Propiedades mecánicas y térmicas de los materiales*. 1977: Reverté.
10. Kakani, S.L., *Electronics Theory and Applications*. 2005: New Age International (P) Limited. 568.
11. Bellingham, W., *Semiconductors and electronic materials*. 2000.
12. Callister, W.D., *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. 2002: Reverté. 524.
13. Hernandez-Ramirez, A., Medina-Ramirez, Iliana *Photocatalytic semiconductors: synthesis, characterization and enviromental applications*, ed. Springer. 2015. 289.
14. M, B., *Materiales para combatir la contaminación del agua*. Materiales Avanzados, 2011: p. 15-21.
15. Schneider, J., et al., *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives*. 2016: Royal Society of Chemistry. 452.
16. Kaneko, M. and I. Okura, *Photocatalysis: Science and Technology*. 2010: Springer Berlin Heidelberg. 360.
17. Wang, Y., et al., *Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review*. Nanoscale, 2013. **5**(18): p. 8326-8339.
18. Chen, Y.-P., et al., *Radiation-induced degradation of methyl orange in aqueous solutions*. Chemosphere, 2008. **72**(4): p. 532-536.
19. Theurich, J., M. Lindner, and D. Bahnemann, *Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in aerated aqueous titanium dioxide suspensions: a kinetic and mechanistic study*. Langmuir, 1996. **12**(26): p. 6368-6376.

20. Gaya, U., *Heterogeneous Photocatalysis Using inorganic Semiconductor*. 2014. 213.
21. Rodríguez, R.P., *Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A*. 2008: Universidad de Santiago de Compostela, Servicio de Publicacións e Intercambio Científico.
22. Zhang, X., et al., *Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX (X= Cl, Br, I) nanoplate microspheres*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008. **112**(3): p. 747-753.
23. Li, J., Y. Yu, and L. Zhang, *Bismuth oxyhalide nanomaterials: layered structures meet photocatalysis*. *Nanoscale*, 2014. **6**(15): p. 8473-8488.
24. Bhachu, D.S., et al., *Bismuth oxyhalides: synthesis, structure and photoelectrochemical activity*. *Chemical Science*, 2016. **7**(8): p. 4832-4841.
25. Xiao, X., et al., *Oxygen-rich bismuth oxyhalides: generalized one-pot synthesis, band structures and visible-light photocatalytic properties*. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. **22**(43): p. 22840-22843.
26. Zhang, X., et al., *The stabilities and electronic structures of single-layer bismuth oxyhalides for photocatalytic water splitting*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014. **16**(47): p. 25854-25861.
27. Henle, J., et al., *Nanosized BiOX (X= Cl, Br, I) particles synthesized in reverse microemulsions*. *Chemistry of Materials*, 2007. **19**(3): p. 366-373.
28. Wang, W., F. Huang, and X. Lin, *xBiOI-(1-x) BiOCl as efficient visible-light-driven photocatalysts*. *Scripta Materialia*, 2007. **56**(8): p. 669-672.
29. Huang, W.L. and Q. Zhu, *Structural and electronic properties of BiOX (X= F, Cl, Br, I) considering Bi 5f states*. *Computational Materials Science*, 2009. **46**(4): p. 1076-1084.
30. Huang, W.L. and Q. Zhu, *Electronic structures of relaxed BiOX (X= F, Cl, Br, I) photocatalysts*. *Computational Materials Science*, 2008. **43**(4): p. 1101-1108.
31. Zhang, K.-L., et al., *Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006. **68**(3-4): p. 125-129.
32. Tejedor, A.S. *La industria de los colorantes y pigmentos*. [cited 2017].
33. <https://www.quiminet.com/articulos/los-colorantes-y-su-clasificacion-18841.htm>. *Los colorantes y su clasificación*. [cited 2017].
34. Barrios-Ziolo, L.F., et al., *Tecnologías para la remoción de colorantes y pigmentos presentes en aguas residuales*. *Dyna*, 2015. **82**(191): p. 118.
35. Perednis, D. and L.J. Gauckler, *Thin film deposition using spray pyrolysis*. *Journal of electroceramics*, 2005. **14**(2): p. 103-111.
36. Pineda, L.G.V. *DEPOSICIÓN POR ROCÍO PIROLÍTICO (SPRAY PIROLISIS DEPOSITION)*. 1 de septiembre 2015 [cited 2017 16 de enero].
37. Patil, P.S., *Versatility of chemical spray pyrolysis technique*. *Materials Chemistry and physics*, 1999. **59**(3): p. 185-198.
38. Sands, D.E., *Introducción a la cristalografía*. 1993: Reverté. 163.

39. Hofmann, S., *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science: A User-Oriented Guide*. 2012: Springer Berlin Heidelberg. 528.
40. Martín, J.M.A., *Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización*. 1993: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
41. Morales, A.E., E.S. Mora, and U. Pal, *Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures*. *Revista Mexicana de Fisica S*, 2007. **53**(5): p. 18.
42. Seah, M., *Quantitative AES and XPS: convergence between theory and experimental databases*. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 1999. **100**(1): p. 55-73.
43. Alexander V. Naumkin, A.K.-V., Stephen W. Gaarenstroom, and Cedric J. Powell. <https://srdata.nist.gov/xps/>. September 15, 2012 [cited 2017; Abril].
44. Huizhong, A., et al., *Photocatalytic properties of BiOX (X= Cl, Br, and I)*. *Rare Metals*, 2008. **27**(3): p. 243-250.