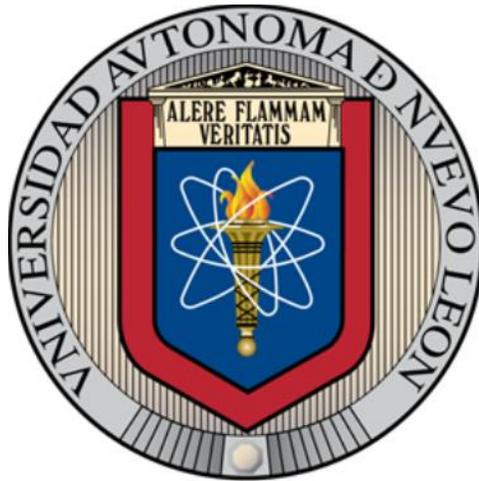


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**SINTESIS DE OXIHALUROS DE BISMUTO  $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) PARA  
SU APLICACION COMO FOTOCATALIZADORES EN LA  
PURIFICACION DE AIRE POR ELIMINACION DE GASES TIPO  $\text{NO}_x$**

**POR**

**JUANA MARÍA MONTOYA ZAMORA**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO  
DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

**OCTUBRE, 2017**

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



**SINTESIS DE OXIHALUROS DE BISMUTO  $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) PARA  
SU APLICACION COMO FOTOCATALIZADORES EN LA  
PURIFICACION DE AIRE POR ELIMINACION DE GASES TIPO  $\text{NO}_x$**

**POR**

**JUANA MARÍA MONTOYA ZAMORA**

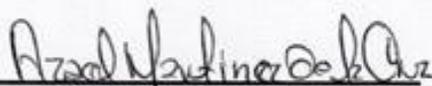
**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO  
DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

**OCTUBRE, 2017**

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

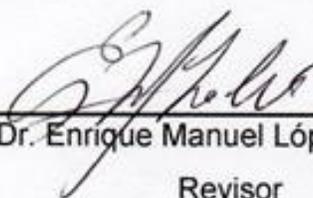
Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "Síntesis de oxihaluros de bismuto BiOX (X= Cl, Br, I) para su aplicación como fotocatalizadores en la purificación de aire por eliminación de gases tipo NO<sub>x</sub>", realizada por JUANA MARÍA MONTOYA ZAMORA con matrícula 0697102, sea aceptada para su defensa como opción al grado de "Doctor en Ingeniería de Materiales".

El Comité de Tesis



Dr. Azael Martínez de la Cruz

Director de Tesis



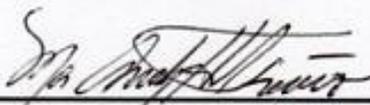
Dr. Enrique Manuel López Cuéllar

Revisor



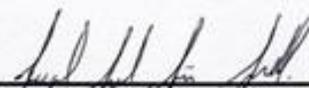
Dr. Moisés Hinojosa Rivera

Revisor



Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez

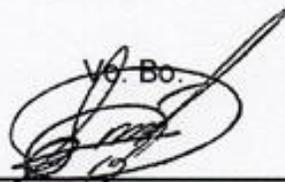
Revisor



Dr. Miguel Ángel Gracia Pinilla

Revisor

Vó. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirector de Estudios de Posgrado



Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. a 31 de Octubre de 2017



## **Dedicatoria**

A los que creen, luchan, sueñan y aman.

A los que caen para levantarse, correr y volar.

A los que la adversidad y los problemas los fortalecen más.

A los que aceptan el dolor más no aceptan el sufrimiento.

A los que viven con pasión.

A los que temen creer, luchar, soñar y amar.

En algún momento de nuestra vida,

hemos sido cada uno de ellos.

Que tus circunstancias no limiten lo que eres,  
en las dificultades y adversidades de la vida se encuentran

ocultas las oportunidades de crecimiento.

Juany Montoya

## AGRADECIMIENTOS

A DIOS, por todas las bendiciones recibidas, por todo lo que me ha sido dado y especialmente por todo lo que me ha sido negado.

A Isaías, mi amigo, compañero y cómplice. Gracias por tu apoyo durante ya más de 25 años.

A Alejandro, Valeria e Isaías por su amor puro e incondicional, por motivarme a luchar cada día para ser su mejor ejemplo, pero sobre todo, por su apoyo en la realización de este proyecto. Nada compensa el tiempo que no los disfruté, pero habrá valido la pena si logré sembrar en ustedes el amor por el aprendizaje y la lucha para mantener un equilibrio sin olvidar las prioridades. Recuerden siempre que mientras hay vida, hay tiempo y nunca es tarde para salir a pelear por sus sueños.

Al Dr. Azael Martínez de la Cruz por el proyecto de investigación, por el apoyo, la paciencia, la confianza y especialmente por el tiempo y los conocimientos compartidos, mismos que enriquecieron este trabajo de investigación.

Al CONACYT por el apoyo brindado a través de la beca 87099 y el proyecto de investigación 167018.

Al Dr. Adélio Mendes, la Dra. Luísa Andrade y a los compañeros de LEPABE de la FEUP por la estancia de investigación realizada y por los conocimientos compartidos.



A mis padres María Clara y Eligio por enseñarme con su ejemplo la fortaleza, la fe, la entrega y el amor. A mis suegros, Sra. Panchita y Don Isaías por su incondicional apoyo, por educar, formar y dar vida a un gran hombre, mi compañero de vida.

A todos los que me apoyaron en la realización de este proyecto, investigadores, personal del CIIDIT y FIME, compañeros de investigación, compañeros de clases, amistades y familiares, que Dios les retribuya al ciento por uno.

A Karen y Magaly, por la amistad, compañerismo y sobre todo por hacer más productivo el tiempo compartido trabajando en equipo.

A Marlene por los maravillosos años de amistad y los que aún nos faltan, gracias por creer siempre en mí.

### **La gente que me gusta**

Me gusta la gente que vibra, que no hay que empujarla, que no hay que decirle que haga las cosas, sino que sabe lo que hay que hacer y que lo hace. La gente que cultiva sus sueños hasta que esos sueños se apoderan de su propia realidad.

Me gusta la gente con capacidad para asumir las consecuencias de sus propias acciones, la gente que arriesga lo cierto por lo incierto para ir detrás de un sueño, quien se permite huir de los consejos sensatos dejando las soluciones en manos de nuestro padre Dios.

Me gusta la gente que es justa con su gente y consigo misma; la gente que agradece el nuevo día, las cosas buenas que existen en su vida, que vive cada hora con buen ánimo, dando lo mejor de sí, agradecido de estar vivo, de poder regalar sonrisas, de ofrecer sus manos y ayudar generosamente sin esperar nada a cambio.

Me gusta la gente capaz de criticarme constructivamente y de frente, pero sin lastimarme ni herirme. La gente que tiene tacto. Me gusta la gente que posee sentido de la justicia. A estos los llamo, mis amigos.

Me gusta la gente que sabe la importancia de la alegría y la predica. La gente que mediante bromas, nos enseña a concebir la vida con humor. La gente que nunca deja de ser aniñada. Me gusta la gente que con su energía, contagia.

Me gusta la gente sincera y franca, capaz de oponerse con argumentos razonables a las decisiones de cualquiera. Me gusta la gente fiel y persistente, que no desfallece cuando de alcanzar objetivos e ideas se trata.

Me gusta la gente con criterio, la que no se avergüenza en reconocer que se equivocó, o que no sabe algo. La gente que, al aceptar sus errores, se esfuerza genuinamente en no volver a cometerlos. La gente que lucha contra adversidades. Me gusta la gente que busca soluciones.

Me gusta la gente que piensa y medita internamente. La gente que valora a sus semejantes, no por un estereotipo social, ni cómo lucen. La gente que no juzga ni deja que otros juzguen. Me gusta la gente que tiene personalidad.

Me gusta la gente capaz de entender que el mayor error del ser humano, es intentar sacarse de la cabeza, aquello que no sale del corazón.

La sensibilidad, el coraje, la solidaridad, la bondad, el respeto, la tranquilidad, los valores, la alegría, la humildad, la fe, la felicidad, el tacto, la confianza, la esperanza, el agradecimiento, la sabiduría, los sueños, el arrepentimiento y el amor por los demás y propio son cosas fundamentales para llamarse, "Gente". **Mario Benedetti**

# ÍNDICE

Resumen	1
1. Introducción	3
1.1 Generalidades	4
1.2 Gases tipo NO <sub>x</sub>	6
1.3 Fotocatálisis heterogénea	8
1.4 Oxihaluros de bismuto BiOX (X= Cl, Br, I)	11
1.4.1 Antecedentes	11
1.4.2 Estado del arte	17
1.5 Hipótesis	22
1.6 Objetivos	23
1.6.1 Objetivo general	23
1.6.2 Objetivos particulares	23
2. Experimental	24
2.1 Síntesis de BiOX	25
2.1.1 BiOI y BiOBr	25
a) Síntesis por irradiación con microondas	25
b) Síntesis por coprecipitación	28
c) Medición de carbono orgánico total (TOC)	30
2.1.2 BiOCl	31
a) Síntesis por irradiación con microondas	31
b) Síntesis por coprecipitación	32
2.2 Caracterización	33
2.2.1 Difracción de rayos-X en polvo (DRX)	33
2.2.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	33
2.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)	33
2.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	34

2.2.5	Área superficial, BET	34
2.2.6	Propiedades ópticas, $E_g$	34
2.3	Actividad fotocatalítica	35
2.3.1	Degradación fotocatalítica de óxido nítrico (NO) en fase gas	35
2.3.2	Fotoluminiscencia	40
3.	Resultados y discusión.	41
Parte I.	Oxioduro y oxibromuro de bismuto	42
3.1	Síntesis	42
3.2	Caracterización	58
3.2.1	Difracción de rayos-X en polvo (DRX)	58
3.2.2	Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	63
3.2.3	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)	65
3.2.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	68
3.2.5	Análisis del área superficial (BET)	78
3.2.6	Propiedades ópticas, $E_g$	80
3.3	Mecanismo de formación de BiOX (X= Br, I)	81
3.4	Actividad fotocatalítica de BiOI y BiOBr	86
3.4.1	Primera serie de experimentos. Fotooxidación de NO	86
3.4.2	Segunda serie de experimentos. Fotooxidación de NO	92
3.4.3	Fotooxidación de NO para CI-40 y CBr-60 bajo diferentes condiciones de medición	99
3.4.4	Selectividad a especies iónicas ( $\text{NO}_2$ y $\text{NO}_3$ ) para CI-40 y CBr-60 en el proceso de fotooxidación de NO	103
3.4.5	Mecanismo para el proceso de fotooxidación de NO	108

Parte II. Oxiclорuro de bismuto, BiOCl	113
3.5 Síntesis	113
3.6 Caracterización	114
3.6.1 Difracción de rayos-X en polvo	114
3.6.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	118
3.6.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	121
3.6.4 Análisis de área superficial (BET)	125
3.6.5 Propiedades ópticas, $E_g$	127
3.7 Mecanismo de formación de BiOCl	128
3.8 Actividad fotocatalítica	130
3.8.1 Actividad fotocatalítica de BiOCl	130
3.8.2 Análisis del diseño de experimentos	134
3.8.3 Fotooxidación de NO para CCl-80 bajo diferentes condiciones de medición	139
3.8.4 Selectividad a especies iónicas ( $\text{NO}_2$ y $\text{NO}_3$ ) para CCl-80 en el proceso de fotooxidación de NO	143
3.8.5 Mecanismo para el proceso de fotooxidación de NO con CCl-80 como fotocatalizador	146
Parte III. Formulación de pintura con BiOX	151
3.9 Incorporación de BiOX en un recubrimiento polimérico	151
3.10 Incorporación de BiOX en un recubrimiento cementante	156
4. Conclusiones y recomendaciones	167
4.1 Conclusiones	168
4.2 Recomendaciones	170
Referencias	172
Contribución científica	184
APÉNDICE 1	214

# INDICE DE FIGURAS

## CAPÍTULO 1

- 1.1 Representación esquemática de la excitación de un semiconductor por radiación  $h\nu > E_g$  para el inicio del proceso fotocatalítico. 9
- 1.2 Modelo de: a) estructura cristalina para BiOX, b) plano cristalino (001) y c) plano cristalino (110) donde  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  y X están representados por esferas azules, rojas y naranjas respectivamente. 12

## CAPÍTULO 2

- 2.1 Seguimiento de parámetros de reacción en la síntesis por microondas de BiOX. 27
- 2.2 Sistema para el análisis de la actividad fotocatalítica de materiales en la reacción de fotooxidación de NO. 36
- 2.3 Secuencia de pasos durante el protocolo de medición de la concentración de NO en el reactor fotocatalítico: 1) estabilización de la concentración inicial de NO, 2) equilibrio de adsorción-desorción de NO en la superficie del fotocatalizador, 3) irradiación del fotocatalizador. 37
- 2.4 Espectros de emisión de las lámparas utilizadas como fuente de irradiación en los experimentos de fotooxidación de  $\text{NO}_x$ . 38

## CAPÍTULO 3

### PARTE I

- 3.1 Seguimiento fotográfico de la reacción de formación de BiOI por irradiación con microondas a  $T=110^\circ\text{C}$  con diferentes cantidades de EDTA. 43
- 3.2 Patrón de difracción de rayos-X en polvo obtenido para el intermediario de reacción de la formación de BiOI en medio acuoso en presencia de EDTA. 45
- 3.3 Seguimiento fotográfico de la reacción de formación de BiOI a  $130^\circ\text{C}$  con diferentes cantidades de EDTA. 50

3.4	Seguimiento fotográfico de la reacción de formación de BiOI a 150°C con diferentes cantidades de EDTA.	51
3.5	Eliminación de materia orgánica durante los lavados de BiOI sintetizado a 110°C con distintos contenidos de EDTA por irradiación con microondas.	52
3.6	Seguimiento fotográfico de la reacción de formación de BiOI en presencia de EDTA a 110°C utilizando una concentración de iones I estequiométrica a la cantidad de ion Bi <sup>3+</sup> libre.	54
3.7	Seguimiento fotográfico de la reacción de formación de BiOI en presencia de 40% de EDTA a diferentes temperaturas de reacción.	56
3.8	Seguimiento fotográfico de la reacción de formación de BiOI por coprecipitación en ausencia (CI-00) y presencia (CI-40) de EDTA a 25°C.	57
3.9	Difracción de rayos-X de muestras de BiOI y BiOBr sintetizadas por microondas para la primera serie de experimentos en presencia de EDTA a diferentes temperaturas.	59
3.10	Difracción de rayos-X de muestras de BiOI y BiOBr sintetizadas en la segunda serie de experimentos por microondas a 110°C: a) BiOI y c) BiOBr; y por coprecipitación a 25°C: b) BiOI y d) BiOBr.	61
3.11	Espectros de transmisión de FTIR obtenidos para BiOI y BiOBr sintetizados a diferentes concentraciones de EDTA y temperatura.	64
3.12	Espectros de transmisión de FTIR obtenidos para muestras selectas de BiOI y BiOBr, antes y después del proceso de calcinación a 250°C.	65
3.13	Espectro general de XPS obtenido para muestras selectas de BiOI.	66
3.14	Espectros de alta resolución de los niveles: a) I3d, b) Bi4f y c) O1s obtenidos para las muestras MI110-40, CI-00 y CI-40.	68
3.15	Micrografías a diferentes magnificaciones obtenidas para CI-00 y CBr-00 sintetizadas por coprecipitación en ausencia de EDTA a 25°C.	69
3.16	Micrografías a diferentes magnificaciones obtenidas para las muestras BiOI a) MI110-00, b) MI110-20, c) MI110-40 y d) MI110-80.	71
3.17	Micrografías a diferentes magnificaciones de muestras de BiOBr a)	72

	MBr110-00, b) MBr110-20, c) MBr110-40 y d) MBr110-80.	
3.18	Micrografías a diferentes magnificaciones de las muestras de BiOI sintetizadas a 110°C para la segunda serie de experimentos: a) MI00-10, b) MI20-08, c) MI40-06 y d) MI80-02.	74
3.19	Micrografías a diferentes magnificaciones de las muestras de BiOBr sintetizadas a 110°C para la segunda serie de experimentos: a) MBr00-10, b) MBr20-08, c) MBr40-06, d) MBr60-04 y d) MBr80-02.	75
3.20	Micrografías a diferentes magnificaciones de las muestras de BiOI (CI-40) y BiOBr (CBr-60) preparadas por coprecipitación en presencia de EDTA.	76
3.21	Gráfico comparativo de los valores de área superficial (BET) obtenidos para las muestras de BiOI y BiOBr sintetizadas a diferentes temperaturas y diferentes contenidos de EDTA (1s=primer serie de síntesis, 2s= segunda serie de síntesis).	79
3.22	Mecanismo propuesto para la formación de las diferentes morfologías de BiOX obtenidas al sintetizar el material con diferentes cantidades de EDTA.	82
3.23	Mecanismo propuesto para la formación de las diferentes morfologías de BiOX obtenidas en la segunda serie de experimentos.	84
3.24	Variación en la concentración de NO ( $C/C_0$ ) con respecto al tiempo de irradiación utilizando como fotocatalizador muestras selectas de BiOI sintetizadas en la primer serie de experimentos.	87
3.25	Espectros de fotoluminiscencia obtenidos a $\lambda_{exc}$ 400 nm para BiOI sintetizado durante la primer serie de experimentos.	88
3.26	Perfil de la variación de la concentración de NO como $C/C_0$ en función del tiempo utilizando como fotocatalizador muestras selectas de BiOBr sintetizadas en la primer serie de experimentos.	90
3.27	Espectros de fotoluminiscencia obtenidos a $\lambda_{exc}$ 430 nm para BiOBr sintetizado durante la primer serie de experimentos.	91
3.28	Variación en la concentración de NO ( $C/C_0$ ) con respecto al tiempo de irradiación para muestras de BiOI sintetizadas en la segunda serie de experimentos.	93

3.29	Espectros de fotoluminiscencia obtenidos a $\lambda_{exc}$ 400 nm para BiOI sintetizado durante la segunda serie de experimentos.	94
3.30	Variación en la concentración de NO ( $C/C_0$ ) con respecto al tiempo de irradiación para muestras de BiOBr sintetizadas en la segunda serie de experimentos.	96
3.31	Espectros de fotoluminiscencia obtenidos a $\lambda_{exc}$ 430 nm para BiOBr sintetizado durante la segunda serie de experimentos.	97
3.32	Desempeño de los fotocatalizadores CI-40 y CBr-60 en condiciones de 70% de humedad relativa (HR).	100
3.33	Evaluación de estabilidad de los fotocatalizadores CI-40 y CBr-60 durante 4 ciclos sucesivos.	101
3.34	Comparativo de la actividad fotocatalítica de las muestras CI-40, CBr-60 y Degussa P25 bajo luz visible (LED $\lambda_{m\acute{a}x}$ 556 nm).	102
3.35	Perfil de la variación de NO y generación de NO <sub>2</sub> durante la reacción de fotooxidación de NO utilizando la muestra CI-40 como fotocatalizador.	103
3.36	Masa acumulada de nitratos (NO <sub>3</sub> ) y nitritos (NO <sub>2</sub> ) antes y después del proceso de fotocatalisis usando CI-40 como fotocatalizador representativo.	105
3.37	Generación de NO <sub>2</sub> durante la reacción de fotooxidación de NO al utilizar CBr-60 como fotocatalizador.	106
3.38	Masa acumulada de nitratos (NO <sub>3</sub> ) y nitritos (NO <sub>2</sub> ) antes y después del proceso de fotocatalisis usando CBr-60 como fotocatalizador.	107
3.39	Cambios en el perfil de la variación de la concentración y grado de conversión de NO obtenidos al realizar el proceso fotocatalítico en presencia de diferentes captadores de especies reactivas para: a-b) CI-40 y c-d) CBr-60.	109
 <b>PARTE II</b>		
3.40	Difracción de rayos-X de muestras de BiOCl sintetizadas por microondas.	115
3.41	Difracción de rayos-X de muestras de BiOCl sintetizadas por	116

	coprecipitación en presencia (CCI-80) y en ausencia (CCI-00) de EDTA.	
3.42	Espectros de FTIR de muestras de BiOCl sintetizadas por microondas bajo distintas condiciones experimentales.	120
3.43	Espectro de FTIR de la muestra CCI-80 antes y después del proceso de calcinación a 250°C por 4 h.	120
3.44	Micrografías a diferentes magnificaciones de muestras de BiOCl a) MCI-1, b) MCI-2, c) MCI5, d) MCI-6, e) MCI-7 y f) MCI-9 sintetizadas con diferentes contenidos de EDTA a diferentes temperaturas.	122
3.45	Micrografías a diferentes magnificaciones de muestras de BiOCl a) MCI-3, b) MCI-4 y c) MCI-8 sintetizadas con alto contenido EDTA a diferentes temperaturas.	124
3.46	Micrografías a diferentes magnificaciones de muestras de BiOCl a) CCI-00 y b) CCI-80 sintetizadas por coprecipitación a 25°C en ausencia y presencia de EDTA.	125
3.47	Gráfico comparativo de los valores de área superficial (BET) obtenidos para los materiales de BiOCl sintetizados a diferentes temperaturas y diferentes contenidos de EDTA por irradiación con microondas (naranja) y coprecipitación (azul).	126
3.48	Mecanismo propuesto para la formación de las diferentes morfologías de BiOCl obtenidas al sintetizar el material con diferentes cantidades de EDTA.	129
3.49	Variación en la concentración de NO ( $C/C_0$ ) con respecto al tiempo de irradiación utilizando como fotocatalizador muestras de BiOCl.	131
3.50	Espectros de fotoluminiscencia obtenidos para las muestras de BiOCl a $\lambda_{exc}$ 275 nm.	133
3.51	Evaluación de los coeficientes del modelo matemático y su intervalo de confianza para la obtención del polinomio reducido que describe el efecto de variables en el proceso fotocatalítico.	137
3.52	Superficie de respuesta obtenida con el programa de computo MODDE 7 para el grado de conversión de NO a 60 minutos de irradiación del fotocatalizador BiOCl.	138
3.53	Desempeño del fotocatalizador CCI-80 en condiciones de 70% de	140

	humedad relativa (HR) en presencia de radiación de la región UV-Visible.	
3.54	Evaluación de la estabilidad de CCI-80 durante 4 ciclos fotocatalíticos en presencia de radiación UV-Visible.	141
3.55	Perfil de la variación de NO utilizando como fotocatalizador CCI-80 bajo diferentes fuentes de irradiación.	142
3.56	Perfil de la variación de NO y generación de NO <sub>2</sub> durante la reacción de fotooxidación de NO utilizando la muestra CCI-80 como fotocatalizador.	144
3.57	Masa acumulada de nitratos (NO <sub>3</sub> ) y nitritos (NO <sub>2</sub> ) antes y después del proceso de fotocatalisis usando CCI-80 como fotocatalizador representativo de BiOCl.	145
3.58	Cambios en: a) la cinética de fotooxidación de NO y b) el grado de conversión de NO en la medición de la actividad fotocatalítica de CCI-80 en presencia de diferentes captadores de especies reactivas.	147
 <b>PARTE III</b>		
3.59	Grado de conversión de NO para recubrimientos poliméricos formulados con BiOX activados con radiación visible.	153
3.60	Grado de conversión de NO para recubrimientos poliméricos formulados con BiOCl-microesferas (MCI-3) y BiOCl-nanopartículas (MCI-5) como fotocatalizadores.	154
3.61	Grado de conversión de NO obtenido para diferentes formulaciones de recubrimiento cementante fotocatalítico con BiOI como material activo a la radiación visible.	159
3.62	Perfil de la variación de NO (C/C <sub>0</sub> ) en presencia de BiOI puro (CI-40) y su comparativo cuando está mezclado con la resina en presencia de radiación visible.	160
3.63	Grado de conversión de NO obtenido para diferentes formulaciones de recubrimiento cementante fotocatalítico con BiOI y diferentes contenidos de resina en presencia de radiación visible.	162
3.64	Comparativo del grado de conversión de NO obtenido por diferentes formulaciones en base a BiOI (FRC-1), BiOBr (FRC-8) y	164

	BiOCl (FRC-9) como fotocatalizador.	
3.65	EDS obtenido para las películas de recubrimiento base cemento utilizando como fotocatalizador: a) BiOI con fórmula FRC-1, b) BiOBr con fórmula FRC-8 y c) BiOCl con fórmula FRC-9.	165

#### **APÉNDICE 1**

A1.1	Patrón de difracción de rayos-X obtenido para la muestra CI-402.	215
A1.2	FTIR Espectro de transmisión de FTIR obtenido para la muestra CI-402.	216
A1.3	Micrografías a diferentes magnificaciones obtenidas para la muestra CI-402	217
A1.4	Comparativo del perfil de la variación de NO (C/C <sub>0</sub> ) utilizando las muestras CI-40 y CI-402 como fotocatalizador.	218

# ÍNDICE DE TABLAS

## CAPÍTULO 1

1.1	Actividad fotocatalítica reportada de BiOX (X= Cl, Br, I) sintetizado por hidrólisis (H) y coprecitación (COP).	14
1.2	Actividad fotocatalítica reportada de BiOX (X= Cl, Br, I) sintetizado por hidrotermal (HT) y solvotermal (ST).	15
1.3	Actividad fotocatalítica reportada de BiOX (X= Cl, Br, I) sintetizado por irradiación con microondas.	16
1.4	Materiales reportados con actividad fotocatalítica para fotooxidación de NO en presencia de luz visible.	21

## CAPÍTULO 2

2.1	Condiciones de síntesis e identificación de las muestras de BiOI.	29
2.2	Condiciones de síntesis e identificación de las muestras de BiOBr.	30
2.3	Identificación y condiciones experimentales para la síntesis de BiOCl.	32

## CAPÍTULO 3

### PARTE I

3.1	Rendimiento de reacción de la síntesis de BiOI en presencia de EDTA a 110, 130 y 150°C.	47
3.2	Rendimiento de reacción de la síntesis de BiOI a 110°C en presencia de EDTA utilizando la cantidad estequiométrica de ion yoduro con respecto al ion Bi <sup>3+</sup> libre.	53
3.3	Variación de la razón de intensidades de los planos $I_{(110)}/I_{(102)}$ para muestras de BiOI y BiOBr sintetizadas bajo diferentes condiciones experimentales.	62
3.4	Propiedades físicas obtenidas para los materiales de BiOI y BiOBr sintetizados mediante diferentes condiciones experimentales.	80
3.5	Resumen de propiedades físicas y grado de conversión de NO obtenido de los fotocatalizadores CI-40 y CBr-60.	98

<b>PARTE II</b>		
3.6	Razón de intensidades de los planos $I_{(110)}/I_{(102)}$ obtenida para las diferentes muestras de BiOCl.	118
3.7	Propiedades físicas de las muestras de BiOCl preparadas por irradiación con microondas y por coprecipitación.	127
3.8	Condiciones de síntesis de BiOCl mediante el diseño de experimentos y grado de conversión de NO experimental y calculado.	135
3.9	Resultados de los diferentes parámetros estadísticos analizados para el refinamiento del modelo matemático de diseño de experimentos para la síntesis de BiOCl.	136
<b>PARTE III</b>		
3.10	Formulaciones de recubrimiento cementante con BiOI (CI-40 y CI-402) como fotocatalizador.	158
3.11	Formulaciones de recubrimiento cementante con BiOI (CI-40) y diferentes contenidos de resina.	161
3.12	Formulaciones de recubrimiento cementante con BiOI (FRC-1), BiOBr (FRC-8), BiOCl (FRC-9) como fotocatalizador.	163
<b>APÉNDICE 1</b>		
A1.1	Valores de área superficial (BET), energía de banda prohibida $E_g$ y razón de intensidades $I_{(110)}/I_{(102)}$ obtenidos para la muestra CI-402 y su comparación con CI-40.	217

## RESUMEN

En la presente investigación se llevó a cabo la síntesis de BiOX (X =Cl, Br, I) mediante coprecipitación y por irradiación con microondas en medio acuoso, modificando parámetros como la temperatura de síntesis, la concentración del ion haluro y la concentración de EDTA como agente estructurante y retardante de la reacción, con el propósito de potenciar la actividad fotocatalítica de los oxihaluros en la reacción de fotooxidación de NO en fase gaseosa.

Los resultados mostraron que la actividad fotocatalítica de diversas fases dentro del sistema BiOX (X =Cl, Br, I) fue sustancialmente mejorada por el empleo de condiciones de síntesis específicas, mismas que llevaron a obtener materiales con alta área superficial, partículas con morfología de microesferas, con baja recombinación de carga, con un crecimiento preferencial cristalino y con la presencia de EDTA en la superficie del fotocatalizador. Todos estos factores contribuyeron positivamente a la obtención de fotocatalizadores con altos grados de conversión de NO, siendo los materiales BiOI, BiOBr y BiOCl preparados por coprecipitación los que alcanzaron los valores más altos con 98, 94 y 92%, respectivamente.

Los BiOX sintetizados fueron estables durante la fotooxidación de NO al ser sometidos a diferentes ciclos fotocatalíticos. Al ser evaluados en condiciones de alta humedad relativa fueron altamente selectivos al generar como subproductos de la fotooxidación de NO<sub>x</sub> principalmente iones nitratos con una selectividad (S) de 79.5, 98.9 y 98.8% para BiOI, BiOBr y BiOCl, respectivamente. Mediante el uso de captadores de especies reactivas se determinó que el ion superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) tiene un papel determinante en la conversión de NO a nitratos.

Los BiOX fueron incorporados a matrices de recubrimientos tipo polimérico y cementante para evaluar su actividad fotocatalítica en la reacción de fotooxidación de NO. El mejor desempeño fotocatalítico fue obtenido para los recubrimientos cementantes que utilizaron como material activo BiOBr y BiOCl con grados de conversión de NO de 25 y 23%, respectivamente.

El BiOI fue incorporado en diferentes formulaciones de recubrimiento cementante con la finalidad de incrementar su actividad fotocatalítica variando el tipo de resina, la cantidad de resina en la formulación, la cantidad de fotocatalizador y la morfología del fotocatalizador. El mayor desempeño fotocatalítico fue obtenido cuando se eliminó la resina de la formulación de recubrimiento cementante y se incorporó el BiOI en 1% alcanzando un grado de conversión de NO del 35%.

Las contribuciones científicas derivadas de esta investigación son:

- La obtención de BiOI con mayor área superficial preparado por síntesis en medio acuoso.
- La obtención de BiOX con alto grado de conversión de NO<sub>x</sub> y alta selectividad.
- La obtención de un recubrimiento cementante fotocatalítico, activo en la región visible empleando como fotocatalizadores BiOI y BiOBr, con buen grado de conversión de NO<sub>x</sub>.

---

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

*“Cuando rezamos hablamos con Dios,  
cuando leemos es Dios quien habla con nosotros”. San Agustín.*

---

# 1. INTRODUCCIÓN.

## 1.1 GENERALIDADES.

Al hablar de contaminación nos referimos a la presencia en aire, agua o suelo de sustancias que afectan la salud del ser humano, así como su calidad de vida y el funcionamiento natural de los ecosistemas. La contaminación del medio ambiente es un problema agudizado por la sobrepoblación en las grandes ciudades, donde el desarrollo industrial ha llevado a un aumento en el consumo excesivo de recursos naturales. El crecimiento desordenado de las zonas urbanas ha generado un aumento en las actividades domésticas, industriales y de transporte, deteriorando así la calidad del aire por la emanación de gases y partículas contaminantes.

Entre los contaminantes del aire, los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) representan un problema que demanda especial atención debido a los efectos nocivos que presentan sobre la salud humana y a su alta contribución a diversos e importantes problemas ambientales, tales como la formación de ozono tropostérico y de materia particulada (smog), la eutrofización del agua y la formación de lluvia ácida<sup>1</sup>.

Para enfrentar esta situación se han desarrollado una serie de tecnologías tanto de tipo primario, como la elección de combustibles con bajo contenido en nitrógeno, así como de tipo secundario, entre las que se puede mencionar a la SCR (Selective Catalytic Reduction) utilizada para mitigar la concentración de  $\text{NO}_x$  provenientes del escape de los autos con motor de combustión interna.

Las tecnologías citadas están encaminadas a prevenir la formación de  $\text{NO}_x$  o bien reducir sus emisiones, sin embargo la eficiencia de estos procesos

demandan la necesidad de tecnologías complementarias destinadas a disminuir la concentración acumulada de  $\text{NO}_x$  en la atmósfera. En este sentido, la fotocatalisis heterogénea constituye una tecnología emergente que puede contribuir a la resolución de este problema de contaminación.

La fotocatalisis heterogénea consiste en un proceso inducido por irradiación de energía apropiada para la excitación de un material semiconductor. La etapa inicial del proceso consiste en la generación de especies hueco-electrón en las partículas del semiconductor, las cuales pueden migrar a la superficie del mismo donde pueden interactuar de manera directa o indirecta con sustancias adsorbidas mediante procesos de óxido-reducción que conducen a la eliminación de contaminantes circundantes a la vecindad de la superficie del fotocatalizador.

Debido a su estabilidad ante procesos de fotocorrosión, comúnmente se utilizan óxidos cerámicos semiconductores como fotocatalizadores para una gran cantidad de reacciones que incluyen eliminación de sustancias orgánicas y reducción de metales pesados en medios acuosos, así como de sustancias contaminantes en estado sólido y gaseoso.

El desarrollo de la presente investigación está enfocado a la purificación del aire por eliminación de gases tipo  $\text{NO}_x$  a través del proceso de fotocatalisis heterogénea, empleando los oxihaluros de bismuto  $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) como fotocatalizadores.

## 1.2 GASES TIPO NO<sub>x</sub>.

El problema de la contaminación ambiental no es reciente, tiene sus inicios cuando el hombre comenzó a agruparse en comunidades, se incrementó en forma importante durante la Revolución Industrial y se agravó en el siglo XX con el uso masivo de los derivados del petróleo para la obtención de energía.

La contaminación del aire debida a gases tipo NO<sub>x</sub> proviene de actividades industriales y domésticas, por combustión de plantas generadoras de energía y por el uso de vehículos automotores. Diversas investigaciones han estimado la contribución de diferentes fuentes de emisión de NO<sub>x</sub>, observándose aproximadamente que un 53% es debido a vehículos automotores y un 42% está asociado a actividades de tipo industrial y comercial<sup>2</sup>.

El término NO<sub>x</sub> es usado para representar a una familia de siete compuestos de óxidos de nitrógeno (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Sin embargo en forma más general, el término NO<sub>x</sub> es aplicado a los óxidos de nitrógeno gaseosos en su forma de NO, NO<sub>2</sub> e incluso N<sub>2</sub>O, dada su presencia mayoritaria en las emisiones de gases, así como también a su mayor contribución a la formación de ozono troposférico, lluvia ácida y smog fotoquímico. Adicionalmente, el N<sub>2</sub>O tiene un largo tiempo de vida media en la atmósfera (100-150 años) con la agravante de que contribuye en un 6% al efecto invernadero<sup>3</sup>.

Por lo anterior organizaciones internacionales como la OMS (Organización Mundial de la Salud) y regulatorias como la EPA (Environmental Protection Agency) y AEMA (Agencia Europea del Medio Ambiente) han enfocado sus esfuerzos a establecer normativas cada vez más estrictas para el control de las

emisiones al medio ambiente, asimismo han buscado el mejoramiento de procesos de combustión y el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan controlar dichas emisiones<sup>4</sup>.

Para la reducción y control de las emisiones de NO<sub>x</sub> en la atmósfera se han desarrollado tecnologías que aplicadas a los procesos de combustión interna o externa, permiten trabajar en dos líneas o subdivisiones: a) la prevención con métodos denominados primarios o de pre-combustión, que buscan disminuir las cantidades de NO<sub>x</sub> generadas en el proceso de combustión y b) el control, con métodos denominados secundarios o de post-combustión, que buscan disminuir la concentración de los NO<sub>x</sub> que han sido emitidos durante la combustión<sup>5</sup>.

Aun y cuando las directrices establecidas por los organismos internacionales para la reducción en las emisiones de NO<sub>x</sub> al medio ambiente ha presentado resultados positivos de acuerdo a lo reportado por la EPA y la AEMA, es importante hacer notar que dicha reducción no representa un impacto suficiente en los niveles de concentración de NO<sub>x</sub> ya presentes en el medio ambiente. Reportes de sistemas de monitoreo ambiental, por ejemplo, informan que en ciudades con alta densidad de población la concentración de gases tipo NO<sub>x</sub> está por encima de los límites establecidos por la legislación de los Estados Unidos de Norteamérica y la Unión Europea<sup>6-7</sup>.

En base al Acuerdo de París 2015, se estima que la reducción de emisiones sea de un 20% para 2020, 40% para 2030 y hasta 80-95% para el año 2050, buscando disminuir las concentraciones de los contaminantes a niveles que permitan tener condiciones ambientales saludables para los humanos y los ecosistemas en general<sup>8</sup>. Mientras esta condición de reducción y control de emisiones es alcanzada, es importante el desarrollo de tecnologías secundarias

que contribuyan con la eliminación de los contaminantes que ya han sido emitidos a la atmósfera<sup>9</sup>.

En este campo de investigación es donde la fotocatalisis heterogénea puede ofrecer una importante contribución, tanto para la eliminación de NO<sub>x</sub>, como para la degradación de compuestos orgánicos volátiles, u otros contaminantes en aire, agua y suelos<sup>10-12</sup>.

### **1.3 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.**

La fotocatalisis heterogénea fue descubierta por Honda y Fujishima al descomponer la molécula de agua electroquímicamente por acción de TiO<sub>2</sub> bajo radiación ultravioleta<sup>13</sup>. La fotocatalisis heterogénea es un proceso en el cual se busca acelerar o retardar la velocidad de una reacción química, utilizando un material semiconductor llamado fotocatalizador que es activado por radiación con energía apropiada.

El proceso de fotocatalisis heterogénea se lleva a cabo en presencia de tres componentes principales:

- 1) un material semiconductor.
- 2) un fotón, proveniente de una fuente de radiación artificial o natural.
- 3) un agente fuertemente oxidante o reductor generado en el proceso.

Durante el proceso de fotocatalisis (Figura 1.1), fotones con energía igual o mayor a la de la banda de energía prohibida del semiconductor, inciden sobre el

fotocatalizador promoviendo la migración de electrones de su banda de valencia a su banda de conducción, dando lugar así a la formación de pares hueco-electrón. Las cargas formadas pueden migrar por separado a la superficie del fotocatalizador, donde pueden participar en transferencias electrónicas con sustancias que han sido previamente adsorbidas, llevándose así a cabo reacciones de óxido reducción que permiten la eliminación del contaminante.

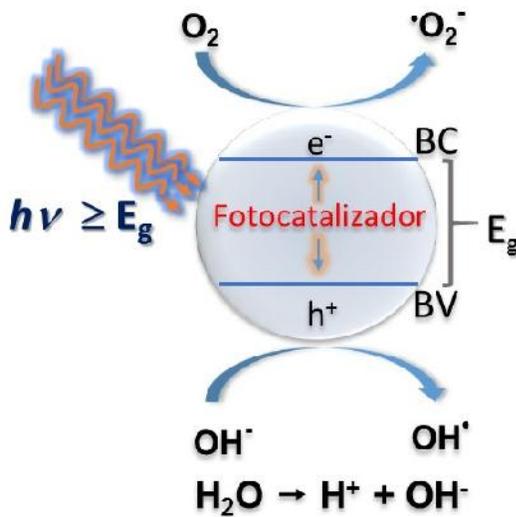
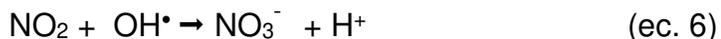
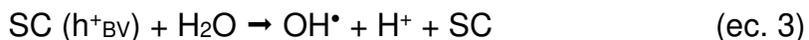
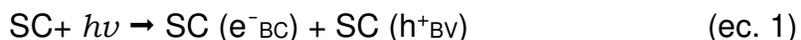


Figura 1.1. Representación esquemática de la excitación de un semiconductor por radiación  $h\nu > E_g$  para el inicio del proceso fotocatalítico.

Aplicando el proceso de fotocatalisis a la eliminación de gases tipo  $NO_x$ , el mecanismo de fotooxidación se puede llevar a cabo a través de la reacción de los gases contaminantes con los radicales hidroxilo y superóxido generados durante la activación del semiconductor (SC), de acuerdo a la serie de reacciones químicas representadas por las ecuaciones 1-7<sup>14-15</sup>.



Diversos materiales semiconductores han sido estudiados como fotocatalizadores, siendo el  $\text{TiO}_2$  el material más ampliamente estudiado debido a su bajo costo de producción, su alta actividad fotocatalítica, su estabilidad química y su baja toxicidad<sup>16</sup>. En el campo de la eliminación de gases tipo  $\text{NO}_x$  de la atmósfera las investigaciones desarrolladas se han centrado en el uso de  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador. Dichas investigaciones han dado como resultado el desarrollo de tecnologías patentadas, principalmente en Asia y Europa<sup>15,17</sup>, en las cuales el  $\text{TiO}_2$  ha sido incluido en cementos, losetas, recubrimientos y/o asfaltos. Estos productos al ser aplicados en las construcciones y recibir la radiación solar llevan a cabo la eliminación *in situ* de gases tipo  $\text{NO}_x$  de la atmósfera<sup>18-22</sup>.

Si bien ya existen en el mercado productos y tecnologías aplicadas a la eliminación de  $\text{NO}_x$ , éstas siguen siendo susceptibles de ser mejoradas. Por ejemplo, el  $\text{TiO}_2$  tiene la limitante de ser activado con radiación de la región ultravioleta, es decir sólo utiliza un 6.4% de la energía total comprendida del espectro solar, quedando aún la oportunidad de aprovechar la radiación visible que abarca un 48% del total de radiación solar emitida<sup>23</sup>. Aunado a esto, el porcentaje de eliminación de  $\text{NO}_x$  promedio de las tecnologías actuales varía desde un 31 hasta un 50% para materiales de construcción que contienen  $\text{TiO}_2$

como material activo<sup>22,24</sup>. Por lo anterior, el reto actual es la síntesis de nuevos fotocatalizadores, alternativos al  $\text{TiO}_2$ , que presenten actividad en la región visible del espectro solar y mayores grados de conversión del contaminante  $\text{NO}_x$  a productos inocuos.

## **1.4 OXIHALUROS DE BISMUTO, $\text{BiOX}$ (X= Cl, Br, I).**

### **1.4.1 ANTECEDENTES.**

Actualmente los fotocatalizadores han encontrado un amplio campo de desarrollo en procesos de descontaminación de aguas residuales, en la purificación del aire, y en la producción de energía limpia a través de la separación del agua en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ . Los fotocatalizadores estudiados incluyen óxidos, nitruros, sulfuros, destacando entre todos ellos el  $\text{TiO}_2$  en su forma cristalina de anatasa<sup>25</sup>.

Dentro de los óxidos estudiados con alta actividad fotocatalítica alternos al  $\text{TiO}_2$  se han reportado los que contienen bismuto, tales como  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_{24}\text{Al}_2\text{O}_{39}$ , etc. Lo anterior se explica debido a la estructura electrónica del bismuto en el que los orbitales 6s están dispersados, lo que incrementa la movilidad de las cargas fotogeneradas<sup>26</sup>.

Por lo anterior se ha considerado a los compuestos con bismuto como buenos candidatos a presentar una actividad fotocatalítica, lo que ha llevado al estudio de semiconductores como los oxihaluros de bismuto  $\text{BiOX}$  (X= Cl, Br, I).

Los oxihaluros de bismuto  $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) cristalizan en una fase tetragonal con grupo espacial  $P4/nmm$ , con un arreglo estructural laminar formado por capas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  intercaladas entre capas de átomos de halógeno (Figura 1.2). Los fuertes enlaces intra-capa en las placas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  y la débil unión extra-capa por enlaces Van der Waals entre la estructura laminar le confiere a estos materiales excelentes propiedades físicas y químicas con amplia aplicación en fotocatalisis, cosméticos, celdas solares y equipos fotoelectroquímicos<sup>27-29</sup>.

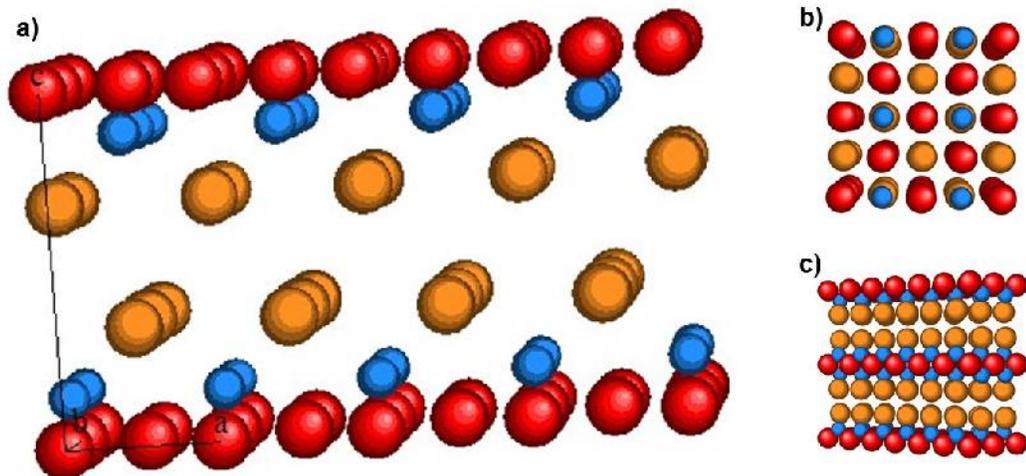


Figura 1.2. Modelo de: a) estructura cristalina para  $\text{BiOX}$ , b) plano cristalino (001) y c) plano cristalino (110) donde  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{X}^-$  están representados por esferas azules, rojas y naranjas respectivamente.

En el área de fotocatalisis, los semiconductores de la familia  $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) han mostrado un amplio potencial de aplicación para la degradación de contaminantes orgánicos en medio acuoso, al presentar un mejor desempeño

en el proceso fotocatalítico que el  $\text{TiO}_2$  (Degusa P25) al emplear radiación de la región visible<sup>30</sup>.

Es importante resaltar que los trabajos desarrollados con oxihaluros en el área de fotocatalisis han sido principalmente enfocados en la degradación de contaminantes en solución. De hecho, durante la búsqueda bibliográfica, sólo se encontraron dos artículos que tratan de la eliminación de NO utilizando BiOBr como fotocatalizador<sup>31-32</sup>. Posteriormente, al inicio de este proyecto se reportó el empleo de BiOX como fotocatalizador en la fotooxidación de gases tipo  $\text{NO}_x$ , con bajos grados de conversión (2.5-21.3%)<sup>33</sup>, mismos que se incrementaron hasta un 60% en publicaciones más recientes<sup>34</sup>. Las Tablas 1.1 a 1.3 muestran un resumen de algunos trabajos reportados sobre oxihaluros de bismuto para la degradación de diferentes contaminantes, siendo los oxihaluros de bismuto sintetizados principalmente por métodos de hidrólisis, coprecipitación, hidrotermal y solvotermal. En particular, han sido resaltados en amarillo los trabajos relacionados con su aplicación en la remoción de gases  $\text{NO}_x$ .

Tabla 1.1. Actividad fotocatalítica reportada de BiOX (X= Cl, Br, I) sintetizado por hidrólisis (H) y coprecipitación (COP).

oxihaluro	método	Síntesis			morfología / BET m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Actividad fotocatalítica			Ref.
		medio	pH	T°C / t <sub>rxn</sub>		% conversión	t <sub>irrad</sub>	contaminante	
BiOI	H	agua / HX / NH <sub>4</sub> OH	2	25	placas	7.7	4.5	isopropanol	26
BiOBr						11.1			
BiOCl						27.0			
BiOI	COP	agua / CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	0	25 / 1h	nanoplacas / 9.0	2.5	0.67 h	óxido nítrico (NO)	33
BiOBr					nanoplacas / 11.0	21.3			
BiOCl					nanoplacas / 5.0	11.8			
BiOX	H	agua	-	~100	-	-	-	-	35
BiOI	COP	agua/ NH <sub>4</sub> OH	3	25/ 24h	nanoplacas	42.5	4 h	naranja de metilo (MO)	36
BiOI <sub>0.8</sub> Cl <sub>0.2</sub>						95.2			
BiOI	H	agua/ etano/ HX	1	25 / 0.17 h	nanolaminas	95.9	2 h	Pentaclorofe- nato de sodio (PCP-Na)	37
BiOBr						35.2			
BiOCl						8.9			
BiOI	COP	agua/ CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H/ NH <sub>4</sub> OH	3	85 / 12 h	nanoplacas / 15.01	5.0	5 h	MO	38
BOBr					microesferas/ 16.04	6.0			
BiOI <sub>0.8</sub> Br <sub>0.4</sub>		agua / CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	2.65	25 / 0.5 h	hemiesferas / 13.27	54.7			
BiOBr	H	agua	7	25	microesferas	94.5 / 91.5	5 h	Rojo Congo / MO	39
BiOCl						95.3 / 93.3			
BiOI	COP	agua / NH <sub>4</sub> OH	10	25 / 12 h	microflores / 5.71	14.9	0.5 h	óxido nítrico (NO)	40
BiOCl					microflores / 9.02	4.2			
BiOCl	COP	agua / glicerol	-	25	microesferas/ 53.0	25	0.2 h	óxido nítrico (NO)	41
BiOBr					microesferas/ 39.3	30			
BiOI					microesferas/ 28.5	4			

Tabla 1.2. Actividad fotocatalítica reportada de BiOX (X= Cl, Br, I) sintetizado por hidrotermal (HT) y solvotermal (ST).

oxihaluro	método	Síntesis		morfología / BET m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Actividad fotocatalítica			Ref.
		medio	T°C / t <sub>rxn</sub>		% conversión	t <sub>irrad</sub> h	contaminante	
BiOBr	COP	agua /HNO <sub>3</sub>	25	nanoplacas / 1.5	13	0.17 h	óxido nítrico (NO)	31
	HT	etilenglicol	180 / 12 h	microesferas / 21.1	45			
BiOBr	HT	etilenglicol	180 / 12 h	nanoplacas / 8.2	29.5	0.67 h	óxido nítrico (NO)	32
BiOBr-GO				nanoplacas / 12.4	40.3			
BiOI	ST	etilenglicol / (C <sub>6</sub> Mim)I	160 / 6 h	microesferas / 28.93	40.0	0.7 h	rodamina B (RhB)	42
		etilenglicol	160 / 24 h	microesferas / 58.23	99.6			
BiOI	ST	etilenglicol	126 / 18 h	microesferas / 59.0	61.1	1 h	ácido cafeico	43
BiOBr	HT	agua / HNO <sub>3</sub> / CTAB	140 / 24 h	nanoplacas / 5.87	56	1 h	RhB	44
BiOCl	ST	manitol / etilenglicol	140 / 24 h	nanoláminas / 35.2	97.4	0.4 h	RhB	45
BiOI	ST	etilenglicol	160 / 12 h	microesferas	60.0	1 h	óxido nítrico (NO)	34
BiOCl	HT	HNO <sub>3</sub> 2M / Cl-PAM	150/4h	nanoláminas / 10.4	95.0	1 h	MO	46
BiOBr	ST	etanol	160/8h	nanoplacas / 5.6	80.6	3 h	MO	47
		etilenglicol		microflores / 10.3	92.9			
		glicerol		microflores /18.4	99.9			
BiOI	HT	Agua	160/ 12h	nanoplacas / 2.21	5.0	0.67 h	As(III)	48
	ST	etanol		microflores / 8.59	23			
		etilenglicol		microesferas / 55.2	85.0			
		glicerol		nanoláminas aglom. / 70.38	96.6			

Tabla 1.3. Actividad fotocatalítica reportada de BiOX (X= Cl, Br, I) sintetizado por irradiación con microondas.

oxihaluro	Síntesis		morfología / BET m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Actividad fotocatalítica			Ref.
	medio	T°C / t <sub>rxn</sub>		% conversión	t <sub>irrad</sub>	contaminante	
BiOBr	etilenglicol	90 / 0.5 h	nanoplacas	50.0	1 h	MO	49
BiOBr-GO				95.0			
BiOI	manitol / agua	110 / 0.5 h	microflores	35.7	2 h	Cr <sup>VI</sup>	50
BiOBr				95.2			
BiOCl				57.1			
BiOBr	etilenglicol /PVP	160 / 0.3 h	microflores / 15.6	52.0	2 h	p-nitrofenol	51
Ag/AgBr			microesferas	95.0			
/BiOBr			/ 21.3				
BiOCl	etilenglicol /PVP	170 / 0.5 h	microflores	22	1.7h	RhB	52
Ag-BiOCl				99			
BiOCl-Eu	agua /PVA	70 / 0.25 h	microflores	99.5	1.7h	RhB	53
BiOBr-Eu					0.5h		
BiOI-Eu					0.17 h		
BiOBr	etilenglicol	140 / 0.17 h	microesferas	67	6 h	ciprofloxacín	54
BiOBr- gC <sub>3</sub> N <sub>4</sub>				85			
BiOCl	manitol / agua	160 / 1 h	nanoplacas / 10.6	98.9	3.5 h	RhB	55
BiOBr	etilenglicol /etanol /polietilenglicol	140 / 0.17 h	microesferas / 25.8	98.0	4 h	ácido tartárico	56
BiOBr	etilenglicol / PVP	160 / 0.4 h	microesferas / 41.04	99.0	1 h	RhB	57

### 1.4.2 ESTADO DEL ARTE.

Uno de los requisitos que un material debe cumplir para ser utilizado como fotocatalizador es el presentar una alta eficiencia en el proceso de separación de las cargas (huecos y electrones). En general este punto busca cumplirse a través de:

- a) dopado del material.
- b) formación de una heterounión.
- c) disminución del tamaño de partícula.
- d) materiales con caras cristalinas polares expuestas.

Para los oxihaluros de bismuto  $\text{BiOX}$  se ha reportado el dopado con iones lantánidos y otros iones metálicos como  $\text{Al}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , etc., así como el dopado con C y N. Adicionalmente se han reportado heterouniones con  $\text{WO}_3$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , entre otros<sup>58</sup>.

La formación de  $\text{BiOX}$  es cinética y termodinámicamente favorable pudiendo ser obtenido el oxihaluro correspondiente a través de un simple proceso de hidrólisis del haluro de bismuto  $\text{BiX}_3$  o en medio acuoso partiendo de sales que contengan iones  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{X}$ , lo que afecta el proceso de nucleación y favorece el crecimiento de las partículas de  $\text{BiOX}$ <sup>26,35-36</sup>. Lo anterior dificulta el control del tamaño de partícula, principalmente para la síntesis en medio acuoso lo que puede ser confirmado por los bajos valores de área superficial obtenidos para los materiales listados en las Tablas 1.1-1.3.

El incremento en los valores de área superficial para  $\text{BiOX}$  sintetizados por coprecipitación en medio acuoso se ha llevado a cabo a través de la modificación del pH del medio de reacción. De acuerdo a la revisión de los trabajos publicados (Tabla 1.1), cuando la síntesis se lleva a cabo en pH ácido (menor a

3) se favorece la obtención de materiales con microestructura de placas. Al incrementar el pH a valores mayores a 4 se observa un cambio en la morfología, obteniéndose nanoplacas que se ensamblan formando microesferas o microestructuras tipo flor. Lo anterior es atribuido a que el bismuto en solución se encuentra como ion  $\text{BiO}^+$ , con una gran afinidad por los aniones. Cuando el pH es mayor a 4 se tiene una mayor presencia de iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) mismos que pueden interactuar con el catión  $\text{BiO}^+$ , permitiendo que la precipitación se efectúe de manera más lenta y controlada por lo cual el proceso de nucleación se ve favorecido limitando el crecimiento de las partículas. Adicionalmente en publicaciones más recientes se ha buscado el control de la nucleación y crecimiento a través del empleo de la mezcla de soluciones acuosas y soluciones con solventes como etilenglicol y glicerol, los cuales debido a la presencia en su molécula de grupos funcionales hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) interactúan con el ion  $\text{BiO}^+$ , obteniéndose materiales con menor tamaño de partícula y por lo tanto con mayor área superficial<sup>41</sup>.

La síntesis de  $\text{BiOX}$  por el método de coprecipitación, en medio acuoso o utilizando solventes, ha proveído materiales con menor tamaño de partícula que presentan mayor actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes orgánicos o la eliminación de metales pesados en agua. Sin embargo, la aplicación de los  $\text{BiOX}$  para purificación de aire por eliminación de gases tipo  $\text{NO}_x$  ha sido escasamente estudiada y los reportes previos indican que para materiales sintetizados por coprecipitación (Tabla 1.1) los grados de conversión obtenidos para la fotooxidación de  $\text{NO}$  son bajos (<42%).

Por lo anterior y como puede ser observado en la Tabla 1.2, parte de las investigaciones para la obtención de  $\text{BiOX}$  en tamaño nanométrico están encaminadas al empleo de solventes de alta viscosidad. El medio de reacción de alta viscosidad retarda el proceso de nucleación y crecimiento, lo que requiere el empleo de altas temperaturas y usualmente largos tiempos de

reacción (hasta 24 h) para sintetizar oxihaluros que a través de la reducción de su tamaño de partícula potencien su actividad fotocatalítica.

Los solventes como glicoles o alcoholes empleados en la síntesis hidrotérmal y solvotérmal de BiOX, además de caracterizarse por tener alta viscosidad, contienen en su molécula grupos funcionales -OH. Como se mencionó anteriormente, la presencia de este grupo funcional interactúa con el ion  $\text{BiO}^+$  lo que favorece la etapa de nucleación, la cual en adición a una alta viscosidad del medio de reacción retarda la etapa de crecimiento de los núcleos logrando así la obtención de materiales con menor tamaño de partícula y mayor área superficial (hasta  $70 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )<sup>48</sup>.

Los BiOX sintetizados por ruta hidrotérmal o solvotérmal con glicoles y alcoholes han presentado alta actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes en medio acuoso, sin embargo, en fase gas para la fotooxidación de NO la actividad fotocatalítica reportada sigue siendo baja <60%<sup>34</sup>.

Para disminuir los tiempos de reacción de síntesis recientemente se ha empleado la irradiación con microondas (Tabla 1.3), la cual presenta la ventaja de optimizar la energía proveída por este tipo de radiación para el incremento de temperatura. Adicionalmente, al emplear un medio de agitación adecuado, se lleva a cabo un calentamiento homogéneo sin presentar gradientes de temperatura dentro del medio de reacción, lo que permite realizar una síntesis en cuestión de minutos. Los BiOX obtenidos a través de esta metodología en su mayoría son materiales dopados, presentan alta actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes orgánicos en agua<sup>49-57</sup>, sin existir aún aplicación de estos materiales para purificación de gases tipo  $\text{NO}_x$ .

Es importante resaltar que el calentamiento por conducción empleado tradicionalmente en síntesis química toma largos tiempo para alcanzar el equilibrio térmico y llevar a cabo las transformaciones químicas necesarias para la obtención del material requerido. En contraste, la irradiación con microondas presenta la ventaja de transferir su energía directamente al medio de reacción a través de la rotación de dipolos o por conducción iónica, lo que se traduce en un supercalentamiento y un instantáneo incremento de la temperatura. El calentamiento homogéneo favorece que la reacción se lleve a cabo en un corto tiempo debido a la eficiencia energética del proceso<sup>59</sup>. De igual forma el proceso de enfriamiento del sistema se lleva a cabo en forma rápida. Al detener la irradiación con microondas, se detienen la transferencia de energía y el sistema puede ser enfriado rápidamente con el empleo de aire comprimido<sup>60</sup>.

Hasta este punto es importante resaltar la escasa literatura reportada para BiOX y otros óxidos en la eliminación fotocatalítica de gases tipo NO<sub>x</sub>. En general, los grados de conversión obtenidos para los diferentes materiales en su forma pura suelen ser bajos <60% y se reportan valores entre 70 y 80% para materiales dopados o heteroestructuras que suelen requerir procedimientos de síntesis complicados<sup>61-79</sup>. La Tabla 1.4 muestra un resumen de materiales estudiados, como polvo policristalino, para la fotooxidación de gases tipo NO<sub>x</sub>.

Adicionalmente, la literatura sobre la aplicación de BiOX y otros fotocatalizadores en materiales de construcción para la purificación de aire es nula. Los trabajos reportados en este tema corresponden a materiales base TiO<sub>2</sub> dopado o heterouniones para activar el material en presencia de luz visible<sup>80-82</sup>.

Tabla 1.4. Materiales reportados con actividad fotocatalítica para fotooxidación de NO en presencia de luz visible.

Fotocatalizador	Grado de conversión NO, %	BET $m^2g^{-1}$	Eg eV	morfología	Ref.
<b>Fe(III)-(BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	44	58.0	-	microflores	61
<b>Bi/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	61	-	2.69	nanopartículas esféricas	62
<b>Ag-SrTiO<sub>3</sub></b>	35	-	-	nanocubos	63
<b>N-Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	30	17.1	3.09	nanoláminas	64
<b>Ag-(BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	53	45.6		microflores	65
<b>C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GO aerogel</b>	50			nanopartículas semiesféricas	66
<b>Bi-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub></b>	68	84		microesferas	67
<b>Pt/WO<sub>3</sub>-zeolita</b>	80		-	nanopartículas semiesféricas	68
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	35	27	-	nanoplacas	69
<b>Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	45	38.4	-	nanoláminas	70
<b>Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/grafeno</b>	65	-	2.56	nanoláminas ensambladas	71
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BiVO<sub>4</sub></b>	39	-	2.40	hojas	72
<b>α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	17	5.1	2.10	nanopartículas semiesféricas	73
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	77	36	2.84	nanoláminas	74
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	35	36.1	3.14	microesferas	75
<b>BiVO<sub>4</sub></b>	51	-	2.37	microesferas	76
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	35	6.23	2.72	nanopartículas semiesféricas	77
<b>(BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/BiOI</b>	51	34.0	2.20	microflores	78
<b>BiOCl<sub>0.5</sub>Br<sub>0.5</sub></b>	57	9.34	2.83	microflores	79

Con base a lo antes mencionado, el presente trabajo está orientado al estudio de la síntesis de BiOX (X= Cl, Br, I), por irradiación con microondas y coprecipitación, empleando como agente estructurante la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).

La molécula de EDTA contiene 4 grupos funcionales hidroxilo (-OH), que pueden interactuar con el ion  $\text{BiO}^+$  para controlar la nucleación y crecimiento de las partículas de  $\text{BiOX}$  con el propósito de obtener un material con mayor área superficial. En la literatura se ha reportado el empleo de EDTA en la síntesis de materiales como  $\text{BiVO}_4$  y  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , en las cuales se reporta como principal efecto la disminución del tamaño de partícula de los materiales preparados en presencia del agente quelante. En el caso particular del  $\text{BiVO}_4$  se ha determinado el crecimiento preferencial de las partículas en una dirección cristalina específica<sup>83-84</sup>.

La presente investigación se centrará en el estudio del efecto de los cambios en las condiciones de reacción (temperatura, concentraciones de haluro  $\text{KX}$  y EDTA) sobre la actividad fotocatalítica de  $\text{BiOX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) en la fotooxidación de gases tipo  $\text{NO}_x$ .

## 1.5 HIPÓTESIS.

La actividad fotocatalítica de  $\text{BiOX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) puede ser potenciada mediante una variación de las condiciones de síntesis que incluye la presencia de EDTA como agente estructurante y retardante de la reacción de formación, de tal manera que tengan aplicación en la reacción de fotooxidación de  $\text{NO}_x$  para el desarrollo de recubrimientos poliméricos y/o cementantes.

## 1.6 OBJETIVOS.

### 1.6.1 OBJETIVO GENERAL.

Sintetizar oxihaluros de bismuto BiOX (X= Cl, Br, I) a través de una ruta de síntesis que permita potenciar su actividad fotocatalítica para la eliminación fotooxidativa de gases tipo NO<sub>x</sub>.

### 1.6.2 OBJETIVOS PARTICULARES.

1. Sintetizar los oxihaluros de bismuto BiOX (X= Cl, Br, I) por irradiación con microondas y coprecipitación en presencia de EDTA como agente estructurante, variando la temperatura y las concentraciones de la sal precursora de ion haluro (KX) y de EDTA.
2. Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas, texturales y ópticas de los óxidos sintetizados.
3. Evaluar la actividad fotocatalítica de los óxidos sintetizados en forma de polvo policristalino para la reacción de fotooxidación de NO gaseoso bajo la acción de radiación visible y UV-visible.
4. Estudiar la transformación del gas contaminante (NO) a productos inocuos (iones nitrito y nitratos).
5. Proponer un mecanismo de reacción para la fotooxidación de NO en presencia de BiOX como fotocatalizador.
6. Evaluar la actividad fotocatalítica de los óxidos sintetizados al ser incorporados a formulaciones de recubrimientos tipo polimérico y cementante para la reacción de fotooxidación de NO bajo la acción de radiación visible y UV-visible.

---

# **CAPÍTULO 2**

# **EXPERIMENTAL**

*“...y todo lo que hagan, háganlo con amor.” 1 Co 16:14*

---

## 2. EXPERIMENTAL.

### 2.1 SÍNTESIS DE BiOX.

La preparación de los oxihaluros de bismuto BiOX (X= Cl, Br, I) se llevó a cabo por dos metodologías: a) síntesis por irradiación con microondas y b) síntesis por coprecipitación, requiriendo en ambos casos para la preparación de los compuestos las siguientes soluciones:

1.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0.1 M utilizando como solvente una solución al 9% en volumen de ácido acético en agua desionizada.
2. Solución 0.1 M de la sal precursora del ion haluro (KCl, KBr o KI) en agua desionizada.
3. Solución 0.1 M de la sal dihidrato-disódica del ácido etilendiaminotetraacético ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , EDTA) en agua desionizada.

Los procedimientos detallados para la síntesis son descritos a continuación.

#### 2.1.1 BiOI y BiOBr.

##### a) SÍNTESIS POR IRRADIACIÓN CON MICROONDAS.

La síntesis de BiOI y BiOBr por microondas fue realizada mediante dos procedimientos, mismos que fueron identificados como primer y segunda serie, donde la principal diferencia fue la relación estequiométrica utilizada entre los iones  $\text{Bi}^{3+}$  y el haluro X correspondiente. Para la primer serie de experimentos, 5 mL de la solución precursora de ion bismuto se transfirieron a un vial de vidrio de 30 mL, al cual posteriormente se le añadieron 1, 2 y 4 mL de la solución de EDTA. El volumen de la solución de agente quelante añadida fue la

teóricamente necesaria para acomplejar el 20, 40 y 80% del ion bismuto en solución. Finalmente se agregaron 5 mL de la solución de la sal del haluro correspondiente (KI o KBr). El vial fue cerrado herméticamente e introducido a la cámara del reactor de microondas Monowave (Anton Paar). El tratamiento térmico con irradiación de microondas, mostrado en forma gráfica en la Figura 2.1, consistió en una rampa de calentamiento desde 25°C hasta la temperatura de síntesis en cada caso (110, 130 y 150°C) en un tiempo de 3 minutos (~0.5°C/s), seguido de un calentamiento a temperatura constante durante 5 minutos y un posterior enfriamiento con aire comprimido. Durante todo el tiempo de síntesis se mantuvo el sistema en agitación constante a 600 rpm. Al finalizar el procedimiento, el sólido fue separado por filtración y lavado con agua desionizada. El filtrado y los lavados se almacenaron para determinar el contenido de carbón orgánico total (TOC) en cada fase. El sólido se secó en una estufa a 70°C durante 12 h. Los diferentes materiales preparados se identificaron como MXT-YY, siendo M indicativo de la síntesis por microondas, X el haluro correspondiente en la síntesis, T la temperatura de reacción y YY el porcentaje de EDTA utilizado en cada síntesis.

Para la segunda serie de experimentos se colocaron 10 mL de la solución de nitrato de bismuto en un vial de vidrio de 30 mL, posteriormente se añadieron 2, 4, 6 y 8 mL de la solución de EDTA, cantidades necesarias para obtener un 20, 40, 60 y 80% del acomplejamiento teórico del bismuto en solución. Partiendo de la suposición de la completa formación del complejo Bi-EDTA, los iones  $\text{Bi}^{3+}$  libres en solución se hicieron reaccionar estequiométricamente con el haluro correspondiente (I o Br) mediante la adición de 8, 6, 4 y 2 mL de la solución de KI o KBr en cada caso. El vial se cerró herméticamente y se introdujo a la cámara del reactor de microondas. El tratamiento térmico aplicado fue igual al anteriormente descrito para la primera serie de experimentos. Los materiales sintetizados se separaron por filtración y se lavaron 5 veces con agua desionizada para posteriormente secarse en una estufa a una temperatura de

70°C durante 12 horas. Las muestras se identificaron como MXY-YY-ZZ, donde ZZ indica los mililitros de la solución de haluro añadidos para la síntesis de la muestra en cuestión.

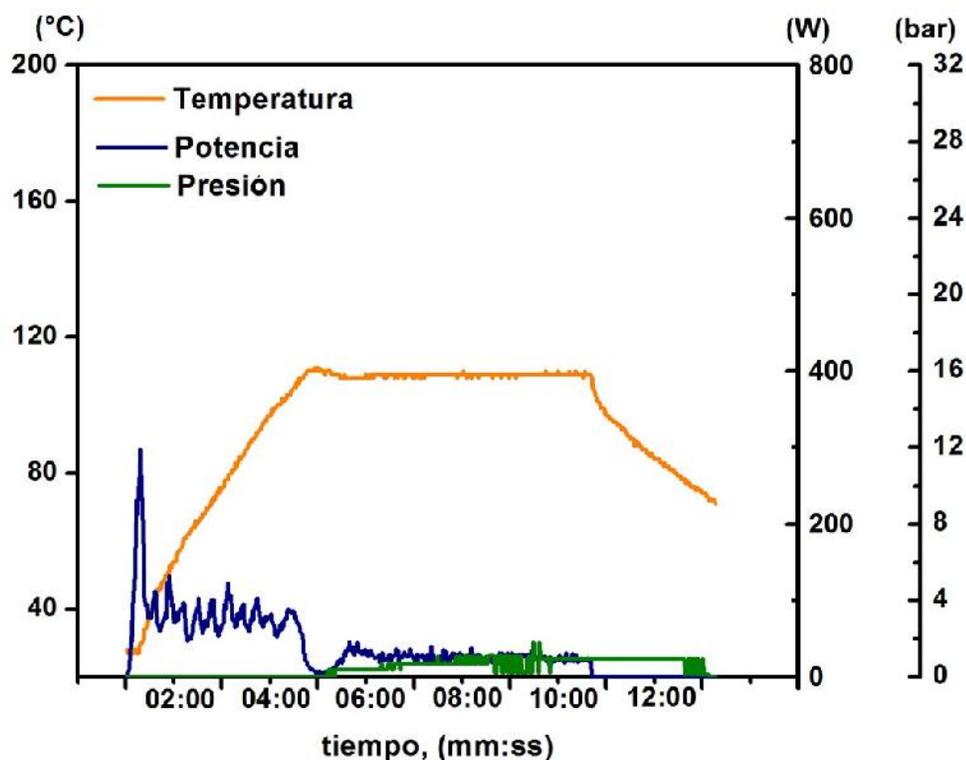


Figura 2.1. Seguimiento de parámetros de reacción en la síntesis por microondas de BiOX.

La reacción de formación de BiOI y BiOBr fue seguida a través de una cámara digital integrada al reactor monowave. La adquisición de imágenes fotográficas se realizó a diferentes tiempos, en base a la observación de cambios de coloración en el medio de reacción.

## b) SÍNTESIS POR COPRECIPITACIÓN.

Adicionalmente se prepararon muestras de composiciones selectas de BiOI y BiOBr a temperatura ambiente por el método de coprecipitación. En ausencia de EDTA, 100 mL de la solución precursora de iones bismuto fueron transferidos a un vaso de precipitado de 300 mL y mantenidos en agitación magnética a 700 rpm. Posteriormente se añadió gota a gota la solución de la sal del haluro correspondiente (I o Br) y se mantuvo en agitación constante durante 1 h. El precipitado fue separado por filtración, lavado 5 veces con agua desionizada y secado en una estufa a 70°C durante 12 horas.

Para las muestras preparadas con EDTA, 100 mL de la solución de nitrato de bismuto se transfirieron a un vaso de precipitado de 300 mL, se añadieron 40 y 60 mL de la solución de EDTA para la síntesis de BiOI y BiOBr, respectivamente. Durante la adición la solución se mantuvo en agitación magnética a 700 rpm, misma que se mantuvo 30 minutos adicionales luego de terminar de añadir la correspondiente solución de EDTA. Transcurrido este tiempo, se agregó gota a gota la solución del haluro (60 ml KI y 40 mL KBr) y se mantuvo la agitación durante 24 h. Al finalizar el tiempo de agitación el precipitado se separó por filtración, se lavó 5 veces con agua desionizada y se secó a 70°C durante 12 h.

Las Tablas 2.1 y 2.2 resumen las condiciones de síntesis de BiOI y BiOBr respectivamente e incluyen la simbología de identificación de las diferentes muestras preparadas.

Tabla 2.1. Condiciones de síntesis e identificación de las muestras de BiOI.

	Etiqueta	Método	T °C	% EDTA	mL Bi <sup>3+</sup>	mL I	mL EDTA
Primera serie	<b>MI 110-00</b>	microondas	110	0	5	5	0
	<b>MI 110-20</b>			20	5	5	1
	<b>MI 110-40</b>			40	5	5	2
	<b>MI 110-80</b>			80	5	5	4
	<b>MI 130-00</b>	microondas	130	0	5	5	0
	<b>MI 130-20</b>			20	5	5	1
	<b>MI 130-40</b>			40	5	5	2
	<b>MI 130-80</b>			80	5	5	4
	<b>MI 150-00</b>	microondas	150	0	5	5	0
	<b>MI 150-20</b>			20	5	5	1
	<b>MI 150-40</b>			40	5	5	2
	<b>MI 150-80</b>			80	5	5	4
Segunda serie	<b>MI 00-10</b>	microondas	110	0	10	10	0
	<b>MI 20-08</b>			20	10	8	2
	<b>MI 40-06</b>			40	10	6	4
	<b>MI 60-04</b>			60	10	4	6
	<b>MI 80-02</b>			80	10	2	8
	<b>CI-00</b>	coprecipitación	25	0	100	100	0
	<b>CI-40</b>			20	100	60	40

Tabla 2.2. Condiciones de síntesis e identificación de las muestras de BiOBr.

	Etiqueta	Método	T °C	% EDTA	mL Bi <sup>3+</sup>	mL Br	mL EDTA
Primera serie	<b>MBr110-00</b>	microondas	110	0	5	5	0
	<b>MBr110-20</b>			20	5	5	1
	<b>MBr110-40</b>			40	5	5	2
	<b>MBr110-80</b>			80	5	5	4
	<b>MBr130-00</b>	microondas	130	0	5	5	0
	<b>MBr130-20</b>			20	5	5	1
	<b>MBr130-40</b>			40	5	5	2
	<b>MBr130-80</b>			80	5	5	4
	<b>MBr150-00</b>	microondas	150	0	5	5	0
	<b>MBr150-20</b>			20	5	5	1
	<b>MBr150-40</b>			40	5	5	2
	<b>MBr150-80</b>			80	5	5	4
Segunda serie	<b>MBr00-10</b>	microondas	110	0	10	10	0
	<b>MBr20-08</b>			20	10	8	2
	<b>MBr40-06</b>			40	10	6	4
	<b>MBr60-04</b>			60	10	4	6
	<b>MBr80-02</b>			80	10	2	8
	<b>CBr-00</b>	coprecipitación	25	0	100	100	0
	<b>CBr-60</b>			20	100	40	60

### **C) MEDICIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (TOC).**

El filtrado y el agua de los lavados de la primer serie de experimentos de BiOI sintetizado a 110 °C se analizaron para determinar su TOC. Este análisis permitió definir el número de lavados requeridos para eliminar o disminuir a un valor mínimo la cantidad de materia orgánica adsorbida en la superficie del fotocatalizador. En el caso del filtrado se tomó una alícuota de 1 mL y se aforó a 100 mL con la finalidad de que la lectura de TOC estuviera dentro del rango de concentración de la curva de calibración. Los lavados subsecuentes fueron

realizados utilizando 100 mL de agua desionizada y analizados por TOC, con la finalidad de seguir la evolución del contenido de carbono total removido durante el proceso de lavado. La medición de TOC se llevó a cabo en un equipo VSCN Shimadzu.

### **2.1.2 BiOCl.**

#### **a) SÍNTESIS POR IRRADIACIÓN CON MICROONDAS.**

En base a la experiencia obtenida durante la síntesis de BiOI y BiOBr, para la preparación de BiOCl se aplicó un diseño experimental con la finalidad de explorar otras condiciones de temperatura y % EDTA que permitieran obtener BiOCl con propiedades fisicoquímicas óptimas para potenciar su actividad fotocatalítica. Se utilizó un diseño factorial del tipo  $3^n$  ( $n=2$ ), siendo la temperatura y concentración de EDTA los factores variables, mientras que como superficie de respuesta se utilizó el porcentaje de degradación fotocatalítica de óxido nítrico (NO). La Tabla 2.3 muestra la identificación de las muestras de BiOCl así como las condiciones experimentales obtenidas con el programa MODDE 7. La secuencia de los experimentos se realizó en el orden aleatorio indicado por el programa con la finalidad de minimizar errores experimentales. El procedimiento para la preparación de BiOCl siguió el mismo protocolo utilizado para la síntesis de la segunda serie de experimentos de BiOI y BiOBr.

Tabla 2.3. Identificación y condiciones experimentales para la síntesis de BiOCl.

Etiqueta	T °C	% EDTA
MCI-1	100	20
MCI-2	150	20
MCI-3	100	80
MCI-4	150	80
MCI-5	90	50
MCI-6	160	50
MCI-7	125	8
MCI-8	125	92
MCI-9	125	50
MCI-10	125	50
MCI-11	125	50

### b) SÍNTESIS POR COPRECIPITACIÓN.

De igual forma el BiOCl fue preparado por coprecipitación en ausencia y presencia de EDTA siguiendo el mismo procedimiento descrito para BiOI y BiOBr, utilizando en este caso KCl como sal precursora de iones cloruro. Para la síntesis en presencia de EDTA se utilizaron 80 mL de la solución del agente quelante, cantidad teórica necesaria para acomplejar el 80% del ion bismuto añadido. El resto del bismuto libre en solución fue hecho reaccionar con 20 mL de la solución acuosa de KCl. Las muestras fueron identificadas como CCI-00 y CCI-80.

## **2.2 CARACTERIZACIÓN.**

### **2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVOS (DRX).**

Para confirmar la formación de las fases cristalinas de BiOI, BiOBr y BiOCl las muestras sintetizadas fueron analizadas por difracción de rayos-X en polvo. Para este propósito se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ , operado a 40 kV y una corriente de 30 mA. El difractograma fue obtenido realizando un barrido de 5-70° en  $2\theta$  para BiOI y en un intervalo de 10-70° para BiOBr y BiOCl, utilizando un tamaño de paso de 0.05° y un tiempo de paso de 1 segundo.

### **2.2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR).**

Con la finalidad de detectar la presencia de materia orgánica proveniente del EDTA en la superficie de las muestras sintetizadas de BiOX, muestras selectas fueron analizadas en un espectrofotómetro de infrarrojo FTIR Affinity-1S de Shimadzu. El material en polvo se colocó en el ATR y se realizó un barrido en un intervalo de número de onda de 450- 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.2.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS-X (XPS).**

Para el análisis de XPS se utilizó un espectrómetro K-Alpha Surface Analysis de Thermo Scientific. Las muestras fueron prensadas y colocadas en una cámara de ultra alto vacío durante 24h. Posteriormente se realizó un escaneo general para determinar los elementos presentes en la muestra, seguido de la obtención de los espectros de alta resolución de los elementos de interés.

### **2.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).**

La morfología de las diferentes muestras de BiOX fue evaluada por microscopía electrónica de barrido (SEM). Las muestras fueron colocadas en una cinta de doble cara de grafito, la cual se adhirió a un portamuestras de aluminio. Los portamuestras fueron introducidos a una cámara de ultra alto vacío en un microscopio electrónico de barrido NOVA NanoSEM 200 FEI.

### **2.2.5 ÁREA SUPERFICIAL, BET.**

El área superficial de las muestras BiOX (X= Cl, Br, I) se evaluó mediante la técnica de BET (Brunauer, Emmet y Teller) la cual está basada en la medición a  $-196^{\circ}\text{C}$  de la isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  sobre la superficie de la muestra a analizar. Previo a la medición de BET las muestras fueron colocadas en celdas de cuarzo y fueron sometidas a una desgasificación durante 24 horas a  $100^{\circ}\text{C}$  en condiciones de vacío. El equipo utilizado para esta medición fue un analizador Minisorp II Bell Japan.

### **2.2.6 PROPIEDADES ÓPTICAS.**

La banda de energía prohibida ( $E_g$ ) de las muestras sintetizadas fue evaluada a través de su espectro de reflectancia difusa, el cual fue obtenido utilizando un espectrofotómetro con esfera de integración UV-Vis-NIR Cary serie 5000 de Agilent. Las muestras en polvo fueron colocadas en una bolsa de polietileno para la medición, mientras que el blanco fue medido utilizando una bolsa vacía. El espectro de reflectancia (%R) fue medido en un intervalo de 200-800 nm. A partir de este espectro se obtuvieron los valores de R absoluto ( $R_{\infty}$ ) los cuales

se utilizaron para aplicar la función de Kubelka-Munk (ec. 2.1) y calcular la energía del fotón ( $h\nu$ ).

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{S} \quad \text{ec. 2.1}$$

Posteriormente se obtuvo el gráfico Tauc de la ecuación 2.2 vs la energía del fotón, donde  $A$  es una constante y el valor de  $E_g$  se determinó al extrapolar la pendiente del gráfico generado.

$$[F(R_{\infty})h\nu]^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad \text{ec. 2.2}$$

## 2.3 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.

### 2.3.1 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ÓXIDO NÍTRICO (NO) EN FASE GAS.

Las muestras de BiOX (X= Cl, Br, I) fueron evaluadas en la fotooxidación de NO en fase gas utilizando un sistema de análisis basado en la norma ISO22197-1. El sistema estuvo conformado por una línea de suministro de gases, a la cual se conectó el cilindro del estándar de NO de 3,000 ppb (trazable a NIST) y el cilindro de aire sintético (grado cero emisión vehicular). La línea de gases se

conectó a través de un *by-pass* al reactor de acero inoxidable con capacidad de 0.8 L y a un analizador de gases tipo NO<sub>x</sub> CLD 88p de Eco Physics (Figura 2.2).

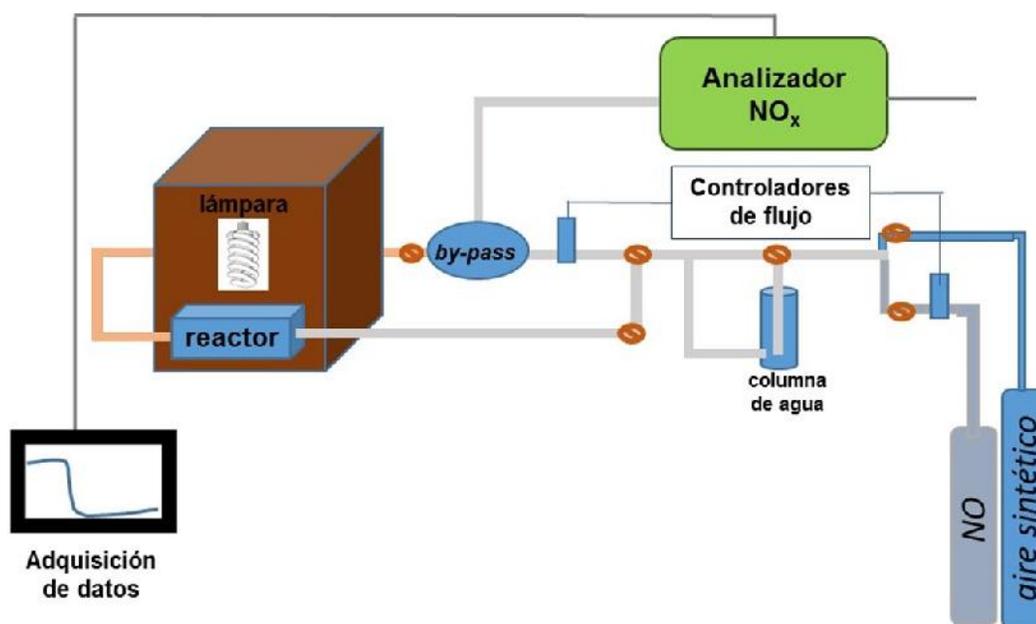


Figura 2.2. Sistema para el análisis de la actividad fotocatalítica de materiales en la reacción de fotooxidación de NO.

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica, las muestras de BiOX fueron dispersadas en etanol y aplicadas con brocha sobre un sustrato de vidrio de 0.08 cm<sup>2</sup> de área. El sustrato de vidrio fue colocado en el interior del reactor y sellado para asegurar que el flujo del aire fuera horizontal y se cumpliera con un régimen laminar. El reactor fue cerrado herméticamente y colocado en un cajón de madera para aislar la radiación electromagnética del exterior y conectarlo a la línea de gases.

El protocolo seguido para la evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales se muestra en la Figura 2.3 e involucró:

1.- La mezcla del estándar de NO a un flujo de 0.3 L/min con aire sintético para obtener un flujo final de la mezcla de 1 L/min. La mezcla se hizo pasar al analizador de NO<sub>x</sub>, utilizando el *by-pass*, hasta estabilizar la concentración (~1,000 ppb).

2.- La apertura del paso al reactor para establecer el equilibrio de adsorción del NO en el fotocatalizador, hasta que se alcanzó y estabilizó la concentración inicial.

3. El irradiado de la muestra por una lámpara fluorescente heterocromática (Philips de 80W) o 3 lámparas monocromáticas LED de 20W. Los espectros de emisión correspondientes son mostrados en la Figura 2.4.

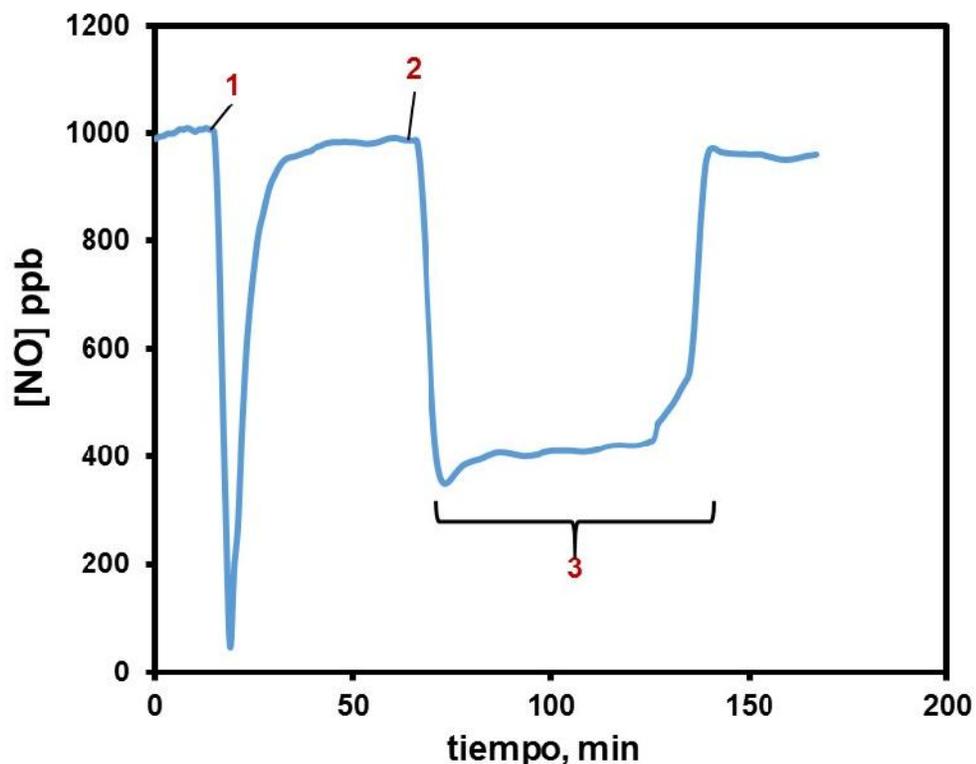


Figura 2.3. Secuencia de pasos durante el protocolo de medición de la concentración de NO en el reactor fotocatalítico: 1) estabilización de la concentración inicial de NO, 2) equilibrio de adsorción-desorción de NO en la superficie del fotocatalizador, 3) irradiación del fotocatalizador.

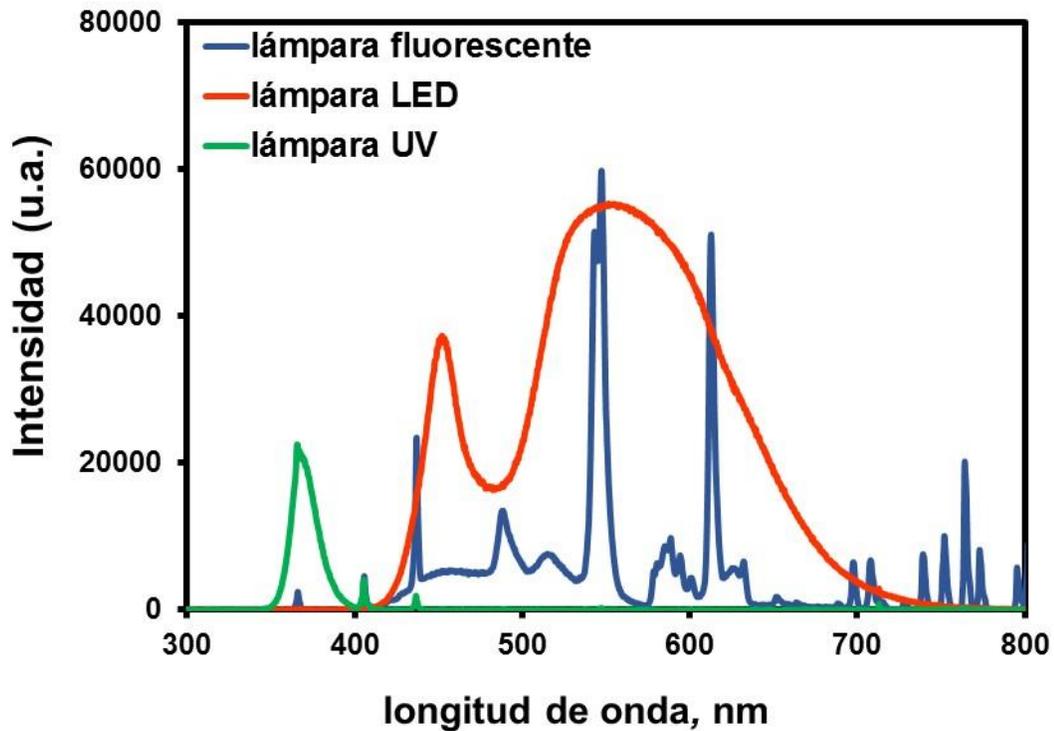


Figura 2.4. Espectros de emisión de las lámparas utilizadas como fuente de irradiación en los experimentos de fotooxidación de  $\text{NO}_x$ .

El tiempo de irradiación de las muestras fue de 60 minutos, registrándose el valor de concentración de NO cada minuto. Los resultados se presentaron en forma gráfica como la variación de  $C/C_0$  vs tiempo siendo C la concentración de NO al tiempo t y  $C_0$  la concentración inicial (tiempo 0). El grado de conversión de NO (%NO) se determinó para un tiempo de 60 minutos aplicando la ecuación 2.3.

$$\%N = \left( \frac{NO_i - N_t}{N_i} \right) \times 100 \quad \text{ec. 2.3}$$

donde:  $NO_i$  es la concentración inicial de NO en ppb y  $NO_t$  es la concentración de NO, en ppb, al tiempo t (60 minutos).

Adicionalmente se realizaron experimentos con 70% de humedad relativa haciendo pasar la mezcla de NO y aire cero a través de una columna de agua, previo a su ingreso al reactor.

Para estudiar la estabilidad de los fotocatalizadores se realizaron 4 ciclos fotocatalíticos sucesivos, para lo cual se irradió el reactor durante 60 minutos. Posteriormente se apagó la lámpara hasta que se incrementó y estabilizó la concentración de NO a su valor inicial. Alcanzado este punto se inició nuevamente la irradiación de la muestra durante 30 minutos, repitiéndose 3 veces este ciclo. Los resultados obtenidos se graficaron como  $C/C_0$  vs el tiempo de irradiación.

La cuantificación de los subproductos de reacción de la fotooxidación de NO, nitratos ( $\text{NO}_3$ ) y nitritos ( $\text{NO}_2$ ), se llevó a cabo mediante un método colorimétrico por reducción de Cd para  $\text{NO}_3$  y diazotización para  $\text{NO}_2$ , utilizando un colorímetro Hach DR/890. Para esta medición, 200 mg del fotocatalizador fueron lavados varias veces con 50 mL de agua desionizada para eliminar los remanentes de iones nitratos que pudieran estar adsorbidos en el fotocatalizador debido al proceso de síntesis. Los lavados realizados fueron los necesarios hasta obtener constante el valor acumulado de iones nitratos y nitritos. Posteriormente se realizó el experimento de fotocatalisis con fotocatalizador libre de nitratos/nitritos por un tiempo de irradiación de la muestra de 120 minutos. Finalizada la etapa de irradiación, el fotocatalizador fue nuevamente lavado para cuantificar los subproductos de la reacción. Los resultados como moles acumulados de los iones  $\text{NO}_3$  y  $\text{NO}_2$  se graficaron con respecto al no. de lavados y la selectividad de la reacción a estos iones fue calculada considerando el rendimiento teórico en base a la estequiometría de la reacción de fotooxidación del NO a  $\text{NO}_3$  o  $\text{NO}_2$ .

### **2.3.2 FOTOLUMINISCENCIA.**

Para la medición del espectro de emisión de fotoluminiscencia se utilizó un espectrómetro de luminiscencia Perkin Elmer LS55. Se prepararon dispersiones de 50 mg del fotocatalizador en 10 mL de etanol. Los espectros de emisión fueron evaluados a diferentes intervalos de longitud de onda para muestras selectas de BiOX utilizando una longitud de onda máxima de excitación de 400 nm para el BiOI, 430 nm para el BiOBr y 275 para el BiOCl.

---

# CAPÍTULO 3

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## PARTE I

## BiOI y BiOBr

*“... manténganse firmes e incommovibles, progresando siempre en la obra del Señor, conscientes de que su trabajo en el Señor no es en vano.” 1 Co 15:58*

---

### **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

#### **PARTE I. OXIYODURO Y OXIBROMURO DE BISMUTO.**

La síntesis del oxiyoduro de bismuto (BiOI) y oxibromuro de bismuto (BiOBr) fue llevada a cabo en medio acuoso por los métodos de: a) síntesis por irradiación con microondas y b) coprecipitación. En ambos casos fue utilizada la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como agente estructurante y retardante de la reacción de formación del oxihaluro correspondiente.

Las distintas condiciones experimentales de síntesis empleadas para la preparación de BiOI y BiOBr tuvieron la finalidad de potenciar la actividad fotocatalítica de los materiales en la reacción de fotooxidación de  $\text{NO}_x$  en aire. Los resultados obtenidos para el oxiyoduro y el oxibromuro de bismuto se presentan a continuación, enfocándose de manera representativa la discusión de los resultados a la síntesis de BiOI, seguida de la discusión sobre la caracterización y el desempeño como fotocatalizador de ambos oxihaluros.

#### **3.1 SÍNTESIS.**

El seguimiento de la reacción de formación de BiOI por ambas rutas de síntesis se llevó a cabo en primera instancia mediante el registro fotográfico del cambio de color del medio de reacción. La Figura 3.1 muestra la secuencia fotográfica obtenida durante la síntesis de la primer serie de muestras BiOI preparadas por irradiación con microondas en presencia de distintos contenidos de EDTA a  $110^\circ\text{C}$ , las cuales fueron identificadas como MI110-00, MI110-20, MI110-40, MI110-80 y MI-110-100. Cómo se puede observar en la secuencia de imágenes, a saber por el desarrollo de la coloración naranja típica de BiOI, la

introducción de EDTA en el medio de reacción produjo un cambio en la velocidad de reacción de formación del oxyoduro de bismuto.

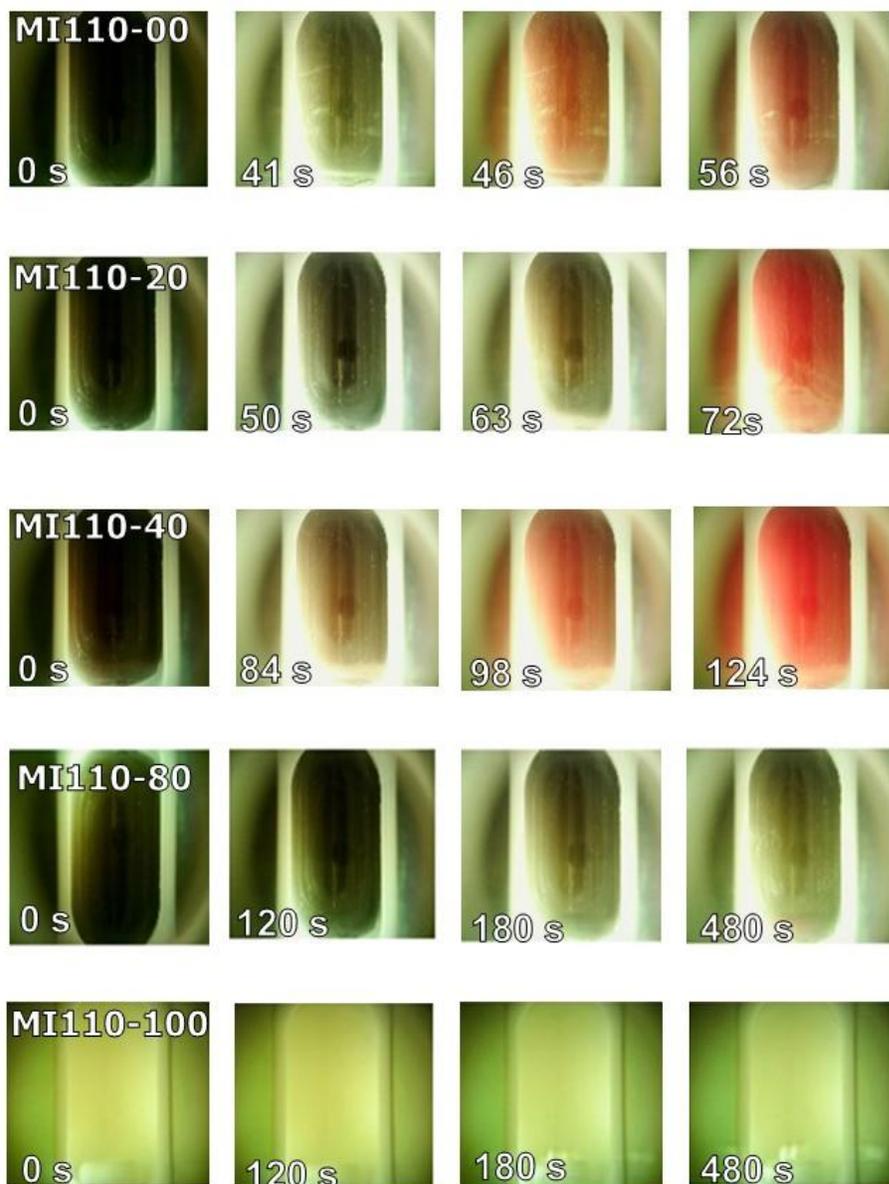


Figura 3.1. Seguimiento fotográfico de la reacción de formación de BiOI por irradiación con microondas a T=110°C con diferentes cantidades de EDTA.

Cuando las soluciones precursoras de bismuto y yodo fueron mezcladas se obtuvo una suspensión de coloración negro verdosa (tiempo 0), la cual se observó en todos los casos, a excepción de la muestra preparada con 100% de EDTA, MI110-100.

Una vez iniciada la reacción, la coloración desarrollada por el sólido formado en función del tiempo dependió del contenido de EDTA añadido. La incorporación de EDTA en el medio de reacción produjo un efecto retardante en el desarrollo de la coloración típica de BiOI cuando se añadieron cantidades de EDTA necesarias para acomplejar el 20 y 40% de los iones bismuto (MI110-20 y MI110-40). Este efecto fue más significativo cuando la concentración de EDTA fue incrementada a un 80 y 100% (MI110-80 y MI110-100), frenándose la reacción en un producto de color negro verdoso en el primer caso, y observándose la nula aparición de precipitado para la máxima concentración de EDTA, incluso cuando el tiempo de irradiación con microondas fue incrementado a 1 h.

No obstante, durante el proceso de filtrado y lavado del precipitado negro verdoso obtenido durante la síntesis de MI110-80, éste fue gradualmente cambiando de color hasta alcanzar el color característico de BiOI. Como apunte adicional, la síntesis de la muestra MI110-40 se vio acompañada igualmente de una pequeña porción de precipitado de esta coloración, mismo que se eliminó durante el proceso de lavado del sólido.

Para identificar la naturaleza del precipitado detectado en las muestras MI110-40 y MI110-80, se llevó a cabo una segunda síntesis de la muestra MI110-80 pero eliminando esta vez la etapa de lavado del precipitado para evitar su descomposición. El producto fue aislado por filtración y posteriormente secado, previo a su análisis por difracción de rayos-X. La Figura 3.2 muestra el patrón de difracción del precipitado de coloración negro verdoso, el cual resultó ser una mezcla de BiOI (JCPDS-01-075-5209) y BiI<sub>3</sub> (yoduro de bismuto, JCPDS-

00-048-1795), siendo éste último el responsable de la coloración oscura del precipitado.

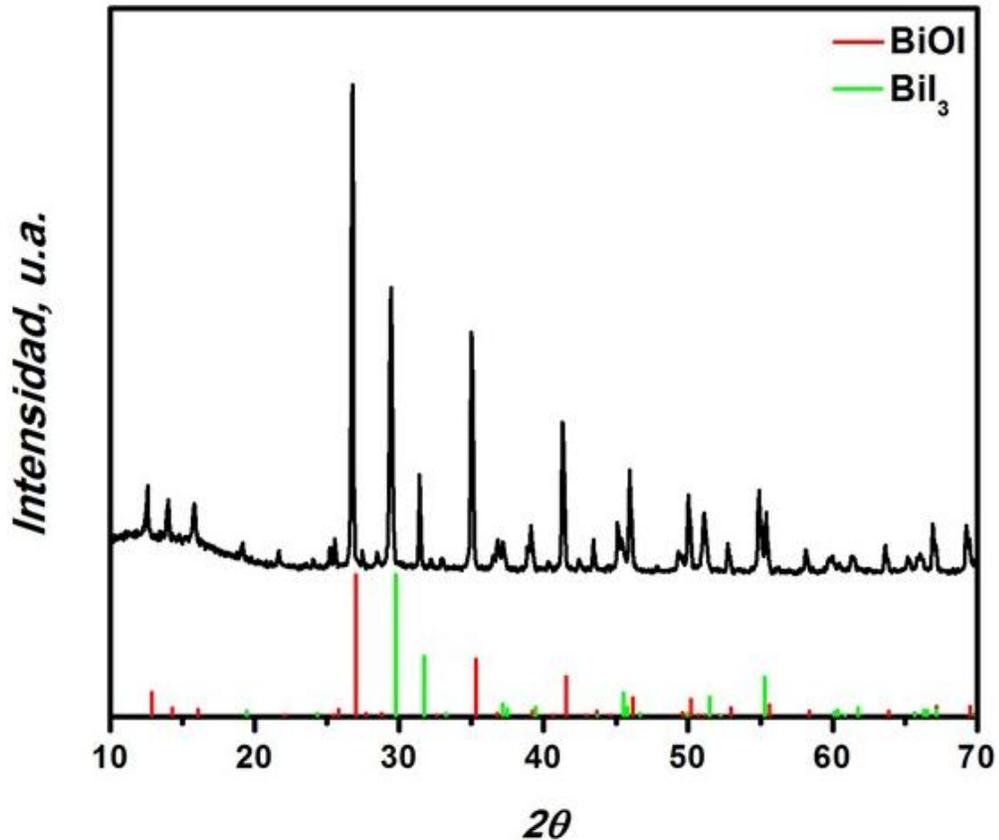
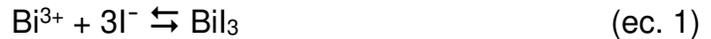


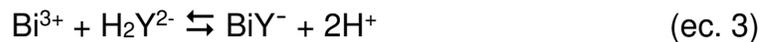
Figura 3.2. Patrón de difracción de rayos-X en polvo obtenido para el intermediario de reacción de la formación de BiOI en medio acuoso en presencia de EDTA.

Lo anterior confirmó que el origen de la suspensión negro verdosa obtenida al mezclar las soluciones de los precursores fue debido a la formación de yoduro de bismuto ( $\text{BiI}_3$ ) de acuerdo a la reacción de la ecuación 1. La formación de  $\text{BiI}_3$  indica que éste es un intermediario de reacción primario en la formación de BiOI en medio acuoso. Una vez formado el intermediario, éste puede ser fácilmente hidrolizado (ecuación 2) en el mismo medio de reacción dando lugar a la formación de BiOI<sup>29, 35, 85-86</sup>.



Así, el proceso observado de cambio de color durante el lavado del material, principalmente en MI110-80, correspondió a una reacción de hidrolisis para la formación final de BiOI.

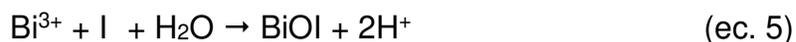
La presencia de EDTA ( $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ) en el medio de reacción tuvo el efecto de controlar la velocidad de formación de BiOI, mediante un mecanismo que afectó a los procesos de nucleación y crecimiento de las partículas. La adición del agente quelante promovió la formación del complejo bismuto-EDTA (ecuación 3) lo cual disminuyó la concentración de iones  $\text{Bi}^{3+}$  en el medio de reacción.



Bajo esta condición, la posterior adición de iones I al medio de reacción permitió a éstos reaccionar únicamente con el  $\text{Bi}^{3+}$  libre de acuerdo al equilibrio establecido en la ec.1. La gradual reacción de formación de BiOI puede eventualmente desplazar el equilibrio de formación del complejo BiY hacia la incorporación dosificada de iones  $\text{Bi}^{3+}$  al medio de reacción, limitando considerablemente la cinética de formación de BiOI por efecto de la concentración. Adicionalmente a este desplazamiento gradual del equilibrio de formación del complejo, el efecto térmico asistido por microondas puede contribuir a la liberación dosificada de iones  $\text{Bi}^{3+}$  por una descomposición del complejo (ec.4).



Para evaluar la estabilidad del complejo BiY bajo las condiciones de reacción empleadas, y por ende la concentración de Bi<sup>3+</sup> que queda libre, se calculó el rendimiento de la reacción química descrita por la ecuación 5.



Los valores obtenidos son mostrados en la Tabla 3.1 en la cual se observa una relación entre la concentración de EDTA utilizada en los experimentos y el rendimiento de reacción, mismo que se vio disminuido conforme se incrementó el contenido de EDTA en la síntesis. Esta situación puede ser atribuida a la alta constante de formación del complejo bismuto-EDTA<sup>87</sup> (log K = 22.8). Por lo anterior, contrario a lo esperado, la sola introducción de los iones I<sup>-</sup> al medio de reacción no afectó el equilibrio de formación del complejo Bi-EDTA. Adicionalmente, estos resultados muestran la estabilidad del EDTA a 110°C ante un proceso de mineralización en el medio de reacción utilizado.

Tabla 3.1. Rendimiento de reacción de la síntesis de BiOI en presencia de EDTA a 110, 130 y 150°C.

EDTA, %	Rendimiento, %		
	110°C	130°C	150°C
0	93.9	95.5	69.5
20	73.1	74.4	76.4
40	48.8	50.9	55.3
80	14.7	13.5	16

Debido a la alta estabilidad del complejo BiY la reacción de formación de BiOI se llevó a cabo en presencia de un exceso importante de iones I<sup>-</sup> en relación a la cantidad de iones Bi<sup>3+</sup> libres en solución. Bajo esta condición

estequiométrica, para la muestra MI110-80 sintetizada con una concentración alta de EDTA, se favoreció la formación del intermediario de reacción BiI<sub>3</sub>, rico en un alto contenido de yodo.

El efecto del incremento de la temperatura en la mineralización del EDTA fue revisado a mayores temperaturas de la síntesis de BiOI, 130 y 150°C. Los nuevos rendimientos de reacción alcanzados se muestran también en la Tabla 3.1, donde se observa que la temperatura no afectó significativamente el rendimiento de la reacción, debido probablemente a que bajo estas condiciones de síntesis el complejo BiY sigue presentando un alto grado de estabilidad.

De acuerdo a la literatura, bajo condiciones hidrotermales la mineralización del complejo Bi-EDTA se lleva a cabo a temperaturas mayores de 200°C<sup>88-89</sup>, esto es en ausencia de KI y del medio ácido de reacción. Las condiciones experimentales durante el presente trabajo implican el uso de radiación con microondas por corto espacio de tiempo para el tratamiento térmico, además de la presencia de iones I<sup>-</sup> y un medio ácido cercano a pH=0. A la luz de los resultados mostrados, tales condiciones no fueron suficientes para mineralizar el complejo BiY, al menos por debajo de 150°C. Por su parte, experimentos realizados a mayor temperatura (180 y 200°C) revelaron la inestabilidad de BiOI, pero a su vez la formación de fases cristalinas diferentes a BiOI como I<sub>2</sub> y Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I. Incluso la síntesis a 150°C en ausencia de EDTA mostró un bajo rendimiento de reacción debido a la formación de I<sub>2</sub>. Lo anterior fue promovido por el fuerte pH del medio de reacción el cual favoreció la reacción de iones yoduro (I<sup>-</sup>) con iones nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), de acuerdo a la ecuación 6<sup>35,86,90</sup>. Por lo tanto para las condiciones de reacción del presente trabajo se determinó 150°C como la temperatura máxima de síntesis de BiOI.



La Figura 3.3 muestra el registro fotográfico obtenido durante la síntesis de BiOI a 130°C. En esta figura se observó que en ausencia de EDTA, el incrementar la temperatura de reacción de 110 a 130°C favoreció cinéticamente la formación de BiOI al obtenerse el color naranja característico a un menor tiempo. Por su parte, en presencia de EDTA (20 y un 40%) el efecto retardante del mismo sobre la reacción de formación de BiOI fue mayor, retrasándose la aparición del color naranja característico del mismo de 72 hasta 144 segundos para MI130-20 y de 124 a 165 segundos para MI130-40. A diferencia de la síntesis a 110°C con 80% de EDTA, en la que se obtuvo una mezcla de fases  $\text{BiI}_3$ -BiOI, el incremento de la temperatura a 130°C favoreció la formación de BiOI durante el proceso de síntesis, predominando la coloración naranja en la suspensión. La aparición del precipitado negro verdoso ( $\text{BiI}_3$ ) sólo se presentó sobre la superficie del sólido naranja en pequeñas cantidades durante el proceso de enfriamiento. Al igual que a 110°C, el precipitado de  $\text{BiI}_3$  formado con 80% de EDTA se hidrolizó para obtener la fase de BiOI pura. Hasta este punto se puede inferir que con el incremento de temperatura prevaleció la formación de BiOI sobre el intermediario de reacción  $\text{BiI}_3$ , favoreciendo una mayor interacción del EDTA con el BiOI durante la etapa de su nucleación y crecimiento lo que incrementó el efecto retardante del agente quelante en la formación del oxioduro.

La Figura 3.4 muestra el seguimiento fotográfico de la reacción de formación de BiOI a 150°C. En estas condiciones de síntesis el incrementar la temperatura, en ausencia de EDTA, favoreció la cinética de la reacción disminuyéndose el tiempo de formación de BiOI como es usual en una reacción química. Por su parte, al aumentar la temperatura de reacción de 130 a 150°C en presencia de EDTA (20, 40 y 80%) los tiempos de formación de BiOI se vieron disminuidos,



Figura 3.3. Seguimiento fotográfico de la reacción de formación de BiOI a 130°C con diferentes cantidades de EDTA.

En el intervalo de temperatura estudiado, 110-150°C, la estabilidad del complejo Bi-EDTA fue alta, impidiendo la presencia de  $\text{Bi}^{3+}$  libre para reaccionar con I cuando se añadió el 100% del EDTA necesario para acomplejar el ion metálico (MI110-100, MI130-100, MI150-100), situación que llevó a la ausencia de precipitado.

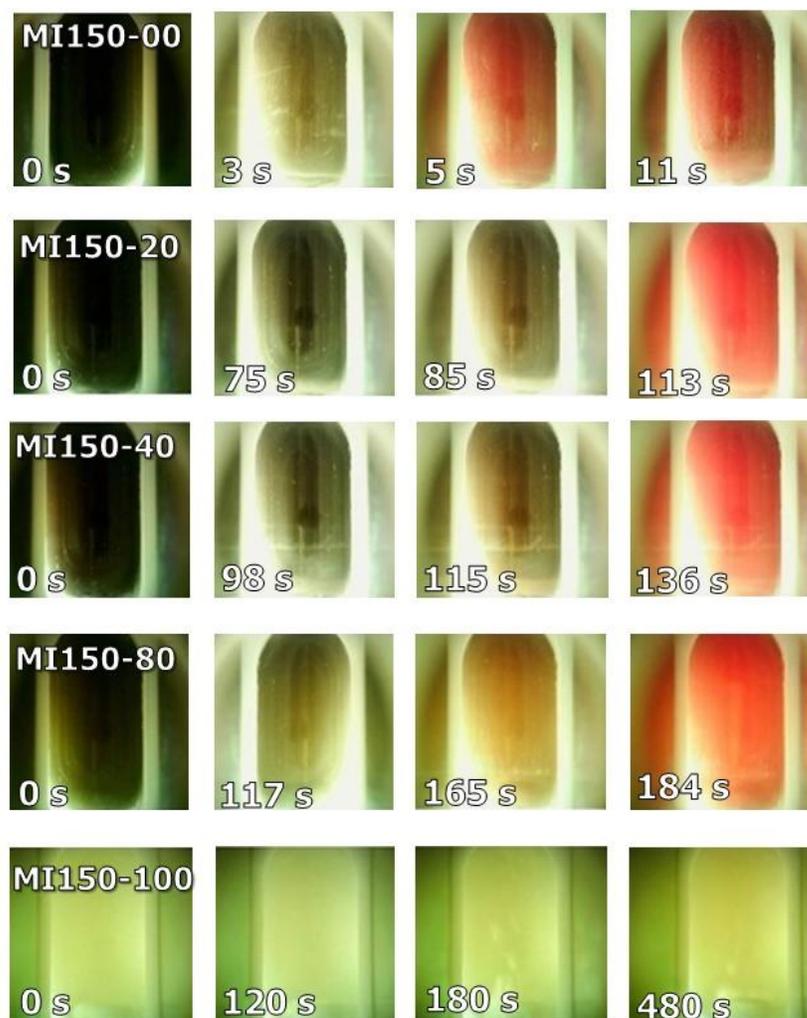


Figura 3.4. Seguimiento fotográfico de la reacción de formación de BiOI a 150°C con diferentes cantidades de EDTA.

Previo a su caracterización las muestras de BiOI preparadas se lavaron con agua desionizada, separando el sólido del líquido mediante filtración. El TOC del filtrado primario del medio de reacción así como el de los lavados sucesivos se evaluó para cada muestra a fin de conocer el número de lavados necesarios para reducir al mínimo el contenido de material orgánico residual. La Figura 3.5 muestra el gráfico de los valores de la medición de TOC como % removido acumulado con respecto al valor teórico para cada lavado, en la cual se observa que la mayor parte de materia orgánica fue removida después del tercer lavado,

situación que llevó a establecer 5 lavados del producto como parte del procedimiento para la purificación de BiOI.

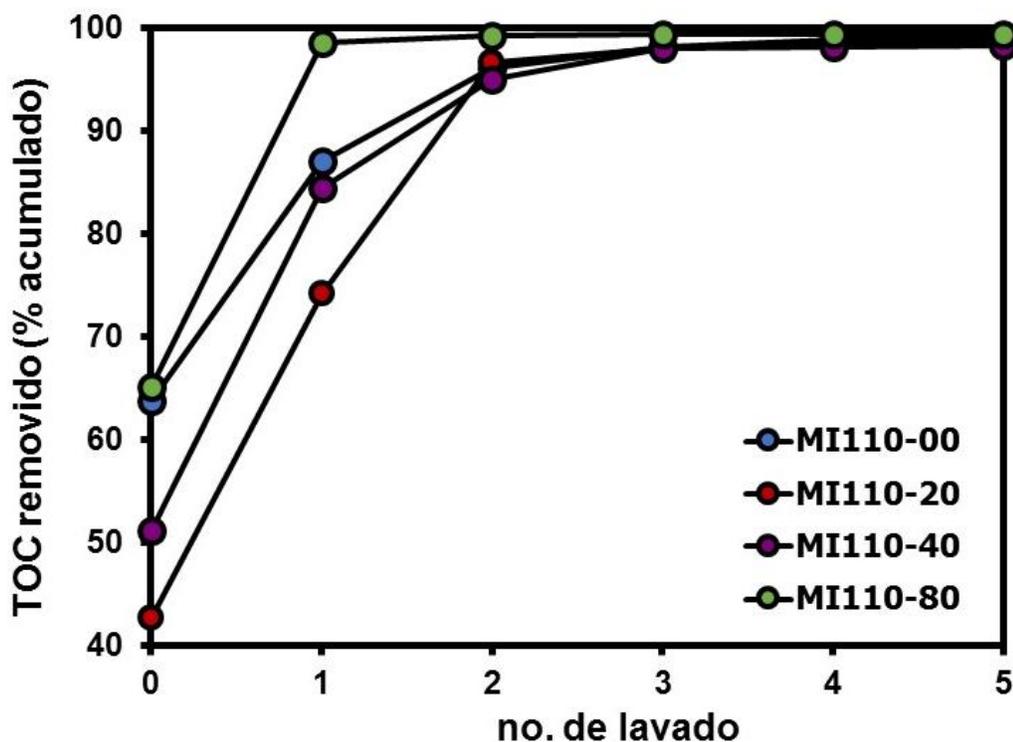


Figura 3.5. Eliminación de materia orgánica durante los lavados de BiOI sintetizado a 110°C con distintos contenidos de EDTA por irradiación con microondas.

Con el fin de incrementar el % de rendimiento de la reacción de formación de BiOI, particularmente para los casos donde se utilizaron altas concentraciones de EDTA, se planteó la realización de una segunda serie de experimentos donde la concentración de iones I añadida fuera la estequiométricamente necesaria para reaccionar con los iones  $\text{Bi}^{3+}$  no complejados por el agente quelante. La Tabla 3.2 muestra los rendimientos de reacción obtenidos para la

segunda serie de experimentos, los cuales fueron mayores al 90% para la síntesis de BiOI a 110°C a los distintos valores de EDTA.

Tabla 3.2. Rendimiento de reacción de la síntesis de BiOI a 110°C en presencia de EDTA utilizando la cantidad estequiométrica de ion yoduro con respecto al ion  $\text{Bi}^{3+}$  libre.

EDTA, %	Rendimiento, % <b>110°C</b>
0	95.6
20	96.0
40	99.8
80	92.3

La Figura 3.6 muestra la secuencia de imágenes de la reacción de formación de BiOI a diferentes tiempos utilizando una temperatura de síntesis de 110°C durante la segunda serie de experimentos. En comparación para cada concentración de EDTA utilizada, se observó que en esta segunda serie de experimentos los tiempos de formación de BiOI fueron mayores que sus contrapartes en la primera síntesis, situación que repercutirá notablemente en las propiedades morfológicas y fotocatalíticas de los materiales, hecho que será discutido más adelante. A manera de excepción, el empleo del 80% de EDTA condujo a la reducción del tiempo de formación de BiOI. Bajo la condición experimental en que fue sintetizada la muestra MI80-02, la formación de BiOI pudo ocurrir de manera directa sin la formación del intermediario de reacción identificado previamente como  $\text{BiI}_3$ . Esto es entendible si se tiene en cuenta que la formación de  $\text{BiI}_3$  se da en condiciones de exceso de I en solución, situación que estuvo presente durante la síntesis de la primera serie de experimentos.

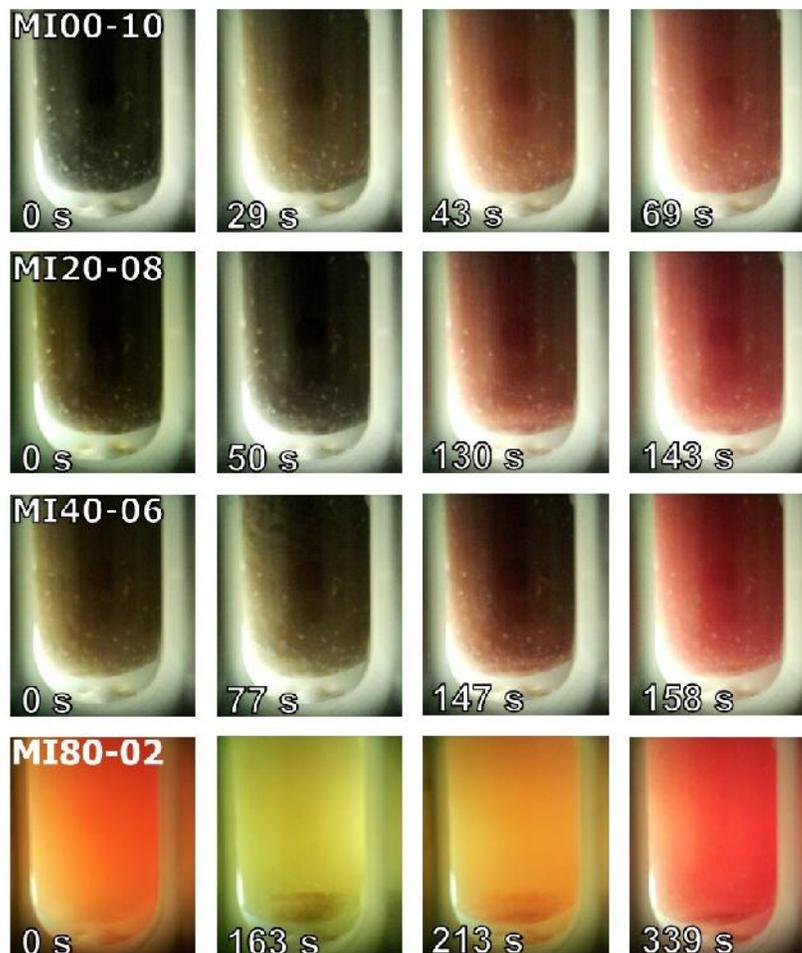


Figura 3.6. Seguimiento fotográfico de la reacción de formación de BiOI en presencia de EDTA a 110°C utilizando una concentración de iones I estequiométrica a la cantidad de ion  $\text{Bi}^{3+}$  libre.

El análisis del efecto de las variables contenido en EDTA y temperatura de reacción en la formación de BiOI permite inferir algunos aspectos relevantes del sistema. En primera instancia, el EDTA tiene un efecto retardante en el curso de la cinética de formación de BiOI, siendo este efecto mayor conforme se incrementó el contenido de EDTA requerido para acomplejar el ion bismuto libre (20, 40 y 80%). Esta situación fue observada a todas las temperaturas estudiadas y en experimentos donde el contenido en I estuvo en exceso (primer serie de experimentos) y en cantidades estequiométricas respecto al ion bismuto libre (segunda serie de experimentos). La participación del EDTA en la formación de BiOI será discutida más adelante.

Por su parte, el efecto de la temperatura es mostrado de manera representativa en la Figura 3.7 para la muestra preparada con 40% de EDTA. En ésta se observa que el incremento en la temperatura de reacción de 70 a 110°C favorece la cinética de formación de BiOI, acelerando la aparición de la coloración naranja característica del oxioduro, como ocurre comúnmente con una velocidad de reacción cuando se aumenta la temperatura. Sin embargo, al incrementar la temperatura de reacción a 130 se observó un efecto retardante en la formación de BiOI, lo cual puede ser asociado a una competencia entre la reacción de formación de BiOI y la de formación de I<sub>2</sub> por reacción del I con los iones nitratos presentes. El aumento de la temperatura acerca las condiciones del sistema donde es favorable la formación de I<sub>2</sub> afectando así el equilibrio de formación de BiOI.

La síntesis de BiOI fue realizada igualmente en ausencia de la energía proveída por la radiación de microondas, esto es, a 25°C por simple mezcla de los reactantes. Para esta síntesis fue elegida una concentración de agente quelante del 40%, ya que como se discutirá más adelante, bajo esta condición se formó el material con mayor actividad fotocatalítica. El efecto de reducir la temperatura de reacción de 110 a 25°C trajo consigo un importante retardo en la formación del producto, requiriéndose 6 h para observar el color naranja característico de BiOI en presencia de 40% de EDTA, véase la Figura 3.8. Por su parte, la serie de imágenes de la muestra CI-00 ilustra el comportamiento del sistema en ausencia del agente quelante y a temperatura ambiente, lo que se describe en literatura como una coprecipitación simple. Bajo la condición de ausencia de EDTA la reacción de formación de BiOI es cinéticamente favorable, situación que limita el control que se pueda tener sobre la nucleación y crecimiento de partículas del producto así como de su morfología.

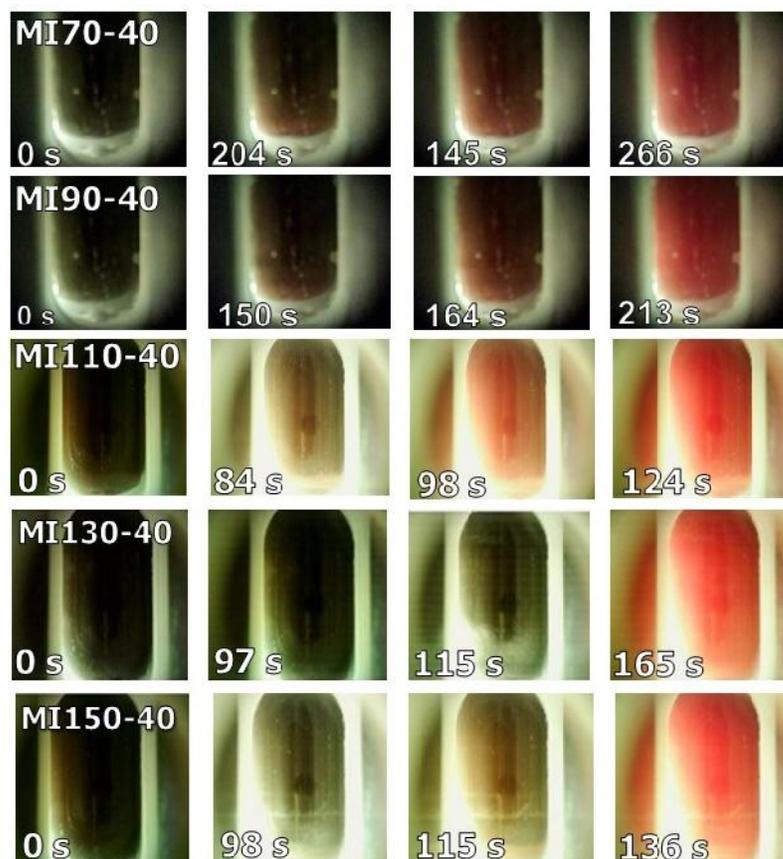


Figura 3.7. Seguimiento fotográfico de la reacción de formación de BiOI en presencia de 40% de EDTA a diferentes temperaturas de reacción.

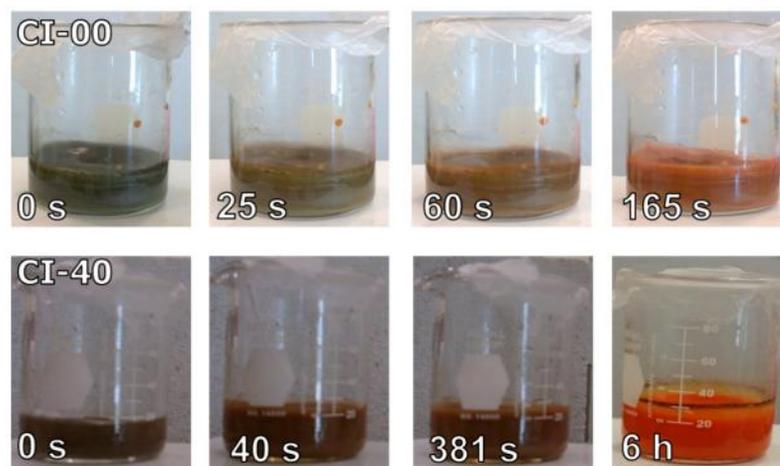


Figura 3.8. Seguimiento fotográfico de la reacción de formación de BiOI por coprecipitación en ausencia (CI-00) y presencia (CI-40) de EDTA a 25°C.

El origen del efecto retardante del EDTA puede ser atribuido a un efecto estérico de la molécula de EDTA que retarda el proceso de nucleación de BiOI. Dicho efecto se vio acentuado en la segunda serie de experimentos, cuando se eliminó el exceso de concentración de iones yoduro, lo que limitó el curso de la reacción por el mecanismo de formación inicial de BiI<sub>3</sub>. Asimismo, el efecto de dilución de uno de los reactivos en la segunda serie de experimentos operó de manera negativa en la velocidad de reacción, como ocurre de manera natural en las reacciones químicas.

Adicional a la preparación de BiOI, el oxibromuro de bismuto (BiOBr) fue sintetizado bajo las mismas condiciones de temperatura y concentraciones de EDTA que las relatadas para el caso de BiOI. Durante el proceso de síntesis de BiOBr se detectó la formación del intermediario de reacción BiBr<sub>3</sub>, el cual presentó una coloración de blanca a ligeramente amarilla similar a la del producto final BiOBr, por lo que no se incluyó una figura con el seguimiento fotográfico de la reacción. Al igual que en la síntesis con BiOI, los rendimientos de reacción para la primer serie de experimentos presentaron valores relacionados a la cantidad de EDTA añadido, esto es 92.6, 73.8, 53.4 y 11.2% para MBr110-00, MBr110-20, MBr110-40 y MBr110-80 respectivamente. El rendimiento de la reacción fue notablemente incrementado a valores mayores al 90% para la síntesis de la segunda serie de experimentos, donde se emplearon cantidades de ion I estequiométricas a la cantidad de Bi<sup>3+</sup> libre.

## 3.2 CARACTERIZACIÓN.

### 3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO (DRX).

Los difractogramas de rayos-X de las muestras de BiOI y BiOBr sintetizadas en la primer serie de experimentos se muestran en la Figura 3.9 para las temperaturas de síntesis de: a) 110, b) 130 y c) 150°C. Los materiales se obtuvieron en forma pura de manera directa de acuerdo a la sensibilidad de esta técnica (0 y 20% de EDTA) y de manera indirecta vía la hidrólisis de BiI<sub>3</sub> y BiBr<sub>3</sub> (40 y 80% de EDTA).

En general, las muestras presentaron reflexiones angostas lo que fue indicativo de una alta cristalinidad de los materiales. Sin embargo, para una misma temperatura el aumento de la concentración de EDTA en el medio de reacción trajo consigo una disminución en la intensidad acompañada de un ligero ensanchamiento de las reflexiones, lo que puede ser asociado a una reducción en el tamaño de partícula.

Un punto importante a resaltar es el cambio en la intensidad de las reflexiones de los patrones de difracción de las muestras de BiOBr, en los cuales se observó que la línea de difracción correspondiente al plano (110) se incrementó en relación directa con el contenido de EDTA en la síntesis.

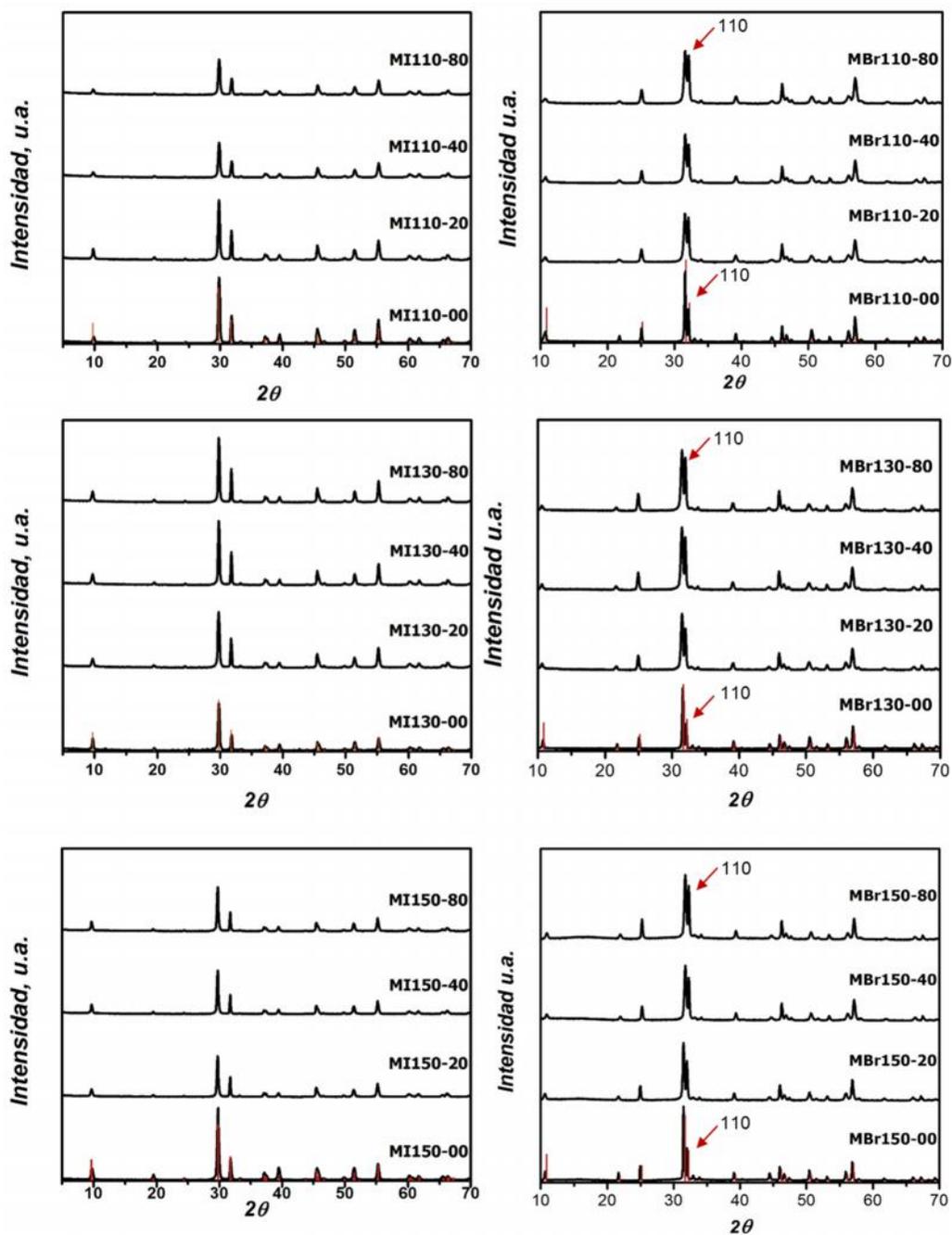


Figura 3.9. Difracción de rayos-X de muestras de BiOI y BiOBr sintetizadas por microondas para la primera serie de experimentos en presencia de EDTA a diferentes temperaturas.

Todas las líneas de difracción de los diferentes materiales preparados concordaron con el patrón de difracción reportado de BiOI JCPDS-01-075-5209 o bien de BiOBr JCPDS-01-078-0348.

No obstante, los cambios más notables en los patrones de difracción fueron observados cuando se analizaron las muestras preparadas en la segunda serie de experimentos, esto es, en ausencia de exceso del ion I , Figura 3.10. Como característica relevante las líneas de difracción de las muestras preparadas con EDTA fueron de baja intensidad, presentando un perfil ancho indicativo de un pequeño tamaño de partícula, probablemente de escala nanométrica. Este ensanchamiento de los picos se acentuó a medida que se incrementó el contenido de EDTA hasta llegar a un valor del 40% para el caso de BiOI y del 60% para BiOBr. Adicionalmente se observó un cambio importante en la relación de las líneas de difracción más intensas en ambos casos. La línea de difracción de mayor intensidad reportada para BiOI y BiOBr corresponde al plano cristalino (102), sin embargo los patrones de difracción de las diferentes muestras sintetizadas presentaron un incremento en la intensidad de la reflexión correspondiente al plano (110) conforme se incrementó el contenido de EDTA en el medio de reacción. La Tabla 3.3 muestra la variación de la razón de intensidades expresada como  $I_{(110)}/I_{(102)}$  para las reflexiones correspondientes a los planos 110 y 102 de todas las muestras de BiOI y BiOBr sintetizadas.

Para todas las series de muestras preparadas se observó un incremento en la relación de  $I_{(110)}/I_{(102)}$  conforme se incrementó la concentración de EDTA en el medio, alcanzando un máximo para el contenido de 40% y entonces presentando una ligera disminución para BiOI a cualquier temperatura de síntesis analizada. Por su parte la máxima relación de intensidades para BiOBr fue establecida para un contenido de EDTA del 80%. En los experimentos donde se eliminó el exceso del ion I en el medio de reacción (síntesis de la segunda serie) se observó un mayor incremento en la relación de intensidades, situación incluso que para algunos casos propició se invirtiera el orden de la reflexión más intensa. No obstante, el mayor efecto fue detectado para las muestras preparadas a temperatura ambiente, CI-40 para BiOI y CBr-60 para

BiOBr. La Figura 3.10b y d muestra los patrones de difracción obtenidos para muestras de BiOI y BiOBr preparadas por el método de coprecipitación a temperatura ambiente (CI-40 y CBr-60), en la cual se aprecia que estos materiales presentan un mayor ensanchamiento de sus líneas de difracción acompañado de una baja intensidad de las mismas en comparación con los materiales preparados por irradiación con microondas.

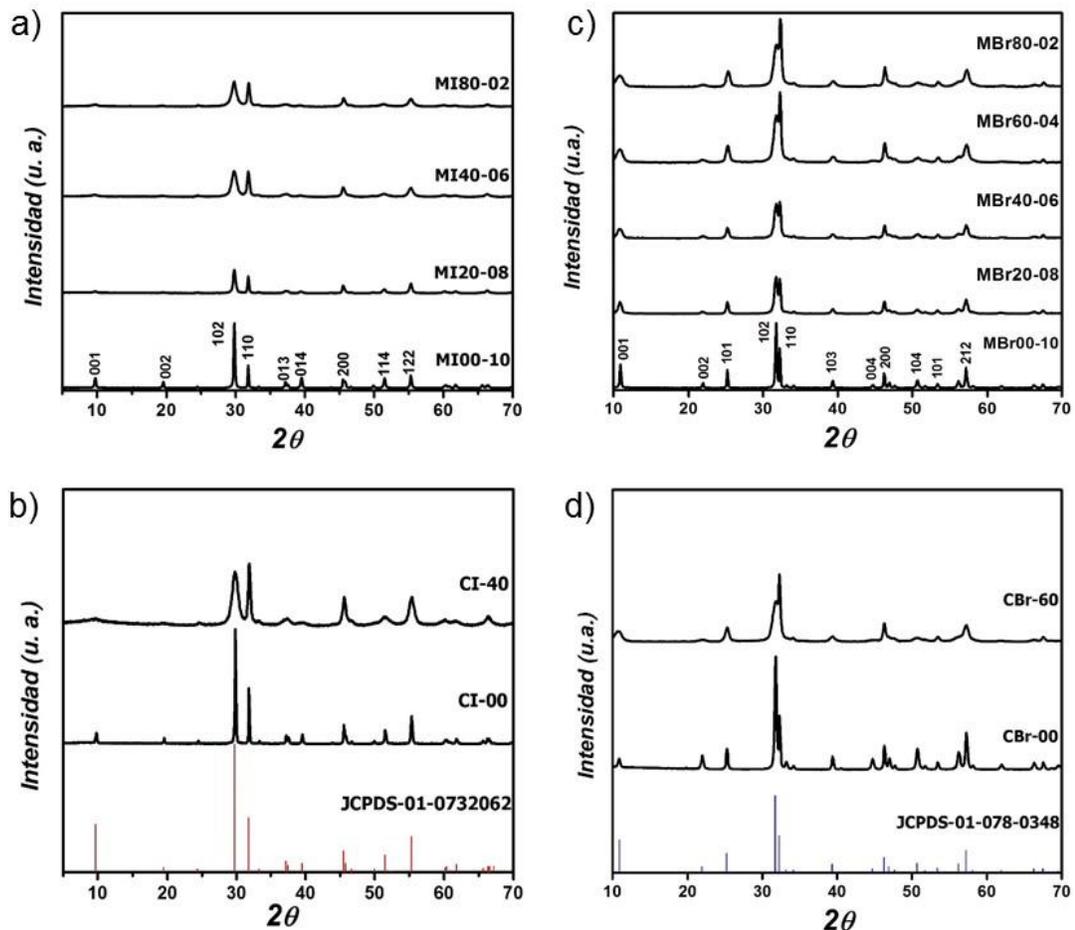


Figura 3.10. Difracción de rayos-X de muestras de BiOI y BiOBr sintetizadas en la segunda serie de experimentos por microondas a 110°C: a) BiOI y c) BiOBr; y por coprecipitación a 25°C: b) BiOI y d) BiOBr.

Tabla 3.3. Variación de la razón de intensidades de los planos  $I_{(110)}/I_{(102)}$  para muestras de BiOI y BiOBr sintetizadas bajo diferentes condiciones experimentales.

	muestra	X= I $I_{(110)}/I_{(102)}$	X= Br $I_{(110)}/I_{(102)}$
	Referencia JCPDS	0.422	0.482
primera serie	MX110-00	0.264	0.477
	MX110-20	0.441	0.792
	MX110-40	0.558	0.922
	MI110-80	0.482	0.917
	MX130-00	0.279	0.412
	MX130-20	0.535	0.746
	MX130-40	0.561	0.850
	MX130-80	0.467	0.879
	MX150-00	0.307	0.461
	MX150-20	0.494	0.696
	MX150-40	0.429	0.786
	MX150-80	0.399	0.834
segunda serie	MX00-10	0.357	0.614
	MX20-08	0.727	0.954
	MX40-06	0.988	1.046
	MX60-04	-	1.464
	MX80-02	0.952	1.618
	CX-00	0.487	0.488
	CX-40	1.139	-
	CX-60	-	1.637

Adicionalmente, se observó una relación entre la disminución en la intensidad de la reflexión (001) de BiOI y el incremento de la concentración de EDTA en el medio de reacción, alcanzándose su desaparición para las muestras preparadas con cantidad estequiométrica de I (síntesis de la segunda serie) y por coprecipitación, CI-40. Lo anterior puede ser atribuido a una interacción

entre los iones oxígeno del plano (001) de BiOI con los grupos OH de la molécula de EDTA vía puentes de hidrógeno, dado el medio de reacción fuertemente ácido, lo que podría estar limitando el crecimiento de las caras {001}<sup>91-92</sup>. Por lo anterior se puede inferir que para estas condiciones de síntesis, el EDTA tiene un efecto director en el crecimiento cristalino de tal forma que las muestras de BiOI y BiOBr presentan más caras cristalinas expuestas en la dirección {110}.

### 3.2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR).

Las muestras sintetizadas se evaluaron por espectroscopía de infrarrojo para confirmar o descartar la presencia residual de EDTA adsorbido en la superficie de los fotocatalizadores. La Figura 3.11 presenta los espectros de FTIR de muestras de BiOI (Figura 3.11a-b) y BiOBr (Figura 3.11c-d) preparadas a 110°C bajo las dos condiciones de síntesis utilizadas, esto es, con una concentración en el medio de reacción de ion I en exceso y de manera estequiométrica con respecto al ion Bi<sup>3+</sup> libre. En todos los espectros se observó la banda característica de estiramiento del enlace Bi-O a 477 cm<sup>-1</sup> para BiOI y a 507 cm<sup>-1</sup> para BiOBr<sup>93</sup>. Para efectos de comparación en todas las gráficas de la figura se incluyó el espectro de FTIR obtenido para el EDTA, el cual presentó dos bandas importantes a 1611 y 1392 cm<sup>-1</sup> correspondientes a las vibraciones asimétrica  $\nu_{as}(\text{COOO})$  y simétrica  $\nu_{s}(\text{COOO})$  del grupo carboxilo<sup>94</sup>. Las dos bandas fueron observadas en todos los materiales preparados en presencia del agente quelante. La detección de EDTA aun después de los procesos de lavado indica su remoción incompleta lo que podría ser atribuido a una fuerte interacción entre el EDTA y la superficie del oxihaluro correspondiente, dada la polaridad de las placas que conforman la estructura de los BiOX así como a la polaridad de los grupos carboxilos de la molécula de EDTA. Esta fuerte interacción es confirmada por el ensanchamiento y desplazamiento a valores menores de

número de onda observado en las bandas de FTIR de los grupos carboxilo en las muestras sintetizadas en presencia de EDTA<sup>95</sup>.

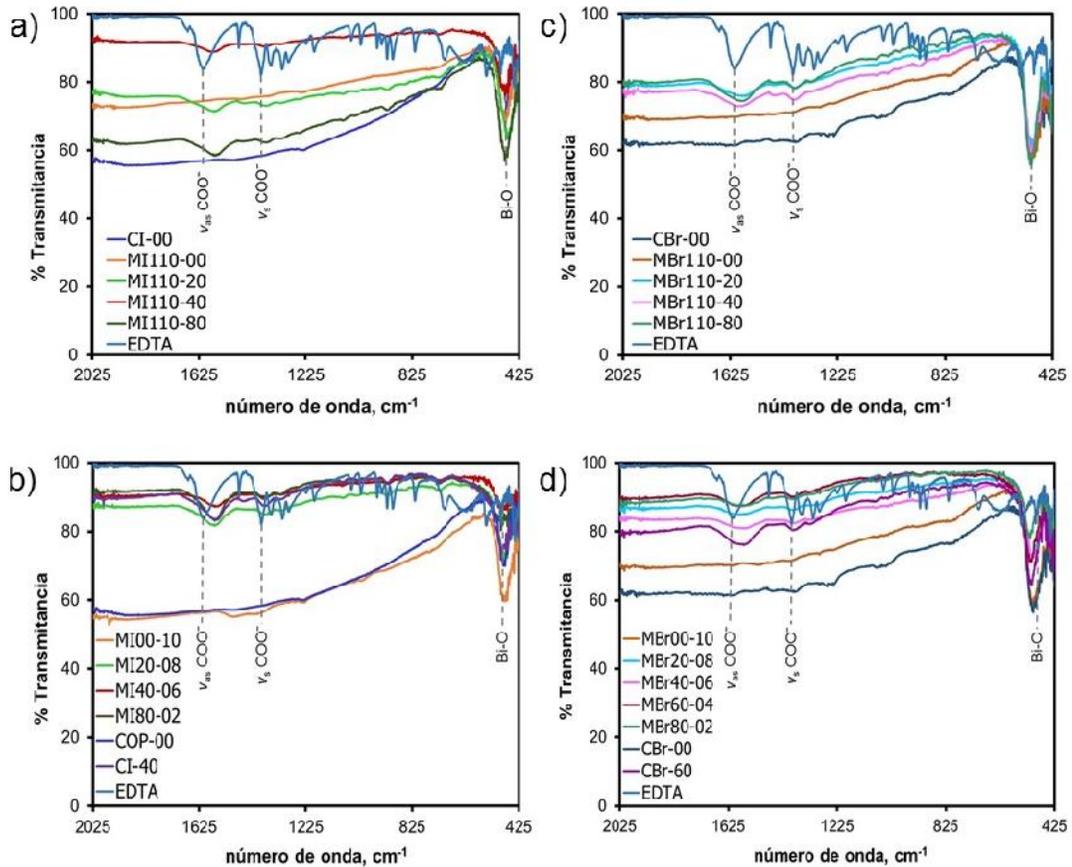


Figura 3.11. Espectros de transmisión de FTIR obtenidos para BiOI y BiOBr sintetizados a diferentes concentraciones de EDTA y temperatura.

En la literatura se reporta la banda de FTIR de  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  como correspondiente a la vibración de la estructura tetragonal de BiOI<sup>34,96</sup> y la banda a  $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$  asociada a la vibración de los enlaces de OH o NO<sub>3</sub> adsorbidos en la superficie del material, ambas bandas muy cercanas a las pertenecientes a la molécula del EDTA. El origen de estas bandas en las

muestras preparadas fue atribuido a materia orgánica adsorbida, lo cual fue constatado mediante la oxidación de la misma en un proceso de calcinación de las muestras a 250°C. La Figura 3.12 muestra los espectros FTIR de materiales selectos de BiOI y BiOBr, antes y después del proceso de calcinación, en los cuales se aprecia la disminución de las bandas de 1600 y 1380  $\text{cm}^{-1}$  confirmando la naturaleza orgánica de las señales debido a la presencia de EDTA residual en dichas muestras.

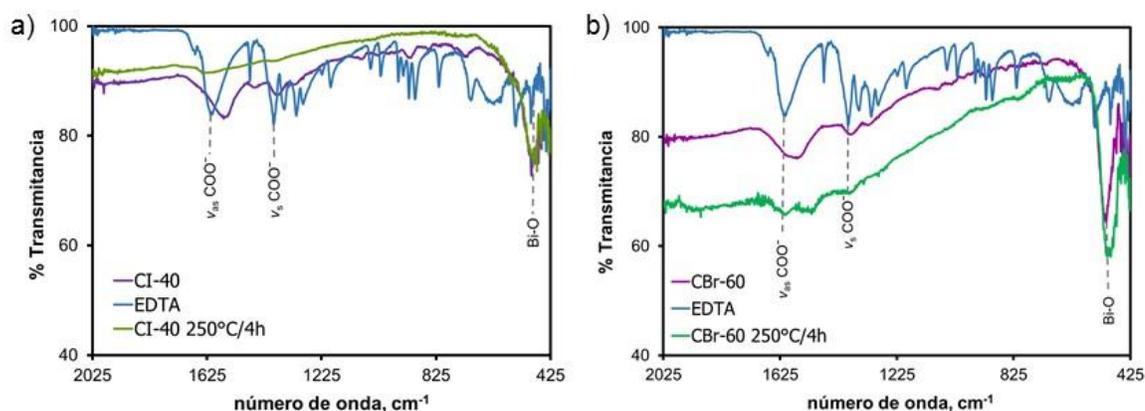


Figura 3.12. Espectros de transmisión de FTIR obtenidos para muestras selectas de BiOI y BiOBr, antes y después del proceso de calcinación a 250°C.

### 3.2.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS-X (XPS).

Tres muestras de BiOI (CI-00, CI-40 y MI110-40) fueron seleccionadas de manera representativa para determinar por XPS características de su química elemental superficial. La Figura 3.13 muestra los espectros generales obtenidos para los tres materiales, en los cuales se observa que las muestras están

compuestas por Bi, O y I, además de contener carbono proveniente de la materia orgánica residual.

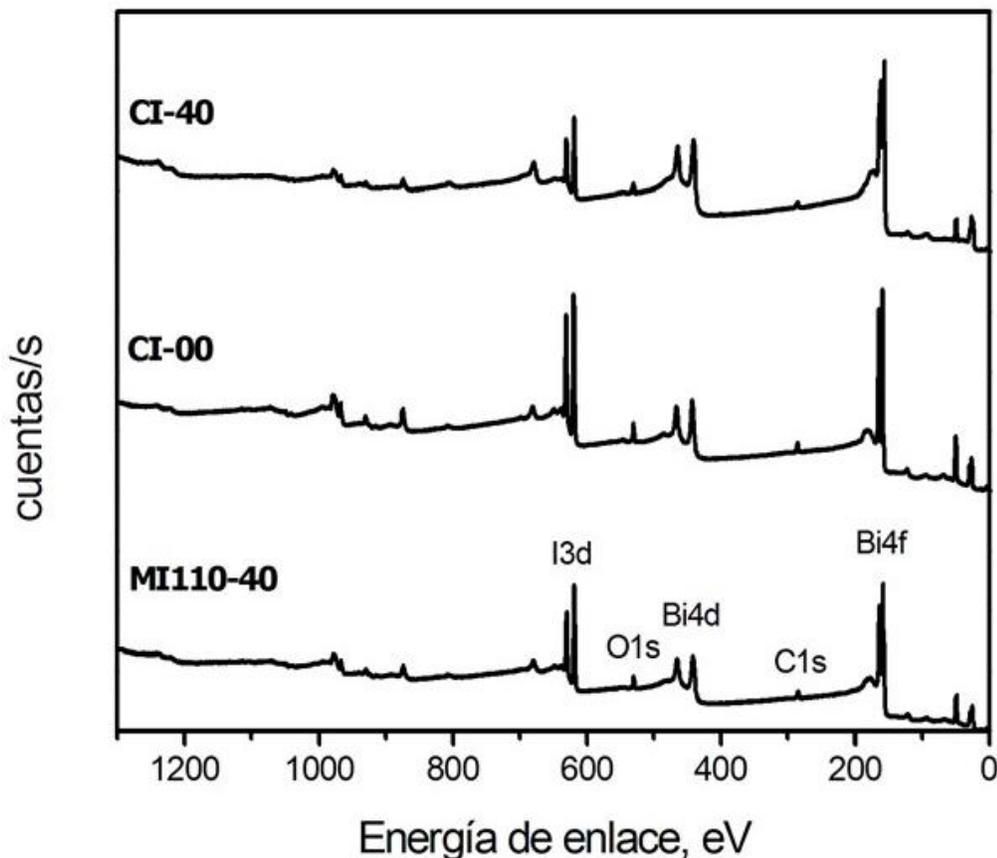


Figura 3.13. Espectro general de XPS obtenido para muestras selectas de BiOI.

La Figura 3.14 muestra los espectros de alta resolución obtenidos para los niveles I3d, Bi4f y O1s. En la Figura 3.14a se observan los picos obtenidos para el nivel I3d a los valores de energía de enlace de 619 eV y 630.5 eV confirmando así la presencia del ion I en las tres muestras analizadas<sup>97</sup>.

Para el nivel Bi4f (Figura 3.14b) las muestras MI110-40 y CI-00 presentaron 2 picos bien definidos a 164.4 y 159.1 eV<sup>98-99</sup> que corresponden a la presencia del

ion bismuto en su estado de oxidación  $3^+$ . Por su parte la muestra CI-40 presentó 4 picos en el espectro de alta resolución de Bi4f, los dos correspondientes a las energías del ion  $\text{Bi}^{3+}$ , y dos picos adicionales que presentan desplazamientos hacia valores menores de energía que pueden ser asociados a un cambio en el estado de oxidación de  $\text{Bi}^{3+}$  a  $\text{Bi}^{(3-x)}$  atribuido a la presencia de vacancias de oxígeno<sup>100-101</sup>.

El nivel O1s (Figura 3.14c) presentó un espectro con diferentes señales traslapadas. En las tres muestras se detectó el nivel de energía del enlace Bi-O (~529.9 eV), así como picos con energías de enlace de grupos hidroxilo (531.05-531.7 eV) y grupo carbonilo (532.2 eV). Estos últimos fueron asociados al EDTA adsorbido en la superficie de BiOI dado que la mayor intensidad de estas señales se presentó en las muestras preparadas con EDTA<sup>102</sup>. Otros picos de menor intensidad presentes en el espectro del oxígeno 1s fueron asociados a la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  o carbonatos adsorbidos<sup>103</sup>.

La confirmación de la presencia de EDTA por FTIR, así como la formación de vacancias de oxígeno en la superficie de BiOI es importante ya que ambos factores pueden actuar como trampas para los huecos y electrones fotogenerados, haciendo así más eficiente la separación de cargas para contribuir positivamente al proceso fotocatalítico.

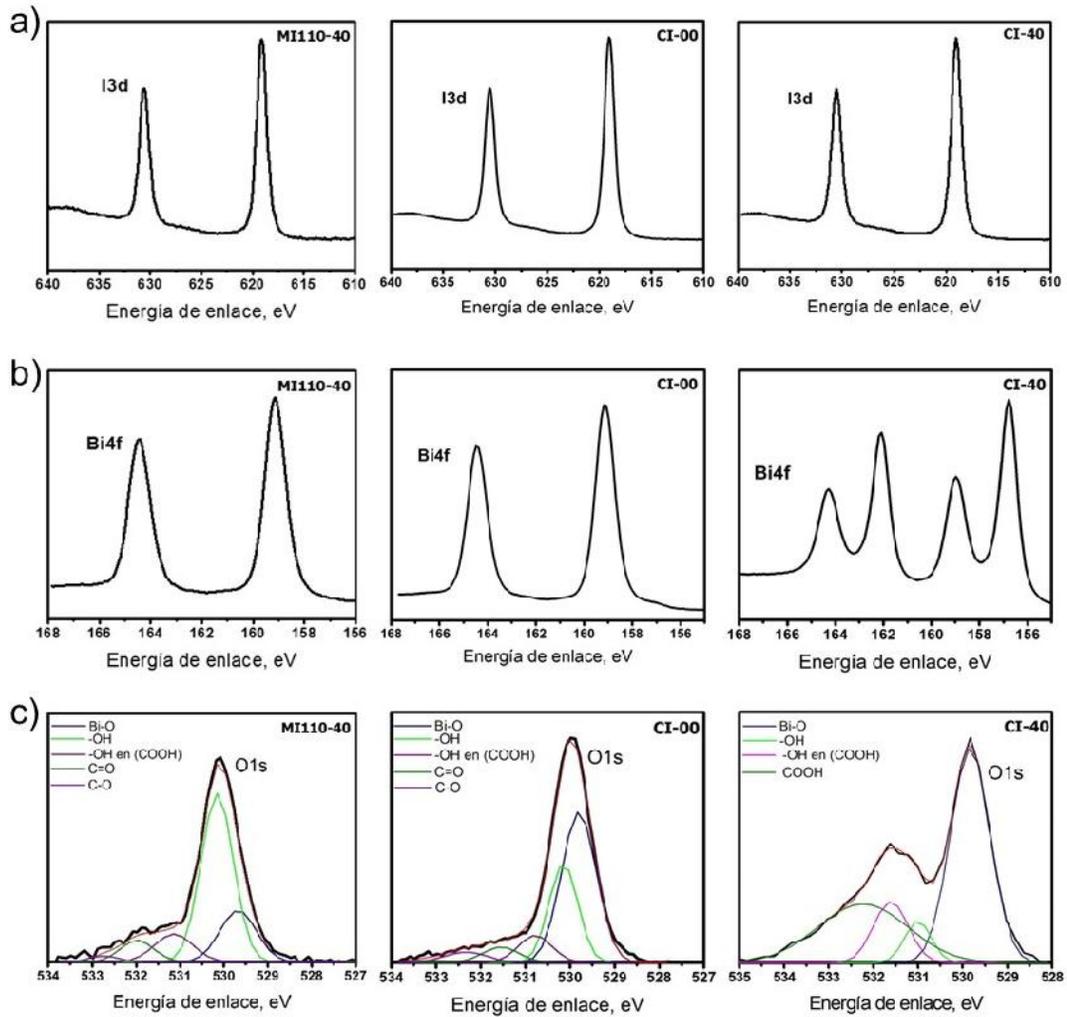


Figura 3.14. Espectros de alta resolución de los niveles: a) I3d, b) Bif4 y c) O1s obtenidos para las muestras MI110-40, CI-00 y CI-40.

### 3.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

El efecto de las condiciones de síntesis sobre la morfología de BiOI y BiOBr se evaluó por SEM. La Figura 3.15 muestra la morfología de las partículas de BiOI y BiOBr cuando fueron preparadas por coprecipitación en ausencia de EDTA a temperatura ambiente, muestras identificadas como CI-00 y CBr-00. El análisis reveló la existencia de microlacas de BiOI de tamaños heterogéneos con espesores de placa mayores a 100 nm y tamaños del orden de 1-5  $\mu$ m. Por su

parte, la muestra CBr-00 presentó una morfología de placas con espesores menores a 100 nm y con tendencia a formar aglomerados micrométricos. La morfología de placas observada es derivada de la baja energía superficial de la cara cristalina {001} así como de la estructura laminar de BiOI y BiOBr<sup>104</sup>.

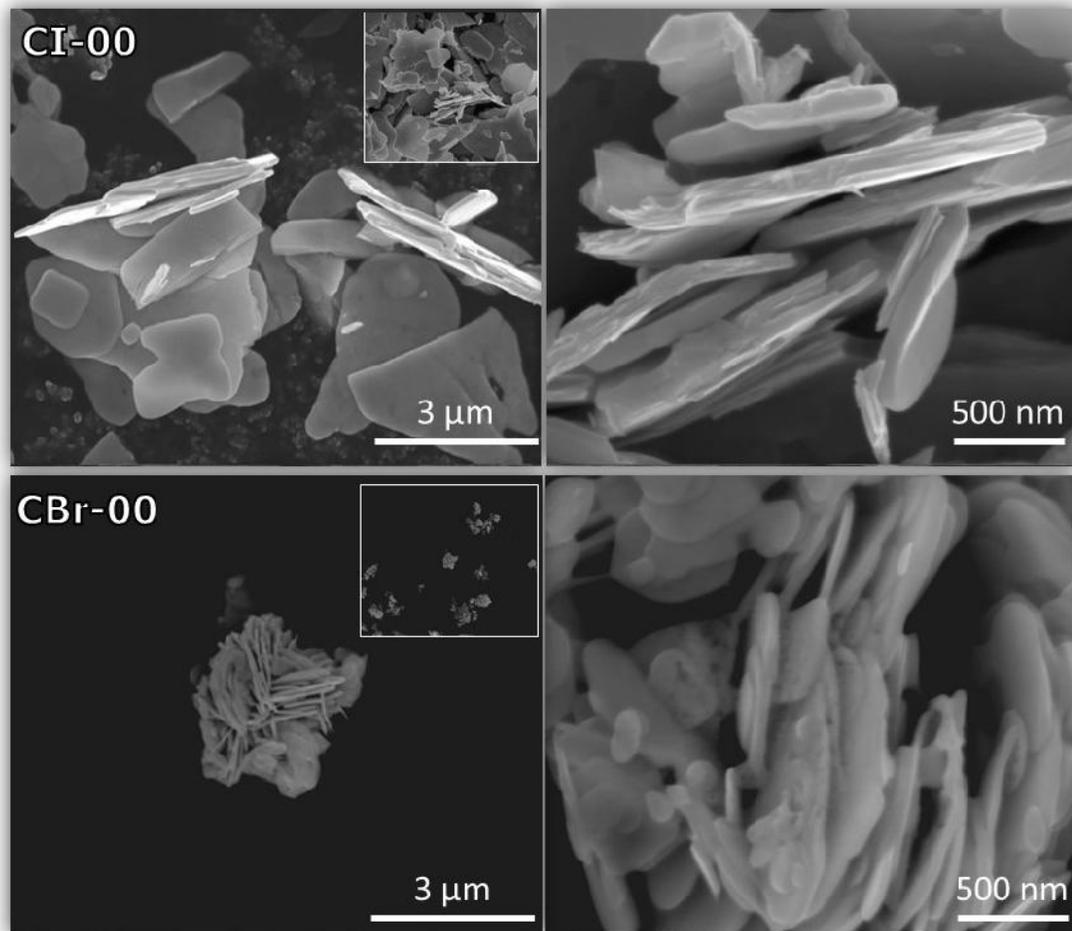


Figura 3.15. Micrografías a diferentes magnificaciones obtenidas para CI-00 y CBr-00 sintetizadas por coprecipitación en ausencia de EDTA a 25°C.

La Figura 3.16 muestra las micrografías obtenidas para BiOI sintetizado a 110°C en la primer serie de experimentos. Las muestras preparadas con 0, 20 y 40% de EDTA presentaron la morfología de nanoplacas característica para

BiOI, similar a la obtenida para la muestra CI-00. En general, en los materiales sintetizados en presencia de EDTA se observó una aglomeración de las placas así como una disminución en el tamaño de las mismas. La muestra MI110-00 presentó aglomerados irregulares en forma y de tamaño heterogéneo, al igual que su contraparte en coprecipitación. Sin embargo el empleo de la radiación de microondas indujo a una reducción en el tamaño de partícula, obteniéndose placas ( $< 2 \mu\text{m}$ ) con espesores de 50-100 nm (Figura 3.16a). Al añadir e incrementar la concentración de EDTA los aglomerados tendieron a ser de tamaño más homogéneo y estuvieron formados por nanoplacas de 15 a 20 nm de espesor cuando se utilizó un 20% de EDTA (Figura 3.16b) y con espesores de 10-15 nm para un 40% de EDTA (Figura 3.16c).

El primer producto formado durante la síntesis con 80% de EDTA fue  $\text{BiI}_3$ , por lo que se requirió de una reacción de hidrólisis como segundo paso para la formación de BiOI. Bajo esta condición las nanoplacas se aglomeraron y crecieron en forma circular, formando placas dobles de discos con diámetro de  $\sim 6 \mu\text{m}$  y espesor de 35 a 55 nm los cuales se ensamblaron entre sí formando aglomerados de forma cuasi esférica con un diámetro promedio de  $\sim 10 \mu\text{m}$ , Figura 3.16d.

La morfología obtenida para las muestras de BiOBr preparadas a  $110^\circ\text{C}$  en la primer serie de experimentos presentó un comportamiento similar al observado en la síntesis de BiOI (Figura 3.17). Las muestras MBr110-00, MBr110-20 y MBr110-40 mostraron, al igual que en coprecipitación, morfología de nanoplacas que disminuyeron su tamaño y espesor al incrementarse la concentración de EDTA utilizado en la síntesis (Figuras 3.17a-c). Al incrementar a un 80% la cantidad de EDTA, las nanoplacas se ordenaron en aglomerados irregulares (Figura 3.17d).

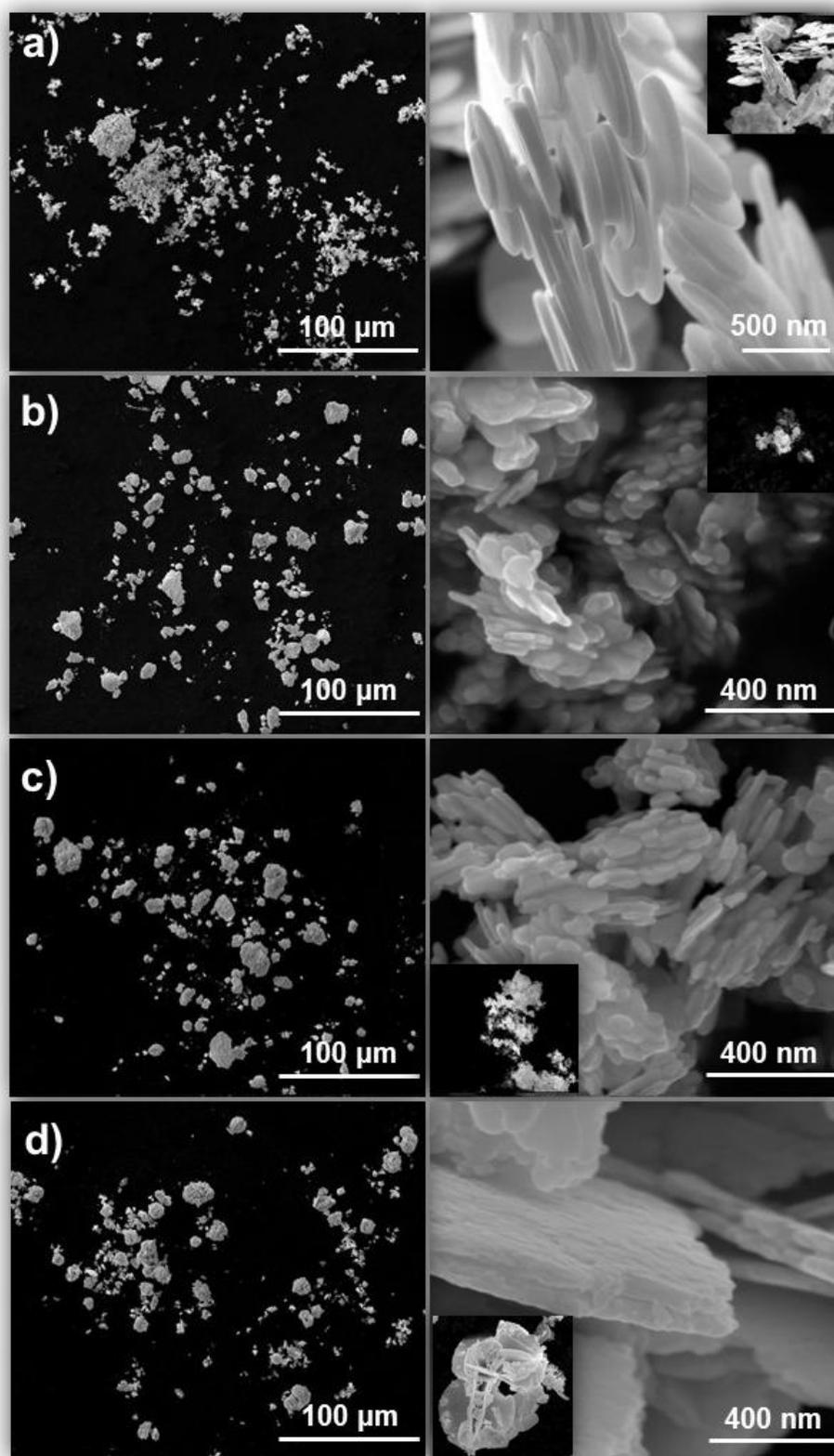


Figura 3.16. Micrografías a diferentes magnificaciones obtenidas para las muestras BiOI a) MI110-00, b) MI110-20, c) MI110-40 y d) MI110-80.

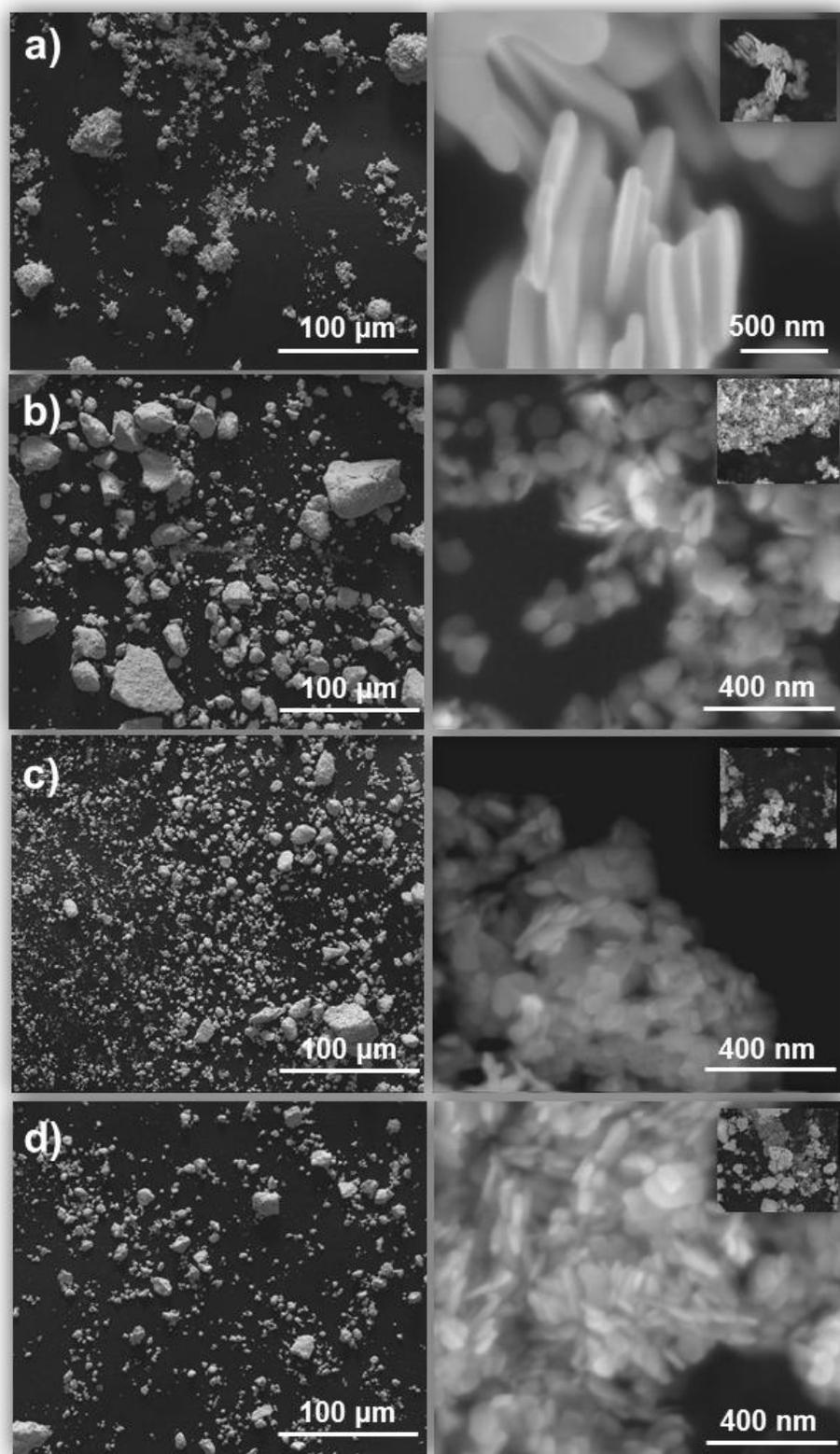
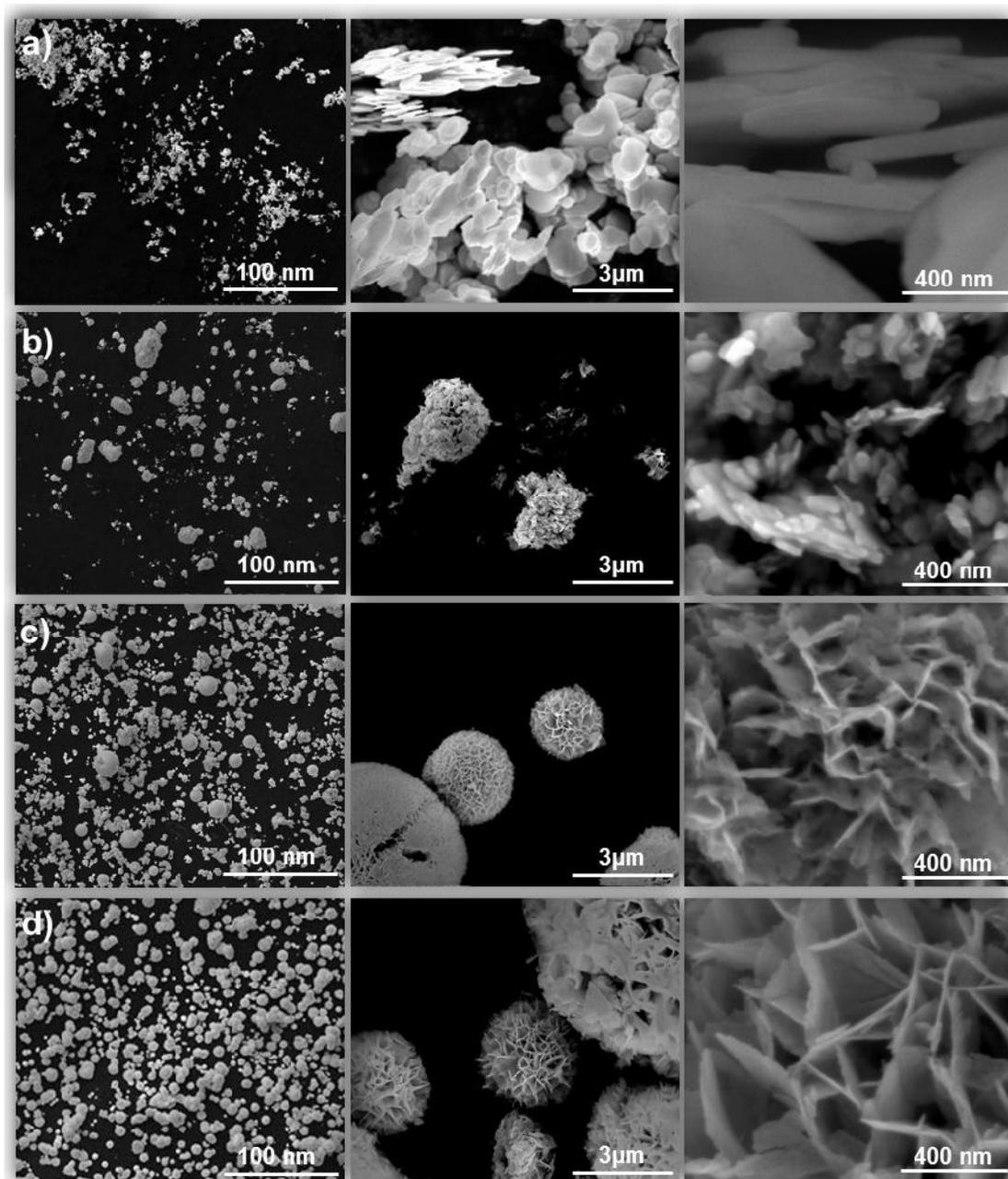


Figura 3.17. Micrografías a diferentes magnificaciones de muestras de BiOBr a) MBr110-00, b) MBr110-20, c) MBr110-40 y d) MBr110-80.

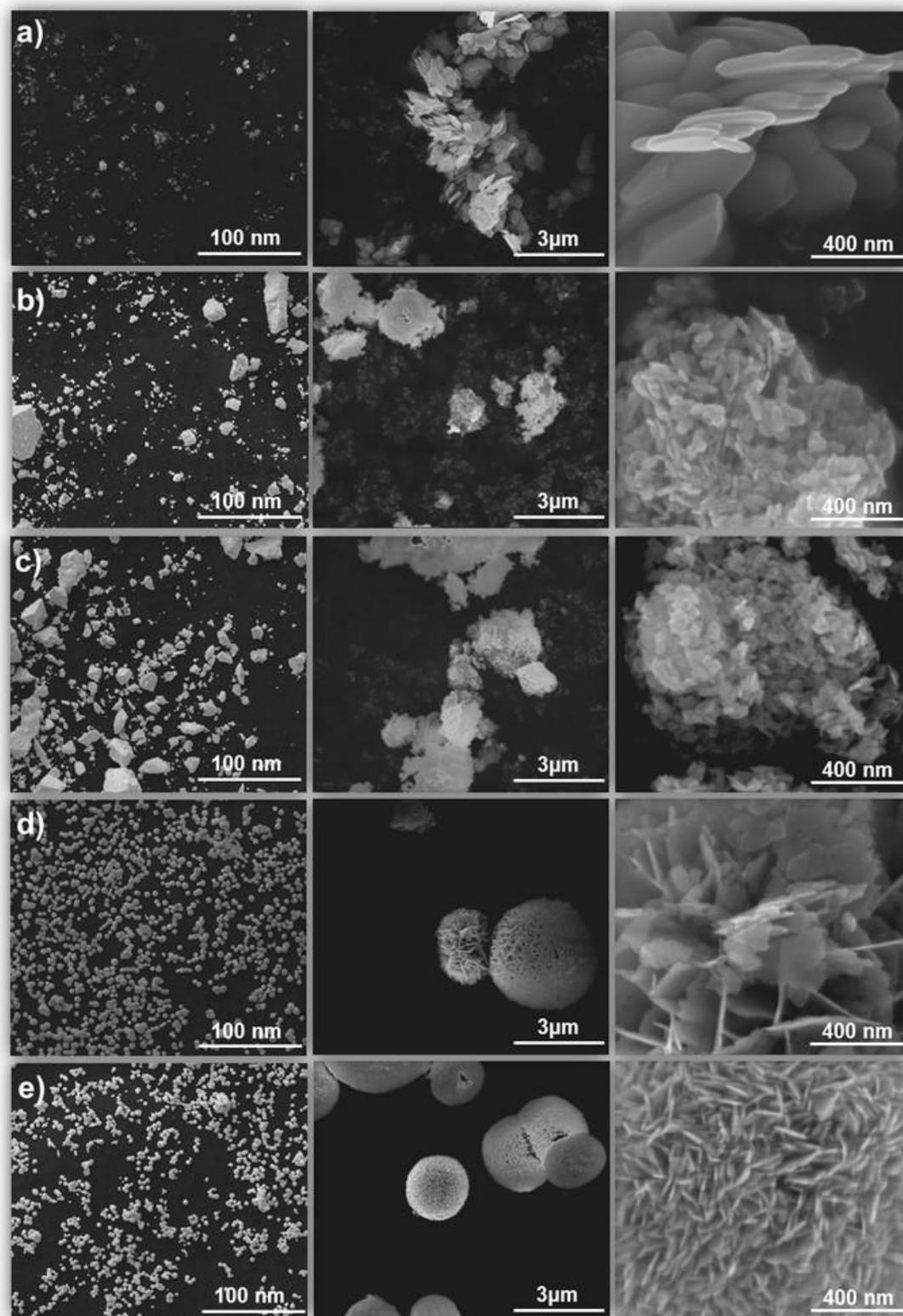
El análisis por SEM de las muestras de BiOI y BiOBr de la segunda serie de experimentos reveló un notable cambio en la morfología de las muestras a causa de la variación de las condiciones de síntesis. En ausencia del agente quelante (Figura 3.18a y 3.19a), la morfología de las partículas fue de nanoplacas como es característico para ambos oxihaluros.

En el caso de BiOI, cuando el EDTA fue añadido en una concentración del 20% las nanoplacas disminuyeron su tamaño y espesor ( $< 20$  nm) formando aglomerados con geometría semiesférica (Figura 3.18b). Al incrementar la concentración de EDTA en el medio de reacción a 40%, se observó una aglomeración con morfología de microesferas de tamaño heterogéneo, las cuales estuvieron conformadas por nanoláminas con espesores menores a 5 nm (Figura 3.18c). Al aumentar la concentración de EDTA en la síntesis, las microesferas incrementaron su tamaño y estuvieron conformadas por nanoplacas con espesores ahora mayores a 10 nm para la muestra preparada con 80% de EDTA (Figura 3.18d).

Las muestras de BiOBr preparadas bajo las condiciones de ausencia de exceso de iones Br presentaron una morfología similar. Al introducir EDTA se observó una disminución en el espesor de las partículas hacia valores de 20 nm cuando se utilizó un 20% de EDTA (Figura 3.19b) y menor a 10 nm cuando se utilizó un 40, 60 y 80% (Figura 3.19c-e). De igual forma el tamaño de las nanoplacas que conforman las microesferas presentó una disminución significativa al incrementarse la cantidad del EDTA. Lo anterior afectó la geometría de los aglomerados, siendo ésta de forma irregular cuando se utilizó un 20 y 40% de EDTA y con forma de microesfera para un 60 y 80% de adición del agente quelante. En este último caso las nanoláminas presentaron la forma de grano de arroz por lo que la microesfera formada aparenta ser más compacta.

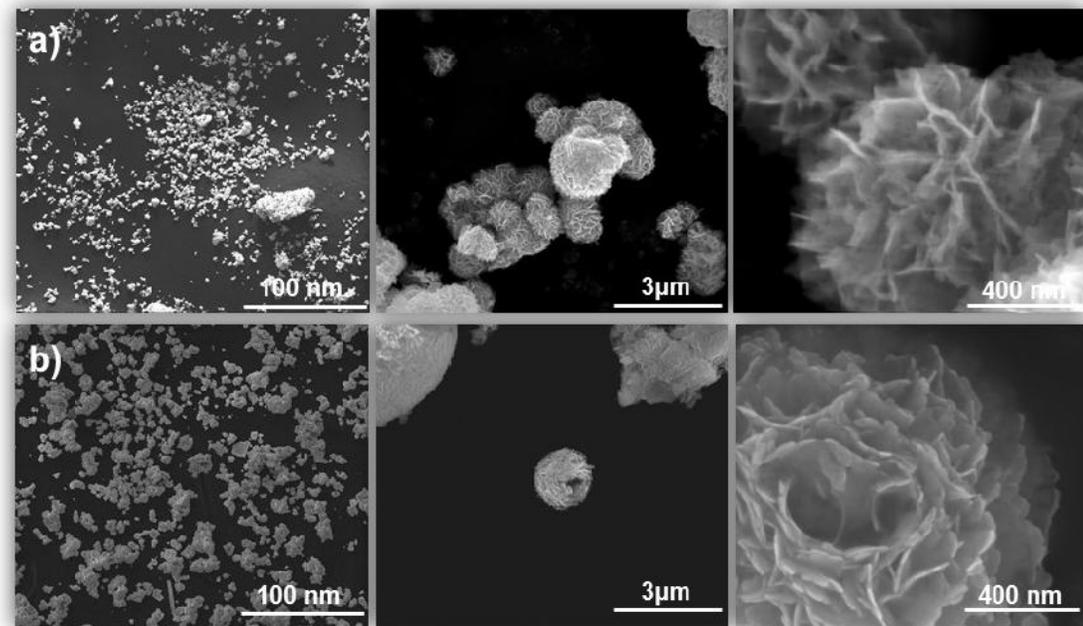


3.18. Micrografías a diferentes magnificaciones de las muestras de BiOI sintetizadas a 110°C para la segunda serie de experimentos: a) MI00-10, b) MI20-08, c) MI40-06 y d) MI80-02.



3.19. Micrografías a diferentes magnificaciones de las muestras de BiOBr sintetizadas a 110°C para la segunda serie de experimentos: a) MBr00-10, b) MBr20-08, c) MBr40-06, d) MBr60-04 y e) MBr80-02.

Las muestras CI-40 y CBr-60 sintetizadas por coprecipitación a 25°C, bajo el régimen de la eliminación del exceso del ion I en el medio, mostraron la formación de microsferas por aglomeración de sus partículas primarias. Como elemento diferenciador con las microsferas de BiOI obtenidas por microondas, las obtenidas por coprecipitación presentaron un menor tamaño, tanto de las microsferas como de las nanoláminas que las conforman, Figura 3.20a. Por su parte, la muestra preparada de BiOBr (CBr-60) presentó una morfología de microsferas conformadas por nanoláminas de tamaño similar a su homóloga preparada por microondas, MBr110-60, pero con la peculiaridad de que las microsferas obtenidas para CBr-60 presentaron cavidades internas (Figura 3.20b).



3.20. Micrografías a diferentes magnificaciones de las muestras de BiOI (CI-40) y BiOBr (CBr-60) preparadas por coprecipitación en presencia de EDTA.

Hasta este punto se pudo establecer una relación entre la presencia de EDTA en el medio de reacción, su concentración, la relación estequiométrica de los iones  $\text{Bi}^{3+}/\text{I}^-$  en solución y la temperatura de reacción en la morfología de las muestras de  $\text{BiOI}$  y  $\text{BiOBr}$ . En la primer serie de experimentos, la disminución del tamaño de partícula puede ser atribuida a un impedimento estérico debido al tamaño de la molécula de EDTA y a la concentración utilizada. En la segunda serie de experimentos, al ajustar las cantidades de EDTA y de iones  $\text{X}^-$ , la formación directa de  $\text{BiOX}$  ( $\text{X} = \text{I}$  y  $\text{Br}$ ) permite una mayor interacción con el EDTA, disminuyendo el espesor de las nanoplacas hasta un punto tal que, para estabilizar su energía libre superficial, éstas se aglomeran formando microesferas<sup>105</sup>. El EDTA ha sido reportado como un agente estabilizador (capping agent) que favorece la síntesis de caras cristalográficas específicas, así como un agente separador (splitting agent) lo que permite la reducción del tamaño de partícula de los materiales<sup>106-108</sup>.

Es importante mencionar que la obtención de morfología de microesferas con o sin cavidades es importante en el desarrollo de fotocatalizadores dado que esta morfología es obtenida a través del ensamblado de nanoplacas. Debido a su tamaño, se puede favorecer la separación de los portadores de carga al recorrer, tanto huecos como electrones, distancias menores hacia los sitios activos del fotocatalizador en su superficie. Adicionalmente las cavidades y poros presentes en este tipo de morfología proveen una mayor área superficial, lo que favorece la transferencia de masa debido a una mayor cantidad de sitios activos para la adsorción de contaminantes.

### 3.2.5 ANÁLISIS DEL ÁREA SUPERFICIAL (BET).

La determinación del área superficial de las muestras de BiOI y BiOBr se llevó a cabo por la técnica de BET. Los valores obtenidos se presentan en forma gráfica en la Figura 3.21.

La muestra CI-00 que corresponde al material BiOI sintetizado por coprecipitación simple a 25°C en ausencia de EDTA presentó un área superficial baja de  $0.9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . En concordancia con la disminución gradual del tamaño de partícula observado en el intervalo de concentración de EDTA del 0-40%, el área superficial de las muestras de BiOI presentó un incremento en esta dirección. En este mismo orden de idea, después de rebasado el límite de concentración de EDTA del 40%, la muestra preparada en presencia de un mayor contenido de EDTA, 80%, experimentó un descenso en su valor de área superficial. Esta tendencia fue observada independientemente de las condiciones de síntesis con respecto a las cantidades relativas de iones libre  $\text{Bi}^{3+}/\text{I}$  en el medio de reacción, pero se obtuvieron valores de área superficial mayores para las condiciones de coprecipitación a temperatura ambiente y cuando fue usada una concentración de I estequiométrica de acuerdo al contenido de  $\text{Bi}^{3+}$  libre.

La Figura 3.21b muestra que el sistema BiOBr presentó un comportamiento similar, aunque para este caso el aumento gradual en el valor de área superficial se extendió hasta el uso de una concentración de 60% de EDTA y se mantuvo constante para la muestra preparada con 80% del agente quelante. Los valores numéricos de BET son incluidos en la Tabla 3.4.

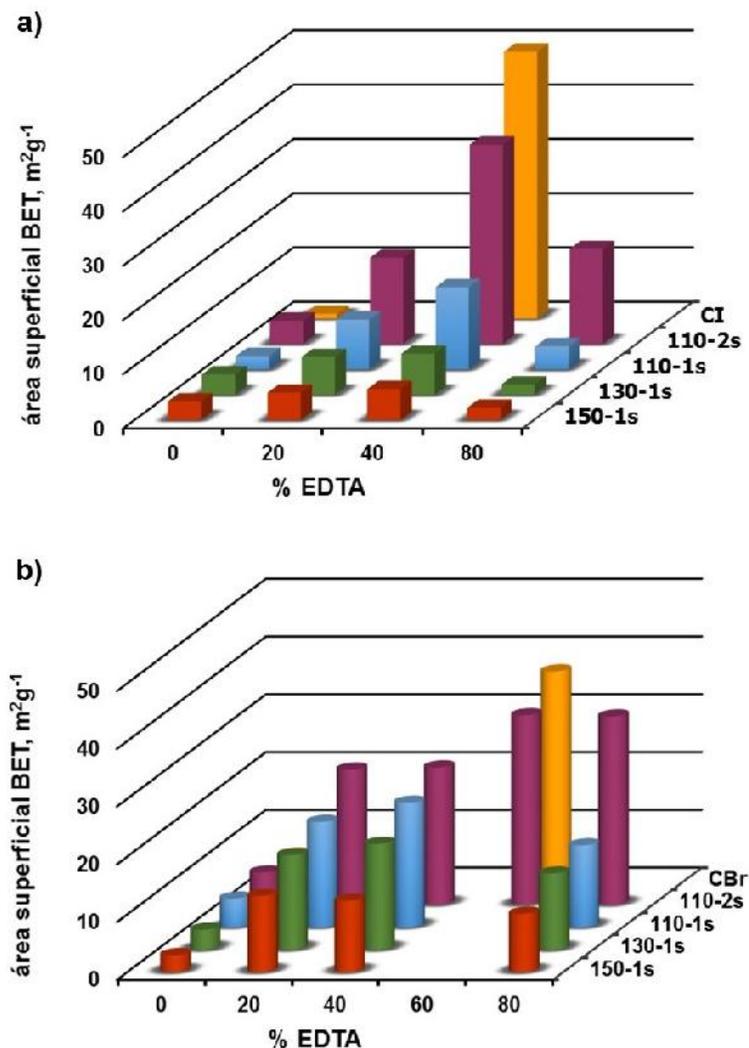


Figura 3.21. Gráfico comparativo de los valores de área superficial (BET) obtenidos para muestras de BiOI y BiOBr sintetizada a diferentes temperaturas y diferentes contenidos de EDTA (1s=primer serie de síntesis; 2s= segunda serie de síntesis).

Por su parte, para una misma concentración de EDTA el área superficial se incrementó en relación inversa con la temperatura de síntesis. De acuerdo a lo reportado en literatura, los valores de área superficial alcanzados en esta investigación para las muestras CI-40 ( $47.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) y CBr-60 ( $36.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) representan los valores más altos alcanzados para la síntesis de estos oxihaluros por cualquier método de síntesis reportado en medio acuoso<sup>31,109-110</sup>.

### 3.2.6 PROPIEDADES ÓPTICAS, $E_g$ .

Los resultados obtenidos del cálculo del valor de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las muestras de BiOI y BiOBr se muestran en la Tabla 3.4. En general la variación en este parámetro no fue significativa, los valores de  $E_g$  oscilaron en un intervalo de 1.84 - 1.94 eV para BiOI y de 2.79 - 2.90 para BiOBr, por lo que se espera que las diferencias que se presenten en la actividad fotocatalítica de los materiales sean poco influenciadas por las propiedades ópticas de los materiales.

Tabla 3.4. Propiedades físicas obtenidas para los materiales de BiOI y BiOBr sintetizados mediante diferentes condiciones experimentales.

	muestra	BET, $m^2g^{-1}$		$E_g$ , eV	
		X= I	X= Br	X=I	X=Br
primera serie	MX110-00	2.5	5.0	1.88	2.85
	MX110-20	9.6	18.2	1.86	2.82
	MX110-40	15.1	21.6	1.85	2.86
	MX110-80	4.3	14.2	1.85	2.79
	MX130-00	3.7	3.5	1.87	2.88
	MX130-20	7.0	16.4	1.89	2.85
	MX130-40	7.6	18.3	1.88	2.87
	MX130-80	1.9	13.2	1.84	2.86
	MX150-00	3.4	3.0	1.91	2.87
	MX150-20	5.1	12.4	1.89	2.83
	MX150-40	5.7	13.1	1.87	2.86
	MX150-80	2.3	10.1	1.84	2.81
segunda serie	MX00-10	4.3	5.6	1.88	2.86
	MX20-08	15.9	23.4	1.89	2.85
	MX40-06	36.7	23.8	1.91	2.87
	MX60-04	-	32.6	-	2.89
	MX80-02	17.5	32.8	1.94	2.90
	CX-00	0.9	4.8	1.80	2.82
	CX-40	47.5	-	1.90	-
	CX-60	-	36.5	-	2.85

### 3.3 MECANISMO DE FORMACIÓN DE BiOX (X= Br y I).

En base a los resultados obtenidos es posible proponer un mecanismo que describa la formación de las nanoplacas de BiOX (X = Br y I) y su posterior ensamblaje para formar microesferas de BiOX en presencia de EDTA.

Cuando la síntesis se llevó a cabo en presencia de microondas pero en ausencia de EDTA, la formación de BiOX transcurrió de manera similar a la formación del oxihaluro por coprecipitación convencional, véase la Figura 3.22. La nucleación fue rápida y el crecimiento fue promovido por la alta concentración de iones  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{X}^-$  en solución, generando una morfología de nanoplacas derivada de su estructura de capas de  $(\text{BiO})_2^{2+}$ <sup>33</sup>.

Bajo la condición de un exceso del ion I por secuestro parcial del  $\text{Bi}^{3+}$ , al añadir EDTA en un 20 y 40%, se presentó la misma morfología de nanoplacas pero con una reducción significativa en el tamaño de las mismas, lo cual puede ser atribuido a un efecto estérico por el tamaño de la molécula y por la cantidad de EDTA añadido. Lo anterior pudo limitar el crecimiento de los núcleos debido a una disminución de los iones reactantes en las inmediaciones del medio de reacción. Al incrementar hasta un 80% la concentración de EDTA, la relación de iones  $\text{X}^- / \text{Bi}^{3+}$  fue muy alta, lo que por estequiometría favoreció la formación de  $\text{BiX}_3$  requiriendo entonces un paso adicional para obtener BiOX mediante un proceso de hidrólisis del haluro de bismuto intermediario de reacción. De acuerdo a los resultados obtenidos, esta situación favoreció la formación de microflores por el ensamblado de placas de BiOI, mientras que para el BiOBr se mantuvo la morfología de nanoplacas.

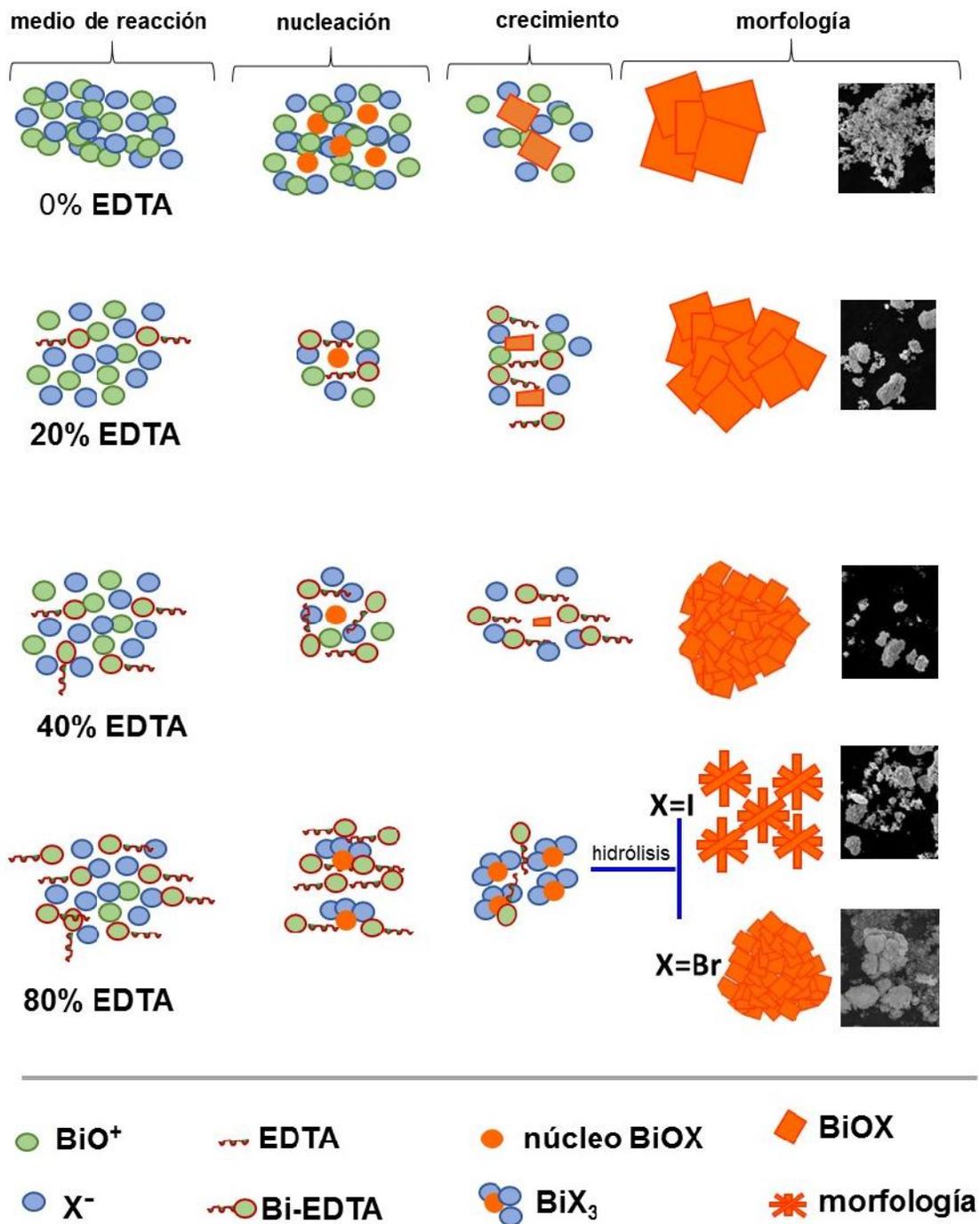


Figura 3.22. Mecanismo propuesto para la formación de las diferentes morfologías de BiOX obtenidas al sintetizar el material con diferentes cantidades de EDTA.

En resumen, la presencia de EDTA en el medio de reacción promovió la obtención de partículas de BiOX de menor tamaño debido a un impedimento estérico por la cantidad y tamaño de la molécula de EDTA, lo que favoreció la nucleación y limitó el crecimiento de los núcleos.

La Figura 3.23 muestra el mecanismo de formación de microesferas para las muestras sintetizadas de BiOX en la segunda serie de experimentos. En esta síntesis la cantidad de X en solución se ajustó a la cantidad de  $\text{Bi}^{3+}$  libre. Al aumentar la cantidad de EDTA se observaron cambios importantes en el tamaño de partícula debido al efecto conjunto del impedimento estérico por el tamaño y concentración de EDTA. Asimismo el ajuste de la cantidad de los iones  $\text{X}^-$  permitió disminuir la presencia del intermediario de reacción ( $\text{BiX}_3$ ) lo que favoreció la formación de BiOX y una mayor interacción entre el oxihaluro y el EDTA durante el proceso de nucleación y crecimiento del material.

La molécula de EDTA al estar conformada por 4 grupos carboxilos contiene grupos -OH, los cuales pueden interactuar con átomos o iones a través de la formación de puentes de hidrógeno, dicha situación es favorecida en un medio de reacción ácido como el utilizado para la síntesis de BiOX<sup>11</sup>. En la estructura cristalina de los oxihaluros el plano (001) está conformado por iones oxígeno los cuales pueden enlazarse a través de puentes de hidrógeno a los grupos -OH presentes en la molécula de EDTA. Esta interacción favorece la etapa de nucleación llevando a una reducción en el tamaño de partícula con el incremento de EDTA, el cual es adsorbido en el plano (001) del BiOI y BiOBr. Lo anterior impide el crecimiento en la dirección cristalográfica [001] prevaleciendo el crecimiento en la cara lateral, que corresponde a la dirección [110], tal como se observó por difracción de rayos-X. Posteriormente, al aglomerarse las nanoláminas en forma esférica y al formar las microesferas las caras laterales que corresponden a los planos cristalográficos (110) quedan expuestas<sup>12</sup>.

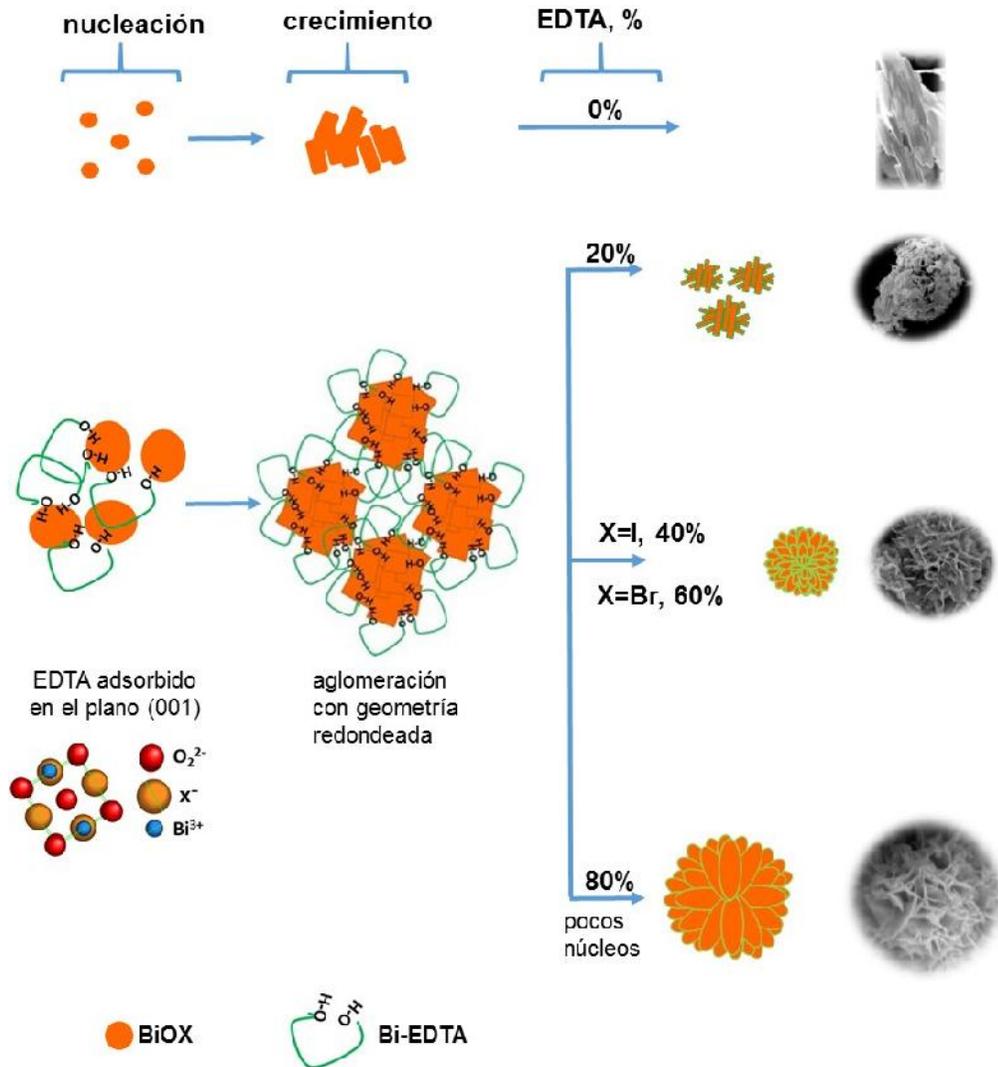


Figura 3.23. Mecanismo propuesto para la formación de las diferentes morfologías de BiOX obtenidas en la segunda serie de experimentos.

En ausencia de EDTA, al igual que en la primer serie de experimentos, en la segunda serie la morfología de placas no presentó orientación preferencial. Al añadir el EDTA en un 20%, los enlaces de puente de hidrógeno así como la geometría de la molécula orgánica favorecieron la reducción en el tamaño de las partículas y la aglomeración de las mismas en forma semi-esférica disminuyendo así su energía superficial. Cuando se aumentó a un 40% el

EDTA, se incrementó la interacción de éste con los núcleos de BiOX, disminuyendo el crecimiento del plano (001). Este hecho contribuyó a una reducción en el espesor de las nanoplacas y favoreció la exposición de las caras cristalinas {110} así como la formación de microesferas en el caso de BiOI. Una situación similar se presentó para BiOBr, aunque en este caso se requirió de un 60% de EDTA para la obtención de las microesferas. Al adicionar un 80%, las concentraciones de  $\text{Bi}^{3+}$  y X fueron las más bajas utilizadas en todos los experimentos por lo que la reacción fue dirigida a la formación del producto final sin la presencia del intermediario  $\text{BiX}_3$ . Lo anterior contribuyó a obtener partículas de mayor tamaño, con morfología de microesfera formada por nanoláminas de 4-10 nm de espesor. En el caso del BiOBr al utilizar el 80% de EDTA las partículas redujeron su tamaño presentando forma similar a granos de arroz y conformando microesferas más compactas.

Cabe mencionar que la disminución del tamaño de partícula en la síntesis de BiOX fue principalmente influenciado por el empleo del EDTA más que por la irradiación con microondas. Los materiales con menor tamaño de partícula fueron los preparados con EDTA en el método de coprecipitación con un tiempo de formación del producto de 24 h. El empleo de la irradiación con microondas favoreció la cinética de la reacción, presentando como ventaja la reducción del tiempo de formación de BiOX por un proceso de calentamiento más efectivo y homogéneo, situación que permitió la formación del producto en tiempos menores a los 8 minutos para cualquier experimento.

### 3.4 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA BiOI y BiOBr.

#### 3.4.1 PRIMER SERIE DE EXPERIMENTOS. FOTOOXIDACIÓN DE NO.

Para conocer el efecto de las diferentes condiciones de síntesis en las propiedades fotocatalíticas de BiOI y BiOBr se evaluó su desempeño en el proceso de fotooxidación de NO en presencia de radiación UV-Visible.

La Figura 3.24 muestra el perfil de la variación de la concentración de NO ( $C/C_0$ ) obtenido cuando los materiales sintetizados de la primera serie de BiOI fueron utilizados como fotocatalizador. En términos generales se observó una baja actividad fotocatalítica de las muestras de BiOI, mostrando valores de conversión de NO menores al 15%. Lo anterior está en concordancia con lo reportado previamente por otros autores donde se ha relatado la baja actividad de BiOI para la fotooxidación de NO<sup>33,40,41</sup>. No obstante, la muestra MI110-40 mostró una inusual actividad fotocatalítica que permitió alcanzar en un estado semi-estacionario del sistema un grado de conversión de NO del 35%.

Analizando las propiedades físicas de las muestras de BiOI, se observó una directa relación entre el área superficial de las mismas y su actividad fotocatalítica. De hecho, la muestra MI110-00 preparada en ausencia de EDTA presentó la menor área superficial del sistema y prácticamente una nula actividad fotocatalítica como se observa en su respectiva curva de conversión de NO. Lo anterior denota la importancia de la presencia del EDTA en el medio de reacción para promover mayores áreas superficiales y el impacto de este factor en la actividad fotocatalítica de BiOI. No obstante, la mayor área superficial alcanzada bajo estas condiciones experimentales apenas alcanzó los  $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , valor considerablemente menor que los  $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  del material de referencia usualmente utilizado  $\text{TiO}_2$  P-25, Degussa. Esta situación demandó

una modificación en las condiciones de síntesis que permitiera la obtención de BiOI con mayores áreas superficiales para potenciar su actividad fotocatalítica.

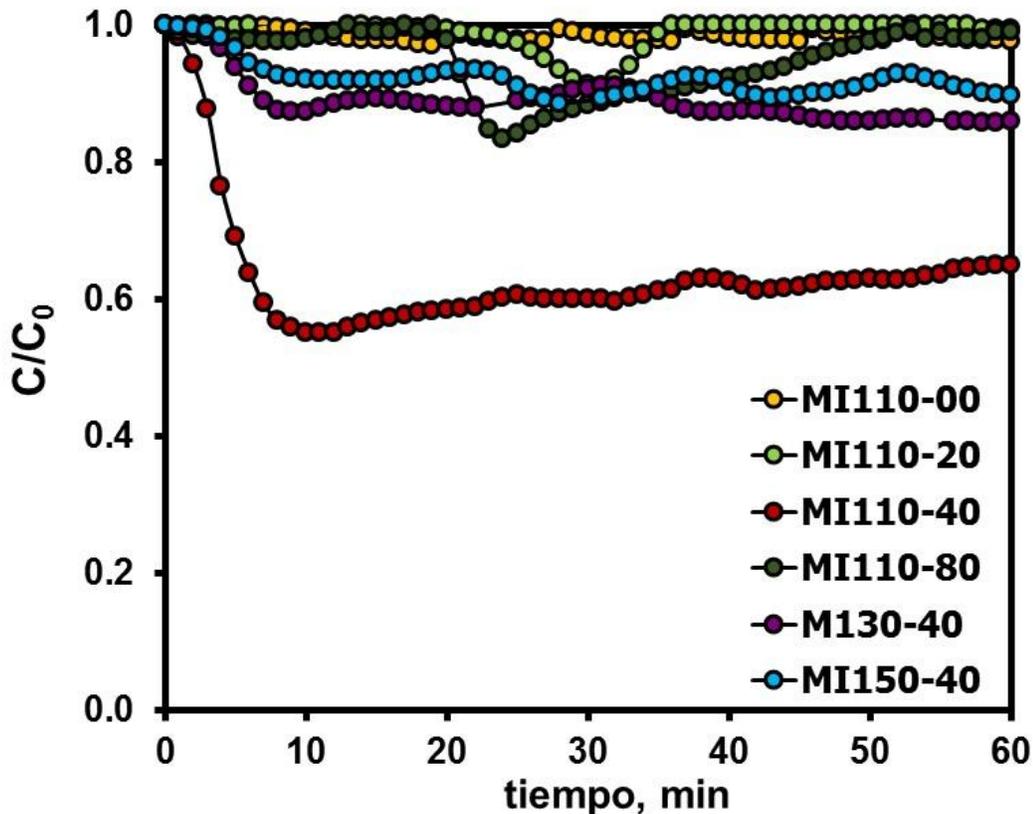


Figura 3.24. Variación en la concentración de NO ( $C/C_0$ ) con respecto al tiempo de irradiación utilizando como fotocatalizador muestras selectas de BiOI sintetizadas en la primer serie de experimentos.

Aunque se estableció una relación directa entre el área superficial y la actividad fotocatalítica, otros factores pueden contribuir para hacer de MI110-40 el material con mayor actividad. En este sentido, la eficiente separación de cargas desempeña un papel muy importante para cualquier fotocatalizador. Por tal motivo se evaluó el espectro de fotoluminiscencia para las muestras de BiOI (Figura 3.25). A partir del análisis de los espectros de emisión de luz se observó

que la muestra MI110-40 es una de las que presentó un espectro con menor intensidad, lo que indica que las cargas permanecen más tiempo en su estado excitado retrasando el proceso de recombinación del par hueco-electrón y presentando por lo tanto una mayor actividad fotocatalítica.

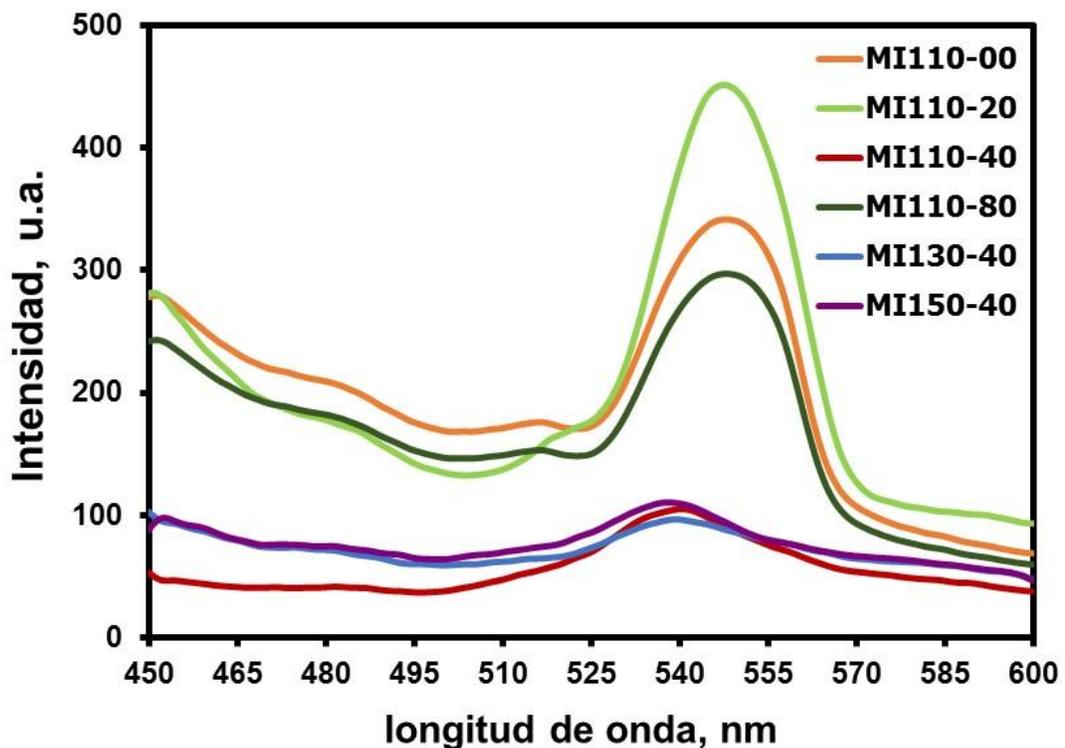


Figura 3.25. Espectros de fotoluminiscencia obtenidos a  $\lambda_{exc}$  400 nm para BiOI sintetizado durante la primer serie de experimentos.

Por su parte, las muestras MI130-40 y MI150-40 presentaron espectros de emisión con baja intensidad similares a MI110-40, lo que es indicativo de una eficiente separación de cargas. Por lo anterior se infiere que la diferencia en sus actividades está relacionada con su baja área superficial. Esta situación fue crítica en las muestras restantes como MI110-00, MI110-20 y MI110-80 donde

una baja área superficial aunada a una ineficiente separación de cargas condujo a una baja actividad fotocatalítica.

En base a lo expuesto se puede deducir que para la eliminación fotocatalítica de NO en fase gas en presencia de BiOI, no es suficiente contar con materiales que presenten una eficiente separación de las cargas, sino que es importante encontrar un equilibrio entre este parámetro y el área superficial del material.

La Figura 3.26 muestra el perfil de la variación de la concentración de NO en función del tiempo de radiación cuando se emplearon las muestras de BiOBr como fotocatalizador. A excepción de la muestra preparada sin EDTA, MBr110-00, todas las muestras mostraron un importante actividad fotocatalítica. El sistema BiOBr mostró una correlación directa entre área superficial y actividad fotocatalítica como en el caso de BiOI, no obstante que para este caso se alcanzaron valores de grado de conversión de NO del orden del 68 a 79%. La mayor actividad fotocatalítica presentada por el oxibromuro de bismuto, en comparación con el oxyoduro, ha sido reportada en la literatura para otros contaminantes y atribuida a la posible formación de campos eléctricos internos en la estructura de BiOBr debidos a la electronegatividad de los iones Br , lo que podría favorecer la separación del par hueco-electrón<sup>58</sup>.

Lo anterior pudo ser confirmado a través de la evaluación de los espectros de fotoluminiscencia obtenidos para los materiales de BiOBr los cuales son presentados en la Figura 3.27.

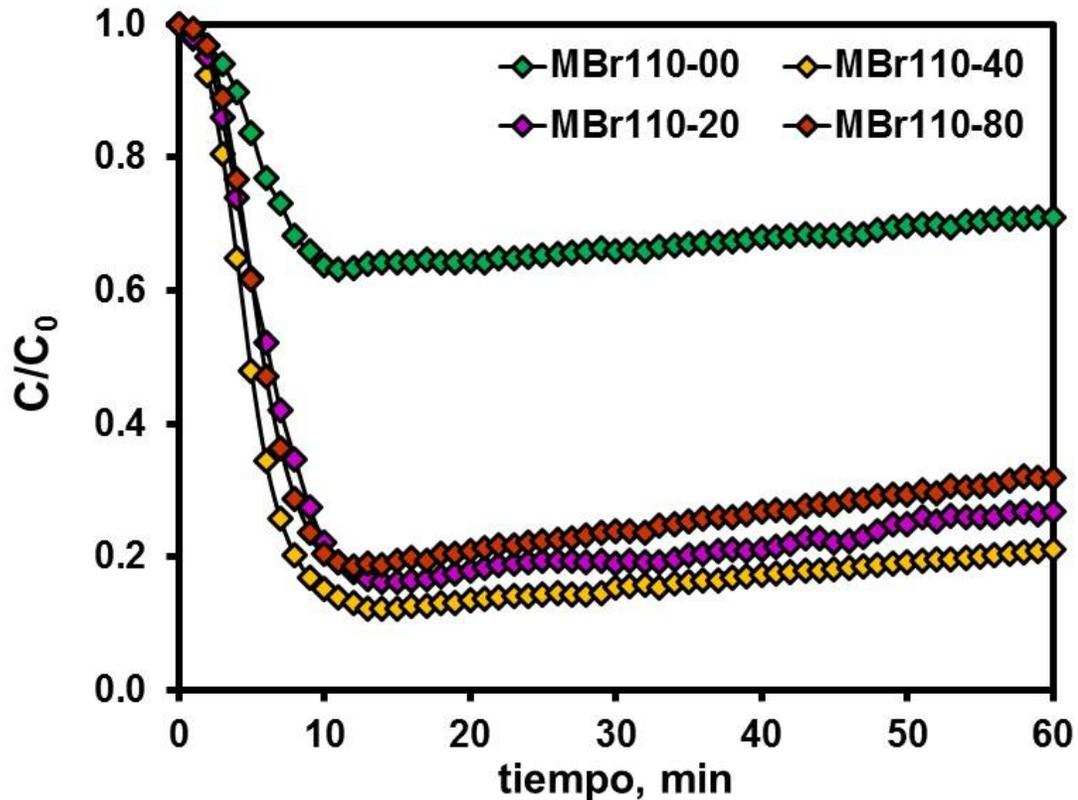


Figura 3.26. Perfil de la variación de la concentración de NO como  $C/C_0$  en función del tiempo utilizando como fotocatalizador muestras selectas de BiOBr sintetizadas en la primer serie de experimentos.

La intensidad de los espectros de emisión para las diferentes muestras de BiOBr presentó poca variación entre sí, siendo incluso similar para las muestras con 20 y 40% de EDTA, cuyas actividades fotocatalíticas correspondieron a grados de conversión de 74 y 79%, respectivamente. Sin embargo la muestra MBr110-80 que presentó el espectro de emisión con menor intensidad, contrario a lo esperado, mostró un ligero menor grado de conversión (68%). Esto puede ser explicado por el hecho de que presentando similar eficiencia en el proceso de separación de cargas, el efecto área superficial es un factor director en la actividad fotocatalítica.

En comparación con las muestras homólogas de BiOI, la intensidad de los espectros de emisión obtenidos para las muestras de BiOBr fue de menor intensidad. Estos resultados están en concordancia con la mayor actividad fotocatalítica en la fotooxidación de NO obtenida para BiOBr, debido a un proceso de separación de cargas más eficiente que lo observado para las muestras de BiOI.

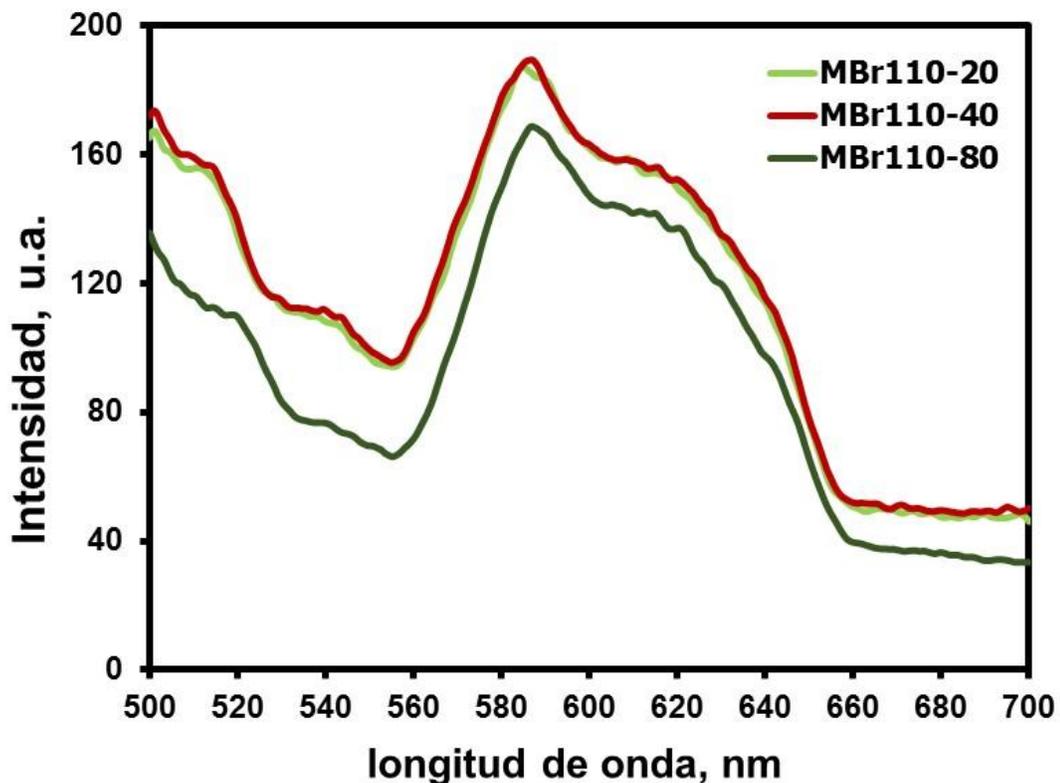


Figura 3.27. Espectros de fotoluminiscencia obtenidos a  $\lambda_{exc}$  430 nm para BiOBr sintetizado durante la primer serie de experimentos.

Cabe mencionar que los resultados obtenidos son notables con respecto a lo previamente reportado para el uso de BiOBr como fotocatalizador efectivo en la fotooxidación de NO<sup>31-33,41,113</sup>, donde el máximo de conversión de NO reportado

es apenas del 45%. Nuevamente, para esta primer serie de experimentos, la muestra preparada con un contenido de 40% de EDTA en el medio de reacción mostró la mayor actividad, si bien el área alcanzada fue de sólo  $21 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Por lo anterior, es de esperar un importante área de oportunidad en los materiales preparados en la segunda serie de experimentos dados sus mayores valores de área superficial específica.

### **3.4.2 SEGUNDA SERIE DE EXPERIMENTOS. FOTOOXIDACIÓN DE NO.**

En la segunda serie de experimentos, donde se eliminó el exceso de ion I del medio de reacción, se obtuvieron materiales con morfología de micro-esferas y mayores valores de área superficial.

La Figura 3.28 muestra la variación de la concentración de NO con respecto al tiempo de radiación obtenida utilizando como fotocatalizador las muestras de BiOI preparadas en la segunda serie de experimentos. En principio, la muestra MI00-00 preparada en ausencia de EDTA mostró nula actividad fotocatalítica, confirmando la importancia de la presencia de EDTA en el medio de formación de BiOI. Las muestras preparadas con distintas concentraciones de EDTA mostraron una notable mejora en sus propiedades fotocatalíticas con respecto a sus homólogas preparadas en la primera serie de experimentos. Lo anterior denota que además de la presencia de EDTA en el medio, la relación de iones  $\text{Bi}^{3+}/\text{I}$  en el medio de reacción desempeñó un papel importante en las propiedades fisicoquímicas del material formado. Igualmente se observó una directa correlación entre el área superficial del material y su actividad fotocatalítica, destacando nuevamente que la concentración de EDTA del 40% produjo el fotocatalizador de BiOI con el mayor grado de conversión NO, que en este caso representó un valor cercano al 70%.

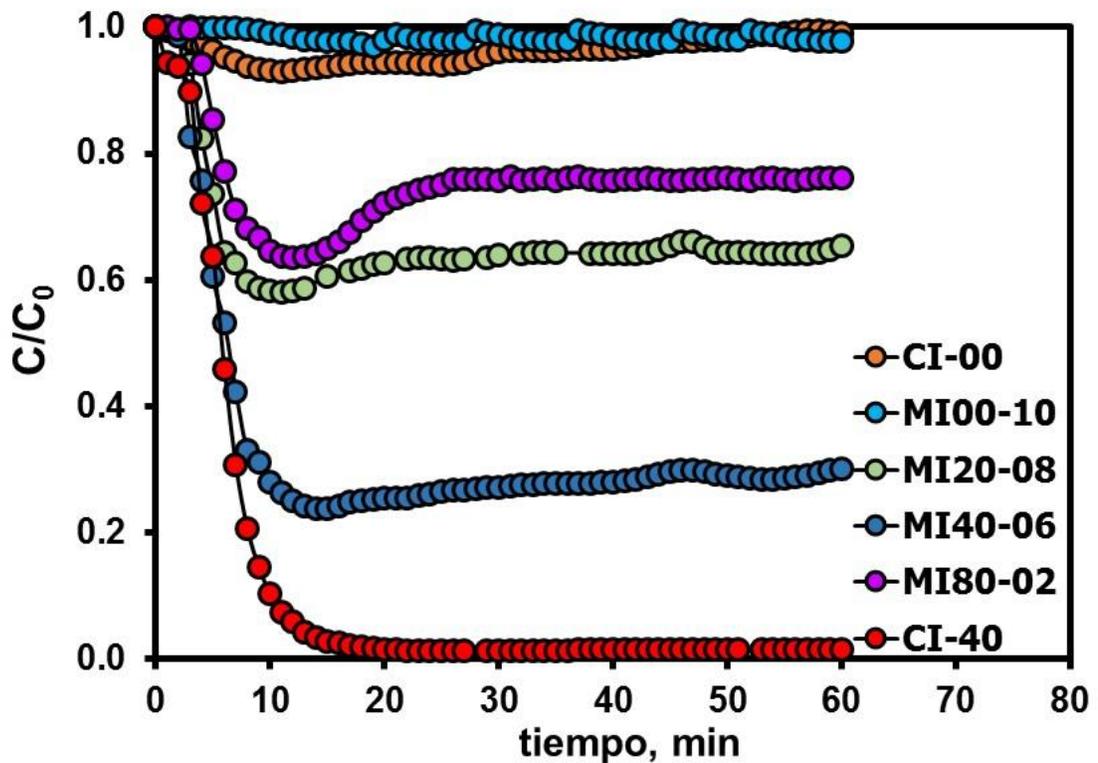


Figura 3.28. Variación en la concentración de NO ( $C/C_0$ ) con respecto al tiempo de irradiación para muestras de BiOI sintetizadas en la segunda serie de experimentos.

Estos resultados representan un avance significativo con respecto a lo reportado en bibliografía sobre la actividad de BiOI para la reacción de fotooxidación de NO. No obstante, un notable mejor desempeño fue observado en los fotocatalizadores preparados por coprecipitación empleando la óptima concentración de EDTA detectada en el sistema, esto es, la necesaria para secuestrar el 40% del ion bismuto del medio de reacción. Un incremento importante en la capacidad de eliminación de NO fue observada, siendo el área superficial uno de los parámetros con mayor contribución a la actividad fotocatalítica en fase gas. Las muestras preparadas con 40% de EDTA MI40-06 y CI-40 cuyas áreas fueron  $36.71$  y  $47.45 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , disminuyeron la concentración de NO en un 70 y 98% respectivamente.

La Figura 3.29 muestra los espectros de emisión de fotoluminiscencia obtenidos para las muestras de BiOI de la segunda serie de experimentos, en la cual se observa que los valores de actividad fotocatalítica están relacionados con la eficiencia del proceso de separación de cargas. Así, las muestras CI-40 y MI40-06 con los mayores % de conversión de NO correspondieron a los espectros de emisión con menor intensidad, seguida en intensidad por el espectro de emisión de la muestra MI20-08 con un grado de conversión de NO del 35%, y finalmente por la muestra MI80-02 con un grado de conversión del 24%.

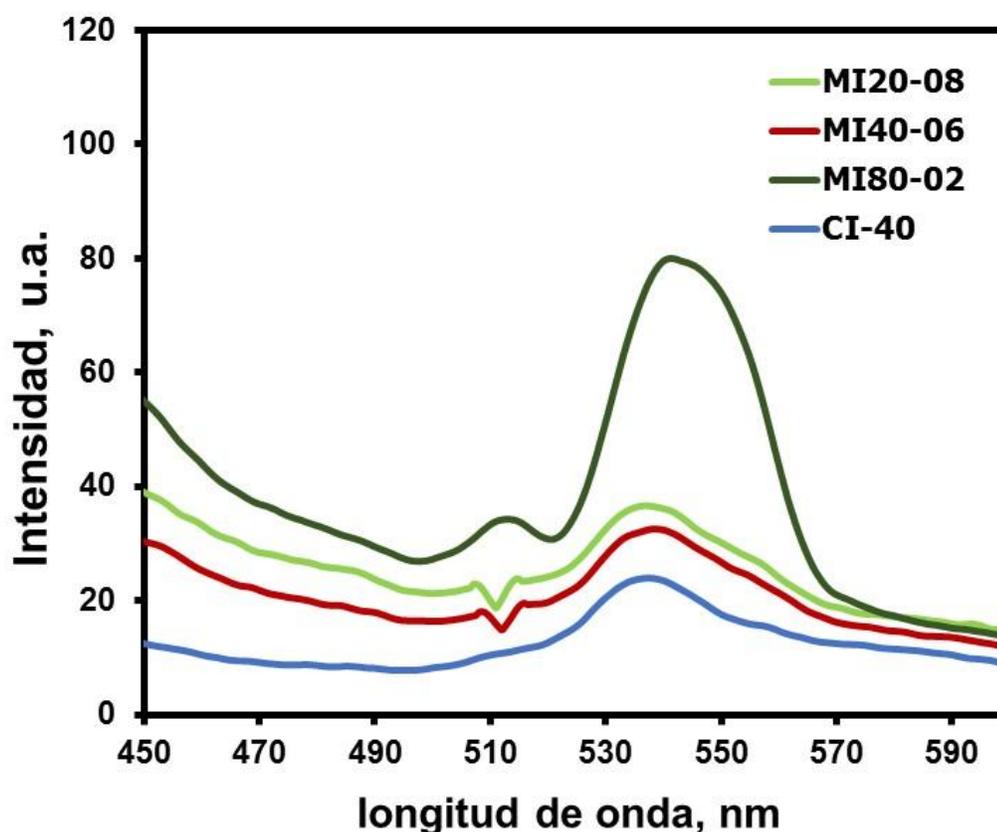


Figura 3.29. Espectros de fotoluminiscencia obtenidos a  $\lambda_{exc}$  400 nm para BiOI sintetizado durante la segunda serie de experimentos.

El origen de la notable actividad observada en la muestra CI-40 puede relacionarse con varios factores. De acuerdo al estudio realizado, el uso de EDTA al 40% de lo necesario para acomplejar el total de ion bismuto añadido representa un valor óptimo en el sistema para a) reducir su tamaño de partícula, b) aumentar su área superficial, c) promover la formación de micro-esferas, d) promover el crecimiento cristalino en la dirección [110]. Todos estos factores fueron potenciados cuando la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente, dando la pauta para un control en el proceso de nucleación y su lento crecimiento; logrando con esto obtener materiales con una mayor eficiencia en el proceso de la separación del par hueco-electrón.

En concordancia con lo descrito hasta ahora, las muestras de BiOBr preparadas en la segunda serie de experimentos mostraron incrementos en el grado de conversión de NO con respecto a la de sus muestras homólogas preparadas en la primera serie de experimentos, véase la Figura 3.30. Notable es el hecho de que la muestra preparada en ausencia de EDTA, MBr-00, mostró un importante grado de conversión de NO del orden del 50%. De igual forma, para las muestras de BiOBr sintetizadas en presencia de EDTA, la actividad fotocatalítica en la degradación de NO fue incrementada. Sin embargo a diferencia de la primera síntesis, el mayor grado de conversión de NO fue obtenido para la muestra preparada con una concentración de EDTA del 80%. Con la finalidad de determinar la concentración de EDTA óptima se realizó una síntesis adicional con 60% de agente quelante, encontrándose en esta concentración un grado de conversión de NO de 94%. El mismo valor fue obtenido para la muestra MBr80-02 y la muestra preparada por coprecitación CBr-60, todas ellas con equivalentes valores de área superficial ( $32-36 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). De esta forma, los materiales con mayor área superficial y con morfología de microesferas MBr-60, MBr-80 y CBr-60 mostraron el mayor grado de conversión de NO con un 94%.

Los espectros de emisión de fotoluminiscencia (Figura 3.31) de las muestras MBr-60, MBr-80 y CBr-60 presentaron la menor intensidad, correspondiente a una eficiente separación de cargas lo que favoreció la actividad fotocatalítica y la obtención de altos grados de conversión de NO. Mientras que las muestras con menores grados de conversión MBr20-08 y MBr40-06 presentaron espectros de emisión con mayor intensidad y una menor actividad fotocatalítica.

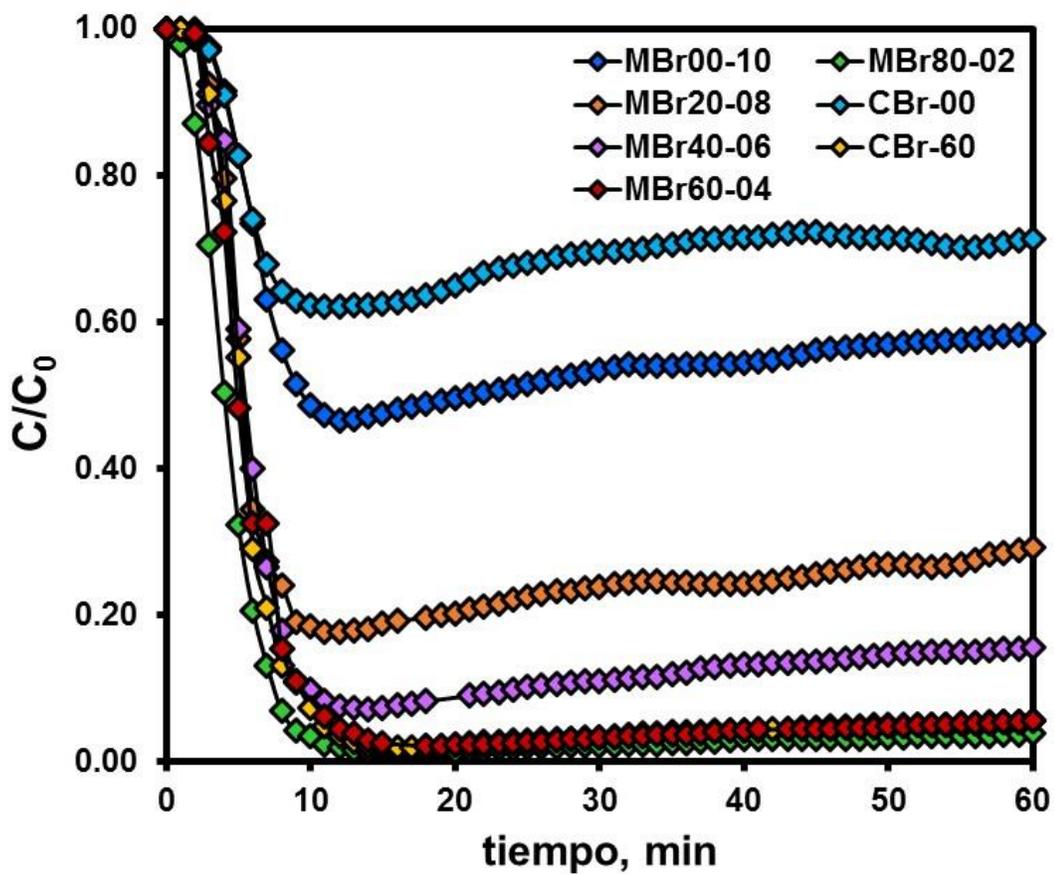


Figura 3.30. Variación en la concentración de NO ( $C/C_0$ ) con respecto al tiempo de irradiación para muestras de BiOBr sintetizadas en la segunda serie de experimentos.

La eficiencia en la separación de las cargas, como se mencionó con anterioridad, es promovida por la formación de campos eléctricos internos favorecidos por la estructura laminar de BiOBr. Adicionalmente, la disminución del espesor y el tamaño de las láminas que conforman las diferentes morfologías de BiOBr disminuyen las posibilidades de la recombinación de las cargas, favoreciendo la migración del par hueco electrón a la superficie del fotocatalizador.

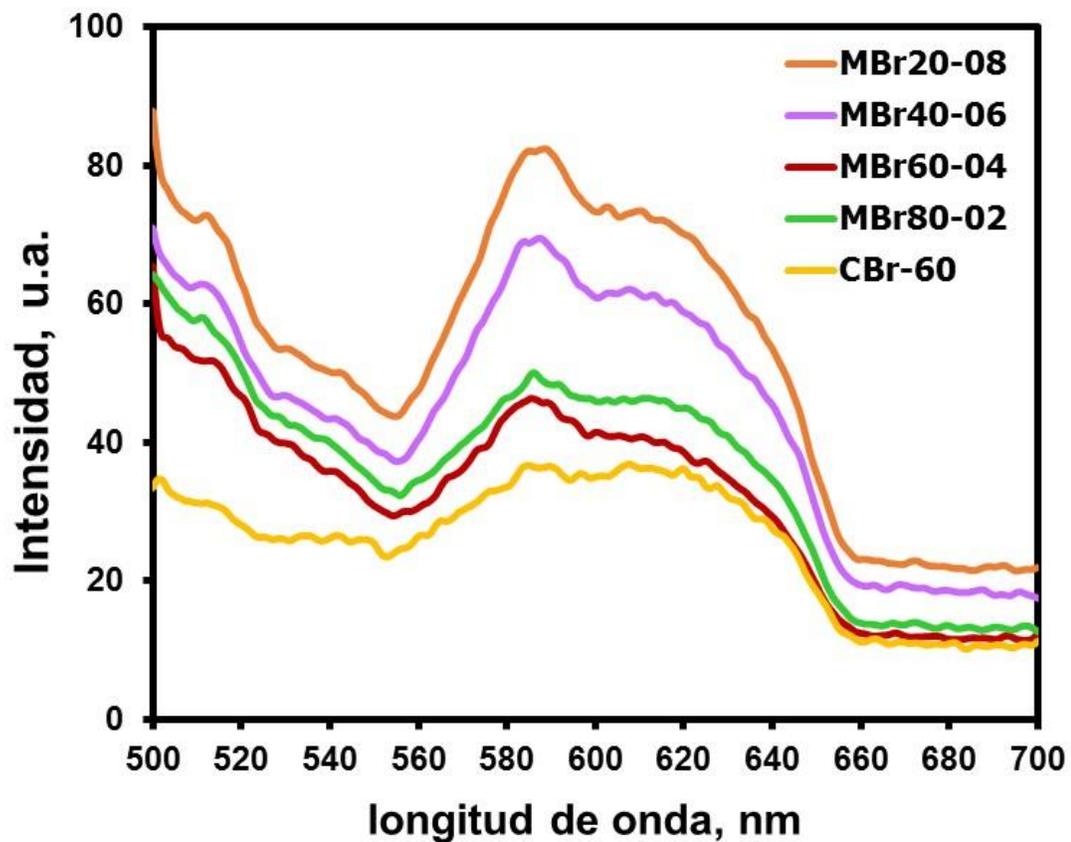


Figura 3.31. Espectros de fotoluminiscencia obtenidos a  $\lambda_{exc}$  430 nm para BiOBr sintetizado durante la segunda serie de experimentos.

Los valores de conversión de NO alcanzados fueron mayores a los reportados en la literatura para fotocatalizadores no basados en  $\text{TiO}_2$ , que son activados con luz visible. La Tabla 1.4 resume propiedades físicas y el grado de conversión de NO de los materiales reportados en literatura. En dicha Tabla se observan materiales con grados de conversión de NO cercanos al 80%, que a diferencia de los materiales aquí preparados suelen requerir procedimientos de síntesis más elaborados al ser materiales compuestos o dopados. Adicionalmente, como se comentó en la sección 1.4.1 los valores más altos de grado de conversión de NO reportados son de 45% para BiOBr y 60% para BiOI<sup>31,34</sup>. En comparación la Tabla 3.5 resume las propiedades físicas y el grado de conversión de NO obtenidos para los materiales con mayor actividad fotocatalítica desarrollados en este trabajo.

Tabla 3.5. Resumen de propiedades físicas y grado de conversión de NO obtenidos para los fotocatalizadores CI-40 y CBr-60.

Fotocatalizador	Grado de conversión NO, %	BET $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$E_g$ eV	Morfología
BiOI (CI-40)	98	47	1.90	microesferas
BiOBr (CBr-60)	94	36	2.85	microesferas

### 3.4.3 FOTOOXIDACIÓN DE NO PARA CI-40 Y CBr-60 BAJO DIFERENTES CONDICIONES DE MEDICIÓN.

En el desarrollo de fotocatalizadores que puedan ser incorporados en la matriz de materiales de construcción para la purificación de aire es importante conocer su actividad fotocatalítica en presencia de humedad relativa, así como la estabilidad del mismo ante varios ciclos de uso.

En base a los resultados obtenidos se realizó una serie de experimentos eligiendo de manera representativa a las muestras CI-40 y CBr-60 con la finalidad de evaluar a detalle su desempeño como posibles fotocatalizadores dado su alto grado de conversión en la fotooxidación de NO.

La Figura 3.32 muestra el desempeño de los materiales seleccionados en condiciones de un 70% de humedad relativa. Este estudio es importante ya que la presencia de humedad del medio ambiente puede favorecer o inhibir la eliminación de NO. La molécula de agua puede actuar como precursora de radicales hidroxilo, intermediario en los procesos fotocatalíticos o bien un exceso de ésta puede saturar los sitios activos en la superficie del fotocatalizador disminuyendo así la adsorción de los contaminantes y la capacidad para eliminarlos. De la Figura 3.32 se puede inferir que la humedad relativa de hasta un 70% no afecta significativamente la actividad fotocatalítica de los materiales CBr-60 y CI-40, siendo éste último el de mejor desempeño disminuyendo sólo un 6% (de 98 a 92%) el grado de conversión de NO, mientras que CBr-60 presentó una disminución del 12% (de 94 a 82%).

La estabilidad del fotocatalizador es importante para garantizar que el material mantendrá su capacidad para eliminar contaminantes a través del tiempo. La Figura 3.33 muestra 4 ciclos fotocatalíticos sucesivos, en los cuales puede observarse que ambos materiales presentaron una excelente estabilidad, al

mantener su capacidad para eliminar la molécula de NO. Asimismo, este experimento corrobora que fue indispensable la combinación fotocatalizador/radiación para observar un decremento en la concentración de NO.

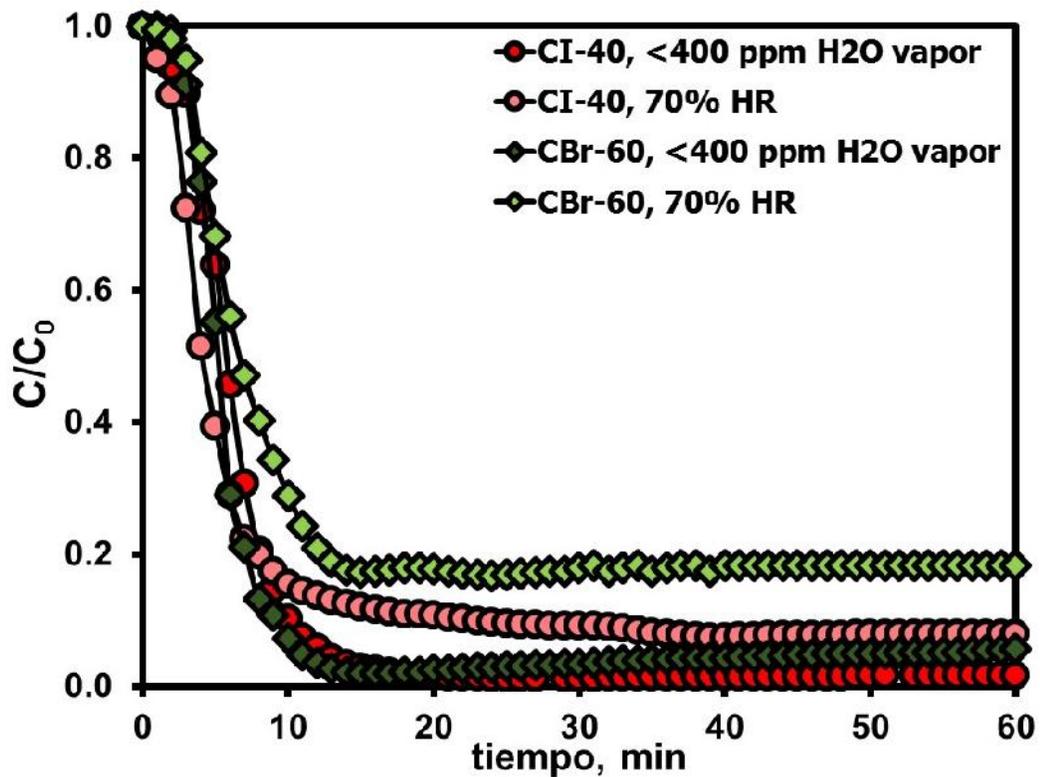


Figura 3.32 Desempeño de los fotocatalizadores CI-40 y CBr-60 en condiciones de 70% de humedad relativa (HR).

Para confirmar la actividad fotocatalítica de las muestras CI-40 y CBr-60 sólo bajo luz visible y descartar la activación del fotocatalizador por contribución de la luz UV, se realizó una evaluación utilizando una lámpara LED con pico de emisión a 556 nm, libre de radiación UV.

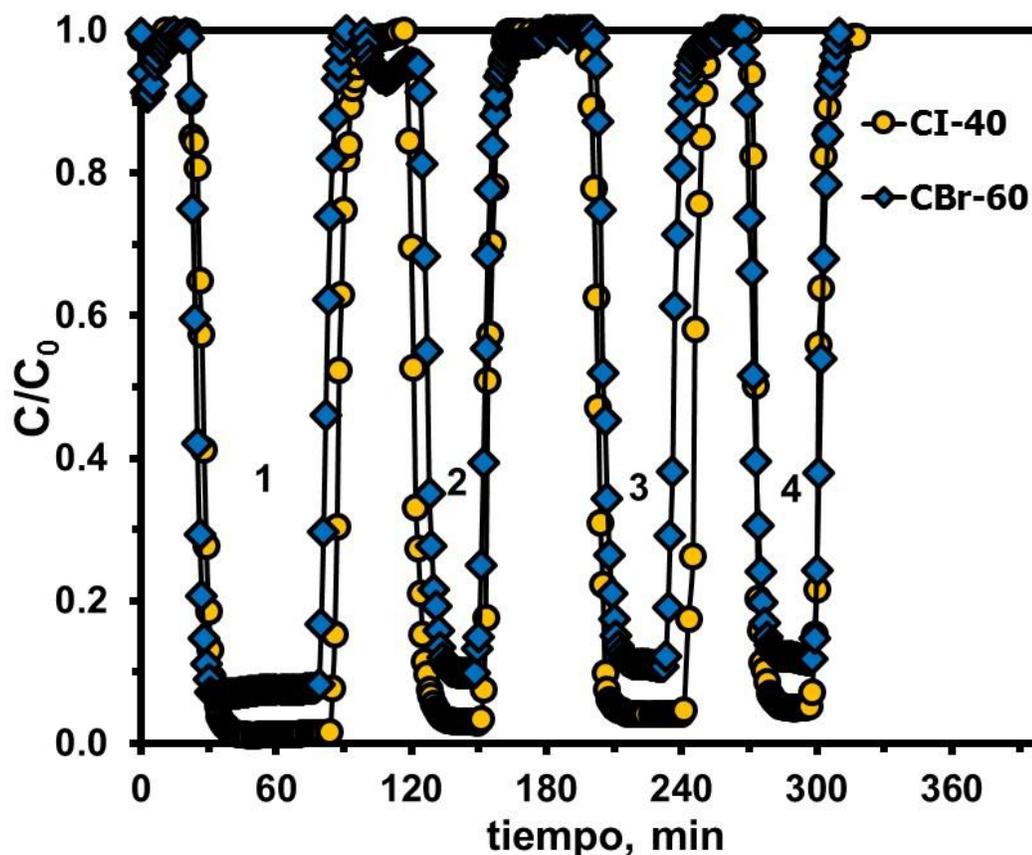


Figura 3.33. Evaluación de estabilidad de los fotocatalizadores CI-40 y CBr-60 durante 4 ciclos sucesivos.

La Figura 3.34 muestra el perfil de la variación de NO cuando fueron utilizadas como fotocatalizadores las muestras CI-40 y CBr-60, así como su comparativo con el fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25). La actividad mostrada por las muestras de  $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) fue promovida primordialmente por la radiación visible, al mantener su capacidad de eliminación de NO cercana al 100%, al igual que en las mediciones previas.

El desempeño del P25 en la eliminación de NO bajo luz visible fue asociada con las vacancias de oxígeno en las fronteras de grano de la anatasa y el rutilo, lo que permitió un grado de conversión de NO de 24%<sup>114</sup>.

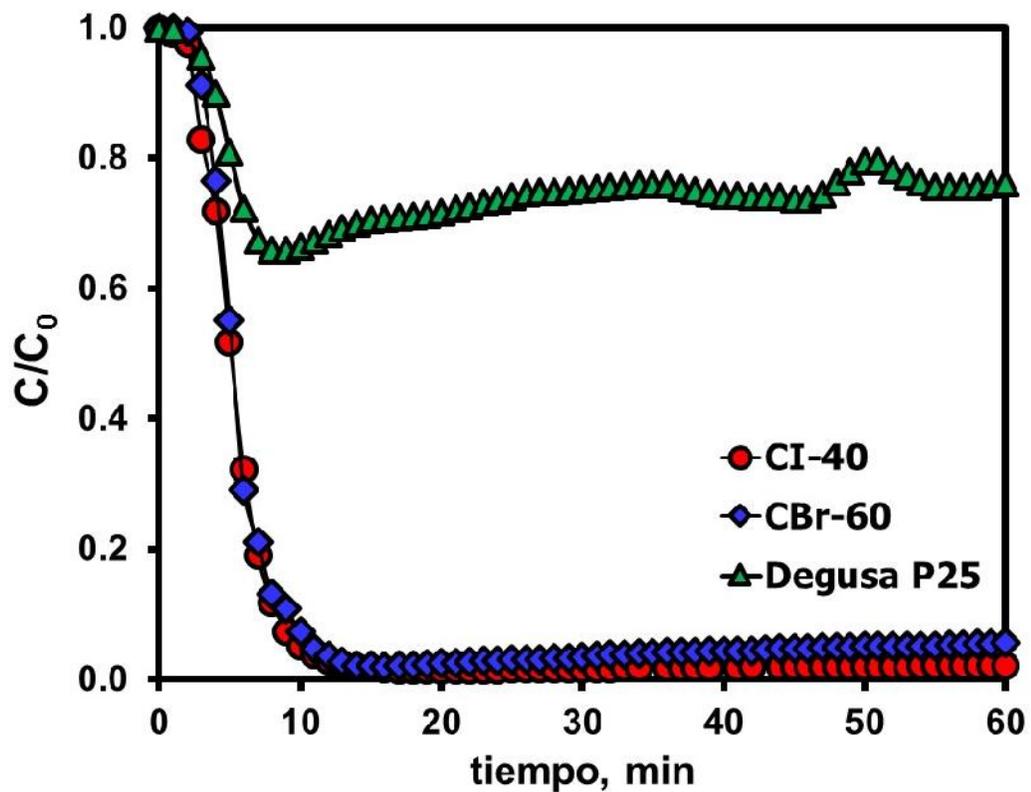


Figura 3.34. Comparativo de la actividad fotocatalítica de las muestras CI-40, CBr-60 y Degussa P25 bajo luz visible (LED  $\lambda_{\text{máx}}$  556 nm).

Por lo anterior puede inferirse que los materiales BiOI y BIOBr son fotocatalizadores estables y mantienen su actividad fotocatalítica en presencia de valores de alta humedad relativa, siendo activados con radiación electromagnética de la región visible.

### 3.4.4 SELECTIVIDAD A ESPECIES IÓNICAS ( $\text{NO}_2^-$ Y $\text{NO}_3^-$ ) PARA CI-40 Y CBr-60 EN EL PROCESO DE FOTOXIDACIÓN DE NO.

Una de las tareas más importante en el tema de purificación del aire es transformar los contaminantes a productos inocuos o con menor toxicidad que el contaminante que se desea eliminar. Así, para la eliminación de gases tipo  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) el proceso de fotooxidación completa debe producir iones nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) y nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) como lo indica el mecanismo de la sección 1.3. La Figura 3.35 muestra el perfil de la variación de la concentración de NO y  $\text{NO}_2$  generado durante el proceso de fotocatalisis utilizando de manera representativa la muestra CI-40 como fotocatalizador.

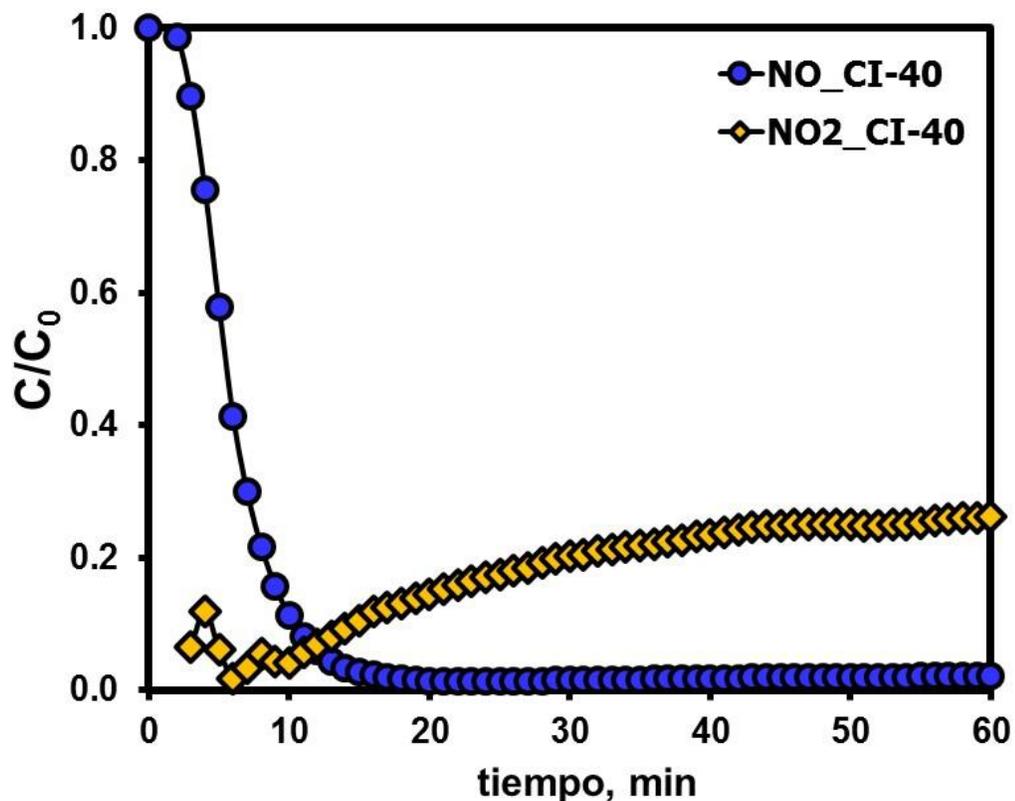


Figura. 3.35. Perfil de la variación de NO y generación de  $\text{NO}_2$  durante la reacción de fotooxidación de NO utilizando la muestra CI-40 como fotocatalizador.

De acuerdo a literatura, la selectividad de un fotocatalizador para convertir el NO a iones nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) y nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) puede ser calculada de acuerdo a la ecuación (3.7)<sup>115</sup>.

$$S = \left( 1 - \left( \frac{N_{2t}}{N_t - N_{2t}} \right) \right) \times 100 \quad \text{ec. 3.7}$$

donde:

$N_{2t}$  es la concentración de  $\text{NO}_2$  al tiempo  $t$ ,

$N_{0i}$  es la concentración inicial de NO,

$N_{0t}$  es la concentración de NO al tiempo  $t$ .

En base a este cálculo la selectividad a especies iónicas ( $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ ) para la muestra CI-40 fue de 74.05%.

A fin de determinar la naturaleza del producto final de la fotooxidación de NO se cuantificó la cantidad formada de iones nitrito y nitrato mediante métodos colorimétricos. Para tal fin, la muestra CI-40 se lavó con agua desionizada para eliminar los residuos de nitrito y/o nitrato que pudieran haberse adsorbido en la superficie del fotocatalizador durante el proceso de síntesis. La Figura 3.36 muestra el acumulado en  $\mu\text{moles}$  obtenido para iones  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  que fue removido durante los diferentes lavados. Una vez que se obtuvo un valor constante en el acumulado de  $\mu\text{moles}$  de las especies iónicas en al menos 3 lavados sucesivos, el material CI-40 fue evaluado en el proceso de fotooxidación de NO para determinar la cantidad de los iones  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  generados por el proceso de fotocatalisis. Concluido este paso el polvo fue sometido nuevamente a un lavado para cuantificar las especies iónicas; el valor obtenido fue representado nuevamente en la gráfica como el acumulado de  $\mu\text{moles}$ ,

presentándose un incremento significativo en la cantidad acumulada después del proceso de fotocatalisis.

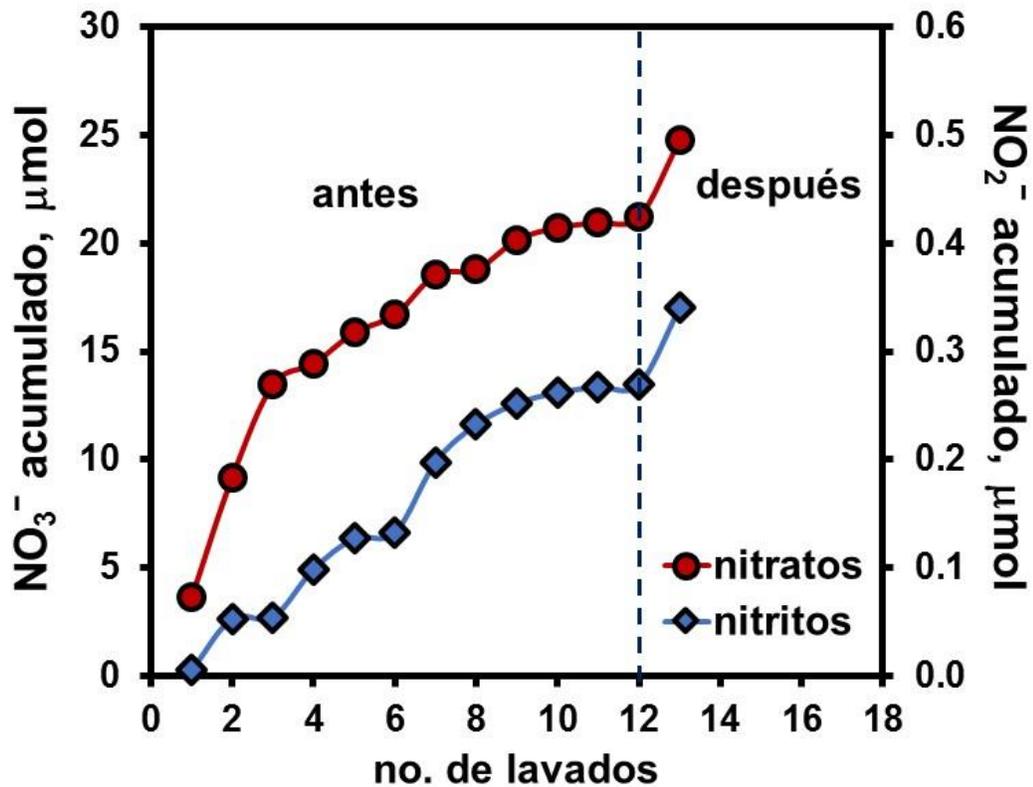


Figura 3.36. Masa acumulada de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) y nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) antes y después del proceso de fotocatalisis usando CI-40 como fotocatalizador representativo.

De acuerdo al análisis correspondiente, la muestra CI-40 tuvo una conversión a iones nitrato de 77.9% y a iones nitrito de 1.6%. Lo anterior indica que la muestra CI-40 presentó una alta selectividad a iones nitrato, a la vez que valida el valor obtenido por la ec. 3.7 mediante mediciones de  $\text{NO}_2$  generado.

De igual forma la selectividad a especies iónicas fue evaluada para la muestra CBr-60. La Figura 3.37 muestra el correspondiente perfil de la variación de la

concentración de NO y NO<sub>2</sub> generado durante el proceso de fotocatalisis utilizando el material CBr-60 como fotocatalizador. Se puede observar que la selectividad de este material es mayor que la obtenida para BiOI. La muestra CBr-60 es altamente selectiva al convertir, de acuerdo a la ecuación (3.7), el 98% de NO en iones nitritos y nitratos.

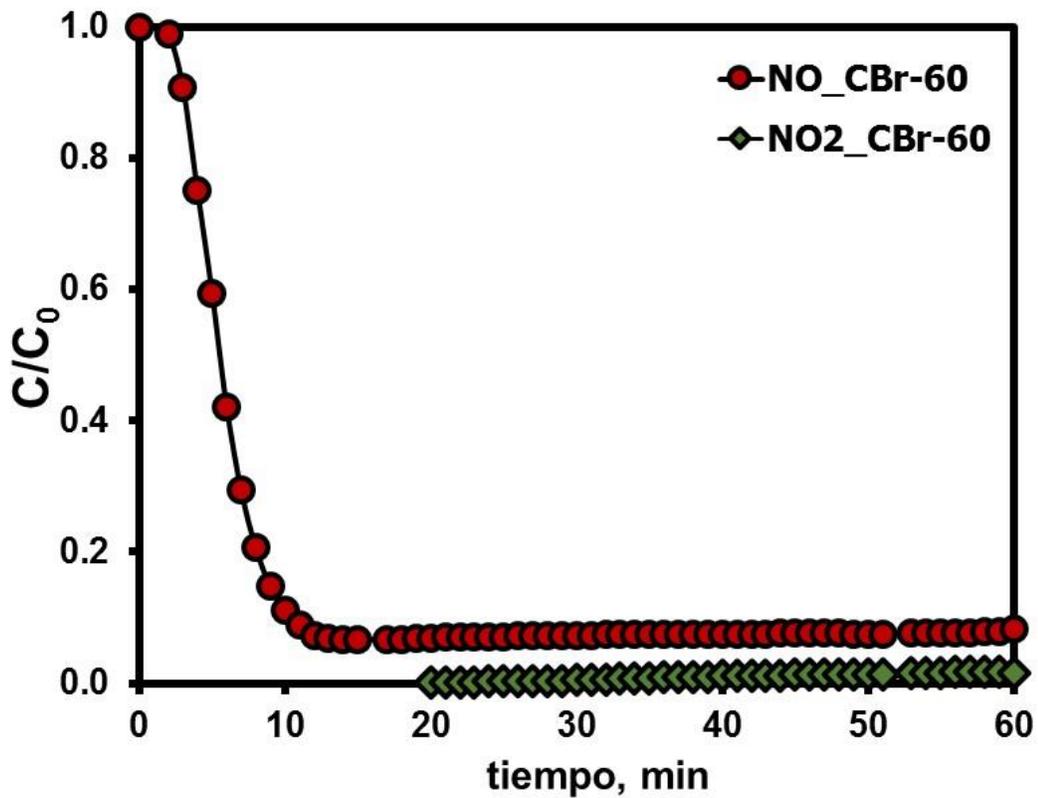


Figura. 3.37 Generación de NO<sub>2</sub> durante la reacción de fotooxidación de NO al utilizar CBr-60 como fotocatalizador.

La naturaleza de los productos finales del proceso de fotooxidación de NO en presencia de CBr-60 fueron cuantificados por el método colorimétrico, presentando una conversión a iones nitrato de 98.24% y a iones nitrito de 0.74%. La Figura 3.38 presenta el gráfico obtenido de la masa acumulada para

las especies iónicas después de cada lavado del fotocatalizador, antes y después de la reacción fotocatalítica. Nuevamente fue observada una estrecha concordancia en los valores obtenidos por los dos métodos utilizados para el cálculo de la selectividad de la reacción.

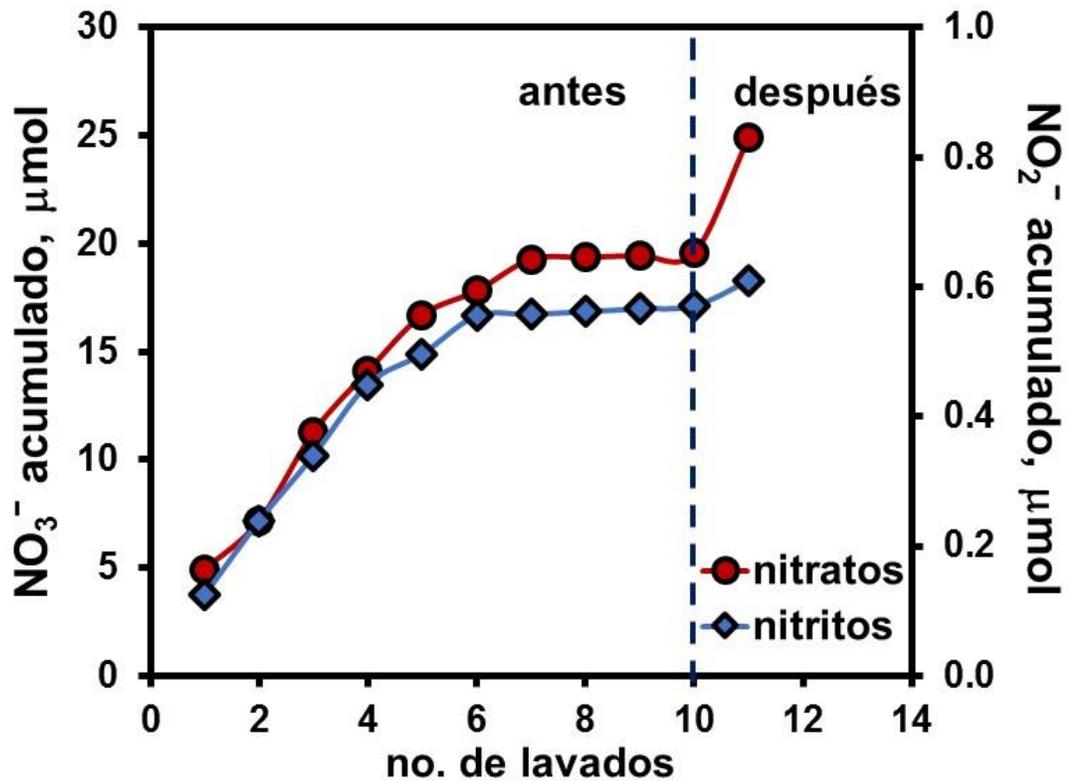


Figura 3.38. Masa acumulada de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) y nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) antes y después del proceso de fotocatalisis usando CBr-60 como fotocatalizador.

### 3.4.5 MECANISMO PARA EL PROCESO DE FOTOOXIDACIÓN DE NO.

Para comprender el proceso fotocatalítico en el que participan BiOI y BiOBr se determinó el mecanismo del proceso de la fotooxidación de NO en presencia de CI-40 y CBr-60 bajo la acción de radiación UV-Visible.

Se realizaron una serie de experimentos en presencia de diferentes sustancias captadoras de radicales libres (*scavengers*) cuya finalidad es atrapar las diferentes especies activas que podrían estar participando en el proceso fotocatalítico. Los *scavengers* utilizados fueron: a) alcohol isopropílico (IPA) para el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), b) p-benzoquinona (p-BQ) para el radical superóxido ( $\text{O}_2\cdot$ ) y c) yoduro de potasio (KI) para atrapar huecos<sup>116</sup>.

La Figura 3.39 presenta los cambios en el perfil de la variación de NO ( $C/C_0$ ) y el grado de conversión obtenido en presencia de cada *scavenger* para: a-b) CI-40 y c-d) CBr-60. En estas gráficas puede observarse que para ambos materiales BiOI y BiOBr, la presencia de IPA y KI tiene efectos menores sobre la actividad fotocatalítica. No así cuando se utilizó p-BQ, la presencia de este agente afectó adversamente la cinética de la fotooxidación de NO y por lo tanto la actividad fotocatalítica decayó en un 57% para CI-40 y hasta en un 79% para CBr-60, lo que permite inferir que la principal especie reactiva en la fotooxidación de NO es el radical superóxido.

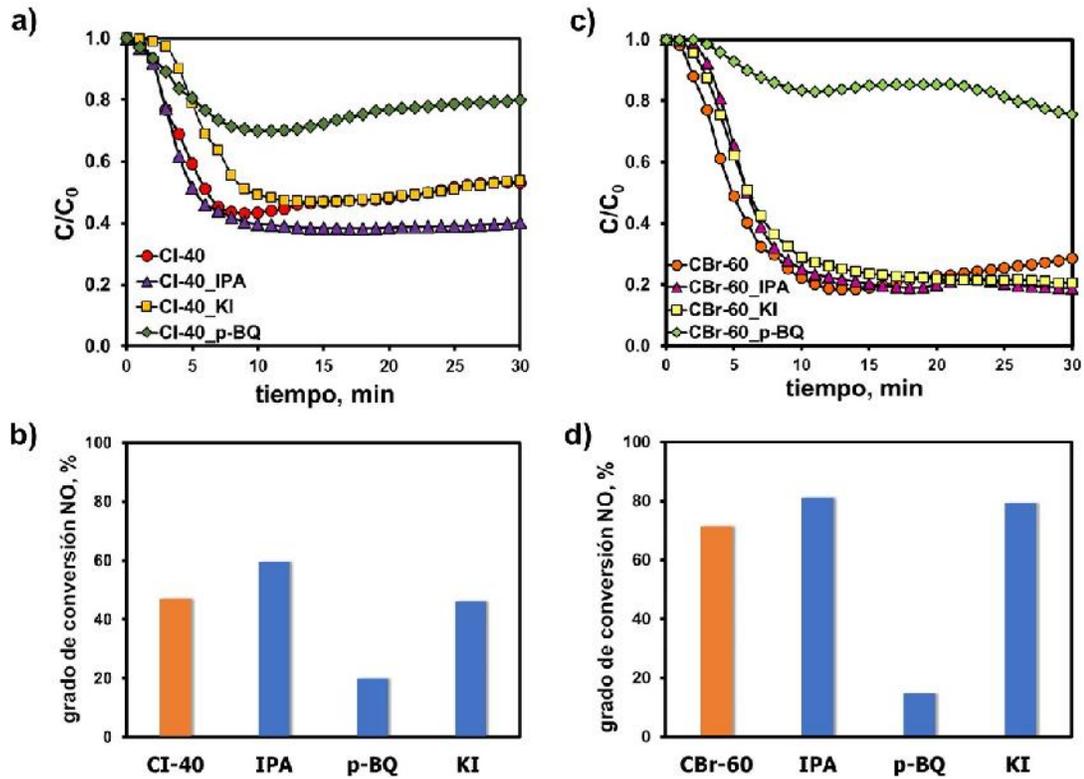
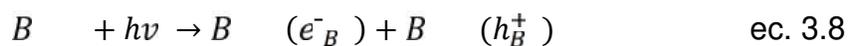
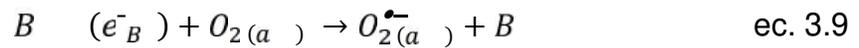


Figura 3.39. Cambios en el perfil de la variación de la concentración y grado de conversión de NO obtenidos al realizar el proceso fotocatalítico en presencia de diferentes captadores de especies reactivas para: a-b) CI-40 y c-d) CBr-60.

Con base a los resultados anteriores, el mecanismo para el proceso de fotooxidación de BiOX (X=Br, I) puede ser propuesto a través de la siguiente serie de ecuaciones. El BiOX es activado con radiación UV-Visible de energía igual o mayor que la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) generando los portadores de carga, el hueco en la banda de valencia y el electrón en la banda de conducción, ecuación (3.8):



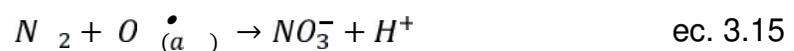
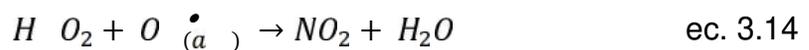
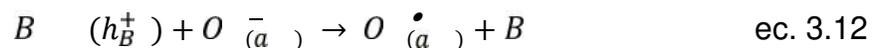
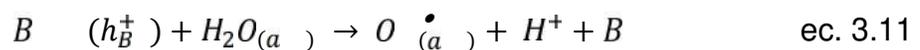
El electrón reacciona con el  $O_2$  adsorbido en la superficie del oxihaluro generando el radical superóxido, ecuación (3.9):



El NO adsorbido reacciona con el radical superóxido, siendo oxidado a iones nitrato ecuación (3.10):



El EDTA adsorbido y la formación de vacancias de oxígeno en la superficie de BiOI, detectadas por XPS en la sección 3.2.3, pueden ser los principales contribuyentes para la fotooxidación de NO mediante radicales superóxidos, ya que el EDTA (conocido *scavenger*)<sup>117-118</sup> actúa como trampa de los huecos favoreciendo la separación del par hueco-electrón. A su vez las vacancias de oxígeno actúan como trampas para los electrones, los cuales pueden así estar disponibles para reaccionar con el oxígeno adsorbido. Al estar presente el EDTA, la cantidad de huecos disponibles para participar en la fotooxidación se ve disminuida, por lo que aunque en menor escala las siguientes reacciones podrían estar presentes en el proceso de fotooxidación, dada la baja generación de NO<sub>2</sub> detectado en las mediciones, ecuaciones 3.11-3.15:



A partir de lo anterior es posible inferir que el proceso de fotooxidación de NO en presencia de BiOI y BiOBr se lleva a cabo a través de la formación de radical superóxido ( $O_2^{\bullet}$ ), el cual es la especie reactiva predominante y favorece la selectividad de BiOX para nitritos y nitratos.

En base a los resultados obtenidos se puede considerar el potencial de BiOI y BiOBr para ser utilizados en materiales de construcción para aplicaciones en purificación de aire de ambientes exteriores, siendo materiales activados con radiación electromagnética de la región visible y altamente selectivos a la formación de especies iónicas.

---

# **CAPÍTULO 3**

# **RESULTADOS**

# **Y**

# **DISCUSIÓN**

## **PARTE II**

## **BiOCI**

*“...Y todo lo que hagáis, hacedlo de corazón, como para el Señor y no para los  
hombres.” Col 3:23*

---

## PARTE II. OXICLORURO DE BISMUTO.

La síntesis del oxiclорuro de bismuto (BiOCl) se llevó a cabo por los métodos de: a) síntesis por irradiación con microondas y b) coprecipitación. En ambos métodos fue utilizada la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como agente estructurante y retardante de la reacción de formación del producto.

Con la finalidad de potenciar la actividad fotocatalítica de BiOCl en la reacción de fotooxidación de NO, se realizó un diseño de experimentos empleando el programa de cómputo MODDE 7. De acuerdo a lo observado durante la síntesis de los sistemas de BiOI y BiOBr, se eligió la concentración de EDTA y a la temperatura como los parámetros experimentales a modificar, teniendo como superficie de respuesta el grado de conversión de NO alcanzado luego de un tiempo establecido. Las condiciones experimentales para la síntesis fueron mostradas en la Tabla 2.3. En este capítulo se discutirá la síntesis, la caracterización de los diferentes materiales, la actividad fotocatalítica de los mismos y la relación de esta propiedad con sus demás propiedades fisicoquímicas.

### 3.5 SÍNTESIS.

Al igual que la síntesis de BiOI y BiOBr, la síntesis del oxiclорuro de bismuto presentó como intermediario de reacción el correspondiente haluro de bismuto, en este caso BiCl<sub>3</sub>. Esta sustancia es un precipitado blanco fácilmente hidrolizable en el mismo medio de reacción que da lugar a la formación de BiOCl como producto final, el cual de acuerdo a las condiciones de síntesis presentó una ligera variación en tonalidades de blanco a beige. Asimismo, la

reacción de formación de BiOCl bajo diferentes condiciones experimentales presentó un rendimiento de reacción alto, con una variación entre 89.7 y 96.5% para las diferentes muestras preparadas.

## **3.6 CARACTERIZACIÓN.**

### **3.6.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO (DRX).**

La Figura 3.40 presenta los difractogramas de rayos-X obtenidos para las diferentes muestras de oxiclورو de bismuto sintetizadas por irradiación con microondas. Las reflexiones de la fase cristalina obtenida correspondieron en todos los casos con las reportadas para el BiOCl (JCPDS-01-082-0485), por lo que los materiales fueron obtenidos en forma pura de acuerdo a la sensibilidad de esta técnica.

Las muestras MCI-1 y MCI-2 preparadas con el mismo contenido de EDTA (20%) a diferente temperatura, presentaron patrones con reflexiones ensanchadas y de baja intensidad cuando la síntesis se realizó a baja temperatura (100°C) y reflexiones angostas de mayor intensidad para la síntesis a 150°C. Cuando se trabajaron las mismas temperaturas de síntesis (100 y 150°C), y se incrementó el contenido de EDTA a 80% (muestras MCI-3 y MCI-4) se obtuvieron patrones con reflexiones que presentaron un mayor ensanchamiento en comparación con las muestras sintetizadas con 20% de EDTA (MCI-1 y MCI-2).

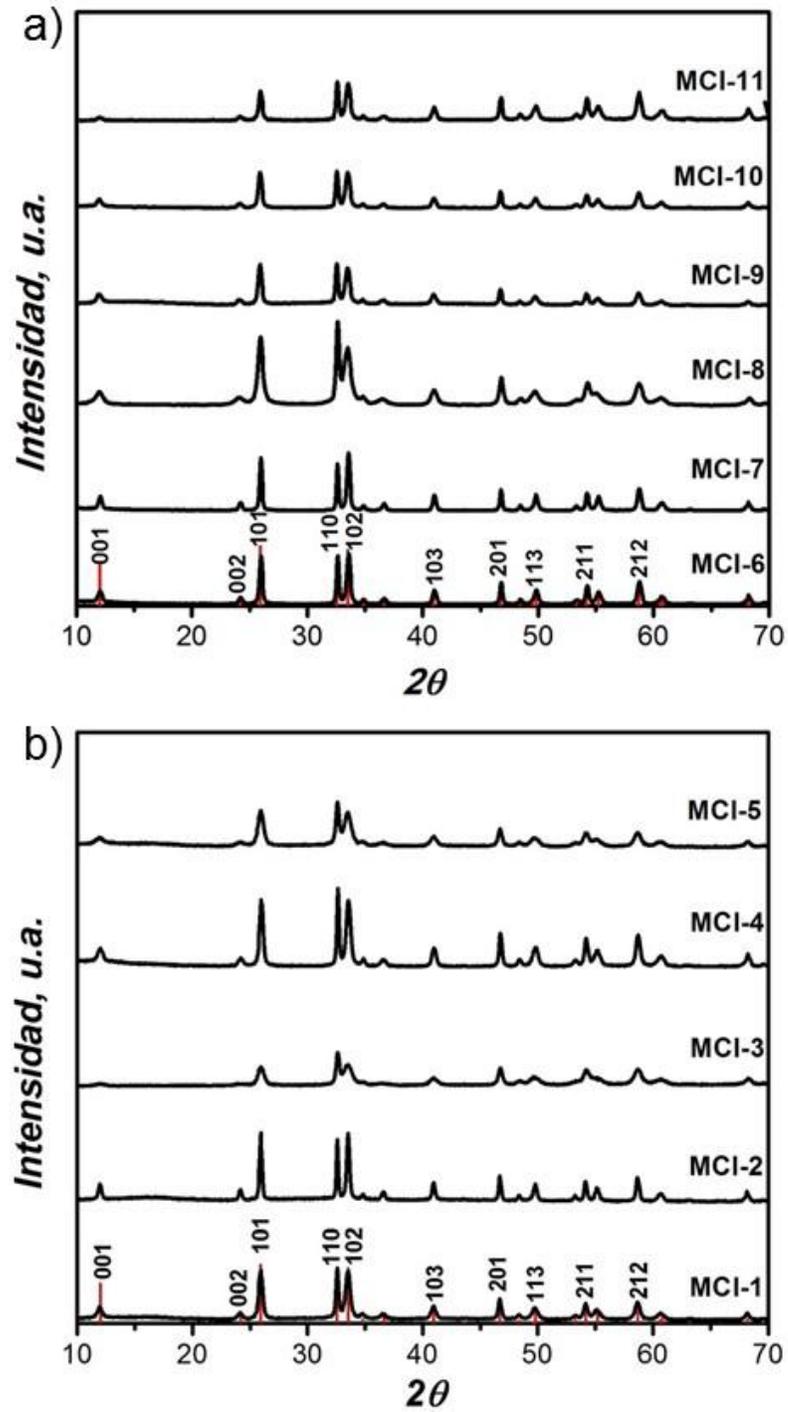


Figura 3.40. Difracción de rayos-X de muestras de BiOCl sintetizadas por microondas.

En general, muestras preparadas con mayor contenido de EDTA y menor temperatura de síntesis presentaron reflexiones con mayor ensanchamiento y de baja intensidad, características de materiales con partículas de tamaño nanométrico. De entre éstas las que sobresalen son las muestras MCI-3 y MCI-5. Por el contrario, con el incremento en la temperatura de síntesis y/o la disminución en el contenido de EDTA se obtuvieron patrones de difracción con reflexiones angostas y de mayor intensidad características de materiales con una mayor cristalinidad.

Esta característica del sistema se presentó igualmente en la muestra preparada por coprecipitación, donde en presencia de un 80% de EDTA el patrón de difracción mostró reflexiones de baja intensidad y de notable ensanchamiento (CCI-80). Situación contraria a las líneas de difracción de la muestra preparada bajo similares condiciones pero en ausencia de EDTA (CCI-00), tal y como lo muestra la Figura 3.41.

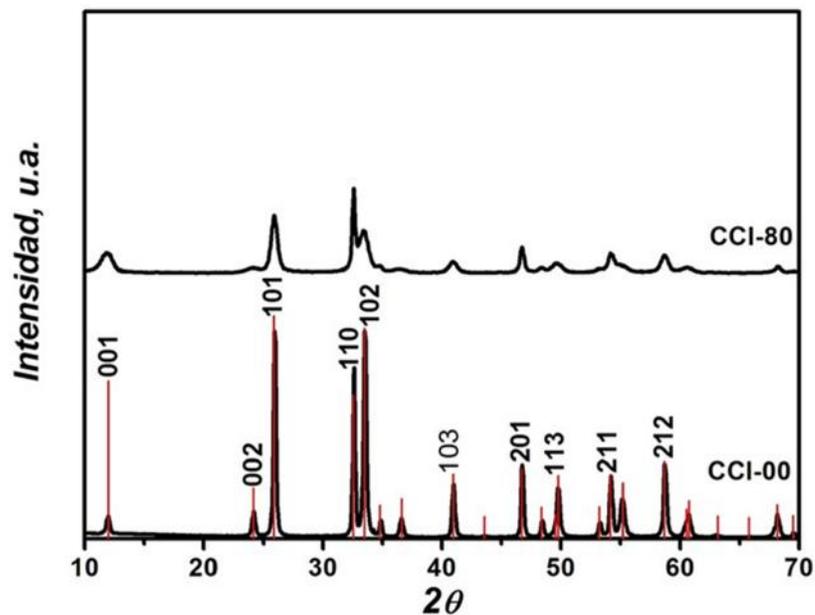


Figura 3.41. Difracción de rayos-X de muestras de BiOCl sintetizadas por coprecipitación en presencia (CCI-80) y en ausencia (CCI-00) de EDTA.

Adicionalmente, se observó un cambio en la relación de intensidades correspondiente a las líneas de difracción de los planos (110) y (102). La Tabla 3.6 presenta la razón de intensidades  $I_{(110)}/I_{(102)}$  obtenida para las diferentes muestras de BiOCl, observándose que la razón de intensidades de  $I_{(110)}/I_{(102)}$  fue mayor para un mayor contenido de EDTA en la síntesis del oxiclورو. Así, al igual que para BiOI y BiOBr, el EDTA favoreció la obtención de materiales con exposición de caras cristalinas {110}, siendo también mayor esta relación de intensidades cuando se utilizó menor temperatura. Entre los materiales preparados por irradiación con microondas, las muestras sintetizadas con contenido de EDTA de 80 (MCI-3) y 92% (MCI-8) presentaron los valores más altos de la relación de intensidades, 1.549 y 1.480 respectivamente. Este valor fue potenciado para la muestra CCI-80, preparada por coprecipitación con una concentración de EDTA de 80% y sintetizada a la menor temperatura (25°C), teniendo un valor de razón de intensidades de 1.949. En base a los resultados de difracción de rayos-X se puede inferir que el EDTA favorece la síntesis de BiOCl con caras cristalinas {110} expuestas.

Tabla 3.6. Razón de intensidades de los planos  $I_{(110)}/I_{(102)}$  obtenida para las diferentes muestras de BiOCl.

muestra	T, °C	% EDTA	$I_{(110)}/I_{(102)}$
JCPDS-01-082-0485	-	-	0.646
MCI-1	100	20	1.056
MCI-2	150	20	0.910
MCI-3	100	80	1.549
MCI-4	150	80	1.185
MCI-5	90	50	1.280
MCI-6	160	50	0.974
MCI-7	125	8	0.817
MCI-8	125	92	1.480
MCI-9	125	50	1.104
MCI-10	125	50	1.052
MCI-11	125	50	1.047
CCI-00	25	0	0.662
CCI-80	25	80	1.949

### 3.6.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR).

La Figura 3.42 muestra los espectros de FTIR obtenidos para las diferentes muestras sintetizadas. En todas ellas se presentó a  $515\text{ cm}^{-1}$  la banda característica de BiOCl<sup>93</sup>. La caracterización por espectroscopía de infrarrojo (FTIR) reveló la presencia de bandas correspondientes a las vibraciones simétrica y asimétrica del grupo carboxilo, que para el EDTA puro se presentan a  $1611$  y  $1392\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente<sup>94</sup>. No obstante, tales bandas en las muestras de BiOCl presentaron un corrimiento en su posición a valores menores de número de onda, indicativo de la interacción entre el oxiclورو y el EDTA<sup>95</sup>. En general, la intensidad de las bandas de FTIR del grupo carboxilo se

incrementó en relación directa con la cantidad de EDTA utilizado en la síntesis, presentando estas líneas una mayor intensidad para las muestras MCI-3 y CCI-80. Por su parte, para la muestra MCI-7 preparada sólo con un 8% de EDTA, las señales correspondientes del grupo carboxilo estuvieron ausentes, al igual que en la muestra CCI-00 preparada sin EDTA.

La naturaleza orgánica de estas bandas fue confirmada al comparar el espectro de FTIR de la muestra CCI-80 antes y después de ser tratada térmicamente a 250°C durante 4 h. El comparativo de los espectros de infrarrojo es mostrado en la Figura 3.43, en la cual se observa que el espectro de la muestra calcinada presentó una disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos funcionales orgánicos.

La confirmación de la presencia del agente quelante en las muestras es importante ya que el EDTA es un secuestrador de huecos, lo que podría influir favorablemente en el proceso fotocatalítico como se determinó en la evaluación de la fotooxidación de NO en presencia de BiOI y BiOBr. Esta situación será valorada al revisar las propiedades fotocatalíticas del material.

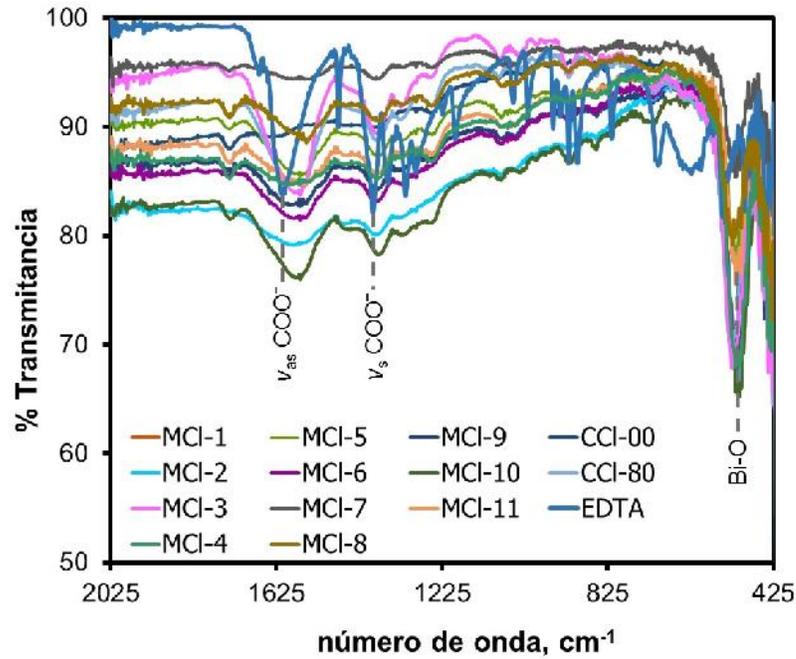


Figura 3.42. Espectros de FTIR de muestras de BiOCl sintetizadas por microondas bajo distintas condiciones experimentales.

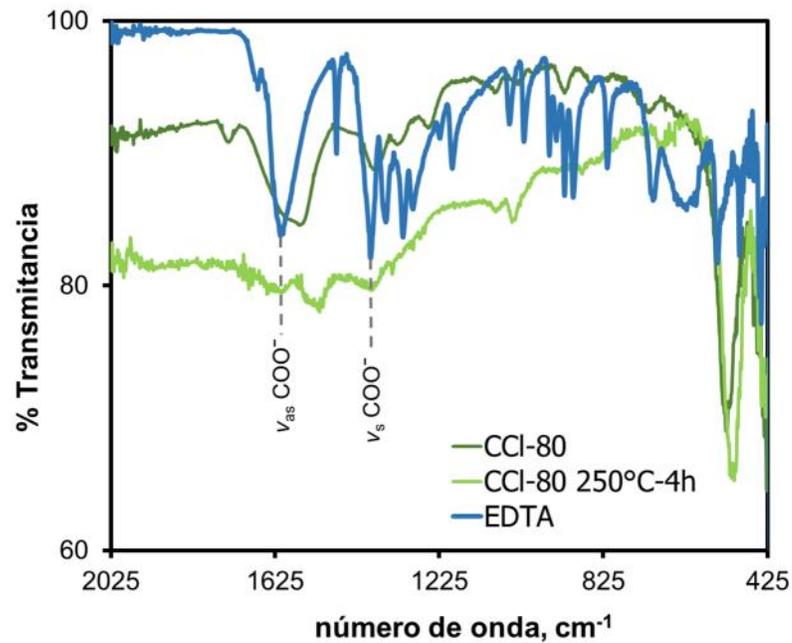


Figura 3.43. Espectro de FTIR de la muestra CCI-80 antes y después del proceso de calcinación a 250°C por 4 h.

### 3.6.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

Para conocer los cambios en la morfología de las muestras debido a las diferentes condiciones de reacción se realizó la caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM). En general se observaron dos tipos de morfología de las partículas de BiOCl, en forma de nanoplacas y en forma de microesferas.

Las imágenes de SEM obtenidas para las muestras MCI-1, MCI-2, MCI-5, MCI-6, MCI-7 y MCI-9 son presentadas en la Figura 3.44, en la cual puede apreciarse la formación de aglomerados de tamaño y geometría irregular los cuales están conformados por nanoplacas como partículas primarias.

El tamaño de las nanoplacas estuvo relacionado con el contenido de EDTA y la temperatura de síntesis. Por ejemplo, la muestra MCI-1 (Figura 3.44a) presentó placas con tamaño menor a 70 nm, mientras que la muestra MCI-2 (Figura 3.44b) reveló en la imagen de microscopía un incremento en el tamaño de las placas de hasta 100 nm. Ambas muestras fueron sintetizadas con 20% de EDTA, pero con diferente temperatura (100 y 150°C), así el crecimiento en las placas fue asociado al incremento de la temperatura de reacción.

De igual forma las muestras MCI-5 y MCI-6 (Figuras 3.44c-d) preparadas con 50% de EDTA y temperaturas de reacción de 90 y 160°C, respectivamente, revelaron en el análisis por microscopía electrónica una disminución en el tamaño de las placas en comparación con las muestras preparadas con 20% de EDTA. El incremento en el contenido de EDTA llevó a la obtención de nanoplacas de tamaño menor a 30 nm, para la muestra MCI-5, mientras que al incrementar la temperatura de síntesis de 90 a 160° el tamaño de las placas se incrementó a valores entre 30 y 60 nm aproximadamente.

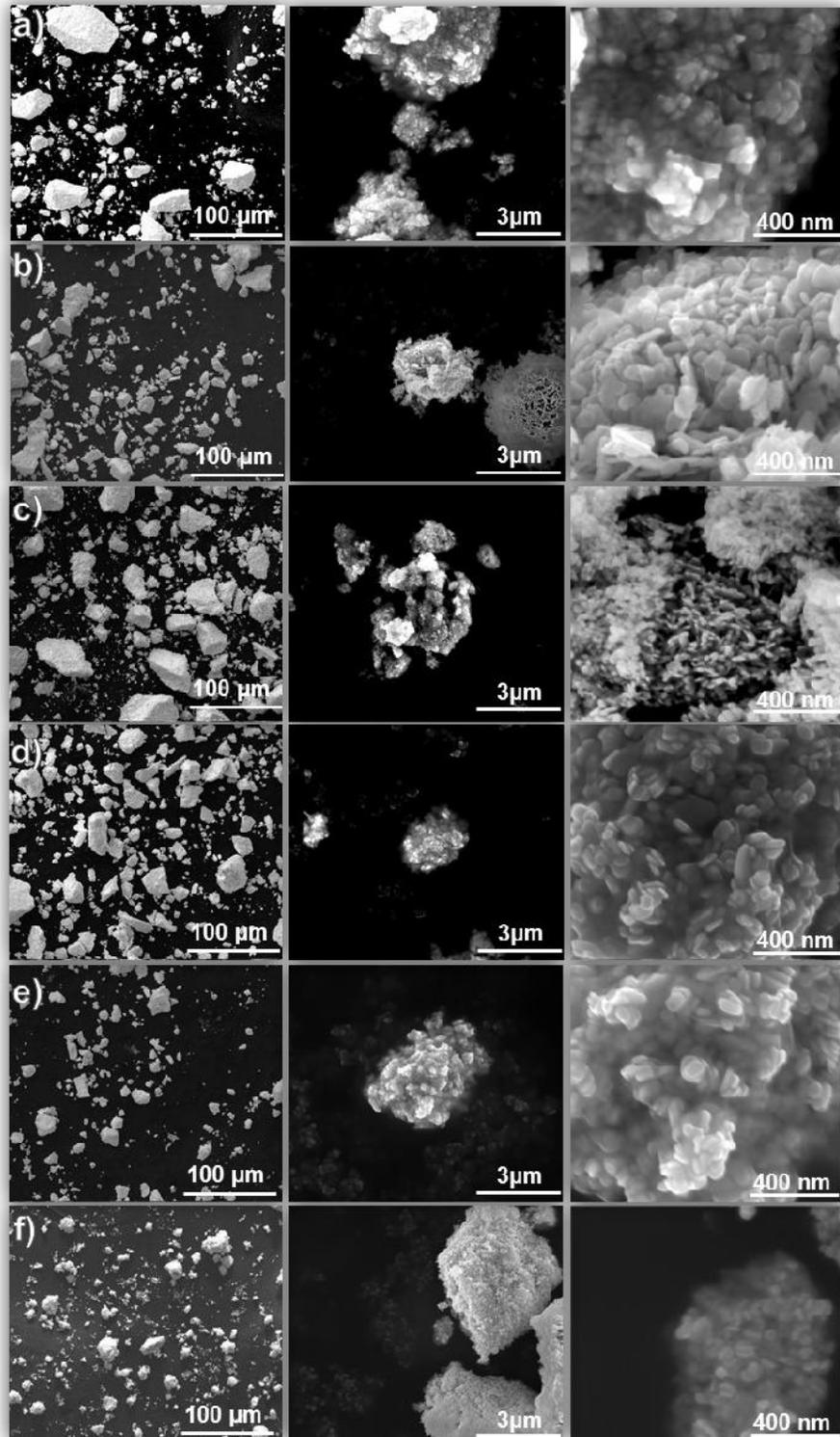


Figura 3.44. Micrografías a diferentes magnificaciones de muestras de BiOCl a) MCI-1, b) MCI-2, c) MCI5, d) MCI-6, e) MCI-7 y f) MCI-9 sintetizadas con diferentes contenidos de EDTA a diferentes temperaturas.

Cuando la síntesis se realizó a una temperatura de 125°C y se varió el contenido de EDTA en 8 y 50% para las muestras MCI-7 y MCI-9, se observó que al emplear una baja cantidad del agente quelante (Figura 3.44e) el tamaño de las nanoplacas varió en el intervalo de 60 a 130 nm, mientras que al aumentar la cantidad de agente quelante (Figura 3.44f) las nanoplacas presentaron una disminución en su tamaño variando éste entre 30 y 80 nm aproximadamente, de acuerdo a la tendencia hasta ahora observada.

La morfología de microesferas mostrada en la Figura 3.45a-c fue obtenida para las muestras MCI-3, MCI-4 y MCI-8 las cuales tienen la característica de haber sido preparadas con alto contenido de EDTA 80, 80 y 92 %, respectivamente. Cuando el material fue sintetizado a una temperatura de 100°C y con 80% del agente quelante las microesferas presentaron un diámetro de 1.7- 2.5  $\mu\text{m}$  y estuvieron conformadas por nanoláminas con un espesor menor a 8 nm (Figura 3.45a). Al aumentar la temperatura de la síntesis a 150°C las microesferas (con diámetro de 1.5-1.9  $\mu\text{m}$ ) tendieron a aglomerarse entre sí y estuvieron conformadas por nanoplacas de espesor entre 10 y 17 nm (Figura 3.45b). La muestra MCI-8 preparada con 92% de EDTA y temperatura de 125°C mostró una morfología heterogénea de placas y en mayor proporción de microesferas. Contrario a lo esperado, el diámetro de las microesferas varió desde 1 a 5  $\mu\text{m}$  y estuvieron conformadas por nanoplacas con mayor espesor, entre 15 y 29 nm. Lo anterior puede ser atribuido a que en estas condiciones de síntesis la concentración de los precursores de reacción de los iones bismuto y cloruro fue la más baja, por lo que la etapa de nucleación fue limitada y prevaleció la etapa de crecimiento.

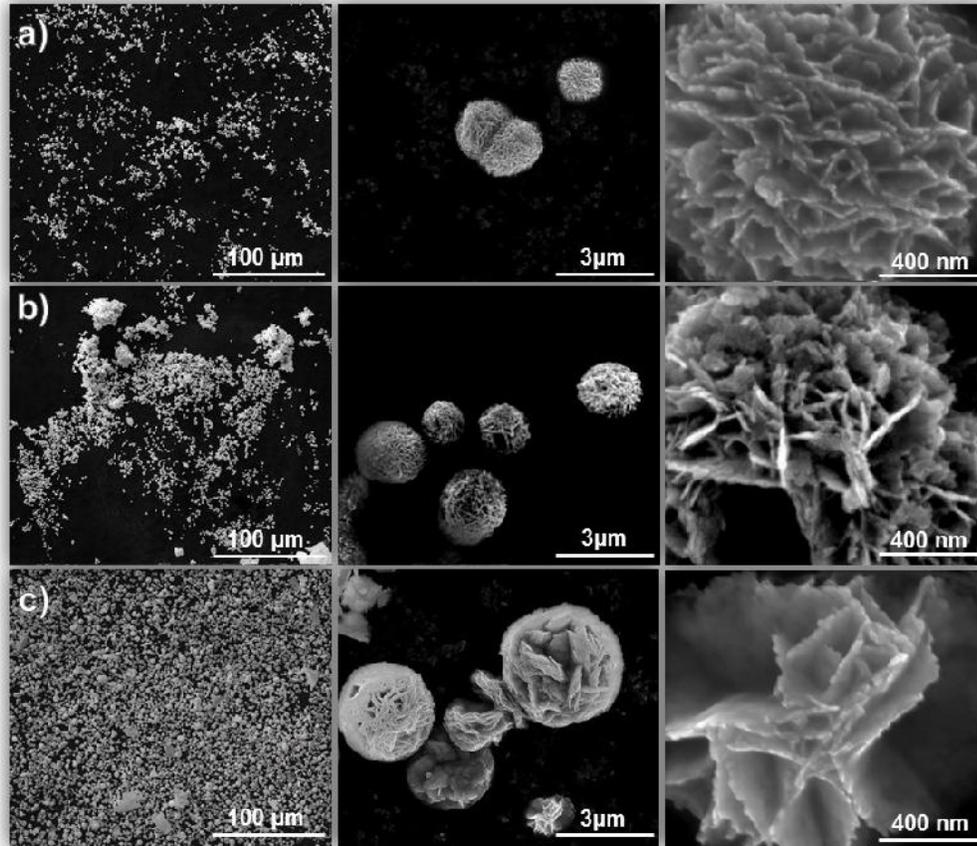


Figura 3.45. Micrografías a diferentes magnificaciones de muestras de a) MCI-3, b) MCI-4 y c) MCI-8 sintetizadas con alto contenido EDTA a diferentes temperaturas.

Hasta este punto se puede destacar la participación del EDTA en la disminución del tamaño y espesor de las nanoplacas y nanoláminas de BiOCl, siendo menor el tamaño de éstas a mayores contenidos de EDTA y menores temperaturas. Lo anterior fue confirmado con la síntesis de la muestra CCI-80 preparada por coprecipitación a 25°C y con un contenido de EDTA del 80%, la cual presentó microesferas conformadas por nanoláminas con un espesor aproximado de 10 nm y el menor tamaño de nanoláminas del orden de 13 a 23 nm (Figura 3.46). Por otra parte la muestra CCI-80 preparada también por coprecipitación pero en ausencia de EDTA, presentó la morfología de placas característica de los oxihaluros y de dimensiones muy superiores.

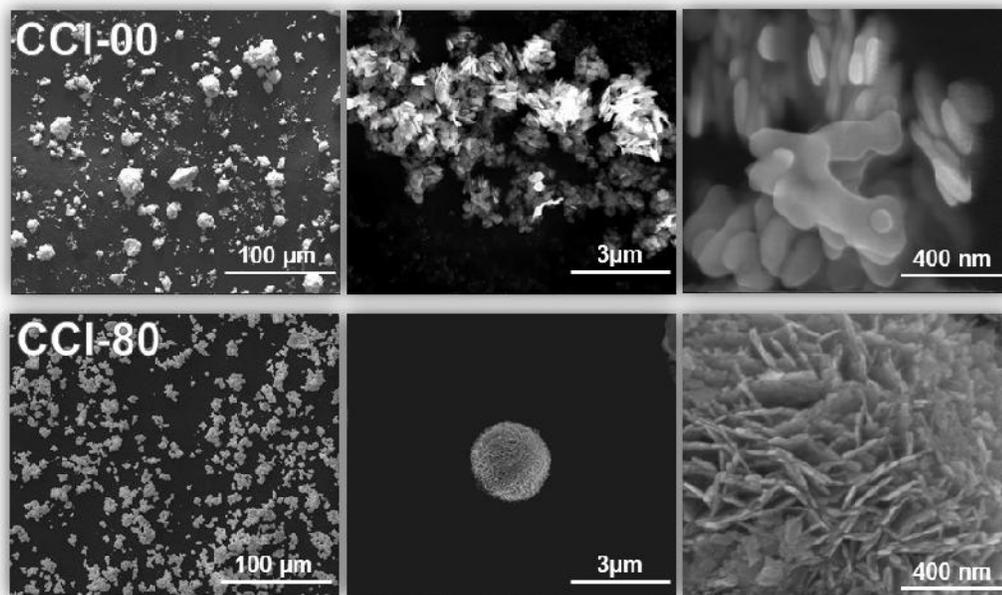


Figura 3.46. Micrografías a diferentes magnificaciones de muestras de BiOCl: a) CCI-00 y b) CCI-80 sintetizadas por coprecipitación a 25°C en ausencia y presencia de EDTA.

### 3.6.4 ANÁLISIS DEL ÁREA SUPERFICIAL (BET).

La Tabla 3.7 presenta los valores de área superficial BET obtenidos para las muestras de BiOCl sintetizadas bajo diferentes condiciones de reacción. Estos resultados son mostrados en forma gráfica en la Figura 3.47, en la cual puede observarse la relación entre la cantidad de EDTA utilizada durante la síntesis y el efecto de la temperatura de reacción sobre el área superficial de los materiales. En concordancia con lo observado por microscopía electrónica, al utilizar un alto contenido de EDTA y baja temperatura se favoreció la obtención de materiales con mayor área superficial y por lo tanto menor tamaño de partícula.

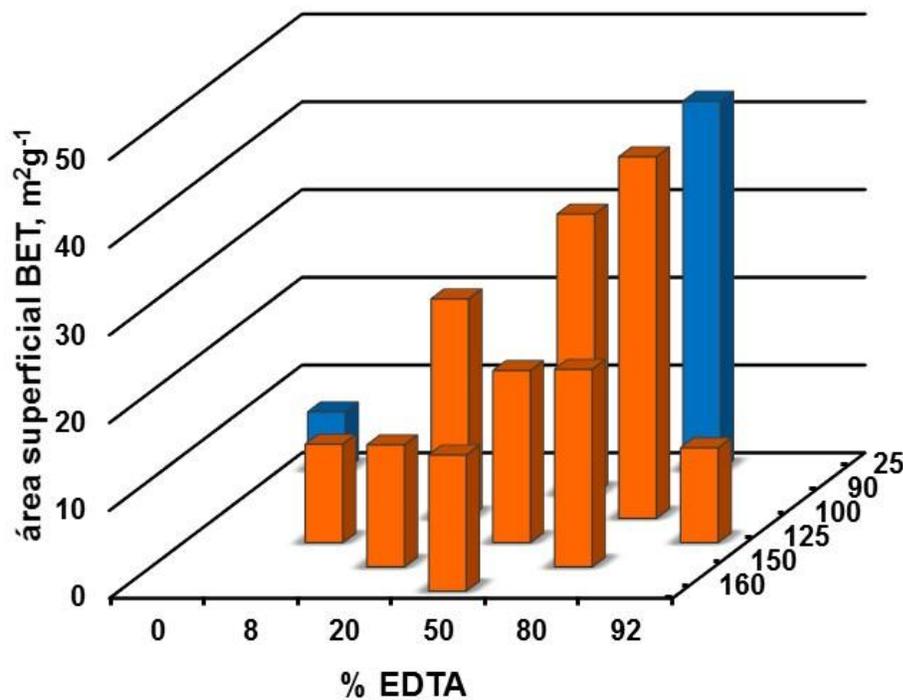


Figura 3.47. Gráfico comparativo de los valores de área superficial (BET) obtenidos para los materiales de BiOCl sintetizados a diferentes temperaturas y diferentes contenidos de EDTA por irradiación con microondas (naranja) y coprecipitación (azul).

La muestra CCI-80 sintetizada a la menor temperatura (25°C) y con un contenido de EDTA de 80% presentó el mayor valor de área superficial. En la gráfica de la Figura 3.47 se observa que para muestras sintetizadas con un mismo contenido de EDTA la mayor área superficial se obtuvo cuando los materiales fueron preparados a temperaturas menores. En comparación, materiales preparados a una misma temperatura presentaron mayor área superficial al utilizar un mayor contenido de EDTA. Sin embargo esta variable presentó un valor máximo posterior al cual el área superficial se vio disminuida. De acuerdo a los resultados obtenidos para esta serie de experimentos el valor óptimo para desarrollar una mayor área superficial en BiOCl fue el 80% de EDTA.

### 3.6.5 PROPIEDADES ÓPTICAS, $E_g$ .

La Tabla 3.7 muestra los valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) obtenidos para las diferentes muestras de BiOCl sintetizadas por irradiación con microondas y por coprecipitación. Los valores obtenidos para este parámetro presentaron poca variación y oscilaron en un intervalo de 3.38 a 3.49 eV, lo cual permite inferir que el efecto del valor de  $E_g$  de los materiales sobre la actividad fotocatalítica será poco significativo.

Tabla 3.7. Propiedades físicas de las muestras de BiOCl preparadas por irradiación con microondas y por coprecipitación.

muestra	BET, $m^2g^{-1}$	$E_g$ , eV
Irradiación con microondas		
MCI-1	25.0	3.40
MCI-2	13.9	3.49
MCI-3	41.2	3.44
MCI-4	22.5	3.48
MCI-5	31.9	3.38
MCI-6	15.5	3.40
MCI-7	11.2	3.44
MCI-8	10.8	3.38
MCI-9	20.3	3.38
MCI-10	19.4	3.38
MCI-11	19.1	3.39
Coprecipitación		
CCI-00	6.6	3.43
CCI-80	42.0	3.42

### 3.7 MECANISMO DE FORMACIÓN DE BiOCl.

A partir de los resultados obtenidos se puede proponer un mecanismo para la formación de las nanoplacas y microesferas de BiOCl (Figura 3.48), en base al contenido de EDTA utilizado en la síntesis. Así, cuando el EDTA fue añadido en una concentración menor al 50%, la morfología predominante fue la de nanoplacas. El plano (001) del cristal de BiOCl conformado por iones oxígeno puede interactuar a través de la formación de puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilos de la molécula de EDTA. Esta interacción favorece el proceso de nucleación y por lo tanto la disminución en el tamaño y espesor de las nanoplacas al incrementarse la cantidad de EDTA lo que limita el crecimiento del cristal en la dirección [001] y favorece el crecimiento en la dirección [110]<sup>109</sup>. La reducción en el tamaño de partícula llega a un punto crítico al aumentar la cantidad de EDTA a valores mayores del 50, bajo esta condición las nanoláminas obtenidas se ensamblan, para disminuir la energía libre superficial, conformando entonces las microesferas de BiOCl<sup>105</sup>.

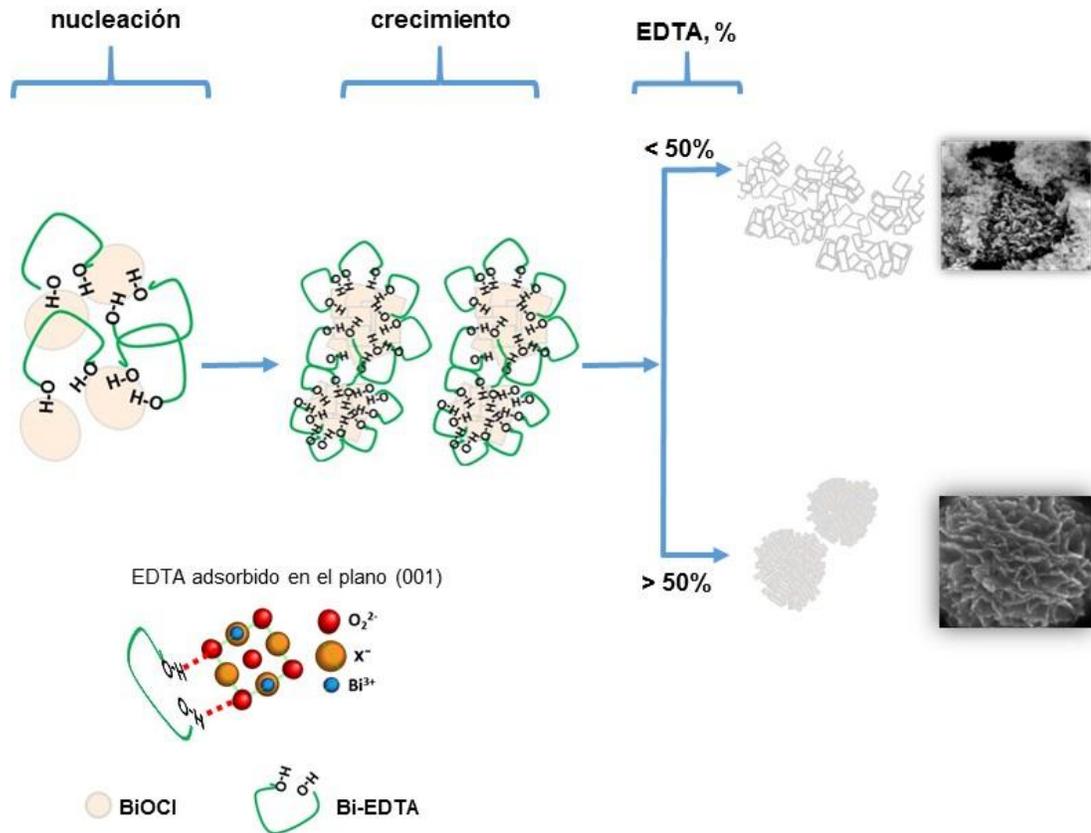


Figura 3.48. Mecanismo propuesto para la formación de las diferentes morfologías de BiOCl obtenidas al sintetizar el material con diferentes cantidades de EDTA.

## 3.8 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.

### 3.8.1 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE BiOCl.

El efecto de las diferentes condiciones de síntesis de BiOCl sobre su actividad fotocatalítica fue evaluado a través de la reacción de fotooxidación de óxido nítrico (NO). La Figura 3.49 presenta el perfil de la variación de la concentración de NO con respecto al tiempo en el cual el fotocatalizador fue irradiado para cada uno de los materiales preparados por los métodos de síntesis propuestos de irradiación con microondas y coprecipitación. El grado de conversión de NO obtenido para las diferentes muestras varió desde un 25% hasta 92%, para un tiempo de 60 minutos de irradiación con una lámpara que emite en la región UV-Visible. La notable diferencia observada en los grados de conversión de NO para las diferentes muestras de BiOCl indica la relevancia de las variables experimentales elegidas en el diseño experimental para incidir en la actividad fotocatalítica del material.

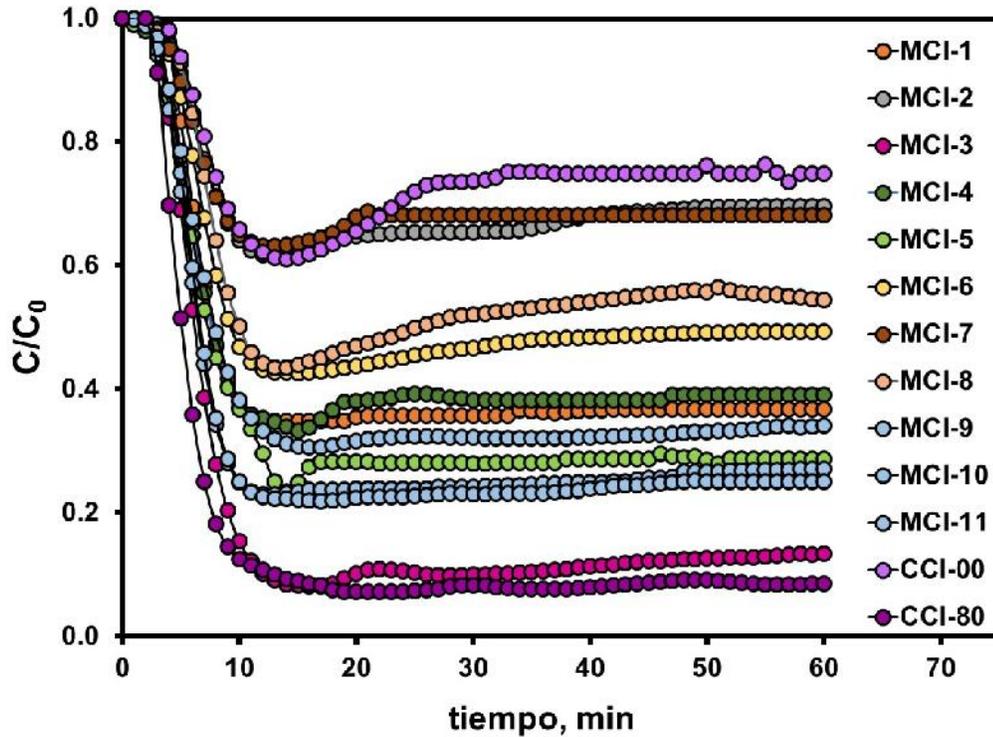


Figura 3.49. Variación en la concentración de NO ( $C/C_0$ ) con respecto al tiempo de irradiación utilizando como fotocatalizador muestras de BiOCl.

En general los experimentos alcanzaron un estado pseudo-estacionario en un tiempo de 20-25 minutos. La muestra CCI-00 sintetizada por coprecipitación (25°C) en ausencia de EDTA presentó la menor actividad fotocatalítica del sistema al obtenerse un grado de conversión de 25%, situación que se asoció directamente al hecho de ser el material con la menor área superficial,  $6.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Lo anterior denota el efecto positivo del empleo durante la síntesis del EDTA en las propiedades fotocatalíticas de BiOCl. Las muestras CCI-80 y MCI-3 sintetizadas a baja temperatura y con un contenido de EDTA del 80% presentaron la mayor actividad fotocatalítica, 92 y 87%, respectivamente. En contrapartida con lo sucedido para la muestra CCI-00, estas muestras presentaron los valores de área superficial más grandes que se observaron en el sistema ( $\sim 40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Por el contrario las muestras preparadas con alta

temperatura (150 y 125 °C) y bajo contenido de EDTA (8 y 20%) presentaron valores de grado de conversión de NO menores al 50% encontrando nuevamente una correlación con el área superficial obtenida para este grupo de muestras (MCI-2 y MCI-7).

De los resultados anteriores queda claro el papel que desempeña el área superficial de los materiales en la actividad fotocatalítica, siendo uno de los parámetros de mayor impacto en esta propiedad. Asimismo, con la finalidad de determinar la eficiencia del proceso de separación de cargas en el proceso de fotocátalisis se caracterizaron las muestras por mediciones de fotoluminiscencia.

La Figura 3.50 muestra los espectros de emisión obtenidos para los diferentes materiales preparados. En esta Figura se observa que los espectros son similares entre sí y presentan poca variación entre sus intensidades. Los espectros obtenidos fueron caracterizados por la presencia de 4 bandas de emisión en valores de longitud de onda cercanos a 360, 425, 485 y 524 nm.

La primer banda de emisión (360 nm) correspondiente a un valor de energía de 3.34 eV, cercano al valor de energía prohibida obtenido para BiOCl (3.38-3.49 eV), es originada por la energía liberada al regresar los electrones promovidos de la banda de conducción a su estado fundamental. La segunda banda de emisión a 425 nm (2.92 eV) está relacionada a la recombinación de los electrones que fueron transferidos a un estado de energía inferior a la banda de conducción originado por las vacancias de oxígeno. Los electrones fotogenerados son atrapados en este estado energético promoviendo la separación del par hueco-electrón, explicando así la baja intensidad de la banda de emisión a 365 nm. La mayor parte de los electrones son atrapados por las vacancias de oxígeno, generando la banda de emisión a 425 nm al regresar

estos electrones a su estado fundamental. La naturaleza de las bandas de emisión a 485 y 524 nm no ha sido del todo explicada y ha sido asociada a otros defectos estructurales como pueden ser posibles vacancias de  $\text{Bi}^{3+}$  <sup>119-120</sup>.

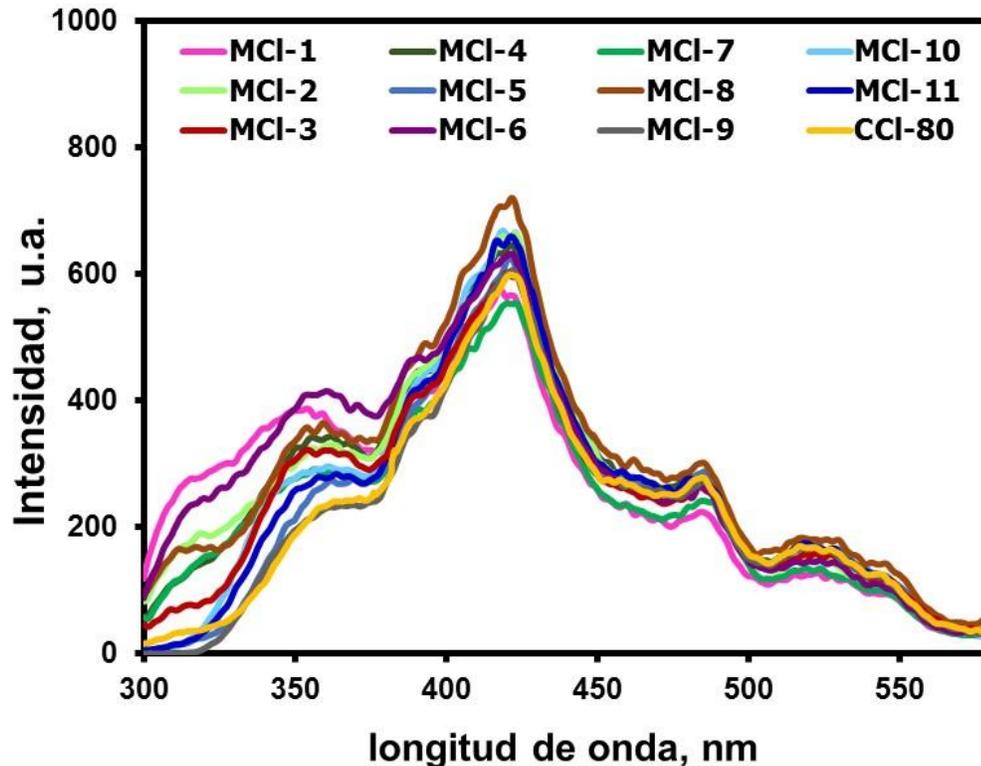


Figura 3.50. Espectros de fotoluminiscencia obtenidos para las muestras de BiOCl a  $\lambda_{exc}$  275 nm.

A partir de los resultados hasta aquí presentados es posible inferir que el proceso de separación de cargas es de similar eficiencia, en general, para todos los materiales preparados. La recombinación del par hueco-electrón puede ser suprimida en parte debido a la presencia de vacancias de oxígeno. Por lo anterior, la obtención de altos grados de conversión de NO está principalmente afectada por el área superficial del material.

### 3.8.2 ANÁLISIS DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

Las 11 muestras sintetizadas de BiOCl y caracterizadas fotocatalíticamente en la sección 3.8 son el producto de un diseño de experimentos encaminado a obtener un material con un alto grado de conversión de NO. Para este propósito se varió de manera sistemática la temperatura de síntesis y la concentración de EDTA teniendo como factor de respuesta el grado de conversión de NO a un tiempo de 60 minutos. Las condiciones de síntesis del diseño experimental obtenidas con el programa de cómputo MODDE 7.0 así como el resultado del grado de conversión de NO para cada muestra son presentadas en la Tabla 3.8.

El grado de conversión de NO fue calculado a partir del polinomio de la ecuación 3.16, el cual fue validado a través del análisis de varianza (ANOVA) y a través del análisis de sus coeficientes se llegó a la forma reducida del mismo, en la cual se consideran los parámetros importantes para el proceso de fotooxidación de NO.

$$\text{Conversión de NO (\%)} = 75.38 - 13.98A + 7.20B - 17.26B^2 \quad (\text{ec. 3.16})$$

donde el término A representa la temperatura y el término B la concentración de EDTA.

Tabla 3.8. Condiciones de síntesis de BiOCl mediante el diseño de experimentos y grado de conversión de NO experimental y calculado.

Experimento	T °C	% EDTA	Grado de conversión NO, %	
			experimental	calculado
MCI-1	100	20	66	65
MCI-2	150	20	30	37
MCI-3	100	80	87	79
MCI-4	150	80	51	51
MCI-5	90	50	70	-
MCI-6	160	50	67	55
MCI-7	125	8	35	30
MCI-8	125	92	46	51
MCI-9	125	50	73	75
MCI-10	125	50	75	75
MCI-11	125	50	66	75

El primer criterio para validar el modelo matemático a través de la comparación de varianzas (pruebas-F) considera que el modelo propuesto se ajusta a los datos experimentales si el valor de probabilidad es menor que 0.05 ( $p < 0.05$ ). El segundo criterio compara el error del modelo propuesto con el error experimental (falta de prueba de ajuste) y se cumple para valores de  $p > 0.05$ . Dichos valores fueron alcanzados realizando un refinamiento del modelo matemático, donde se llevó a cabo el análisis de residuales en el cual se determinó eliminar el experimento N-5. La Tabla 3.9 muestra en resumen los resultados obtenidos para los diferentes criterios en base al refinamiento realizado, lo que confirma la validez del modelo.

Tabla 3.9. Resultados de los diferentes parámetros estadísticos analizados para el refinamiento del modelo matemático de diseño de experimentos para la síntesis de BiOCl.

criterio	ANOVA (p)		R <sup>2</sup>	Q <sup>2</sup>	validez del modelo	reproducibilidad
	Regresión	falta de ajuste				
Inicial	<0.05	>0.05	>	> 0.5	> 0.25	-
descartando N5	0.110	0.089	0.7652	-0.0600	0.395	0.929
sin interacción (AB)	0.021	0.206	0.9288	0.1258	0.60	0.934
sin término A <sup>2</sup>	0.004	0.293	0.9288	0.6065	0.692	0.934
	0.004	0.223	0.8760	0.6130	0.625	0.934

Para obtener la expresión reducida del polinomio se evaluó el peso de los coeficientes y el intervalo de confianza de los mismos, los cuales son representados en un gráfico de barras para facilitar su interpretación (Figura 3.51). Si el intervalo de confianza cruza el eje de las abscisas en cero se considera que el factor asignado a ese coeficiente no afecta la respuesta, en este caso el grado de conversión de NO, y por lo tanto es eliminado del modelo matemático<sup>121</sup>. Esta situación en la que el límite de confianza cruza el eje de las abscisas a valores negativos se presentó para el término A<sup>2</sup> (relativo a la temperatura) y AB, por lo que ambos términos fueron eliminados del polinomio. Adicionalmente, el casi nulo valor del coeficiente AB es indicativo de que no existe interacción entre los factores seleccionados (Temperatura y %EDTA).

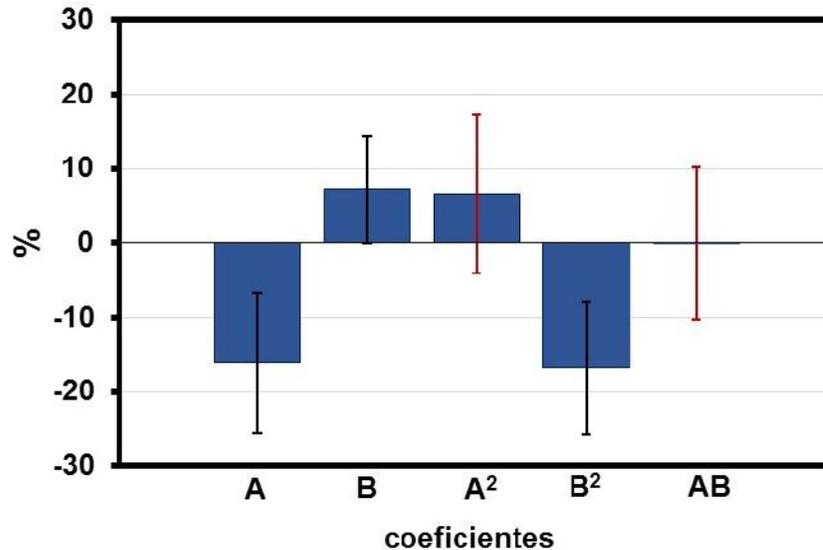


Figura 3.51. Evaluación de los coeficientes del modelo matemático y su intervalo de confianza para la obtención del polinomio reducido que describe el efecto de variables en el proceso fotocatalítico.

Una vez concluido el refinamiento del modelo se obtuvo la superficie de respuesta la cual se muestra en la Figura 3.52. En base a la superficie de respuesta y al polinomio obtenido se puede observar que la temperatura (A) tiene un efecto adverso sobre el grado de conversión de NO siendo el coeficiente de este término negativo, lo anterior puede ser explicado ya que al incrementar la temperatura se favorece el crecimiento de las partículas disminuyendo el área superficial de los materiales y por lo tanto los sitios activos en la superficie del fotocatalizador. Así la mayor actividad fotocatalítica fue obtenida en la región de baja temperatura.

Por otro lado el término B tiene una influencia positiva en la actividad fotocatalítica de los materiales, sin embargo está limitada a un valor máximo lo cual está indicado por el coeficiente negativo de B<sup>2</sup>, el cual indica que valores altos o bajos de contenido de EDTA traen consigo la formación de muestras de BiOCl con menor actividad fotocatalítica<sup>122</sup>.

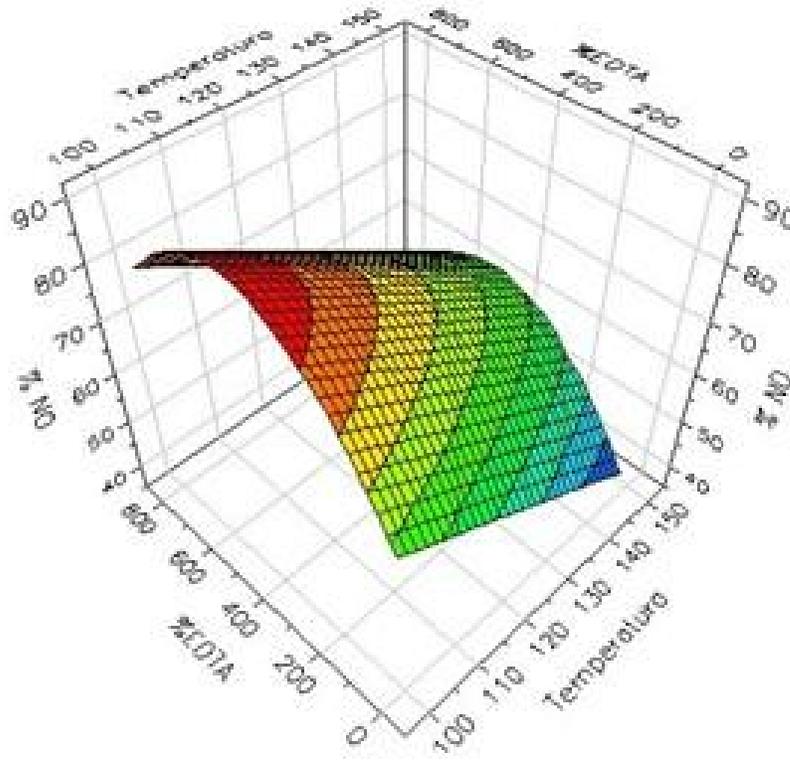


Figura 3.52. Superficie de respuesta obtenida con el programa de computo MODDE 7 para el grado de conversión de NO a 60 minutos de irradiación del fotocatalizador BiOCl.

Un comportamiento similar fue observado en la representación gráfica del valor de área superficial BET de la Figura 3.47. Por lo que se puede inferir una estrecha relación entre la actividad fotocatalítica y el área superficial de los materiales preparados.

De acuerdo a la superficie de respuesta (Figura 3.52) y al modelo matemático (ec. 3.16), las condiciones de síntesis para la obtención de un grado de conversión de NO mayor al 90% estarían en un intervalo de temperatura de 90-97°C y concentración de EDTA de 41-81%. Las condiciones anteriores

presentan un amplio intervalo en la concentración de EDTA durante la síntesis, lo cual puede ser debido a que los intervalos de temperatura y concentración de EDTA del diseño propuesto ligeramente abarca la zona óptima de condiciones experimentales y los valores fueron obtenidos por extrapolación.

En base a los resultados obtenidos en el análisis del diseño de experimentos de BiOCl, en el que la temperatura presentó un fuerte efecto negativo sobre el grado de conversión de NO, se eligió el material CCI-80 para realizar un estudio completo de su actividad fotocatalítica bajo diferentes condiciones. Este material fue preparado a la menor temperatura 25°C y empleando un contenido de 80% de EDTA. Al igual que para BiOI y BiOBr se observó que el material preparado por el método de coprecipitación presentó la mayor actividad fotocatalítica con un 92% de conversión de NO.

### **3.8.3 FOTOOXIDACIÓN DE NO PARA CCI-80 BAJO DIFERENTES CONDICIONES DE MEDICIÓN.**

En el desarrollo de fotocatalizadores que puedan ser incorporados a la matriz de materiales de construcción para aplicaciones en purificación de aire es importante evaluar el desempeño del fotocatalizador en presencia de humedad relativa, así como la estabilidad del mismo durante varios ciclos sucesivos de irradiación. Dado su alta actividad en la fotooxidación de NO, la muestra CCI-80 fue seleccionada para esta evaluación.



Adicionalmente se evaluó la estabilidad del fotocatalizador realizando 4 ciclos fotocatalíticos sucesivos. La Figura 3.54 muestra que después de los 4 ciclos el material CCI-80 mantuvo el grado de conversión de NO de 92 % por lo que se comprobó que el fotocatalizador mantuvo su capacidad para eliminar contaminantes a través del tiempo.

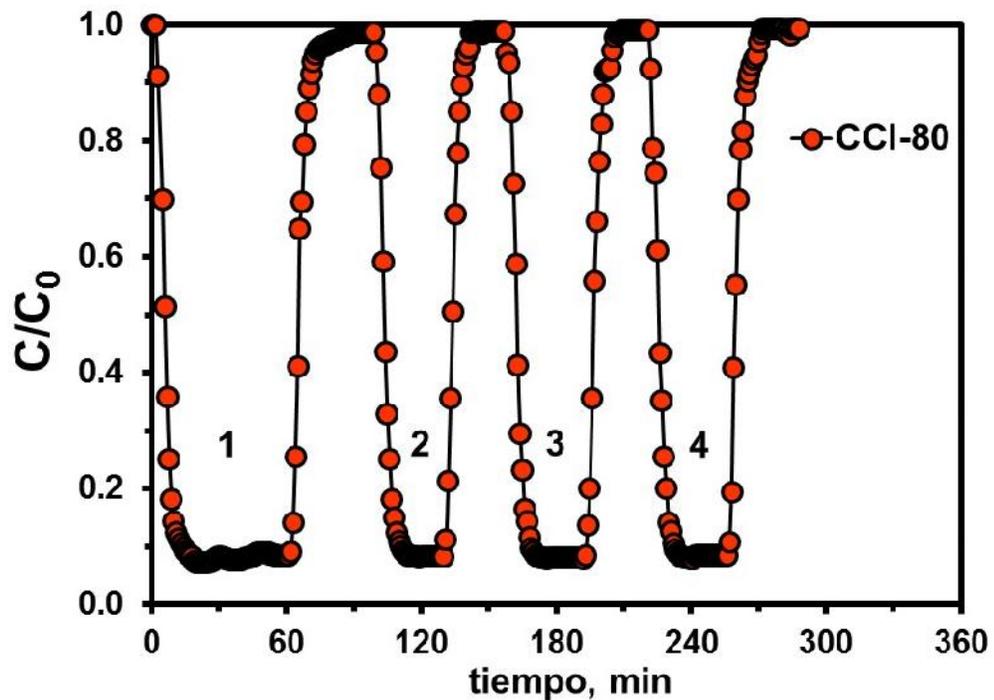


Figura 3.54. Evaluación de la estabilidad de CCI-80 durante 4 ciclos fotocatalíticos en presencia de radiación UV-Visible.

De acuerdo a los valores de  $E_g$  de las diferentes muestras de BiOCl (3.38-3.49 eV) la activación del material es llevada a cabo principalmente por radiación de la región UV. Sin embargo la radiación visible podría tener una importante contribución en el proceso de activación del material, dada la presencia de vacancias de oxígeno inferida del espectro de emisión de fotoluminiscencia, situación que contribuiría en el determinante proceso de separación de

cargas<sup>120</sup>. Por lo anterior se realizaron experimentos utilizando lámparas LED y UV. La Figura 3.55 muestra el perfil de la variación de NO ( $C/C_0$ ) obtenido para el material CCI-80 bajo diferentes fuentes de irradiación.

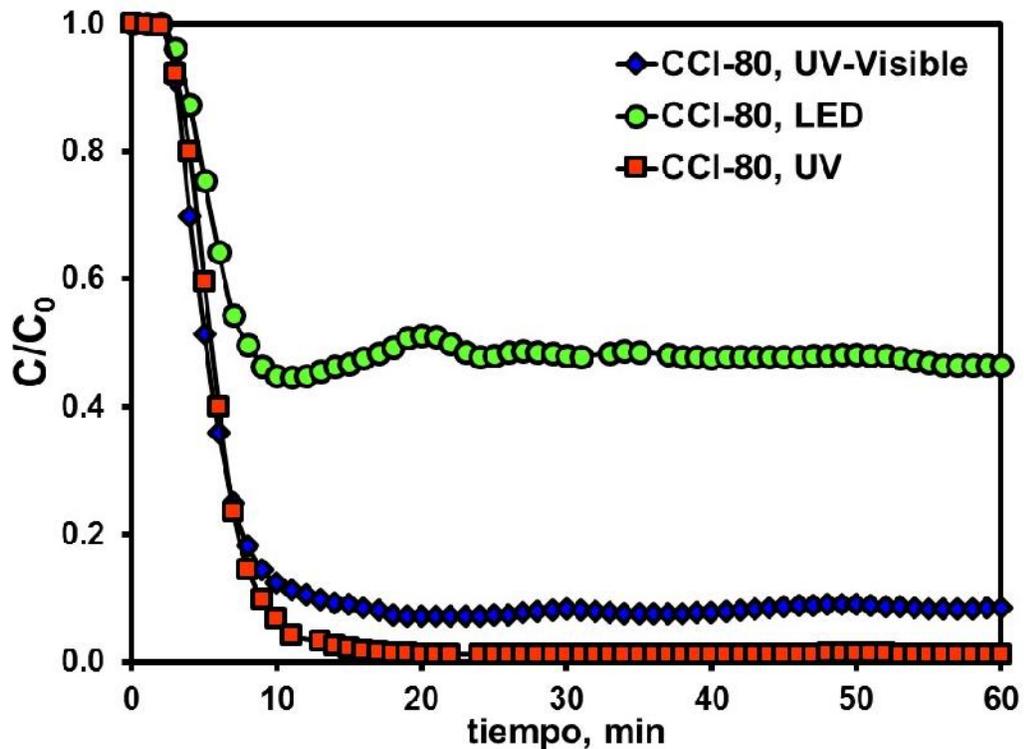


Figura 3.55. Perfil de la variación de NO utilizando como fotocatalizador CCI-80 bajo diferentes fuentes de irradiación.

En presencia de radiación UV el fotocatalizador presentó un grado de conversión de NO de 99% similar al obtenido bajo radiación UV-Visible (92%), mientras que en presencia de radiación visible el grado de conversión de NO fue de 53%.

En base a los resultados se puede inferir que la muestra CCI-80 presentó una buena actividad fotocatalítica en presencia de radiación de la región visible. Lo anterior confirma que la transferencia de los electrones a un estado de energía inferior a la banda de conducción, originado por las vacancias de oxígeno, favorece la separación de cargas y por lo tanto el proceso fotocatalítico, como se había deducido del estudio de fotoluminiscencia.

De lo anterior se puede concluir que el BiOCl es un fotocatalizador estable, que si bien presenta el inconveniente de disminuir el grado de conversión de NO en presencia de humedad, este efecto adverso puede ser contrarrestado dosificando el fotocatalizador en matrices de construcción porosas, además del hecho positivo de presentar actividad en la zona visible del espectro solar, situación que sin duda potencia su capacidad para futuras aplicaciones.

#### **3.8.4 SELECTIVIDAD A ESPECIES IÓNICAS ( $\text{NO}_2$ Y $\text{NO}_3$ ) PARA CCI-80 EN EL PROCESO DE FOTOXIDACIÓN DE NO.**

En el desarrollo de fotocatalizadores que puedan ser empleados en el proceso de purificación de aire por eliminación de gases tipo  $\text{NO}_x$ , es importante conocer la selectividad del material para la formación de especies iónicas ( $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}_3$ ). Es decir la capacidad para convertir el contaminante en subproductos inocuos o de menor toxicidad que el gas contaminante inicial que se desea eliminar. Para este efecto se evaluó la generación de  $\text{NO}_2$  y se cuantificó la cantidad de nitritos y nitratos adsorbidos en el fotocatalizador antes y después del proceso fotocatalítico.

La Figura 3.56 muestra el perfil de la variación ( $C/C_0$ ) de la concentración de NO y de la generación de  $\text{NO}_2$ . En base a la cantidad de  $\text{NO}_2$  generado y aplicando la ecuación 3.7, la selectividad a especies iónicas ( $S$ ) obtenida para el BiOCl a un tiempo de irradiación de 60 minutos fue de 99.8%. Este dato es sumamente relevante, ya que permite indicar que la eliminación de NO por un proceso de fotooxidación inducido por la presencia de BiOCl fue completada sin dejar cantidades apreciables de  $\text{NO}_2$ , un gas igual de contaminante. Con la finalidad de determinar el producto final del proceso y realizar un balance de masa se procedió a determinar la formación de iones nitritos y nitratos.

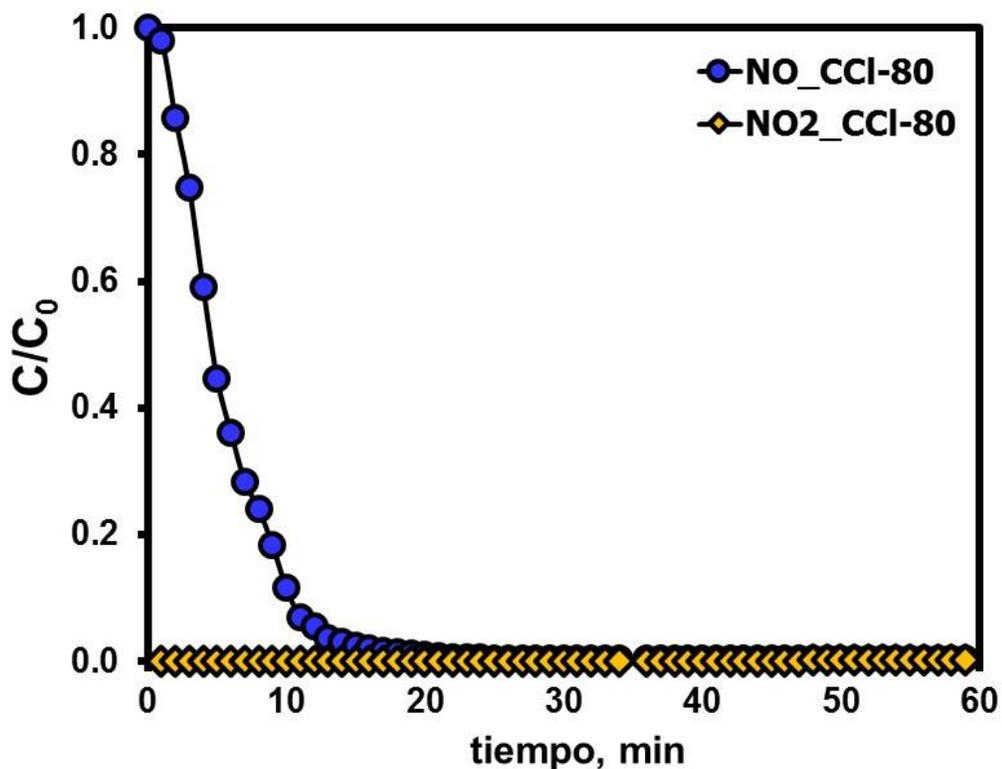


Figura. 3.56. Perfil de la variación de NO y generación de  $\text{NO}_2$  durante la reacción de fotooxidación de NO utilizando la muestra CCl-80 como fotocatalizador.

Para determinar la naturaleza del producto final de la fotooxidación de NO en presencia de CCl-80, se cuantificó a través de métodos colorimétricos la cantidad de nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) y nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) presentes en la muestra previo y posterior al proceso de fotooxidación de NO. La Figura 3.57 muestra la masa acumulada de iones ( $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ ) cuantificada en lavados sucesivos con agua desionizada antes y después del proceso de fotocatalisis, obteniéndose una conversión a nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) del 98.12% y a nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) del 0.65%, validando el valor selectividad (S) obtenido por la ecuación 3.7. Lo anterior permite concluir que la muestra CCl-80 es altamente selectiva a la formación de especies iónicas, logrando la fotooxidación completa hasta la obtención de nitratos.

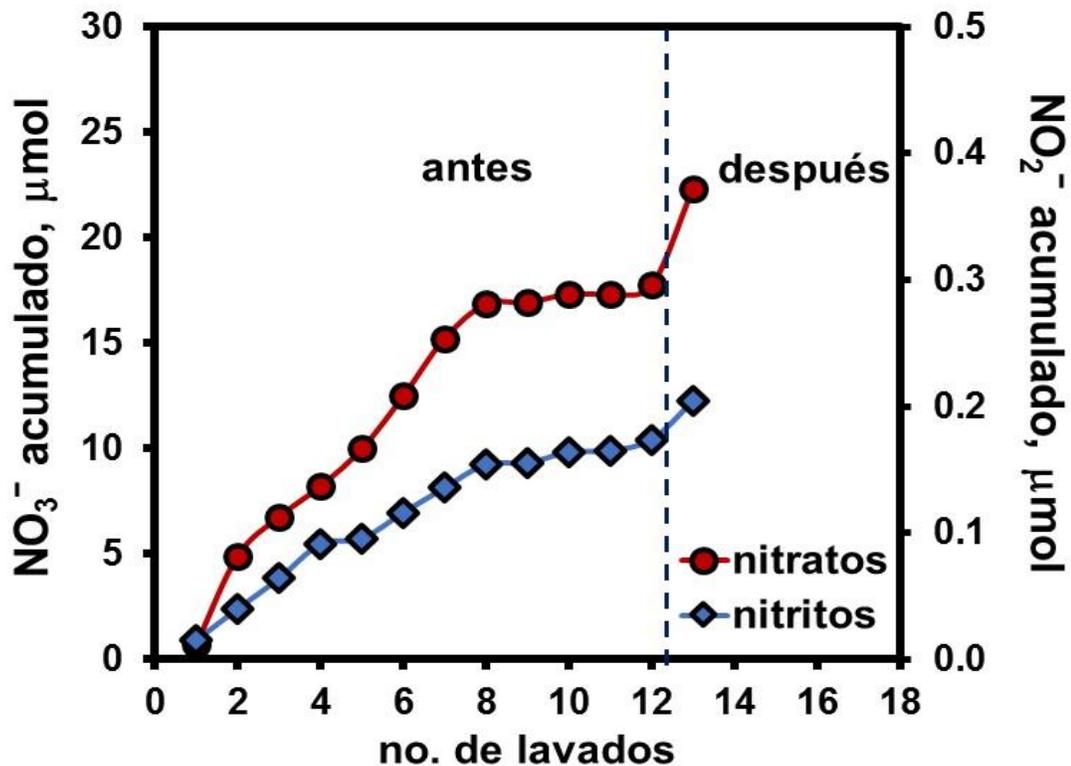


Figura 3.57. Masa acumulada de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) y nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) antes y después del proceso de fotocatalisis usando CCl-80 como fotocatalizador representativo de BiOCl.

### 3.8.5 MECANISMO PARA EL PROCESO DE FOTOOXIDACIÓN DE NO CON CCI-80 COMO FOTOCATALIZADOR.

El mecanismo de la fotooxidación de NO en presencia de CCI-80 fue analizado utilizando diferentes especies reactivas susceptibles de ser agentes captadores de: a) radical hidroxilo (alcohol isopropílico), b) radical superóxido (p-benzoquinona) y c) huecos (yoduro de potasio).

La Figura 3.58 muestra: a) el perfil de la variación de NO ( $C/C_0$ ) y b) el grado de conversión de NO obtenido para un tiempo de irradiación de 30 minutos cuando los diferentes agentes captadores de especies reactivas fueron añadidos al fotocatalizador en una proporción de 100 veces con respecto a la concentración de NO susceptible de ser fotooxidado<sup>116</sup>. En esta Figura se observa una ligera variación en la cinética de fotooxidación y en el grado de conversión de NO cuando se utilizaron los agentes captadores del radical hidroxilo y de huecos, lo que permite inferir que la participación de estas especies en el proceso fotocatalítico es poco significativa. El cambio más notable se observó cuando se utilizó p-benzoquinona (captador del radical superóxido) presentando una disminución de hasta un 83% en la actividad fotocatalítica de CCI-80. Este comportamiento permite deducir que el radical superóxido es la especie reactiva que desempeña un papel más determinante en la fotooxidación de NO.

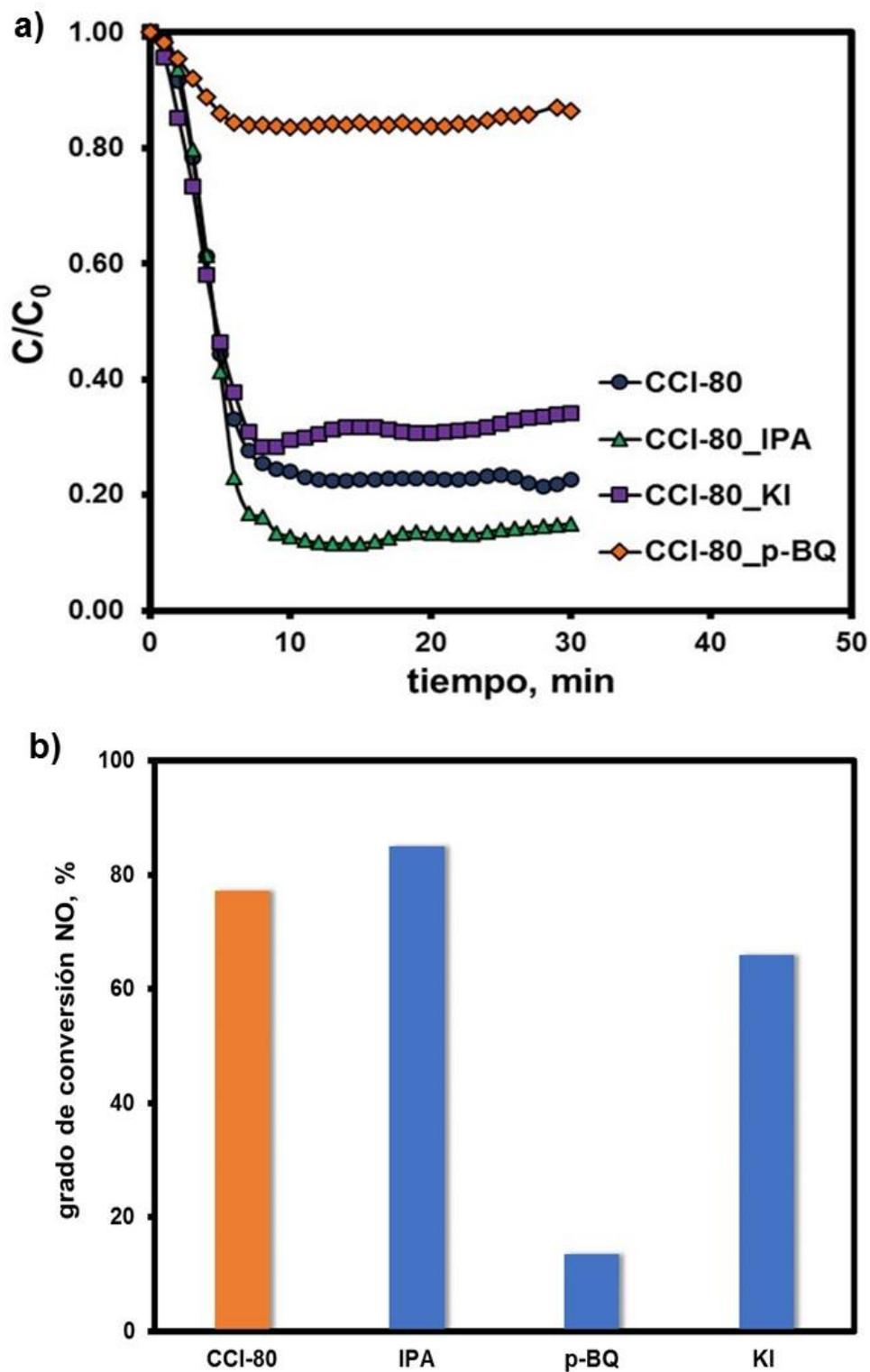
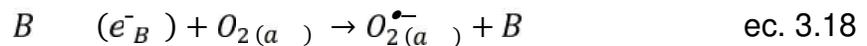


Figura 3.58. Cambios en: a) la cinética de fotooxidación de NO y b) el grado de conversión de NO en la medición de la actividad fotocatalítica de CCI-80 en presencia de captadores de especies reactivas.

Con base a los resultados anteriores, el mecanismo para el proceso de fotooxidación de NO en presencia de BiOCl puede ser propuesto a través de la siguiente serie de ecuaciones. En primera instancia, el BiOCl es activado con radiación UV-Visible promoviendo electrones a la banda de conducción y generando el hueco en la banda de valencia, ecuación (3.17):



El electrón promovido reacciona con el O<sub>2</sub> adsorbido en la superficie del oxiclورو generando el radical superóxido, ecuación (3.18):



El NO adsorbido reacciona con el radical superóxido, siendo oxidado a iones nitrato, ecuación (3.19):



El EDTA adsorbido y la formación de vacancias de oxígeno en la superficie de BiOCl observadas en el estudio de fotoluminiscencia en la sección 3.8.1, pueden ser los principales contribuyentes para la fotooxidación de NO mediante radicales superóxido, ya que el EDTA actúa como trampa de los huecos favoreciendo la separación del par hueco-electrón. A su vez las vacancias de oxígeno actúan como trampas para los electrones, los cuales pueden así estar disponibles para reaccionar con el oxígeno adsorbido.

Por lo anterior se deduce que el proceso de fotooxidación de NO en presencia de BiOCl se lleva a cabo a través de la formación de radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>),

el cual es la especie reactiva predominante y favorece la selectividad de BiOCl para la formación mayoritaria de nitratos.

Los resultados muestran el potencial de BiOCl para ser dosificado en materiales de construcción para procesos de purificación de aire, siendo un material activado con radiación electromagnética de la región UV-Visible y altamente selectivo a la formación de especies iónicas de naturaleza inocua.

---

**CAPÍTULO 3**

**RESULTADOS**

**Y**

**DISCUSIÓN**

**PARTE III**

**FORMULACIÓN DE**

**PINTURA CON BiOX**

*“...No siempre podemos hacer grandes cosas pero si podemos hacer cosas pequeñas con gran amor.” Teresa de Calcuta*

---

## Parte III. FORMULACIÓN DE PINTURA CON BiOX

El presente capítulo describe los resultados obtenidos al aplicar fotocatalizadores del tipo BiOX como aditivos en matrices poliméricas y cementantes para el desarrollo de superficies activas a la eliminación del gas contaminante NO.

Los materiales MI40-06 (BiOI), MBr110-40 (BiOBr) y MCI-3 (BiOCl) preparados por irradiación con microondas fueron seleccionados para su evaluación como fotocatalizadores dentro de la matriz de un recubrimiento de tipo polimérico, trabajo que fue desarrollado en el departamento LEPABE de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Oporto en Portugal.

Los materiales CI-40 (BiOI), CBr-60 (BiOBr) y CCI-80 (BiOCl) preparados por coprecipitación fueron evaluados como fotocatalizadores en formulaciones de un recubrimiento de tipo cementante. En específico para BiOI (material CI-40) fue necesario realizar cambios en los componentes de la formulación con la finalidad de incrementar el grado de conversión de NO.

### 3.9 INCORPORACIÓN DE BiOX EN UN RECUBRIMIENTO POLIMÉRICO.

Las muestras de BiOX seleccionadas fueron dosificadas en un 9% dentro de una fórmula base acuosa de recubrimiento polimérico de tipo vinílico de alta calidad, de acuerdo a lo descrito previamente en un trabajo desarrollado por el grupo de investigación de la Universidad de Oporto<sup>123</sup>. El fotocatalizador (BiOI, BiOBr o BiOCl) fue añadido a la fórmula base y fue homogeneizado con ayuda

de un dispersor. Posteriormente el material formulado fue aplicado para formar un recubrimiento con un espesor de película húmeda de  $2\mu\text{m}$  sobre un portamuestras de aluminio en un área de  $10 \times 5$  cm.

Para su evaluación en la fotooxidación de NO, el recubrimiento se dejó secar durante un tiempo de 24h y posteriormente fue sometido a un tratamiento de acondicionamiento con la finalidad de activar el material. Lo anterior se llevó a cabo a través del envejecimiento de la superficie con radiación UV ( $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ), utilizando un flujo de  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  de aire sintético sobre la superficie del recubrimiento y una humedad relativa de 90%. Finalizada la etapa de activación de la superficie, la humedad relativa fue disminuida a 50% y se mezcló el aire sintético con el óxido nítrico para obtener una concentración de NO de 1,000 ppb y un flujo de  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  de la mezcla de gases. Una vez estabilizada la concentración, se llevó a cabo la irradiación de la superficie del recubrimiento durante un tiempo de 60 minutos utilizando como fuente de radiación visible una lámpara fluorescente regular (Philips Master TL-Mini Super 80 6 W/840) equipada con un filtro para obtener luz con  $\lambda > 400 \text{ nm}$  y una irradiancia estimada en  $50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ . Los resultados obtenidos son presentados en la Figura 3.59, donde se muestra el grado de conversión de NO con respecto al tiempo de irradiación de la superficie del recubrimiento polimérico. En estas condiciones, las superficies de los recubrimientos poliméricos preparados con los tres oxihaluros de bismuto presentaron escasa actividad fotocatalítica, siendo el grado de conversión de NO obtenido menor a 3%.

La baja actividad obtenida de los recubrimientos poliméricos fotocatalíticos puede ser atribuida a una extensa dispersión del oxihaluro en la matriz polimérica. Lo anterior permite al fotocatalizador estar en mayor contacto con la resina, situación que opera en contra del proceso fotocatalítico, ya que esto puede llevar a la inactivación del material activo por recubrimiento físico del mismo con la resina. Diversos trabajos científicos reportan un mejor desempeño

con fotocatalizadores que presentan menor dispersión en la matriz polimérica, en particular cuando los materiales presentan aglomerados irregulares de nanopartículas<sup>24, 124-125</sup>.

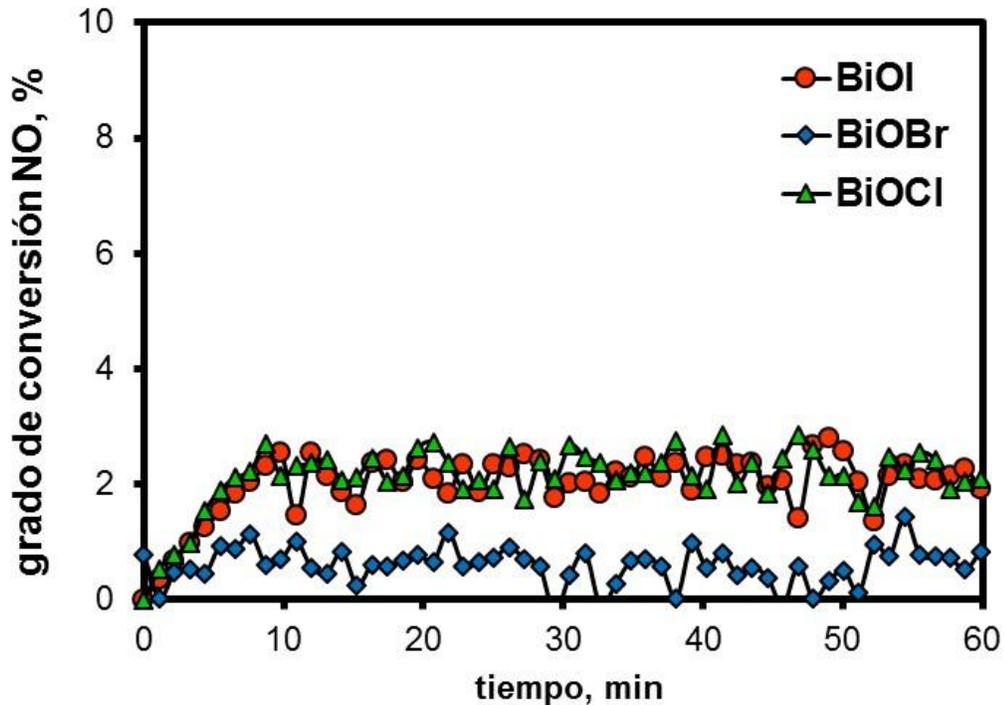


Figura 3.59. Grado de conversión de NO para recubrimientos poliméricos formulados con BiOX activados con radiación visible.

Se procedió a realizar una nueva formulación de recubrimiento fotocatalítico con la finalidad de observar el efecto de la morfología del fotocatalizador en su interacción con los demás componentes de la matriz polimérica. Para este propósito se utilizó el fotocatalizador de BiOCl identificado como MCl-5. De acuerdo a su caracterización morfológica, este material está conformado por aglomerados de partículas que no alcanzan a formar las microesferas. La Figura 3.60 muestra el perfil del grado de conversión de NO con respecto al tiempo de irradiación sobre un recubrimiento polimérico conteniendo como

material activo fotocatalítico BiOCl-microesferas (MCI-3) y BiOCl-nanopartículas (MCI-5) , respectivamente.

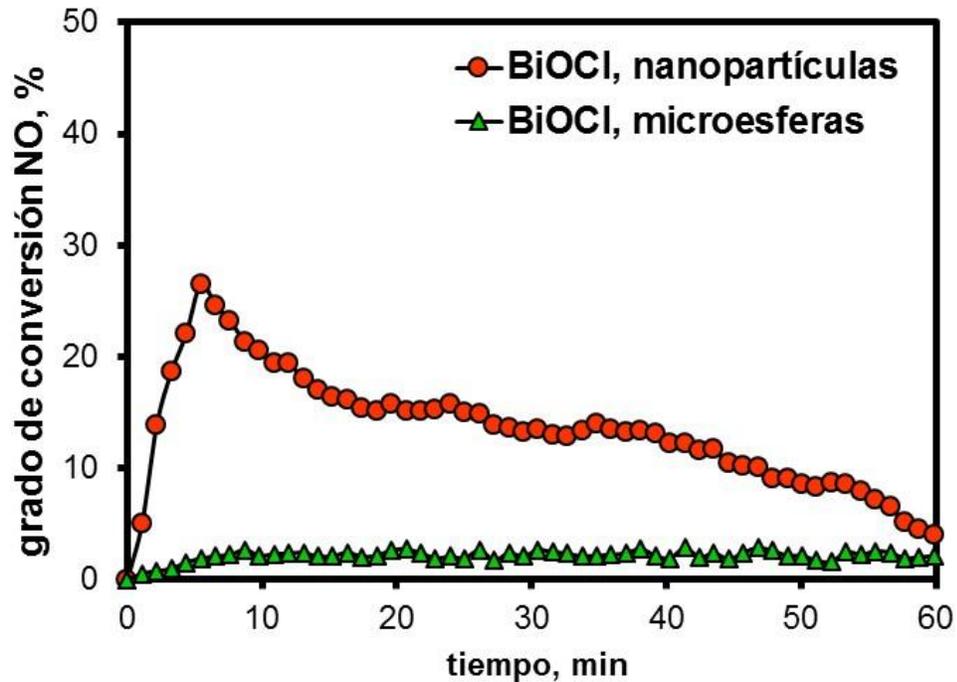


Figura 3.60. Grado de conversión de NO para recubrimientos poliméricos formulados con BiOCl-microesferas (MCI-3) y BiOCl-nanopartículas (MCI-5) como fotocatalizadores.

Si bien en esta Figura se observa una mayor actividad en los primeros minutos de irradiación de la muestra MCI-5 (BiOCl-nanopartículas), en comparación con el material MCI-3 (BiOCl-microesferas), dicha actividad no fue mantenida y el grado de conversión de NO bajó gradualmente alcanzando apenas un valor de 4% a los 60 minutos de operación.

Así, la baja actividad observada para las películas poliméricas fotocatalíticas formuladas con BiOX podría ser atribuida a un conjunto de condiciones adversas como son:

- a) El tipo de formulación base utilizada. La resina vinílica es altamente susceptible de ser degradada, mientras que los BiOX son considerados materiales altamente oxidantes. Lo anterior supondría la necesidad de realizar un cambio en la formulación utilizando una resina más estable de tipo acrílica o a base de alcoxisilanos<sup>126-127</sup>. De igual manera se puede plantear cambiar la naturaleza del recubrimiento de manera más drástica, esto es de polimérico a cementante.
- b) La morfología del fotocatalizador. En diferentes trabajos se ha reportado que el fotocatalizador debe estar expuesto en la superficie para que pueda ser llevado a cabo el proceso de fotocátalisis con una mayor eficiencia, por lo que partículas con morfología que faciliten la dispersión del material en la matriz polimérica serán fácilmente recubiertas por el aglutinante afectando la actividad del material. La morfología de aglomerados irregulares de nanopartículas podría limitar el recubrimiento de todas las partículas dejando expuesto material del fotocatalizador y por lo tanto favorecer el proceso de fotocátalisis<sup>24,124-125</sup>, aunque como recién se describió, esto no parece operar con los dos tipos de morfología presentados por BiOX en este trabajo.
- c) Baja actividad fotocatalítica del material en polvo. Al ser dosificado en diferentes matrices, la exposición del material se verá disminuida y su grado de conversión de NO se verá afectado por el proceso de dilución del fotocatalizador en el medio, por lo que sería conveniente desarrollar materiales con un mayor grado de conversión de NO<sup>24</sup>.
- d) Alto peso fórmula del fotocatalizador. El proceso fotocatalítico es llevado a cabo en la superficie, los oxihaluros de bismuto tienen alto peso molecular ( $\text{BiOI} > \text{BiOBr} > \text{BiOCl}$ ) y sus partículas están cargadas negativamente, lo cual podría ocasionar la sedimentación del

fotocatalizador en la matriz del recubrimiento y por lo tanto afectar el proceso global de fotocatalisis<sup>128</sup>.

En base a lo anterior se trabajó en la síntesis de BiOX para obtener materiales con mayor actividad fotocatalítica y se cambió el recubrimiento polimérico por un recubrimiento cementante. En el caso de BiOI se sintetizaron materiales con morfología de microesferas y de aglomerados de nanopartículas, asimismo se evaluó el desempeño de las nuevas formulaciones al utilizar resinas en polvo redispersables de tipo vinílica y acrílica, así como la dosificación al 1 y 5% del fotocatalizador.

### **3.10 INCORPORACIÓN DE BiOX EN RECUBRIMIENTO CEMENTANTE.**

Debido al efecto adverso observado en la actividad fotocatalítica de los BiOX al ser incorporados a una matriz de recubrimiento polimérico se buscó reducir la cantidad de materia orgánica que pudiera interferir en el proceso de fotooxidación de NO. Por lo anterior se definió utilizar un recubrimiento cementante tipo cemento Portland blanco (CPO 30B), reemplazando así parte de la resina cuya función es aglutinar, dar cohesión y adherencia al recubrimiento. El cemento Portland ha sido ampliamente usado para el desarrollo de morteros fotocatalíticos por inmovilización de  $\text{TiO}_2$ <sup>129</sup>. Dada la disminución del contenido de resina en el recubrimiento, el cemento proveerá al recubrimiento de resistencia, adherencia, cohesión, durabilidad y de una estructura porosa que favorece la actividad fotocatalítica.

Para la evaluación de BiOI en el recubrimiento cementante se utilizó la muestra CI-40, adicionalmente se sintetizó la muestra CI-402 la cual presentó morfología de aglomerados irregulares de nanoplacas. El procedimiento de síntesis y la caracterización del material CI-402 se presenta en el Apéndice 1.

La Tabla 3.10 presenta las formulaciones de recubrimiento cementante en las que se dosificaron distintas cantidades del fotocatalizador BiOI. La preparación del recubrimiento requirió la mezcla homogénea de cemento Portland blanco, carga ( $\text{CaCO}_3$ ) o extendedor, aditivo, resina o polvo redispersable, modificador reológico y el fotocatalizador. A esta mezcla se le añadió agua en cantidad suficiente (50% en masa, aproximadamente) para obtener una consistencia tal que permitiera la aplicación con brocha del recubrimiento cementante en una base de concreto celular de 20x25 cm, el cual fue hidratado previamente. El recubrimiento se dejó secar durante 14 días a condiciones estándar ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$  y  $50 \pm 5\%$  de humedad relativa). Para el experimento fotocatalítico una mezcla de aire sintético con óxido nítrico a 1,000 ppb y con 50% de humedad relativa se hizo pasar sobre la superficie de las películas de recubrimiento cementante, las cuales fueron irradiadas durante 60 minutos utilizando radiación visible (LED).

Para la fórmula inicial se dosificó el material CI-40 en 1% (FRC-1), en una segunda formulación se evaluó el cambio de resina vinílica por resina acrílica (FRC-2), la fórmula FRC-3 fue preparada con 1% del material CI-402, el cual posee una morfología de aglomerados irregulares de nanoplacas. Mientras que para la fórmula FRC-4 se utilizó nuevamente el material CI-40, incrementando la dosificación a un 5%. La Figura 3.61 muestra el grado de conversión de NO obtenido para las diferentes formulaciones del recubrimiento cementante fotocatalítico.

Tabla 3.10. Formulaciones de recubrimiento cementante con BiOI (CI-40 y CI-402) como fotocatalizador.

Componentes	%			
	FRC-1	FRC-2	FRC-3	FRC-4
Cemento (CPO 30B)	30.0	30.0	30.0	30.0
Carga (CaCO <sub>3</sub> )	44.5	44.5	44.5	40.5
Aditivo	10.0	10.0	10.0	10.0
Resina vinílica	14.0	-	14.0	14.0
Resina acrílica	-	14.0	-	-
Modificador reológico	0.5	0.5	0.5	0.5
CI-40	1.0	1.0	-	5.0
CI-402	-	-	1.0	-
Total	100	100	100	100
Conversión NO, %	3	7	8	20

El gráfico de la Figura 3.61 muestra un bajo grado de conversión de NO para las formulaciones en las que se utilizó 1% de fotocatalizador, alcanzando una conversión de 3% para la fórmula FRC-1 y presentando un ligero incremento a 7% cuando se cambió en la formulación la resina vinílica por resina acrílica (FRC-2) y a 8% al utilizar el material CI-402 (FRC-3) con diferente morfología. El mayor incremento en actividad fotocatalítica para esta serie de formulaciones se obtuvo al incrementar la cantidad de fotocatalizador CI-40 a un 5% (FRC-4), alcanzando un grado de conversión de NO de 20% con esta formulación.

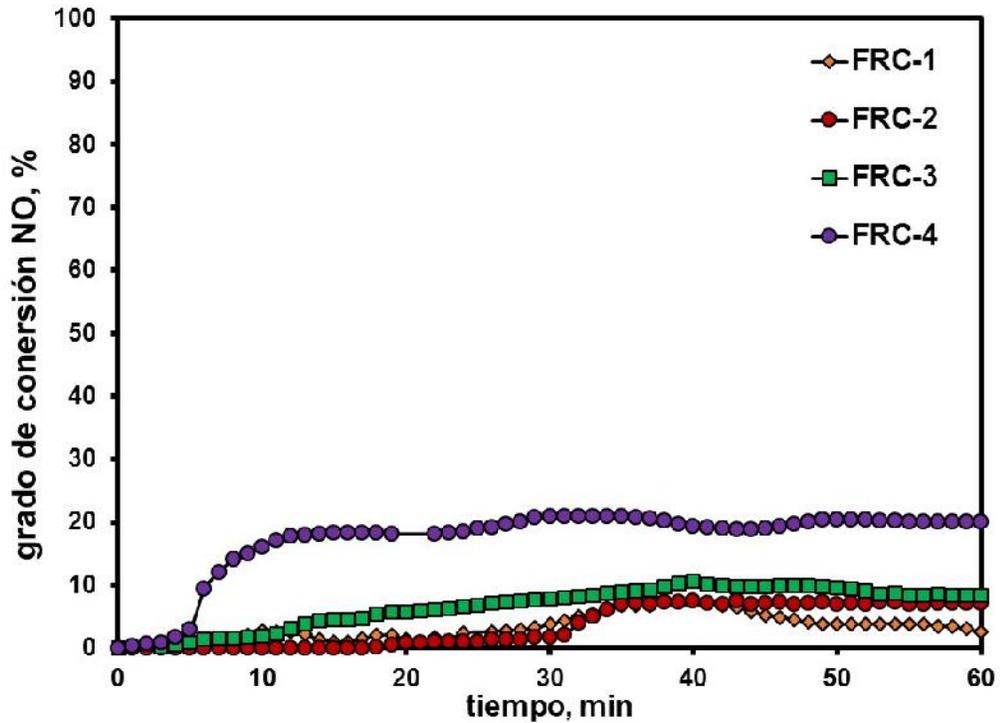


Figura 3.61. Grado de conversión de NO obtenido para diferentes formulaciones de recubrimiento cementante fotocatalítico con BiOI como material activo a la radiación visible.

En esta primera serie de formulaciones, en comparación con la fórmula FRC-1, se incrementó en forma significativa la actividad fotocatalítica del recubrimiento cementante al aumentar la cantidad del fotocatalizador BiOI (FRC-4). Sin embargo el grado de conversión obtenido siguió siendo bajo, lo cual puede ser atribuido a la interacción del fotocatalizador con los componentes de la matriz, principalmente con la resina. Con la finalidad de determinar esta interacción se procedió a realizar un experimento fotocatalítico mezclando solamente la resina vinílica con el fotocatalizador CI-40.

La Figura 3.62 muestra el perfil de la variación en concentración de NO ( $C/C_0$ ) obtenido para el fotocatalizador y para una mezcla (1:6) de resina con fotocatalizador, de acuerdo a la dilución de la resina en los componentes del recubrimiento cementante. En esta Figura se puede observar el efecto adverso

de la presencia de la resina sobre el catalizador al disminuir por completo la actividad fotocatalítica, mientras que con el material CI-40 puro se obtuvo un grado de conversión de NO del 98%. Lo anterior puede ser atribuido a un bloqueo del fotocatalizador al ser recubierto por la resina, lo que no permitiría activar el material, ya sea por reflejar la luz visible y/o por la saturación de los sitios activos en la superficie del fotocatalizador impidiendo de esta manera la adsorción de las moléculas de contaminante en dichos sitios. Se realizó una segunda serie de experimentos con la finalidad de establecer una concentración mínima de resina para la formulación de recubrimiento cementante. Así, en las formulaciones FRC-5, FRC-6 y FRC-7 se disminuyó el contenido de la resina de un 14 a un 7, 3 y 0% respectivamente, véase la Tabla 3.11.

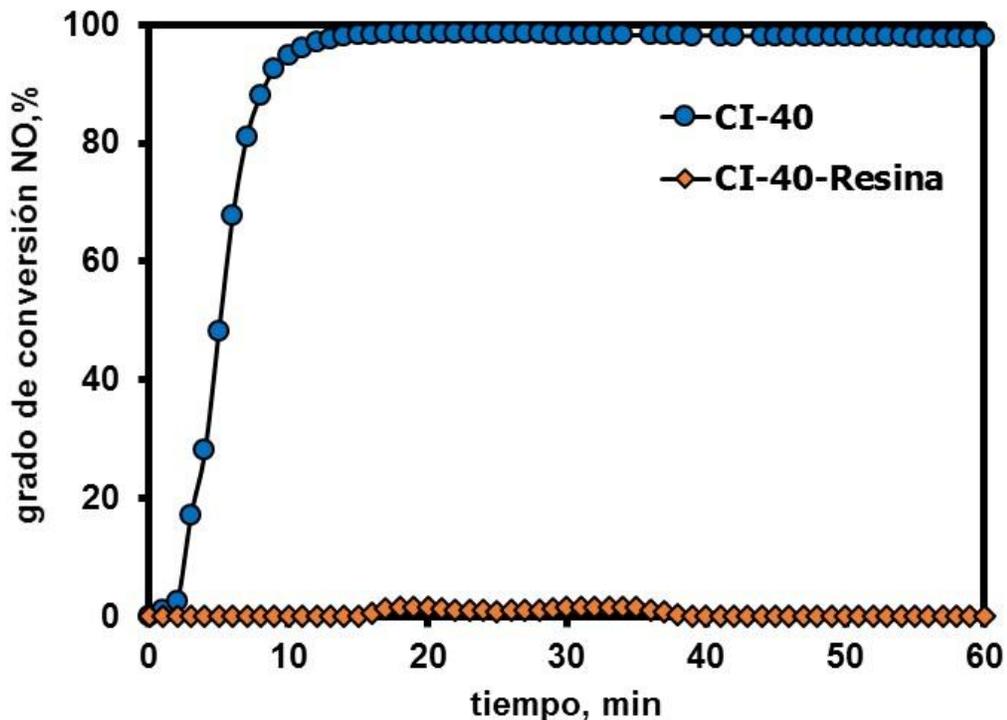


Figura 3.62. Perfil de la variación de NO ( $C/C_0$ ) en presencia de BiOI puro (CI-40) y su comparativo cuando está mezclado con la resina en presencia de radiación visible.

En la Figura 3.63 se muestra el grado de conversión de NO de las formulaciones FRC-5, FRC-6 y FRC-7. Al disminuir el contenido de la fórmula inicial de resina a 7% no se observó variación en el grado de conversión de NO siendo para ambas formulaciones FRC-1 y FRC-5 de 3%. Un ligero incremento en el grado de conversión de NO fue observado cuando se disminuyó a 3% el contenido de resina en la formulación, lo que incrementó la conversión de óxido nítrico a 9%. El mayor grado de conversión de NO fue alcanzado para la fórmula FRC-7, la cual se caracterizó por no contener resina. En estas condiciones la conversión obtenida fue de un 35%, situación que confirmó el efecto adverso de la resina en la formulación del recubrimiento cementante.

Tabla 3.11. Formulaciones de recubrimiento cementante con BiOI (CI-40) y diferentes contenidos de resina.

Componentes	%			
	FRC-1	FRC-5	FRC-6	FRC-7
Cemento (CPO 30B)	30.0	30.0	30.0	30.0
Carga (CaCO <sub>3</sub> )	44.5	51.5	55.5	58.5
Aditivo	10.0	10.0	10	10.0
Resina vinílica	14.0	7.0	3.0	0.0
Modificador reológico	0.5	0.5	0.5	0.5
CI-40	1.0	1.0	1.0	1.0
Total	100	100	100	100
Conversión NO, %	3	3	9	35

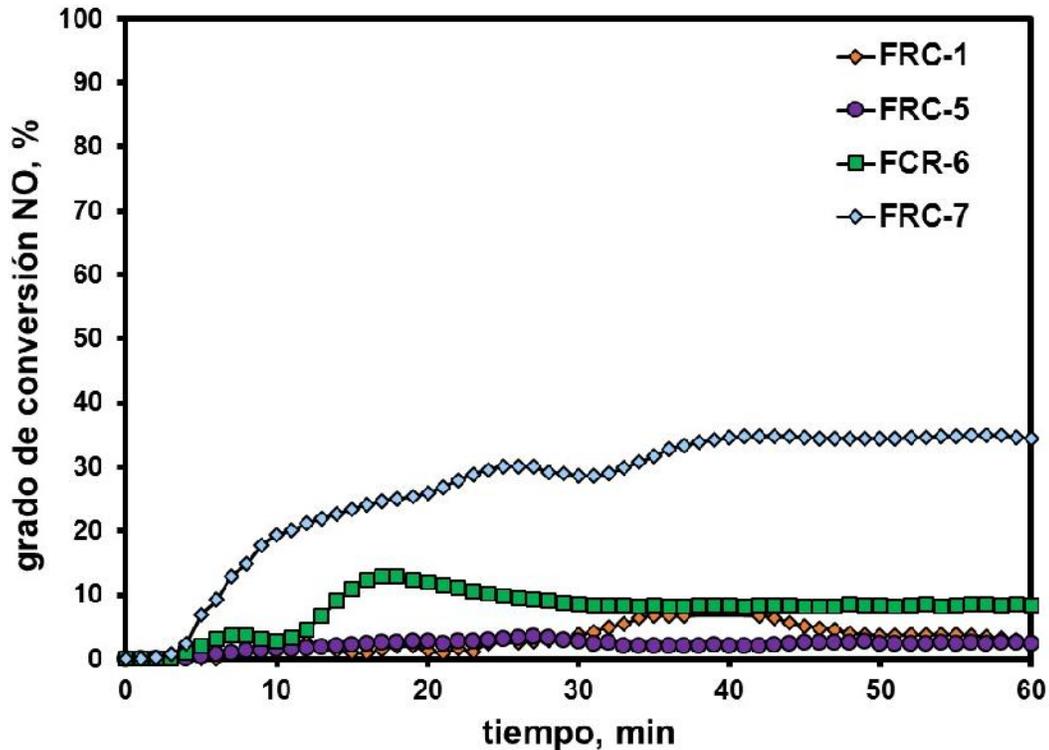


Figura 3.63. Grado de conversión de NO obtenido para diferentes formulaciones de recubrimiento cementante fotocatalítico con BiOI y diferentes contenidos de resina en presencia de radiación visible.

La fórmula inicial FRC-1 fue aplicada también a BiOBr (FRC-8) y BiOCl (FRC-9) (Tabla 3.12). Los recubrimientos fotocatalíticos fueron irradiados con luz visible (LED) cuando se utilizó BiOBr (CBr-60) como fotocatalizador y radiación de la región UV para la formulación con BiOCl (CCI-80). La Figura 3.64 muestra los resultados obtenidos para el grado de conversión de NO para los diferentes oxihaluros al ser dosificados en la formulación inicial. En esta Figura puede observarse que el empleo de BiOBr y BiOCl en la formulación incrementó la actividad fotocatalítica presentando grados de conversión de NO de 25 y 23%, respectivamente, en comparación con el apenas 3% alcanzado en la formulación con BiOI. Para el recubrimiento cementante con BiOCl fue necesario utilizar una fuente de radiación de luz UV para alcanzar este grado de conversión, ya que la actividad del BiOCl puro en presencia de luz visible (LED)

fue de sólo un 53%, por lo que la actividad del recubrimiento con luz visible fue prácticamente nula y con luz UV-Visible sólo se alcanzó un grado de conversión de 8%.

Tabla 3.12. Formulaciones de recubrimiento cementante con BiOI (FRC-1), BiOBr (FRC-8), BiOCl (FRC-9) como fotocatalizador.

Componentes	%		
	FRC-1	FCR-8	FCR-9
Cemento (CPO 30B)	30.0	30.0	30.0
Carga (CaCO <sub>3</sub> )	44.5	44.5	44.5
Aditivo	10.0	10.0	10.0
Resina vinílica	14.0	14.0	14.0
Modificador reológico	0.5	0.5	0.5
CI-40	1.0	-	-
CBr-60	-	1.0	-
CCI-80	-	-	1.0
Total	100	100	100
Conversión NO, %	3	25	23

La mayor actividad de los recubrimientos fotocatalíticos formulados a partir de BiOBr y BiOCl puede ser atribuido a:

- a) la electronegatividad de los iones Br y Cl que podría favorecer la formación de campos eléctricos internos en las estructuras de BiOBr y BiOCl mejorando la separación del par hueco-electrón y por lo tanto la actividad fotocatalítica, lo que concuerda con lo reportado en la evaluación de fotoluminiscencia de las secciones 3.4.1, 3.4.2 y 3.8.1.

- b) el BiOCl y el BiOBr son materiales más ligeros que el BiOI, por lo que la presencia de estos materiales en la superficie del recubrimiento cementante podría ser favorecida.

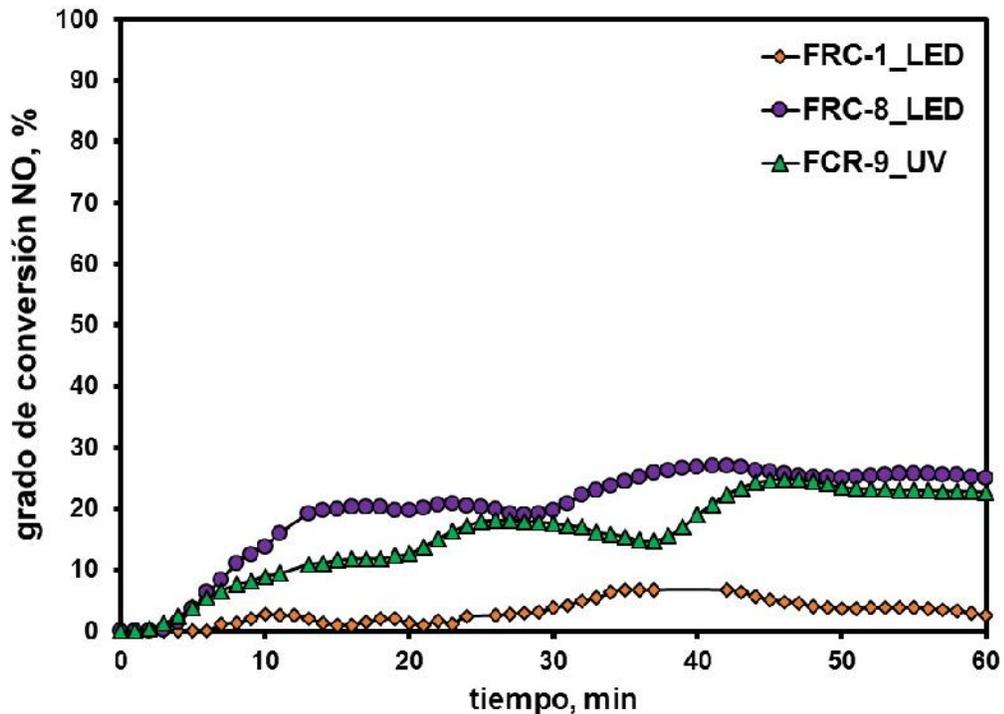


Figura 3.64. Comparativo del grado de conversión de NO obtenido por diferentes formulaciones en base a BiOI (FRC-1), BiOBr (FRC-8) y BiOCl (FRC-9) como fotocatalizador.

La presencia de los oxihaluros en la superficie del recubrimiento pudo ser evaluada al determinar su composición elemental a través de un análisis EDS, el cual es mostrado en la Figura 3.65.

Para la formulación FRC-1 (Figura 3.65a) se detectó la presencia de los elementos que constituyen la matriz del recubrimiento (C, O, Al, Si, S y Ca) sin estar presentes los elementos Bi y I, lo que indica la posible sedimentación del BiOI. Las formulaciones FRC-8 (Figura 3.65b) y FRC-9 (Figura 3.65c) adicional

a los elementos de la matriz, mostraron en el análisis por EDS, según el caso, la presencia de Bi, Br y Cl, lo que confirma la presencia de BiOBr y BiOCl en la superficie del recubrimiento.

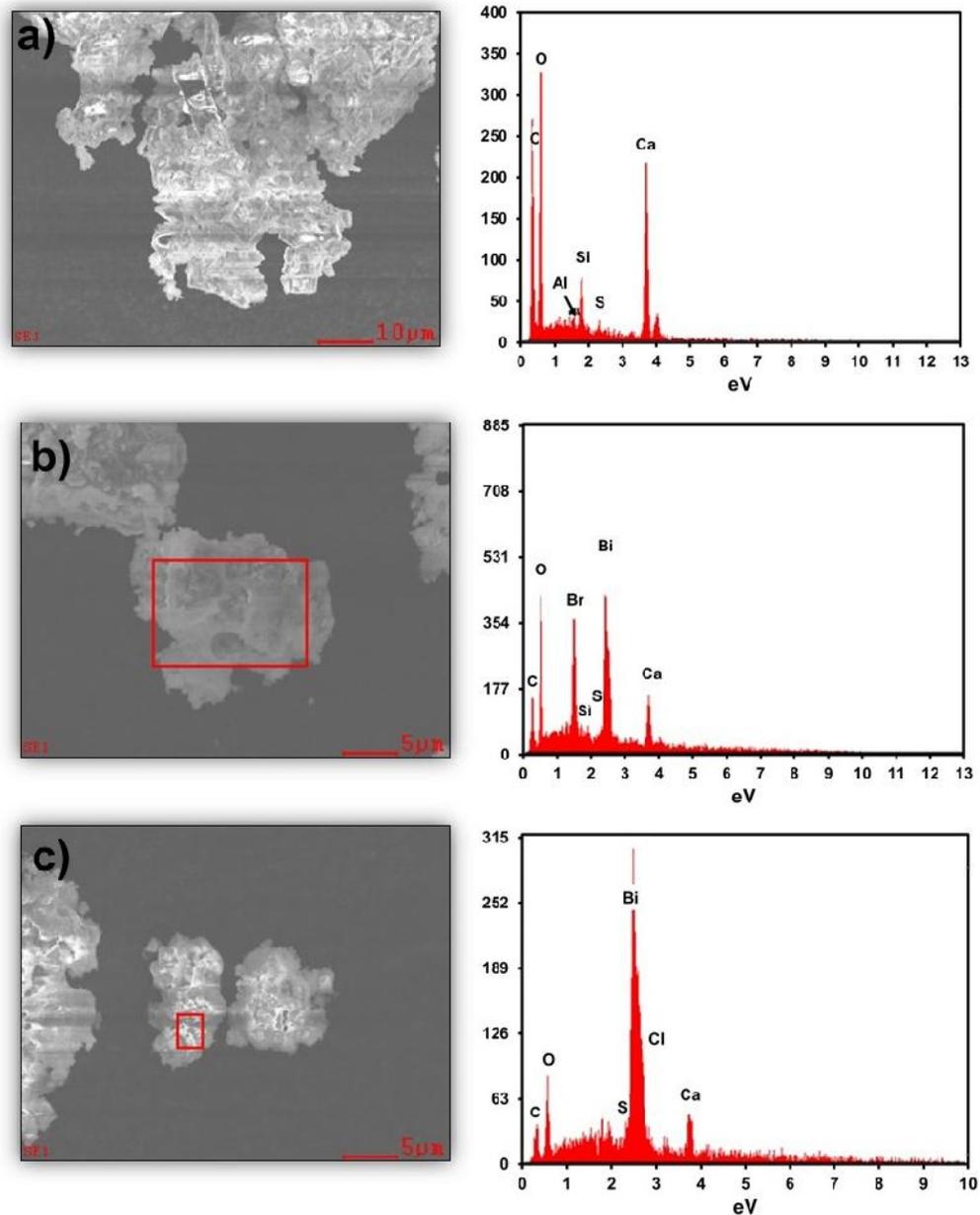


Figura 3.65. EDS obtenido para las películas de recubrimiento base cemento utilizando como fotocatalizador: a) BiOI con fórmula FRC-1, b) BiOBr con fórmula FRC-8 y c) BiOCl con fórmula FRC-9.

En base a los resultados hasta aquí obtenidos se puede concluir que el empleo de resinas vinílica o acrílica afecta adversamente las formulaciones de recubrimiento cementante con BiOI como material activo, lo cual puede ser atribuido a la reflexión de la luz incidente lo que disminuye la actividad fotocatalítica del material, adicionalmente el alto peso fórmula y su bajo IEP (punto isoeléctrico) promueven la sedimentación del material dificultando aún más el proceso de activación del semiconductor.

El BiOBr presentó mejor actividad fotocatalítica al ser inmovilizado en la matriz de recubrimiento cementante, seguido de BiOCl. Ambos materiales fueron detectados en la superficie del recubrimiento lo que disminuye la distancia de penetración de la luz, facilitando la irradiación y la activación de los fotocatalizadores.

Las formulaciones propuestas FRC-4 (BiOI), FRC-7 (BiOI), FRC-8 (BiOBr) y FRC-9 (BiOCl) presentaron grados de conversión de NO de 20, 35, 25 y 23% respectivamente, lo que confirma el potencial de los oxihaluros de bismuto para ser utilizados en materiales de construcción para aplicaciones de purificación de aire.

# CAPÍTULO 4

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

*“... Pon en manos del Señor todas tus obras,  
y tus proyectos se cumplirán.” Proverbios 16:3*

---

## 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 6.1 CONCLUSIONES

- ↪ Mediante la síntesis por microondas y coprecipitación, variando condiciones de temperatura de reacción, concentración de EDTA y concentración de haluro (X) es posible modificar sustancialmente las propiedades fisicoquímicas de los oxihaluros de bismuto BiOX (X= Cl, Br, I) como el desarrollo de altas áreas superficiales, morfologías específicas y crecimiento preferencial de partículas en la dirección {110}.
- ↪ La concentración de EDTA durante el proceso de síntesis resultó ser la variable más determinante para el desarrollo de estas propiedades en BiOX, mismas que impactaron en un aumento considerable de su actividad fotocatalítica en la reacción de fotooxidación de NO.
- ↪ El mecanismo mediante el que operó el EDTA en el curso de la reacción de formación de BiOX fue como agente estructurante que direccionó el crecimiento cristalino y como agente retardante de la reacción para la nucleación y crecimiento controlado de las partículas de BiOX.
- ↪ Los oxihaluros de bismuto BiOX (X= Cl, Br, I) sintetizados por ambas metodologías presentaron una relación directa entre el área superficial de los materiales y su actividad fotocatalítica en la eliminación de gases tipo NO<sub>x</sub> en presencia de luz visible y UV-visible.
- ↪ Los altos grados de conversión de NO obtenidos para los BiOX preparados por el método de coprecipitación fueron atribuidos a un efecto sinérgico entre el alta área superficial de los materiales y el eficiente proceso de separación de cargas observado en los espectros del estudio de fotoluminiscencia. Dicho proceso de separación de cargas se vio

beneficiado por la presencia de vacancias de oxígeno que funcionan como trampa para los electrones fotoexcitados así como por la presencia de EDTA adsorbido en la superficie de los fotocatalizadores que actúa como secuestrante de huecos.

- ↪ El mecanismo de fotooxidación de NO en presencia de BiOI, BiOBr y BiOCl transcurre a través de una reacción directa entre el contaminante y el radical superóxido, especie reactiva cuya presencia se ve favorecida por las vacancias de oxígeno. Este hecho hace de los oxihaluros de bismuto materiales altamente selectivos en la fotooxidación de gases tipo NO<sub>x</sub> con la formación mayoritaria de iones nitrato como producto final de la fotooxidación del óxido nítrico.
- ↪ La incorporación de BiOI, BiOBr y BiOCl en una formulación de recubrimiento polimérico disminuyó su actividad fotocatalítica debido a que el fotocatalizador fue cubierto por la resina, lo que dificultó la adsorción del contaminante en la superficie del material así como la activación del mismo.
- ↪ Los recubrimientos cementantes preparados con BiOBr y BiOCl presentaron mejor desempeño fotocatalítico al ser incorporados en 1% a la formulación con resina. A diferencia del BiOI, estos materiales pudieron ser detectados a través de un análisis de EDS en la superficie del recubrimiento lo que favoreció su actividad fotocatalítica.
- ↪ Los resultados de esta investigación confirmaron el potencial de los oxihaluros de bismuto para ser utilizados en materiales de construcción para aplicaciones de purificación de aire por eliminación de gases tipo NO<sub>x</sub> bajo acción de radiación de la región visible.

## 6.2 RECOMENDACIONES

- ↪ Estudiar la síntesis de coprecipitación en un intervalo de contenido de EDTA 0-90% variando adicionalmente la concentración de las soluciones de las sales que contienen los precursores de reacción (0.1, 0.05, 0.025 M) así como la temperatura de síntesis ( $< 25^{\circ}\text{C}$ ), buscando obtener una morfología de aglomerados de microesferas y alta área superficial que permitan mejorar el desempeño fotocatalítico de los BiOX al ser incorporados a un recubrimiento polimérico o cementante.
  
- ↪ Estudiar resinas y agentes dispersantes que puedan ser incorporadas a formulaciones de recubrimiento polimérico que permitan disminuir la interacción resina-fotocatalizador para incrementar la actividad fotocatalítica del recubrimiento.
  
- ↪ Evaluar agentes dispersantes que disminuyan la sedimentación de los BiOX al ser incorporados a la formulación de recubrimiento cementante favoreciendo la presencia de los mismos en la superficie del material.

---

# Referencias

*“uno no es lo que es por lo que escribe, sino por lo que ha leído”.*

*Jorge Luis Borges*

---

## REFERENCIAS

1. S. Devahasdin, C. Fan, K. Li, D. H. Chen, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 156 (2003) 161–170.
2. United States Environmental Protection Agency (1900-1998). National Air Pollutant Emissions Trends EPA-454/R-00-002. <http://www.epa.gov/ttnchie1/trends/trends98/trends98.pdf>.
3. United States Environmental Protection Agency (2000). Control of Nitrogen Gas Emissions. APTI Course 418. <http://www.4cleanair.org/apti/418combinedchapters.pdf>.
4. United States Environmental Protection Agency (1998). NO<sub>x</sub> how and why they are controlled. EPA-456/F-98-005, [http://www.nchh.org/Portals/0/Contents/EPA\\_Nitrogen\\_Oxides.pdf](http://www.nchh.org/Portals/0/Contents/EPA_Nitrogen_Oxides.pdf)
5. K. Skalska, J.S. Miller, S. Ledakowicz, Science of the Total Environment 408 (2010) 3976-3989.
6. European Environment Agency (2012). Nitrogen Oxides (NO<sub>x</sub>) Emissions. Technical Report, APE002-EEA-32. <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-nitrogen-oxides-nox-emissions/eea-32-nitrogen-oxides-nox>.
7. United States Environmental Protection Agency (2016). Our Nation's Air. Air Trends website. <https://gispub.epa.gov/air/trendsreport/2017/#home>.
8. European Environment Agency (2017). Signals 2017 - Shaping the future of energy in Europe: Clean, smart and renewable. <https://www.eea.europa.eu/signals/signals-2017-index>.

- 
9. G. Hüsken, M. Hunger, H.J.H. Brouwers, *Building and Environment* 44 (2009) 2463–2474.
  10. M.M. Ballari, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, *Catalysis Today* 161 (2011) 175-180.
  11. M. M. Higarashi, W. F. Jardim, *Catalysis Today* 76 (2002) 201–207.
  12. P. Pichat, J.-M. Herrmann, H. Courbon, J. Disdier, M.-N. Mozzanega, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 60 (1982) 27-32.
  13. A. Fujishima and K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37-38.
  14. M. Chen, J. Chu, *Journal of Cleaner Production* 19 (2011) 1266-1272.
  15. J. Lasek, Y. Yu, J.C.S. Wu, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 14 (2013) 29-52.
  16. W. Choi, D.J. Hong, Y. S. Chang, Y. Cho, *Environment Science & Technology* 34 (2000) 4810-4815.
  17. Y. Paz, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 448-460.
  18. N.S. Allen, M. Edge, J. Verrand, J. Stratton, C. Bygott, *Polymer Degradation Stabilization* 93 (2008) 1632-1646.
  19. Marley Eternit, Ecologic Roof tiles - breathing life into environment. <http://www.marleyeternit.co.uk/Roofing/Concrete-Tiles/EcoLogic-Ludlow-Major-Interlocking-Tile.aspx>.
  20. TiPE Professional Product. <http://www.tipe.com.cn/product/index.htm>.

- 
21. BIONICTILE by CERACASA. DEL ECODISEÑO A LA ECOINNOVACIÓN.  
<http://www.eic.cat/gfe/docs/3362.pdf>.
  22. C. Águia, J. Ângelo, Luis M. Madeira, A. Mendes, Polymer Degradation and Stability 96 (2011) 898-906.
  23. La radiación solar. Enerpoint your solar link.  
[http://www.enerpoint.es/photovoltaic technology 1.php](http://www.enerpoint.es/photovoltaic%20technology%201.php).
  24. C. Águia, J. Ângelo, Luis M. Madeira, A. Mendes, Journal of Environmental Management. 92 (2011) 1724-1732.
  25. J. C. Colmenares, Y.-J. Xu, Heterogeneous Photocatalysis, 2016, Springer. ISBN 978-3-662-48719-8.
  26. A. Huizhong, D. Yi, W. Tianmin, W. Cong, H. Weichang, and Z. Junying, Rare Metals 27 (2008) 243-250.
  27. N. Kijima, K. Matano, M. Saito, T. Oikawa, T. Konishi, H. Yasuda, T. Sato, Y. Yoshimura, Applied Catalysis A: General 206 (2001) 237-244.
  28. H. Peng, C. K. Chan, S. Meister, X. F. Zhang, Y. Cui, Chemistry of Materials 21 (2009) 247-252.
  29. L. Zhao, X. Zhang, C. Fan, Z. Liang, P. Han, Physical B: Condensed Matter 407 (2012) 3364-3370.
  30. X. Zhang, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 747-753.
  31. Z. Ai, W. Ho, S. Lee and L. Zhang, Environment Science & Technology 43 (2009) 4143-4150.

- 
32. Z. Ai, W. Ho, S. Lee, and L. Zhang, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 25330-25337
  33. W. Zhang, Q. Zhang, F. Dong, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 740-746.
  34. G. Donga, W. Ho, L. Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental* 168 (2015) 490-496.
  35. G. Brauer. *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Academic Press (1963) p.485, 622.
  36. W. Wang, F. Huang, X. Lin, *Scripta Materialia* 56 (2007) 669-672.
  37. X. Chang, J. Huang, C. Cheng, Q. Sui, W. Sha, G. Ji, S. Deng, G. Yu, *Catalysis Communications* 11 (2010) 460-464.
  38. J. Cao, B. Xu, H. Lin, B. Luo, S. Chen, *Chemical Engineering Journal* 185-186 (2012) 91- 99.
  39. Y. Zhiyong, D. Bahnemann, R. Dillert, S. Lin, L. Liqin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 365 (2012) 1-7.
  40. F. Dong, Y. Sun, M. Fu, Z. Wu, S.C. Lee, *Journal of Hazardous Materials* 219-220 (2012) 26-34.
  41. X. Wu, K. Zhang, G. Zhang, S. Yin, *Chemical Engineering Journal* 325 (2017) 59-70.
  42. Z. Jiang, X. Liang, Y. Liu, T. Jing, Z. Wang, X. Zhang, X. Qin, Y. Dai, B. Huang, *Applied Catalysis B: Environmental* 211 (2017) 252-257.
  43. A.C. Mera, Y. Moreno, D. Contreras, N. Escalona, M. F. Meléndrez, R.V. Mangalaraja, H.D. Mansilla, *Solid State Sciences* 63 (2017) 84-92.
  44. Y. Liu, J. Di, M. Ji, K. Gu, S. Yin, W. Li, J. Xi, H. Li, *Journal of Colloid and Interface Science* 492 (2017) 25-32.

- 
45. X. Li, C. Zhu, Y. Song, D. Du and Y. Lin, RSC Advances 7 (2017) 10235-10241.
  46. K. Li, Y. Liang, J. Yang, Q. Gao, Y. Zhu, S. Liu, R. Xu, X. Wu, Journal of Alloys and Compounds 695 (2017) 238-249.
  47. Z. S. Liu, B. T. Wu, D. H. Xiang, Y. B. Zhu, Materials Research Bulletin 47 (2012) 3753-3757.
  48. J. Hu, S. Weng, Z. Zheng, Z. Pei, M. Huang, P. Liu, Journal of Hazardous Materials 264 (2014) 293-302.
  49. S. Song, W. Gao, X. Wang, X. Li, D. Liu, Y. Xing, H. Zhang, Dalton Transactions. 41 (2012) 10472-10476.
  50. G. Li, F. Qin, R. Wang, S. Xiao, H. Sun, R. Chen, Journal of Colloid and Interface Science 409 (2013) 43-51.
  51. T. Li, S. Luo, L. Yang, Journal of Solid State Chemistry. Accepted Manuscript. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2013.07.019>.
  52. Y. Gao, L. Wang, Z. Li, C. Li, X. Cao, A. Zhou, Q. Hu, Materials Letters 136 (2014) 295-297.
  53. A. Dash, S. Sarkar, V.N.K.B. Adusumalli, V, Mahalingam, Langmuir 30 (2014) 1401-1409.
  54. M. He, D. Zhao, J. Xia, L. Xu, J. Di, H. Xu, S. Yin, H. Li, Materials Science in Semiconductor Processing 32 (2015) 117-124.
  55. J. He, J. Wang, Y. Liu, Z. A. Mirza, C. Zhao, W. Xiao, Ceramics International 41 (2015) 8028-8033.

- 
56. C. Yang, S. Naveenraj, G. Lee, J. J. Wu, *Topics in Catalysis* 58 (2015) 1100-1111.
  57. Z. Chen, J. Zeng, J. Di, D. Zhao, M. Ji, J. Xia, H. Li, *Green Energy & Environment* (2017), doi: 10.1016/j.gee.2017.01.005.
  58. J. Li, Y. Yu, L. Zhang, *Nanoscale* 6 (2014) 8473-8488.
  59. B.L. Hayes, *Microwave Synthesis, Chemistry at the Speed of the Light*, CEM Publishing (2002) p. 11-25. ISBN 0-9722229-0-1.
  60. J. M. Kremsner, A. Stadler, *A Chemist's Guide to Microwave Synthesis*, Anton Paar GMBH (2013).
  61. X. Feng, W. Zhang, Y. Sun, H. Huang, F. Dong, *Environmental Science: Nano* 4 (2017) 604-612.
  62. G. Jiang, X. Li, M. Lan, T. Shen, X. Lv, F. Dong, S. Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental* 205 (2017) 532-540.
  63. Q. Zhang, Y. Huang, L. Xu, J. Cao, W. Ho, and S. Lee, *ACS Applied Materials & Interfaces* 8 (2016) 4165–4174.
  64. Y. Zhou, Z. Zhao, F. Wang, K. Cao, D. Doronkin, F. Dong, J. Grunwaldt, *Journal of Hazardous Materials* 307 (2016) 163-172.
  65. X. Feng, W. Zhang, H. Deng, Z. Ni, F. Dong, Y. Zhang, *Journal of Hazardous Materials* 322 (2017) 223-232.
  66. W. Wan, S. Yu, F. Dong, Q. Zhang, Y. Zhou, *Journal of Materials Chemistry A* 4 (2016) 7823-7829.
  67. Z. Zhao, W. Zhang, Y. Sun, J. Yu, Y. Zhang, H. Wang, F. Dong, and Z. Wu, *Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 11889-11898.

- 
68. P. Dong, N. Xu, Y. Xu, X. Wang, *Catalysis Communications* 84 (2016) 142-146.
  69. Z. Wang, Y. Huang, W. Ho, J. Cao, Z. Shen, S. Lee, *Applied Catalysis B: Environmental* 199 (2016) 123-133.
  70. Y. Sun, T. Xiong, Z. Ni, J. Liu, F. Dong, W. Zhang, W. Ho, *Applied Surface Science* 358 (2015) 356-362.
  71. Y. Zhou, X. Zhang, Q. Zhang, F. Dong, F. Wang, Z. Xiong, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 16623-16631.
  72. M. Ou, Q. Zhong, S. Zhang, L. Yu, *Journal of Alloys and Compounds* 626 (2015) 401-409.
  73. R. Sugranez, J. Balbuena, M. Cruz-Yusta, F. Martín, J. Morales, L. Sánchez, *Applied Catalysis B: Environmental* 165 (2015) 529-536.
  74. F. Dong, Z. Wang, Y. Li, W. Ho, S. C. Lee, *Environment Science & Technology* 48 (2014) 10345-10353.
  75. W. Cen, T. Xiong, C. Tang, S. Yuan, F. Dong, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 15002-15011.
  76. Z. Ai, S. Lee, *Applied Surface Science* 280 (2013) 354-359.
  77. Z. Ai, Y. Huang, S. Lee, L. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 2044-2049.
  78. M. Ou, F. Dong, W. Zhang, Z. Wu, *Chemical Engineering Journal* 255 (2014) 650-658.
  79. T. Wu, X. Li, D. Zhang, F. Dong, S. Chen, *Journal of Alloys and Compounds* 671 (2016) 318-327.

- 
80. M. Robotti, S. Dosta, C. Fernández-Rodríguez, M.J. Hernández-Rodríguez, I.G. Cano, E. Pulido Melián, J.M. Guilemany, *Applied Surface Science* 362 (2016) 274-280.
  81. N.C.T. Martins, J. Ângelo, A. V. Girão, T. Trindade, Luísa Andrade, Adélio Mendes, *Applied Catalysis B: Environmental* 193 (2016) 67-74.
  82. E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, *Ceramics International* 40 (2014) 12123-12128.
  83. W. Sun, M. Xie, L. Jing, Y. Luan, H. Fu, *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011) 3050-3054.
  84. C. Sánchez Trinidad, A. Martínez-de la Cruz, E. López Cuéllar, E. *Environmental Science and Pollution. Research* 22 (2015) 792-799.
  85. K. Zhang, C. Liu, F. Huang, C. Zheng, W. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental* 68 (2006) 125-129.
  86. Y. Li, J. Liu, J. Jiang, J. Yu, *Dalton Transactions* 40 (2011) 6632-6634.
  87. A. Ringbom, *Complexation in Analytical Chemistry Interscience Publishers* (1963), p. 332. ISBN 978-0882756998.
  88. Ramunas J. Motekaitis, X. B. Cox III, Patrick Taylor, and Arthur E. Martell, Brad Miles, and Tory J. Tvedt, Jr. *Canadian Journal of Chemistry* 60 (1982) 1207-1213.
  89. A.E. Martell, R. J. Motekaitis, A. R. Fried, J. S. Wilson, and D. T. MacMillan, *Canadian Journal of Chemistry* 53 (1975) 3471-3476.
  90. J. Cao, C. Zhou, H. Lin, B. Xu, S. Chen, *Materials Letters* 109 (2013) 74-77.

- 
91. L. Xu, X. Yang, Z. Zhai and W. Hou, *Crystal Engineering Communications* 13 (2011) 7267-7275.
  92. L. Qian, J. Zhu, Z. Chen, Y. Gui, Q. Gong, Y. Yuan, J. Zai, and X. Qian, *Chemistry a European Journal* 15 (2009) 1233-1240.
  93. J. E. D. Davies, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 35 (1973) 1531-1534.
  94. John Coates, 2000. *Interpretation of Infrared Spectra. A Practical Approach Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, p. 10815. ISBN 978-0-470-97333-2.
  95. M. Wang, N. Wang, H. Tang, M. Cao, Y. She, L. Zhu, *Catalysis Science & Technology* 2 (2012) 187-194.
  96. A.C. Mera, Y. Moreno, J-Y. Pivan, O. Peña, H.D. Mansilla, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 289 (2014) 7-13.
  97. D. Liu, Z. Jiang, C. Zhu, K. Qian, Z. Wu and J. Xie, *Dalton Transactions* 45 (2016) 2505-2516.
  98. Y. Cong, Y. Ji, Y. Ge, H. Jin, Y. Zhang, Q. Wang, *Chemical Engineering Journal* 307 (2017) 572-582.
  99. G. Dai, J. Yu, and G. Liu, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 7339-7346.
  100. Q. Han, Z. Yang, L. Wang, Z. Shen, X. Wang, J. Zhu, X. Jiang, *Applied Surface Science* 403 (2017) 103-111.
  101. L. Ye, X. Jin, Y. Len, Y. Su, H. Xie, C. Liu, *Journal of Power Sources* 293 (2015) 409-415.

- 
102. C. Mao, H. Li, F. Cui, Q. Feng and C. Ma, *Journal of Materials Chemistry* 9 (1999) 2573-2582.
  103. H. Liu, W. Cao, Y. Su, Y. Wang, X. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental* 111-112 (2012) 271-279.
  104. L. Ye, Y. Su, X. Jin, H. Xie and C. Zhang, *Environmental Science: Nano* 1 (2014) 90-112.
  105. H. Deng, C. Liu, S. Yang, S. Xiao, Z. Zhou, and Q. Wang, *Crystal Growth & Design* 12 (2008) 4432-4439.
  106. L. Xu, C. Lu, Z. Zhang, X. Yang and W. Hou, *Nanoscale* 2 (2010) 995-1005.
  107. H. Zhang, Y. Song, Y. Sheng, H. Li, Z. Shi, X. Xu, H. Zou, *Ceramics International* 41 (2015) 247-252.
  108. Y. Yin, Y. Li, H. Zhang, F. Ren, D. Zhang, W. Feng, L. Shao, K. Li, Y. Liu, Z. Sun, M. Li, G. Song, G. Wang, *Superlattices and Microstructures* 55 (2013) 109-117.
  109. Y. Li, J. Wang, H. Yao, L. Dang, Z. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 334 (2011) 116-122.
  110. H. Li, T. Hu, J. Liu, S. Song, N. Du, R. Zhang, W. Hou, *Applied Catalysis B: Environmental* 182 (2016) 431-438.
  111. Q. Zhang, H. Tian, N. Li, M. Chen, F. Teng, *Crystal Engineering Communications* 16 (2014) 8334-8339.
  112. D. Wang, G. Gao, Y. Zhang, L. Zhou, A. Xub, W. Che, *Nanoscale* 4 (2012) 7780-7785.

- 
113. Y. Sun, W. Zhan, T. Xiong, Z. Zhao, F. Dong, R. Wang, W. Ho, *Journal of Colloid and Interface Science* 418 (2014) 317-323.
114. J. Ma, H. Wu, Y. Liu, and H. He, *Journal Physical Chemistry C* 118 (2014) 7434-7441.
115. C. Águia, J. Ângelo, Luis M. Madeira, A. Mendes, *Catalysis Today* 151 (2010) 77-83.
116. R. Palominos, J. Freer, M.A. Mondaca, H.D. Mansilla, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 193 (2008) 139-145.
117. P. Qu, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 129 (1998) 257-268.
118. M.J. Berr, P. Wagner, S. Fischbach, A. Vaneski, J. Schneider, A.S. Susha, A.L. Rogach, Frank Jäckel, J. Feldmann, *Applied Physics Letters* 100 (2012) 1-3.
119. L. Zhang, W. Wang, D. Jiang, E. Gao, S. Sun, *Nano Research* Accepted Manuscript. DOI: 10.1007/s12274-014 -0564 -2.
120. L. Ye, K. Deng, F. Xu, L. Tian, T. Peng, L. Zan, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012) 82-85.
121. M. Pérez, F. Torrades, J. Peral, C. Lizama, C. Bravo, S. Casas, J. Freer, H. D. Mansilla, *Applied Catalysis B: Environmental* 33 (2001) 89-96.
122. A.L. Giraldo, G.A. Peñuela, R.A. Torres-Palma, N.J. Pino, R.A. Palominos, H.D. Mansilla, *Water Research* 44 (2010) 5158-5167.
123. A. C. Rodrigues Águia, *Study and Development of Paints for the Photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub>* (PhD Thesis) Universidade do Porto. 2011.

- 
124. J. Ângelo, L. Andrade, A. Mendes, *Applied Catalysis A: General* 484 (2014) 17-25.
  125. S. Karapati, T. Giannakopoulou, N. Todorova, N. Boukos, S. Antiohos, D. Papageorgiou, E. Chaniotakis, D. Dimotikali, C. Trapalis, *Applied Surface Science* 319 (2014) 29-36.
  126. M. F. La Russa, S. A. Ruffolo, N. Rovella, C. M. Belfiore , A.M. Palermo, M. T. Guzzi, Gino M. Crisci, *Progress in Organic Coatings* 74 (2012) 186-191.
  127. C. Kapridaki, L. Pinho, M.J. Mosquera, P. Maravelaki-Kalaitzakia, *Applied Catalysis B: Environmental* 156-157 (2014) 416-427.
  128. M. Faraldos, R. Kropp, M.A. Anderson, K. Sobolev, *Catalysis Today* 259 (2015) 228-236.
  129. H. Ren, P. Koshy, W. Chen, S. Qi, C.C. Sorrell, *Journal of Hazardous Materials* 325 (2017) 340-366.

---

# Contribución Científica

*“A veces creemos que lo que hemos logrado es sólo una gota en el océano.  
Pero sin ella, el océano estaría incompleto”. Teresa de Calcuta*

---



## Enhanced photocatalytic activity of BiOI synthesized in presence of EDTA



J.M. Montoya-Zamora, A. Martínez-de la Cruz\*, E. López Cuéllar

CIIDIT, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, Ciudad Universitaria, C.P. 66451 San Nicolás de los Garza, N.L., México

### ARTICLE INFO

**Article history:**  
Received 22 November 2016  
Revised 17 March 2017  
Accepted 22 March 2017  
Available online 17 April 2017

**Keywords:**  
BiOI  
Oxyiodide  
Photocatalysis  
NO<sub>x</sub>

### ABSTRACT

Bismuth oxyiodide (BiOI) was successfully synthesized by a rapid method using microwave irradiation and by the conventional co-precipitation route. In both cases the synthesis was carried out in aqueous medium using different amounts of EDTA as retarder of the reaction. The physicochemical properties of BiOI such as specific surface area, morphology and photocatalytic activity were directly related with the amount of EDTA added during the formation of the oxyiodide. The photocatalytic activity of BiOI samples was evaluated in the photo-oxidation reaction of nitric oxide in gaseous phase under UV-Vis and visible irradiation. In particular, a strong correlation between the specific surface area of each sample and its photocatalytic activity was observed. For this reason, efforts were focused on finding experimental conditions to obtain BiOI samples with high surface area. The sample with the highest photocatalytic activity (co-precipitation, 40% EDTA) was able to remove 98% of NO from air, showing good stability when was exposed to several cycles of use. Moreover, the selectivity of the photo-oxidation reaction of NO to nitrate ions was of 78%, showing the capacity of the photocatalyst to direct the reaction until the formation of innocuous products.

© 2017 Taiwan Institute of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The air purification is a worldwide serious problem in the field of environmental remediation. Europe and USA face strong guidelines to minimize the emission of pollutants and clean the air of atmosphere through the reduction of the concentration of six pollutants (ozone, particulate matter, lead, carbon monoxide, sulfur dioxide and nitrogen oxides) [1–2]. The reduction to very low concentrations of these pollutants in the environment is a hard task. In recent years, the use of environmental friendly techniques has been extended for the elimination of chemical pollutants avoiding the formation of residues with higher toxicity during the decontamination process. As an avant-garde technology, the heterogeneous photocatalysis is a fast and clean technique to remove pollutants by the use of a semiconductor material activated with solar radiation. The energy supplied to the semiconductor produces a hole-electron pair which induces redox reactions with chemical pollutants adsorbed in its surface, up to its conversion in harmless materials [3].

Nowadays the application of heterogeneous photocatalysis in building materials for environmental remediation is based on

the use of the titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), due to its high chemical stability and relative low cost. However, TiO<sub>2</sub> has the disadvantage of that can be activated only with UV radiation to start the photocatalytic process. Since the UV irradiation represents only the 4% from solar spectrum, the advances on this field have been directed to develop new materials with a higher absorption in the visible light region through the synthesis of new semiconductor materials, heterojunctions and composites [3–6]. Additionally, the reduction in the particle size and the synthesis of materials with a specific orientation of its crystalline planes are also ways to get a higher activity in a semiconductor for photocatalytic process [7–9].

In this sense, the bismuth oxyiodide (BiOI) is one of the new materials reported as a good visible-light photocatalyst due to its narrow energy band gap, 1.7–1.9 eV, and its chemical stability. In previous works, BiOI was successfully used as photocatalyst for reactions of degradation of chemical pollutants in water such as dyes, pharmaceuticals, heavy metals, and more recently, in the elimination of CO<sub>2</sub> from air [10–13].

By the contrary, the activity of BiOI as photocatalyst in the photo-oxidation reaction of NO has been studied briefly, probably due to relative low activity reported in the oxyiodide [14]. Therefore many scientific works are focused on the development of new routes of synthesis for BiOX (X = Cl, Br, I) in order to enhance its photocatalytic activity. The most of these chemical routes involve the use of relatively high temperatures (150–200 °C), long reaction

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [azael70@yahoo.com.mx](mailto:azael70@yahoo.com.mx), [azael.martinezdl@uanl.edu.mx](mailto:azael.martinezdl@uanl.edu.mx) (A. Martínez-de la Cruz).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.03.031>

1876-1070/© 2017 Taiwan Institute of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

times (12–48 h), and the use of complex chemical agents in non-aqueous media to obtain BiOI with high photocatalytic activity [15–21]. However, the improvement on the photocatalytic activity has not been enough to develop a BiOI photocatalyst with the requirements to replace the  $\text{TiO}_2$ , as an efficient photocatalyst in the elimination of NO from air. Actually the photo-oxidation of NO using BiOI as photocatalyst has been reported with a maximum conversion of the 60% [14]. In this cited work, the enhanced in the photocatalytic activity of BiOI was justified on the basis of two main factors: a) the surface area of the photocatalyst and, b) the effective separation of the photogenerated charge carriers. Furthermore, it has been reported that materials with specific crystalline faces exposed may increase their photocatalytic activity by the generation of internal electric fields that promotes the charge carriers separation [22–23]. For example, for BiOX compounds (X = Cl, Br and I) was reported that {001} crystalline faces favored the activity of the oxyhalides in the photo-oxidation of dyes. Nevertheless, there are few reports for BiOI synthesis with specific exposed faces and its relation with its photocatalytic activity [24–26]. Recently, we have reported the potential of BiOI phase as photocatalyst for the reaction of removal of NO by control of its surface area [27].

On the basis of these ideas, the main objective of this work is explore alternative routes of synthesis of BiOI, with the purpose to obtain samples with high specific surface areas and specific crystalline faces exposed in order to enhanced its photocatalytic activity. On this work a fast synthesis by microwave irradiation and a synthesis by co-precipitation in presence of EDTA are proposed as alternative routes to prepare BiOI. The synthesis by microwave irradiation is a green technique that improves the properties of materials by the use of mild synthesis conditions and the reduction of reaction time, which is possible because all the energy provided by the wavelength irradiation is directly used to heat the reaction media and promote the reaction [28]. On the other hand, the method of co-precipitation is a very simple procedure that can be easily carried out. In both proposed methods was introduced EDTA as retarder of the reaction and structure-directing agent in aqueous media. The use of EDTA as chelating agent has been reported in the synthesis of bismuth oxides such as  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{BiPO}_4$ , where the bismuth ions form a stable complex with EDTA and the particle growth was controlled by a slowly release of bismuth ions due to the competition between EDTA and the corresponding anion [29–30]. The effect of modify the amount of EDTA and the route of synthesis on the physicochemical properties of BiOI will be discussed. The photocatalytic activity of BiOI samples was tested in the photo-oxidation reaction of nitric oxide molecule (NO) in gaseous phase.

## 2. Experimental

### 2.1. Synthesis

**Microwave method.** BiOI powders were prepared by mixing an 0.1 M aqueous solution of  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in acetic acid (9% vol.) with a 0.1 M solution of EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt dihydrate), and a 0.1 M solution of KI. Table 1 shows the different experiments carried out where the amount of the precursor solution of  $\text{Bi}^{3+}$  was always kept constant. In a first series of experiments only was modified the amount of EDTA, but in a second series was modified also the amount of the solution precursor of iodide. In all cases, the total volume of solution was completed to 20 ml. The amount of EDTA added in each case, corresponded with the 0, 20, 40 and 80% necessary to complex stoichiometrically the  $\text{Bi}^{3+}$  ion in solution. In the second series of experiments, the amount of iodide was adjusted with the amount of free  $\text{Bi}^{3+}$  in solution, after the com-

plexation with EDTA. The resulting dispersion was placed in a microwave transparent glass tube of 30 ml, which was sealed with a silicone septum and placed into a Monowave 300 Anton Paar microwave reactor. The synthesis reaction was carried out by using a maximum power of 200 W and increasing the temperature from 25 to 110 °C with a rate of  $\sim 0.5$  °C/s and keeping the temperature at 110 °C by 5 min with a continuous magnetic stirring at 600 rpm. Afterwards, the dispersion was cooled in an interval of time of  $\sim 2$  min at 70 °C by using compressed air. The formed precipitate was filtered and washed five times with deionized water and dried in an electrical oven at 70 °C for 12 h. The samples of BiOI were identified as MWXX-YY where XX denotes the stoichiometric percentage of EDTA in relation with the total bismuth complexation, and YY represents the volume of solution of KI added (ml).

**Co-precipitation method.** In order to compare and evaluate the effect of microwave irradiation and the presence of EDTA in the physicochemical properties of the semiconductor oxide, BiOI was also synthesized by co-precipitation method. The amount of EDTA added was selected taking into account the highest surface area reached when the microwave irradiation was used. For this purpose 100 ml of a 0.1 M solution of  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in acetic acid (9% vol) were mixed with continuous stirring with 40 ml of 0.1 M solution of EDTA. The resulting solution was magnetically stirred during 30 min to assure the homogeneity and the 40% of the stoichiometric bismuth ion complexation. Afterwards, 60 ml of a 0.1 M solution of KI were added dropwise with continuous stirring to the Bi-EDTA solution. In the same way, an experiment was carried out in absence of EDTA by mixing equal volumes of the reagents solutions. In both cases, the resulting suspension was stirred during 24 h, and then the powder was separated by filtration, washed and dried at 70 °C for 12 h. Hereafter, these samples will be identified as COP-00 and COP-40.

### 2.2. Characterization

BiOI samples were characterized by X-ray powder diffraction in a Bruker D8 Advance diffractometer. The morphology and size of the BiOI particles were observed in a FEI Nova NanoSEM200 electronic microscope. The energy band gap value ( $E_g$ ) was determined by UV-Vis spectroscopy using an Agilent Cary 4500 Series spectrophotometer. The specific surface area was determined by  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms by using the BET protocol in a Bel-Japan Minisorp II surface area and pore size analyzer. The samples synthesized were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) by using a FTIR AFFINITY-1S Shimadzu spectrophotometer. The analysis by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of the samples with the highest and lowest photocatalytic activity was performed in a Thermo Scientific K-Alpha Surface Analyzer. Photoluminescence (PL) spectra of selected BiOI samples were obtained in a Perkin Elmer LS55 spectrophotometer by using an  $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm. Raman spectra of BiOI samples were recorded at room temperature on a Thermo DXR Raman spectrometer equipped with an exciting laser (532 nm). The diameter of the laser spot on the sample surface was focused at 25  $\mu\text{m}$  by using a power of 1 mW.

### 2.3. Photocatalytic activity for NO removal

BiOI samples were tested as photocatalyst for NO removal in gaseous phase under UV-Vis and visible irradiation in a reactor built in agreement with the norm ISO 22,197-1. The photocatalytic reactor was made of stainless steel with a volume of 0.8 l and was equipped with an integrated window in its superior part to allow the pass of radiation. The photocatalyst was deposited over an area of 0.08  $\text{m}^2$  of a glass substrate with the help of a brush to disperse 200 mg of the photocatalyst in 2 ml of ethanol. A fluorescent lamp

**Table 1**  
Physicochemical properties of BiOI samples.

Sample	EDTA to complex Bi <sup>3+</sup> (%)	0.1 M KI (ml)	BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Eg (eV)	{110} exposed facet	NO conversion degree (%)	Morphology (thickness)
<b>1st series</b>							
MW00-10	0	10	4.3	1.88	no	5	nanosheets (50–100 nm)
MW20-10	20	10	9.2	1.86	no	9	nanosheets (14–25 nm)
MW40-10	40	10	15.1	1.85	no	32	nanosheets (9–15 nm)
MW80-10	80	10	4.3	1.85	no	17	flowerlike (~50 nm)
<b>2nd series</b>							
MW20-08	20	8	15.9	1.89	yes	35	nanosheets (~20 nm)
MW40-06	40	6	36.7	1.91	yes	70	microspheres of nanolamellas (<5 nm)
MW80-02	80	2	17.5	1.94	yes	24	microspheres of nanolamellas (9–12 nm)
<b>co-precipitation</b>							
COP-00	0	10	0.9	1.80	no	8	sheets (80–160 nm)
COP-40	40	6	47.5	1.90	yes	98	microspheres of nanolamellas (4–7 nm)

of 80 W and a LED of 24 W were used as source of radiation. The first one emits radiation mainly in the visible region, but with a minor contribution of UV radiation at 365 nm. The LED lamp only emits above 400 nm, in the visible region of the electromagnetic spectrum.

A mixture of 3 ppm of NO stabilized in N<sub>2</sub> was used as inlet gas. The concentration of inlet gas was diluted to 1 ppm in NO by using synthetic air (20.5 vol% O<sub>2</sub> and 79.5 vol% N<sub>2</sub>) and the flow rate of gas was adjusted to 1 l min<sup>-1</sup>. The concentration of nitric oxide was continuously measured with a chemiluminescent NO analyzer (EcoPhysics CLD88p) with a sampling rate of 0.5 l min<sup>-1</sup>.

The amount of nitrate and nitrite ions produced was followed by the analysis of 50 ml of deionized water used in the washed of the photocatalyst before and after the photocatalytic reaction. For this purpose, powders of the photocatalyst used were sonicated in water for 30 min in order to desorb nitrates and nitrites from the powder and then it was centrifuged to obtain a crystalline solution. The concentration of nitrates and nitrites ions in solution was measured in a DR/890 Hach colorimeter through the reduction of nitrate to nitrite using cadmium as catalyst and by the diazotization method, respectively.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Synthesis and characterization of BiOI samples

The reaction of formation of BiOI in solution was followed through a sequence of pictures by using a digital camera integrated within the monowave reactor. The characteristic orange color of BiOI was observed in the precipitated formed at different times in a direct relation with the concentration of EDTA and KI in the medium of reaction. In the first series of experiments, where only was modified the concentration of EDTA, the sequence of pictures revealed a retardant effect in the formation of the orange precipitate as the amount of EDTA was increased (MW00-10, 46s; MW20-10, 72s; MW40-10, 98s; MW80-10, no precipitate). The same effect was observed in the second series of experiments, but the reaction of formation of BiOI was still slower, as the initial concentration of KI was decreased (MW20-08, 136s; MW40-06, 147s; MW80-02, 339s). This effect is shown for the second series of experiments in Fig. 1.

When BiOI samples were prepared by co-precipitation route, the absence/presence of EDTA had a remarkably effect in the time of reaction to form the bismuth oxyiodide. The formation of BiOI took place in less than 3 min after the reagents were mixed in absence of EDTA, but the formation of the material in presence of EDTA was delayed around of 6 h

The orange precipitate was separated from aqueous solution, and then it was washed with deionized water and dried in an electrical oven, previous to its structural characterization by X-Ray powder diffraction. For the first series of experiments where only was modified the concentration of EDTA, the diffraction lines of all samples were narrow and strong, indicating the high crystallinity of the materials obtained under these experimental conditions. By the contrary, in the second series of samples prepared modifying the concentrations of EDTA/KI were observed broad diffraction lines, which means an increase in the concentration of defects and a reduction in the size of the particles. Fig. 2 shows the X-ray diffractograms of the second series of samples prepared, identified as MW00-10, MW20-08, MW40-06 and MW80-02 (a), and the corresponding X-ray diffractograms of the samples prepared by co-precipitation with 0% and 40% of EDTA, samples COP-00 and COP-40 (b). All diffraction lines were assigned to the crystalline structure of BiOI in accord with the JCPDS card no. 01-073,2062. The profile of the diffraction lines suggests a small particle size of the samples, probably promoted by an increase in the number of nucleation centers due to the slow reaction of formation. Likewise, a notably increase in the intensity of the diffraction line (110) was observed in the samples prepared in presence of EDTA in both routes of synthesis, reaching values even higher than the theoretically highest diffraction line (012). This fact was especially pronounced in the case of the MW40-06 and COP-40 samples. By the contrary, the X-ray diffractograms of the samples prepared in absence of EDTA (MW00-10 and COP-00) were characterized by the presence of sharp lines indicating a high crystallinity without evidence of a preferential orientation of the crystalline plane (110).

The morphology and particle size of the samples were determined by SEM technique, and some representative images of each sample are showed in the Fig. 3. Different morphology of the particles was observed in direct correlation with the experimental conditions of their synthesis. In first instance, particles with shape of plates and heterogeneous size were observed when BiOI was

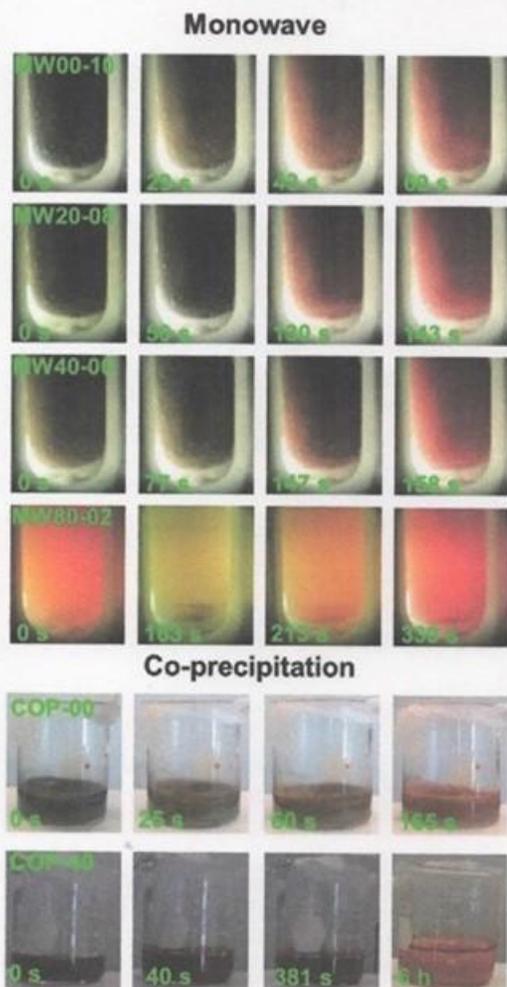


Fig. 1. Pictures of BiOI formation by microwave irradiation method using different amounts of EDTA.

synthesized in absence of EDTA with (MW00-10, Fig. 3a) and without microwave irradiation (COP-00, Fig. 3e). For the first series of experiments, where was explored the combined effect of microwave irradiation and EDTA concentration (MW00-10, MW20-10, MW40-10, and MW80-10), the morphology was similar, but the presence of EDTA induced the reduction of particle size and dimension of sheets, as the amount of chelating agent was increased from 0 to 40%. By the other hand, the use of a high EDTA concentration, i.e. 80%, promoted the growth on size and thickness of BiOI nanosheets and its assembly to form flower-like structures with a diameter of 5–10  $\mu\text{m}$ . In the second series of experiments, samples prepared with variation in the concentration of EDTA and KI (MW20-08, MW40-06, and MW80-02) in such way that the relation free  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{I}^-$  was always equimolar, a remarkable decrease in the particle size was observed, detecting the

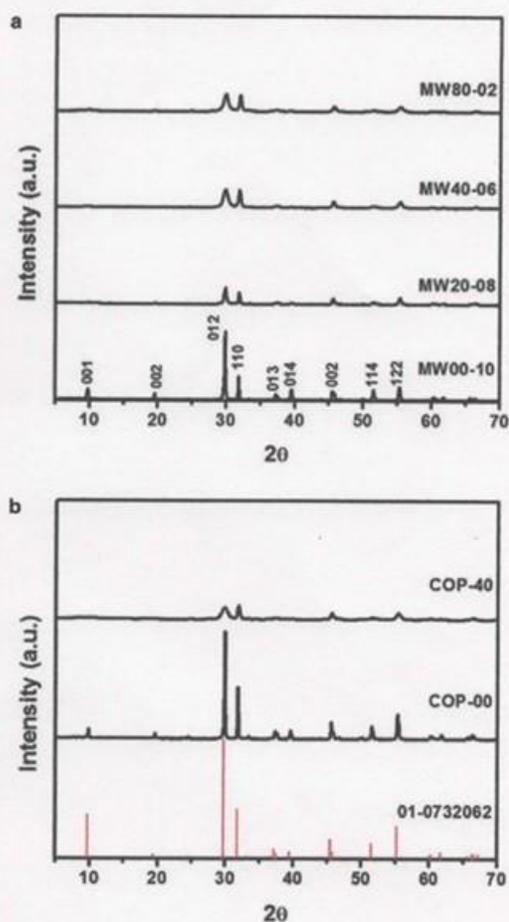


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the as synthesized samples: a) different amount of EDTA at 110 °C by microwave irradiation, and b) synthesis by co-precipitation using 0 and 40% of EDTA.

formation of nanosheets with thickness minor than 20 nm for the sample MW20-08 (Fig. 3b). The increase in the amount of EDTA for the samples MW40-06 and MW80-02 introduced a change in the morphology from nanosheets to microspheres with heterogeneous size. The microspheres were built by the assembly of nanolamellas with thickness minor than 5 nm for MW40-06 (Fig. 3c) and minor than 15 nm for MW80-02 (Fig. 3d). A similar morphology was observed for the sample prepared by co-precipitation method, COP-40, where microspheres formed by the stack of nanolamellas with thickness minor than 5 nm were observed (Fig. 3f). On the basis of these results, is possible to conclude that the presence of high concentrations of EDTA in the medium of formation of BiOI promoted the formation of the microspheres, even if microwave irradiation was not used.

The variation of the particle size of the BiOI samples observed by SEM analysis was congruent with the evolution of the values of surface area in the two series of samples, see Table 1, in both

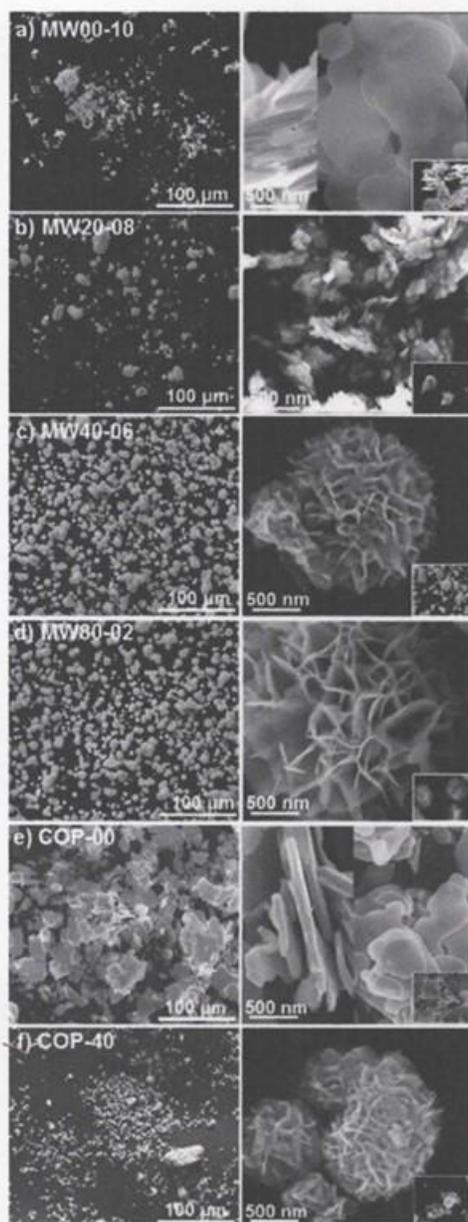


Fig. 3. SEM images of BiOI samples: a) MW-00-10, b) MW-20-08, c) MW-40-06, d) MW-80-02, e) COP-00, and f) COP-40.

cases, the increase of EDTA concentration promoted an increasing in the specific surface area values of BiOI samples, reaching a maximum value when was used 40% of the EDTA necessary to the total bismuth complexation (MW40-10 and MW40-06).

The surface area values were significantly higher in the second series of samples, due to a slower growing of the particles manifested in a slow formation of BiOI. Nevertheless, the highest value of specific surface area ( $\sim 47 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) was reached in the sample prepared by co-precipitation in presence of EDTA (COP-40), emphasizing the mentioned effect of the slow formation reaction rate of BiOI on the development of high values of surface area. The experimental conditions proposed in this work to prepare BiOI are relevant, because provide of samples with the highest values of specific surface area reached reported in previous synthesis for BiOI in aqueous media ( $22 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) [31].

The energy band-gap ( $E_g$ ) was measured for all BiOI samples and their values showed a slight variation between them, from 1.80 to 1.94 eV, as is shown in Table 1. From these results can be stated that the variations in the photocatalytic activity of these BiOI samples could be more influenced by the variation of the specific surface area values and changes in its morphology than by the  $E_g$  values.

From the results previously described is possible to suggest a mechanism of the formation of BiOI particles. Firstly, the formation of BiOI particles with shape of sheets was not conditioned by the presence of EDTA, as was revealed by the analysis of the samples COP-00 and MW00-10. As it has been reported in previous works, the formation of nanosheets of BiOI is due to its layer structure and low surface energy of the {001} facets [24]. The presence of EDTA in the medium retarded the reaction of BiOI formation, since that the chelating agent limited the concentration of free  $\text{Bi}^{3+}$  ions in solution by the formation of the stable Bi-EDTA complex. Actually, the stability of the complex was high as was revealed in the first series of experiments, where was observed a close relation between the amounts of EDTA added and the yield of the reaction of formation of BiOI. The values obtained for each experiment were 93.9% (MW00-10), 73.1% (MW20-10), 48.8% (MW40-06), and 14.7% (BW80-02). Previous works reported temperatures higher than  $200^\circ\text{C}$  in order to reach a complete mineralization of EDTA under hydrothermal conditions [32–33]. However, the use of this temperature affected the formation of BiOI in all cases. For this reason, some samples were prepared at intermediate temperatures ( $130$  and  $150^\circ\text{C}$ ), but the specific surface area decreased as was increased the temperature. From the physical properties observed for BiOI samples in Table 1, is clear the influence of the amount of EDTA in the particle size, morphology and specific surface area of the samples. The introduction of EDTA induces a change in the kinetic formation of BiOI, and as was expected, a difference in the physicochemical properties of the final product.

In order to complete the reaction of formation of BiOI, the amount of KI added was adjusted with the concentration of free  $\text{Bi}^{3+}$  ions in the second series of experiments. Under these experimental conditions the yield of reaction of formation of BiOI was considerably higher with values of 96.0% (MW20-08), 95.7% (MW40-06), and 95.3% (MW80-02). The reduction in the concentration of KI, with respect to the experiments of the first series, resulted in a pronounced decrease in the rate of reaction. This condition leads at the same time to a remarkably preferential orientation of the plane {110}. Some previous works reported the effect of EDTA as structure-directing agent. In addition to the capacity of EDTA as chelating agent, its capping ability plays a key role in the control for the synthesis of materials with exposed faces. The EDTA can be adsorbed on specific crystal planes by the interaction between the hydrogens from carboxylic groups and the oxygen atoms of the specific crystal planes [34–35]. The effect of the EDTA in the course of the development of the preferential orientation of the plane {110} is regardless if the sample was prepared by microwave irradiation or by co-precipitation route. However, due to the reaction was carried out at room temperature, the rate of formation of COP-40 was considerably

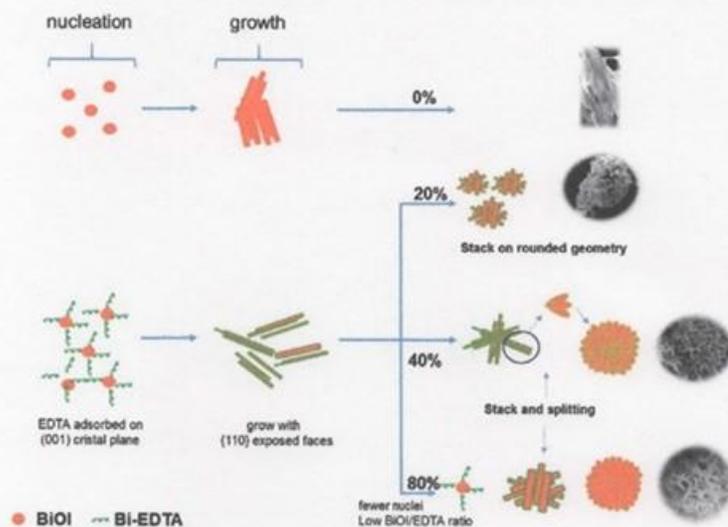


Fig. 4. Schematic representation of the formation of BiOI in presence of EDTA under different experimental conditions.

slower, promoting the smallest particle size observed for BiOI samples.

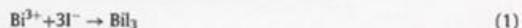
Fig. 4 shows a suggested scheme of the mechanism of formation of BiOI. In absence of EDTA the formation of BiOI particles follows the usual nucleation and growth, without a preferential orientation on specific crystal faces and leading the known morphology of thin sheets. A reduction in the particle size was observed for the series of samples MW00-10, MW20-08, MW40-06, MW80-02 and COP-40 as consequence of a slower rate of formation of BiOI induced by the lower concentration of reagents in the beginning of the reaction. In the interval of concentration of EDTA  $\leq 40\%$ , an increase in its concentration leads to the formation of smaller particles due to a steric effect caused by the quantity and size of EDTA molecules that limited the growth of the particles. Under this condition, the proximity to the BiOI nuclei is less rich in concentration of  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{I}^-$  species, and its growth is slower promoting the formation of BiOI sheets with smaller sizes.

Additionally to the steric effect of EDTA and the rate of formation of BiOI, the diminished in the size of the particles could be promoted by the interaction between the hydrogen atoms present at low values of pH on carboxylic groups of the chelating agent and the terminal oxygens that conform the {001} BiOI crystal face. This interaction causes that nuclei formation prevails over particle growth and also inhibits the growth on [001] direction and allowing the growth of {110} crystal faces of the particles [24]. When EDTA was added on 20%, besides the reduction on the particle size, the hydrogen bonding allows that particles stack in a rounded manner in order to diminish the crystal surface energy. For a concentration of EDTA of 40%, the growth on {110} crystal faces is higher, because more amount of EDTA is available to interact with BiOI particles, increasing the nuclei formation and reducing particle size by the formation of nanolamellas with thickness less than 5 nm. These nanolamellas are not stable and stack also in rounded geometry. Additionally, as was observed in previous works, the increase in the concentration of EDTA promotes the splitting of nanolamellas giving flowerlike microspheres [36].

The hydrogen bonding interaction between EDTA and the terminal oxygens in {001} plane inhibit the growth on [001]

direction, prevailing the growth of the lateral side which corresponds to {110} direction, as was observed in the X-ray diffraction experiments. Then, when the lamellas stacks and split to microspheres structures the lateral sides are exposed which correspond to {110} faces [37].

On the other hand, the introduction of a higher amount of EDTA (80%) possibly induced a change in the mechanism of formation of BiOI. As was observed in the sequence of images of the Fig. 1, the formation of MW80-02 was the unique experiment without the formation of a green dark precipitate previous to the formation of orange colour of BiOI. Usually, the mechanism of formation of BiOI in aqueous media implied the formation of the intermediate  $\text{BiI}_3$  through the follow reaction:



The formation of  $\text{BiI}_3$  is favoured by the presence of an important excess of iodide ion ( $\text{I}^-$ ) in solution with respect  $\text{Bi}^{3+}$  ions. Once formed the  $\text{BiI}_3$  phase, it can be decomposed easily by a hydrolysis reaction as was reported previously [10] and this process is described by the Eq. (2):



for the synthesis of the sample MW80-02, the concentration of free  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{I}^-$  ions were the lowest concentrations in the medium of reaction used of all experiments. Under these conditions, the low concentration of  $\text{I}^-$  directed the reaction of the formation of BiOI without the formation of  $\text{BiI}_3$ .

In order to determine the presence of EDTA over the surface of BiOI samples, they were analyzed by FTIR analysis. Fig. 5 shows the FTIR spectra of the BiOI samples synthesized, and the FTIR spectrum of the salt of EDTA in powder for a better comparison of their main FTIR bands. All samples exhibited the presence of the typical band of the bismuth oxyiodide associated with the Bi-O bond at  $477 \text{ nm}^{-1}$ . The samples prepared in presence of EDTA showed the main two bands associated with the carboxyl groups of the chelating agent, at  $1390$  and  $1611 \text{ nm}^{-1}$ , revealing that the several washes with deionized water were insufficient to

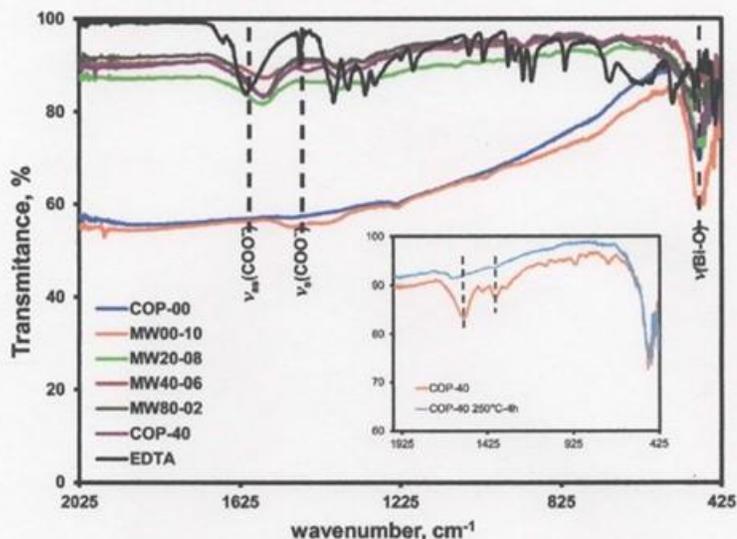


Fig. 5. FTIR of BiOI samples synthesized in presence of EDTA. In the insert, the evolution of FTIR bands of the sample COP-40 when was heated at 250 °C for 4 h

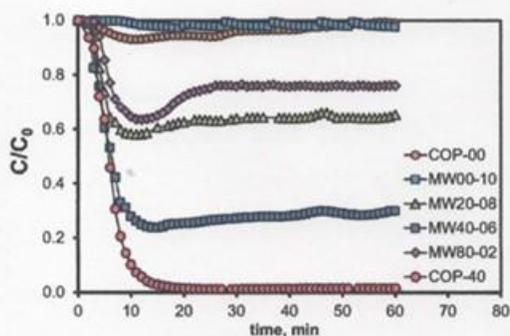


Fig. 6. NO conversion degree obtained for BiOI samples used as photocatalyst.

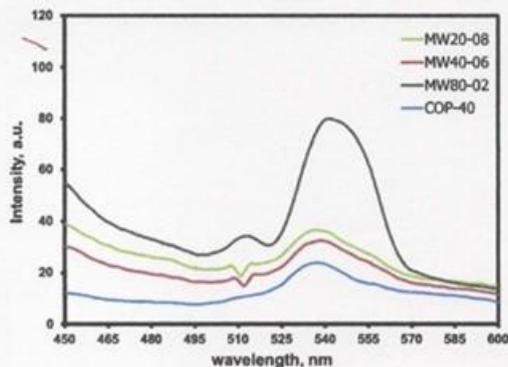


Fig. 7. Photoluminescence (PL) emission spectra of BiOI samples.

the total removal of EDTA from the surface of BiOI. The insert of the Fig. 5 shows the evolution of the EDTA bands in the sample COP-40 when it was heated at 250 °C in air for 4 h. Under this condition, the EDTA is easily oxidized and consequently their FTIR bands disappear, confirming the nature of the FTIR bands associated with the EDTA. Additionally, these bands were absent in the two samples prepared without the chelating agent, MW00-10 and COP-00. Besides the effect of the EDTA as a structure-directing agent and its described influence in the preferential orientation of crystalline planes of BiOI, the presence of a residual amount of EDTA in the surface of the photocatalyst can be beneficial due to the chelating agent being recognized as a well hole scavenger, a situation which promotes a better separation of the electron-hole pair.

### 3.2. Photocatalytic activity of BiOI samples

The photocatalytic activity of BiOI samples was evaluated in the photo-oxidation reaction of NO in air under UV-Vis and visible irradiation. A strong correlation was observed between the surface area values of BiOI samples and their photocatalytic activity, revealing the important role that plays this physical property in the photocatalytic process. In the same way, the surface area was correlated with the formation of BiOI particles with the shape of microspheres composed of nanolamellas. Fig. 6 shows the variation of the concentration of NO ( $C/C_0$ ) at different times of fluorescent lamp irradiation for those BiOI samples with the highest photocatalytic activity. Unlike previous reported results for BiOI [14], a remarkable activity was observed in the samples synthesized with the highest surface area values. The importance of this parameter was additionally confirmed by the fact that in the previous reported works, the BiOI samples tested as photocatalyst had surface area values minor than  $22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Among all BiOI photocatalysts synthesized in this work, the sample prepared by co-precipitation (COP-40) exhibited the highest NO conversion degree (98%) than any previously reported value (60%). Then, it is possible to conclude that an important enhancement in photocatalytic activity for NO removal was achieved by the synthesis of

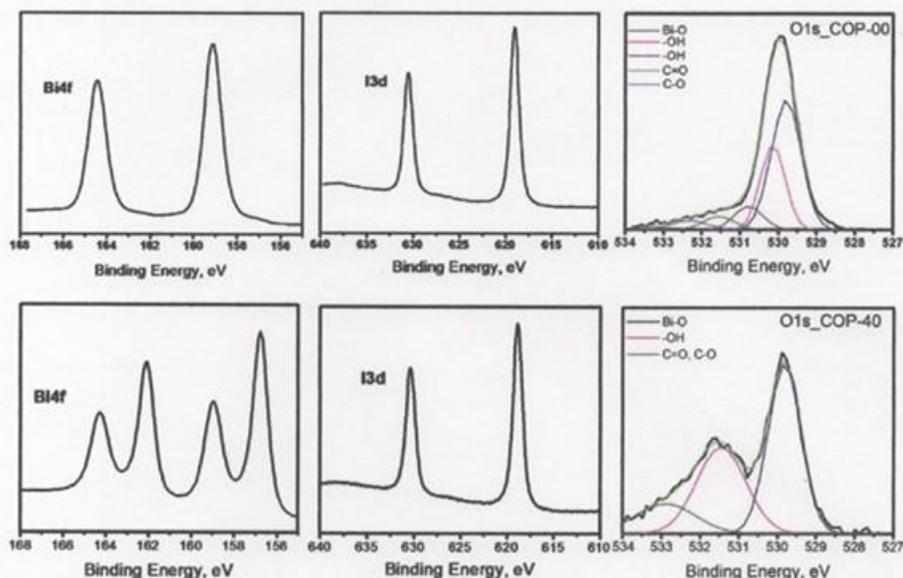


Fig. 8. XPS spectra of BiOI samples labeled as COP-40 and COP-00.

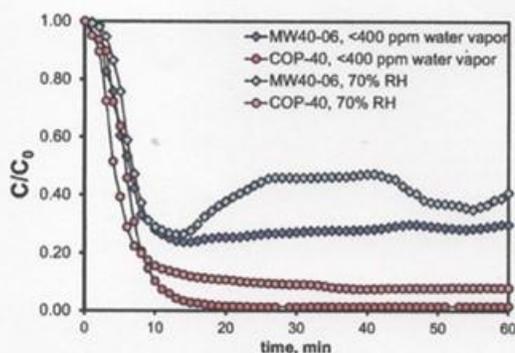


Fig. 9. NO conversion degree by using as photocatalysts COP-040 and MW40-06 for different amount of relative humidity.

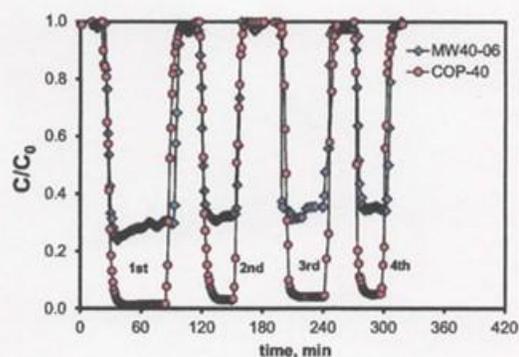


Fig. 10. NO conversion degree by using as photocatalysts COP-040 and MW40-06 during four cycles.

BiOI photocatalyst using EDTA as structure-directing agent and, especially, when was synthesized by co-precipitation method.

The origin of the different activities observed for BiOI samples was additionally associated with the efficiency in the separation of photo-generated carriers in the semiconductor. For this purpose, photoluminescence measurements (PL) were carried out in the samples with the highest photocatalytic activities. The PL spectra of the BiOI samples showed an emission peak around to 540 nm which was associated with the direct recombination between photo-generated electrons and holes by light excitation, as is showed in Fig. 7. The PL intensity was decreased in the order MW80-02, MW20-08, MW40-06 and COP-40, which is indicative that the electron-hole recombination on the surface of the photocatalysts was less effective in this direction. Under the basis of these ideas, a higher amount of electron and holes are available to

participate in the photocatalytic reaction in COP-40, less in MW40-06, MW20-08, and finally in MW80-02. The results were in agreement with the photocatalytic activities observed for these samples.

The inhibition of the electron-hole recombination process has been related in previous works with the formation of oxygen vacancies, which act as trap of electrons, resulting in a decreased of the photoluminescence intensity [38]. To analyze this point the samples with the highest (COP-40) and lowest (COP-00) photocatalytic activity were selected for XPS measurements. Firstly, the analysis confirmed that the samples analyzed are composed by I, Bi and O elements, see Fig. 8. The high resolution spectrum for Oxygen 1s shows that organic material is adsorbed in both samples, but the surface for sample COP-40 is richer on -OH, C=O, and C-O groups due to the amount of EDTA adsorbed. Nevertheless, the analysis by XPS revealed important differences

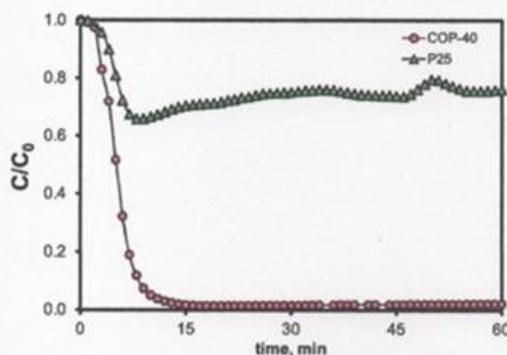


Fig. 11. NO conversion degree by using as photocatalysts COP-040 and P-25 under simulated visible light irradiation.

in the features of the high resolution spectrum of Bi 4f for COP-40 and COP-00 samples. The presence of two additional signals for Bi 4f in the sample COP-40 was associated with a partial reduction of bismuth ( $\text{Bi}^{3+}$ ) in the surface due to the presence of oxygen vacancies, as was described in previous works [39] and confirming the interpretation of the PL measurements.

The samples with the highest activity, COP-40 and MW40-06, were selected to carry out a deep study about its efficiency as photocatalyst. In order to be considered for applications on air cleaning technologies, the observed high capacity of BiOI for NO removal from air should be kept in presence of a high relative humidity of the environment. The molecules of water are essential for the photocatalytic process because they are the precursor of the hydroxyl radicals, but at same time, at high concentrations they can compete with the pollutants to occupy the active sites in the photocatalyst surface reducing its activity. The photocatalytic activity of samples with the highest NO conversion degree (COP-40 and MW-40) was evaluated at 70% of relative humidity (RH), in order to determine the effect of the humidity in the capacity of BiOI to remove NO (Fig. 9). When relative humidity was increased to 70%, the NO conversion degree was slightly reduced from 98 to 92% for the COP-40 sample and for MW40-06 a decrease from 70 to 61% was observed. Both results denote that the presence of humidity on air, at least until  $\text{RH} = 70\%$ , does not significantly affect the NO conversion degree when BiOI was used as photocatalyst.

An important property for a photocatalyst for practical applications is its stability, for this reason the samples COP-40 and MW40-06 were evaluated by measuring its performance consecutively during four cycles. During the first run the concentration of NO was monitored during an irradiation time of 60 min, while for the subsequent cycles the performance of the photocatalysts was followed for 30 min. The profile of change on NO conversion degree during the irradiation time for the four cycles is showed in Fig. 10. As can be seen, the BiOI samples retain their capacity to remove NO with a high conversion degree after four successive cycles of irradiation. In the same way, an analysis by XRD of BiOI used after four photocatalytic cycles showed that the material retained its crystalline structure.

To evaluate the capacity of BiOI to remove the nitric oxide only under visible-light irradiation, an additional measure of photocatalytic activity of sample COP-40 was carried out using a LED lamp with a maximum emission peak at 556 nm and without UV irradiation. Fig. 11 shows the profile of concentration of NO during the irradiation time when was used the COP-40 as photocatalyst, and its comparison with the behavior of the  $\text{TiO}_2$  P-25. The

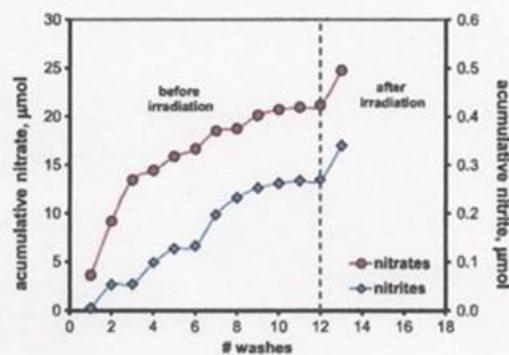
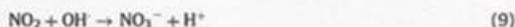
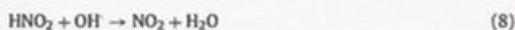
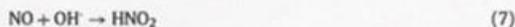


Fig. 12. Accumulative  $\mu\text{mol}$  obtained for nitrate and nitrite ions before and after irradiation.

results shown that the capacity of BiOI to act as photocatalyst was retained when was irradiated only with visible-light, and it was enough to remove almost the 100% of nitric oxide. Due to  $\text{TiO}_2$  requires UV irradiation to be excited, the NO conversion degree observed of 24% can be associated with oxygen vacancies created at the boundaries of anatase and rutile grains [38].

An important task on air purification is to convert the pollutants to innocuous or harmless products [40–44]. In the case of the complete photo-oxidation reaction of NO, the final products should be nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) and nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) ions, as it is suggest by the following mechanism:



To verify this point, the material used as photocatalyst was previously washed several times to remove traces of both ions adsorbed on its surface during the route of synthesis. Fig. 12 shows the accumulative mass of nitrate and nitrite ions removed during successive washes. The photocatalyst was tested on the photo-oxidation reaction of NO until was obtained a constant value of accumulative mass of both ions. Then, the powder was washed again to desorb the products generated during the photo-oxidation reaction of NO. Nitrite and nitrate ions were measured and the mass obtained of them was associated with the photocatalytic process. The main product of the photo-oxidation reaction of NO by BiOI photocatalyst was the  $\text{NO}_3^-$  ions, with a selectivity of 78% of the reaction to form this product. By the contrary the selectivity of the reaction to form nitrite ions only reach a value of 1.6%. From these results can be stated that the photo-oxidation of NO by BiOI is highly selective to  $\text{NO}_3^-$  ions.

#### 4. Conclusions

BiOI samples were successfully synthesized by a rapid route that involved the use of EDTA as retarder of the reaction, and at the same time works as structure-directing agent. The routes of microwave radiation and co-precipitation were analyzed to develop different physical properties in BiOI. The morphology and surface area value of BiOI were more affected by changes in the concentration of EDTA, than by the synthesis procedure. The sample with 40% of EDTA prepared by co-precipitation exhibited the highest specific surface area of the system, and at the same time the highest photocatalytic activity for NO removal (98%) in gaseous phase. PL measurements showed for these samples that the electron-hole recombination process is inhibited in relation with the rest of samples, probably due to the presence of oxygen vacancies detected in the surface of the photocatalysts. The performance of photocatalysis under high relative humidity conditions and durability was also probed. The photo-oxidation of NO by BiOI was highly selective to  $\text{NO}_3^-$  ions, which makes it an excellent photocatalyst for applications on air purification.

#### Acknowledgments

We wish to thank to the CONACYT for its invaluable support through the Project 167018, and for the Grant of Juana María Montoya Zamora 87099.

#### References

- [1] EU Air Quality Policy and WHO Guideline Values for Health [http://www.euro.who.int/en/ViewData/ViewData/STUD/2014/536285/WHO\\_STU\(2014\)536285\\_EN.pdf](http://www.euro.who.int/en/ViewData/ViewData/STUD/2014/536285/WHO_STU(2014)536285_EN.pdf).
- [2] The Plain English Guide to the Clean Air Act. [http://www3.epa.gov/airquality/peg\\_caa/](http://www3.epa.gov/airquality/peg_caa/).
- [3] Angplo J, Andrade L, Madeira LM, Mendes A. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO<sub>x</sub> abatement. *J Environ Manag* 2013;129:522–39.
- [4] Faraldos M, Krupp R, Anderson MA, Sobolev K. Photocatalytic hydrophobic concrete coatings to combat air pollution. *Catal Today* 2016;259:228–36.
- [5] Chen L, He J, Yuan Q, Liu Y, An C-T, Yin S-F. Environmentally benign synthesis of branched Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> photocatalysts by an etching and re-growth method. *J Mater Chem A* 2015;3:1096–102.
- [6] Yuan Q, Chen L, Xiong M, et al. Cu<sub>2</sub>O/BiVO<sub>4</sub> heterostructures: synthesis and application in simultaneous photocatalytic oxidation of organic dyes and reduction of Cr(VI) under visible light. *Chem Eng J* 2014;255:394–402.
- [7] Jing L, Zhou W, Tian G, Fu H. Surface tuning for oxide-based nanomaterials as efficient photocatalysts. *Chem Soc Rev* 2013;42:5509–49.
- [8] Li J, Yu Y, Zhang L. Bismuth oxyhalide nanomaterials: layered structures meet photocatalysis. *Nanoscale* 2014;6:8473–88.
- [9] Kubacka A, Fernández-García M, Colón G. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chem Rev* 2012;112:1555–614.
- [10] Park Y, Na Y, Pradhan D, Min B, Sohn Y. Adsorption and UV/Visible photocatalytic performance of BiOI for methyl orange, rhodamine B and methylene blue: Ag and Ti-loading effects. *Cryst Eng Comm* 2014;16:3155–67.
- [11] Hao R, Xiao X, Zuo X, Nan J, Zhang W. Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI-microspheres. *J Hazard Mater* 2012;209–210:137–45.
- [12] Hu J, Weng S, Zheng Z, Pei Z, Huang M, Liu P. Solvents mediated-synthesis of BiOI photocatalysts with tunable morphologies and their visible-light driven photocatalytic performances in removing of arsenic from water. *J Hazard Mater* 2014;264:293–302.
- [13] Zhang G, Su A, Qu J, Xu Y. Synthesis of BiOI flowerlike hierarchical structures toward photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub>. *Mater Res Bull* 2014;55:43–7.
- [14] Dong G, Hu W, Zhang L. Photocatalytic NO removal on BiOI surface: The change from nonselective oxidation to selective oxidation. *Appl Catal B Environ* 2015;168:490–6.
- [15] Shi X, Chen X, Chen X, Zhou S, Lou S. Solvothermal synthesis of BiOI hierarchical spheres with homogeneous sizes and their high photocatalytic performance. *Mater Lett* 2012;68:296–9.
- [16] Liu J, Li H, Du N, Song S, W Hsu. Synthesis, characterization, and visible-light photocatalytic activity of BiOI hierarchical flower-like microspheres. *RSC Adv* 2014;4:31393–9.
- [17] Ai L, Zeng Y, Jiang J. Hierarchical porous BiOI architectures: Facile microwave nonaqueous synthesis, characterization and application in the removal of Congo red from aqueous solution. *Chem Engin J* 2014;235:331–9.
- [18] Huang H, Han X, Li X, Wang S, Chu PK, Zhang Y. Fabrication of multiple heterojunctions with tunable visible-light-active photocatalytic reactivity in BiO-Br-BiOI full-range composites based on microstructure modulation and band structures. *Appl Mater Interf* 2015;7:482–92.
- [19] Feng X, Zhang W, Deng H, Ni Z, Dong F, Zhang Y. Efficient visible light photocatalytic NO<sub>x</sub> removal with cationic Ag clusters-grafted (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hierarchical superstructures. *J Hazard Mater* 2017;322:223–32.
- [20] Dong F, Xiong T, Yan S, et al. Facets and defects cooperatively promote visible light plasmonic photocatalysis with Bi nanowires@BiOI nanosheets. *J Catal* 2016;344:401–10.
- [21] Chen L, Huang R, Xiong M, et al. Room-temperature synthesis of flower-like BiOX (X=Cl, Br, I) hierarchical structures and their visible-light photocatalytic activity. *Inorg Chem* 2013;52:11118–25.
- [22] Huang H, Wang J, Dong F, et al. Highly Efficient Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CO<sub>3</sub> single-crystal lamellas with dominantly exposed {001} facets. *Cryst Growth Des* 2015;15:534–7.
- [23] Li K, Zhang F, Wang D, et al. Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of BiVO<sub>4</sub>. *Nat Commun* 2013;4:1–7.
- [24] Ye L, Su Y, Jin X, Xie H, Zhang C. Recent advances in BiOX (X=Cl, Br and I) photocatalysts: synthesis, modification, facet effects and mechanisms. *Environ Sci Nano* 2014;1:90–112.
- [25] Ye L, Jin X, Ji X, et al. Facet-dependent photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on BiOI nanosheets. *Chem Eng J* 2016;291:39–46.
- [26] Ye L, Tian L, Peng T, Zan L. Synthesis of highly symmetrical BiOI single-crystal nanosheets and their {001} facet-dependent photoactivity. *J Mater Chem* 2011;21:12479–84.
- [27] Montoya-Zamora JM, Martínez-de la Cruz A, López Cullar E. Synthesis of BiOI photocatalyst by microwave method using EDTA as retarder of the reaction. *Res Chem Intermed* 2017;43:2545–63.
- [28] Zhu Y, Chen F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. *Chem Rev* 2014;114:6462–555.
- [29] Sun W, Xie M, Jing L, Luan Y, Fu H. Synthesis of large surface area nano-sized BiVO<sub>4</sub> by an EDTA-modified hydrothermal process and its enhanced visible photocatalytic activity. *J Solid State Chem* 2011;184:3050–4.
- [30] Zhang Q, Tian H, Li N, Chen M, Teng F. Controllable growth of novel BiPO<sub>4</sub> dendrites by an innovative approach and high energy facets-dependent photocatalytic activity. *Cryst Eng Comm* 2014;16:8334–9.
- [31] Li Y, Wang J, Yao H, Dang L, Li Z. Efficient decomposition of organic compounds and reaction mechanism with BiOI photocatalyst under visible light irradiation. *J Mol Catal A Chem* 2011;334:116–22.
- [32] Motekaitis RJ, Cox XB III, Taylor P, Martell AE, Miles B, Tvedt TJ Jr. Thermal degradation of EDTA chelates in aqueous solution. *Can J Chem* 1982;60:1207–13.
- [33] Martell AE, Motekaitis RJ, Fried AR, Wilson JS, MacMillan DT. Thermal decomposition of EDTA, NTA, and nitrilotri(methylene)phosphonic acid in aqueous solution. *Can J Chem* 1975;53:1471–6.
- [34] Xu L, Yang X, Zhai Z, Hou W. EDTA-mediated shape-selective synthesis of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> hierarchical self-assemblies with high visible-light-driven photocatalytic activities. *Cryst Eng Comm* 2011;13:7267–75.
- [35] Zhang H, Song Y, Sheng Y, et al. EDTA-assisted fabrication of TiO<sub>2</sub> core-shell microspheres with improved photocatalytic performance. *Ceram Int* 2015;41:247–52.
- [36] Deng H, Liu C, Yang S, Xiao S, Zhou Z, Wang Q. Additive-mediated splitting of lanthanide orthovanadate nanocrystals in water: Morphological evolution from rods to sheaves and to spherulites. *Cryst Growth Des* 2008;12:4432–9.
- [37] Wang DH, Gao GQ, Zhang YW, Zhou LS, Xu JW, Chen W. Nanosheet-constructed porous BiOI with dominant {001} facets for superior photosensitized degradation. *Nanoscale* 2012;4:7780–5.
- [38] Ma J, Wu H, Liu Y, He H. Photocatalytic removal of NO<sub>x</sub> over visible light responsive oxygen-deficient TiO<sub>2</sub>. *J Phys Chem C* 2014;118:7434–41.
- [39] Ye L, Jin X, Len Y, Su Y, Xie H, Liu C. Synthesis of Mack ultrathin BiOI nanosheets for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production under visible light irradiation. *J Power Sour* 2015;293:409–15.
- [40] Sagrañes R, Balbuena J, Cruz-Yusta M, Martín F, Morales J, Sánchez L. Efficient behaviour of hematite towards the photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> gases. *Appl Catal B Environ* 2015;165:529–36.
- [41] Ai Z, Lee S. Morphology-dependent photocatalytic removal of NO by hierarchical BiVO<sub>4</sub> microboats and microspheres under visible light. *Appl Surf Sci* 2013;280:354–9.
- [42] Ou M, Zhong Q, Zhang S, Yu L. Ultrasound assisted synthesis of heterogeneous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> composites and their visible-light-induced photocatalytic oxidation of NO in gas phase. *J Alloys Compd* 2015;626:401–9.
- [43] Ou M, Dong F, Zhang W, Wu Z. Efficient visible light photocatalytic oxidation of NO in air with band-gap tailored (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-BiOI solid solutions. *Chem Eng J* 2014;255:650–8.
- [44] Ai Z, Huang Y, Lee S, Zhang L. Monoclinic  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst for efficient removal of gaseous NO and HCHO under visible light irradiation. *J Alloys Compd* 2011;509:2044–9.

## Synthesis of BiOI photocatalyst by microwave method using EDTA as retarder of the reaction

J. M. Montoya-Zamora<sup>1</sup> · A. Martínez-de la Cruz<sup>1</sup> ·  
E. López Cuéllar<sup>1</sup>

Received: 13 June 2016 / Accepted: 8 October 2016 / Published online: 21 October 2016  
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2016

**Abstract** BiOI photocatalyst was successfully synthesized following a rapid synthesis by using microwave irradiation and EDTA as retarder of the reaction in aqueous medium. The effect of the amount of EDTA in the physical properties of BiOI such as specific surface area, morphology and photocatalytic activity was determined. The photocatalytic activity of BiOI samples was tested in the degradation reaction of rhodamine B in aqueous medium, and in the photo-oxidation reaction of nitric oxide in gaseous phase, in both cases under UV–Vis irradiation. The sample prepared with 40 % of EDTA at 110 °C exhibited the highest specific surface area of the system, and at the same time the highest photocatalytic activity in both photocatalytic reactions revealing the weight of this parameter in the process.

**Keywords** BiOI · Oxyhalides · Photocatalysis · Dye degradation · NO<sub>x</sub>

### Introduction

Water and air purification are the major concerns of environmental remediation. The scientific efforts in this area are focused on finding experimental techniques that can lead to the elimination of pollutants down to very low concentrations without producing residues of the same order of toxicity as the original pollutants, or even more toxic. In this sense, heterogeneous photocatalysis is a green technology that meets these requirements and is being widely used, demanding only an appropriate

✉ A. Martínez-de la Cruz  
azael.martinezdl@uanl.edu.mx

<sup>1</sup> CIIDIT, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, Ciudad Universitaria, C.P. 66451, San Nicolás de los Garza, NL, Mexico

semiconductor material to act as the photocatalyst with energy coming from solar radiation [1].

By far, titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is the photocatalyst most used due to its high chemical stability and relative low cost. Nevertheless, an important disadvantage in its use is that it only absorbs in the UV region, which represents just 4 % of solar radiation [2]. In order to improve the efficiency of the photocatalytic process and to take advantage of solar radiation, several studies in photocatalysis have been directed at developing materials with better performances than titanium dioxide. In this direction can be described the synthesis of new semiconductor materials, heterojunctions, composites, titanium dioxide doping, and other metal transition oxides as well as changes in morphology, reduction of particle size (nanotechnology) or synthesis of mesoporous materials [3–11].

In the development of new semiconductor materials, bismuth oxyiodide ( $\text{BiOI}$ ) has been studied in recent years as a visible light-driven photocatalyst [12–16]. The recent interest in  $\text{BiOI}$  is based in its high chemical stability as a photocatalyst with a narrow energy band gap, 1.7–1.9 eV, which makes it a successful candidate as a catalyst for the visible light-driven (VLD) process. In particular,  $\text{BiOI}$  has been tested as a photocatalyst in the degradation of organic pollutants from water, such as rhodamine B, methylene blue, methyl orange, congo red, caffeic acid, and tetracycline, in the elimination of heavy metals, such as As(III) and Cr(VI), and in the elimination of air pollutants, such as  $\text{CO}_2$  and NO [17–25].

Therefore, it is not surprising that different routes for the synthesis of  $\text{BiOI}$  have been proposed, such as coprecipitation, solvothermal, hydrothermal, and reverse microemulsion, in order to improve its photocatalytic activity mainly by the effect of the development of higher surface areas and a particular morphology of their particles [26–28]. Usually, the reported synthesis route for the preparation of  $\text{BiOI}$  has involved a non-aqueous medium, and the addition of a template agent with high temperatures of reaction (160–200 °C) and long reaction times (12–48 h) [29, 30]. As an alternative route, the synthesis by microwave irradiation offers the advantage of using soft reaction conditions, such as lower temperatures and shorter reaction times than those used in conventional synthesis methods. This condition leads to the development of better physicochemical properties of the materials, due to the reduction and homogeneity of the particle sizes [31]. In this work, a new rapid synthesis method to prepare  $\text{BiOI}$  is proposed by using the combined effect of microwave irradiation and the presence of EDTA as retarder of the reaction in aqueous medium. The effect of the experimental conditions on the physical properties and the photocatalytic activity of  $\text{BiOI}$  will be revised. In the past, the synthesis of  $\text{BiOI}$  by using microwave irradiation has been reported, but using different media of reaction such as ethylene glycol or mannitol [18–20]. On the other hand, the use of EDTA as a chelating, capping and splitting agent has been successfully applied in the synthesis of  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , and  $\text{TiO}_2$  [32–35].

In this work, the photocatalytic activity of synthesized  $\text{BiOI}$  was tested in aqueous medium by the degradation reaction of the organic dye rhodamine B (RhB), and in the gaseous phase in the photo-oxidation reaction of the nitric oxide (NO) molecule.

## Experimental

### Synthesis

#### *Microwave method*

BiOI powders were prepared by mixing 5 mL of an 0.1-M aqueous solution of  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in acetic acid (9 % vol.) with 0, 1, 2, 4 and 5 mL of a 0.1-M solution of EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt dihydrate), and 5 mL of a 0.1-M solution of KI. The amount of EDTA added in each case corresponded with the 0, 20, 40, 80 and 100 % necessary to complex all  $\text{Bi}^{3+}$  ions in solution. The resulting dispersion was placed in a 30-mL microwave transparent glass tube, and the volume was completed up to 20 mL. The tube was sealed with a silicone septum and placed into a Monowave 300 Anton Paar microwave reactor. The synthesis reaction was carried out by increasing the temperature from 25 to 110 °C with a rate of  $\sim 0.5 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$  and keeping the temperature at 110 °C by 5 min with continuous magnetic stirring at 600 rpm. Afterwards, the dispersion was cooled in an interval of time of  $\sim 2$  min at 70 °C by using compressed air. The precipitate formed was filtered and washed five times with deionized water and dried in an electrical oven at 70 °C for 12 h. The effect of the temperature in the course of reaction was also investigated at a fixed amount of EDTA (40 %). The same experimental procedure was followed to prepare BiOI samples at 130 and 150 °C. The samples of BiOI were identified as B110-00, B110-20, B110-40, B110-80, B110-100, B130-40 and B150-40, where the number denotes the temperature of the reaction followed by the stoichiometric percentage of EDTA necessary for the total bismuth complexation.

#### *Coprecipitation method*

BiOI was also synthesized by the coprecipitation method to compare and evaluate the effect of microwave irradiation and EDTA presence on the physicochemical properties of the semiconductor oxide. For this purpose, 100 mL of a 0.1-M solution of  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in acetic acid (9 vol%) were mixed dropwise with continuous stirring with 100 mL of a 0.1-M solution of KI. The resulting suspension was stirred for 1 h, and then the powder was separated by filtration and dried at 70 °C for 12 h. Hereafter, this sample will be identified as COP-00.

### Characterization

BiOI samples were characterized by X-ray powder diffraction in a Bruker D8 Advance diffractometer. The morphology and size of the BiOI particles were analyzed by scanning and transmission electron microscopy using a FEI Nova NanoSEM 200 and a FEI Titan G2 80-300 microscope, respectively. The energy band gap value ( $E_g$ ) was determined for each sample by UV-Vis spectroscopy using an Agilent Cary 4500 Series spectrophotometer. The specific surface area was

determined by the adsorption–desorption  $N_2$  isotherms by using the BET protocol in a Bel-Japan Minisorp II surface area and pore size analyzer. The as-prepared samples were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) by using a FTIR AFFINITY-1S Shimadzu spectrophotometer. This analysis was repeated after the samples were washed several times with deionized water. The analysis by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of selected samples was performed in a Thermo Scientific K-Alpha Surface Analyzer.

### Photocatalytic activity

#### *Degradation of rhodamine B in aqueous medium*

The photocatalytic activity of the BiOI samples was evaluated in the degradation reaction of rhodamine B (RhB) in aqueous medium under UV–Vis irradiation. In a typical experiment, 250 mg of photocatalyst were dispersed by sonication in 250 mL of a  $5\text{-mg L}^{-1}$  aqueous solution of the organic dye. The dispersion was firstly magnetically stirred in the dark for 1 h in order to achieve the adsorption–desorption equilibrium between the molecules of the organic pollutant and the surface of the photocatalyst. Then, the lamp was started and the dispersion was irradiated for 210 min. The source of UV–Vis irradiation was a Xenon lamp of 6000 K because its radiation is similar to daylight (5500–6000 K). In the course of the photocatalytic reaction, several samples of 6 mL were taken at different intervals of time and the photocatalyst powders were removed from the solutions by centrifugation. The concentration of RhB in each solution taken was determined by its maximum absorption band at 554 nm using a Perkin Elmer-Lambda 35 UV–visible spectrophotometer.

#### *NO removal in gaseous phase*

The BiOI samples were also tested as photocatalysts for NO removal in the gaseous phase under sun-like irradiation in a reactor built in agreement with ISO 22197-1 and developed in our laboratory. The photocatalytic experiments were performed by dispersing 200 mg of photocatalyst in 2 mL of ethanol and applied it over an area of  $0.08\text{ m}^2$  of glass substrate by the brushing coating technique. The substrate was placed inside a continuous flow reactor of stainless steel with a volume of 0.8 L and external dimensions of  $40 \times 40 \times 22$  cm (length, width, height). A fluorescent Philips lamp of 80 W was used as the source of irradiation. The inlet of the reactor was connected to a gas feed system with volumetric flow controllers that supplied NO at  $0.3\text{ L min}^{-1}$ . The NO was mixed and diluted with a synthetic air supply at  $1\text{ L min}^{-1}$  until reaching a final concentration of 1 ppm. The outlet was connected to a  $NO_x$  Analyzer (ECO PHYSICS CLD 88p) to measure the changes in NO concentration during the experiment, and the data were collected by a program developed with LabView software.

The experiment was started and continued until the gas feed system was stabilized by measuring the NO initial concentration, then the by-pass was closed

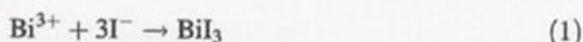
and the gas was directed to the reactor to achieve the adsorption–desorption equilibrium. After that, the lamp was turned on to irradiate the sample for 60 min.

## Results and discussion

### Synthesis and characterization of BiOI samples

The formation reaction of BiOI in solution was followed through a sequence of pictures by using a digital camera integrated within the monowave reactor. Figure 1 shows the appearance of the classic orange color of the BiOI oxide at different times of reaction in relation to the amount of EDTA added and the temperature of the reaction. For the experiments performed at 110 °C, the formation of BiOI became slower as the concentration of EDTA was increased. In fact, for samples with 80 and 100 % of EDTA, the formation of BiOI was inhibited, and only a green dark precipitate was observed when 80 % of EDTA was used.

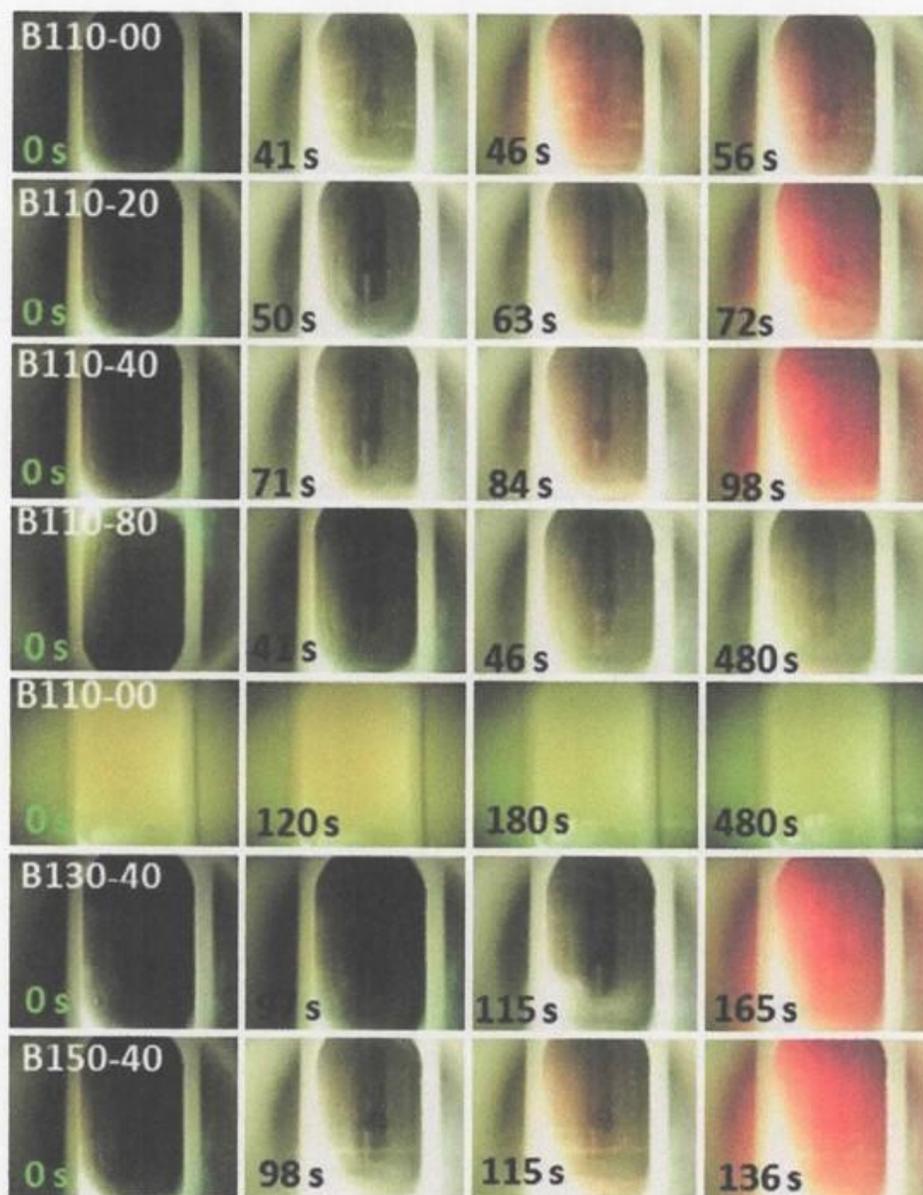
A similar green dark powder was observed over the orange precipitate during the cooling process of the B110-40 experiment. However, this precipitate was easily eliminated by washing with deionized water, giving a final product with only the characteristic orange color of BiOI oxide. To determine the identity of the green dark precipitate, a new synthesis of the B110-80 sample was carried out, but this time the precipitate was separated by filtration without washing it. Figure 2 shows the X-ray diffractogram of the green dark precipitate in which it was observed that the sample was formed by a mixture of BiOI (JCPDS-01-0732062) and BiI<sub>3</sub> (JCPDS-00-048-1795). The formation of BiI<sub>3</sub> was favored by the presence of an important excess of iodide ion (I<sup>-</sup>) in solution with respect to the Bi<sup>3+</sup> ions. This situation took place in experiments with high concentrations of EDTA (B110-40 and B110-80) where the concentration of Bi<sup>3+</sup> ions free in solution was low due to its complexation with EDTA. In fact, when all Bi<sup>3+</sup> ions were complexed in solution, the formation of BiI<sub>3</sub> was not observed (B110-100). The steps of the formation reaction of BiOI can be described by following the next chemical equations:



Once the BiI<sub>3</sub> phase is formed, it can be decomposed easily by a hydrolysis reaction as has been reported previously [17, 36] and this process is described by Eq. (2):



The presence of EDTA in the medium of the reaction had two purposes. In the first instance, its presence limits the concentration in solution of free Bi<sup>3+</sup> ions by the formation of the stable Bi-EDTA complex. This situation retarded the direct formation of the BiOI phase and promoted the reaction between free ionic species to the formation of BiI<sub>3</sub> (Eq. 1). As was observed in Fig. 1, the introduction of EDTA in the medium of reaction induces a change in the kinetic formation of BiOI, and as

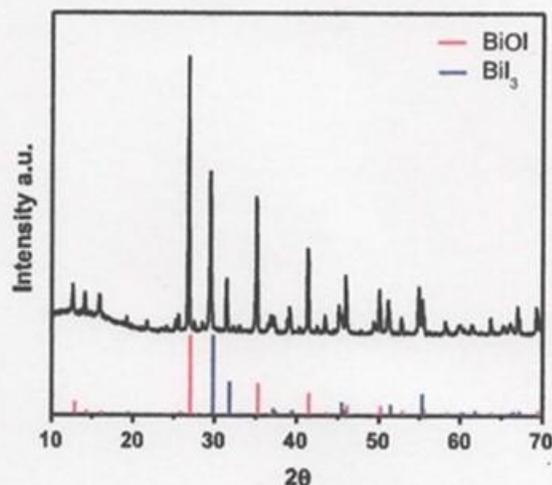


**Fig. 1** Sequence of pictures of the BiOI formation by the microwave method using different amounts of EDTA and temperature

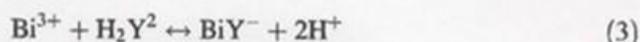
was expected a difference in the physicochemical properties of the final product. In a second instance, the presence of EDTA played a role as retarder of the reaction, as will be described later.

The mechanism of formation of BiOI in the presence of EDTA ( $H_2Y^{2-}$ ) can be described as follows. At the beginning of the process, the Bi-EDTA complex was

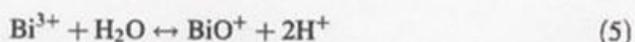
**Fig. 2** X-ray diffraction pattern of experiment B110-80 without washing corresponding to a mixture of BiI<sub>3</sub> and BiOI



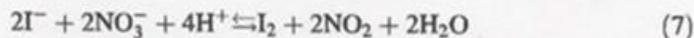
formed thus diminishing the amount of free Bi<sup>3+</sup> ions in solution to react with iodide ions, as in Eq. (3) [37]:



Due to the natural equilibrium between Bi<sup>3+</sup> and EDTA to form a complex, the posterior incorporation of iodide ions to the solution could move the equilibrium in the direction of complex decomposition. This situation would produce an incipient precipitation of BiOI with a lower rate in relation to the conventional coprecipitation method. In a second step, by the effect of temperature, the rest of the Bi-EDTA complex decomposes and releases Bi<sup>3+</sup> ions to the medium which can react with iodide ions to complete the formation of BiOI, as in Eqs. (4–6):



In order to determine the extent of the reaction described by Eq. (6), the precipitate obtained in each experiment was weighed and the percentage yield of the reaction was estimated. The values obtained for each experiment were 93.9 % (B110-00), 73.1 % (B110-20), 48.8 % (B110-40), and 14.7 % (B110-80). The close relationship observed between the amounts of EDTA added and the yield of the reaction revealed the stability of the Bi-EDTA complex under the experimental conditions. Previous works have reported temperatures higher than 200 °C in order to reach a complete mineralization of EDTA [38, 39], but this condition affected the formation of BiOI. The presence of iodide ions with nitrate ions in acidic conditions and high temperatures promotes the formation of iodine, according to Eq. (7) [40]:

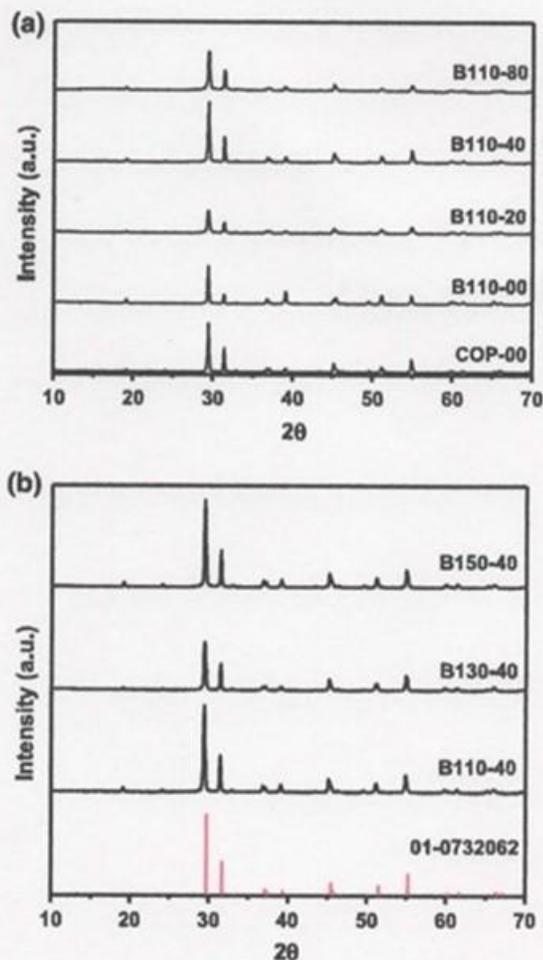


By modifying the temperature of the reaction, it was determined that the maximum temperature possible for the formation of BiOI was 150 °C.

The B110-40 and B110-80 samples had an important excess of iodide ions in solution due to the high stability of the Bi-EDTA complex under the experimental conditions, and therefore the concentration of  $\text{Bi}^{3+}$  free in solution was not stoichiometric with the amount of iodide ions to produce BiOI. Under this condition, the formation of  $\text{BiI}_3$  was more favorable (Eq. 1). For this reason, with the purpose to obtain BiOI powders free of  $\text{BiI}_3$ , the samples B110-40 and B110-80 were dispersed in water and magnetically stirred to hydrolyze  $\text{BiI}_3$  by Eq. (2).

Figure 3 shows the X-ray powder diffractograms of the samples of BiOI synthesized at 110 °C with different amounts of EDTA (Fig. 3a), and the corresponding samples prepared at different temperatures with 40 % of EDTA

**Fig. 3** X-ray diffraction patterns of the as-synthesized samples: **a** different amount of EDTA at 110 °C, **b** different temperatures



(Fig. 3b). The BiOI phase was obtained in pure form in one step in B110-00 and B110-20, while for B110-40, B110-80, B130-40, and B150-40, the pure phase was obtained after the hydrolysis process. In all the diffraction patterns, the diffraction lines were narrow and strong, indicating the high crystallinity of the materials obtained by this route of synthesis.

The BiOI samples were also characterized by FTIR analysis in order to determine the presence of by-products of the reaction, mainly EDTA adsorbed on the surface of the final products. Figure 4 shows the FTIR spectra of the BiOI samples synthesized at 110 °C, and the FTIR spectrum of the salt of EDTA in powder for a direct comparison of their FTIR bands. In all samples, were detected the presence of the typical band of BiOI associated with the Bi–O bond and located at  $477\text{ nm}^{-1}$ . The samples prepared in the presence of EDTA showed the main bands associated with the COO– groups of the chelating agent, at  $1390$  and  $1611\text{ nm}^{-1}$ , revealing that the several washes with deionized water were insufficient for the total removal of EDTA from the surface of the BiOI. The inset of Fig. 4 shows the evolution of the EDTA bands in the sample B110-40 when it was heated at  $250\text{ °C}$  in air for 4 h. Under this condition, the EDTA is easily oxidized and consequently their FTIR bands disappear, confirming the nature of the FTIR bands detected in B110-20, B110-40 and B110-80. Additionally, the two bands associated with the EDTA were absent in the two samples prepared with the chelating agent, B110-00 and COP-00. The presence of a residual amount of EDTA on the surface of the photocatalyst can be beneficial due to the chelating agent being recognized as well as a hole scavenger, a situation which promotes a better separation of the electron–hole pair.

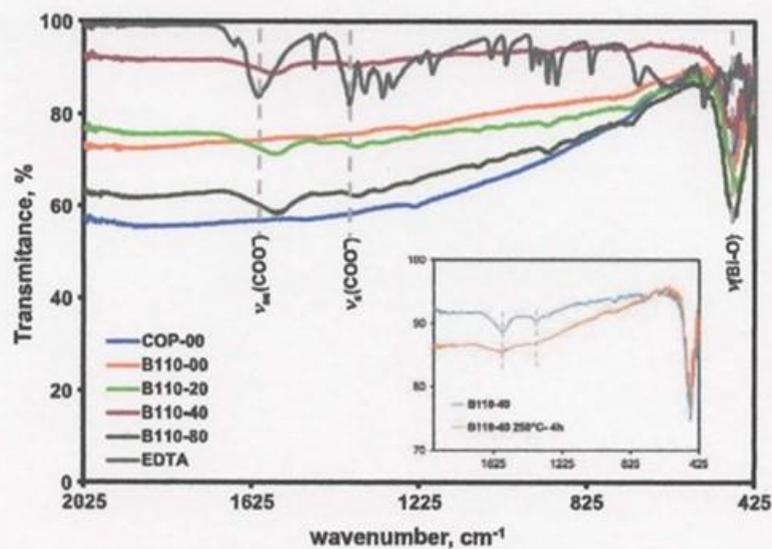
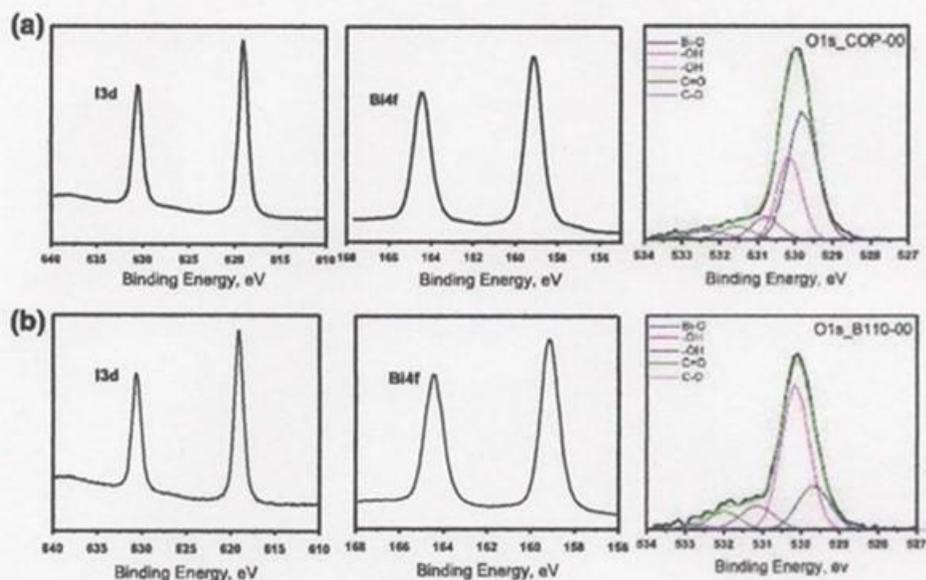


Fig. 4 FTIR of BiOI samples synthesized in the presence of EDTA. Inset the evolution of FTIR bands of the sample B110-40 when heated at  $250\text{ °C}$  for 4 h

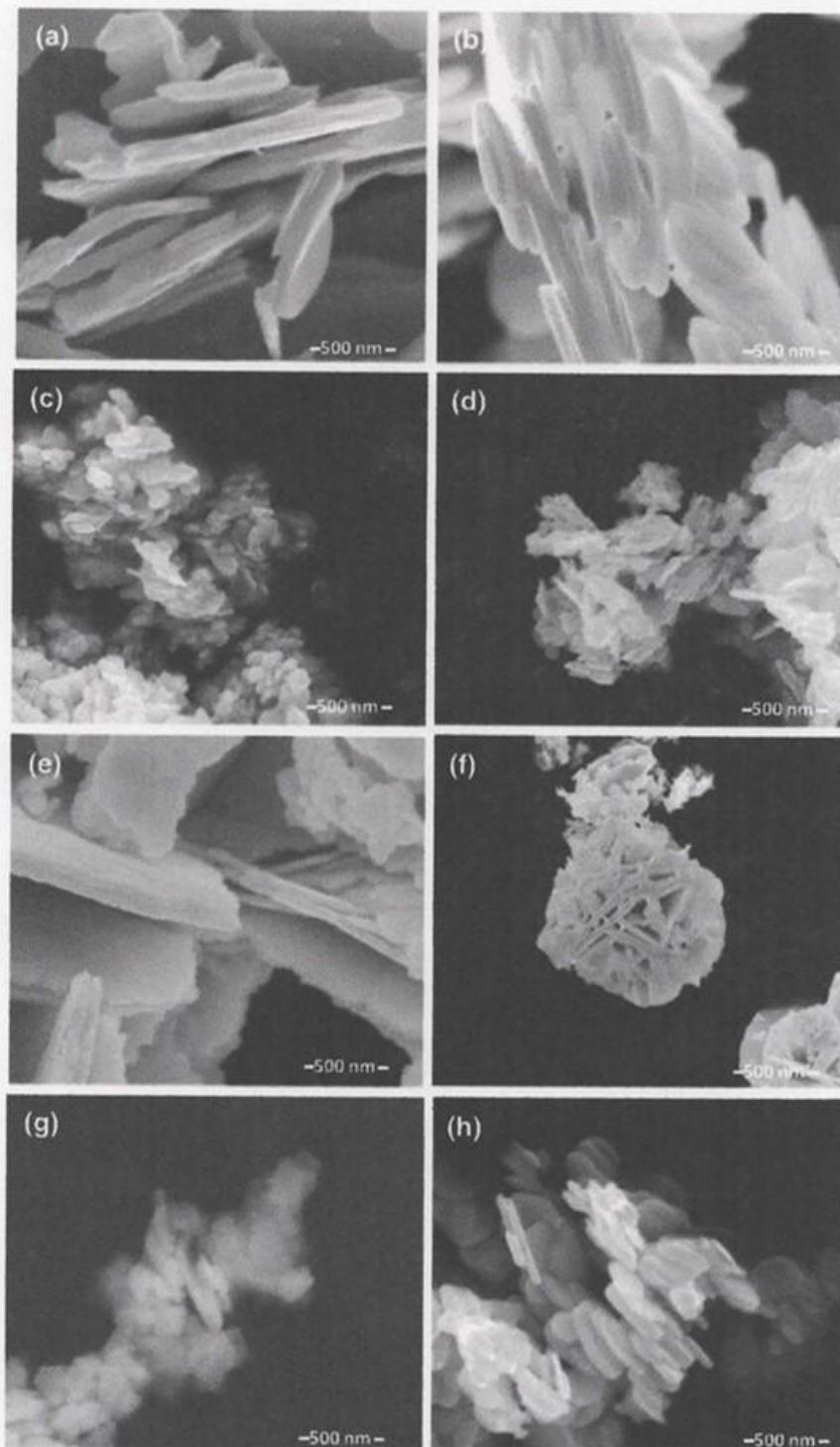


**Fig. 5** XPS spectra of BiOI samples prepared by **a** coprecipitation (COP-00) and **b** microwave (B110-40) in the presence of EDTA

The XPS measurements confirmed that the samples analyzed, B110-40 and COP-00, were composed of I, Bi and O elements (Fig. 5). The high-resolution spectrum for oxygen 1s shows that the surface B110-40 is rich in O–H groups, which can be attributed to the EDTA adsorbed, as was detected by FTIR analysis.

The effect of the experimental conditions of synthesis on the morphology and particle size of the BiOI samples was revised by SEM analysis. Figure 6 shows some selected SEM images of BiOI prepared with different amounts of EDTA with and without microwave irradiation. Figure 6a shows the formation of sheets of BiOI when the sample was prepared by simple coprecipitation with COP-00 at 25 °C, i.e. in the absence of EDTA and without microwave irradiation. The sheets formed were heterogeneous in size and thickness (80–160 nm). This same morphology of sheets was also observed in Fig. 6b when the microwave irradiation treatment was applied in the absence of EDTA (B110-00), but now with homogeneous size and thickness ranging between 50 and 100 nm. As shown in Fig. 6c–f, the combined effect of microwave irradiation and EDTA induces the reduction of particle size and dimension of sheets as the amount of EDTA was increased from 0 to 40 %. A tendency to form agglomerates of BiOI nanosheets was observed for samples with 0, 20 and 40 % of EDTA. In particular, a reduction in the thickness of nanosheets was observed from 100 to 15 nm between the B110-00 and B110-40 samples, as is shown in Fig. 6b, d. Conversely, the use of a high EDTA concentration, i.e. 80 %, promoted the growth of the size and thickness of BiOI nanosheets and their assembly to form flower-like structures with a diameter of 5–10  $\mu\text{m}$  (Fig. 6e, f).

**Fig. 6** SEM images of BiOI samples: **a** COP-00, **b** B110-00, **c** B110-20, **d** B110-40, **e** and **f** B110-80, **g** B130-40 and **h** B150-40



When the percentage of EDTA was fixed at 40 % with an increase of the temperature to 130 and 150 °C, the morphology of the sheets and their agglomeration was still observed, but the thickness of the sheets was increased as is shown in Fig. 6g, h. The analysis by SEM was complemented by energy dispersive spectroscopy as is shown in Fig. 7 for a representative sample (B110-40). The atomic relationship of Bi:I was 1:1.06, a value very close to the expected 1:1. In order to estimate the size of the primary particles of BiOI, two samples were analyzed by TEM as is shown in Fig. 8. The TEM images revealed particles with sizes up to ~10 nm for the sample B110-40, while the sample prepared by coprecipitation, COP-00, showed particles with an average size >15–20 nm.

As was expected from the SEM analysis of the reduction of particle size, the increase of EDTA concentration promoted an increase in the specific surface area values of BiOI samples at 110 °C (Table 1). A maximum value of area was reached for B110-40, and then, coinciding with the assembly of nanosheets to form flower-like structures, decreased considerably for the sample prepared with the higher content of EDTA, B110-80. While the effect of microwave irradiation only produced a slight increase in the specific surface area (from 0.895 to 2.46 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), a notable effect was observed by the addition of EDTA, where values were reached until 15 times higher (B110-40). In the same way, the data obtained for samples prepared at higher temperatures (B130-40 and B150-40) revealed a negative effect of temperature over the specific surface area of the samples, also in accordance with the morphology analysis. The energy band-gap ( $E_g$ ) was measured for all BiOI samples and their values showed a slight variation between them, from 1.80 to 1.88 eV, as is shown in Table 1. Then it was assumed that variations in photocatalytic activity of BiOI samples could be more influenced by the specific surface area and morphology than by the  $E_g$  value.

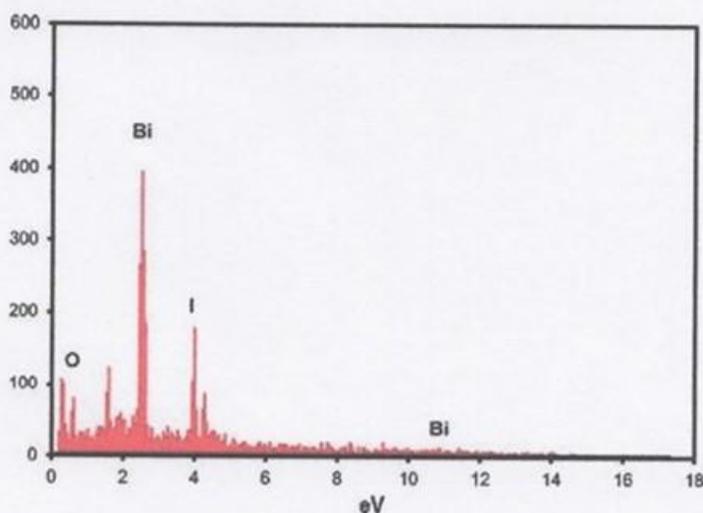
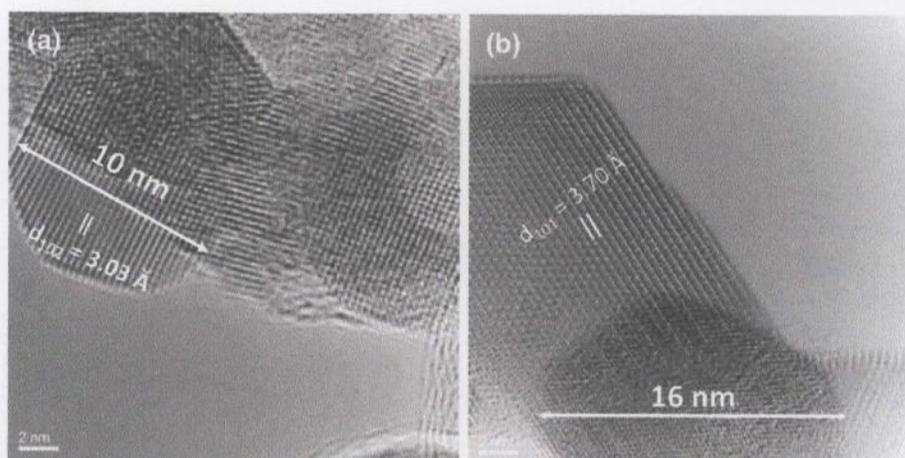


Fig. 7 Energy dispersive spectroscopy analysis of the sample B110-40

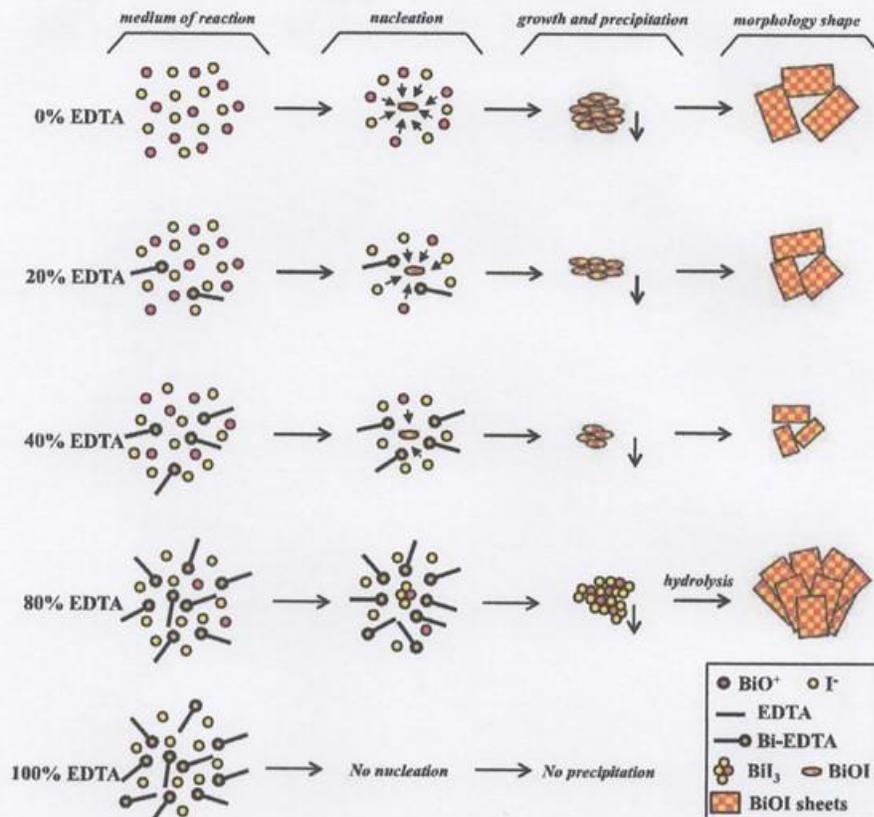


**Fig. 8** TEM images of BiOI samples: **a** B110-40 and **b** COP-00

**Table 1** Physicochemical properties of BiOI samples

Sample	BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$E_g$ (eV)	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
COP-00	0.895	1.80	0.0172
B110-00	2.46	1.88	0.038
B110-20	9.15	1.86	0.031
B110-40	15.14	1.85	0.093
B110-80	4.25	1.85	0.020
B130-40	7.57	1.88	0.091
B150-40	5.06	1.87	0.076

From the results previously described, it is possible to suggest a mechanism of the formation of BiOI as is shown in Fig. 9. Firstly, the formation of BiOI particles with the shape of sheets was not conditioned by the presence of EDTA, as was revealed by the analysis of the samples COP-00 and B110-00. As has been reported in previous works, the formation of nanosheets of BiOI is due to the layer structure and low surface energy of the {001} facets of BiOI [41]. Nevertheless, the presence of EDTA in the reaction medium determined the size of the sheets of BiOI, and its assembly to form flower-like structures in the sample synthesized with the highest concentration of EDTA (B110-80). Due to the stability of the Bi-EDTA complex in the conditions of the reaction, the introduction of EDTA had the effect of reducing the  $\text{Bi}^{3+}$  in the medium, and consequently the reaction speed of the formation of BiOI. In the absence of EDTA, the nucleation of BiOI is rapid and the growth process is promoted by the high concentration of  $\text{BiO}^+$  and  $\text{I}^-$  ions in the medium. The result is the formation of a precipitate of BiOI, whose particles exhibited a morphology of sheets of large dimensions. In the interval of EDTA between 20 and 40 %, an increase in its concentration leads to the formation of smaller particles due to a steric effect caused by the quantity and size of EDTA molecules that limited the growth of the particles. Now, the proximity to the BiOI nuclei is less rich in

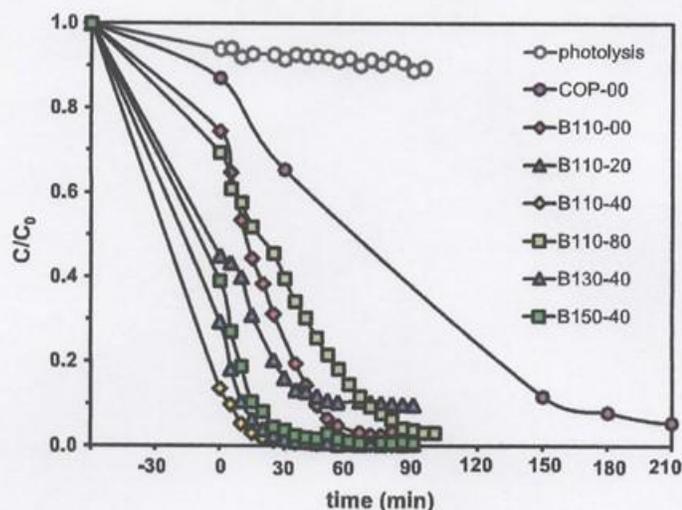


**Fig. 9** Schematic representation of the formation of BiOI in presence of EDTA under different experimental conditions

concentration of  $\text{BiO}^+$  species, and its growth is slower in promoting the formation of BiOI sheets with smaller sizes. At higher values of EDTA (80 %), the excess of  $\text{I}^-$  ions with respect to  $\text{BiO}^+$  directs the course of the reaction towards the formation of  $\text{BiI}_3$ . In a second step,  $\text{BiI}_3$  is decomposed by a hydrolysis process to form BiOI. This reaction is very quick to take control of it, and the result is the formation of sheets with the larger dimensions of the system. These conditions of synthesis seem to promote the formation of big flower-like structures by the assembling of BiOI sheets. In general, the formation of smaller particle sizes of BiOI was induced by a slow process of nucleation and growth of the particles, a condition that was reached by diminishing the free amount of  $\text{Bi}^{3+}$  ions by the presence of EDTA, and as well as by the effect of low temperature (B110-40, B130-40, and B150-40).

#### Photocatalytic activity of BiOI samples

The photocatalytic activity in aqueous medium of BiOI samples was evaluated in the degradation reaction of RhB under UV-Vis irradiation. Figure 10 shows the



**Fig. 10** Comparison of BiOI photocatalyst performance in the RhB degradation reaction under UV-Vis irradiation

profile of change in  $C/C_0$  of RhB versus time of irradiation for different BiOI samples used as photocatalyst. As a particular characteristic of the samples prepared with EDTA, a strong adsorption of organic dye molecule was observed during the darkness period. The adsorption of RhB in the BiOI samples was in agreement with the values of specific surface area obtained for each sample, showing an increase in the adsorption of organic pollutants from B110-00 to B110-40, and then a decrease for B110-80. This tendency seems to follow a similar behavior for the samples prepared at different temperatures. In contrast, the sample prepared by coprecipitation showed only a 9 % of adsorption of RhB after 1 h of darkness. When the lamp was turned on, the sample prepared by simple coprecipitation (COP-00) showed a moderate photocatalytic activity reaching a degradation of RhB of 97.6 % after 210 min of lamp irradiation. Comparatively, the sample prepared without EDTA but using microwave radiation (B110-00) showed an important increase in its photocatalytic activity revealing the impact of the introduction of microwave radiation during the synthesis of the photocatalyst. When B110-00 was used as photocatalyst only 70 min was required to reach a 97.3 % of RhB degradation. Then, this improvement in photocatalytic activity could be attributed to the low thickness and size of the particles reached by the microwave synthesis. Nevertheless, the photocatalytic activity of BiOI was clearly improved by the use of EDTA during the synthesis of the photocatalyst. In general, these samples showed a high photocatalytic activity by the combined effects of adsorption and photocatalysis. Although during the reaction the photocatalyst acquired a light pink color as a consequence of the adsorption of RhB in its surface, this color disappeared after different times of lamp irradiation revealing the degradation of RhB of the solution and the surface of the photocatalyst. The highest adsorption (86.4 %) and rapid degradation of RhB was obtained for B110-40 where a value of 98.2 % was reached

after 20 min. Table 1 shows the pseudo-first-order kinetic coefficient  $k$  obtained for the photodegradation reaction of RhB. The results obtained for the samples prepared at different temperatures, B130-40 and B150-40, showed a similar correlation between specific surface area of the photocatalyst and its activity.

Besides the potential application of BiOI for water purification, the samples were tested as photocatalysts in the photo-oxidation reaction of NO in air, as is shown in Fig. 11. In general, BiOI samples exhibited a low photocatalytic activity reaching values of the degree of NO conversion of 8, 5, 9 and 17 % when the samples COP-00, B110-00, B110-20, and B110-80 were used as photocatalysts, respectively. An important improvement in the activity of BiOI was observed in the sample with the highest value of specific surface area, B110-40, where a NO conversion degree of 32 % was reached and maintained during the steady state of the system observed after 30 min of reaction. In the same way, the activity of samples prepared at higher temperatures only reached NO conversion degree values of 14 and 10 % for B130-40 and B150-40, respectively.

The photo-oxidation reaction of NO when BiOI was used as photocatalyst can be explained by a mechanism involving the oxidation of water to hydroxyl radical ( $\text{OH}\cdot$ ) by photogenerated holes from the BiOI valence band. Then, the hydroxyl radicals react with NO to finally produce nitrite/nitrate ions ( $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ ). In the same way, the formation of the superoxide ion,  $\text{O}_2^-$ , by the reduction of molecular  $\text{O}_2$ , can also contribute to the photocatalytic process.

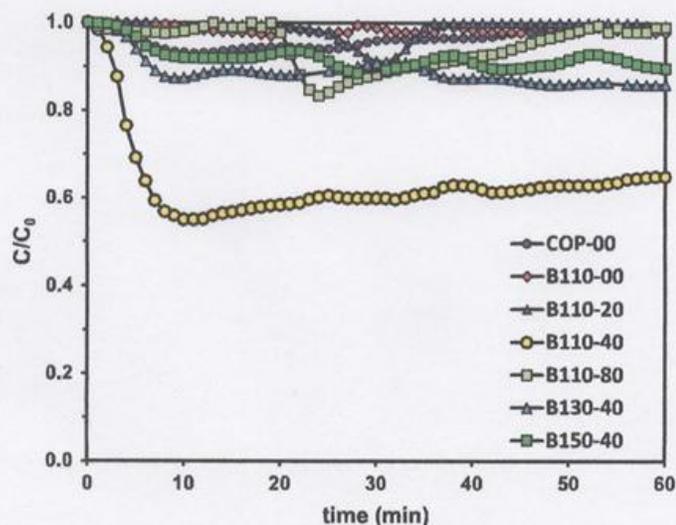
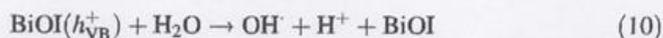
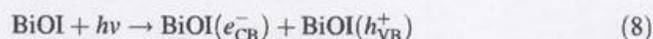
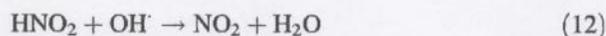
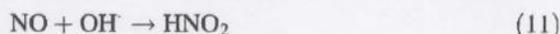


Fig. 11 NO conversion degree (%) versus irradiation time obtained for BiOI photocatalyst samples



This mechanism is proposed over the basis of previous works [42], and some experiments, which are out of the main scope of this work, should be performed in the future.

The photocatalytic activity of the BiOI samples for the elimination of NO from air has been previously reported. For example, a conversion degree of 5 % was reached in a BiOI sample with a specific surface area of  $9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [43]. The activity was notably improved (50 %) by the formation of a solid solution between  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  and BiOI with an area of  $34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [44]. Recently, a NO conversion degree of 60 % was reported in a sample of BiOI obtained after 12 h of solvothermal treatment at  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  in the presence of ethylene glycol. Unfortunately, the surface area of the sample was not measured, and the authors worked with an initial concentration of 0.6 ppm of NO [25]. From this study of the as-synthesized BiOI/EDTA samples, it is possible to infer a strong relationship between the photocatalytic activity and the specific surface area of the samples. For this reason, an optimization of the experimental conditions for the synthesis of BiOI samples can promote the formation of materials with higher values of specific surface area and photocatalytic activity.

## Conclusions

BiOI samples were successfully synthesized by a new rapid route that involved the use of microwave radiation and the presence of EDTA as retarder of the reaction. The influence of experimental variables such as the amount of EDTA, microwave irradiation and temperature in the formation of BiOI samples was evaluated. The formation of smaller particle sizes of BiOI was induced by a slow process of nucleation and growth of the particles, a condition that was reached by diminishing the free amount of  $\text{Bi}^{3+}$  ions by the presence of EDTA, as well as by the effect of low temperature. The sample prepared with 40 % of EDTA at  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  exhibited the highest specific surface area of the system, and at the same time the highest photocatalytic activity in aqueous medium (rhodamine B) and gaseous phase (nitric oxide). For this reason, the specific surface area of BiOI is an important parameter to optimize in order to obtain materials with better photocatalytic performance.

**Acknowledgments** We wish to thank the CONACYT for its invaluable support through the Project 167018, and for Juana María Montoya Zamora Grant 87099. We want to thank Alejandro Torres Castro for his kind help in TEM analysis.

## References

1. A. Di Paola, E. García-López, G. Marcia, L. Palmisano, J. Hazard. Mater. **211–212**, 3–29 (2012)
2. R. Sugrañez, J. Balbuena, M. Cruz-Yusta, F. Martín, J. Morales, L. Sánchez, Appl. Catal. B **165**, 529–536 (2015)
3. L. Jing, W. Zhou, G. Tian, H. Fu, Chem. Soc. Rev. **42**, 9509–9549 (2013)
4. R. He, S. Cao, P. Zhou, J. Yu, Chin. J. Catal. **35**, 989–1007 (2014)
5. A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, Chem. Rev. **112**, 1555–1614 (2012)
6. Y.-R. Jiang, S.-Y. Chou, J.-L. Chang, S.-T. Huang, H.-P. Lin, C.-C. Chen, RSC Adv. **5**, 30851–30860 (2015)
7. X. Xiao, R. Hao, M. Liang, X. Zuo, J. Nan, L. Li, W. Zhang, J. Hazard. Mater. **233–234**, 122–130 (2012)
8. H.-P. Lin, C.-C. Chen, W.W. Lee, Y.-Y. Lai, J.-Y. Chen, Y.-Q. Chen, J.-Y. Fu, RSC Adv. **6**, 2323–2336 (2016)
9. C.-T. Yang, W.W. Lee, H.-P. Lin, Y.-M. Dai, H.-T. Chi, C.-C. Chen, RSC Adv. **6**, 40664–40675 (2016)
10. S.-Y. Chou, C.-C. Chen, Y.-M. Dai, J.-H. Lin, W.W. Lee, RSC Adv. **6**, 33478–33491 (2016)
11. H.-P. Lin, W.W. Lee, S.-T. Huang, L.-W. Chen, T.-W. Yeh, J.-Y. Fu, C.-C. Chen, J. Mol. Catal. A Chem. **417**, 168–183 (2016)
12. A. Hui Zhong, D. Yi, W. Tianmin, W. Cong, H. Weichang, Z. Junying, Rare Met. **27**, 243–250 (2008)
13. C. Yu, F. Cao, G. Li, R. Wei, J.C. Yu, R. Jin, Q. Fan, C. Wang, Sep. Purif. Technol. **120**, 110–122 (2013)
14. C. Yu, J.C. Yu, C. Fan, H. Wen, S. Hu, Mater. Sci. Eng. B **166**, 213–219 (2010)
15. C. Yu, C. Fan, J.C. Yu, W. Zhou, K. Yang, Mater. Res. Bull. **46**, 140–146 (2011)
16. L. Ye, X. Jin, X. Ji, C. Liu, Y. Su, H. Xie, C. Liu, Chem. Eng. J. **291**, 39–46 (2016)
17. Y. Park, Y. Na, D. Pradhan, B. Min, Y. Sohn, Cryst. Eng. Comm. **16**, 3155–3167 (2014)
18. L. Ai, Y. Zeng, J. Jiang, Chem. Eng. J. **235**, 331–339 (2014)
19. G. Li, F. Qin, R. Wang, S. Xiao, H. Sun, R. Chen, J. Colloid Interface Sci. **409**, 43–51 (2013)
20. A. Dash, S. Sarkar, V.N.K.B. Adusumalli, V. Mahalingam, Langmuir **30**, 1401–1409 (2014)
21. A.C. Mera, Y. Moreno, J.-Y. Pivan, O. Peña, H.D. Mansilla, J. Photochem. Photobiol. A **289**, 7–13 (2014)
22. R. Hao, X. Xiao, X. Zuo, J. Nan, W. Zhang, J. Hazard. Mater. **209–210**, 137–145 (2012)
23. J. Hu, S. Weng, Z. Zheng, Z. Pei, M. Huang, P. Liu, J. Hazard. Mater. **264**, 293–302 (2014)
24. G. Zhang, A. Su, J. Qu, Y. Xu, Mater. Res. Bull. **55**, 43–47 (2014)
25. G. Donga, W. Ho, L. Zhang, Appl. Catal. B **168**, 490–496 (2015)
26. Y.-R. Jiang, H.-P. Lin, W.-H. Chung, Y.-M. Dai, W.-Y. Lin, C.-C. Chen, J. Hazard. Mater. **283**, 787–805 (2015)
27. W.W. Lee, C.-S. Lu, C.-W. Chuang, Y.-J. Chen, J.-Y. Fu, C.-W. Siao, C.-C. Chen, RSC Adv. **5**, 23450–23463 (2015)
28. S.-T. Huang, Y.-R. Jiang, S.-Y. Chou, Y.-M. Dai, C.-C. Chen, J. Mol. Catal. A Chem. **391**, 105–120 (2014)
29. Y. Li, H. Qin, H. Sun, M. Zhang, J. Wang, H. Yao, Z. Li, Mater. Lett. **152**, 248–251 (2015)
30. J. Liu, H. Li, N. Du, S. Song, W. Hou, RSC Adv. **4**, 31393–31399 (2014)
31. Y.-J. Zhu, F. Chen, Chem. Rev. **114**, 6462–6555 (2014)
32. W. Sun, M. Xie, L. Jing, Y. Luan, H. Fu, J. Solid State Chem. **184**, 3050–3054 (2011)
33. L. Xu, C. Lu, Z. Zhang, X. Yang, W. Hou, Nanoscale **2**, 995–1005 (2010)
34. L. Xu, X. Yang, Z. Zhai, W. Hou, Cryst. Eng. Comm. **13**, 7267–7275 (2011)
35. H. Zhang, Y. Song, Y. Sheng, H. Li, Z. Shi, X. Xu, H. Zou, Ceram. Int. **41**, 247–252 (2015)
36. G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Academia Press, London, 1963), p. 620
37. H. Gilbert, Ayres, *Quantitative Chemical Analysis*, 2nd edn. (Harper & Row Ltd, New York, 1968)
38. R.J. Motekaitis, X.B. Cox III, P. Taylor, A.E. Martell, B. Miles, T.J. Tvedt Jr., Can. J. Chem. **60**, 1207–1213 (1982)
39. A.E. Martell, R.J. Motekaitis, A.R. Fried, J.S. Wilson, D.T. MacMillan, Can. J. Chem. **53**, 3471–3476 (1975)
40. J. Cao, C. Zhou, H. Lin, B. Xu, S. Chen, Mater. Lett. **109**, 74–77 (2013)
41. L. Ye, Y. Su, X. Jin, H. Xie, C. Zhang, Environ. Sci. Nano **1**, 90–112 (2014)

42. E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, *Ceram. Int.* **40**, 12123–12128 (2014)
43. W. Zhang, Q. Zhang, F. Dong, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 6740–6746 (2013)
44. M. Ou, F. Dong, W. Zhang, Z. Wu, *Chem. Eng. J.* **255**, 650–658 (2014)

## APÉNDICE 1

El Anexo 1 presenta la síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica del material CI-402, el cual fue incorporado a una formulación de recubrimiento cementante con la finalidad de evaluar su desempeño como fotocatalizador en la aplicación de un recubrimiento cementante.

### A1.1. SÍNTESIS.

El procedimiento de la síntesis del material CI-402 se basó en los resultados obtenidos en las dos series de síntesis por irradiación con microondas. De la primer serie de experimentos se seleccionó la cantidad de ion bismuto  $\text{Bi}^{3+}$  y EDTA (40%) con la intención de obtener materiales con morfología de aglomerados irregulares de nanoplacas. La cantidad empleada de ion haluro (X) fue la estequiométrica con respecto al ion bismuto libre, al igual que en la segunda serie de experimentos. El método de coprecipitación fue seleccionado para la preparación del material por ser el procedimiento en el que se obtuvo la muestra con mayor área superficial.

Para la síntesis del material se utilizaron las soluciones de las sales precursoras de los iones  $\text{Bi}^{3+}$ , I y de EDTA descritas en la sección 2.1 fueron diluidas al 50% con agua destilada para obtener soluciones con concentración 0.05 M, siguiendo el procedimiento de síntesis por coprecipitación descrito en la sección 2.1.1.

## A1.2. CARACTERIZACIÓN.

### a. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

La Figura A1.1 muestra el difractograma de rayos-X obtenido para la muestra de BiOI (CI-402) en la cual puede observarse que el material fue obtenido en base a la sensibilidad de esta técnica en forma pura, coincidiendo las líneas de difracción de la muestra con las del patrón reportado para BiOI (JCPDS-01-075-5209). Las reflexiones son de baja intensidad y presentan el ensanchamiento característico de materiales con tamaño de partícula de orden nanométrico. Al igual que las muestras anteriores se presentó una variación en la intensidad de las reflexiones correspondientes a los planos (110) y (102), presentando un valor en la razón de intensidades  $I_{(110)}/I_{(102)}$  de 1.154 superior al valor teórico que de acuerdo al patrón reportado es de 0.422. Lo anterior indicó la obtención del material CI-402 con caras cristalinas {110} expuestas a través de la síntesis con EDTA como agente estructurante.

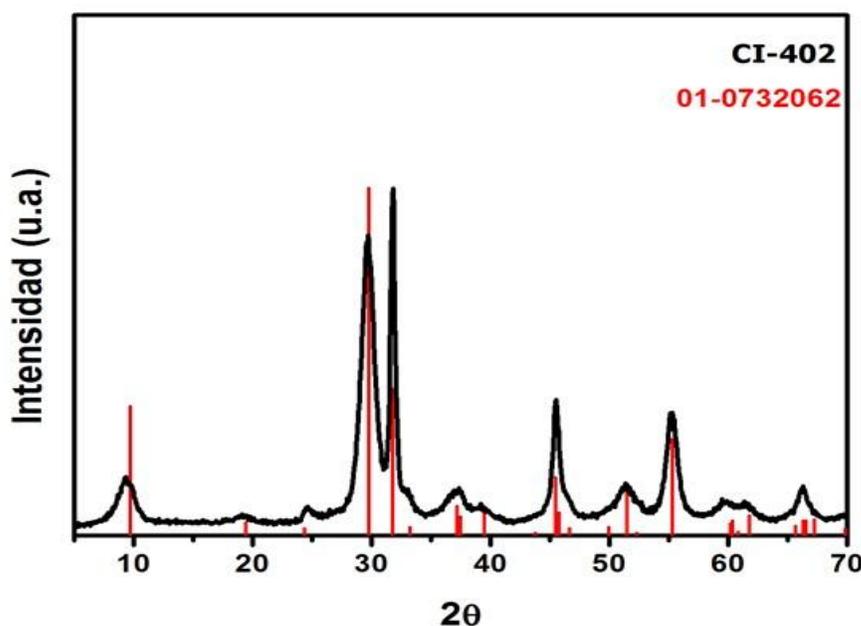


Figura A1.1. Patrón de difracción de rayos-X obtenido para la muestra CI-402.

## b. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR).

La muestra CI-402 fue caracterizada por FTIR, el espectro de transmisión obtenido es mostrado en la Figura A1.2 en el cual se identificó la banda característica de estiramiento del enlace Bi-O a  $477\text{ cm}^{-1}$ <sup>94</sup>. Asimismo la existencia de EDTA residual en la superficie del fotocatalizador se determinó por la presencia de dos bandas importantes a  $1611\text{ cm}^{-1}$  y  $1392\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones asimétrica  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  y simétrica  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  del grupo carboxilo<sup>95</sup>. Como se discutió anteriormente la presencia del EDTA residual favorece la separación de los portadores de carga (hueco-electrón) y por ende contribuye a una mayor actividad fotocatalítica.

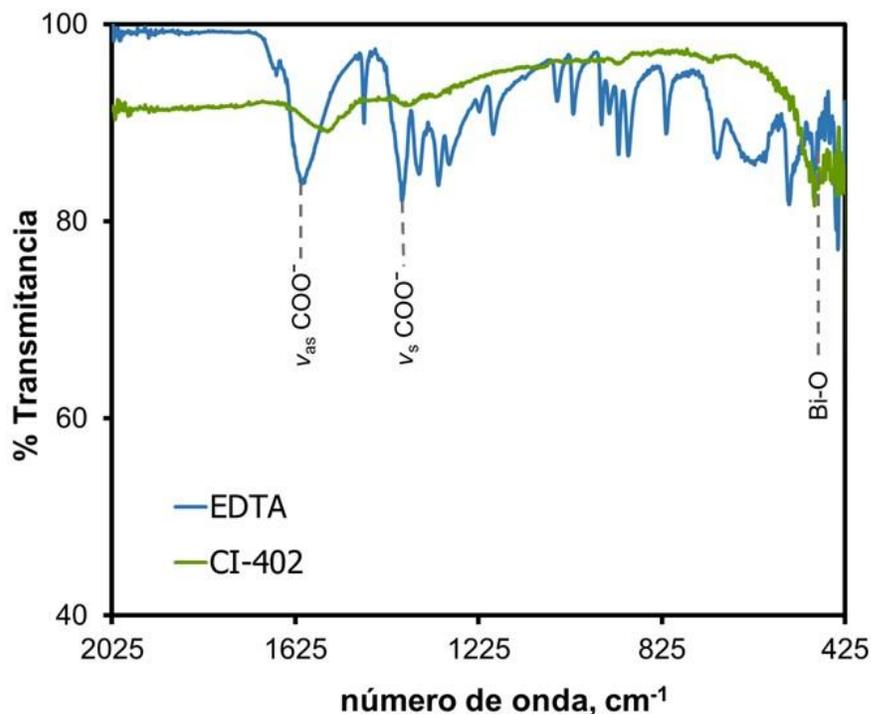


Figura A1.2. FTIR Espectro de transmisión de FTIR obtenido para la muestra CI-402.

### c. SEM, BET y $E_g$ .

El análisis por microscopía electrónica (SEM) reveló la morfología de aglomerados irregulares conformados por nanoláminas con espesores menores a los 10 nm. La Tabla A1.1. presenta los valores obtenidos para área superficial (BET) y de banda de energía prohibida para las muestras CI-402 y CI-40.

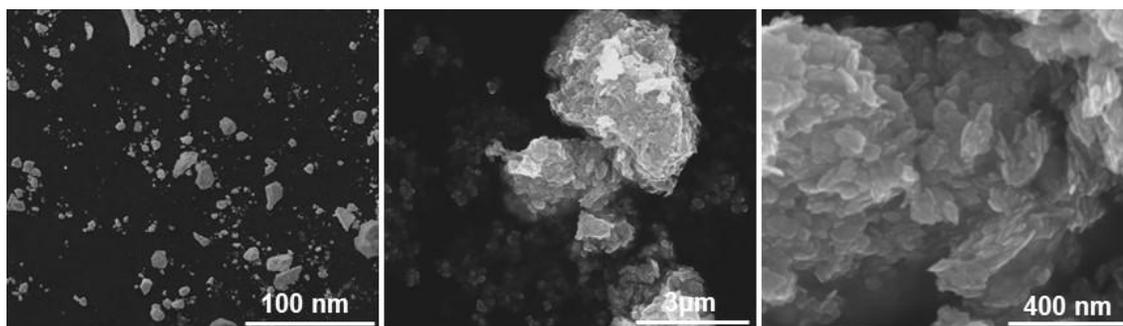


Figura A1.3. Micrografías a diferentes magnificaciones obtenidas para la muestra CI-402.

Tabla A1.1. Valores de área superficial (BET), energía de banda prohibida  $E_g$  y razón de intensidades  $I_{(110)}/I_{(102)}$  obtenidos para la muestra CI-402 y su comparación con CI-40.

Material	BET, $m^2g^{-1}$	$E_g$ , eV	$I_{(110)}/I_{(102)}$
CI-402	52.6	1.93	1.154
CI-40	47.5	1.90	1.139

### A1.3 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.

La Figura A1.4 muestra el perfil de la variación de concentración de NO ( $C/C_0$ ) obtenido para la muestra CI-402 y su comparativo con la muestra CI-40, en la cual puede observarse que ambas muestras presentaron una alta actividad fotocatalítica con grados de conversión de NO de 90% y 98%, respectivamente, siendo la muestra CI-402 la que presentó una ligera menor actividad fotocatalítica.

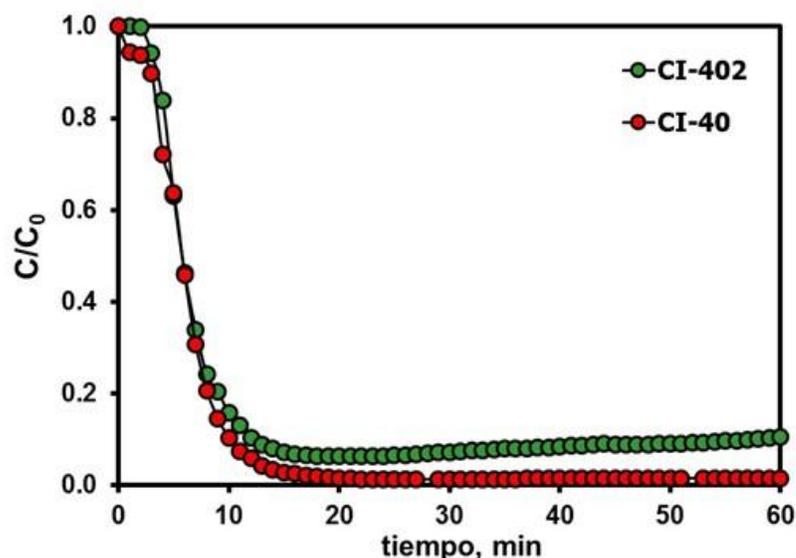


Figura A1.4. Comparativo del perfil de la variación de NO ( $C/C_0$ ) utilizando las muestras CI-40 y CI-402 como fotocatalizador.

En base a los resultados obtenidos en la caracterización y actividad fotocatalítica para la muestra CI-402, se consideró el potencial de este material para ser evaluado como fotocatalizador al ser incorporado en la formulación de recubrimiento cementante con la finalidad de comparar el efecto de la morfología del fotocatalizador (aglomerados de nanoláminas vs. microesferas) sobre la actividad fotocatalítica del recubrimiento.