

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



Deposición de oxihaluros de bismuto (BiOX , $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) por evaporación térmica para formar películas delgadas con propiedades fotocatalíticas para la descontaminación de agua y aire.

Por

José Luis Olivares Cortez

**Como Requisito para Obtener el Grado de Maestría en Ciencias
de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales**

Junio, 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



Deposición de oxihaluros de bismuto (BiOX , $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) por evaporación térmica para formar películas delgadas con propiedades fotocatalíticas para la descontaminación de agua y aire.

Por

José Luis Olivares Cortez

**Como Requisito para Obtener el Grado de Maestría en Ciencias
de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales**

Junio, 2016

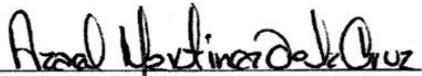
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “Deposición de oxihaluros de bismuto (BiOX X= Cl, Br,I) por evaporación térmica para formar películas delgadas con propiedades fotocatalíticas para la descontaminación de agua y aire” realizada por el estudiante Jose Luis Olivares Cortez, con matricula 1421894, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

COMITÉ DE TESIS



Dr. Enrique Manuel López Cuellar
Asesor



Dr. Azael Martínez de la Cruz.
Revisor



Dr. Sergio Alberto Obregón Alfaro
Revisor



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

CD Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L., Junio, 2016

Dedicatoria.

A mis padres Jose Luis Olivares Velázquez y Bertha Cortez Rivera por siempre apoyarme en las buenas y las malas y sobre todo inculcarme buenos valores y siempre alentarme a alcanzar mis sueños y metas.

A mi hermana Sailha Fabiola Olivares Cortez y mi tía Juana Francisca por siempre estar presentes conmigo.

Y a mi familia por el cariño y apoyo que me han brindado a lo largo de la vida.

Agradecimientos.

Al Dr. Enrique López Cuellar por darme la oportunidad y confianza de trabajar con él en este proyecto y agradecerle por sus valiosos consejos y sus enseñanzas durante el mismo.

Al Dr. Azael Martínez de la Cruz por su apoyo durante la realización de este proyecto y sus enseñanzas.

A la Dra. Edith Luevano Hipólito por su tiempo y sus consejos.

A mis compañeros de maestría: Uriel, Mata, Luna, Pedro, Campos, Mayra, Ivan, Wilfrano, Johanna, Daniel, Agustín, Yoshua, Luis, Paco, Douglas por brindarme su amistad y hacer que este reto de la maestría fuera más fácil.

A mis compañeros del Centro de Investigación e Innovación de Ingeniería y Tecnología (CIIDIT): Flor, Dagnino, Juany, Karen y Magaly.

Índice general.

Contenido

Resumen.....	1
Capítulo 1. Introducción.....	2
1.1. Antecedentes y fundamentos.....	2
1.1.1. Contaminación orgánica del agua.....	3
1.1.2. Contaminación del aire.....	5
1.1.3 Ozono troposférico.....	8
1.1.4 Lluvia ácida.....	9
1.1.5. Smog fotoquímico.....	11
1.2 Procesos avanzados de oxidación.....	12
1.2.1. Fotocatálisis heterogénea.....	14
1.2.2. Fotocatálisis en solución acuosa.....	17
1.2.3 Fotocatálisis en fase gaseosa.....	18
1.3 Tipos de catalizadores.....	20
1.3.1 Oxihaluros de bismuto.....	21
1.3.2 Oxihaluros de bismuto en polvo.....	23
1.3.3 Películas delgadas de Oxihaluros de bismuto.....	24
1.3.4 Evaporación térmica.....	25
1.4 Hipótesis.....	27
1.5 Objetivo general.....	27
1.5.1 Objetivos específicos.....	27
Capítulo 2. Experimentación.....	28
2.1. Síntesis de oxihaluros de bismuto.....	28
2.1.1. Método de co-precipitación.....	28
2.2. Síntesis de películas.....	30
2.2.1. Deposición de películas por evaporación térmica.....	30
2.3. Caracterización estructural.....	32
2.3.1. Difracción de rayos X.....	32
2.4. Caracterización morfológica.....	32
2.4.1. Microscopía electrónica de barrido.....	32

2.4.2. Microcopia electrónica de transmisión.....	33
2.5. Propiedades ópticas de BiOX (X = Cl, Br, I).....	33
2.6. Pruebas fotocatalíticas.....	34
2.6.1. Reactor fotocatalítico en solución acuosa.....	34
2.6.2. Fotodegradación bajo irradiación de luz solar simulada.....	35
2.6.3. Determinación del grado de mineralización del colorante.....	36
2.6.4. Determinación del grado de toxicidad del agua.....	37
2.6.5. Reactor fotocatalítico para reacción en fase gaseosa.....	38
2.6.6. Determinación de la conversión de gases tipo NO _x	38
Capítulo 3. Resultados y Discusión.....	41
3.1. Síntesis de oxihaluros de bismuto.....	41
3.1.1. Método de co-precipitación.....	41
3.1.2. Síntesis de película delgada.....	41
3.2. Caracterización estructural.....	42
3.2.1. Difracción de rayos-X en polvo y película.....	42
3.3. Caracterización morfológica.....	46
3.3.1. Microscopia electrónica de barrido.....	46
3.3.2. Microscopía electrónica de transmisión.....	52
3.3.3. Resumen de análisis morfológico y cristalográfico.....	56
3.4. Propiedades ópticas.....	57
3.4.1. Obtención de su espectro de absorbancia.....	57
3.4.2. Cálculo de la brecha de energía.....	59
3.5. Pruebas fotocatalíticas en medio acuoso.....	61
3.5.1. Fotólisis del colorante rhB en disolución acuosa.....	62
3.5.2. Pruebas fotocatalíticas utilizando películas delgadas de oxihaluros de bismuto.....	63
3.5.3. Mineralización de rhB por películas de oxihaluros de bismuto.....	68
3.5.4. Determinación del grado de toxicidad en agua obtenida al final del tratamiento fotocatalítico.....	70
3.6. Comparativo de la actividad fotocatalítica de BiOX en forma de película delgada y como polvo policristalino.....	73
3.7. Mineralización de rhB por los oxihaluros de bismuto en película y polvo policristalino.....	77
3.8. Pruebas fotocatalíticas para la conversión de gases tipo NO _x	80

3.8.1. Actividad fotocatalítica de películas de oxihaluros de bismuto en la conversión de gases tipo NO_x.	80
3.8.2 Actividad fotocatalítica de películas vs polvos en la conversión de gases tipo NO_x.	82
Capítulo 4. Conclusiones	85
Recomendaciones	87
Referencias	88

Índice de tablas.

Tabla 1. Diferentes contaminantes en el aire.	6
Tabla 2. Tipos de NO _x	7
Tabla 3. Clasificación de PAOs.	13
Tabla 4. Potenciales de oxidación de diferentes especies.	13
Tabla 5. Diferentes tipos de semiconductores utilizados como fotocatalizadores.	20
Tabla 6. Condiciones de deposición de oxihaluros de bismuto por evaporación térmica.	31
Tabla 7. Resumen de análisis morfológico y cristalográfico de oxihaluros BiOX.	56
Tabla 8. Propiedades ópticas de oxihaluros de bismuto BiOX.	61
Tabla 9. Masa utilizada para la realización de las pruebas fotocatalíticas.	67
Tabla 10. Valores de CE _{50,min} después del tratamiento fotocatalítico.	71

Tabla 11. Disminución en la concentración de polvos y películas después de 24 h de reacción. 75

Tabla 12. Porcentajes alcanzados de mineralización por películas vs polvo policristalino. 79

Tabla 13. Masa utilizada para las pruebas en aire. 80

Tabla 14. Grado de conversión de NO normalizado en base a la nada utilizada de BiOX. 82

Tabla 15. Grado de conversión de NO alcanzado por el empleo de fotocatalizadores BiOX en forma de película y como polvo policristalino. 84

Índice de figuras.

Fig 1. Valores permitidos de material particulado por la OMS.....	3
Fig 2. Estructura molecular de colorantes orgánicos utilizados en la tinción de productos comerciales.	4
Fig 3. Ciclo fotolítico del NO ₂	9
Fig 4. Generación de lluvia ácida por efecto de la contaminación con NO _x	10
Fig 5. Proceso que ocurre tras incidir con luz el catalizador.....	17
Fig 6. Estructura cristalina tipo matlockita.	21
Fig 7. Espectro solar.....	22
Fig 8. Superficies usadas como resistencias para calentar el material.	25
Fig 9. Esquema de equipo para deposición por calentamiento por resistencia	26
Fig 10. Esquema del proceso de síntesis de oxihaluros de bismuto por el método de co-precipitación.....	28
Fig 11. Equipo Åmod System Deposition.	30
Fig 12. Esquema de interior de la cámara.	31
Fig 13. Películas delgadas de oxihaluros de bismuto.....	32
Fig 14. Reactor utilizado en la degradación de rhB.....	34
Fig 15. VSCN Shimadzu.....	36
Fig 16. Equipo ModernWater 500 Analyzer.....	37
Fig 17. Esquema del equipo utilizado para realizar las pruebas fotocatalíticas con gases NO _x	38
Fig 18. Configuración de las películas dentro del reactor fotocatalítico para reacciones en fase gaseosa.	39
Fig 19. Deposición del fotocatalizador en forma de polvo policristalino sobre un sustrato de vidrio para pruebas fotocatalíticas.....	40

Fig 20. Polvos policristalinos de BiOCl, BiOBr y BiOI por co-precipitación.....	41
Fig 21. Películas depositadas sobre un sustrato de vidrio de BiOCl, BiOBr y BiOI respectivamente.....	42
Fig 22. Difractograma de BiOCl preparado en forma de polvo policristalino y película delgada.....	44
Fig 23. Difractograma de BiOBr preparado en forma de polvo policristalino y película delgada.....	44
Fig 24. Difractograma de BiOI preparado en forma de polvo policristalino y película delgada.....	45
Fig 25. Imágenes de SEM de BiOCl: a-c) Polvo, d) Superficie de la película, e) Película usada en reacción fotocatalítica y f) Vista lateral de la película delgada.....	47
Fig 26. Imágenes de SEM de BiOBr: a-c) Polvo, d) Superficie de la película, e) Película usada en reacción fotocatalítica y f) Vista lateral de la película delgada.....	49
Fig 27. Imágenes de SEM de BiOI: a-c) Polvo, d) Superficie de la película, e) Película usada en reacción fotocatalítica y f) Vista lateral de la película delgada.....	51
Fig 28. Imágenes de TEM BiOCl: a-b) Placas, c-d) Magnificación de zonas de las placas.....	53
Fig 29. Imágenes de TEM BiOBr: a) Placas, b) Magnificación de una zona de las placas.....	54
Fig 30. Imágenes de TEM BiOI: a) Placas, b) Magnificación de una zona de las placas.....	55
Fig 31. Espectro de absorción de reflectancia difusa de BiOCl, BiOBr y BiOI en forma de película delgada.....	57
Fig 32. Espectro de emisión de la lámpara de Xenón 6,000k utilizada en experimentos fotocatalíticos.....	58
Fig 33. Curva Tauc de película BiOCl para el cálculo de E_g	60
Fig 34. Curva Tauc de película BiOBr para el cálculo de E_g	60
Fig 35. Curva Tauc de película BiOI para el cálculo de E_g	61

Fig 36. Espectro de absorción de una solución 5 ppm de rhB.	62
Fig 37. Variación de la concentración de una disolución 5 ppm de rhB bajo irradiación durante 24 h con la lámpara de Xe.....	63
Fig 38. a) Variación de la concentración de rhB durante la reacción fotocatalítica empleando película delgada de BiOCl y b) en ausencia de radiación incidente.	64
Fig 39. a) Variación de la concentración de rhB durante la reacción fotocatalítica empleando película delgada de BiOBr y b) en ausencia de radiación incidente.	65
Fig 40. a) Variación de la concentración de rhB durante le reacción fotocatalítica empleando película delgada de BiOI y b) en ausencia de radiación incidente.	66
Fig 41. Evolución normalizada de la concentración de colorante en función del tiempo de irradiación por acción fotocatalítica de BiOX en forma de película delgada.	68
Fig 42. Porcentajes de mineralización de rhB mediante el uso de BiOX en forma de película delgada.....	69
Fig 43. Cambio en la concentración de rhB debido a la actividad fotocatalítica de BiOCl empleado en forma de película y en polvo.	73
Fig 44. Cambio en la concentración de rhB debido a la actividad fotocatalítica de BiOBr empleada en forma de película y polvo.	74
Fig 45. Cambio en la concentración de rhB debido a la actividad fotocatalítica de BiOI empleado en forma de película delgada y polvo.	74
Fig 46. Espectros de absorbancia de BiOX y espectro de emisión de la lámpara de Xe utilizada en experimentos fotocatalíticos.	76
Fig 47. Porcentajes de mineralización de rhB empleando como fotocatalizador BiOCl en forma de película delgada y polvo.	77
Fig 48. Porcentaje de mineralización de rhB empleando como fotocatalizador BiOBr en forma de película delgada y polvo.	78
Fig 49. Porcentaje de mineralización de rhB empleando como fotocatalizador BiOI en forma de película delgada y polvo.	78
Fig 50. Porcentajes de conversión de NO alcanzados cuando se emplearon los oxihaluros en forma de película.	81

Fig 51. Grados de conversión de NO alcanzados por BiOCl película vs polvo policristalino. 82

Fig 52. Grados de conversión de NO alcanzados por BiOBr película vs polvo policristalino. 83

Fig 53. Grados de conversión de NO alcanzados por BiOI película vs polvo policristalino. 83

Resumen.

En el presente trabajo de investigación se desarrollaron películas delgadas de oxihaluros de bismuto (BiOX , $X = \text{Cl, Br, I}$) por evaporación térmica para la evaluación de su actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible en la degradación de contaminantes en agua y aire. Asimismo para fines comparativos, la actividad de los polvos de estos oxihaluros de bismuto sintetizados por el método de co-precipitación fue evaluada. La morfología, cristalografía y anisotropía de los polvos y películas de los materiales preparados se analizó por las técnicas de difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

La actividad fotocatalítica de los oxihaluros BiOX en forma de película delgada y polvo policristalino fue determinada en fase acuosa utilizando como modelo la reacción fotooxidativa del colorante orgánico rodamina B (rhB), para lo cual se emplearon las técnicas de UV-Vis, el análisis de carbón orgánico total (TOC) y la determinación de la toxicidad en el agua. De igual manera, la actividad fotocatalítica de los oxihaluros BiOX de bismuto fue evaluada en la reacción en fase gaseosa de la fotooxidación de NO. Estos experimentos se realizaron en películas y polvos.

En ambos medios de reacción, de manera general tanto en fase acuosa y gaseosa, los oxihaluros de bismuto en su forma de película presentaron una mayor actividad. El origen de esta actividad fue relacionada directamente con la morfología homogénea depositada sobre el sustrato de vidrio, así como la orientación preferencial que presenta las mismas en la familia de planos cristalinos {001}. La preparación de estas películas de oxihaluros de bismuto por primera vez en forma de película delgada por el método de evaporación térmica constituye un relevante avance científico/tecnológico, ya que el desarrollo de dispositivos tecnológicos para su aplicación fotocatalítica demanda la incorporación del material activo en forma de película delgada a fin de optimizar el proceso de purificación de agua y aire.

Capítulo 1. Introducción.

1.1. Antecedentes y fundamentos.

La contaminación del medio ambiente se ha incrementado conforme la urbanización e industrialización del planeta ha aumentado, y sus consecuencias se han visto directamente reflejadas en el agua y en el aire. Por ejemplo, en los ríos mexicanos se pueden encontrar diferentes contaminantes como mercurio, plomo, cadmio, níquel, etc. La propia CONAGUA reporta que el 70% de los recursos de agua dulce en México están afectados por la contaminación y el 31% se describe como altamente contaminado, ejemplos de estos casos se encuentran en ríos como Río Santiago, Río Atoyac en Puebla o el Río Blanco en Veracruz. En cuanto a la contaminación del aire, la reciente información que se tiene coloca a Monterrey, Guadalajara y la Ciudad de México como las ciudades con el aire más contaminado según el informe de la Clean Air Institute. En estas ciudades, los niveles de contaminación se encuentran por encima del estándar de la Organización Mundial de la Salud (OMS)[1]. A continuación en la figura 1 se presenta un gráfico de las concentraciones de material particulado (PM_{10} y $PM_{2.5}$) permitidas por la OMS, en donde están involucradas partículas sólidas y líquidas minúsculas que respiramos del material particulado, siendo las partículas más “finas” ($PM_{2.5}$) especialmente dañinas, puesto que pueden penetrar profundamente en los pulmones, causando posible inflamación, problemas cardiacos e incluso la muerte. Estas partículas son principalmente emitidas por automóviles, industrias, obras de construcción, chimeneas, vías sin pavimentar, etc [1].

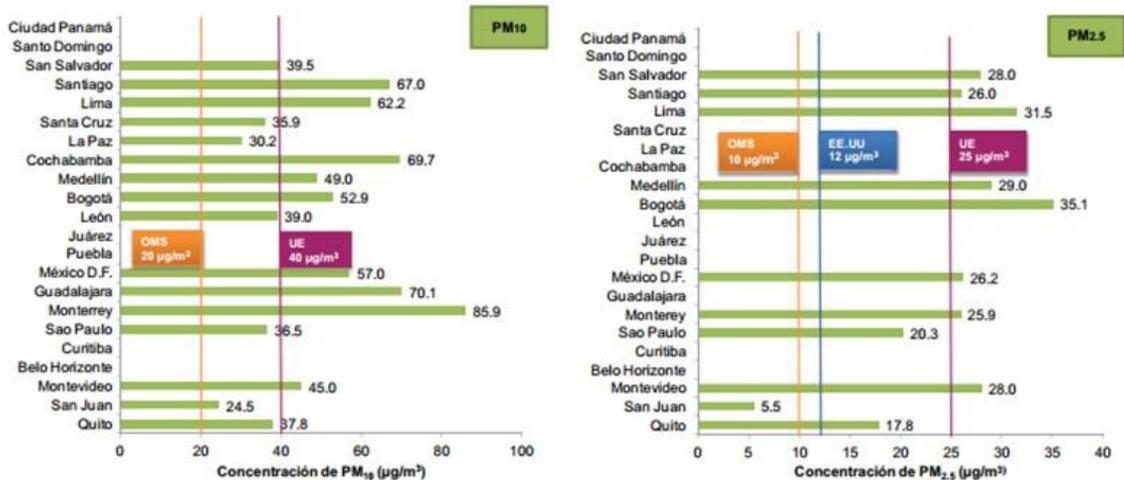


Fig 1. Valores permitidos de material particulado por la OMS[1].

El termino contaminación, por otra parte, se refiere a la introducción o incremento anormal de sustancias que pueden ejercer un efecto dañino sobre los organismos en los ecosistemas. A veces, la contaminación es de origen natural, como las emisiones de gases volcánicos, pero en general, está relacionada con la actividad del hombre, que en su búsqueda de supervivencia y bienestar, dispersa sustancias agresivas en el medio ambiente [2].

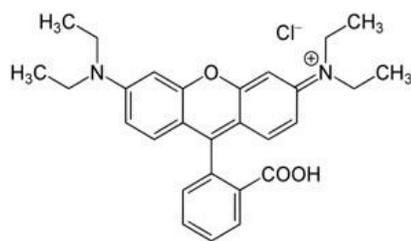
1.1.1. Contaminación orgánica del agua.

Cerca del 70% de la superficie de la tierra está cubierta por agua. Pero sólo el 0.00192% del agua total en el mundo está disponible para ser utilizada por los seres humanos, esto debido a que los océanos representan el 98% y 1.998% las regiones árticas y glaciares [3].

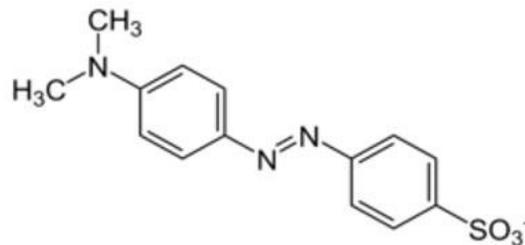
Asimismo, a lo largo de la historia, la calidad del agua potable ha sido un factor determinante del bienestar humano. Las diferentes enfermedades como por ejemplo anemia, cólera, diarrea y hepatitis, son propagadas por agua "potable" contaminada. Esto sigue causando grandes problemas a las personas que se ven obligadas a usarla, tanto para beber como para la irrigación de hortalizas y otras plantas comestibles.

Generalmente, la mayor preocupación sobre la seguridad del agua es la presencia potencial de contaminantes químicos. Estos pueden incluir productos químicos orgánicos e inorgánicos y metales pesados procedentes de fuentes industriales, agrícolas o textiles. Por citar un caso, la industria textil vierte considerables cantidades de colorantes orgánicos en océanos, ríos, lagos y aguas subterráneas ocasionando un daño importante en la vida marina y deteriorando su calidad para el consumo humano [4]. De hecho la producción de colorantes generados por la industria textil es estimada en cerca de 10,000 toneladas por año, y aproximadamente 100 de éstas son desechadas en aguas residuales [5].

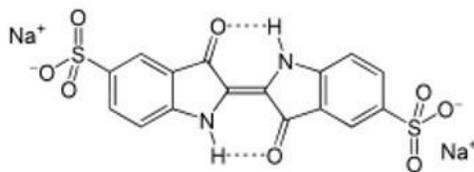
En términos generales, el uso de colorantes para la tinción de productos comerciales está bastante extendido y algunos ejemplos de compuestos que son utilizados como colorantes son: la rodamina B (rhB), el naranja de metilo, indigo carmín y el rojo congo. En la figura 2 se muestra la estructura molecular de cada uno de ellos.



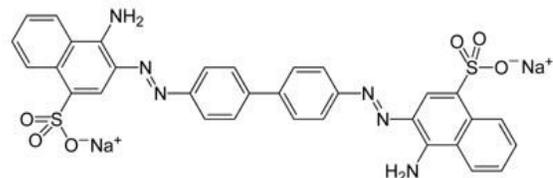
Rodamina B.



Naranja de metilo.



Indigo carmín.



Rojo congo.

Fig 2. Estructura molecular de colorantes orgánicos utilizados en la tinción de productos comerciales.

En muchos de los procesos industriales que implican la tinción del producto, los colorantes son descargados en aguas residuales dándole un color indeseable al agua, lo cual puede causar una reducción en la penetración de la luz solar y puede afectar la actividad fotosintética y por consiguiente a los demás organismos acuáticos. Adicionalmente a este efecto, la mayoría de los colorantes son tóxicos, cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos para varias especies microbiológicas y peces.

La rhB pertenece a la familia de los xantanos y ha sido utilizado en la industria alimenticia y como trazador de aguas subterráneas, es de color rosa y es soluble en agua, metanol y etanol. Es considerada una sustancia tóxica que puede provocar irritación en la piel, ojos y vías respiratorias a ciertas concentraciones. Por otra parte, la carcinogenicidad y la genotoxicidad de la rhB, la que en concentraciones mayores de 10 ppm forma una molécula llamada di-nitrosamina (compuesto cancerígeno) en presencia de nitrito, ha sido experimentalmente comprobada [6-7].

1.1.2. Contaminación del aire.

Cualquier actividad vital organizada y en particular la humana, tiende de alguna manera a modificar el ambiente que nos rodea. Nada hay de alarmante en eso, ya que el ambiente, aun y cuando se trate del atmosférico, posee los medios para amortiguar y volver a colocar bajo control estas variaciones, siempre y cuando no se rebasen ciertos límites.

La concentración a la cual una sustancia provoca contaminación en el aire varía mucho según la sustancia de la que se trate. Sin embargo analizando la cantidad global de todos los contaminantes que se emiten, se observa que cinco de ellos por sí solos aportan más del 95% del total [8]. Estos se muestran en la tabla 1.

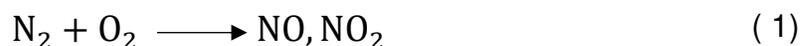
Tabla 1. Diferentes contaminantes en el aire.

Monóxido de carbono.	CO
Bióxido de azufre	SO ₂
Óxidos de Nitrógeno.	NO _x
Hidrocarburos	-
Material particulado.	-

En la actualidad la mayor preocupación medioambiental es hacia los compuestos del tipo NO_x. El termino NO_x se refiere a un grupo de óxidos producto de la combinación química de Nitrógeno (N) y Oxígeno (O) en diferentes relaciones estequiométricas para formar compuestos como NO y NO₂. Estos compuestos constituyen los contaminantes más comunes que están presentes en el aire [9-10].

La formación de los NO_x se da a través de tres mecanismos aceptados, los cuáles son: NO_x térmico, NO_x inmediatos y NO_x combustibles.

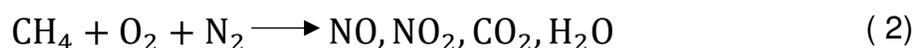
Los NO_x térmicos se forman de la reacción que se da entre el oxígeno y nitrógeno a altas temperaturas por el mecanismo conocido como Zeldovich.



Los NO_x térmicos se incrementan exponencialmente con la temperatura, y esta reacción es controlada por las concentraciones molares del nitrógeno, oxígeno y obviamente la temperatura de combustión. A temperaturas por debajo de 1,300 °C se forman concentraciones muy bajas de estos NO_x.

Esto significa que este mecanismo es el predominante en el proceso de combustión y se vuelve más importante cuando se utiliza aire precalentado.

Los NO_x inmediatos son formados por una reacción rápida entre el oxígeno, nitrógeno y radicales de hidrocarburos:



En realidad este es un proceso complicado ya que consta de cientos de reacciones y decenas de especies intermediarias.

Los NO_x combustibles se forman a partir de combustibles que contienen nitrógeno (como el carbón) y resultan de la oxidación del nitrógeno ya ionizado contenido en el combustible [11-12].

Los NO_x representan a una familia de 7 compuestos, los cuales se pueden consultar en la tabla 2.

Tabla 2. Tipos de NO_x

Formula	Nombre	Valencia del Nitrógeno	Propiedades
N ₂ O	Óxido nitroso	1	Gas incoloro, soluble en agua
NO N ₂ O ₂	Óxido nítrico. Bióxido de dinitrógeno	2	Gas incoloro, ligeramente soluble en agua
N ₂ O ₃	Trióxido de dinitrógeno	3	Sólido negro, soluble en agua.
NO ₂ N ₂ O ₄	Bióxido de nitrógeno Tetróxido de dinitrógeno	4	Gas café – rojizo, muy soluble en agua.
N ₂ O ₅	Pentóxido de dinitrógeno	5	Sólido blanco, muy soluble en agua.

Como ya se mencionó anteriormente, los NO_x afectan la vida de los seres humanos porque pueden causar irritación en los ojos y garganta, dolor de pecho, náuseas, dolor de cabeza, y una exposición prolongada a estos gases puede causar una tos fuerte y dificultad para respirar. Además, estos

compuestos también ayudan a la formación del ozono troposférico, lluvia ácida y smog, siendo estos los principales problemas ambientales. A continuación, se explican cada uno de ellos y la participación de los NO_x en dichas problemáticas ambientales.

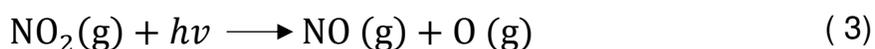
1.1.3 Ozono troposférico.

El ozono troposférico es un contaminante secundario, es decir, se produce a partir de gases emitidos por los coches e industrias. Una vez que estos gases llegan a la atmósfera, interactúan con la luz solar, y esto da lugar a una serie de reacciones fotoquímicas que constituyen el llamado “ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno” [13-14].

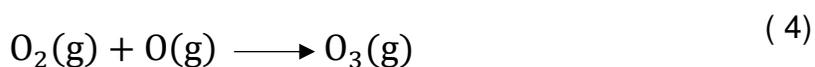
Todas las reacciones son endotérmicas y absorben energía procedente de la luz solar, consumiendo radiaciones de alta energía con longitud de onda por debajo de los 400 nm (rango ultravioleta). Muy poca de esta radiación de alta energía llega a la superficie de la tierra, por lo que no es posible que estas reacciones tengan lugar cerca de la corteza terrestre.

El proceso fotolítico se da de la siguiente manera:

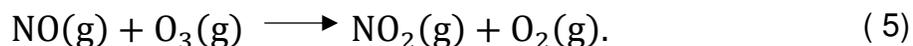
- El NO₂ absorbe energía en forma de radiación ultravioleta procedente del sol, esta energía rompe la molécula de NO₂ para dar moléculas de NO y átomos de O.



- Los átomos de oxígeno producidos, reaccionan con las moléculas de oxígeno atmosférico (O₂) obteniendo ozono (O₃).



- El ozono reacciona con las moléculas de NO para dar NO₂ y O₂, completando así el ciclo.



De no existir reactivos que afectaran este proceso, el ciclo descrito produciría un efecto total nulo, es decir, las concentraciones ambientales de óxidos de nitrógeno no variarían. Sin embargo, los hidrocarburos existentes en la atmósfera actúan de tal manera que el ciclo se desequilibra, ya que el NO se transforma en NO₂ con mayor rapidez de lo que el NO₂ se disocia en NO y O, ver figura 3.

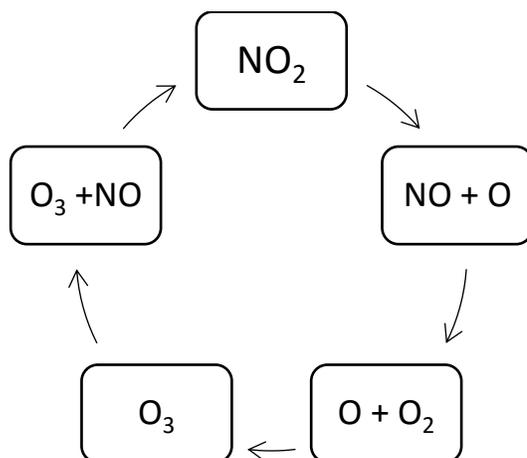


Fig 3. Ciclo fotolítico del NO₂

1.1.4 Lluvia ácida.

La lluvia ácida se inicia con emisiones de dióxido de azufre y óxido de nitrógeno a la atmósfera, gases precursores liberados por automóviles, chimeneas de fábrica, industrias como fundidoras, refinerías y plantas de energía eléctrica que queman combustibles fósiles como carbón y petróleo. Por reacciones químicas, estos gases se transforman y se combinan con el vapor de agua en las nubes para formar ácidos sulfúrico y nítrico. Cuando cae la precipitación ácida procedente de estas nubes, con un valor de pH de 5.6 o más

bajo, el impacto de la lluvia ácida es corrosivo. Los ácidos pueden combinarse con los materiales y producir otros compuestos que no tengan la misma consistencia y provocando su degradación y consecuentemente desintegración.

En la figura 4 se esquematiza el proceso de la lluvia ácida. Sus efectos observados en muchos edificios y monumentos históricos como esculturas de mármol son bien conocidos y se pueden sintetizar en los siguientes puntos:

- Las estructuras metálicas se corroen (se llegan a disolver metales como plomo y el cobre).
- Las superficies de los edificios y las estatuas se resquebrajan.
- Los objetos de nylon se rompen.
- El suelo se desmineraliza y se degradan las aguas subterráneas.
- Afecta la fotosíntesis, haciéndola más lenta y los vegetales pueden morir.

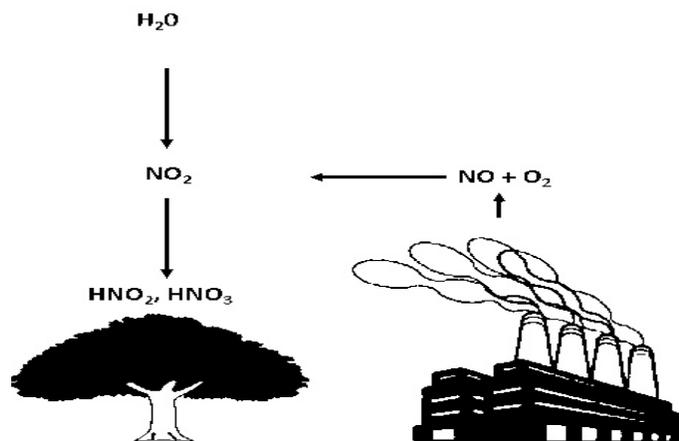


Fig 4. Generación de lluvia ácida por efecto de la contaminación con NO_x

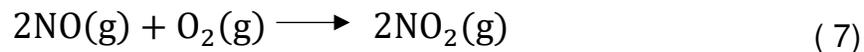
1.1.5. Smog fotoquímico.

El smog es una combinación de humo niebla y diversas partículas que se encuentran presentes en la atmósfera, pero cuando reaccionan las partículas orgánicas volátiles y los óxidos de nitrógeno que emanan de los automóviles, se genera lo que se conoce como smog fotoquímico. Los tres ingredientes necesarios para generar smog fotoquímico son la luz ultravioleta, hidrocarburos y óxido nítrico.

El óxido nítrico (NO) se forma en pequeñas cantidades en los motores de combustión interna por combinación directa del nitrógeno (N) con el oxígeno (O) según la reacción:



En el aire el NO, es rápidamente oxidado a NO₂, según la reacción:



La fotodisociación del NO₂ inicia las reacciones asociadas con la formación del smog fotoquímico. La disociación del NO₂ en NO y O, ocurre por la acción de la luz solar. El oxígeno (O) atómico formado, que en rigor es un radical, reacciona y produce el ozono (O₃), el cual es la clave para la formación del smog fotoquímico. Cuando hay hidrocarburos en la atmósfera estos reaccionan produciendo radicales orgánicos del tipo CH₃O y HC=O, estos radicales reaccionan rápidamente con los óxidos de nitrógeno para producir derivados, los cuales son compuestos lacrimógenos, así que junto con el ozono (O₃), constituyen los contaminantes secundarios que forman el smog fotoquímico.

Estos problemas desde hace años despertaron el interés de buscar métodos para su eliminación o degradarlos a compuestos menos dañinos para el ambiente y la salud de los seres vivos, de ahí derivaron los procesos fisicoquímicos conocidos como procesos avanzados de oxidación.

1.2 Procesos avanzados de oxidación.

Debido a la contaminación que está presente en la actualidad y a su creciente aumento, se está recurriendo en los países industrializados al uso de los llamados procesos avanzados de oxidación (PAOs) [15]. La oxidación es definida como la transferencia de uno o más electrones de una especie donante (reducción) a un aceptor de electrones (oxidante).

Esta transferencia de electrones resulta en una transformación de ambos, el oxidante y el reductor. En algunos casos producen especies químicas que son conocidas como radicales, las cuales tienden a ser altamente inestables y por lo tanto son muy reactivos porque uno de sus electrones se encuentra “desapareado” [15].

Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Son procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias muy oxidantes principalmente el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica [16].

Los PAOs pueden ser clasificados en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos. A continuación en la tabla 3 se muestra una clasificación de los PAOs.

Tabla 3. Clasificación de PAOs.

Procesos avanzados de oxidación.	
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos.
Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH)	Oxidación con agua sub/y supercrítica.
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	Procesos fotoquímicos.
Procesos Fenton (Fe ₂₊ /H ₂ O ₂)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica.	UV/peróxido de hidrógeno.
Plasma no térmico	UV/O ₃
	Fotocatálisis heterogénea.

La importancia de la generación de este radical hidroxilo, se debe a su alto potencial de oxidación, sólo por debajo del flúor. A continuación en la tabla 4 se presentan las diferentes especies y su potencial estándar de oxidación en donde se puede comparar el potencial de oxidación del radical hidroxilo con otros agentes oxidantes.

Tabla 4. Potenciales de oxidación de diferentes especies.

Agente oxidante	E° (V, 25°C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Dióxido de cloro	1.57
Cloro	1.36
Bromo	1.09

Los PAOs involucran dos pasos

1. La formación del oxidante (radical hidroxilo)
2. La reacción de este oxidante con los contaminantes.

A pesar de todas las opciones disponibles para la degradación, el proceso de fotocátalisis heterogénea puede eliminar la contaminación orgánica de una manera rápida, barata y amigable con el medio ambiente, por lo tanto ha sido sugerido como uno de los métodos más efectivos y “verdes” para remover este tipo de contaminantes.

La fotocátalisis heterogénea es la tecnología más efectiva en comparación con los demás PAOs debido a que los semiconductores utilizados son baratos y pueden fácilmente mineralizar varios compuestos orgánicos [17-19].

1.2.1. Fotocátalisis heterogénea.

La palabra fotocátalisis está compuesta de dos partes, “foto” y “catálisis”. La catálisis es el proceso donde una sustancia participa en la modificación de la velocidad de una transformación química de los reactivos. Generalmente hablando, fotocátalisis hace referencia a una reacción en la cual se usa luz para activar el catalizador, y éste modifica a su vez la velocidad de la reacción química sin estar involucrado en sí.

Por otra parte este proceso puede ser dividido en dos tipos:

- **Fotocátalisis homogénea:** se da en la interacción del catalizador absorbiendo fotones y la luz, esto puede modificar o eliminar un contaminante, y se refiere a procesos en los que el catalizador está en solución con por lo menos uno de los reactivos [20].
- **Fotocátalisis heterogénea:** aquí interviene más de una fase, lo que quiere decir que el catalizador se presenta en forma sólida, y los contaminantes están en fase líquida o gaseosa.

Las reacciones que generalmente ocurren en gases y líquidos por lo regular están dentro de la fotocatalisis heterogénea [20].

La fotocatalisis heterogénea es un proceso en la cual incluye una serie y larga variación de reacciones: oxidación media o total, transferencia de hidrógeno, la deposición de metal, desintoxicación de agua, eliminación de contaminantes gaseosos, acción bactericida [21]. Es considerado como un proceso al que se le puede denominar “verde”, con el que se puede tratar o eliminar diferentes tipos de contaminantes utilizando la energía solar.

Esta técnica tiene como principio la incidencia de radiación sobre un catalizador, generalmente un semiconductor de banda ancha, el cual es fotoexcitado para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción para poder crear un par hueco – electrón.

Para la fotocatalisis clásica el proceso general se puede descomponer en 5 pasos independientes [21]:

1. Transferencia de las partes reaccionantes del fluido a la superficie del fotocatalizador.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos en la superficie del fotocatalizador.
3. Reacción de la fase adsorbida.
4. Desorción de los productos.
5. La eliminación de los productos en la región de la interfaz.

Por otra parte, existen diversos factores que pueden llegar a influir en el proceso de la fotocatalisis, los cuales pueden ser:

1. El catalizador.
2. Radiación incidente.
3. Influencia del oxígeno
4. pH
5. Orientación preferencial de planos cristalinos del fotocatalizador.

6. Área superficial

1.- El catalizador generalmente es un óxido semiconductor que absorbe la radiación electromagnética para promover un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), lo que genera el par hueco – electrón, creando así sitios activos donde una molécula puede entrar en procesos de oxidación – reducción.

2.- La radiación incidente juega un papel muy importante debido a que ésta será la fuente de energía para que se pueda dar el proceso de migración del electrón de la BV a la BC.

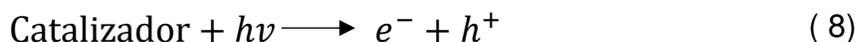
3.- El oxígeno disminuye la recombinación del hueco-electrón generado y además forma radicales muy reactivos del tipo O_2^- .

4.- El pH afecta a las propiedades superficiales del catalizador.

5.- La orientación preferencial de planos cristalinos del fotocatalizador puede influir en la actividad fotocatalítica debido a que la exposición a ciertos planos es más benéfico para la actividad, como por ejemplo el plano [001] en las estructuras tales como la tipo matlockita que está presente en compuestos como $PbFCl$ y en los oxihaluros de bismuto.

6.- El área superficial favorece a la adsorción de una mayor cantidad de moléculas de los contaminantes a degradar, por lo que es preferible tener áreas superficiales altas.

Una vez descritos los factores que pueden afectar la fotocatalisis, a continuación se explicará el proceso mediante el cual ocurre. Cuando un catalizador es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor que su banda de energía prohibida, ocurre una absorción de estos fotones y se da la creación de un hueco en la banda de valencia, debido a la migración de un electrón desde este sitio hasta la banda de conducción del semiconductor [21].



Lo anterior genera los pares hueco – electrón, que hacen posible el proceso de oxidación, y en la presencia de un medio gaseoso o acuoso se da la interacción de estos con el medio, haciendo posible que se realicen los procesos mencionados. En la figura 5 se muestra el esquema del proceso que ocurre cuando se irradia o irradia luz sobre un catalizador.

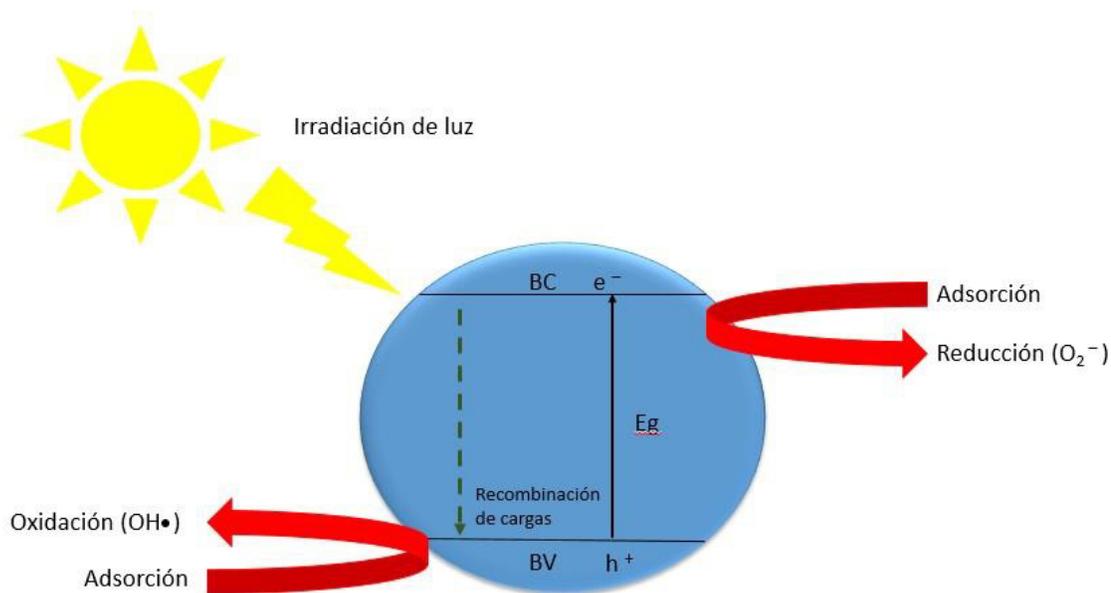


Fig 5. Proceso que ocurre tras incidir con luz el catalizador.

1.2.2. Fotocatálisis en solución acuosa.

La fotocatalisis en la degradación de un colorante sigue el siguiente mecanismo. Cuando el catalizador es expuesto a la irradiación los electrones pasan de la banda de valencia a la banda de conducción, generando así el par hueco – electrón, como se describe en la ecuación (8).

Donde, e^{-}_{bc} y h^{+}_{bv} son, el electrón en la banda de conducción y el hueco en la banda de valencia, respectivamente. Ambas especies pueden emigrar a la superficie del catalizador, en donde pueden entrar en reacción “redox” con otras especies presentes en la superficie.

En la mayoría de los casos, el h_{bv}^+ puede reaccionar fácilmente con el H_2O en la superficie para producir un radical $\bullet OH$ (ecuación 9), mientras el e_{bc}^- puede reaccionar con el O_2 para producir el radical superóxido (ecuación 10).



Estas reacciones previenen la recombinación del par hueco – electrón formado en la ecuación 8.

El radical OH^\bullet y el $O_2^{\bullet -}$ producidos en las reacciones anteriores, pueden reaccionar con el colorante para formar otras especies y esto produce el descoloramiento del colorante bajo las siguientes ecuaciones [22]:

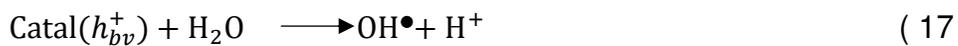
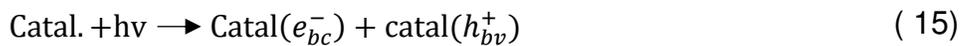


1.2.3 Fotocatálisis en fase gaseosa.

En el tratamiento fotocatalítico de emisiones gaseosas las velocidades de las reacciones suelen ser mucho más rápidas que las reacciones ocurridas en la fotocatalisis en solución acuosa, por lo que la fotocatalisis se encuentra en un momento de expansión. Algunas limitaciones propias de la fase gaseosa son la dificultad de almacenaje, que obliga al diseño de sistemas de tratamientos continuos y más exigentes. También ésta presenta la posibilidad de desactivación del material debido a la competencia de moléculas de H_2O y NO con los productos de reacción por los sitios activos del material durante la reacción fotocatalítica.

La oxidación fotocatalítica de contaminantes en fase gas se comenzó a estudiar para la posible aplicación a la descontaminación, purificación y desodorización del aire en atmósferas cerradas. En la actualidad, una de sus potenciales aplicaciones más interesantes es la eliminación de compuestos tóxicos causantes de malos olores, compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, entre otros compuestos.

Para lograr la eliminación de los compuestos tóxicos, se utiliza de igual manera el proceso de fotocatalisis, que al igual que en medio acuoso, al incidir radiación electromagnética sobre el catalizador crea un radical hidroxilo, pero ahora éste reacciona con el NO para al final producir iones nitritos/nitratos (NO_2^- / NO_3^-), los cuales son especies inocuas. Lo anterior expuesto se puede explicar en las siguientes ecuaciones [9]:



La fotocatalisis permite, como lo indican las ecuaciones anteriores, la degradación de contaminantes orgánicos y mineralización en medio acuoso (CO_2 y H_2O) y la oxidación de los gases NO_x hasta formas menos dañinas. Por esta razón se decidió trabajar con esta técnica para la degradación de colorantes en agua como la rhB y en los gases los NO_x del aire.

1.3 Tipos de catalizadores.

Los materiales más utilizados como fotocatalizadores son comúnmente óxidos metálicos. En la tabla 5 se muestra algunos de los catalizadores que se han utilizado con el paso de los años [23]:

Tabla 5. Diferentes tipos de semiconductores utilizados como fotocatalizadores.

Semiconductor	Band gap (ev)	Lambda λ (nm)
Diamante	5.4	226
TiO ₂	3 ~ 3.2	387
WO ₃	2.7	459
ZnO	3.2	387
SnO ₂	3.5	354
SrTiO ₃	3.4	364
Fe ₂ O ₃	2.2	563
CdS	2.4	516
ZnS	3.7	335
CdSe	1.7	729
GaP	2.3	539
GaAs	1.4	885
SiC	3.0	413
BiOBr	2.7	459
BiOI	1.7	729
BiOCl	3.3	375

Como se puede observar en la tabla anterior, algunos de los semiconductores absorben dentro del rango de luz ultravioleta. Lo cual es una limitante para su utilización bajo el espectro de la luz solar. Debido a esto nació la necesidad de buscar semiconductores que su banda prohibida estuviera dentro del rango de luz visible para aprovechar más el espectro solar, lo cual fue tomado en cuenta en este trabajo para la selección de los óxidos a estudiar.

En base a esto se decidió en trabajar con los oxihaluros de bismuto, ya que éstos son activos dentro de la región de la luz visible del espectro solar.

1.3.1 Oxihaluros de bismuto.

Con el paso de los años se han ido estudiando diferentes tipos de catalizadores como son óxidos, sulfuros, óxidos complejos y polímeros. Los oxihaluros de bismuto han sido estudiados extensamente debido a que presentan propiedades únicas y potenciales para su aplicación en catálisis y eliminación de pigmentos [24].

Los oxihaluros de bismuto son compuestos semiconductores ternarios V – VI – VII. Todos estos compuestos cristalizan en una estructura tipo matlockita (PbFCI), con capas caracterizadas de losas de Bi_2O_2 , intercaladas por una doble “losa” de los átomos de halógeno. En la figura 6 se muestra una estructura tipo matlockita.

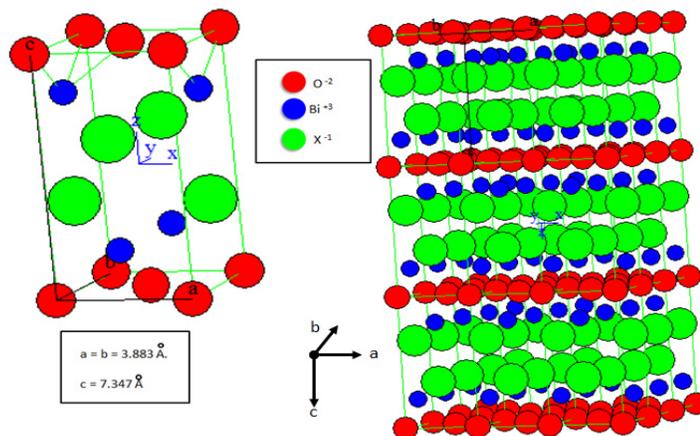


Fig 6. Estructura cristalina tipo matlockita.

Estos catalizadores son utilizados debido a que presentan grandes propiedades ópticas haciendo referencia a su absorción en rangos de luz visible, las cuales son causadas por una estructura cristalina abierta y su transición óptica indirecta [25].

- **Transición óptica indirecta:** esto implica que el electrón tenga que viajar un cierto espacio – k , distancia que tiene que viajar para poder ser emitido a la banda de valencia (BV), lo cual reduce la recombinación que puede darse entre el electrón y el hueco [25].
- **Estructura cristalina abierta:** esta provee un espacio suficiente para polarizar los átomos y orbitales, e induce una electricidad estática interna perpendicular a las “losas” Bi_2O_2 y las losas aniónicas de BiOX [25]. Al final esto provoca la efectiva separación del par fotoinducido hueco-electrón a lo largo del plano [001], y aumenta la actividad fotocatalítica.

Por otra parte, la energía para poder inducir el par hueco – electrón indispensable para la actividad fotocatalítica está dentro del rango de luz visible del espectro solar. En la figura 7 se muestra un esquema del espectro solar con sus respectivas longitudes de onda.

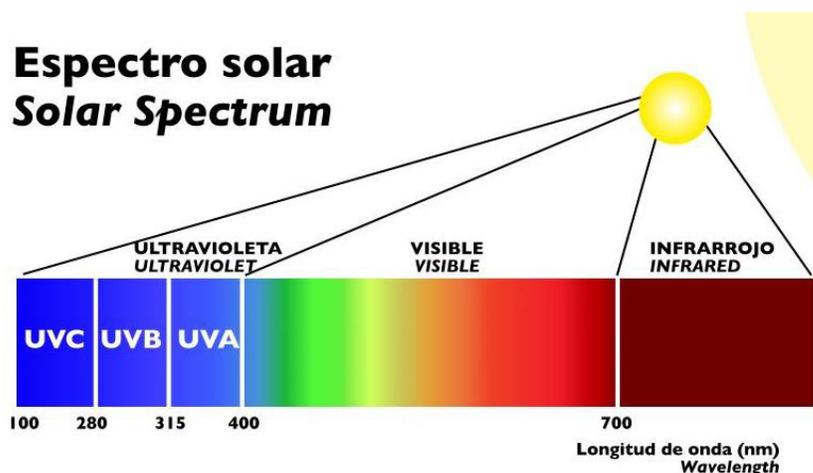


Fig 7. Espectro solar.

En los últimos años se han realizado diversas investigaciones con estos compuestos, sobre todo enfocadas al tratamiento de aguas con diferentes tipos de contaminantes:

- Yan Wang et al. reportaron la actividad fotocatalítica del BiOBr elaborado por un método de hidrólisis, y fue probado en la degradación de naranja de metilo [26].
- Xiaochao Zhang et al. Prepararon una película de BiOCl por un método electroquímico para su aplicación en la degradación del naranja de metilo [27].
- Yu Zhiyong et al. Prepararon por el método de hidrólisis de BiX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) en la degradación de naranja de metilo y rojo de congo [28].
- Manke Jia et al. Sintetizaron los oxihaluros de bismuto por un método solvothermal con etanol sirviendo como solvente para la degradación del colorante rhB [29].

1.3.2 Oxihaluros de bismuto en polvo.

La mayoría de los trabajos reportados, utilizan los oxihaluros en forma de polvo policristalino, para lo cual existen diferentes métodos de síntesis. A continuación se mencionan algunas rutas de síntesis utilizadas anteriormente por investigadores.

- Método de hidrolisis [30].
- Método hidrotermal [31].
- Método solvothermal [32].
- Método de Co-precipitación [33].

Debido a su simplicidad, para la obtención de los materiales a ser empleados como material de referencia, en este trabajo se decidió utilizar el método de co-precipitación. En este método se utilizan compuestos que normalmente son solubles, los cuales son arrastrados a la formación de un precipitado, este método se puede aplicar cuando:

- Los 2 reactantes tiene solubilidades similares en agua.
- Los 2 reactantes precipitan a la misma velocidad.

- La solución no está supersaturada.

Recientemente algunos investigadores han buscado inmovilizar polvos cristalinos de oxihaluros de bismuto en sustratos inertes por diferentes métodos para la obtención de película delgada de estos compuestos. Este interés surge debido a que al utilizar los polvos en la descontaminación de aguas residuales, una vez que el proceso fotocatalítico termina, es necesario realizar un centrifugado para poder recuperar el polvo de la solución. Esto lo hace menos práctico al momento de una posible aplicación. Por otro parte, si se utilizan en la conversión de gases tipo NO_x , puede ser perjudicial ya estarían expuestos a condiciones de intemperie como lluvia o contaminación que menguarían su actividad por arrastre mecánico o pasivación. Es por esa razón que se desea realizar depósitos de películas fotocatalíticas, para poder eliminar esos pasos de separación del fotocatalizador y obtener así una superficie activa en contacto permanente con el medio de reacción sin mezclarse con él. En el siguiente apartado se discute sobre estos métodos de elaboración de película delgada y se profundiza en el proceso de evaporación térmica que es la metodología utilizada en este trabajo.

1.3.3 Películas delgadas de Oxihaluros de bismuto.

Debido al problema planteado en la sección anterior, los investigadores han buscado diferentes rutas de síntesis para obtener los oxihaluros de bismuto depositados en forma de película delgada, entre las que se encuentran:

- Métodos electroquímicos [34].
- Dip-Coating [35].
- Impregnación al vacío [36].

A pesar de las diferentes rutas de síntesis existentes, en este trabajo se decidió explorar por primera vez el uso de la técnica de evaporación térmica para la realización de estas películas delgadas de oxihaluros.

1.3.4 Evaporación térmica.

Es un proceso físico de deposición en fase de vapor (PVD) en donde el producto evaporado térmicamente alcanza a un sustrato y se condensa sobre él. Normalmente la deposición se lleva a cabo en una cámara que está en vacío con valores entre 10^{-5} y 10^{-6} Torr. A estas presiones tan bajas, se busca que no haya colisiones de las moléculas de gas entre el material y el sustrato [37], por lo que se sugiere que la deposición se da, en su mayoría, siguiendo una trayectoria recta entre la fuente de evaporización (crisol) y el sustrato. En esta técnica de evaporación térmica, el calentamiento del material puede llevarse a cabo por diferentes métodos los cuales son [38]:

- Calentamiento mediante una resistencia (efecto Joule)
- Calentamiento por haz de electrones.

En el calentamiento por medio de una resistencia éste se lleva a cabo mediante el paso de una corriente eléctrica por un filamento, crisol o una cazuela eléctrica en donde es colocado el material a evaporar, en la figura 8 se muestra la cazuela usada como resistencia para este proceso.

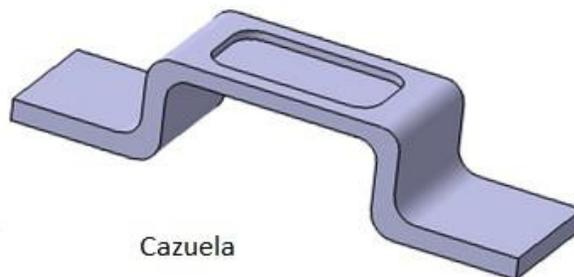


Fig 8. Superficies usadas como resistencias para calentar el material.

Estas superficies son conectadas a unas terminales para poder hacer que fluya la corriente eléctrica, y así calentar el material que contiene y lograr la sublimación o evaporación para generar la película sobre el sustrato deseado.

1.4 Hipótesis.

Es posible formar película delgada de oxihaluros de bismuto por evaporación térmica del polvo policristalino del oxihaluro, la que por su relación masa/volumen potenciará la actividad fotocatalítica de los mismos bajo radiación visible en la eliminación de contaminantes presentes en fase acuosa y aire.

1.5 Objetivo general.

Sintetizar película delgada de oxihaluros de bismuto por evaporación térmica para evaluar su actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible en la degradación del colorante rhB en fase acuosa y gases tipo NO_x del aire.

1.5.1 Objetivos específicos.

- Sintetizar BiOX (X= Cl, Br, I) en forma de película delgada por evaporación térmica del oxihaluro y en forma de polvo policristalino por el método de co-precipitación.
- Caracterizar las muestras de BiOX sintetizadas por medio de difracción de rayos-X en polvo (DRX), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) y microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM y TEM).
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los oxihaluros de bismuto en la reacción fotooxidativa del colorante rhB en medio acuoso por acción de radiación visible.
- Establecer las condiciones de operación de la película delgada de BiOX que justifique su actividad en medio acuoso y gaseoso.

Capítulo 2. Experimentación.

2.1. Síntesis de oxihaluros de bismuto.

2.1.1. Método de co-precipitación.

Para la preparación de los oxihaluros de bismuto se usó el método de co-precipitación, partiendo del uso de los reactivos $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KCl, KBr, y KI de grado reactivo analítico. El método consistió en la preparación de 2 soluciones de las respectivas sales reactivas:

- Se disolvieron 10 mmoles de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 20 mL de etanol.
- Se disolvieron 10 mmoles de cada compuesto KI, KCl y KBr respectivamente en 20 mL de agua destilada.

En la figura 10 se muestra el esquema del proceso de síntesis y a continuación se explica el mismo.

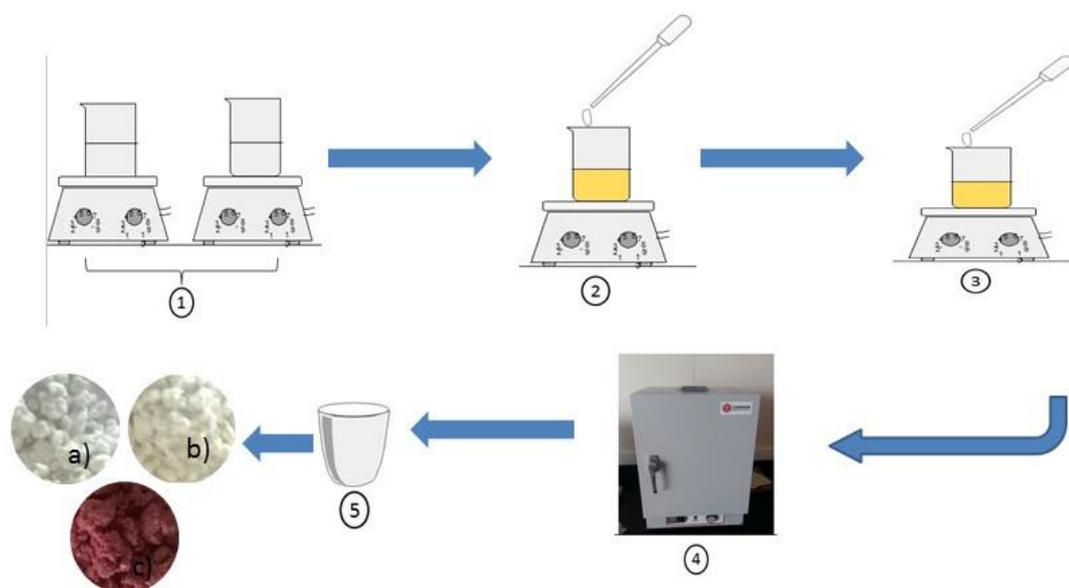


Fig 10. Esquema del proceso de síntesis de oxihaluros de bismuto por el método de co-precipitación.

1.- Una vez que fueron pesadas las cantidades a utilizar, se prepararon las primeras soluciones como se explicó anteriormente, estas soluciones fueron puestas en agitación por separado sobre una plancha magnética durante una hora para homogeneizar las soluciones.

2.- Después de una hora de agitación, la solución de haluro en cada caso fue añadida lentamente a través de una pipeta a la solución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ la cual se encuentra bajo condiciones de agitación. Posteriormente toda la solución se dejó en agitación una hora más para homogeneizarla.

3.- Antes de comenzar con los lavados se dejó sedimentar el precipitado formado por 24 horas. Transcurrido este tiempo se procedió a retirar el exceso de solución, lo cual fue logrado con la ayuda de una pipeta. Cuando se retiró todo el exceso de los solventes buscando evitar algún contacto con el material sedimentado, se realizaron tres lavados, dos con agua destilada y el último con etanol con una duración de 15 min cada uno y se dejó sedimentar la solución durante 30 min entre cada lavado.

4.- Una vez realizados los tres lavados del sólido, el material se llevó a un horno a 80°C durante 24 h con el fin de completar su secado.

5.- El producto final fue raspado del fondo del vaso de precipitado y se pasó a un mortero de ágata para ser pulverizado y obtener los polvos que fueron utilizados como material de partida en el evaporador térmico para la deposición de las películas.

2.2. Síntesis de películas.

2.2.1. Deposición de películas por evaporación térmica.

Para la síntesis de las películas se utilizó un evaporador térmico Amod System Deposition serie 204 desarrollado por la compañía Amstrong Engineering. En la figura 11 se muestra una imagen del equipo mencionado.



Fig 11. Equipo Amod System Deposition.

Los polvos obtenidos por co-precipitación fueron colocados en un crisol metálico dentro de la cámara del equipo, la cual fue evacuada a una presión de 5×10^{-6} Torr. El crisol fue conectado a dos terminales eléctricas que se encuentran dentro de la cámara del equipo, por las que se aplicó un potencial eléctrico que provocó la evaporación del material y su posterior deposición en los sustratos de vidrios que se encontraban en un plato giratorio en la parte superior de la cámara. Los sustratos de vidrio utilizados fueron de dimensiones de 25mm x 75mm. En la figura 12 se muestra un esquema del interior de la cámara enumerando sus principales componentes y condiciones de operación:

- 1.- Sistema rotatorio.
- 2.- Plato giratorio en donde se colocan los sustratos de vidrio,
- 3.- Presión de la cámara 10^{-6} Torr,
- 4.- Deposición de películas delgadas.
- 5.- Polvos a evaporar,
- 6.- Contenedor del polvo a evaporar,
- 7.- Cámara,
- 8.- Circuito eléctrico.

Las condiciones en las cuales se realizaron las deposiciones se muestran en la tabla 6.

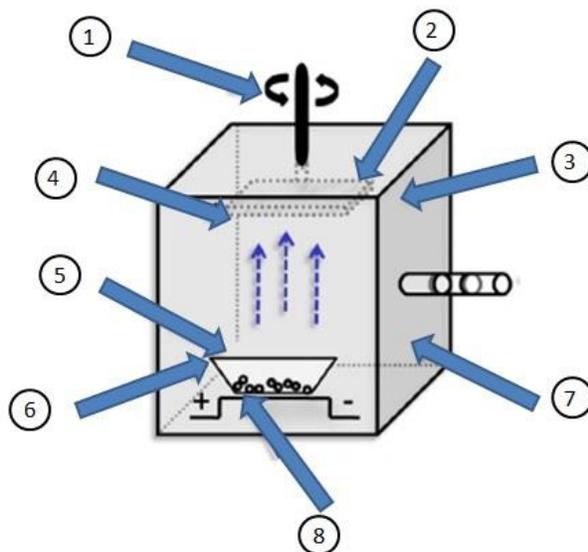


Fig 12. Esquema de interior de la cámara.

Tabla 6. Condiciones de deposición de oxihaluros de bismuto por evaporación térmica.

Parámetro experimental.	Condición experimental.
Potencial inicial	8%
Tasa de depósito	0.11 – 0.12 A/s
Espesor	300 nm

El equipo se usó en modo automático, el cual permitió controlar la rapidez de deposición al regular la potencia eléctrica a través de un sensor de cuarzo colocado a un lado de la parte superior del crisol, deteniéndose la prueba una vez alcanzado el espesor final fijado, que en este caso fue de 300 nm. Al finalizar el proceso de deposición, se eliminó el vacío y las muestras fueron extraídas de la cámara. En la figura 13 se muestran las películas delgadas de BiOBr, BiOI, BiOCl, mostrando distintas tonalidades para cada una de ellas.

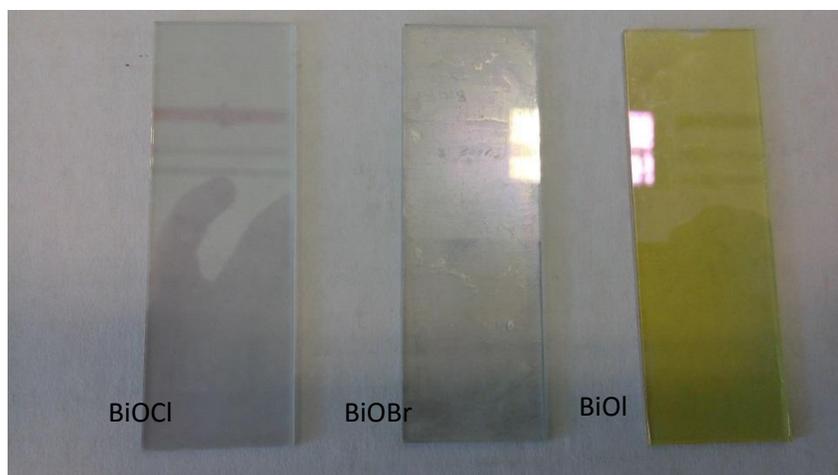


Fig 13. Películas delgadas de oxihaluros de bismuto.

2.3. Caracterización estructural.

2.3.1. Difracción de rayos X.

La caracterización estructural tanto de las películas como de los polvos se realizó mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo, utilizando un difractómetro BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS D8 con una radiación de $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ correspondiente al Cu. Las mediciones se realizaron en intervalos de 2θ de 5° a 70° con un tamaño de paso de 0.05° y con un tiempo de 0.5 segundos por cada paso.

2.4. Caracterización morfológica.

2.4.1. Microscopía electrónica de barrido.

Para el estudio de morfología y medición de espesor de las películas se utilizó un microscopio electrónico de barrido Nova Nanosem 200 de la marca FEI. Para la obtención de las imágenes se trabajó en modo de bajo vacío y tanto los polvos como las películas fueron colocados sobre cinta conductora de grafito de doble cara.

2.4.2. Microcopia electrónica de transmisión.

Con el fin de realizar una caracterización microestructural de la película delgada de BiOX se utilizó un microscopio electrónico de transmisión Titán G2 80 – 300 de la marca FEI. Las muestras fueron raspadas de la superficie de la película y puestas sobre rejillas de cobre con sustrato de Fomvar.

2.5. Propiedades ópticas de BiOX (X = Cl, Br, I).

Para la obtención del espectro de reflectancia difusa se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis NIR Shimadzu UV-1800, de tal manera que las muestras se les midió la reflectancia (R) y la transmitancia (T), y en base a los valores obtenidos se calculó su absorbancia (A) de la ecuación (21).

$$T + R + A = 1. \quad (21)$$

Para el cálculo de la banda de energía prohibida se utilizaron los valores de transmitancia y reflectancia que se obtuvieron a partir de la ecuación (21) y con estos se calculó el coeficiente de absorción (α) en base a la siguiente ecuación.

$$\alpha = \frac{1}{d^2} \ln \left(\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2}}{2T} \right) \quad (22)$$

Estos valores fueron multiplicados por la energía del fotón, la cual fue calculada en base a la ecuación (23), donde h es la constante de Planck (4.136×10^{-15} eV·s), c es la velocidad de la luz (2.998×10^8 m s⁻¹) y λ es la longitud de onda en nm.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (23)$$

Por último, para obtener el valor de banda de energía prohibida de cada material, se elaboró la curva Tauc con estos valores, donde en el eje de las ordenadas se graficó $(\alpha \cdot E)^{1/2}$ y en el eje de las abscisas se graficó el valor de E.

2.6. Pruebas fotocatalíticas.

2.6.1. Reactor fotocatalítico en solución acuosa.

La reacción fotocatalítica para la degradación de la rodamina B se llevó a cabo en un reactor tipo Batch, el cual tiene una forma cilíndrica con una capacidad de 250 mL. El reactor cuenta en el exterior de dos tomas de recirculación de agua de enfriamiento para evitar el calentamiento por efecto de la lámpara. La lámpara utilizada es una lámpara de Xenón de 6000 K que reproduce aceptablemente la irradiación proveniente del sol. A continuación en la figura 14 se muestra una imagen del reactor descrito anteriormente y se enumeran sus componentes. 1.- Salida del agua, 2.- Lámpara de Xenón. 3.- Reactor, 4.- Sistema de enfriamiento, 5.- Entrada del agua, 6.- Agitación magnética.

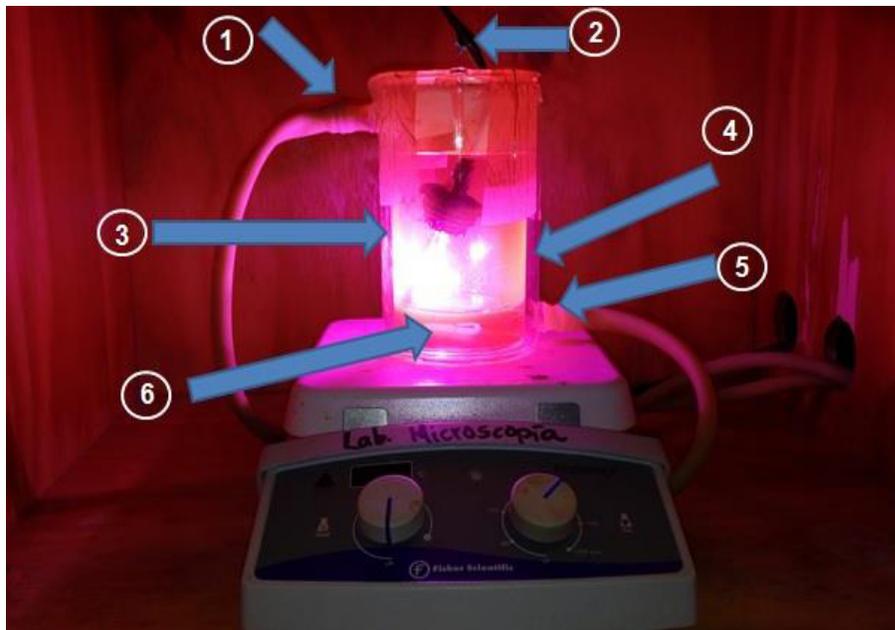


Fig 14. Reactor utilizado en la degradación de rhB

2.6.2. Fotodegradación bajo irradiación de luz solar simulada.

Para evaluar la actividad fotocatalítica de las películas de BiOX con respecto a los polvos, las pruebas fueron realizadas con la misma cantidad de masa. Para esto, primero se midió la cantidad de masa deposita en las películas, para lo cual los sustratos fueron pesados antes y después del proceso de deposición, y con esta diferencia se obtuvo la masa de material fotocatalítico depositado.

El experimento fotocatalítico llevado a cabo en las películas fue realizado empleando un total de 6 películas delgadas del oxihaluro de bismuto correspondiente dentro del reactor fotocatalítico, el cual contenía la solución acuosa de rhB con una concentración de 5 ppm. Posteriormente se colocó la tapa del mismo y se colocó en una plancha magnética en agitación durante 60 min sin encender la lámpara, esto para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción del colorante en la superficie de las películas de BiOX.

Una vez transcurrido el tiempo de acondicionamiento del sistema (60 min), se procedió a encender la lámpara, tomándose alícuotas cada hora durante las primeras 8 h de reacción y finalmente una a las 24 h de reacción. Finalmente las alícuotas tomadas fueron analizadas mediante un espectrofotómetro Uv-vis Lambda 35 marca Perkin Elmer a la longitud de onda máxima de absorción del colorante rhB (554 nm) para determinar su concentración.

Los experimentos realizados con polvo policristalino de BiOX fueron realizadas con la misma cantidad de masa empleada en los experimentos realizados con película delgada de BiOX. Se tomaron alícuotas en los mismos intervalos de tiempo mencionados anteriormente, pero previo al análisis de la solución para determinar la concentración del contaminante fue necesaria la separación del fotocatalizador por un proceso de centrifugado a 2500 rpm durante 10 min.

2.6.3. Determinación del grado de mineralización del colorante.

El seguimiento de la mineralización de la rhB se llevó a cabo determinando el carbón orgánico total (TOC) de la solución del colorante irradiada a diferentes tiempos. El equipo utilizado para realizar esta medición fue un VSCN Shimadzu. En la figura 15 se muestra el equipo utilizado.



Fig 15. VSCN Shimadzu.

Para llevar a cabo este experimento se preparó una solución de 250 mL de rhB con una concentración de 50 ppm. De igual manera que en los experimentos fotocatalíticos anteriores, el sistema se mantuvo 1h en oscuridad y después de esto la lámpara fue encendida. En este caso, las alícuotas fueron tomadas a 24, 48, 72 y 96 h de haber iniciado la reacción. Las pruebas se realizaron empleando la misma masa de fotocatalizador en las pruebas con película delgada y polvos de BiOX, En los experimentos realizados con polvo de BiOX, las alícuotas tomadas del reactor se centrifugaron por 10 min a 2500 rpm para la separación del fotocatalizador.

2.6.4. Determinación del grado de toxicidad del agua.

Para determinar el grado de toxicidad del agua se utilizó el bioensayo de toxicidad distribuido comercialmente como Microtox®. Este sistema examina la toxicidad del agua basándose en los cambios en las emisiones de luz natural de una bacteria luminiscente llamada Vibrio Fischeri. Una vez que se tuvieron las alícuotas, el grado de toxicidad se midió en un equipo de la marca ModernWater modelo 500 Analyzer.

Las alícuotas fueron tomadas a partir de una solución de 250 mL con concentración de 50 ppm de rhB. Las películas se colocaron dentro de la solución y se puso en agitación el sistema bajo la irradiación de la lámpara de Xe. Las alícuotas al igual que en la medición del grado de mineralización fueron tomadas en intervalos de 24 horas hasta 96 horas.

En la figura 16 se muestra el equipo utilizado.



Fig 16. Equipo ModernWater 500 Analyzer.

2.6.5. Reactor fotocatalítico para reacción en fase gaseosa.

Las reacciones para determinar el grado de conversión de los gases tipo NO_x , se llevaron a cabo en un reactor diseñado en la UANL [39]. En la figura 17 se muestra un esquema del equipo con sus componentes más importantes: 1.- Suministro de gas NO , 2.- Aire sintético, 3.- Medidor de controlador de masa. 4.- Humidificador, 5.- Controlador de humedad, 6.- Sensor de temperatura y de humedad relativa, 7.- Fuente de luz, 8.- Reactor. 9-10.- Válvulas, 11.- Analizador de NO_x , 12.- Computadora, 13.- Salida al exterior de gases.

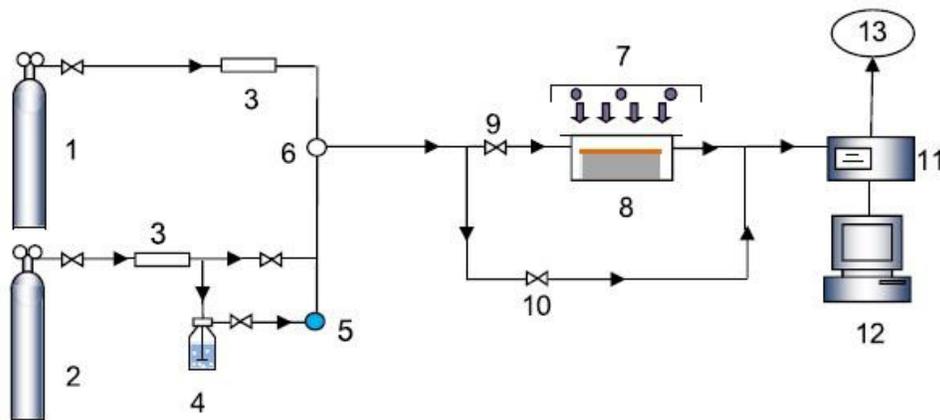


Fig 17. Esquema del equipo utilizado para realizar las pruebas fotocatalíticas con gases NO_x [40].

2.6.6. Determinación de la conversión de gases tipo NO_x .

Al igual que para las pruebas en agua, en fase gaseosa se comparó la efectividad de la conversión de gases tipo NO_x , utilizando la película delgada de BiOX y polvos policristalinos del material correspondiente.

Para realizar las mediciones de la conversión de gases tipo NO_x , se emplearon 27 sustratos de vidrio cubierto con película de BiOX . En la figura 18 se muestra la configuración de las películas en el reactor, de tal manera que se buscó cubrir la mayor cantidad de área posible.



Fig 18. Configuración de las películas dentro del reactor fotocatalítico para reacciones en fase gaseosa.

Para iniciar la prueba se realizó un premezclado del óxido nítrico con aire sintético para alcanzar una concentración de 1 ppm de NO en aire sintético. Una vez que el equilibrio fue alcanzado se dejó pasar la mezcla al reactor para entrar en contacto con el fotocatalizador. Al entrar en contacto, la concentración de la mezcla de NO y aire sintético comenzó a disminuir debido a efectos de adsorción y caída de presión dentro del sistema, por lo que se permitió el tiempo necesario para que el sistema alcanzara un nuevo estado de equilibrio y cuantificar así la adsorción del contaminante en la superficie. Una vez alcanzado estabilidad en las lecturas de concentración de NO las lámparas fueron encendidas.

En esta prueba se utilizaron 3 lámparas UV, las cuales fueron colocadas en la parte superior del reactor a una distancia de 10 cm. Una vez que se encendieron las lámparas se tomaron los datos de la variación de NO en función del tiempo de irradiación durante 1 h en intervalos de 5 min.

Las pruebas en polvos se realizaron de la misma manera, sólo que su configuración dentro del reactor fue diferente, ya que para estas pruebas, el polvo fue esparcido directamente sobre la superficie, buscando la mayor

cobertura de área. En la figura 19 se muestra una foto del arreglo en la prueba utilizando el fotocatalizador en forma de polvo policristalino.

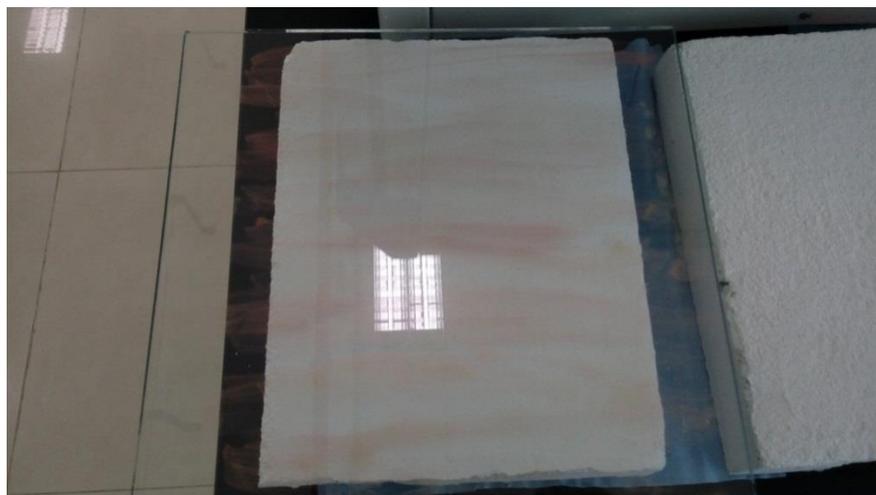


Fig 19. Deposición del fotocatalizador en forma de polvo policristalino sobre un sustrato de vidrio para pruebas fotocatalíticas.

Capítulo 3. Resultados y Discusión.

3.1. Síntesis de oxihaluros de bismuto.

3.1.1. Método de co-precipitación.

La síntesis de los oxihaluros de bismuto en forma de polvo cristalino se llevó a cabo mediante el método de co-precipitación, el cual fue descrito en el apartado 2.1.1. Los polvos obtenidos de BiOCl, BiOBr y BiOI fueron de coloración blanca, amarillenta y rojiza, respectivamente, tal como se muestra en la figura 20.

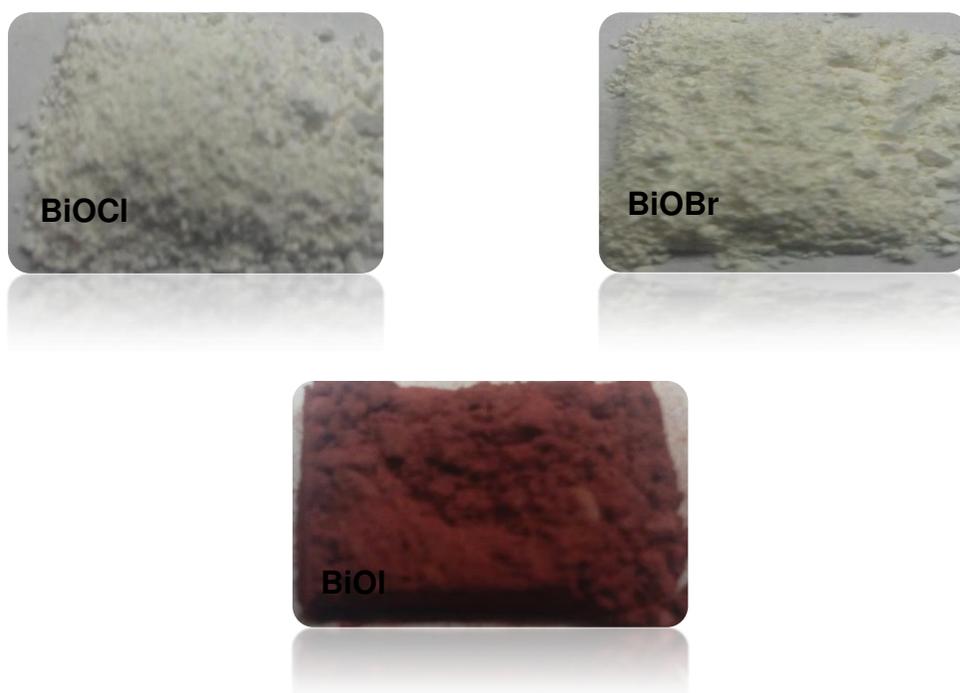


Fig 20. Polvos policristalinos de BiOCl, BiOBr y BiOI por co-precipitación.

3.1.2. Síntesis de película delgada.

La elaboración de película delgada de oxihaluros de bismuto se llevó a cabo por el método físico de evaporación térmica desarrollado en este trabajo de investigación, el cual también es descrito en el apartado 2.2.1. A partir de este método fueron obtenidas películas delgadas de BiOX con un color correspondiente al polvo que fue utilizado como material de partida. En la figura 21 se pueden observar una foto de cada película depositada sobre el sustrato

de vidrio manifestándose ligeramente la coloración descrita anteriormente correspondiente al polvo del material activo.

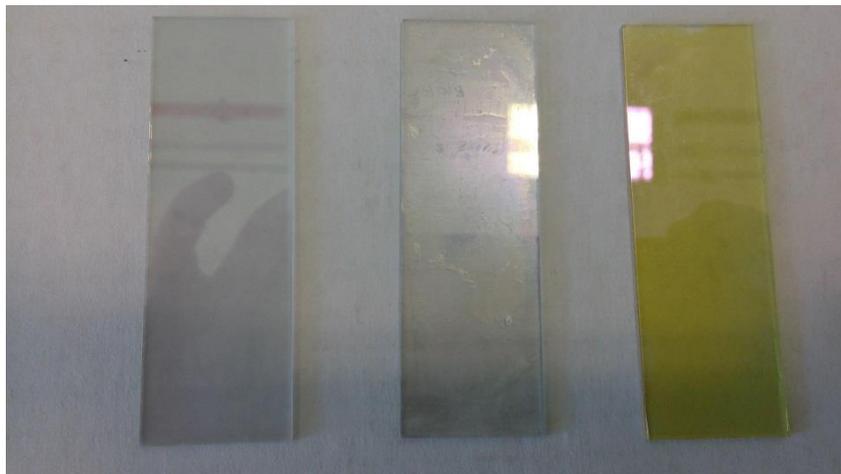


Fig 21. Películas depositadas sobre un sustrato de vidrio de BiOCl, BiOBr y BiOI respectivamente.

3.2. Caracterización estructural.

3.2.1. Difracción de rayos-X en polvo y película.

Para poder corroborar la formación de la estructura cristalina de BIOX por ambos métodos de síntesis, se realizó un análisis por difracción de rayos-X. Los difractogramas obtenidos en ambos casos fueron comparados con la base de datos del Joint Committee on Powders Diffraction Standards (JCPDS).

En las figuras 22, 23, 24 se muestran los difractogramas de BiOCl, BiOBr y BiOI, respectivamente en su forma de polvo y película. En los tres óxidos en su forma de polvo policristalina se obtuvo una estructura tetragonal tipo matlockita, que es característica de compuestos donde se tiene un catión grande unido a dos aniones de diferente tamaño. Como se puede observar coinciden con las tarjetas reportadas en la base de datos JCPDS con los números de referencia 73-2060, 73-2061 y 73-2062.

Por otro lado, en el difractograma tomado al sustrato de vidrio donde se realizó la deposición de la película se determinó igualmente la presencia de la

fase tetragonal tipo mallockita del polvo, pero con una orientación preferencial marcada de la familia de planos cristalográficos {001}, al observarse que sólo las líneas de difracción de los planos (001), (002), (003), (004) y (005) fueron detectadas.

La importancia de tener una orientación preferencial en esta familia de plano {001}, radica en la alta actividad que se ha reportado por la exposición de planos en esta orientación cristalográfica [41-43]. Trabajos previos sugieren que esto es debido a que la densidad de átomos de oxígeno es mucho mayor en estos planos que en la familia {110} y {010}.

El presentar una orientación preferencial de los planos de la familia {001} se traduce en la presencia de más átomos de oxígenos expuestos en la superficie, lo que resulta en la generación de más vacancias que ayuda a la adsorción de la molécula de rhB. Al mismo tiempo, estos planos cristalinos pueden alojar el electrón fotogenerado por la irradiación de luz, el cual puede ser capturado por el O_2 y convertirlo en especies reactivas como el ion superóxido O_2^- , que contribuye con la degradación oxidativa de rhB [41]. Más adelante, el punto de la actividad fotocatalítica, la relación entre la anisotropía del material y su actividad fotocatalítica será validada.

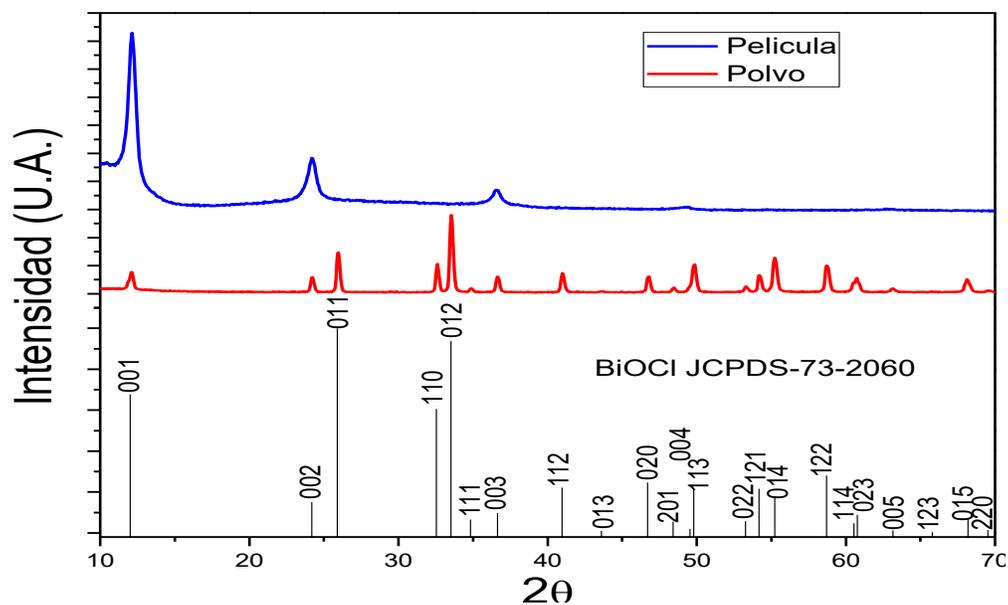


Fig 22. Difractograma de BiOCl preparado en forma de polvo policristalino y película delgada.

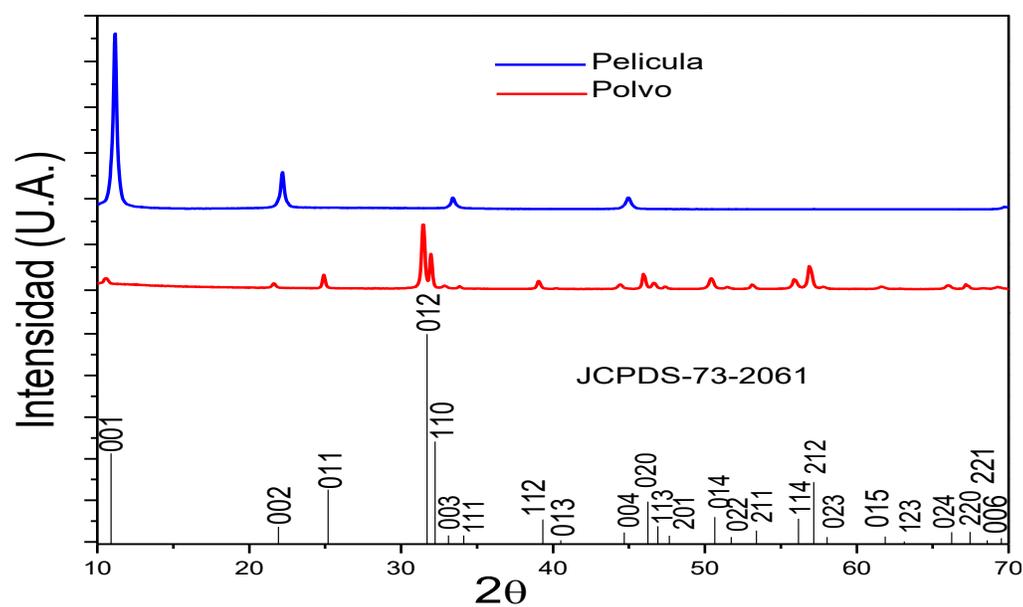


Fig 23. Difractograma de BiOBr preparado en forma de polvo policristalino y película delgada.

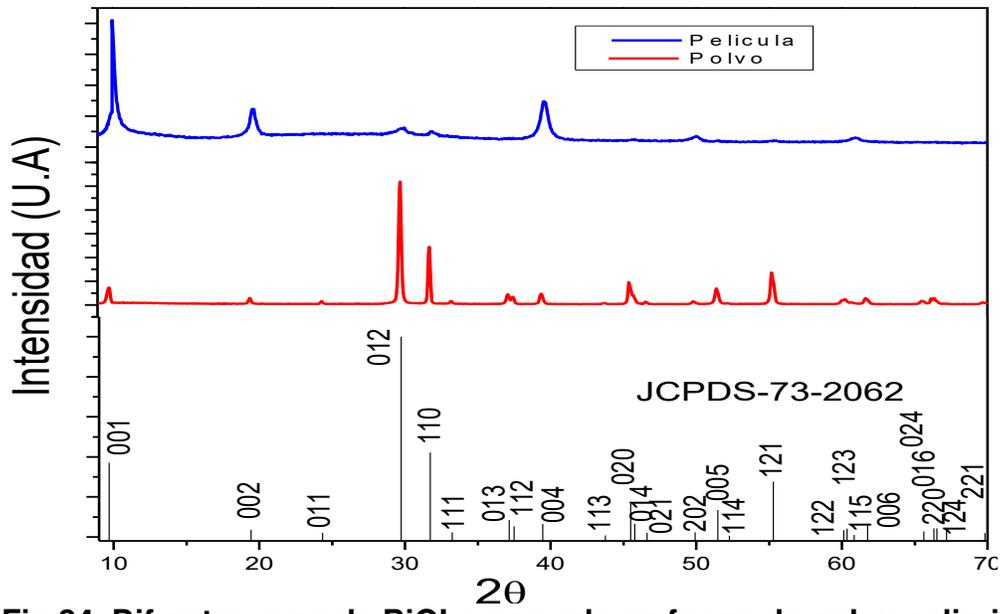


Fig 24. Difractograma de BiOI preparado en forma de polvo policristalino y película delgada.

3.3. Caracterización morfológica.

3.3.1. Microscopia electrónica de barrido.

El análisis morfológico de los compuestos se realizó mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) tanto en los polvos como en las películas. A su vez, se analizaron las películas en forma lateral para poder así corroborar el espesor de 300 nm fijado en el equipo de evaporación térmica.

En la figura 25 se muestran imágenes representativas de BiOCl analizado en forma de polvo, película y la vista lateral de ésta. En la figura 25a-b) se puede observar la morfología de los polvos policristalinos utilizados para la deposición de la película delgada. Estos presentan una morfología típica de forma de flor, la cual está formada por el apilamiento de placas finas. En la figura 25c) se muestra un acercamiento a las placas que conforman dichas flores, observándose que su ancho es de aproximadamente 15 nm. La figura 25d) es una vista perpendicular de la superficie de la película en la que se observa que está conformada en su mayoría por pequeñas placas dispuestas paralelamente al sustrato de vidrio. Al mismo tiempo se pueden observar el crecimiento de placas perpendiculares a la superficie que parecen estar comenzando a tomar un apilamiento en forma de flor, como en las muestra en polvo. La orientación preferencial en la familia {001} que se muestra en los difractogramas puede ser explicada sólo si las placas paralelas al sustrato tienen esta orientación. La figura 25e) muestra la superficie de la película después de 24 horas de estar sometida a la reacción fotocatalítica. En ésta se puede observar que siguen existiendo las placas paralelas al sustrato, pero las placas perpendiculares parecen haberse desprendido por un posible arrastre del flujo de agua. La figura 25f) muestra una vista lateral de la película con la finalidad de medir su espesor. Como se puede apreciar, el espesor medido es muy cercano a los 300 nm fijados durante el proceso de evaporación térmica, lo cual significa que se tiene un buen control sobre el espesor de la película.

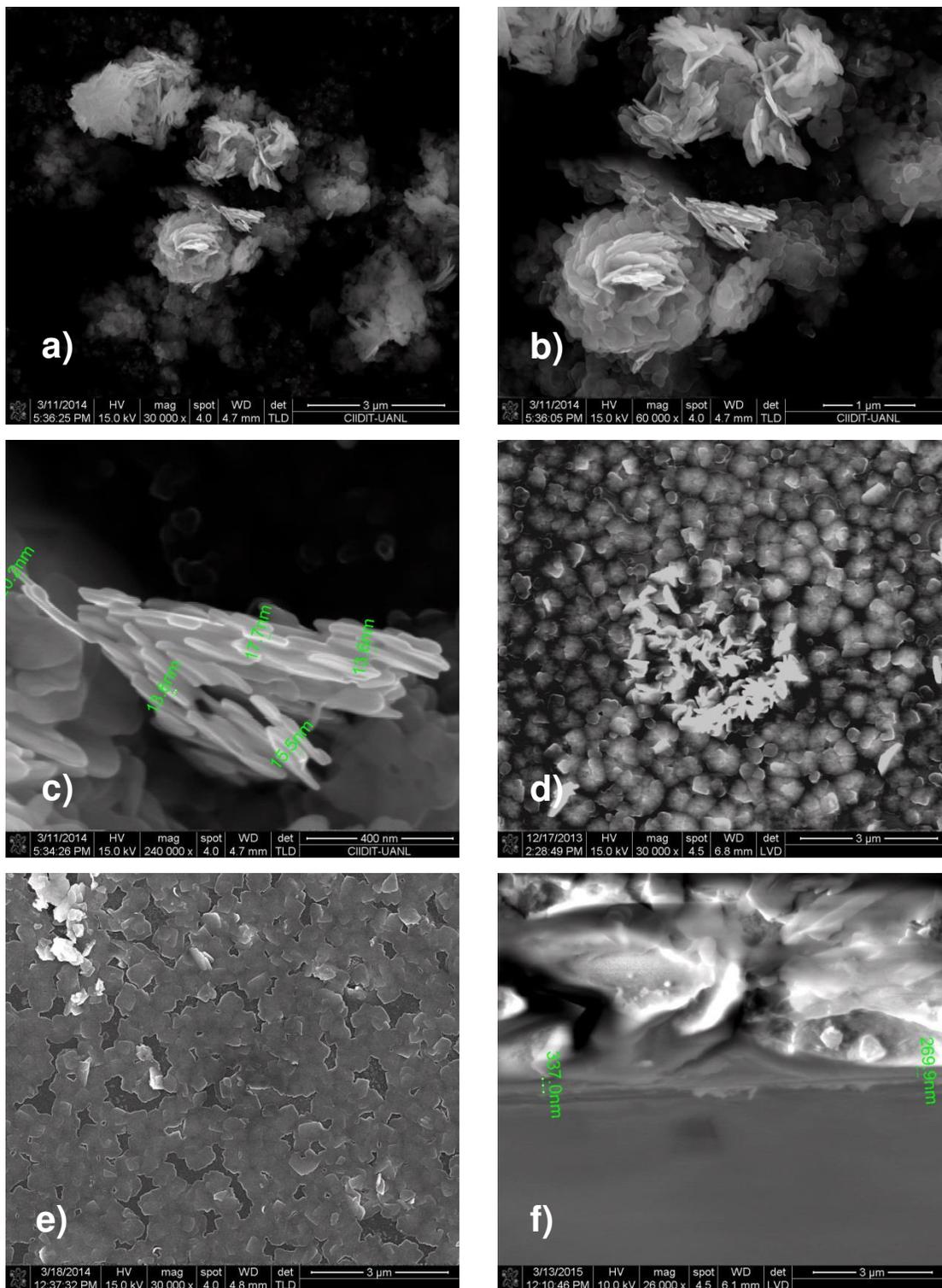


Fig 25. Imágenes de SEM de BiOCl: a-c) Polvo, d) Superficie de la película, e) Película usada en reacción fotocatalítica y f) Vista lateral de la película delgada.

En la figura 26 se muestran imágenes del polvo, película y vista lateral, del oxihaluro BiOBr. Como se puede observar en la figura 26a-b) se tiene la misma morfología que el polvo del compuesto BiOCl, es decir, se tienen placas apiladas a escala nanométrica dando una forma tipo flor. Los arreglos para el oxihaluro BiOBr son más grandes que las observadas en BiOCl, lo cual se constata al ver la escala en las imágenes a y b. En la figura 26c) también se midió el ancho de las placas que forman la flor, dando un promedio de 22 nm siendo así también más anchas que las placas de BiOCl. A su vez, en la figura 26d) se presenta la superficie de la película, donde se puede observar la misma situación que en las películas de BiOCl, una superficie homogénea de placas en toda la película y la formación de placas en forma de flor, dando como resultado de igual manera la orientación preferencial de ciertos planos cristalinos que también muestra en su difractograma.

En la figura 26e) se muestra la superficie de la película después de la reacción fotocatalítica y es claro que la superficie cambió drásticamente, mostrando también un desprendimiento de las placas perpendiculares al igual que para la muestra de BiOCl. El espesor medido a partir de la vista lateral de la figura 26f) es también muy cercano a los 300 nm fijados durante el proceso de evaporación.

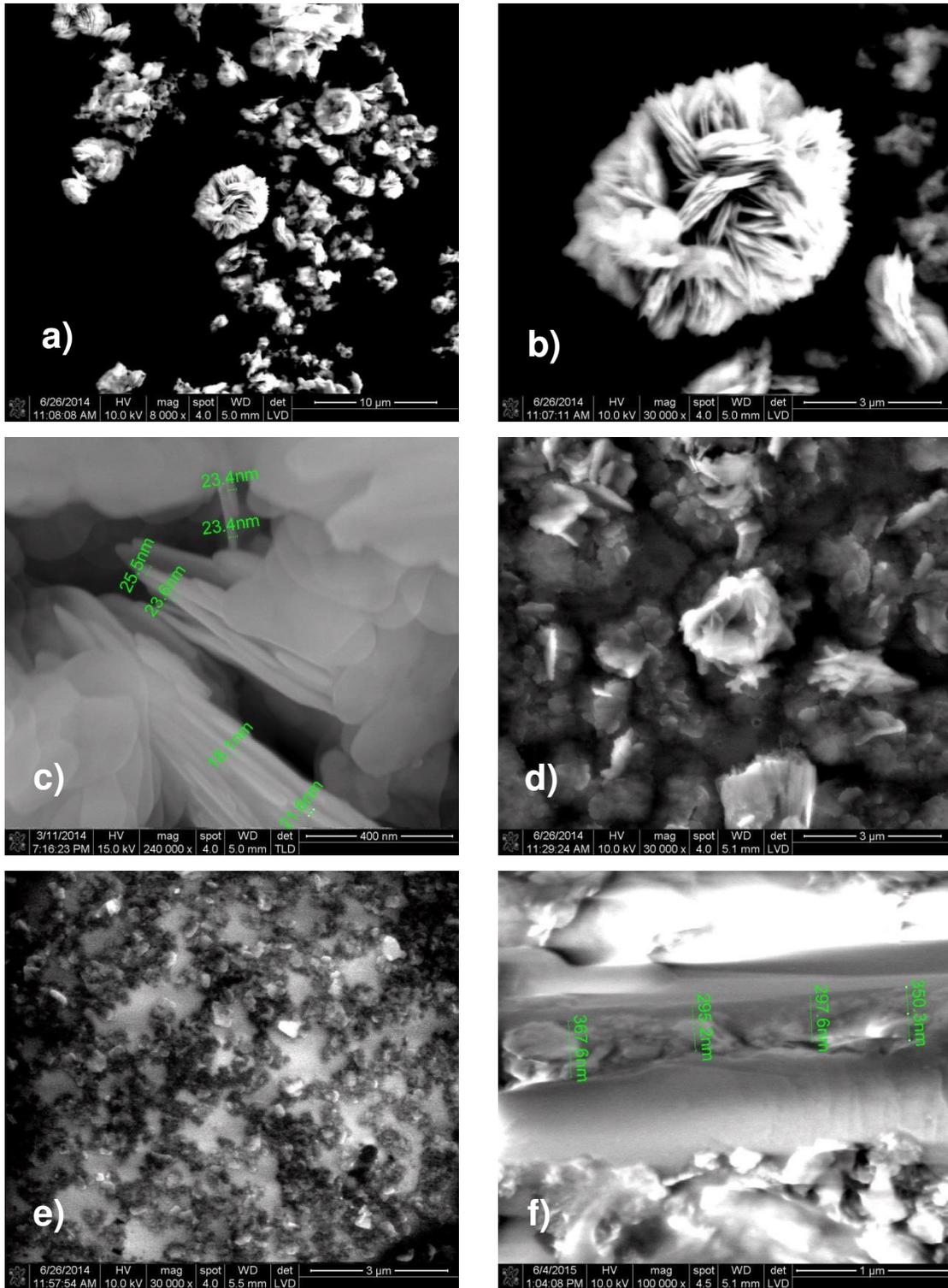
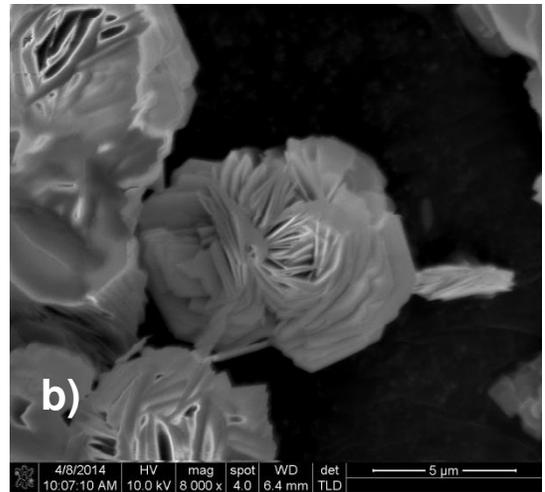
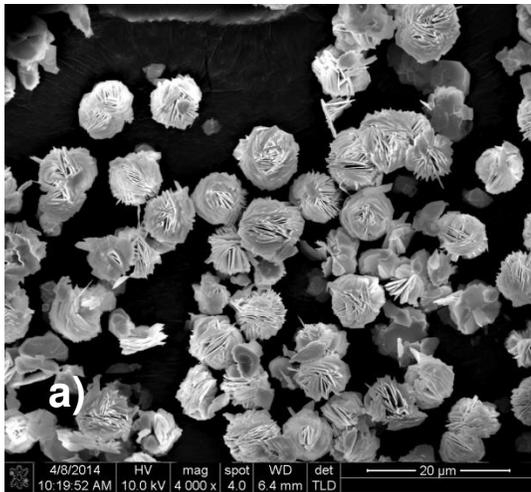


Fig 26. Imágenes de SEM de BiOBr: a-c) Polvo, d) Superficie de la película, e) Película usada en reacción fotocatalítica y f) Vista lateral de la película delgada.

En la figura 27 se muestran las imágenes correspondientes al oxihaluro BiOI. Se observa en las imágenes 27a-b) del polvo policristalino que sus partículas presentan la misma morfología que los otros dos compuestos, donde el crecimiento de las placas y su cruzamiento dan origen a un arreglo estructural de tipo flor, aunque ahora de mayor tamaño que las observadas para el BiOCl y BiOBr. Por otro lado, las muestras de BiOI mostraron una afinidad a experimentar un efecto de carga de electrones durante su análisis por SEM la cual puede ser observada en la figura 27b) a partir de los 8,000X de magnificación, impidiendo ver claramente los bordes de las placas que conforman las flores. Este efecto fue el causante de impedir tomar imágenes a mayores magnificaciones que permitieran medir el ancho de las placas, tal y como se comenta en el espacio en blanco correspondiente a la figura 27c). En la figura 27d) de igual manera se muestra la superficie de la película, donde empiezan a formarse las placas en forma de flor sobre la superficie de la película como en las otras muestras, confirmando la orientación preferencial de la familia de planos cristalinos de planos cristalinos {001} mostrada en el difractograma. La muestra usada durante 24 horas en la reacción fotocatalítica también presenta un deterioro de las placas verticales a la superficie tal y como lo muestra la figura 27e. Por último, el análisis del grosor de película mostró un espesor alrededor de los 400 nm, indicando una mayor dificultad en el control del mismo, como lo muestra la figura 27f.



c) La imagen del ancho de las placas del polvo de BiOI no fue posible

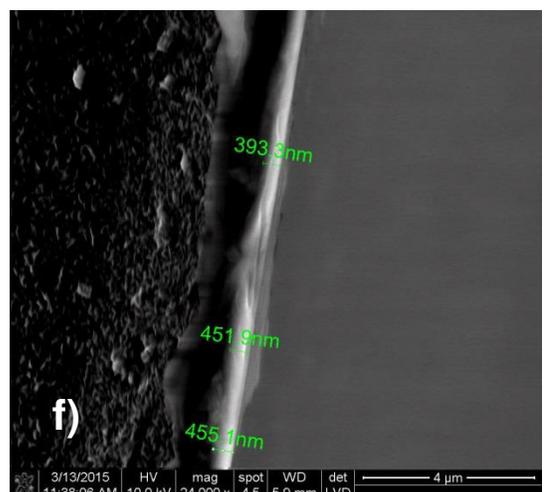
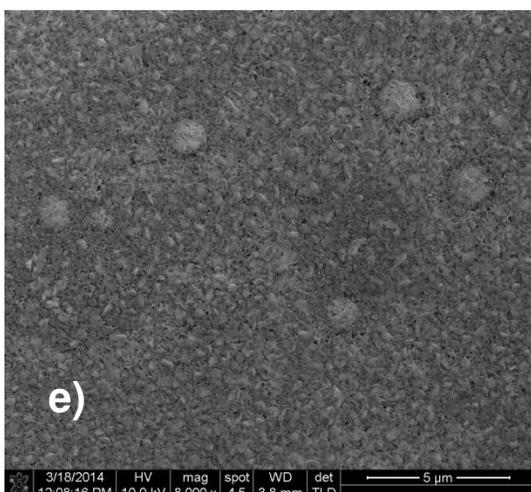
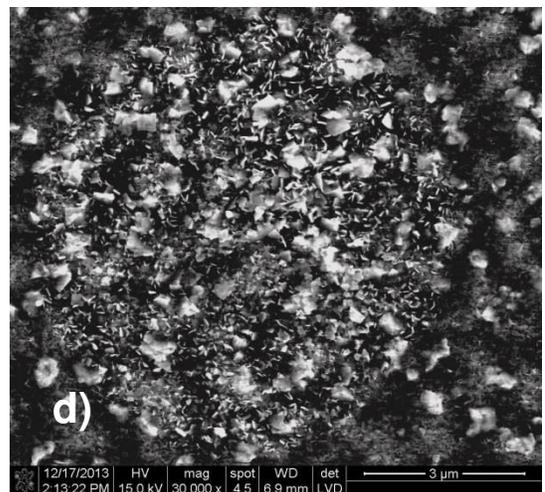
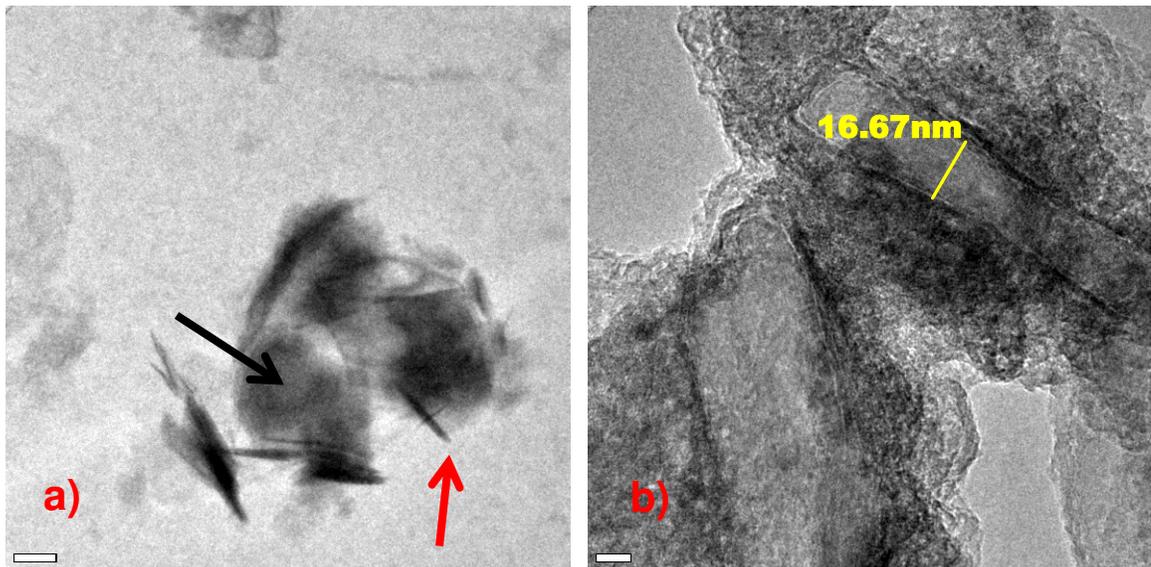


Fig 27. Imágenes de SEM de BiOI: a-c) Polvo, d) Superficie de la película, e) Película usada en reacción fotocatalítica y f) Vista lateral de la película delgada.

3.3.2 Microscopía electrónica de transmisión.

Con la finalidad de estudiar con más detalle la morfología y estructura de las películas de oxihaluro, fue extraído material de cada depósito para ser analizado por TEM. En la figura 28 se muestran imágenes correspondientes a la película de BiOCl. En la figura 28a) se observan nano-placas que parecen estar dando forma al arreglo tipo flor previamente descrito, las cuales se ven de manera perpendicular (indicadas con la flecha negra) y a su vez de manera paralelas (indicadas con la flecha roja) con respecto al haz de electrones. En la figura 28b) se logró medir lateralmente una de estas nano-placas dando un espesor cercano a 17 nm, corroborando lo encontrado en el análisis por SEM. En la figura 28c y d) se realizó una magnificación a las nano-placas y en la imagen de 2D se muestran planos cristalinos que tienen una distancia interplanar de 0.24 nm y 0.731 nm respectivamente, lo cual en base a la tarjeta JCPDS-73-2060 corresponden a los plano (003) y (001). Esta situación corrobora la orientación de la familia {001} encontrada por difracción de rayos-X.



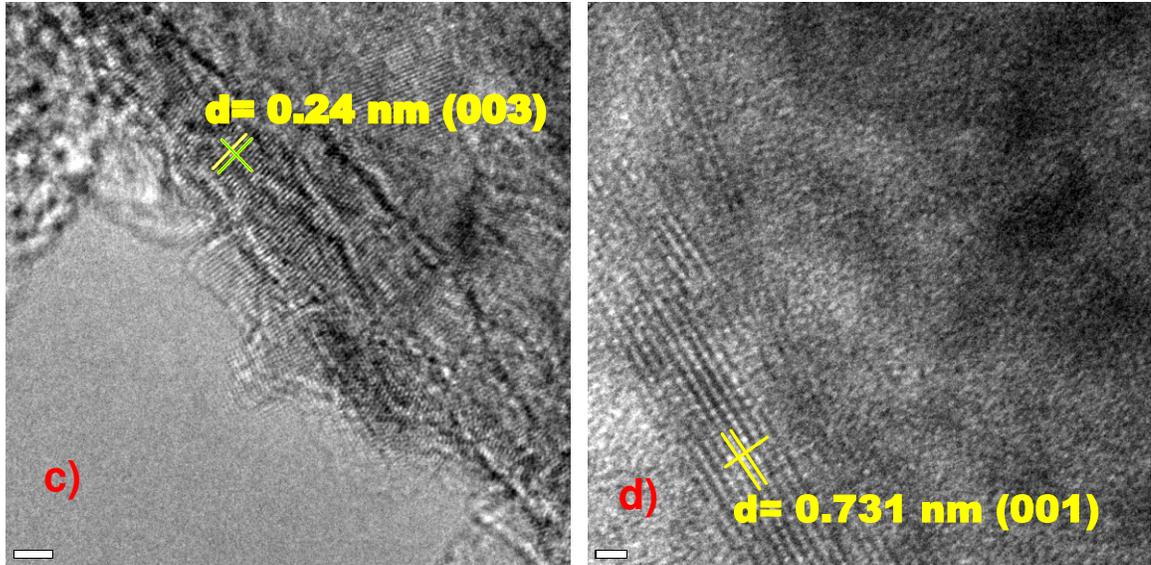


Fig 28. Imágenes de TEM BiOCl: a-b) Placas, c-d) Magnificación de zonas de las placas.

En la figura 29a) para el oxihaluro de bromo, se puede observar nanoplacas de BiOBr vistas perpendicularmente e indicadas con flechas negras, así como paralelas indicadas con la flecha roja con respecto al haz de electrones. Al realizar el análisis de la distancia interplanar a través de la imagen en 2D, el resultado fue de 0.267 nm, valor que en base a la tarjeta JCPDS- 73-2061 corresponde al plano cristalino (003) de BiOBr, lo cual comprueba también para esta muestra la orientación en la familia de planos cristalinos {001} mostrada en difracción de rayos-X.

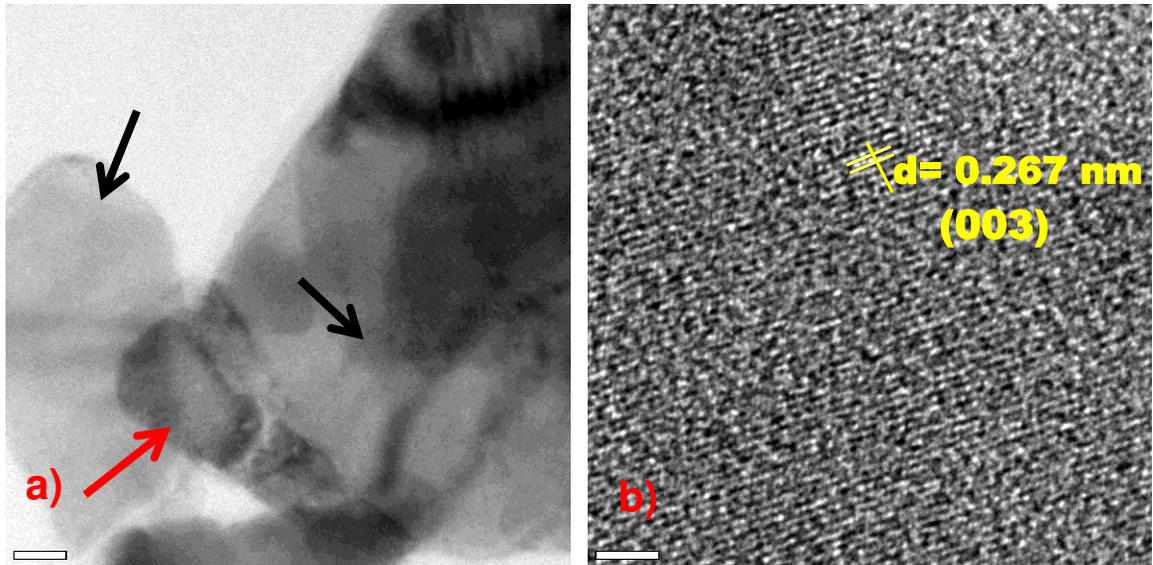


Fig 29. Imágenes de TEM BiOBr: a) Placas, b) Magnificación de una zona de las placas.

En la figura 30a-b) se muestran las nano-placas formadas correspondientes a la muestra de BiOI, las cuales son identificadas con flechas negras (perpendicularmente al haz de electrones) y paralelas a éste (flechas en rojo). Por otra parte al realizar la magnificación a una de estas nano-placas en la figura 30c), al igual que con los otros dos oxihaluros, se observa que la placa está orientada en una sola dirección, ya en esta imagen sólo se observa un rayado vertical. Al medir la distancia interplanar, el resultado fue de 0.287nm, que en base a la tarjeta JCDPD-73-2062 corresponde al plano (110) del oxihaluro BiOI. Esto sugiere que la magnificación para la placa de BiOI, no se realizó a las placas perpendiculares respecto al haz de electrones como en los casos de BiOCl y BiOBr, sino a una placa paralela o bien orientada en otra dirección.

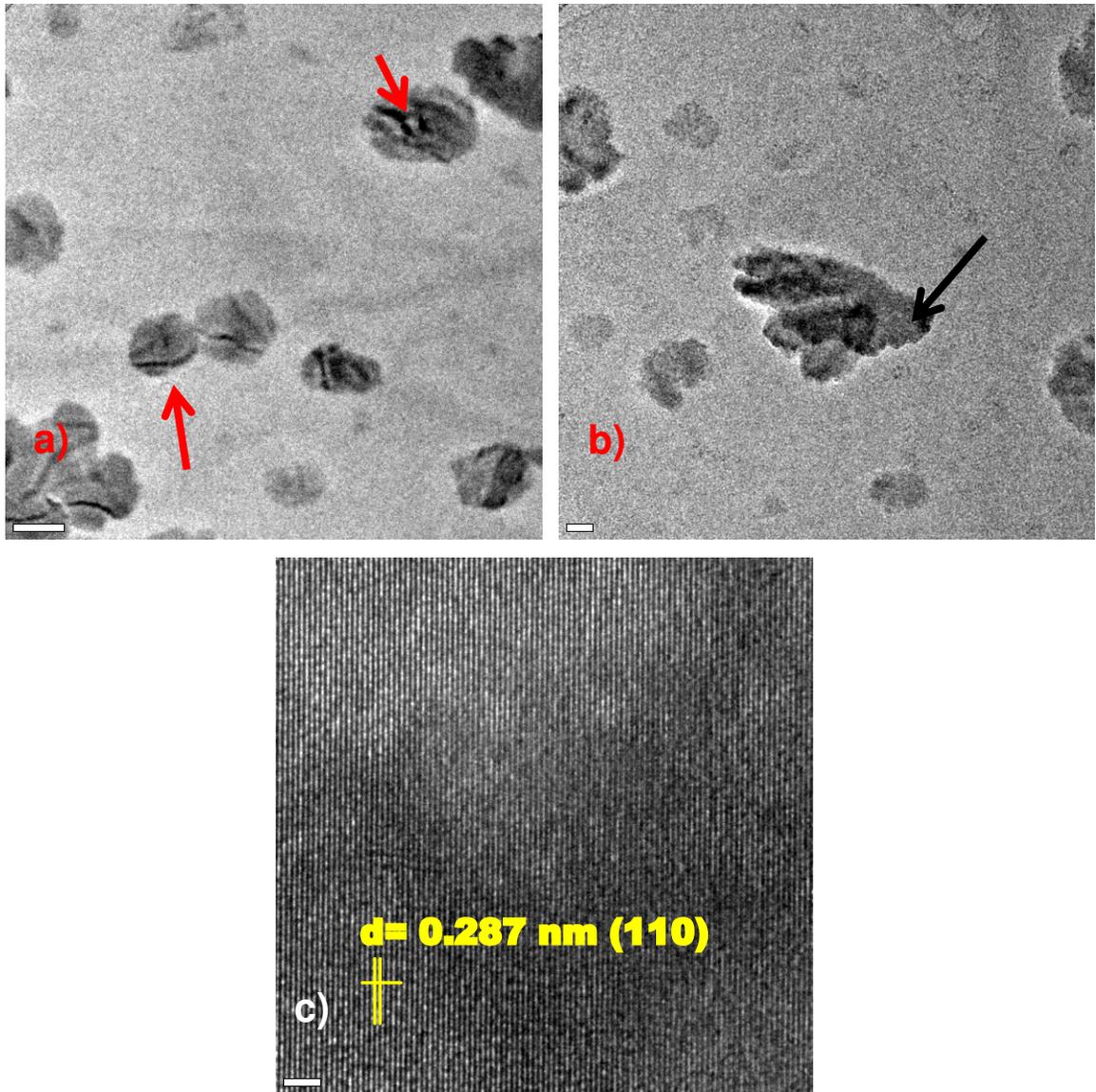


Fig 30. Imágenes de TEM BiOI: a) Placas, b) Magnificación de una zona de las placas.

3.3.3. Resumen de análisis morfológico y cristalográfico.

En la tabla 7 se comparan las características más relevantes de morfología y de cristalografía encontradas entre la película y el polvo policristalino de los oxihaluros de bismuto a partir de los análisis de difracción de rayos-X, SEM y TEM. Las diferencias relevantes son que los oxihaluros BiOX en forma de película delgada mostraron una orientación preferencial de la familia de planos {001} y que el arreglo en forma de flor parece estar en formación pero no han alcanzado a conformarse por completo, mientras en los polvos existe mayor heterogeneidad en formas y tamaños tanto de la agrupación de partículas para formar la morfología de flor como en las mismas placas.

Tabla 7. Resumen de análisis morfológico y cristalográfico de oxihaluros BiOX.

Polvo	Película	Morfología tipo flor	Espesor de placa	Espesor de película	Anisotropía
BiOCl		2 μm	~16 nm	No aplica	No
BiOBr		1-5 μm	~22 nm	No aplica	No
BiOI		8 μm	No fue posible medir.	No aplica	No
	BiOCl	En formación	~16 nm	~337 nm	Si {001}
	BiOBr	En formación	~22 nm	~350 nm	Si {001}
	BiOI	En formación	No fue posible medir.	~393 nm	Si {001}

3.4. Propiedades ópticas.

3.4.1. Obtención de su espectro de absorbancia.

Para realizar el cálculo de la banda de energía prohibida se determinó el espectro de reflectancia difusa de la película correspondiente de BiOX. Para obtener la línea base se utilizó el sustrato de vidrio sin el fotocatalizador. Posteriormente se midió el sustrato con la película depositada de BiOX y se midió su transmitancia y reflectancia en un rango de $\lambda = 200$ a 800 nm con el fin de cubrir el rango de la parte visible del espectro solar. Finalmente se obtuvieron utilizando los valores de la absorbancia utilizando la ecuación (21) y se graficaron los datos en la figura 31.

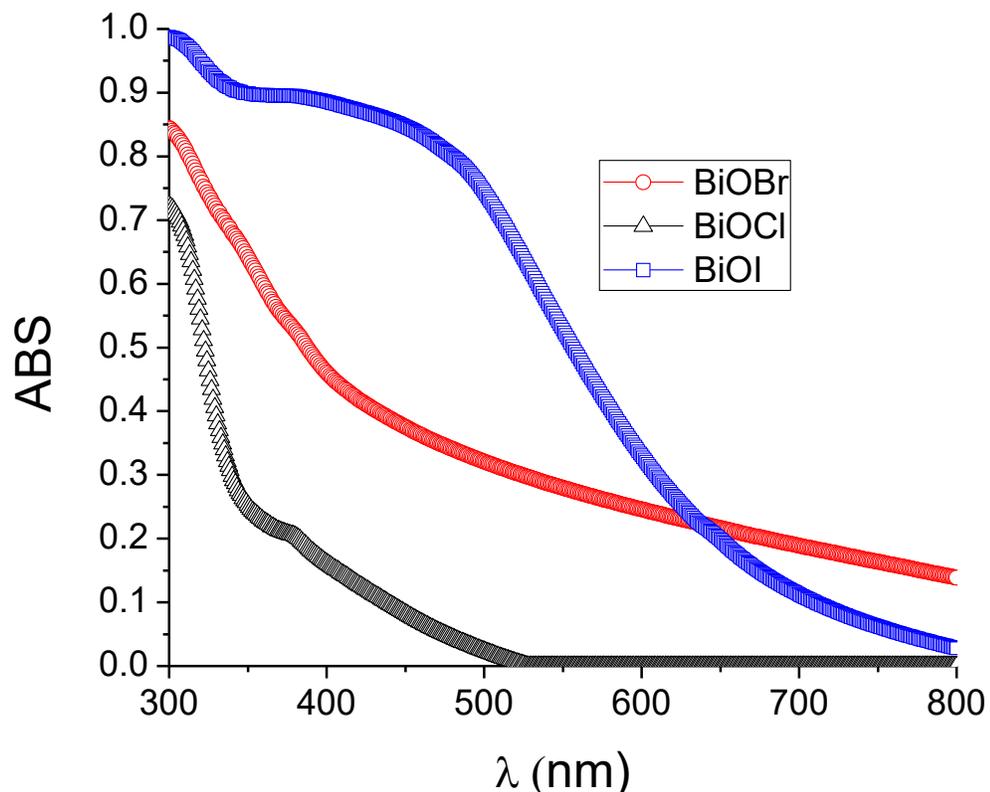


Fig 31. Espectro de absorción de reflectancia difusa de BiOCl, BiOBr y BiOI en forma de película delgada.

Como se puede observar, los oxihaluros BiOBr y BiOI absorben, en la región de luz visible del espectro electromagnético, lo que beneficia para su aplicación mediante el aprovechamiento de una gran porción del espectro solar. Los oxihaluros estudiados muestran un desempeño distinto al realizar un comparativo más detallado. Por ejemplo, la película de BiOCl no absorbe en la región visible. Una importante absorbancia fue presentada por la muestra de BiOBr, la cual presentó alta absorción en la región UV como en un amplio intervalo de longitud de onda de la región visible. Por su parte, como era de esperarse de su coloración rojiza, el oxihaluro de BiOI presentó la mayor absorción en la zona visible, incluso para valores de longitud de onda mayores a los 600 nm, en base a estos espectros se seleccionó una lámpara de Xenón de 6000K, la cual presenta un espectro de emisión representado en la figura 32.

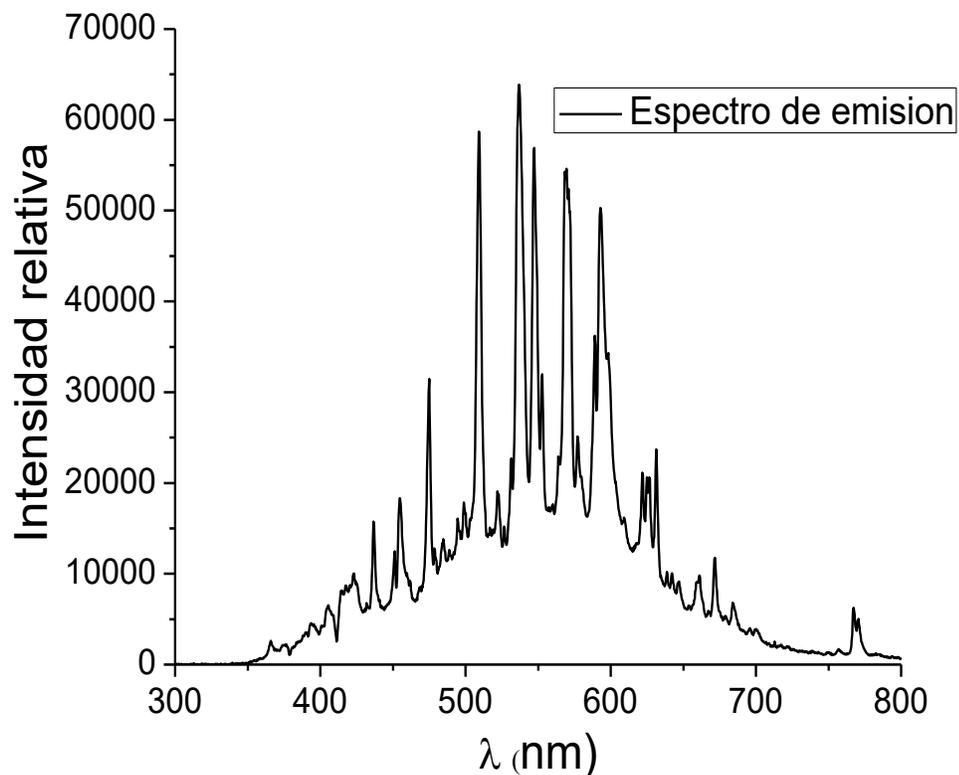


Fig 32. Espectro de emisión de la lámpara de Xenón 6,000k utilizada en experimentos fotocatalíticos.

En la figura 32 se constata que la lámpara de Xenón seleccionada tiene una intensidad mayor de sus líneas de emisión en el rango de luz visible, zona en la cual las películas absorben, siendo los oxihaluros BiOBr y BiOI los que se ven más favorecidos al ser activados por los intervalos en los que experimenta este fenómeno.

3.4.2. Cálculo de la brecha de energía.

Una vez caracterizado el rango de absorción de las películas, se procedió a realizar el cálculo de la banda de energía prohibida (E_g) a partir del procedimiento descrito en el apartado 2.5.2. Las curvas de Tauc obtenidas se presentan en las figuras 33, 34 y 35 para BiOCl, BiOBr y BiOI, respectivamente.

A partir de estas curvas mediante una simple regresión lineal proyectada en el eje de las abscisas fue calculada la banda de energía prohibida. En la tabla 8 se muestran estos valores de E_g obtenidos y su λ de excitación correspondiente, así como una comparación de valores reportados con anterioridad para muestras de BiOX en polvo. Se puede decir que es el BiOCl el que presenta una mayor diferencia entre el polvo y la película de la E_g y la λ . En este caso se requiere mayor energía y de una λ más corta para poder activar la película.

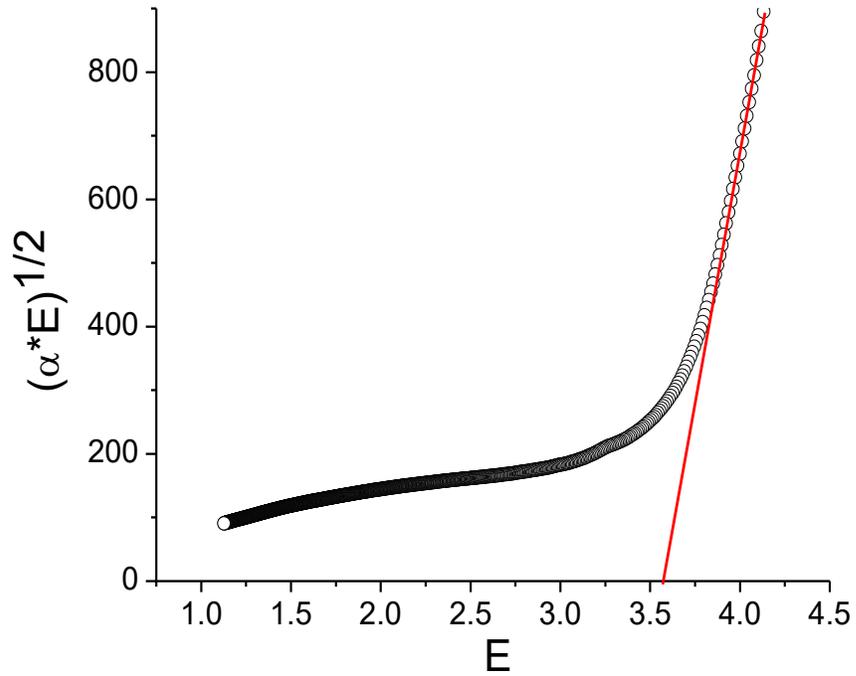


Fig 33. Curva Tauc de película BiOCl para el cálculo de Eg.

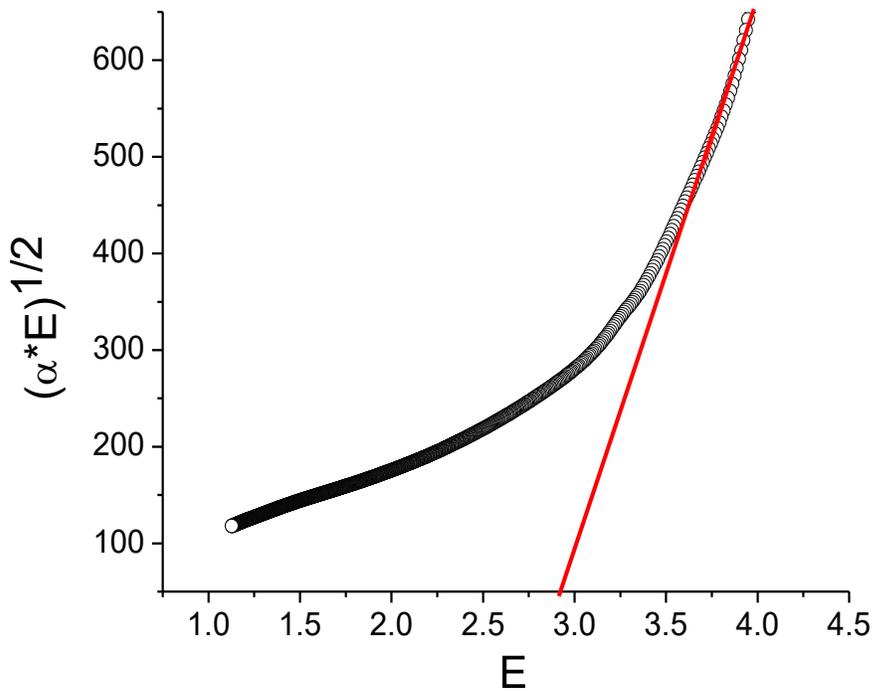


Fig 34. Curva Tauc de película BiOBr para el cálculo de Eg.

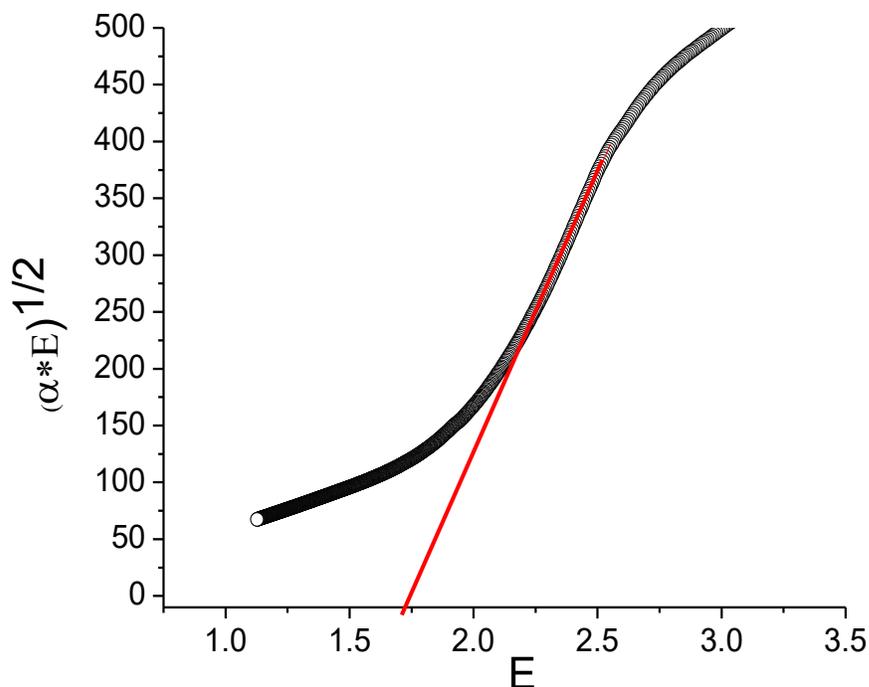


Fig 35. Curva Tauc de película BiOI para el cálculo de E_g .

Tabla 8. Propiedades ópticas de oxihaluros de bismuto BiOX.

Oxido	E_g (eV)	Longitud de onda correspondiente al E_g (nm)
Película BiOCl	3.5	354
Polvo BiOCl [44]	3.2	376
Película BiOBr	2.8	442
Polvo BiOBr [44]	2.7	459
Película BiOI	1.7	729
Polvo BiOI [25]	1.7	729

3.5. Pruebas fotocatalíticas en medio acuoso.

La actividad fotocatalítica de las películas de BiOX (X = Cl Br, I) fue evaluada en la degradación de la rhB en una disolución acuosa con una concentración de 5 ppm. Lo primero que se realizó antes de hacer las pruebas fotocatalíticas fue determinar la longitud de onda donde se presenta la mayor absorción de la rhB. En la figura 36 se muestra su espectro de absorción a partir del cual se puede observar que la mayor absorción se da en 554 nm.

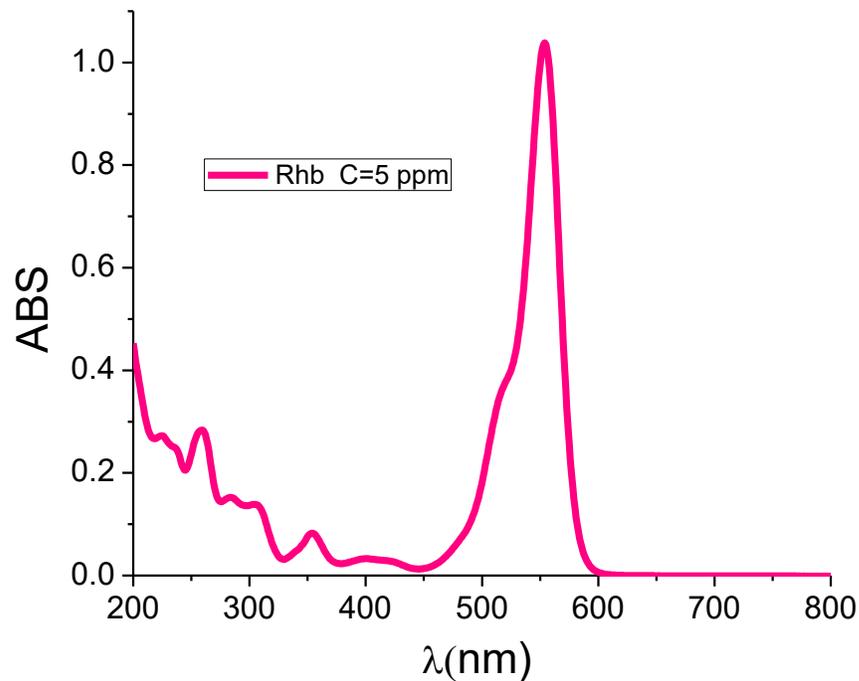


Fig 36. Espectro de absorción de una solución 5 ppm de rhB.

3.5.1. Fotólisis del colorante rhB en disolución acuosa.

Antes de iniciar las pruebas fotocatalíticas se estableció el efecto que tiene por si sola la irradiación de la lámpara sobre el contaminante. Para esto, se realizó un experimento donde se colocó bajo irradiación una disolución de rhB de 5 ppm durante 24 horas, tiempo de duración del experimento fotocatalítico. En la Figura 37 se presentan los resultados obtenidos de esta prueba.

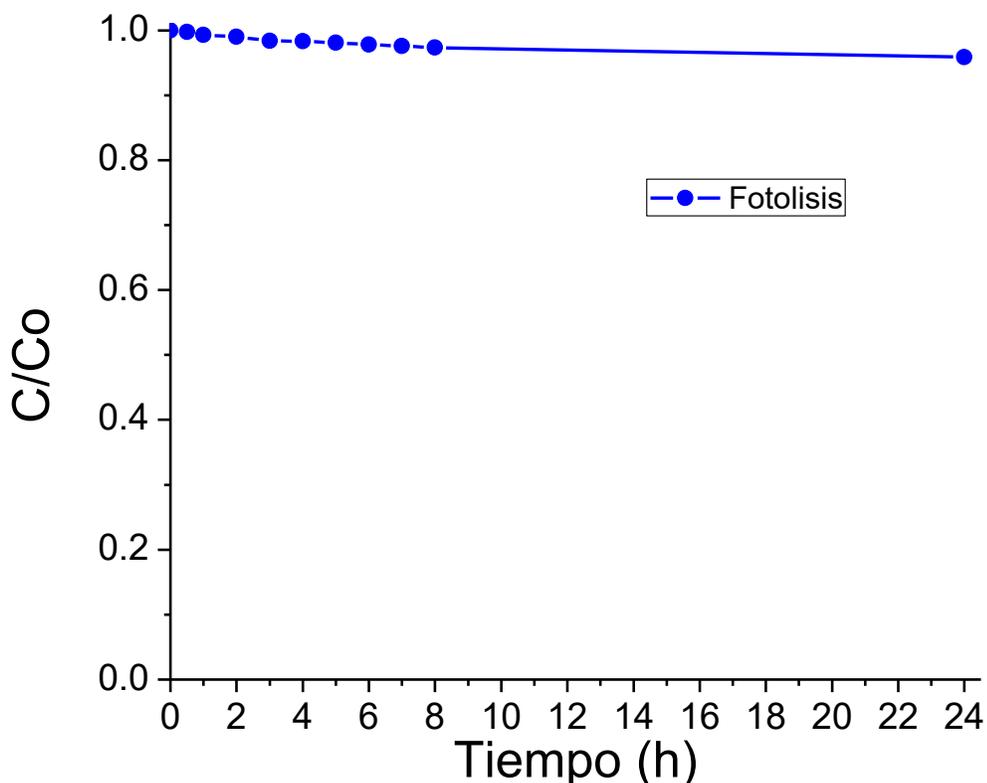


Fig 37. Variación de la concentración de una disolución 5 ppm de rhB bajo irradiación durante 24 h con la lámpara de Xe.

Se puede apreciar una estabilidad importante de la molécula de rhB después de ser irradiada con la lámpara de Xenón durante el tiempo señalado. El cambio de concentración después de 24 h de irradiación fue menor del 4%, por lo que bajo las condiciones de la reacción estudiada el fenómeno de fotólisis del colorante es despreciable.

3.5.2. Pruebas fotocatalíticas utilizando películas delgadas de oxihaluros de bismuto.

Para la realización de las pruebas fotocatalíticas con las películas delgadas de BiOX se prepararon 3 soluciones de 250 mL con una concentración de 5 ppm para ser probadas cada una durante 24 h. En cada una de las pruebas, 6 sustratos cubiertos con película delgada de BiOX fueron colocados en el reactor en contacto con la solución coloreada de rhB. El recipiente fue colocado sobre una plancha magnética que permite un proceso

de agitación continua durante toda la reacción. Antes de encender la lámpara de Xenón, se dejó la disolución en agitación durante 1 h con la finalidad de alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción del colorante en la superficie de la película de BiOX. Durante esta hora se tomaron alícuotas cada 20 minutos para medir la concentración del colorante y corroborar el alcanzar el equilibrio. Una vez transcurrido este tiempo se encendió la lámpara tomando alícuotas cada hora durante las primeras 8 horas de reacción y una última alícuota al completar 24 h de reacción. En las figuras 38, 39 y 40 se muestran los resultados del cambio en la concentración de la rhB en función del tiempo de irradiación cuando fueron utilizados como fotocatalizador las películas delgadas de BiOCl, BiOBr y BiOI. En el cuadro superior derecho se presentan los resultados de las alícuotas tomadas durante la hora en oscuridad.

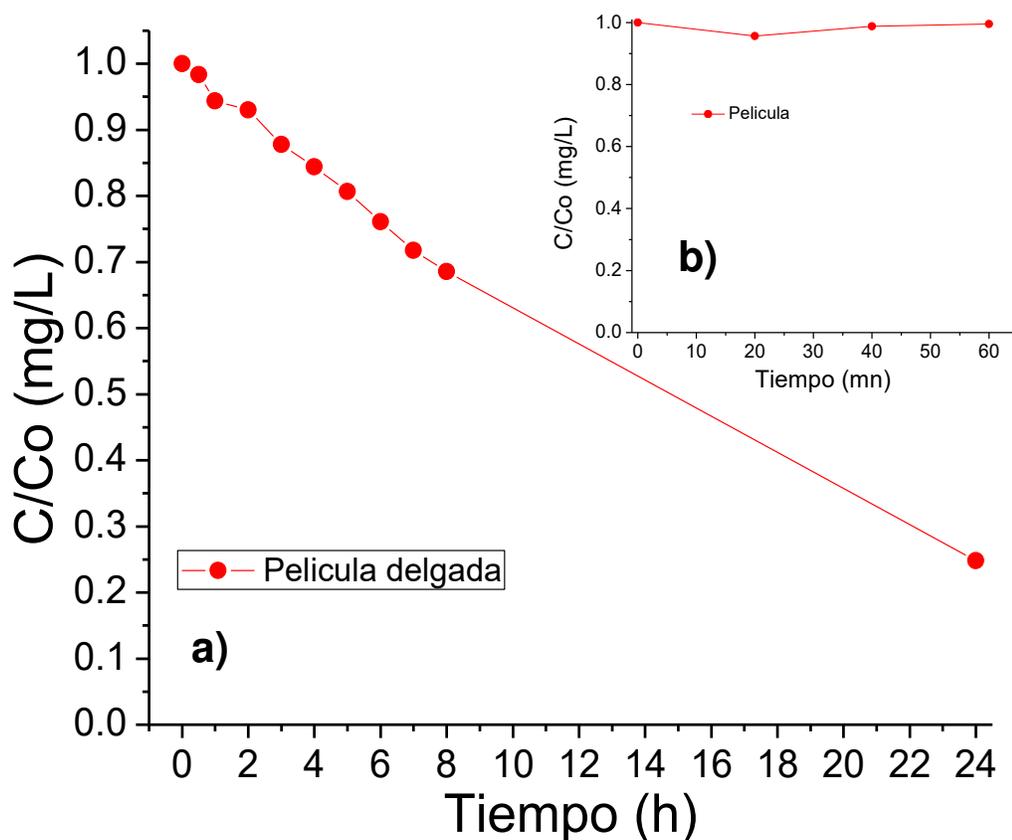


Fig 38. a) Variación de la concentración de rhB durante la reacción fotocatalítica empleando película delgada de BiOCl y b) en ausencia de radiación incidente.

Como se puede observar en la figura 38a), la concentración de rhB tuvo un cambio importante durante la reacción fotocatalítica en presencia de BiOCl en forma de película, descendiendo en su concentración hasta un 32% durante las primeras 8 h de irradiación con la lámpara. Al extender el tiempo de reacción por 24 h, la concentración de rhB disminuyó hasta 75%, lo cual indicó una importante actividad fotocatalítica de la película delgada de BiOCl para la degradación del colorante. Hay que resaltar que la concentración del colorante luego de haber transcurrido 1 h en la oscuridad fue muy similar a la concentración inicial del mismo, lo cual sigue una mínima adsorción del colorante en la superficie de la película de BiOCl. Lo dicho anteriormente puede ser corroborado mediante la observación del perfil de concentración de rhB en la oscuridad cuando estuvo en contacto con la película tal como es mostrado en la figura 38b).

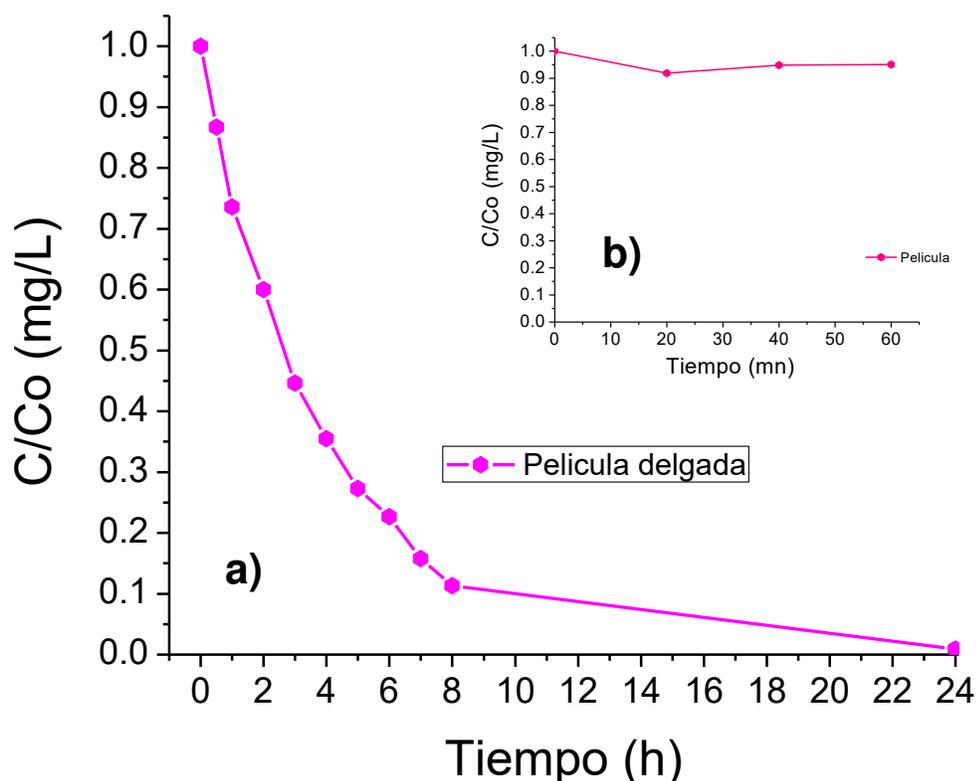


Fig 39. a) Variación de la concentración de rhB durante la reacción fotocatalítica empleando película delgada de BiOBr y b) en ausencia de radiación incidente.

En la figura 39a) se presenta la actividad fotocatalítica de la película de BiOBr en donde se puede percibir un descenso mucho más significativo en la concentración de rhB, ya que en las primeras 8 h la concentración descendió 89% y después de 24 h de reacción la concentración de rhB bajó en un 99%. Al igual que en el caso del uso de la película delgada de BiOCl, se observó que cuando la lámpara fue encendida, la concentración del colorante era muy similar a su concentración inicial, indicando una baja adsorción del contaminante en la película delgada de BiOBr, lo que se muestra en la figura 39b).

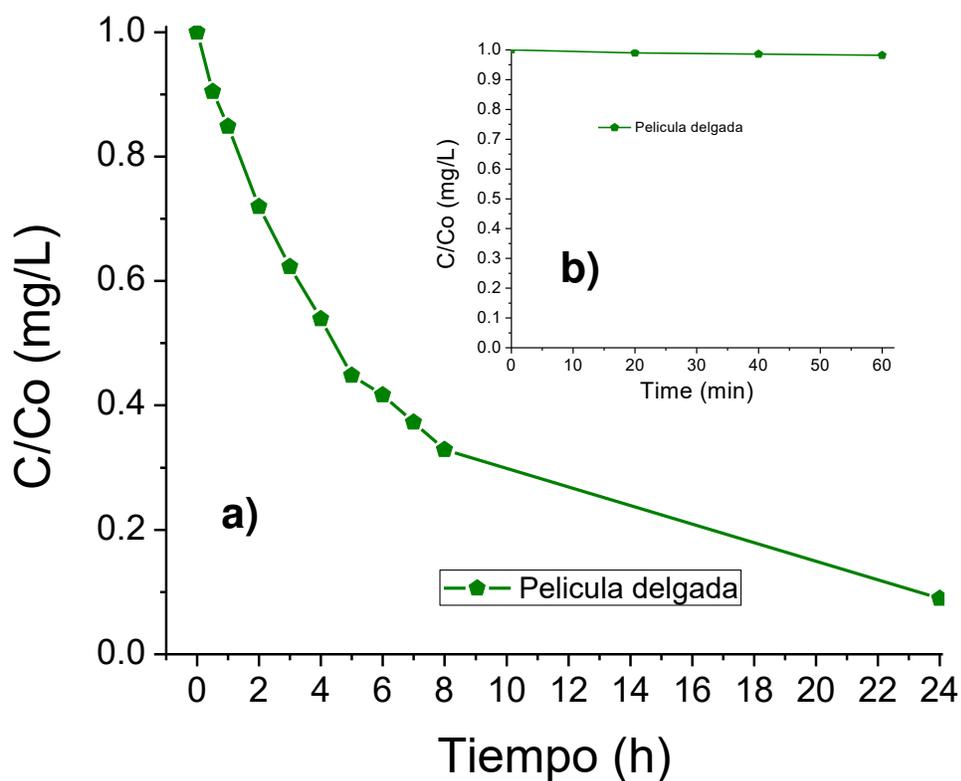


Fig 40. a) Variación de la concentración de rhB durante le reacción fotocatalítica empleando película delgada de BiOI y b) en ausencia de radiación incidente.

En la figura 40a) se muestra la actividad fotocatalítica de la película delgada de BiOI presentando también una actividad importante para eliminar el contaminante. En las primeras 8 horas de reacción, la concentración disminuyó hasta un 33% y después de 24 horas de reacción la concentración de rhB disminuyó hasta 91%, alcanzando una decoloración casi completa del contaminante. Como en los otros óxihaluros, el BiOI mostró baja adsorción de la rhb (ver figura 40b).

La actividad fotocatalítica de cada material en su forma de película se logró establecer normalizando los resultados en función de la masa utilizada en cada prueba. Como se presentó en la tabla 9, las masas de cada material fueron distintas, porque lo que se fijó en cada proceso de deposición fue el espesor y dada la diferencia de densidades entre los oxihaluros, la masa de cada película fue distinta. Además de esto el espesor de las películas de BiOI fue mayor que el de los otros dos materiales.

Tabla 9. Masa utilizada para la realización de las pruebas fotocatalíticas.

Oxido.	Masa en polvo (mg)
BiOCl	7.11
BiOBr	3.62
BiOI	6.39

En la figura 41 se presenta la evolución de la concentración de la rhB, en función del tiempo de irradiación cuando se utilizó la película delgada de cada oxihaluro, pero en este caso normalizando los datos de acuerdo a la cantidad de masa utilizada en cada experimento. Los resultados hacen más evidente la mayor actividad fotocatalítica de la película de BiOBr para la decoloración de la rhB, seguida por la actividad de BiOI y finalmente la de BiOCl, lo que concuerda con lo reportado en la literatura.

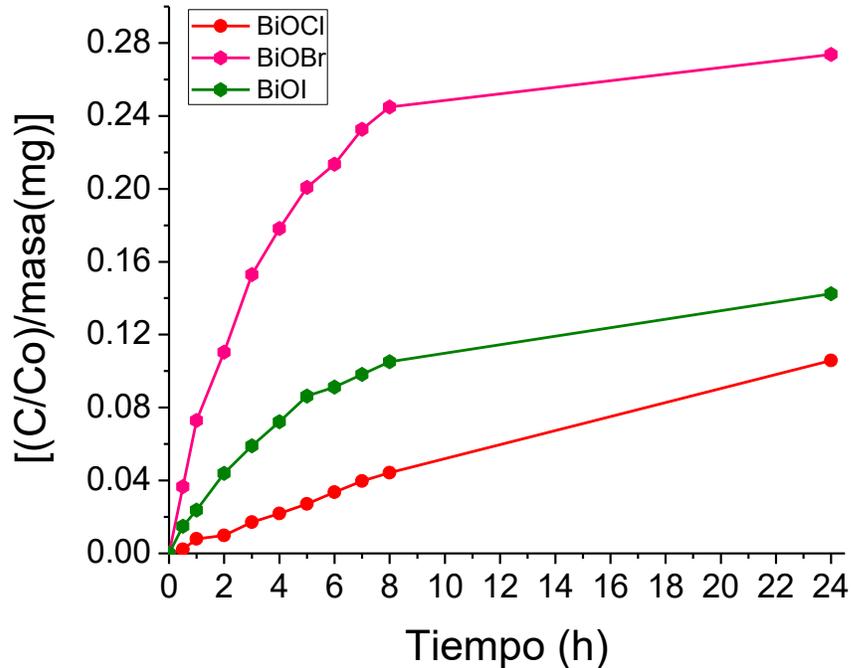


Fig 41. Evolución normalizada de la concentración de colorante en función del tiempo de irradiación por acción fotocatalítica de BiOX en forma de película delgada.

Con el fin de completar un estudio más profundo de la degradación de rhB se procedió a la evaluación del grado de mineralización del colorante.

3.5.3 Mineralización de rhB por películas de oxihaluros de bismuto.

Con la finalidad de realizar una prueba más específica sobre el grado de descomposición de la molécula de rhB se llevó a cabo un análisis del contenido de carbono orgánico total (COT o TOC por su nombre en inglés, *total organic carbon*) en alícuotas de la solución de contaminante tomadas a distintos tiempos de irradiación. El experimento se realizó con la misma cantidad de películas delgadas (6 en total) en una disolución de 250 mL con 50 ppm de concentración de rhB. El cambio en la concentración con respecto a la usada en las pruebas de decoloración fue necesario para poder observar con más detalle la variación en la concentración de TOC en un período de 96 h.

En la figura 42 se muestran los resultados normalizados obtenidos de esta prueba con respecto a la masa empleada para cada tipo de material.

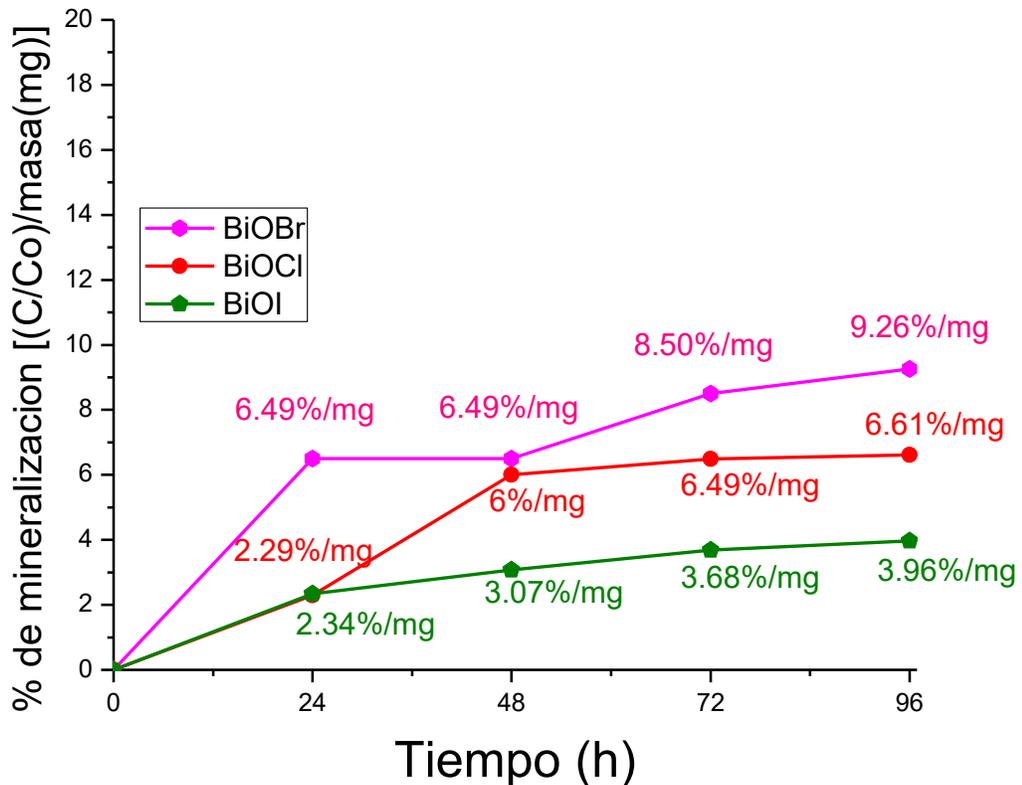


Fig 42. Porcentajes de mineralización de rhB mediante el uso de BiOX en forma de película delgada.

La mayor mineralización de rhB fue alcanzada cuando fue utilizado como fotocatalizador el oxihaluro BiOBr, lo cual estuvo en concordancia con la mayor actividad de este material para la decoloración de la solución. Cabe mencionar que otro aspecto importante a remarcar es que el mayor grado de mineralización presentó durante las primeras 24 horas, tiempo en el que se alcanzó la decoloración de la disolución. Transcurrido este tiempo, el porcentaje de mineralización tendió a mantener un valor constante, indicativo de la posible formación de intermediarios de reacción de naturaleza recalcitrante, cuya presencia frena la reacción en una etapa temprana de la mineralización. Así a pesar que se alcanzó una decoloración casi completa de la disolución a alta concentración de materia orgánica, lo cual aporta información del posible

mecanismo que sigue la reacción, ya que la decoloración puede atribuirse a una simple desactivación de los grupos cromóforos [45].

Ante la situación de que después de 96 horas de tratamiento el agua sigue contaminada con sustancias intermediarias de la mineralización de la rhB, surge la pregunta si éstas en su conjunto constituyen una mayor o menor contaminación del cuerpo acuoso. Como se mencionó en el apartado de los antecedentes, uno de los principales riesgos de la presencia de compuestos aromáticos contaminantes en efluentes industriales acuosos es la posibilidad de que éstos se conviertan en compuestos aún más tóxicos cuando se descomponen por efecto de la interacción con diferentes factores como pH del medio o la radiación solar. Por elucidar esto, buscando dar una respuesta integral a esta problemática, se procedió a realizar pruebas de toxicidad en las alícuotas de la solución tomadas del reactor a distintos tiempos de irradiación.

3.5.4 Determinación del grado de toxicidad en agua obtenida al final del tratamiento fotocatalítico.

Las pruebas de toxicidad en agua fueron realizadas en muestras irradiadas de una solución con 50 ppm de rhB por 0, 24, 48, 72 y 96 horas empleando los oxihaluros de bismuto en forma de película como fotocatalizador. El resultado obtenido en esta prueba arroja la dosis letal de contaminante necesaria para eliminar el 50% de la población de la bacteria *Vibrio Fischeri* expresada por el término $CE_{50, 5 \text{ min}}$. A continuación en la tabla 10 se presentan los valores obtenidos de $CE_{50, 5 \text{ min}}$.

Tabla 10. Valores de $CE_{50, \text{min}}$ después del tratamiento fotocatalítico.

Valores de $CE_{50, 5 \text{ min}}$ (mg/L)			
Tiempo (h)	BiOCl	BiOBr	BiOI
0	Saturación por alta concentración		
24	8.59	8.78	10.64
48	164.4	31.79	24.46
72	Fuera de escala por baja concentración	29.09	21.84
96		Fuera de escala por baja concentración	24.36

El análisis de la muestra de 50 ppm de rhB, previo al proceso de encendido de la lámpara, arrojó valores por encima de la escala de medición del equipo, sugiriendo una elevada toxicidad del medio en los tres casos del uso de BiOCl, BiOBr y BiOI. Una vez iniciado el proceso fotocatalítico, los valores obtenidos indicaron un evidente descenso en la toxicidad del agua.

Para el caso del uso de BiOCl, la alícuota de 24 horas mostró un resultado de $CE_{50, 5 \text{ min}} = 8.59 \text{ mg/L}$ indicando evidentemente un descenso en la toxicidad de la muestra, el cual continuó manifestándose en la alícuota de 48 h con un valor de $CE_{50, 5 \text{ min}} = 164.4 \text{ mg/L}$, esto es, en este intervalo de tiempo la toxicidad del agua disminuyó a tal grado de requerir cerca de 19.13 veces más de contaminante para observar el mismo efecto. Finalmente, y en concordancia con lo anterior, al medir las alícuotas de 72 y 96 horas de reacción fotocatalítica, éstas arrojaron valores por debajo de la escala de detección analítica del equipo, lo que sugiere un descenso notable en la toxicidad del agua.

Al analizar el agua obtenida del tratamiento fotocatalítica con la película delgada de BiOBr, la alícuota de 24 horas dio un valor de $CE_{50, 5 \text{ min}} = 8.79 \text{ mg/L}$ mientras que la de 48 horas $CE_{50, 5 \text{ min}} = 31.79 \text{ mg/L}$, por lo que se necesita 3.6 veces más de contaminante para lograr el mismo efecto tóxico sobre las bacterias. Por otro lado, contrario al caso del BiOCl, en el BiOBr la alícuota de 72 horas dio un valor de $CE_{50, 5 \text{ min}} = 29.09 \text{ mg/L}$, sugiriendo que la mineralización de los componentes tóxicos fue frenada, o bien que se favoreció la formación de nuevos intermediarios de reacción con cierto grado de toxicidad. No obstante la medición de la alícuota irradiada por 96 horas arrojó

un valor por debajo de la escala, de detección analítica del equipo lo que es indicativo de un descenso notable en el grado de toxicidad del agua.

La alícuota tomada después de 24 horas de la reacción fotocatalítica empleando como fotocatalizador la película delgada de BiOI reveló un valor de $CE_{50, 5min} = 10.64$ mg/L, mientras que la alícuota de 48 horas presentó un valor de $CE_{50, 5min} = 24.46$ mg/L. En este intervalo de tiempo se necesitó 2.2 veces más contaminante para lograr el mismo efecto, aunque la alícuota de 72 horas arrojó un valor de $CE_{50, 5min} = 21.84$ mg/L y la 96 horas uno de $CE_{50, 5min} = 24.36$ mg/L. A pesar que con las películas de BiOI no se alcanzó un grado tan alto en la disminución en la toxicidad como en los otros dos oxihaluros, se observó un notable descenso en la toxicidad, ya que al iniciar la prueba los valores dieron por encima de la escala de medición analítica del equipo.

Lo anterior da certeza a la aplicación de los oxihaluros de bismuto en forma de película para el tratamiento de aguas residuales, ya que el producto final del proceso fue un cuerpo acuoso sin evidencia de toxicidad, aunque con materia orgánica inocua aún presente.

Como se mencionó en el capítulo 1, hasta la fecha la mayoría de los trabajos reportados utilizan estos y otros tipos de catalizadores en forma de polvo, sin embargo resulta muy atractivo para una aplicación poder inmovilizarlos en forma de película, que es uno de los objetivos fundamentales de este trabajo de investigación. Con ese propósito y para poder realizar una comparación de la actividad fotocatalítica del material en forma de película delgada y la correspondiente cuando el material fue utilizado en forma de polvo policristalino se realizaron los siguientes experimentos.

3.6 Comparativo de la actividad fotocatalítica de BiOX en forma de película delgada y como polvo policristalino.

Con fines comparativos y para poder determinar la actividad fotocatalítica del material en forma de película delgada con respecto a su aplicación de forma de polvo policristalino, se realizaron experimentos de degradación de rhB en las condiciones experimentales descritas anteriormente, pero empleando el material en forma de polvo. Para poder normalizar las pruebas, éstas se realizaron con la misma masa tanto en polvo como en película para cada oxihaluro. En la tabla 9 se muestran las cantidades de masa en polvo utilizadas para estos experimentos, la cual es equivalente a la masa depositada en los 6 sustratos en los experimentos realizados con la película delgada.

A continuación en las figuras 43, 44, 45 se muestra el comparativo de la actividad fotocatalítica de la película delgada y el material en polvo policristalino con las mismas cantidades de masa de BiOCl, BiOBr y BiOI respectivamente.

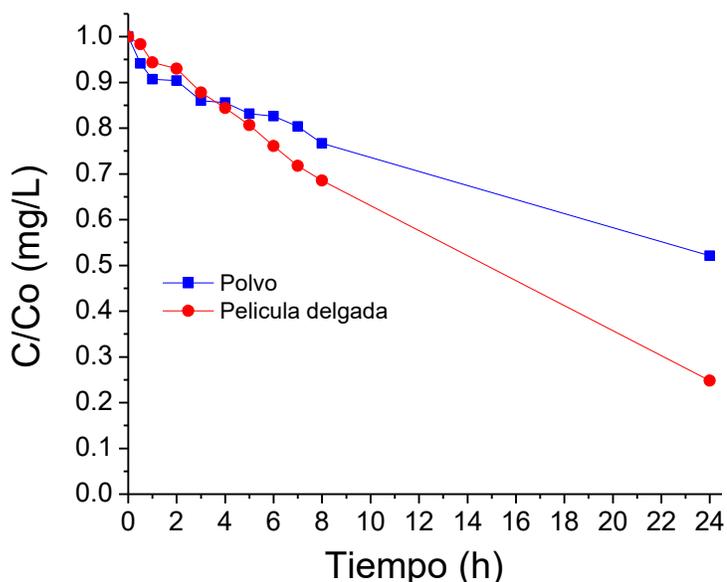


Fig 43. Cambio en la concentración de rhB debido a la actividad fotocatalítica de BiOCl empleado en forma de película y en polvo.

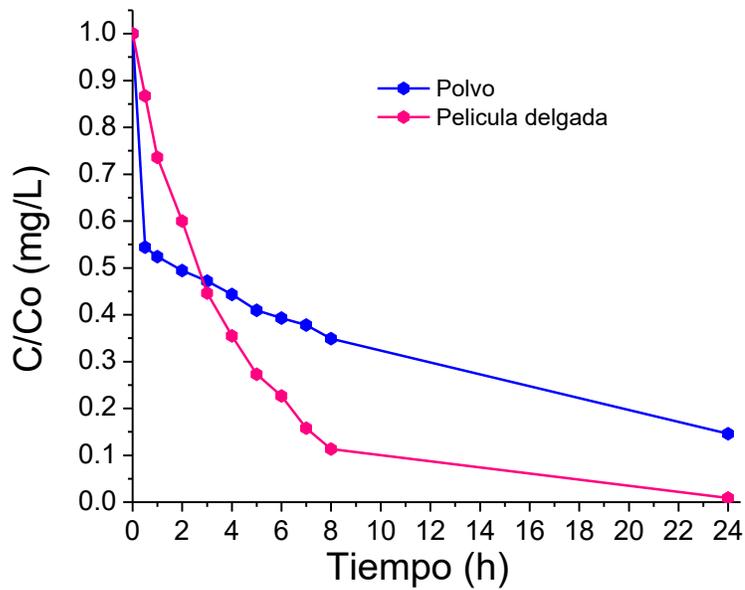


Fig 44. Cambio en la concentración de rhB debido a la actividad fotocatalítica de BiOBr empleada en forma de película y polvo.

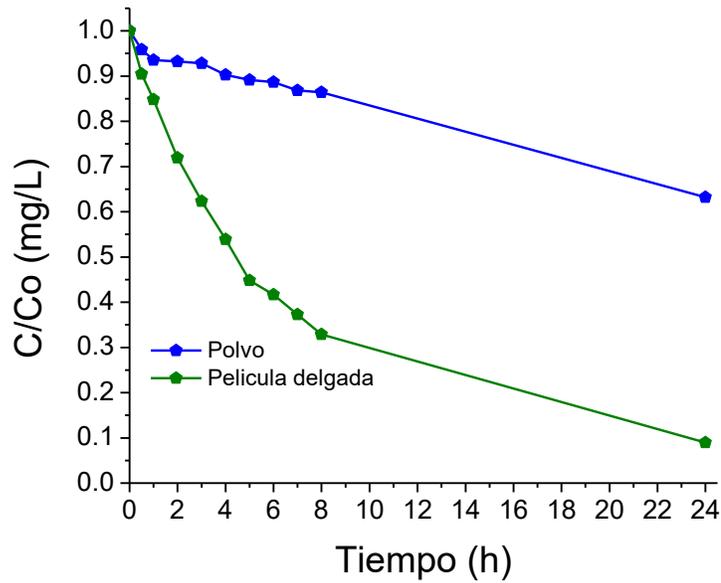


Fig 45. Cambio en la concentración de rhB debido a la actividad fotocatalítica de BiOI empleado en forma de película delgada y polvo.

Como se puede apreciar en las figuras 43, 44, y 45, en todos los casos, la actividad fotocatalítica del oxihaluro en forma de película delgada para la degradación de rhB después de las 24 h, fue mayor que la actividad mostrada cuando fue empleado como polvo. En la tabla 11 se presentan los valores alcanzados tanto en polvo como en película después de 24 h de reacción.

Tabla 11. Disminución en la concentración de polvos y películas después de 24 h de reacción.

Oxido	Película	Polvo
BiOCl	75.20%	47.86%
BiOBr	99.09%	85.38%
BiOI	91.09%	36.77%

Diferentes factores pueden contribuir al hecho de observar una mayor actividad fotocatalítica cuando el material se depositó en forma de película delgada. En primera instancia, existe una mejor distribución del fotocatalizador en la superficie expuesta a la radiación cuando está en forma de película delgada, lo que le confiere una mayor área efectiva de exposición a la radiación y al contacto con el medio acuoso. En segunda instancia, como se describió durante la caracterización de los materiales, la orientación preferencial de los planos cristalinos {001} con alta actividad fotocatalítica en la muestra de película delgada [41-43], siendo ésta observada en la película delgada de los 3 oxihaluros analizados. La orientación preferencial de la familia de planos cristalinos {001} mostrada en la película delgada de cada oxihaluro promueve la actividad fotocatalítica en el oxihaluro ya que en estos planos existe una mayor densidad de átomos de oxígenos en la superficie, indispensable para que se pueda atrapar el electrón fotogenerado y así dar paso a la actividad fotocatalítica junto con los radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$).

Por otro lado, al distribuir mejor las placas orientadas en la familia de planos {001} debido a la forma en que se deposita la película (ver análisis morfológico de SEM), un mayor número de moléculas de rhB entran en contacto con el material para acelerar el proceso de degradación del colorante.

Adicionalmente, un elemento diferenciador entre los oxihaluros que puede contribuir a la diferente actividad fotocatalítica observada entre ellos son sus propiedades ópticas. En la figura 46 se conjuntan los espectros de absorción de cada material y el espectro de emisión de la lámpara, donde se aprecia que el oxihaluro BiOBr se encuentra en una situación más favorable para su actividad fotocatalítica ya que la banda prohibida del BiOBr está más cerca de la máxima intensidad de la lámpara en comparación a los otros dos oxihaluros. No obstante las condiciones de experimentación y las propiedades de las tres películas, todas mostraron una importante actividad en la degradación de rhB.

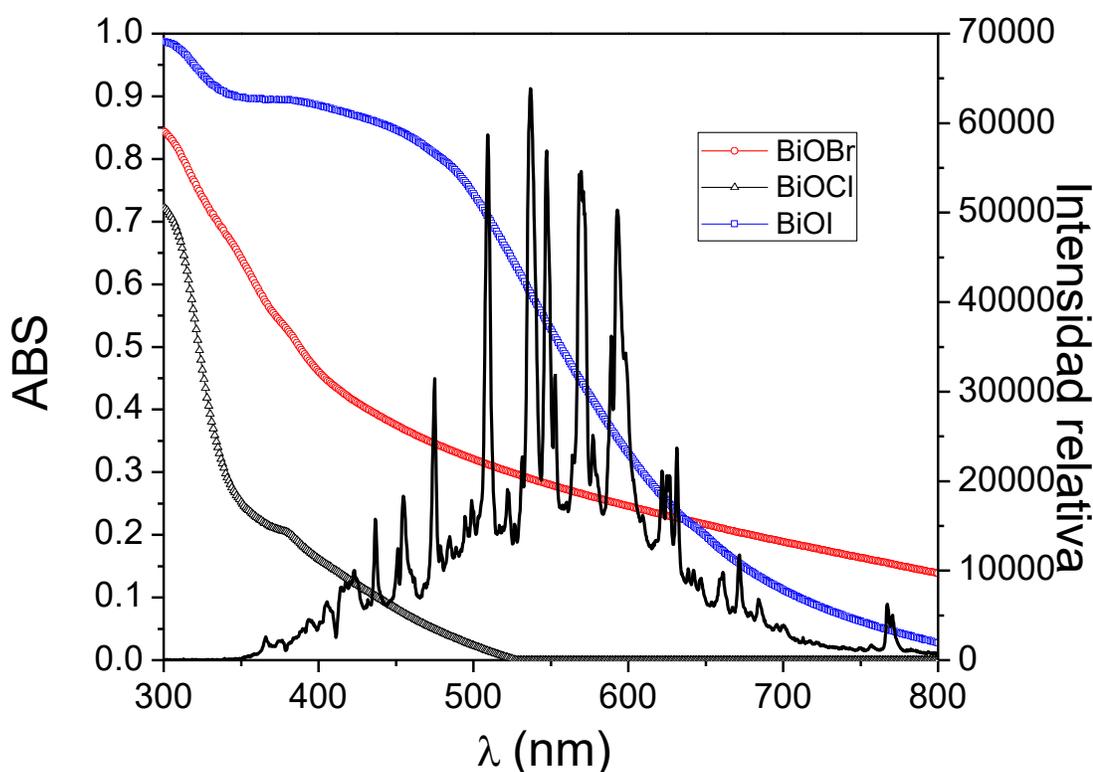


Fig 46. Espectros de absorción de BiOX y espectro de emisión de la lámpara de Xe utilizada en experimentos fotocatalíticos.

Estos resultados representan un avance para una posible aplicación tecnológica, ya que la actividad fotocatalítica de los materiales es mayor en su forma de película. Dado que el material depositado se encuentra fijo no es necesario realizar ninguna separación del fotocatalizador por centrifugado

filtrado de la fase acuosa, como es el caso al utilizar polvos directamente en un proceso de descontaminación.

Como ya se demostró anteriormente, una decoloración no es el único aspecto importante al momento de dar un resultado sobre la calidad del agua, por lo que también se realizaron pruebas comparativas de mineralización de la rhB llevada a cabo por los oxihaluros en forma de película delgada y polvo policristalino. En el siguiente apartado se presentan estos resultados.

3.7 Mineralización de rhB por los oxihaluros de bismuto en película y polvo policristalino.

En las figuras 47. 48 y 49 se muestra la evolución del carbón orgánico total (TOC) durante el curso de la reacción fotocatalítica, cuando los oxihaluros de bismuto fueron utilizados como fotocatalizadores en forma de película delgada y como polvo policristalino.

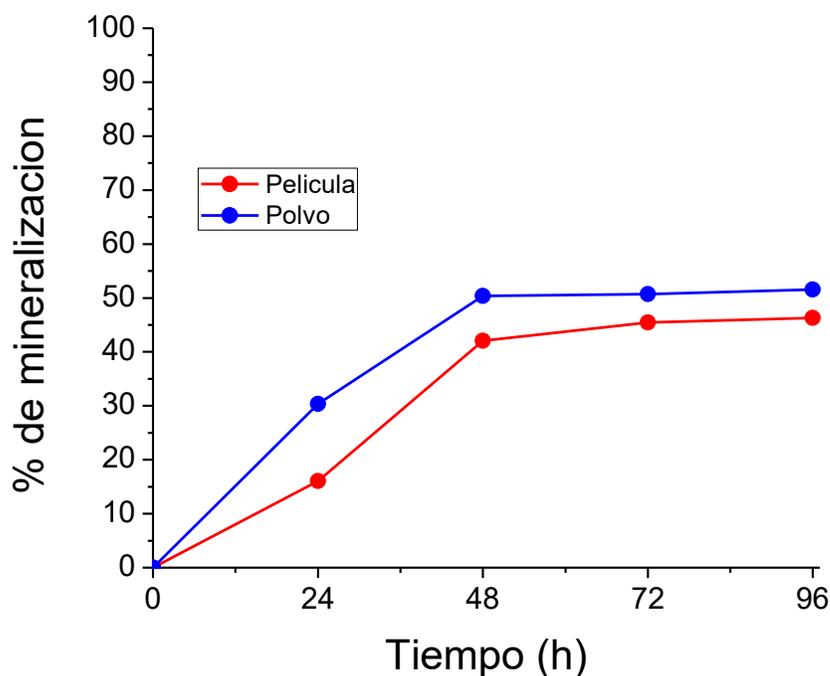


Fig 47. Porcentajes de mineralización de rhB empleando como fotocatalizador BiOCl en forma de película delgada y polvo.

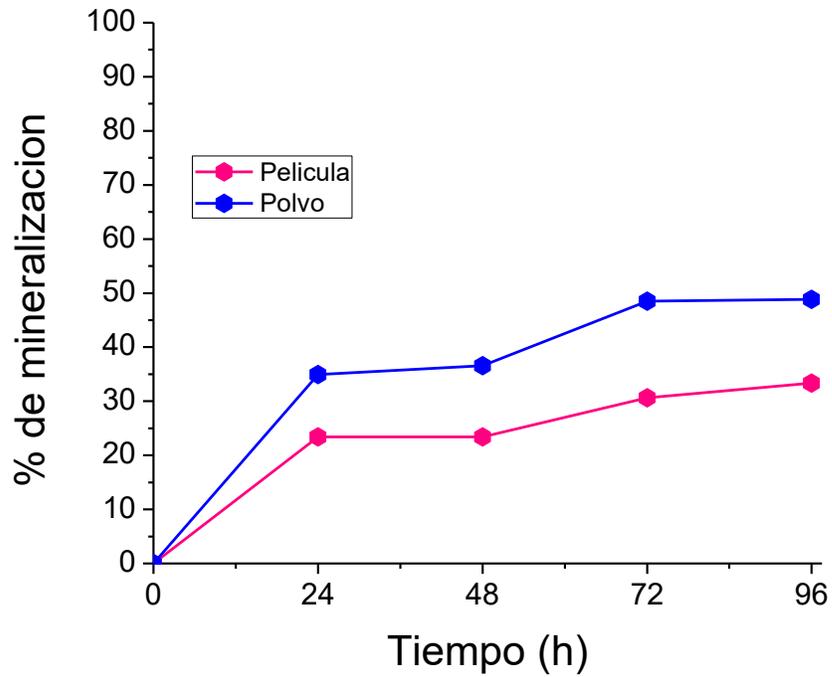


Fig 48. Porcentaje de mineralización de rhB empleando como fotocatalizador BiOBr en forma de película delgada y polvo.

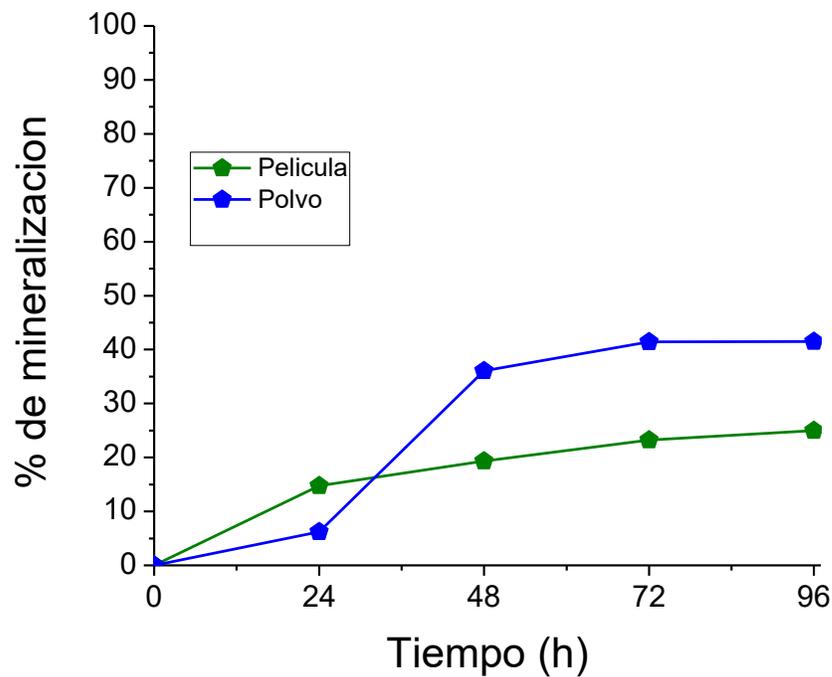


Fig 49. Porcentaje de mineralización de rhB empleando como fotocatalizador BiOI en forma de película delgada y polvo.

De lo observado de la evolución del TOC durante el experimento fotocatalítico, los polvos presentaron una mejor mineralización en comparación con las películas para los tres tipos de materiales. En la tabla 12 se presentan los valores alcanzados para cada uno de estos después de 96 h de reacción fotocatalítica.

Tabla 12. Porcentajes alcanzados de mineralización por películas vs polvo policristalino.

Oxido	Película	Polvo
BiOCl	46.3%	51.5%
BiOBr	33.4%	48.9%
BiOI	25%	41.5%

La mayor variación en la concentración de TOC en todos los casos se presentó durante las primeras 24 h de reacción, para después presentar un gradual aumento durante las siguientes horas hasta alcanzar los valores reportados para cada muestra. Los resultados indican que si bien la decoloración de rhB es más rápida cuando se utilizan los oxihaluros de bismuto en forma de película delgada, la mineralización es más efectiva cuando se utiliza en forma de polvo policristalino. Dada la diferencia de morfología de ambas muestras y la orientación preferencial de planos cristalinos en las películas delgadas de oxihaluro de bismuto, es posible inferir que el mecanismo de degradación de rhB durante su mineralización sigue rutas distintas. En este sentido, la ruta seguida cuando BiOX fueron utilizados como película delgada puede involucrar la formación de intermediarios de reacción más recalcitrantes que frenan la reacción en una etapa más temprana de la mineralización. La decoloración de rhB puede llevarse a cabo por una simple desactivación de sus grupos cromóforos o bien por la apertura del anillo aromático, aunque en este último caso ocurre una mayor degradación de la molécula orgánica del colorante. No obstante, los grados de mineralización en ambos casos indican que en un período de 96 h es posible alcanzar una importante remoción de la materia orgánica del agua contaminada.

3.8 Pruebas fotocatalíticas para la conversión de gases tipo NO_x.

Una vez evaluada la actividad fotocatalítica de los oxihaluros de bismuto en la degradación de rhB, se realizaron pruebas para evaluar su actividad fotocatalítica en la conversión de gases tipo NO_x a productos inocuos.

3.8.1. Actividad fotocatalítica de películas de oxihaluros de bismuto en la conversión de gases tipo NO_x.

Estos tipos de pruebas se realizaron en un reactor descrito en el apartado 2.6.5. La configuración y procedimiento de los experimentos se mencionan en el apartado 2.6.6. El flujo empleado para estas pruebas fue de 1L/min. En la tabla 14 se muestran las cantidades en masa del óxido en forma de película delgada utilizadas para estas pruebas.

Tabla 13. Masa utilizada para las pruebas en aire.

Oxido	Masa (mg)
BiOCl	30
BiOBr	16
BiOI	28

A continuación en la figura 50 se muestran los resultados obtenidos en la conversión de gases tipo NO_x por las películas de BiOCl, BiOBr y BiOI normalizadas en función de la masa para poder realizar una comparación de la conversión/mg de masa.

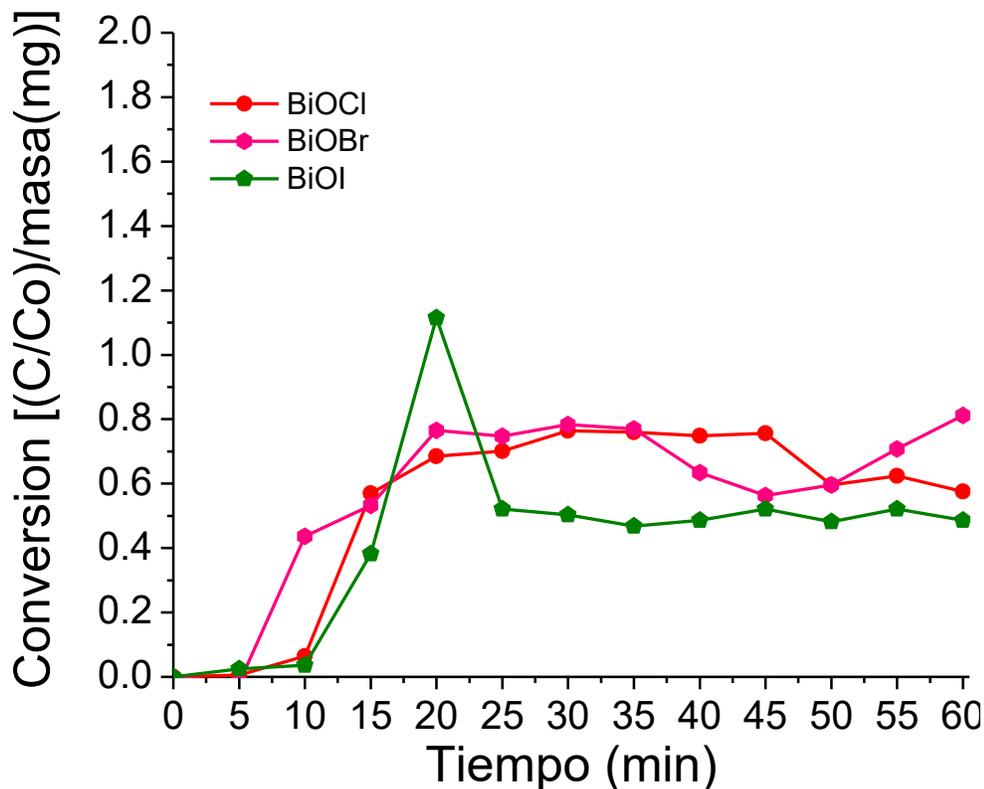


Fig 50. Porcentajes de conversión de NO alcanzados cuando se emplearon los oxihaluros en forma de película.

En la tabla 14 se muestra los valores de conversión alcanzados después de una hora, así como el tiempo requerido para alcanzar el máximo de conversión.

El mayor porcentaje alcanzado se dio cerca de los 30 min de reacción, después de esto se presentó una desactivación del material, lo que puede ser provocado por la competencia entre las moléculas de H₂O y de NO por los sitios activos en la superficie de la película [46]. La conversión de NO se puede dar debido a la oxidación de las moléculas de agua a un radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) por la interacción con el hueco fotogenerado en la banda de valencia y este radical entra en contacto con el NO, lo cual puede llegar a oxidarlos hasta NO₂⁻, NO₃⁻ [9].

Tabla 14. Grado de conversión de NO normalizado en base a la nada utilizada de BiOX.

Oxido	Porcentaje de conversión (%/mg)	Tiempo de reacción donde se alcanzó la máxima conversión (mn)
BiOCl	0.76	30
BiOBr	0.78	30
BiOI	1.11	20

De igual manera que con las pruebas en solución acuosa se comparó la actividad fotocatalítica de las películas con la de los polvos pero ahora en las pruebas en aire. En el siguiente apartado se muestran los resultados obtenidos.

3.8.2 Actividad fotocatalítica de películas vs polvos en la conversión de gases tipo NO_x.

La realización de estas pruebas en polvo se llevó a cabo bajo el mismo procedimiento y condiciones que las pruebas de las películas. En la figura 51, 52 y 53 se presentan los resultados arrojados por los polvos y películas de estas pruebas para BiOCl, BiOBr y BiOI respectivamente.

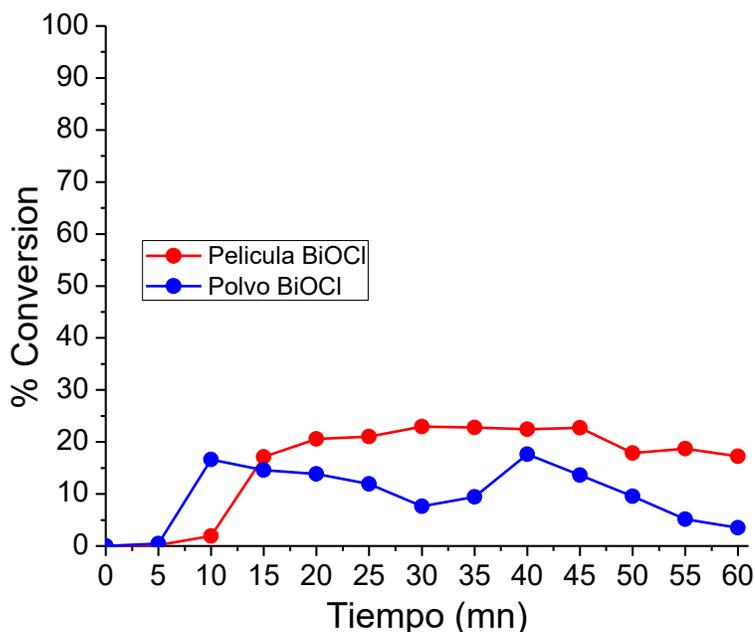


Fig 51. Grados de conversión de NO alcanzados por BiOCl película vs polvo policristalino.

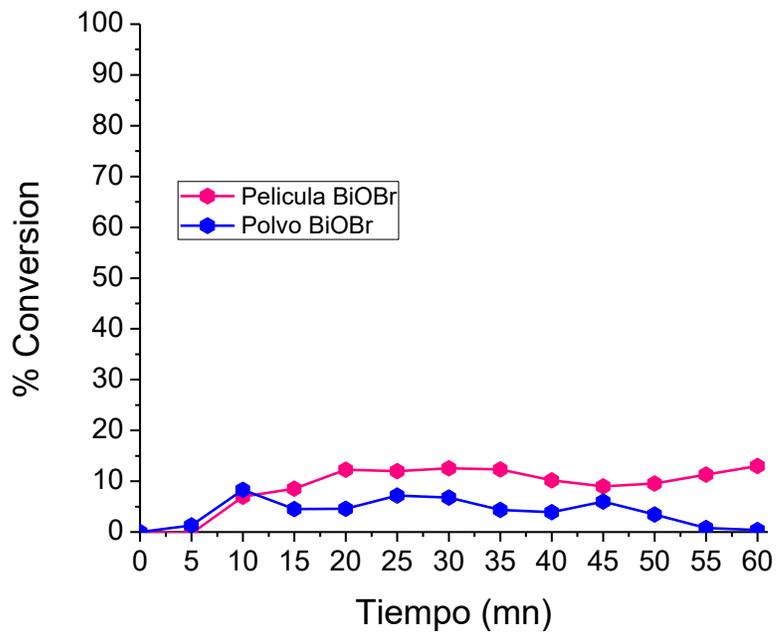


Fig 52. Grados de conversión de NO alcanzados por BiOBr película vs polvo policristalino.

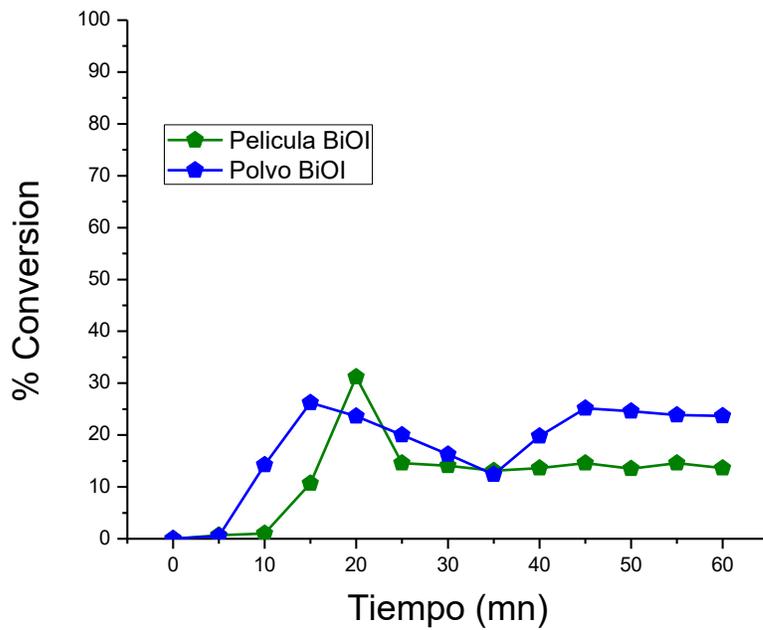


Fig 53. Grados de conversión de NO alcanzados por BiOI película vs polvo policristalino.

La actividad fotocatalítica por parte de las películas en la conversión de gases tipo NO_x es mayor que la actividad de los polvos en el caso de BiOCl y BiOBr. Por su parte, la actividad de BiOI en polvos resultó mayor que en película. En la tabla 15 se muestran una comparación entre estos valores.

Tabla 15. Grado de conversión de NO alcanzado por el empleo de fotocatalizadores BiOX en forma de película y como polvo policristalino.

Oxido	Película (%)	Polvo (%)
BiOCl	22.9	17.7
BiOBr	12.5	8.3
BiOI	31.2	26.2

En términos generales el grado de conversión de NO fue bajo, lo que se puede asociar a la baja masa del fotocatalizador utilizada dadas las dimensiones del reactor fotocatalítico, ya que normalmente en este reactor se realizan pruebas en polvos con más de tres veces la masa usada en este estudio.

Estos resultados indican que al igual que en la decoloración de rhB, la reacción de conversión de NO_x puede verse favorecida por la orientación preferencial de los planos cristalinos {001} y su mejor dispersión sobre la superficie a ser irradiada. Este último factor es de suma importancia al trabajar con un reactor que opera en flujo continuo ya que el tiempo de residencia del gas en el reactor requiere de una óptima interacción entre las moléculas de NO y la superficie del fotocatalizador.

Capítulo 4. Conclusiones.

- Fue posible sintetizar películas delgadas de oxihaluros de bismuto (BIOX) por el método físico de evaporación térmica comprobando que este proceso tiene un buen control de composición química y espesor.
- La caracterización de estas películas probaron una fuerte orientación preferencial en la familia de plano {001}, que parece favorecer la actividad fotocatalítica en agua y en aire.
- Las propiedades ópticas son adecuadas para una aplicación futura debido a su absorción en el rango de luz visible.
- Las películas obtenidas por este método presentaron mayor actividad fotocatalítica que en su forma de polvo policristalino bajo la irradiación de luz visible en la decoloración de rhB y en la conversión de gases tipo NOx. Esto puede atribuirse a la orientación preferencial en la familia de plano {001} demostrada en el análisis de difracción de rayos-X y a la mejor dispersión del material depositado en la película delgada.
- Los resultados del análisis del carbón orgánico total (TOC) evidenciaron una importante remoción aunque parcial, pero efectiva del contaminante rhB.
- Las películas de todos los materiales fueron activas para eliminar la toxicidad del agua mostrando al final de la prueba, una fase acuosa libre de sustancias tóxicas, lo que valida la eficiencia de estas en el proceso de descontaminación del agua.

- La aplicación de los oxihaluros de bismuto como fotocatalizador en forma de película delgada presenta el beneficio de eliminar el paso de separación del fotocatalizador dispersado en el medio acuoso en un proceso de purificación en agua y simplifica el diseño de un reactor para operar a escala piloto.
- La deposición de oxihaluros de bismuto en forma de película delgada sobre una superficie expuesta a la radiación solar provee de una mayor adherencia del fotocatalizador sobre el sustrato aplicado, que puede permitir una aplicación en condiciones de intemperie adversas como lluvia y viento en el proceso de purificación de aire.

Recomendaciones.

- Realizar pruebas de re-uso a estas películas para probar su tiempo de vida útil.
- Realizar estas mismas pruebas pero para otras familias de compuestos orgánicos contaminantes como derivados de fármacos y pesticidas.
- Depositar películas delgadas sobre otras superficies con orientaciones preferenciales para evaluar posibles cambios en su actividad fotocatalítica.

Referencias.

- [1] J. Green, S. Sánchez Clean Air Institute. La calidad del Aire en América Latina: Una visión panorámica (2013). <http://www.cleanairinstitute.org/calidaddelaireamericalatina/cai-report-spanish.pdf>
- [2] F. Bautista Zuñiga. (1999) Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados. Yucatán. Ediciones de la Universidad Autónoma de Yucatán.
- [3] S.K. Agarwal. (2009) Water Pollution. S.B. Nangia. APH Publishing Corporation.
- [4] Daniel., S. M. Síntesis y caracterización de nanopartículas de WO_3 para la evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos por acción de luz visible. Tesis (Doctor en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales) UANL, 2010.
- [5] P. Semeraro, V. Rizzi, P. Fini, S. Matera, P. Cosma, E. Franco, R. García, M. Ferrándiz, E. Núñez, J. Antonio Gabaldón, I. Fortea, E. Pérez, M. Ferrándiz. Interaction between industrial textile dyes and cyclodextrins. *Dyes and Pigments* 119 (2015) 84 – 94.
- [6] K. Wang, J. Xu, X. Hua, N. Li, M. Chen, F. Teng, Y. Zhu, W. Yao. Highly efficient photodegradation of RhB – MO mixture dye wastewater by Ag_3PO_4 dodecahedrons under acidic condition. *Journal of molecular Catalysis A: Chemical* 393 (2014) 302 – 308.
- [7] D. Tan, B. Bai, D. Jiang, L. Shie, S. Cheng, D. Tao, S. Ji. Rhodamine B induces long nucleoplasmic bridges and other nuclear anomalies in *Allium cepa* root tip cells. *Environmental Science and Pollution Research* 21 (2014) 3363-3370.

- [8] M. Casselli. La contaminación atmosférica. Causas y fuentes. Efectos sobre el clima, la vegetación y los animales. (2000) 6ª Edición. Siglo Veintiuno editores, S.A. de C.V.
- [9] E. Luévano–Hipólito, A. Martínez – de la Cruz, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers. Precipitation synthesis of WO_3 for NO_x removal using PEG as template. *Ceramics International* 40 (2014) 12123 – 12128.
- [10] N. Todorova, T. Giannakopoulou, K. Pomoni, Jiaguo Yu, T. Vaimakis, C. Trapalis. Photocatalytic NO_x oxidation over modified ZnO/TiO_2 thin films. *CatalysisToday* 252 (2015) 41- 46.
- [11] Ch. Baukal, Director of R&D, J. Zinc Co, LLC, Tulsa, Okla. Everything you need to know about NO_x . Controlling and minimizing pollutant emissions is critical for meeting air quality regulations. *Pollution Control*. 18-24
- [12] M.K. Hill. *Understanding Environmental Pollution*. 3^{era} edición (2010).Cambridge University.
- [13] F. Gerardo Rico Méndez, R. López Castañares, E. Jasmes Figueroa. *Daños a la salud por la contaminación atmosférica*. (2001) Toluca, México
- [14] C. Baird. *Química ambiental*. (2001) Editorial Reverté S.A., Universidad Autónoma de Barcelona.
- [15] S. Kommineni, J. Zoeckler, A. Stocking, S. Liang, A. Flores, M. Kavanaugh 3.0 *Advanced Oxidation Processes. Treatment Technologies for removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from drinking water: air stripping, advanced oxidation processes, granular activated carbon, synthetic resin sorbents*. National water research Institute. Second Edition (2000)
- [16] X. Domènech, W. F. Jardim, M. I. Litter. *Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. Red CYTED, La plata (2001) 4-26

- [17] E. López Cuellar, A. Martínez–de la Cruz, N. Chávez Torres, J. Olivares Cortez. Deposition of BiOBr thin films by thermal evaporation and evaluation of its photocatalytic activity. *Catalysis Today* 252 (2015) 2- 6.
- [18] W. A. Sadik. Decolourization of an azo dye by heterogeneous photocatalysis. *Process Safety and Environmental Protection* 85 (2007) 515-520
- [19] Y. Zhiyong, D. Bahnemann, R. Dillert, S. Lin, L. Liqin. Photocatalytic degradation of azo dyes by BiOX (X = Cl, Br). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 365 (2012) 1 – 7.
- [20] H. Scott Fogler. *Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas 3^{era} edición*. 2001. México. Prentice Hall.
- [21] J. – M. Hermann Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present application *Topics in Catalysis*. 34 (2005) 1- 4.
- [22] M.A. Rauf, S. Salman Ashraf. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal* 151(2009) 10 – 18.
- [23] Jina Ch. Development of visible – light – active photocatalyst for hydrogen production and environmental application. Ph.D. California Institute of Technology, Pasadena California. 2010.
- [24] X. Chang, M.A. Gondal, A.A. Al – Saadi, M.A. Ali, H. Shen, Q. Zhou, J. Zhang, M. Du, Y. Liu, G. Ji. Photodegradation of Rhodamine B over unexcited semiconductor compounds of BiOCl and BiOBr. *Journal of Colloid and Interface Science* 377 (2012) 291- 298.
- [25] L. Ye, Y. Su, X. Jin, H. Xie, C. Zhang. Recent advances in BiOX (X = Cl, Br, I) photocatalysis; synthesis, modification, facet effects and mechanisms. *Environmental Science Nano* 1 (2014) 90-112

- [26] Y. Wang, Z. Shi, C. Fan, X. Wang, X. Hao, Y. Chi. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of BiOBr catalyst. *Journal of Solid State Chemistry* 199 (2013) 224 – 229.
- [27] X. Zhang, X. Liu, C. Fan, Y. Wang, Y. Wang, Z. Liang. A novel BiOCl thin film prepared by electrochemical method and its application in photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 132-133 (2013) 332-341.
- [28] Y. Zhiyong, D. Bahnemann, R. Dillert, S. Lin, L. Liqin. Photocatalytic degradation of azo dyes by BiOX (X = Cl, Br). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 365 (2012) 1-7.
- [29] M. Jia, X. Hu, S. Wang, Y. Huang, L. Song. Photocatalytic properties of hierarchical BiOXs obtained via an ethanol–assisted solvothermal process. *Journal of Environmental Sciences* 35 (2015) 172-180.
- [30] A. Huizhong, D. Yi, W. Tianmin, W. Cong, H. Weichang, Z. Junying. Photocatalytic properties of BiOX (X= Cl, Br,I). *Rare Metals* 27 (2008) 243-250.
- [31] X. Zhang, X. Chang, M.A. Gondal, B. Zhang, Y. Liu, G. Ji. Synthesis and photocatalytic activity of graphene/BiOBr composites under visible light. *Applied Surface Science* 258 (2012) 7826-7832.
- [32] Y. Huo, J. Zhang, M. Miao, Y. Jin. Solvothermal synthesis of flower-like BiOBr microspheres with highly visible-light photocatalytic performances. *Applied Catalysis B: Environmental* 111-112 (2012) 334-341.
- [33] A. Martínez-de la Cruz, S. Obregón Alfaro Synthesis and characterization of γ -Bi₂MoO₆ prepared by co-coprecipitation: Photoassisted degradation of organic dyes under vis-irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 320 (2010) 85-91
- [34] X. Zhang, X. Liu, C. Fan, Y. Wang, Y. Wang, Z. Liang. A novel BiOCl thin film prepared by electrochemical method and its application in photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 132-133 (2013) 332-341.

- [35] S. Wu, C. Wang, Y. Cui. Controllable growth of BiOCl with high percentage of exposed {001} facets. *Applied Surface Science* 289 (2014) 266-273.
- [36] J. Yang, X. Wang, X. Lv, X. X, Y. Mi, J. Zhao. Preparation and photocatalytic activity of BiOX-TiO₂ composite films (X= Cl, Br,I). *Ceramics International* 40 (2014) 8607-8611.
- [37] Mattox D.M. *Handbook of physical Vapor Deposition (PVD)*. Second Edition 2010. Elsevier.
- [38] Albella M.J.M. Evaporación térmica. <http://www.icmm.csic.es/fis/espa/evaporacion.html>.
- [39] E. Luévano-Hipólito. Purificación de aire mediante oxidación fotocatalítica de gases contaminantes NO_x: estudio de los fotocatalizadores TiO₂ y ZnO. Tesis (Doctor en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales) UANL, 2015.
- [40] E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, E. López Cuellar, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ for NO removal under UV and visible light irradiation. *Materials Chemistry and Physics* 148 (2014) 208-213.
- [41] Y. Li, Q. Wang, B. Liu, J. Zhang {001} facets-dependent superior photocatalytic activities of BiOCl nanosheets under visible light irradiation. *Applied Surface Science* 349 (2015) 957-969.
- [42] K. Chen, Z. Jiang, J. Qin, Y. Jiang, R. Li, H. Tang, X. Yang Synthesis and improve photocatalytic activity of ultrathin TiO₂ nanosheets with nearly 100% exposed (001) facets *Ceramics International*. 40 (2014) 16817-16823.
- [43] G. Han, L. Wang, C. Pei, R. Shi, B. Liu, H. Zhao, H. Yang, S. Liu Size-dependent optical properties and enhanced visible light photocatalytic activity of wurtzite CdSe hexagonal nanoflakes with dominant {001} facets. *Journal of Alloys and Compounds* 610 (2014) 62-68

- [44] X. Chang, M.A. Gondal, A.A. Al-Saadi, M.A. Ali, H. Shen, Q. Zhou, J. Zhang, M. Du, Y. Liu, G. Ji. Photodegradation of Rhodamine B over unexcited semiconductor compounds of BiOCl and BiOBr. *Journal of Colloid and Interface Science*. 377 (2012) 291-298.
- [45] D. Hernández Urésti. A. Martínez-de la Cruz. Síntesis y caracterización de PbMoO₄ fotoactivo para la eliminación de contaminantes orgánicos de agua. *Ingenierías*, Octubre-Diciembre 17 (2013) 17-26.
- [46] G. R. Bamwenda, H. Arakawa. The photoinduced evaluation of O₂ and H₂ from a WO₃ aqueous suspension in the presence of Ce⁴⁺/Ce³⁺. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 70 (2001) 1-14.