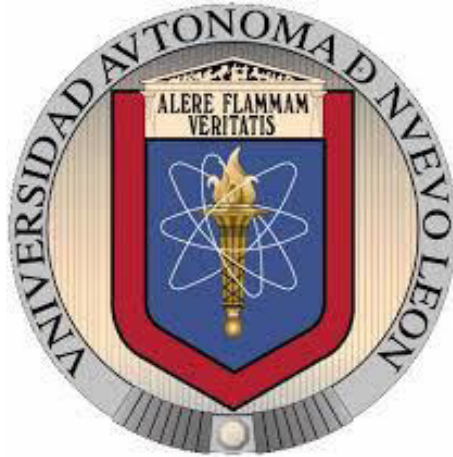


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**

**ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE BiOX (X= Cl, Br, I) SINTETIZADO POR  
COPRECIPITACIÓN EN PRESENCIA DE EDTA**

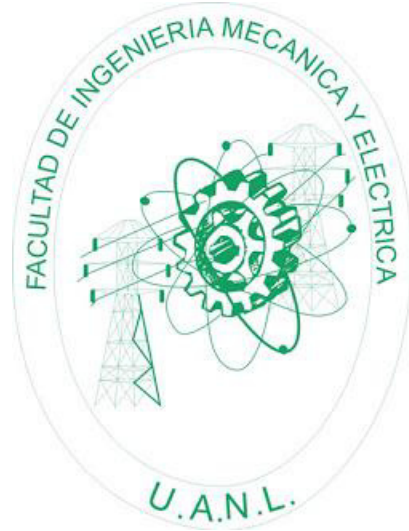
**POR**

**ERIKA TATIANA BADILLO CAMPOS**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS  
DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**JULIO, 2017**

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



**TESIS**

**ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE BiOX (X= Cl, Br, I) SINTETIZADO POR  
COPRECIPITACIÓN EN PRESENCIA DE EDTA**

**POR**

**ERIKA TATIANA BADILLO CAMPOS**

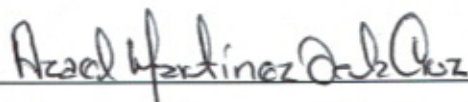
**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAestrÍA EN CIENCIAS  
DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**JULIO, 2017**

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

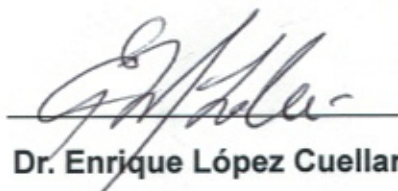
Los miembros de este comité de tesis recomendamos que la tesis "**Actividad fotocatalítica de BiOX (X= Cl, Br, I) sintetizados por coprecipitación en presencia de EDTA**" realizada por la estudiante ERIKA TATIANA BADILLO CAMPOS, con matricula 1833269, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

COMITÉ DE TESIS



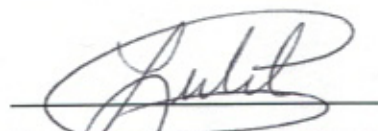
Dr. Azael Martínez de la Cruz

Presidente



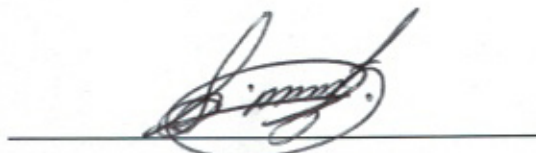
Dr. Enrique López Cuellar

Secretario



Dra. Lorena Garza Tovar

Vocal



Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirector de Estudios de Posgrado

# DEDICATORIA

A Mi Padre **Guglielmo Badillo Ortega** por su inmenso amor, apoyo y enseñanzas, por haberme acompañado durante cada etapa de mi vida.

A Mi Madre **Rosalba Campos Vargas** por su amor, oraciones, comprensión, por cada palabra de aliento y consejos durante este reto académico.

A mi Hermano **Sergio Fabián Badillo Campos** por ser mi compañero de vida, por su amor y por sus consejos.

A mi **Familia** son el Motor de mi vida y cada logro, será por ellos y para ellos.

A mi Amor **Edwin Leonardo Villamizar** por acompañarme en cada decisión, por su amor y apoyo incondicional.

# AGRADECIMIENTOS

A **Dios** dueño de mi vida, señor de mis sueños y anhelos, por permitir que este reto académico y personal, hoy sea realidad.

A mi asesor **Dr. Azael Martínez de la Cruz** por la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación, por su paciencia, conocimientos y apoyo durante esta etapa.

Al **Dr. Enrique López Cuellar** por su apoyo durante la caracterización en mi proyecto de investigación.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León (**UANL**), Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (**FIME**) y al Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (**CIIDIT**).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por el apoyo financiero requerido para la realización de este proyecto.

## ÍNDICE

<b>RESUMEN.....</b>	<b>11</b>
<b>CAPITULO 1. INTRODUCCCIÓN.....</b>	<b>12</b>
1. ANTECEDENTES DE IMPACTO MEDIO AMBIENTAL.....	12
1.1.2 Inventario de emisiones.....	13
1.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (PAO).....	18
1.3 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	20
1.4 SEMICONDUCTORES.....	21
1.4.1 Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ) como fotocatalizador.....	23
1.4.2 Fotocatalizadores alternativos a TiO <sub>2</sub> .....	24
1.4.3 Oxihaluros de bismuto BiOX (X= F, Cl, Br, I).....	25
1.5 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE BiOX (X= F, Cl, Br, I).....	26
1.6 HIPÓTESIS.....	27
1.7 OBJETIVOS.....	27
1.7.1 Objetivo general.....	27
1.7.2 Objetivos específicos.....	27

<b>CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA.....</b>	<b>28</b>
2.1 SÍNTESIS DE BiOX (X=Cl, Br, I) POR COPRECIPITACIÓN EN PRESENCIA DE EDTA.....	28
2.2 CARACTERIZACIÓN DE BiOX (X=Cl, Br, I).....	29
2.2.1 Caracterización estructural de BiOX (X=Cl, Br, I) por difracción de rayos-X en polvo (DRX).....	29
2.2.2 Caracterización morfológica de BiOX (X=Cl, Br, I) por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	30
2.2.3 Determinación de la energía de banda prohibida (Eg) de muestra de BiOX(X=Cl, Br, I).....	31
2.2.4 Caracterización de propiedades superficiales de BiOX (X=Cl, Br, I).....	31
2.2.5 Caracterización de BiOX (X=Cl, Br, I) por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).....	32
2.2.6 Caracterización de BiOX (X=Cl, Br, I) por fotoluminiscencia (PL).....	32
2.3 PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS.....	32
2.3.1 Aplicación de tratamiento fotocatalítico a los gases NOx.....	32
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>35</b>
3.1 Síntesis de BIOX (X=Cl, Br, I).....	35

3.1.1 Síntesis por vía coprecipitación de BIOX (X=Cl, Br, I) en presencia de EDTA.....	35
3.2 Caracterización de BiOX (X=Cl, Br, I).....	41
3.2.1 Análisis por difracción de rayos-X.....	41
3.2.2 Análisis de SEM y EDS.....	45
3.2.3 Determinación de área superficial específica.....	52
3.2.4 Análisis por espectroscopía de infrarrojo, FTIR.....	53
3.2.5 Análisis de propiedades ópticas.....	57
3.2.6 Análisis de pruebas fotocatalíticas.....	58
3.2.7 Análisis de propiedades de fotoluminiscencia, PL.....	62
<b>CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.....</b>	<b>66</b>
4.1 Conclusiones.....	66
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>67</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.-</b> Emisión nacional por contaminante 2005.....	14
<b>Figura 2.-</b> Emisión nacional de contaminantes de origen antropogénico por contaminante, 2005.....	16
<b>Figura 3.-</b> Número de días en los que al menos un contaminante excede algún límite de las normas de calidad de aire, 2000 – 2010.....	17
<b>Figura 4.-</b> Contribución regional a la emisión de CO <sub>2</sub> , 2009.....	18
<b>Figura 5.-</b> Mecanismo de fotocatalisis.....	22
<b>Figura 6.-</b> Representación de la estructura cristalina de BiOX.....	25
<b>Figura 7.-</b> Microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI Nova NanoSEM200....	30
<b>Figura 8.-</b> Diagrama de flujo del sistema utilizado para la eliminación fotocatalítica de gases tipo NO <sub>x</sub> .....	34
<b>Figura 9.-</b> Secuencia fotográfica de la formación de BiOCl a distintos contenidos de EDTA.....	36
<b>Figura 10.-</b> Secuencia fotográfica de la formación de BiOBr a distintos contenidos de EDTA.....	38

<b>Figura 11.-</b> Secuencia fotográfica de la formación de BiOI a distintos contenidos de EDTA.....	40
<b>Figura 12.-</b> Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de muestras de BiOCl sintetizadas con distintas cantidades de EDTA.....	42
<b>Figura 13.-</b> Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de muestras de BiOBr sintetizadas con distintas cantidades de EDTA.....	43
<b>Figura 14.-</b> Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de muestras de BiOI sintetizadas con distintas cantidades de EDTA.....	44
<b>Figura 15.-</b> Imágenes de SEM de las muestras de BiOCl obtenidas con porcentajes de EDTA a) 0 % EDTA, b) 20 % EDTA, c) 40 % EDTA, d) 60% EDTA y e ) 8 0 % EDTA.....	46
<b>Figura 16.-</b> Imágenes de SEM de las muestras de BiOBr obtenidas con porcentajes de EDTA a) 0 % EDTA, b) 20 % EDTA, c) 40 % EDTA, d) 60% EDTA y e ) 8 0 % EDTA.....	48
<b>Figura 17.-</b> Imágenes de SEM de las muestras de BiOI obtenidas con porcentajes de EDTA a) 0%EDTA, b) 20 %EDTA, c) 40 %EDTA, d) 60%EDTA y e) 80 % EDTA.....	50
<b>Figura 18.-</b> Posible proceso de formación de las microesferas de BiOX (X= Cl, Br, I).....	52
<b>Figura 19.-</b> Espectros de FTIR de BiOCl sintetizados con distintos contenidos de agente quelante.....	54
<b>Figura 20.-</b> Espectros de FTIR de BiOBr sintetizados con distintos contenidos de agente quelante.....	55

<b>Figura 21.-</b> Espectros de FTIR de BiOI sintetizado con distintos contenidos de agente quelante.....	56
<b>Figura 22.-</b> Espectro de FTIR de BiOI sintetizado con distintos contenidos de agente quelante y tratado térmicamente a 250°C.....	57
<b>Figura 23.-</b> Espectro de reflectancia difusa UV-Visible y representación de la función de Tauc $\alpha h\nu^{1/2}$ vs $h\nu$ (recuadro superior) para realizar el cálculo del (Eg), a) 0 % EDTA y b) 20 % EDTA.....	58
<b>Figura 24.-</b> Evolución de la concentración de NO en función del tiempo de irradiación de fotocatalizadores de BiOCl.....	59
<b>Figura 25.-</b> Evolución de la concentración de NO en función del tiempo de irradiación de fotocatalizadores de BiOBr.....	60
<b>Figura 26.-</b> Evolución de la concentración de NO en función del tiempo de irradiación de fotocatalizadores de BiOI.....	61
<b>Figura 27.-</b> Espectros de PL de muestras sintetizadas de BiOCl.....	63
<b>Figura 28.-</b> Espectros de PL de muestras sintetizadas de BiOBr.....	64
<b>Figura 29.-</b> Espectros de PL de muestras sintetizadas de BiOI.....	65

## ÍNDICE DE TABLAS

**Tabla 1.-** Relación de muestras BiOX (X=Cl, Br,I ) preparadas por coprecipitación en presencia de distintos contenidos de EDTA y KX.....

29

**Tabla 2.-** Valores de superficie específica y propiedades ópticas para los sólidos sintetizados BiOX (X=Cl, Br, I).....

53

## RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de nanopartículas de oxihaluros de bismuto BiOX (X = Cl, Br, I) para su aplicación como fotocatalizadores en la reacción de fotooxidación de óxido nítrico (NO). La síntesis de BiOX fue realizada mediante el método de coprecipitación en medio acuoso, utilizando diferentes concentraciones de EDTA para regular la velocidad de formación del material y actuar como agente estructurante.

Los materiales sintetizados en forma de polvo policristalino BiOX (X = Cl, Br, I) se caracterizaron por difracción de rayos-X en polvo (DRX), con el objetivo de identificar la fase cristalina y corroborar la no presencia de impurezas; microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la morfología y tamaño de partícula; espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) para evaluar las propiedades ópticas; espectroscopía de infrarrojo (FTIR) para detectar residuos de EDTA; mediciones de fotoluminiscencia (PL) para determinar la eficiencia del proceso de recombinación de los pares hueco-electrón, y mediante fisisorción de nitrógeno para determinar el área superficial por medio del método BET.

La actividad fotocatalítica de las muestras de BiOX (X = Cl, Br, I) se evaluó a temperatura ambiente en un reactor de flujo continuo diseñado de acuerdo a la norma ISO 22197-1 para la reacción de fotooxidación de NO. Asimismo, mediante un análisis cuantitativo de los productos de oxidación se determinó el grado de selectividad de la reacción para la formación de iones nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) y nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ).

## CAPITULO 1- INTRODUCCIÓN

### 1. ANTECEDENTES DE IMPACTO MEDIO AMBIENTAL

Desde épocas pasadas el ser humano ha venido arremetiendo sobre el medio ambiente sin medida, su aparición en la tierra ha sido capaz de modificar el entorno a causa de sus actividades. Mientras que al inicio estas poblaciones humanas eran pequeñas y su tecnología modesta, el impacto sobre el ámbito fue local, pero en la medida del avance y crecimiento de estas mismas dieron paso a problemas más significativos, dando un giro trascendental en la edad media con la revolución industrial, que trajo a su paso el descubrimiento, uso y explotación de los combustibles fósiles, así como la explotación de los recursos minerales de la tierra [1].

Actualmente este impacto ambiental no cesa por el contrario el rápido crecimiento de la población humana y el desarrollo tecnológico, provoca un declive cada vez más acelerado en la calidad del medio ambiente comprometiendo a su vez la capacidad de este entorno para sustentar la vida.

Dentro de los problemas de mayor impacto del uso de combustibles fósiles, el aumento de la concentración del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en la atmósfera provoca un aumento en la temperatura de la tierra a través de un proceso conocido como efecto invernadero. El dióxido de carbono atmosférico tiende a impedir que la radiación de onda larga escape al espacio exterior; efecto que se refleja en el incremento de la temperatura global de la tierra. Como consecuencia se tienen graves efectos sobre el medio ambiente acelerando la fusión de casquetes polares que incrementa el nivel de los mares provocando consecuencias sobre la civilización [2].

Otro problema que enfrenta la sociedad es la acidificación que se debe al uso de combustibles fósiles, la emisión de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y óxido de nitrógeno ( $\text{NO}$ ) emitidos por las centrales térmicas y los escapes de los vehículos a motor. Estos productos interactúan con la luz del sol, la humedad y los oxidantes produciendo ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), que son transportados

por la circulación atmosférica y caen a la tierra arrastrados por la lluvia y la nieve en la llamada lluvia ácida, o en forma de depósitos secos, partículas y gases atmosféricos; como resultado se observa un deterioro y desgaste en las estructuras de vivienda, corroe los metales, daña y mata la vegetación y acidifica los lagos, corrientes de agua y suelos [3].

Por otro lado la destrucción de la capa de ozono es otro grave desenlace que enfrenta la tierra con el paso del ser humano. Esta capa gaseosa se encuentra a unos 40 Km de altitud sobre el nivel del mar, si no existiera esta capa la vida sería imposible sobre nuestro planeta, ya que nos protege de los dañinos rayos ultravioleta, pero esta es afectada por el uso creciente de los clorofluorocarbonos (CFC, compuestos del flúor), que se emplean principalmente en refrigeración, aires acondicionados, disolventes de limpieza, materiales de empaquetado y aerosoles.

El cloro, un producto químico secundario de los CFC ataca al ozono, que está formado por tres átomos de oxígeno, arrebatándole uno de ellos para formar monóxido de cloro ( $\text{Cl}_2\text{O}_3$ ).

El negativo efecto es un adelgazamiento de la capa de ozono que provoca un exceso de radiación ultravioleta que puede producir cáncer de piel y cataratas, reducir la respuesta del sistema inmunitario, interferir en el proceso de fotosíntesis de las plantas y afectar al crecimiento del fitoplancton oceánico [4].

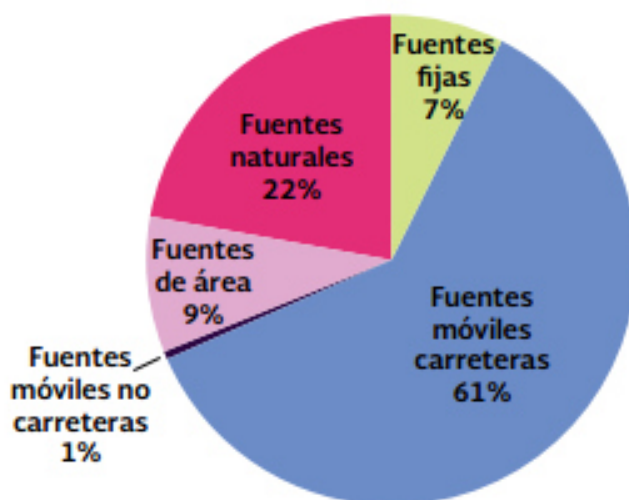
### **1.1.2 Inventario de emisiones.**

La calidad del aire en una zona determinada, además de ser afectada por elementos climáticos y geográficos, está relacionada directamente con el volumen y características de los contaminantes emitidos, tanto local como regionalmente a la atmósfera.

Según el Inventario Nacional de Emisiones de México (INEM) en 2005 información sobre las emisiones en Baja California, Coahuila, Chihuahua, Nuevo León, Sonora y Tamaulipas (Semarnat, 2005; INE, Semarnat, 2005). De acuerdo

con el INEM, en 2005 se emitieron alrededor de 71.2 millones de toneladas de contaminantes, de los cuales, 22% fueron emitidos por fuentes naturales y 78% por fuentes antropogénicas. Las fuentes naturales emitieron principalmente compuestos orgánicos volátiles y óxidos de nitrógeno. Aunque las emisiones de fuentes naturales fueron significativas en cuanto a volumen, se distribuyen ampliamente en todo el territorio nacional, en contraste con las antropogénicas que cobran mayor importancia porque se generan en, o cerca de ciudades, por lo que se incrementa el número de personas expuestas a los efectos nocivos de los contaminantes.

En el caso de las fuentes antropogénicas, el mayor volumen emitido provino de las fuentes móviles carreteras (61%), seguidas por las fuentes de área (9%), las fuentes fijas (7%) y las fuentes móviles no carreteras (1%) [5].



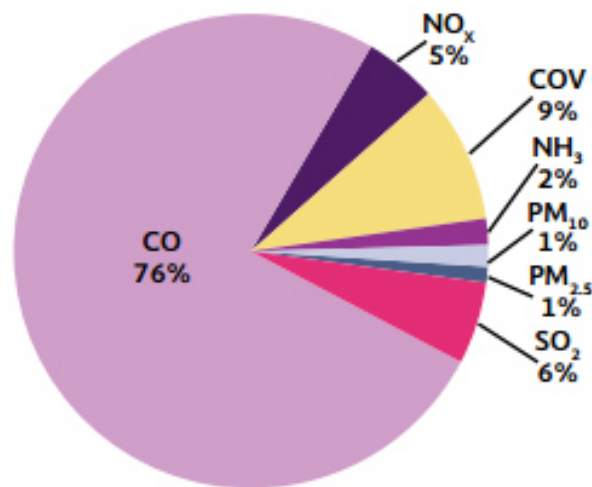
**Figura 1.** Emisión nacional por contaminante 2005.

#### **Fuente**

Semarnat. Inventario Nacional de Emisiones de México 2005. México. 2012.



Considerando sólo a las fuentes antropogénicas, los contaminantes emitidos en mayor proporción fueron el monóxido de carbono (CO; 41.9 millones de toneladas; 76% del total), los compuestos orgánicos volátiles (COV; 5.2 millones de toneladas 9%), el bióxido de azufre (SO<sub>2</sub>; 3.1 millones de toneladas; 6%) y los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>, 2.8 millones de toneladas; 5%). Al resto de los contaminantes correspondió un porcentaje menor al 2% en cada uno de los casos [6].



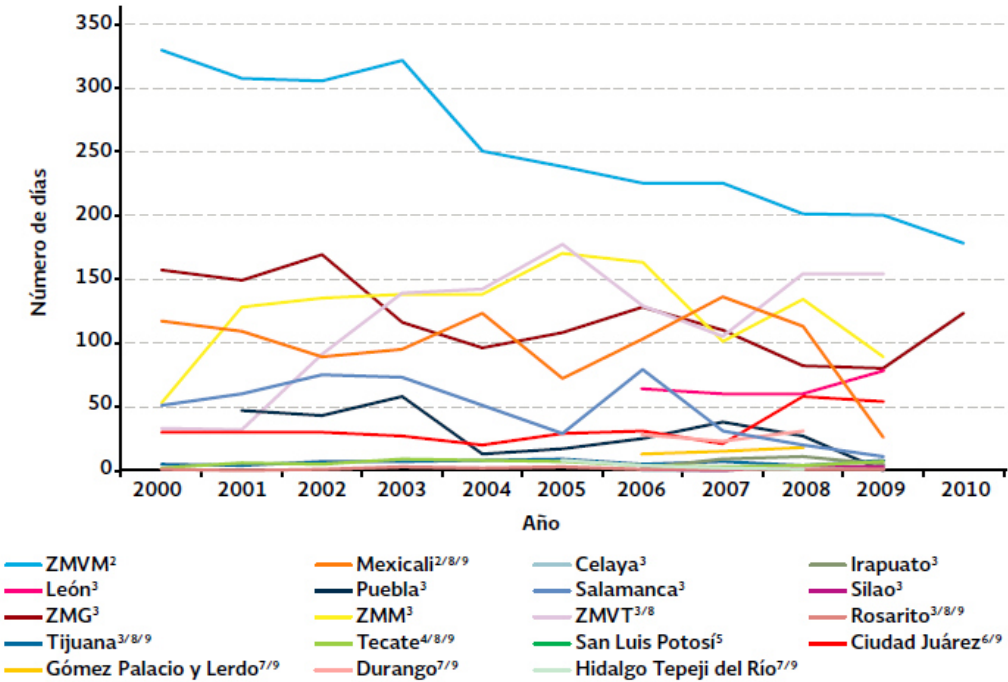
**Figura 2.** Emisión nacional de contaminantes de origen antropogénico por contaminante, 2005.

### Fuente

Semarnat. Inventario Nacional de Emisiones de México 2005. México. 2012.

Según los lineamientos seguidos por la norma ambiental a nivel nacional NADF-009-AIRE-2006(GDF, 2006) en la que se establece los parámetros para establecer el límite de las concentraciones de los gases tóxicos (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> y CO) y poder informar a la población de manera clara y oportuna sobre las medidas de protección y los probables daños de salud de no ser acatadas estas recomendaciones. Se observan dos figuras a continuación en las que se rebasan los límites con los establecidos por ejemplo en la Figura 3 se

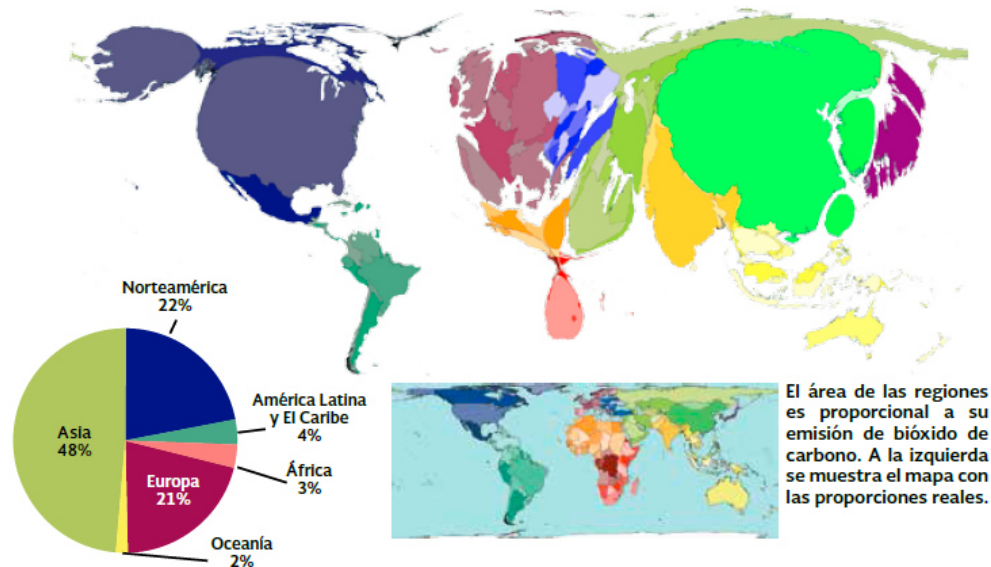
muestra un gráfico en el que se tiene el número de días en los que al menos un contaminante excede algún límite de las normas de calidad del aire. Todo este seguimiento ha sido posible por medio del uso de equipos especializados para el monitoreo de las concentraciones de los contaminantes en las ciudades del país. También se observa que a partir del año 2000 el incremento en los niveles de concentración de dichos gases problema ha sido más elevada llegando a sobrepasar en más de 300 días los niveles permitidos en las principales ciudades del país.



**Figura 3.** Número de días en los que al menos un contaminante excede algún límite de las normas de calidad de aire, 2000 – 2010.

**Fuente**

Dirección General de Investigación sobre la Contaminación Urbana y Regional, INE, Semarnat. México. 2012.



**Figura 4.** Contribución regional a la emisión de CO<sub>2</sub>, 2009

Según los datos proporcionados por las estadísticas las cifras de las emisiones de gases contaminantes dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), bióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), ozono (O<sub>3</sub>), PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, partículas suspendidas totales (PST) y plomo (Pb) a nivel nacional y global son alarmantes, por esta razón actualmente se están concentrando los mayores esfuerzos por parte de organismos e investigadores a nivel mundial para mitigar este efecto, y lograr una disminución en las concentraciones de estos contaminantes, por medio de soluciones sustentables que permitan el aprovechamiento de fuentes gratuitas como el espectro solar.

## 1.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Por diversas razones los procesos fisicoquímicos conocidos como procesos de oxidación avanzada (POA) utilizados en la purificación de aire son actualmente una de las aplicaciones sostenibles que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. De entre estos, la fotocatalisis heterogénea a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva, además de presentar una alta eficiencia en la degradación de diversos tipos de

contaminantes. La tecnología se basa en la generación del radical hidroxilo ( $OH$ ), el cual se obtiene por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, con un alto potencial para la oxidación de materia orgánica. La elevada reactividad del radical ( $OH$ ) deriva en una baja selectividad, lo cual es una característica deseable para su aplicación en la eliminación de contaminantes. La posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía le otorga a la fotocatalisis heterogénea un importante valor medioambiental y sostenible.

Los POA son capaces de generar cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Estos procesos presentan varias ventajas, las principales son [7-8]:

1. Presentan reacciones de óxido-reducción que en la mayoría de los casos transforman los contaminantes en productos inocuos.
2. Son poco selectivos, permitiendo el tratamiento de una amplia gama de contaminantes.
3. El grado de mineralización alcanzado es alto respecto a los métodos tradicionales.
4. Eliminan una mayor cantidad de contaminantes resistentes a otros métodos de tratamiento.
5. Son muy eficientes al trabajar con contaminantes a bajas concentraciones (ppb).

Entre los POA más investigados en los últimos años para remediación ambiental se encuentra la fotooxidación en sus dos variantes: fotólisis y fotocatalisis [9].

La fotólisis para la degradación de contaminantes disueltos en agua se basa en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, este

proceso provoca la ruptura de enlaces químicos transformando la estructura inicial de los contaminantes [10].

La fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una reacción por la presencia de un catalizador activado mediante luz. Ésta puede ser clasificada en dos tipos:

- ✓ La fotocatalisis homogénea que se realiza en una sola fase, donde el fotocatalizador está en solución con los reactivos.
- ✓ La fotocatalisis heterogénea donde interviene más de una fase, por lo regular el catalizador es un sólido y los reactivos o productos están en forma líquida o gaseosa [11].

### **1.3 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA**

El proceso de fotocatalisis heterogénea se basa en la transferencia de carga a través de la interface formada entre un semiconductor iluminado y un medio que puede ser acuoso o gaseoso [12].

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de fotocatalisis y como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. A continuación se mencionan algunos de los más importantes:

- ✓ Intensidad de la radiación. La radiación es la fuente que provee la energía necesaria para iniciar el proceso fotocatalítico, por lo que es indispensable establecer el rango de radiación (UV, Visible o UV-visible) con que debe irradiarse el material para lograr un aprovechamiento óptimo de la energía suministrada. Variables como el tipo de radiación y el flujo de fotones deben tenerse muy en cuenta en los estudios a realizarse [13].

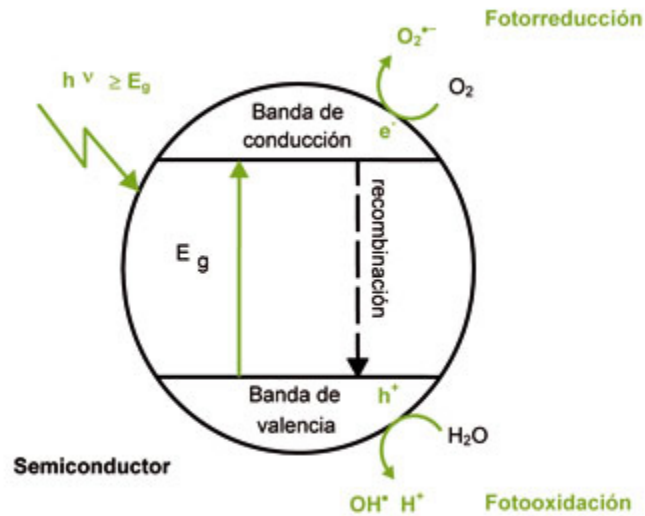
- ✓ Oxígeno disuelto. Para reaccionar en fase acuosa el oxígeno contribuye a disminuir la recombinación del par hueco- electrón generado y además forma radicales muy reactivos del tipo ion superóxido  $O_2^-$ . La concentración de oxígeno disuelto afecta directamente a la velocidad de reacción la cual aumenta con la presión parcial del oxígeno en la atmosfera. A altas velocidades de flujo o con recirculación se obtiene esta condición favorable para el sistema [14].
- ✓ Características del catalizador. Uno de los aspectos más críticos a considerar es la alta probabilidad de recombinación del par hueco-electrón, proceso que compite con la separación de las cargas fotogeneradas. Para reducir al máximo este factor, y con ello favorecer la actividad fotocatalítica de los materiales, es fundamental tener en cuenta propiedades de los fotocatalizadores como tamaño de partícula, área superficial y grado de cristalinidad, tipo de estructura cristalina y electrónica [15].

En general, son características deseables de un fotocatalizador que posea una alta área superficial, ya que de esta forma tendrá mayor contacto con el contaminante y el porcentaje de degradación será mayor [16].

#### **1.4 SEMICONDUCTORES**

La función de un semiconductor como material fotocatalítico consiste principalmente en llevar una serie de reacciones tipo REDOX en su superficie. El proceso inicia a partir de la absorción de energía a una determinada longitud de onda, que depende de tipo de semiconductor, promoviendo la separación de pares hueco-electrón ( $h\nu +$ ,  $ecb^-$ ). Como se ilustra en la figura 5.

Los electrones promovidos llegan a la banda de conducción pudiendo moverse libremente dentro de la red del semiconductor, este efecto se logra debido a que el band gap o brecha de energía prohibida de estos materiales es angosto y con bajas incidencias de energía se logra el salto del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. A su vez también pueden desplazarse los huecos que han quedado en la banda de valencia [17].



**Figura 5.** Mecanismo de fotocatalisis.

Sin embargo en este proceso puede ocurrir de manera frecuente una recombinación del par hueco-electrón tanto en la superficie como en el seno de la partícula, que a su vez genera una disipación de energía en forma de calor. Este fenómeno tiene un efecto negativo dentro del proceso fotocatalítico, ya que reduce la cantidad de electrones y huecos que participan en la reacción REDOX [18-19].

#### **1.4.1 Dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) como fotocatalizador.**

El material comúnmente usado para aplicaciones fotocatalíticas es el (TiO<sub>2</sub>) en su forma cristalina de anatasa debido a su inercia biológica, alta estabilidad a la corrosión química, su buena actividad catalítica en todo el rango de pH, además de ser no tóxico y de bajo costo. A pesar de que presenta características relativamente buenas, su mayor desventaja es el valor de su energía prohibida (3.20 eV), es decir que requiere de radiación ultravioleta ( $\lambda < 390$  nm), para su activación, pero esta fuente es muy limitada ya que únicamente es un 4% del espectro solar asimismo este material presenta un alta tasa de recombinación de cargas hueco-electrón [20-21].

Como el objetivo de superar este inconveniente se han realizado una serie de modificaciones durante su ruta de preparación mediante dopaje con metales de transición (Cr, Fe, Ni, etc.) y no metales (N, C, S, B, entre otros), acoplamiento con otros semiconductores, procesos de sensibilización y otras variables estratégicas [22-23].

Sin embargo a pesar de estos esfuerzos, la actividad fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> modificado es menor al utilizar radiación visible, debido a que ésta no se absorbe eficientemente. Generalmente porque las especies adicionadas actúan como centros de recombinación del par electro-hueco [24-25].

Es por esto que los trabajos en el campo de la investigación continúan en la búsqueda de materiales alternativos que superen las desventajas que presenta el óxido de titanio como fotocatalizador, esencialmente que se puedan activar en la región del visible para el mayor aprovechamiento del espectro solar.



#### 1.4.2 Fotocatalizadores alternativos a TiO<sub>2</sub>

Para solucionar esos problemas y mejorar sus propiedades, se está investigando una serie de materiales tales como óxidos mixtos entre los más significativos ZnO, SnO<sub>2</sub>, ZnS y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que presentan actividad fotocatalítica [26-27].

El campo con más proyección de estos materiales en varios estudios se orienta hacia compuestos binarios como Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, CdS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, óxidos ternarios como los vanadatos (Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, BiVO<sub>4</sub>), compuestos base indio (CaIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ba In<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> y BiMoO<sub>6</sub>, ya que según estas investigaciones logran ser activados en la región del espectro visible [28].

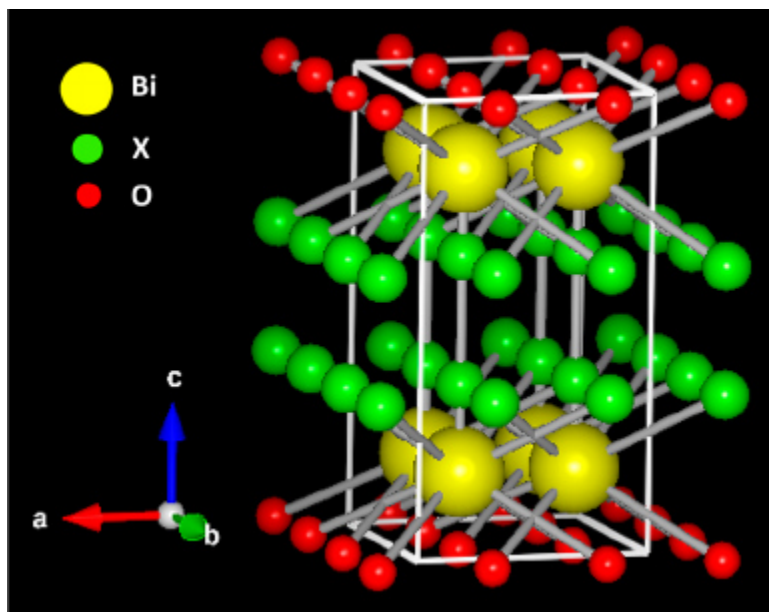
Muchos autores coinciden en su interés sobre los fotocatalizadores que contiene bismuto debido a que poseen una alta actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos bajo radiación visible, además de su estabilidad química y su baja toxicidad [29].

Entre los fotocatalizadores semiconductores que contienen Bi se encuentran el óxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), titanato de bismuto (Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>), vanadato de bismuto (BiVO<sub>4</sub>) y oxihaluros de bismuto BiOX (X= F, Cl, Br, I), muchos de ellos con alta actividad fotocatalítica [30-31].

Los materiales más prometedores, son los denominados oxihaluros de bismuto BiOX (X= F, Cl, Br, I). Estos materiales presentan una alta actividad fotocatalítica bajo radiación ultravioleta (UV) o visible [32] debido a su estructura cristalina y a las correspondientes propiedades electrónicas y ópticas.

### 1.4.3 Oxihaluros de bismuto BiOX (X=F, Cl, Br, I).

Los oxihaluros de bismuto son compuestos semiconductores ternarios que cristalizan en una estructura de tipo matlockita, posee un arreglo de capas característico que consiste en una lámina de  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{+2}$  intercaladas por una doble pila de átomos de halógeno  $\text{X}_2^{-2}$  tal como se muestra en la Figura 6 [33-34].



**Figura 6.** Representación de la estructura cristalina de BiOX.

La morfología que presentan los oxihaluros de bismuto BiOX (X=Cl, Br, I) varían según las condiciones experimentales o métodos de síntesis. Obteniendo así nanoláminas, plaquetas (hojas o láminas), microsferas, o estructura tipo flor.

Recientes estudios demuestran que bajo condiciones experimentales similares, los BiOX con morfología de microsferas presentan una actividad fotocatalítica

mucho mayor que las plaquetas (hojas o láminas). Lo anterior se le atribuye a varios factores como un gap pequeño, una alta área superficial [35].

### **1.5. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE BiOX (X=F, Cl, Br, I).**

Basado en los resultados de las investigaciones anteriores se puede considerar a las microesferas de BiOX como fotocatalizadores con alta eficiencia para degradar y mineralizar contaminantes orgánicos mediante el uso de radiación ultravioleta-visible o visible. Por ello, las microesferas de BiOX (X=Cl, Br, I) se han sintetizado por diferentes métodos o rutas sintéticas tales como: hidrolisis, sonoquímica, entre otras rutas, para obtener superestructuras de BiOX (X=Cl, Br, I) [36].

Para la presente investigación se empleó la ruta por co-precipitación, ya que es un método que permite obtener cantidades significativas de material, con propiedades reproducibles para su uso como producto industrial, tal como es reportado por Rodríguez-Páez et al [37]. El proceso general considera reacciones en soluciones acuosas con una sal disuelta. Una vez que la solución se satura con el producto, se forma un precipitado a través de procesos de nucleación tanto homogénea como heterogénea. Después de que los núcleos son formados, su crecimiento procede usualmente por difusión de especies químicas que se incorporan a las superficies de los núcleos. Los procesos de nucleación y de crecimiento son los fenómenos más importantes durante la formación de la fase sólida en el seno de la solución.

Cabe destacar, que para esta investigación se realizó una modificación durante la ruta de síntesis de los oxihaluros de bismuto. En este caso se empleó la sal disódica del EDTA ( $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ ) como director estructural durante el proceso de síntesis, dirigiendo el crecimiento de las nanopartículas en nanoplacas, e induciendo el auto-ensamblaje para la formación de estructuras 3D.

## 6. HIPÓTESIS

La actividad fotocatalítica de los oxihaluros de bismuto BiOX (X=Cl, Br, I) en la reacción de fotooxidación de gases tipo NO<sub>x</sub> puede ser potenciada por el uso de EDTA como agente quelante en su proceso de síntesis.

## 7. OBJETIVOS

### 7.1. Objetivo General

- ✓ Potenciar la actividad fotocatalítica de los oxihaluros de bismuto BiOX (X= Cl, Br y I) en la reacción de fotooxidación de NO<sub>x</sub> por introducción del agente quelante EDTA en su proceso de síntesis.

### 7.2. Objetivos Específicos.

- ✓ Sintetizar los oxihaluros BiOX (X= Cl, Br y I) por coprecipitación en presencia de distintos contenidos de EDTA.

- ✓ Caracterizar los BiOX sintetizados por las técnicas de difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de reflectancia difusa, isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y emisión de fotoluminiscencia.
  
- ✓ Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados en la reacción de fotooxidación de gases tipo NO<sub>x</sub>.
  
- ✓ Determinar las propiedades físicas de mayor impacto en la actividad fotocatalítica de las muestras de BiOX.

## **CAPÍTULO 2 – METODOLOGÍA**

### **2.1 Síntesis de BIOX (X=Cl, Br, I) por coprecipitación en presencia de EDTA.**

Las sales precursoras de los elementos necesarios para la síntesis de BiOX fueron reactivos de grado analítico. En una preparación típica 100 mL de una solución 0.1 M de nitrato de bismuto pentahidratado Bi (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (98%) en ácido acético (9%) fue mezclada con una solución 0.1 M de la sal disódica del EDTA, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·2H<sub>2</sub>O. La mezcla fue agitada a 600 rpm durante 30 minutos y posteriormente transferida a un vaso de precipitado de 400 mL, donde se le adicionaron gota a gota de una solución 0.1 M de KX (X=Cl, Br, I) (99.5%).

La mezcla se mantuvo en agitación durante 20 horas para permitir la completa formación de los productos. El precipitado formado fue separado por filtración y lavado en repetidas ocasiones utilizando agua desionizada. Los materiales

obtenidos fueron secados en un horno eléctrico a 60 ° C por un espacio de tiempo de 12 horas.

Las cantidades de EDTA y de KX en el medio de reacción fueron modificadas en diferentes experimentos de acuerdo al siguiente criterio. En el caso de EDTA, se utilizaron cantidades del agente quelante suficiente para acomplejar teóricamente el 0, 20, 40, 60, y 80 % del ion bismuto en solución. En cada caso el contenido de KX fue ajustado con el propósito de ajustar a concentraciones estequiométricamente equimolares las cantidades de ion bismuto libre y ion haluro. Por ejemplo en una síntesis de BiOI se adicionaron 20 mL de EDTA necesarios para acomplejar parte del ion bismuto (20%), añadiendo entonces la cantidad de KI necesaria para reaccionar con el 80% restante del ion bismuto libre. Este mismo procedimiento se repitió para los diferentes porcentajes de EDTA y sales inorgánicas, obteniendo de esta manera las muestras BiOX que se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.**

Relación de muestras BiOX preparadas por coprecipitación en presencia de distintos contenidos de EDTA y KX(X=Cl, Br, I).

Muestra	Haluro	mL de EDTA 0.1 M	mL de KX 0.1 M
BiOCl-00		0	100
BiOCl-20	Cl	20	80
BiOCl-40	Cl	40	60
BiOCl-60	Cl	60	40
BiOCl-80	Cl	80	20
BiOBr-00	Br	0	100

BiOBr-20	Br	20	80
BiOBr-40	Br	40	60
BiOBr-60	Br	60	40
BiOBr-80	Br	80	20
BiOI-00	I	0	100
BiOI-20	I	20	80
BiOI-40	I	40	60
BiOI-60	I	60	40
BiOI-80	I	80	20

## 2.2 Caracterización de BiOX (X= Cl, Br, I).

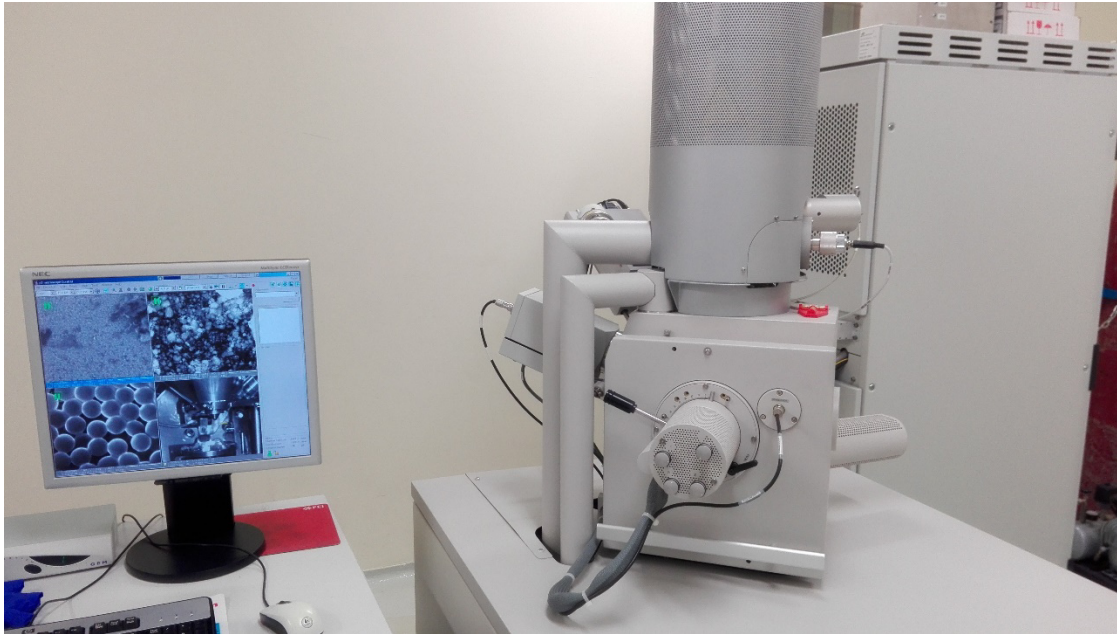
### 2.2.1 Caracterización estructural de BiOX (X= Cl, Br, I) por difracción de rayos-X en polvo (DRX).

Para este análisis se utilizó un difractómetro de rayos-X marca Bruker modelo D8 Endeavor, el cual utiliza radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ) y un detector LynxEye, que opera a un voltaje de 40 kV y una corriente de 20 mA.

El rango de barrido del ángulo  $2\theta$  fue de  $5-70^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de 0.4 segundos por cada paso. Para la identificación de las fases presentes en los materiales se utilizó la base de datos ICDD del equipo utilizado.

### 2.2.2 Caracterización morfológica de BiOX(X=Cl, Br, I) por microscopía electrónica de barrido (SEM).

El análisis por microscopía electrónica de barrido se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico, marca FEI Nova NanoSEM200 como el que se muestra en la Figura 7.



**Figura 7.** Microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI Nova NanoSEM200.

Las muestras se prepararon dispersando el material en polvo sobre una película de grafito en un porta muestras de aluminio, posteriormente se retiró el exceso de material con aire comprimido.

Las micrografías de los materiales se obtuvieron a magnificaciones de 1000, 8000, 15000, 30000, 60000 y 120000 aumentos. Para verificar la composición química de los materiales se realizó análisis EDS (Espectrometría de dispersión de energía de rayos X) en múltiples zonas puntuales de muestras representativas.

### **2.2.3 Determinación de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de muestras de $\text{BiOX}$ ( $X=\text{Cl, Br, I}$ ).**

El análisis de las propiedades ópticas de los materiales sintetizados se realizó utilizando una esfera de integración adaptada a un espectrofotómetro de UV-visible, marca Agilent Cary 4500.

El procedimiento que se siguió para obtener los espectros consistió en depositar la muestra en una bolsa de polietileno para posteriormente ubicarla en medio de la



esfera de integración y el detector del equipo, el blanco para el análisis fue la bolsa de polietileno sin muestra.

La energía de banda prohibida ( $E_g$ ) para los materiales sintetizados se determinó mediante la representación de  $Tauc$ , utilizando la siguiente ecuación:

$$\alpha (h \nu) = A (h \nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  frecuencia de la radiación,  $E_g$  la energía de banda prohibida, y el exponente  $n$  muestra la naturaleza de la transición del semiconductor. Los tres semiconductores  $BiOX$  son de transición directa y les corresponde un valor de  $n=4$ .

#### **2.2.4 Caracterización de propiedades superficiales de $BiOX$ ( $X=Cl, Br, I$ ).**

La determinación del área superficial específica de los materiales  $BiOX$  se llevó a cabo mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) utilizando un equipo Bel-Japan modelo Minisorp II, en el cual se realizó la fisisorción con nitrógeno ( $N_2$ ) a 77 K.

Todas las muestras fueron previamente desgasificadas a una temperatura de 100°C por 24 horas. Seguidamente fueron sumergidas en nitrógeno líquido a -196°C y se realizaron las mediciones de adsorción-desorción de  $n_2$  gas.

#### **2.2.5 Caracterización de $BiOX$ ( $X=Cl, Br, I$ ) por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).**

La determinación cualitativa de material residual de EDTA en los fotocatalizadores se realizó mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR). Los espectros de FT-IR se obtuvieron utilizando un espectrómetro Shimadzu de referencia IRAffinity- 1S Fourier transform infrared spectrophotometer.

#### **2.2.6 Caracterización de $BiOX$ ( $X=Cl, Br, I$ ) por fotoluminiscencia (PL).**

La fotoluminiscencia es una técnica de caracterización que se aplica con el fin de tener un conocimiento acerca de las propiedades intrínsecas y extrínsecas de los semiconductores.

Para la caracterización por esta técnica se agregaron 50 mg del semiconductor en etanol a una celda de cuarzo, posteriormente se ubicó en la rejilla del equipo para su medición. El equipo empleado para esta medición fue un Luminescence Spectrometer PerkinElmer Precisely Ls 55. Los parámetros de longitud de onda para BiOCl fueron en una escala de 460 a 600 nm y excitación de 420 nm, para BiOBr la longitud de onda fue de 500 a 700 nm y excitación de 420 nm, y para BiOI la longitud de onda fue 450 a 700 nm y excitación de 400 nm.

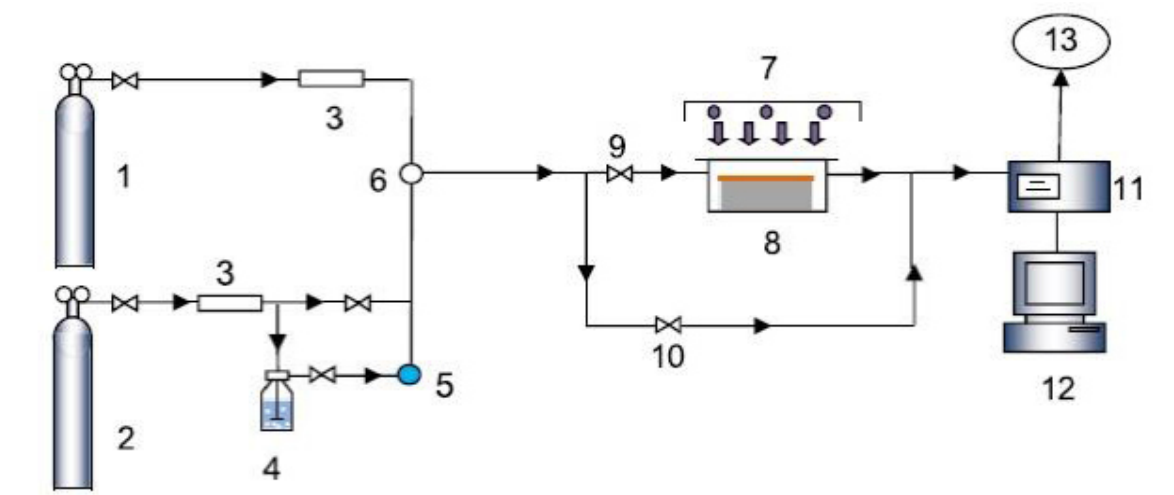
### **2.3 Pruebas fotocatalíticas.**

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los semiconductores BiOX se llevó a cabo en la reacción de fotooxidación de NO a temperatura ambiente. Las pruebas fueron realizadas en un reactor fotocatalítico que fue previamente construido siguiendo la norma ISO 22197-1.

El reactor está conformado por un recipiente rectangular elaborado de acero inoxidable con dimensiones de 10 x 5 x 5 cm, el cual tiene un sustrato de vidrio en su parte interior donde se depositará el fotocatalizador. El sistema constó principalmente de una fuente de gas 3 ppm de NO en balance de N<sub>2</sub>. La mezcla gaseosa fue diluida con aire (emisión vehicular cero) antes de su ingreso a la zona del reactor para obtener una concentración final de entrada de NO de 1 ppm. El flujo de gases fue controlado mediante el uso de rotámetros y la concentración de NO fue analizada a la salida del reactor. La variación de la concentración del gas contaminante se siguió por medio de un analizador de gases  $NO_x$  que opera bajo el principio de quimioluminiscencia (Eco Physics CLD 88 p) y un convertidor fotolítico (PLC 860) de NO<sub>2</sub>.

Como fuente de radiación visible se utilizó una lámpara LED de Philips con una potencia de 24 W con emisión entre las longitudes de onda de 370 a 465 nm para irradiar el oxibromuro de bismuto (BiOBr) y oxyoduro de bismuto (BiOI). Para los experimentos con BiOCl se utilizaron dos lámparas de luz ultravioleta Tecnolite de 20 W cada una.

Los experimentos fotocatalíticos se realizaron usando 100 mg de fotocatalizador. El material fue dispersado en etanol para ser aplicado en el substrato de vidrio mediante la técnica de *brush coating* y fue secado a temperatura ambiente. Posteriormente se hizo pasar la mezcla de gas al sistema, de manera que solamente circulara a través del analizador de gases NO buscando estabilizar y mantener la concentración inicial del gas. Seguidamente de que se estabilizó la concentración inicial, la mezcla de gas se hizo pasar al reactor mediante una llave de paso para obtener el equilibrio de adsorción/desorción de NO en la superficie del fotocatalizador. Finalmente la lámpara fue encendida irradiando la superficie del fotocatalizador durante 30 min para asegurar alcanzar el estado estacionario. En este tiempo se llevó un registro cada minuto de la evolución de la concentración de NO, así como de la aparición de NO<sub>2</sub>.



**Figura 8.** Diagrama de flujo del sistema utilizado para la eliminación fotocatalítica de gases tipo NO<sub>x</sub> 1. Tanque de gas NO 2. Tanque de aire sintético 3. Medidores

de flujo 4. Humificador 5. Llave de paso 6. Reactor Fotocatalítico 7. Lámpara UV  
8. Analizador de NO<sub>x</sub> 9. Adquisición de datos 10. Ventilación [38].

Para obtener el grado de conversión de NO se empleó la siguiente ecuación:

$$\% \text{ conversión NO} = \frac{[NO]_{inicial} - [NO]_{final}}{[NO]_{inicial}} * 100 \quad (2)$$

## CAPÍTULO 3- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Síntesis de BIOX (X=Cl, Br, I).

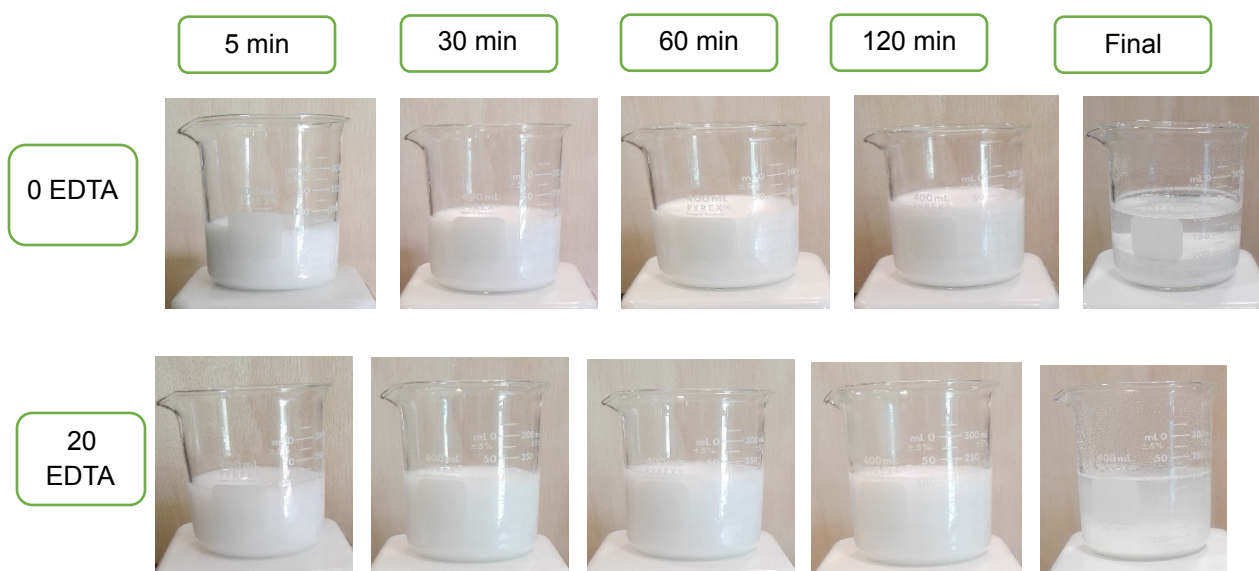
En la presente investigación se sintetizaron oxihaluros de bismuto (BIOX) utilizando la ruta de coprecipitación en presencia del agente quelante EDTA con el objetivo de modificar parámetros experimentales que incidan en el proceso de nucleación y crecimiento de las partículas formadas del óxido semiconductor.

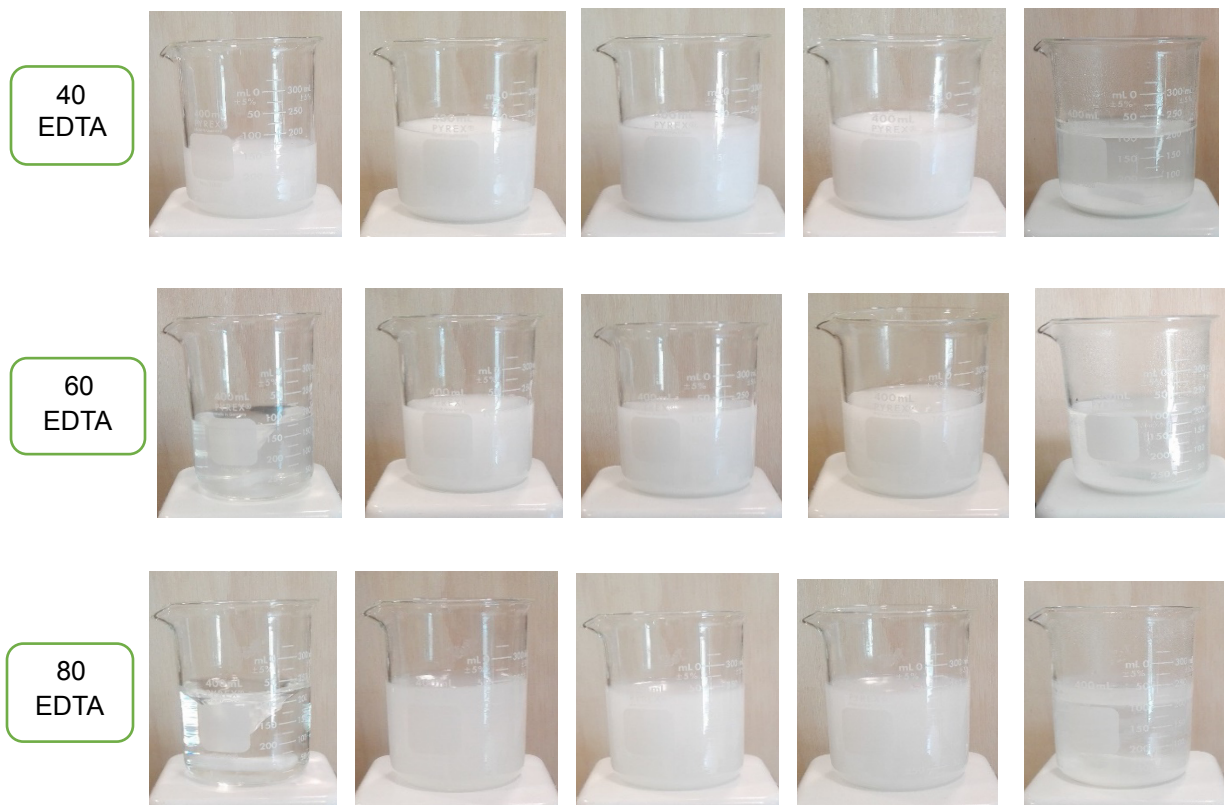
#### 3.1.1 Síntesis por vía coprecipitación de BIOX (X=Cl, Br, I) en presencia de EDTA.

La síntesis por coprecipitación consiste principalmente en la reacción en fase acuosa de sales precursoras de los elementos de interés para la reacción. Una vez que la solución se satura forma un precipitado a través de procesos de nucleación tanto homogénea como heterogénea. Para esta investigación en particular se realizó un paso adicional durante la síntesis que consistió en la adición del agente quelante EDTA. La presencia de este ligante orgánico tiene la finalidad de actuar como agente retardante de la reacción, así como participar como agente estructurante que promueva una morfología específica de las partículas formadas.

La evolución de la formación del producto se realizó por medio de un seguimiento fotográfico del sistema de reacción en el que se registró de manera sistemática los cambios más significativos que se presentaron durante la misma.

La secuencia fotográfica para la síntesis de BiOCl se muestra en la Figura 9, registrándose de manera representativa la imagen a los 5, 30, 60, 120 min y 20 h de reacción, para las distintas composiciones de EDTA añadidas





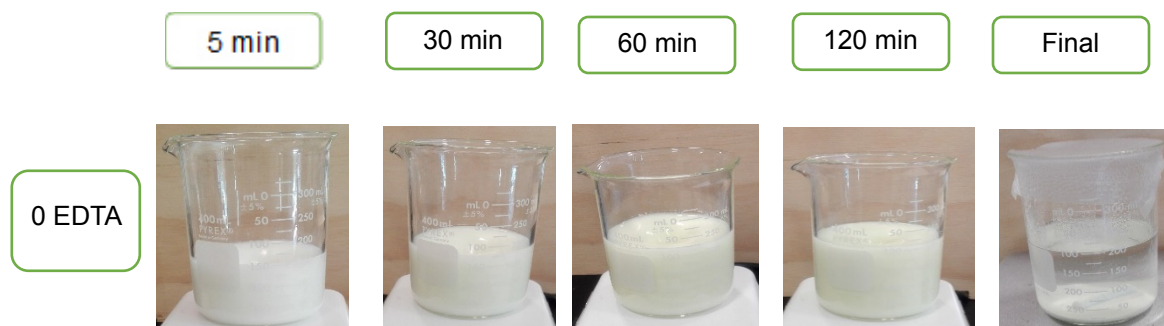
**Figura 9.** Secuencia fotográfica de la formación de BiOCl a distintos contenidos de EDTA.

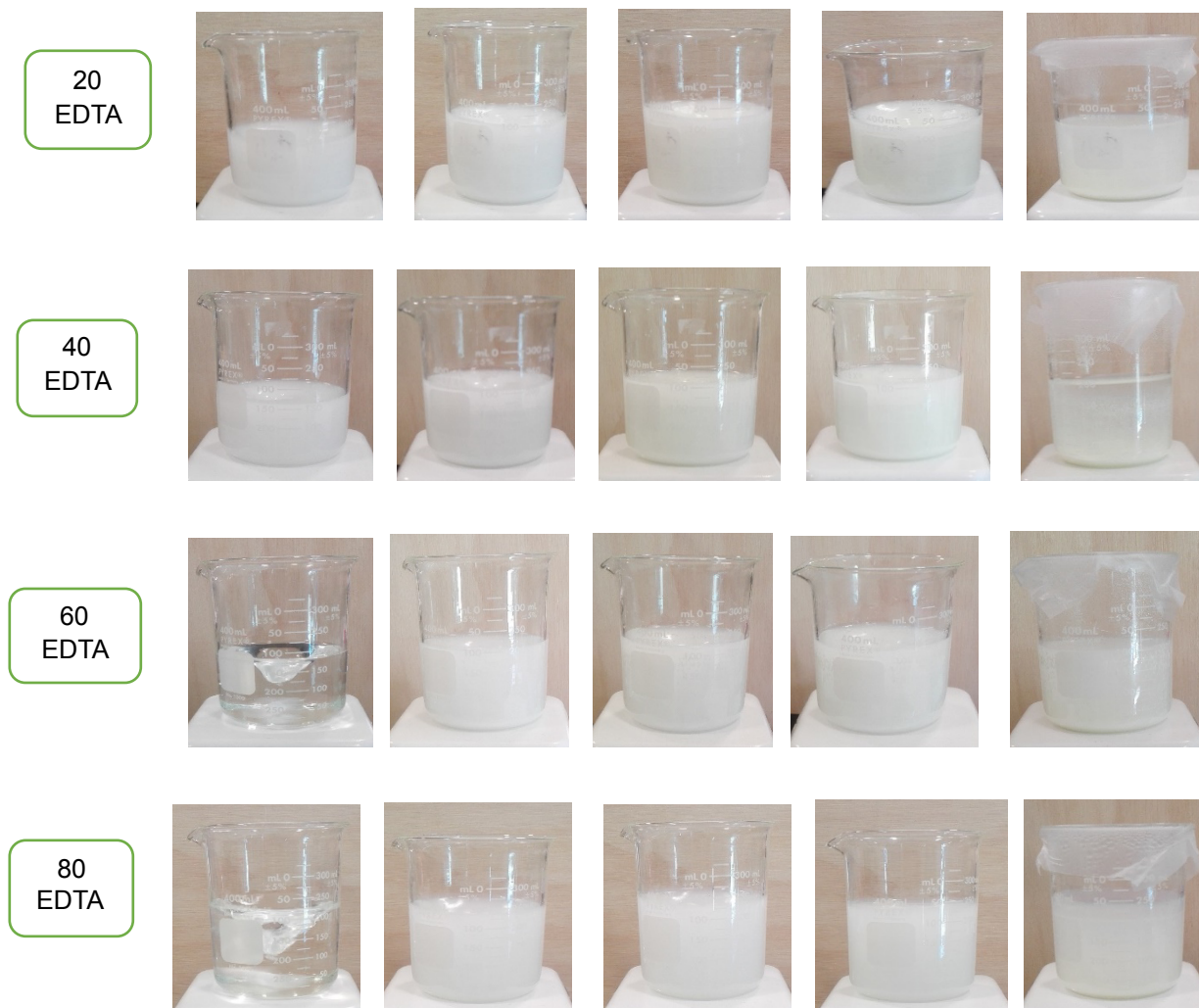
A partir de la secuencia de imágenes se puede observar que en ausencia y a bajos contenidos de EDTA (0 y 20 %) la reacción ocurre en los primeros 5 minutos de la mezcla de los reactivos, dada la formación del producto de color blanco característico de BiOCl. A medida que se incrementa el contenido de EDTA (40, 60 y 80 %) se observó la nula formación del producto durante los primeros 5 minutos de reacción. En particular, para el caso de 60 y 80 % el producto apenas se empezó a formar después de 30 minutos, lo cual confirmó el efecto retardante del EDTA en curso de la formación de reacción de BiOCl.

Con la finalidad de completar la reacción, el sistema se dejó en agitación por 20 h con agitación constante a 25°C. Como etapa final el precipitado formado en cada caso fue filtrado, y lavado en repetidas ocasiones con agua desionizada para eliminar impurezas y posteriormente fue llevado a un horno eléctrico donde fue secado por 12 horas a 60 °C.

Una vez seco el producto, éste fue pesado con la finalidad de determinar el rendimiento de la reacción. Los datos obtenidos fueron BiOCl-00 (96.77%), BiOCl-20 (99.17%), BiOCl-40 (99.93%), BiOCl-60 (98.59%), y BiOCl-80(74.97%). A partir de los datos calculados se puede concluir que esta síntesis fue efectiva, ya que los porcentajes de rendimiento fueron cerca del 100 %, a excepción de la reacción preparada con un 80 % de EDTA. Este resultado puede estar relacionado con la cinética de la reacción; es decir, que para las mismas condiciones experimentales, esta última podría requerir más tiempo en completar la reacción y por ende alcanzar un mayor rendimiento del precipitado.

El efecto retardante del EDTA en el curso de la reacción de coprecipitación fue igualmente observado en la serie de muestras preparadas de BiOBr, tal como se observa en la Figura 10. Al igual que en caso de BiOCl, el retardo en la formación del producto durante los primeros 5 minutos fue evidente en las muestras preparadas con alto contenido de EDTA (60 y 80%).





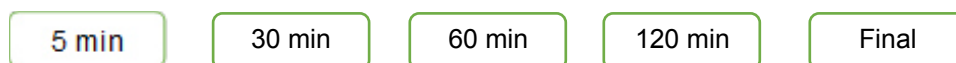
**Figura 10.** Secuencia fotográfica de la formación de BiOBr a distintos contenidos de EDTA.

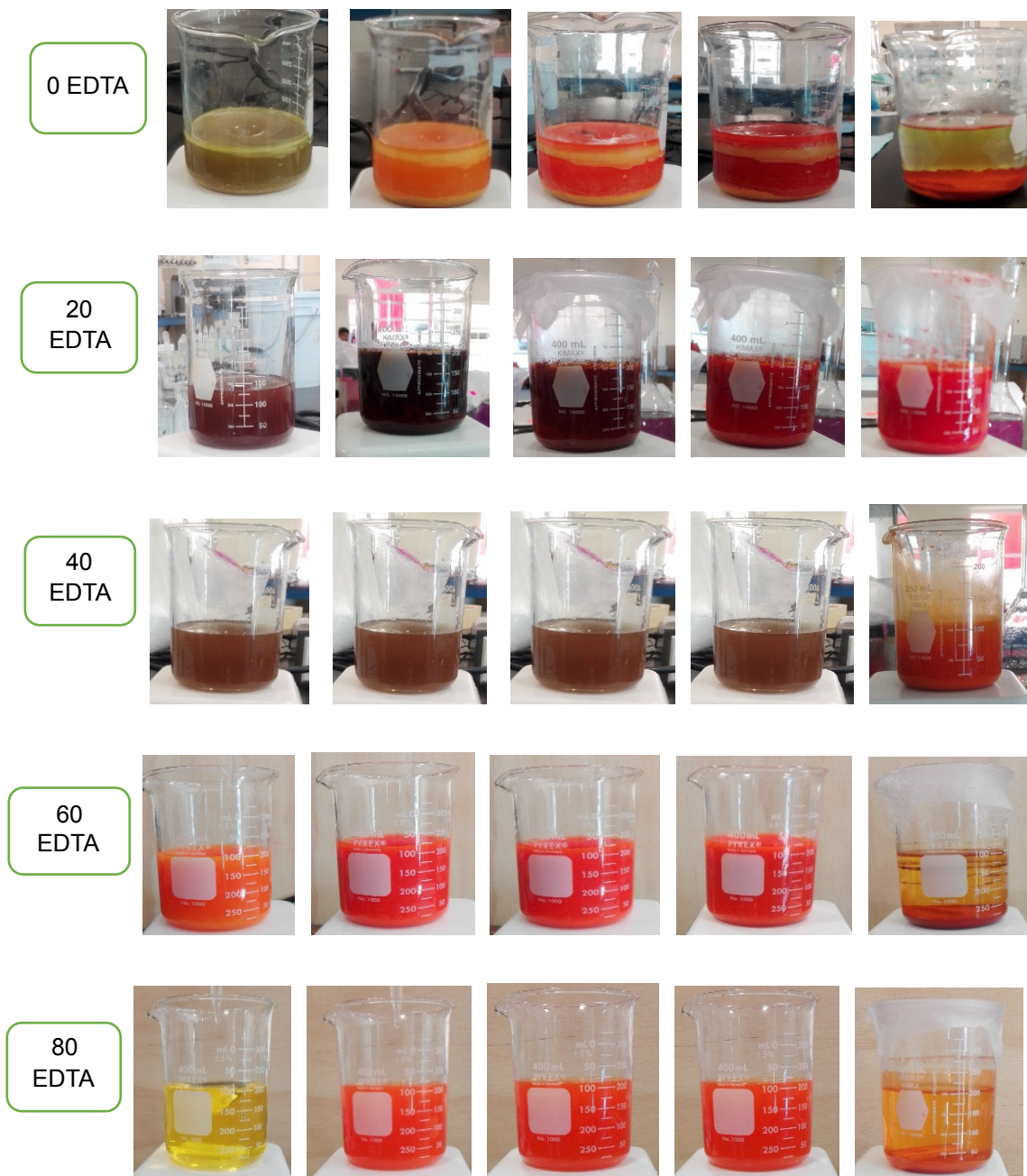
El porcentaje de rendimiento de producto fue de BiOBr-00(95.56%), BiOBr-20 (95.89%), BiOBr-40 (96.43%), BiOBr-60 (91.20%) y BiOBr-80 (76.21%). De forma similar a BiOCl, la obtención de BiOBr por coprecipitación es efectiva, ya que los porcentajes obtenidos fueron cercanos al 100 %, observándose la excepción para la muestra sintetizada con alto contenido de EDTA (80%).

Debido a la coloración rojiza de BiOI, la secuencia de imágenes para el proceso de su formación presentó una gran variedad de tonalidades estableciendo con más claridad las distintas etapas de la síntesis de BiOI. Aunque luego de 5



minutos de reacción todas las muestras mostraron el desarrollo de una coloración, sólo en la muestra preparada con 80% de EDTA se observó la ausencia de precipitado, si bien la solución se tornó de color amarilla, indicativo de la incipiente formación del producto, véase la figura 11.





**Figura 11.** Secuencia fotográfica de la formación de BiOI a distintos contenidos de EDTA.

Asimismo, la coloración verdosa observada para la muestra preparada en ausencia de EDTA puede estar relacionada con la formación del intermediario de reacción  $\text{BiI}_3$ , frecuentemente reportado en literatura [39]. Una vez formada la fase

BiI<sub>3</sub>, esta se descompone fácilmente por una reacción de hidrólisis [40- 41], dando paso a la formación de BiOI.

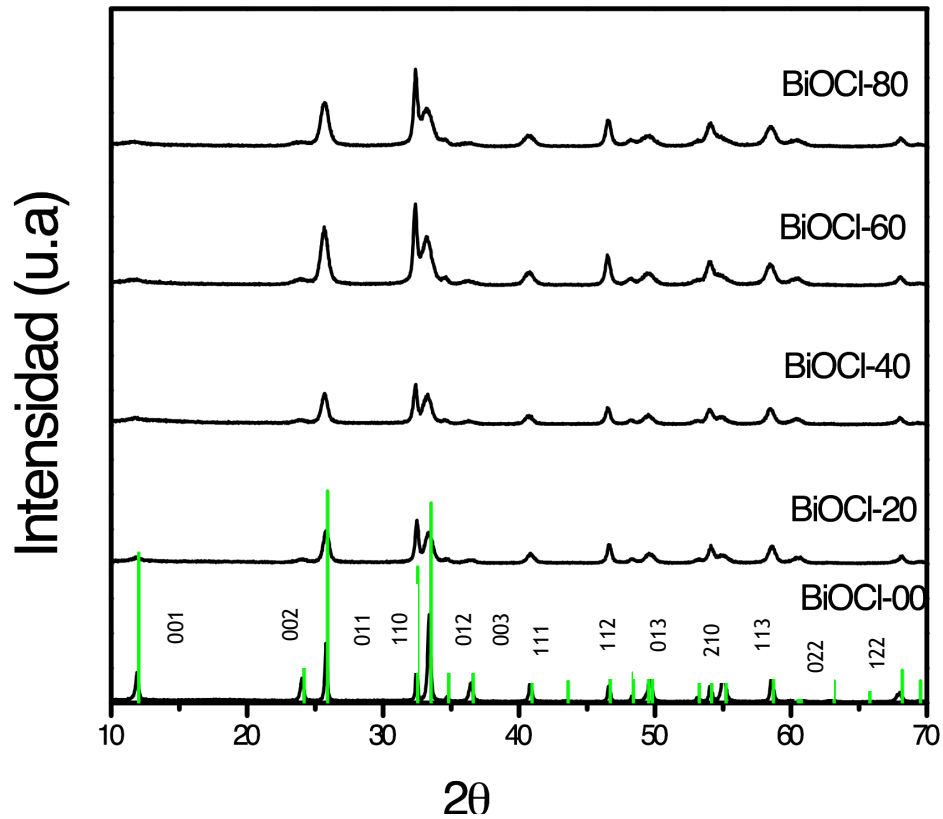
Los porcentaje de rendimiento obtenidos para esta serie de muestras fue de BiOI-00 (99.32%), BiOI-20 (96.15%), BiOI-40(90.84%), BiOI-60 (69.14%) y BiOI-80 (55.87%), mostrando un descenso en los rendimiento de reacción con respecto a lo observado para BiOCl y BiOBr a medida que se incrementó el contenido de EDTA en el medio de reacción.

## **3.2 Caracterización de BiOX (X=Cl, Br, I)**

### **3.2.1 Análisis por difracción de rayos-X.**

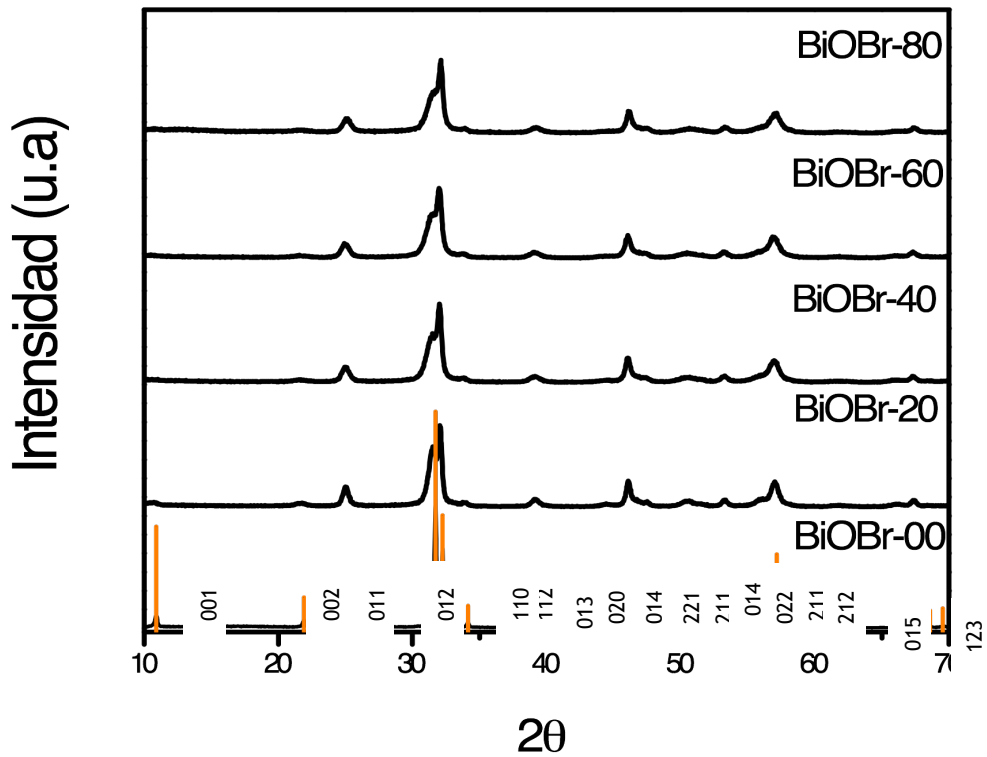
Las Figuras 12-14 muestran los patrones de difracción de rayos-X para las 3 series de muestras de BiOX sintetizadas. Para todas las muestras analizadas se confirmó la formación de las fases buscadas, las cuales presentaron una estructura tetragonal tipo matlockita, característica de compuestos donde se tiene un catión grande unido a dos aniones de diferente tamaño [42].

La Figura 12 muestra de manera particular la formación de BiOCl a partir de la comparación directa de las diferentes líneas de difracción presentes con la tarjeta JCPDS 01-082-0485 correspondiente a BiOCl. Además se observa una variación en las líneas más intensas del difractograma (011), (110) y (012) efecto que es atribuido al agente EDTA que se adhiere sobre la partícula y promueve el crecimiento de los planos en estas direcciones preferenciales.



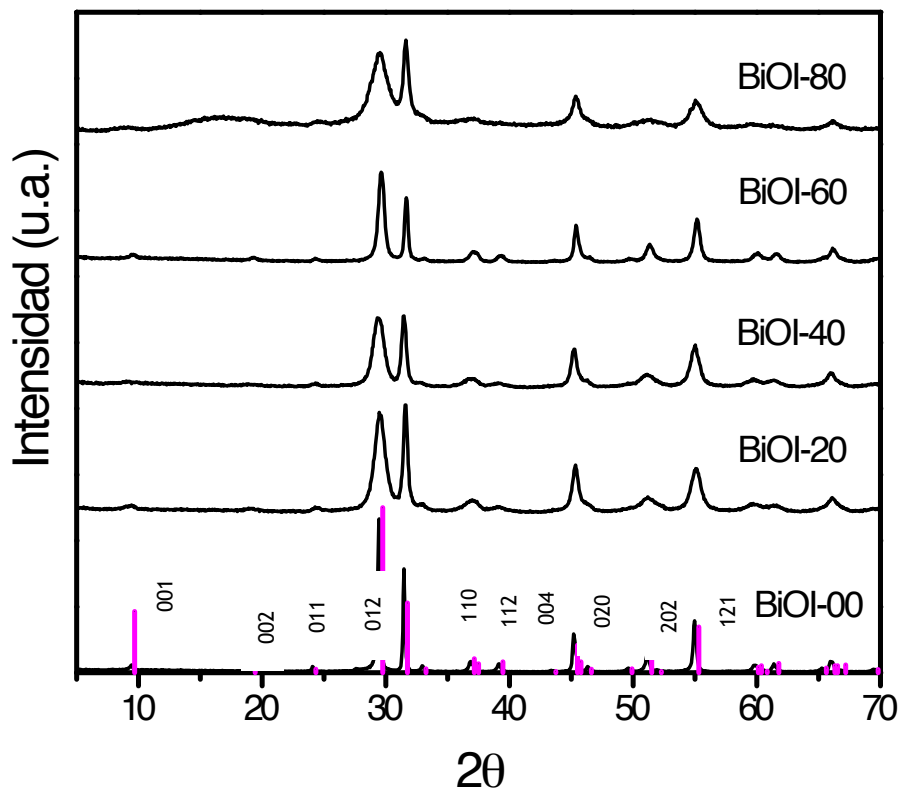
**Figura 12.** Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de muestras de BiOCl sintetizadas con distintas cantidades de EDTA.

De igual manera, la Figura 13 da cuenta de la formación de BiOBr de acuerdo a lo reportado en la tarjeta JCPDS 01-078-0348 que corresponde al oxibromuro de bismuto.



**Figura 13.** Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de muestras de BiOBr sintetizadas con distintas cantidades de EDTA.

La Figura 14 muestra la serie de difractogramas obtenidos del análisis de las muestras de BiOI obtenidas y su comparación con el patrón reportado en la tarjeta JCPDS 01-073-2060 de BiOI.



**Figura 14.** Diagramas de difracción de rayos-X en polvo de muestras de BiOI sintetizadas con distintas cantidades de EDTA.

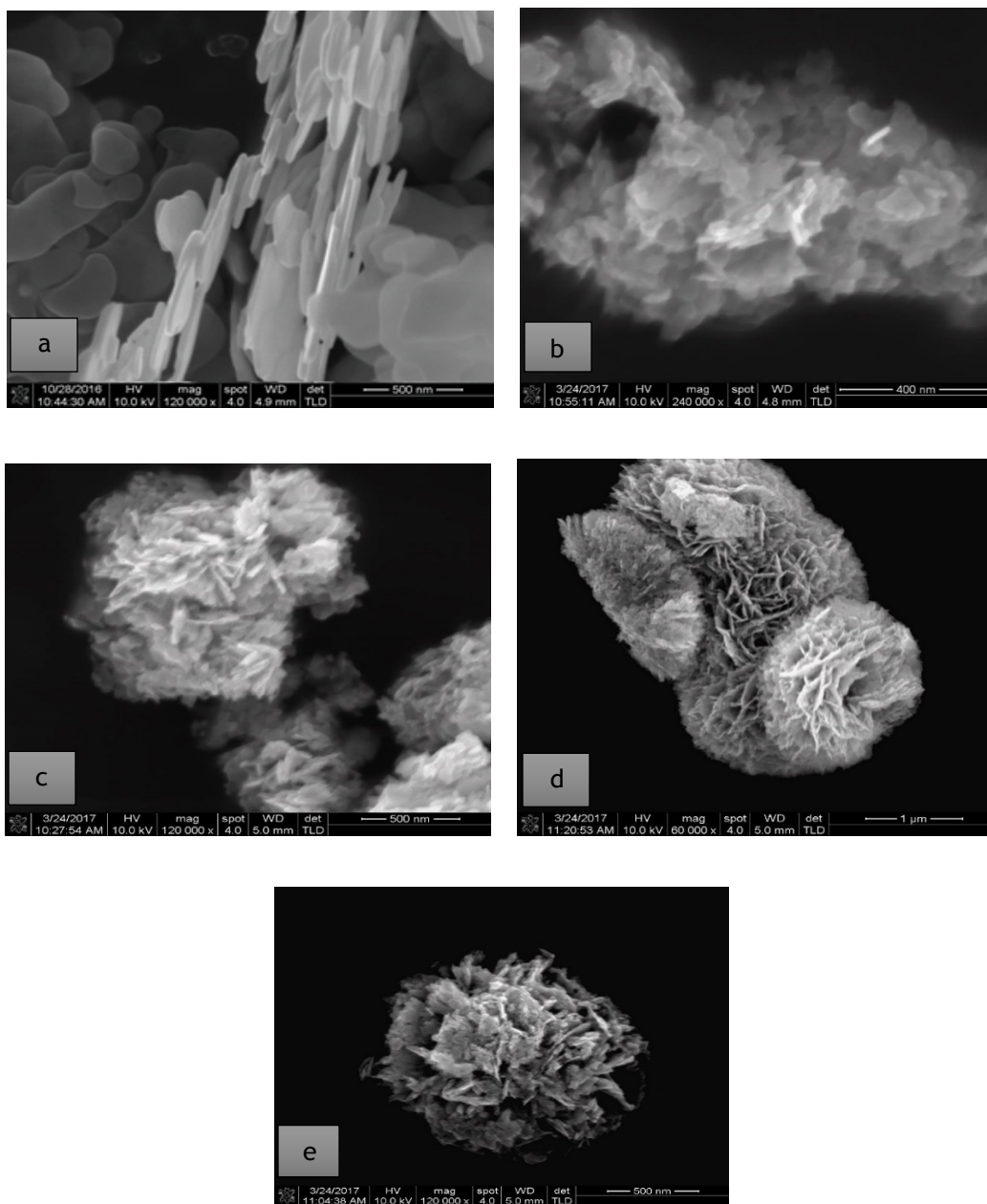
En términos generales, para el conjunto de difractogramas analizados de las 3 series de muestras BiOX se observó que estos presentaron picos de difracción no tan agudos ni pronunciados, indicativo de la presencia de cristales de tamaño pequeño. Adicionalmente, en la serie de muestras de BiOI se observó una variación en las intensidades de las líneas de difracción más intensas, correspondientes a los planos cristalográficos 012 y 110. Lo anterior revela una cierta orientación preferencial de los cristales hacia el plano 110, situación que se ha observado en trabajos previos de investigación.

Las características estructurales reveladas por el análisis de difracción indican diferencias en las muestras ocasionadas por la variación en el contenido de EDTA

en el medio de reacción, situación que puede impactar en los procesos de nucleación y crecimiento de las partículas del material, en especial para BiOI.

### **3.2.2 Análisis de SEM y EDS.**

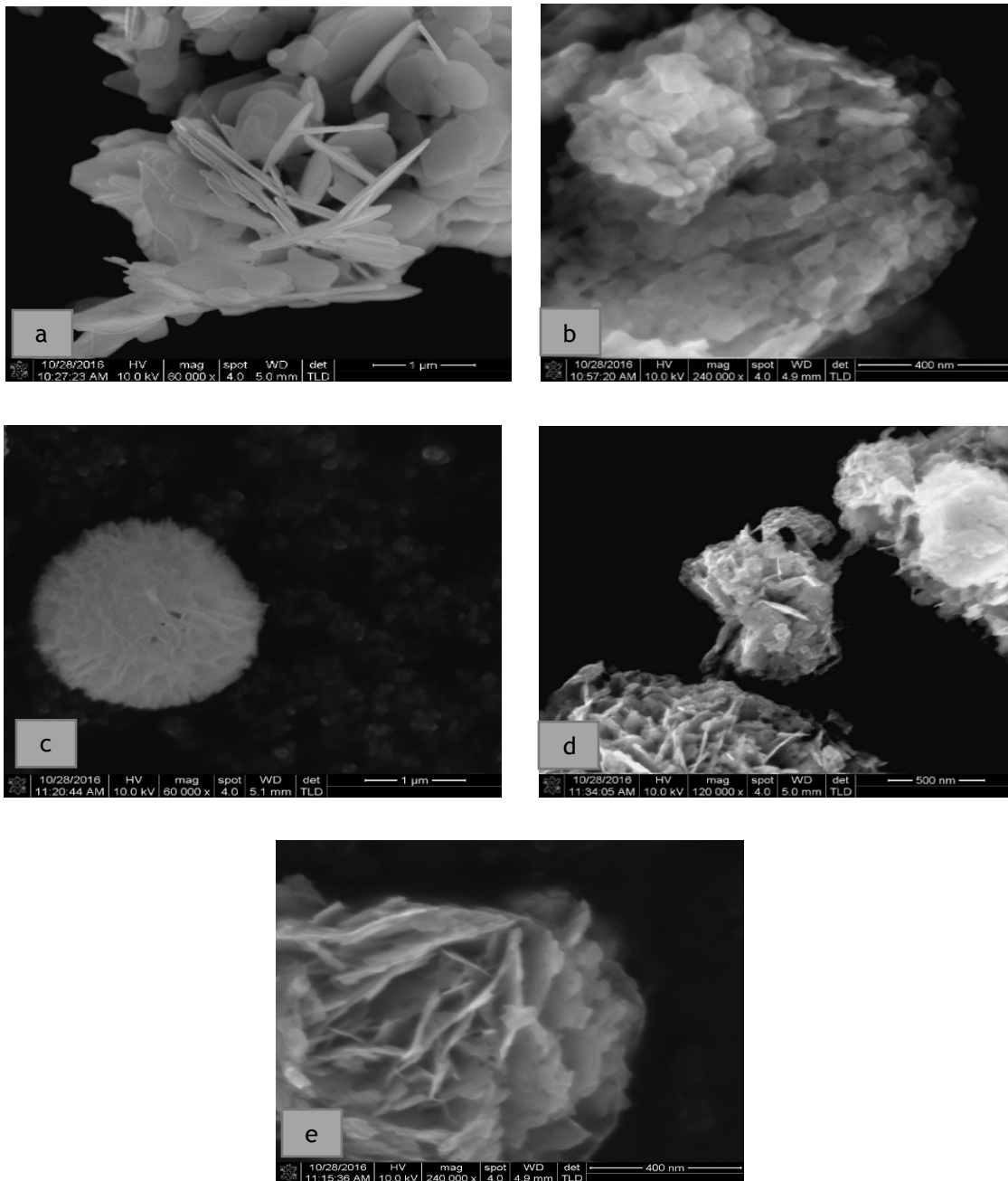
En la Figura 15 se observan las imágenes de SEM para la serie de muestras de BiOCl. En ausencia de EDTA, la morfología de la muestra fue en forma de placas, como comúnmente está reportado para los oxihaluros BiOX, Figura 15a. La morfología laminar se mantuvo en las muestras de BiOCl sintetizadas en presencia de EDTA, sin embargo el tamaño de las mismas decreció considerablemente, Figura 15b-e a medida que se incrementó el contenido de EDTA. Las partículas primarias laminares se fueron ensamblando en microestructuras que fueron adquiriendo cada vez más una forma geométrica definida. En particular, para la muestra preparada con 80% de EDTA se observó la formación bien definida de microesferas a partir de la conglomeración de las partículas primarias antes descritas.



**Figura 15.** Imágenes de SEM de las muestras de BiOCl obtenidas con porcentajes de EDTA **a)** 0 % EDTA, **b)** 20 % EDTA, **c)** 40 % EDTA, **d)** 60% EDTA y **e)** 80 % EDTA.

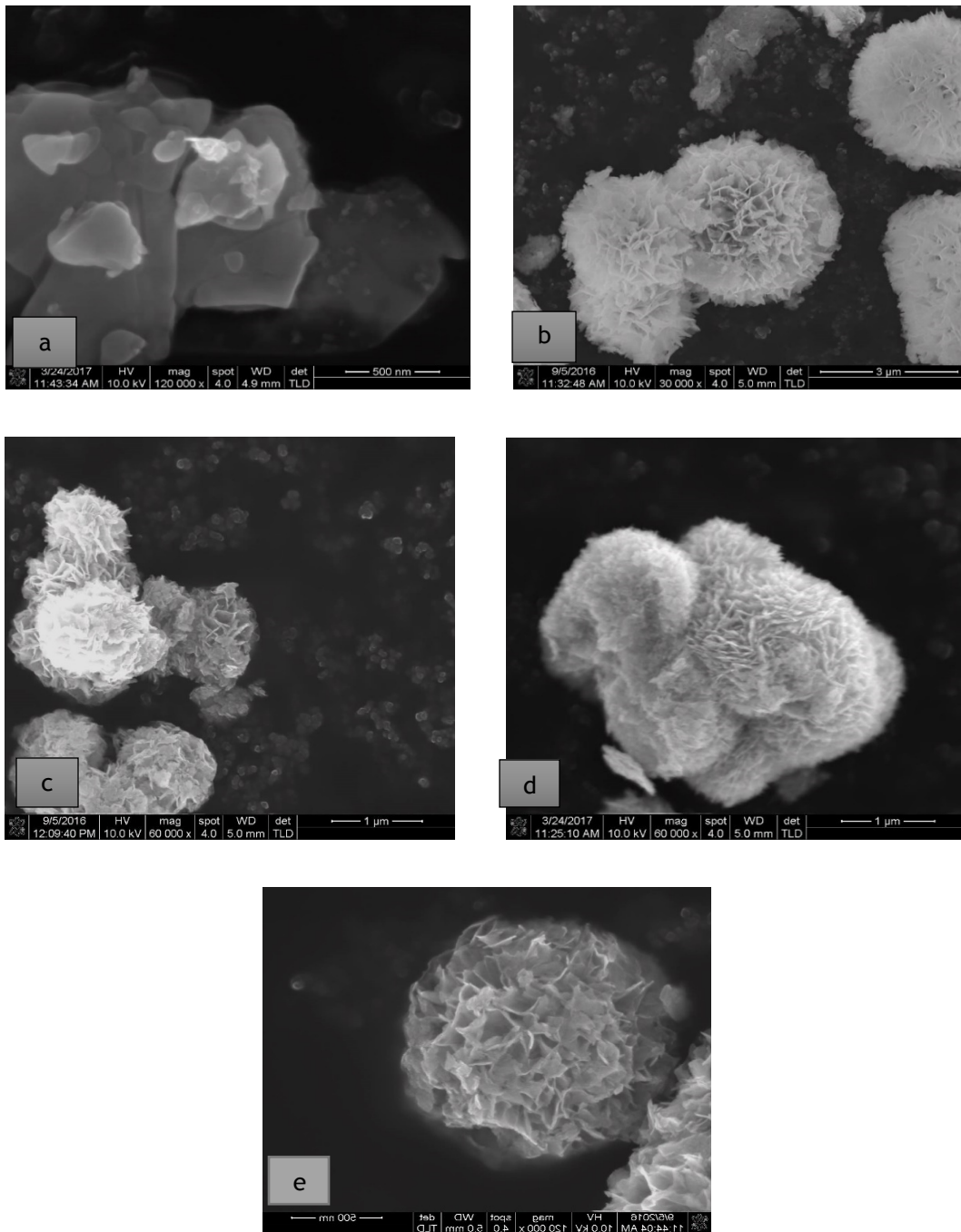


En la Figura 16 se presentan las imágenes de SEM para la serie de muestras de BiOBr. Se observa en la Figura 16 a) para la reacción con 0 % de EDTA, una morfología de láminas o placas planas. A diferencia de las imágenes Figura 16 b-e) síntesis, las cuales contenían este agente quelante EDTA. Se observa, entonces que, este mismo juega un papel fundamental, ya que, incluso para bajos contenidos Figura 16 b) 20 % EDTA se pudo observar la influencia como agente estructurante. A medida que incrementaba el EDTA Figura 16 c-d) 40, 60 y 80 % se observó estructuras más definidas del material que estaba constituido por esferas solidas formadas por nanoláminas, las cuales están interconectadas entre sí para formar estructuras esféricas.



**Figura 16.** Imágenes de SEM de las muestras de BiOBr obtenidas con porcentajes de EDTA **a)** 0 % EDTA, **b)** 20 % EDTA, **c)** 40 % EDTA, **d)** 60% EDTA y **e)** 80 % EDTA.

La Figura 17 muestra imágenes representativas de SEM de BiOI preparado con distintas concentraciones de EDTA. La típica formación de placas observada en ausencia del agente quelante (Figura 17a) contrasta con el desarrollo de nanoplacas para las muestras donde se adicionó EDTA, observando la formación de aglomerados que dan origen a nanoesferas y formas geométricas similares.



**Figura 17.** Imágenes SEM de las muestras de BIOI: **a)** 0%EDTA, **b)** 20 %EDTA, **c)** 40 %EDTA, **d)** 60%EDTA y **e)** 80 % EDTA.

Varios autores coinciden en plantear que el posible mecanismo de formación de este tipo de morfología se realiza en tres pasos o etapas [43]:

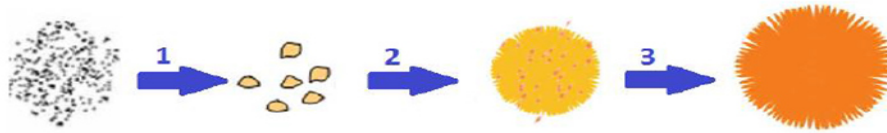
1. Nucleación y agregación.
2. Auto-ensamblaje por unión orientada.
3. Maduración de Ostwald.

En la Figura 18 se presenta un diagrama esquemático de la propuesta del proceso de formación. En una primera etapa, se forman cristales primarios por reacción en medio acuoso de las especies reactivas participantes ( $\text{BiO}^+$  y  $\text{I}^-$ ).

Estos cristales primarios espontáneamente se agregan formando partículas más grandes, este impulso de agregación de las partículas se puede atribuir a la tendencia a reducir la energía total de la superficie a través de la unión entre las nanopartículas. Luego, estas nanopartículas de  $\text{BiOX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) con el transcurrir del tiempo de reacción crecen transformándose en nanoplacas (nanoláminas) de  $\text{BiOX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

Las nanoláminas formadas se agregan lentamente mediante un proceso de autoensamblaje (etapa 2), que da inicio a la formación de las estructuras 3D. En la última etapa, las partículas se someterán a un proceso de maduración de Ostwald, es decir, las partículas más grandes crecerán a partir de las más pequeñas. Las partículas pequeñas se condensan en estructuras más grandes, ya que éstas están termodinámicamente más favorecidas con respecto a las pequeñas.

Este proceso conduce a la formación de microestructuras jerárquicas compactas, es decir, con más nanoláminas. Finalmente, las estructuras 3D continúan creciendo hasta la formación de microesferas regulares (etapa 3).



**Figura 18.** Posible proceso de formación de las microesferas de BiOX (X= Cl, Br, I).

### 3.2.3 Determinación de área superficial específica.

Uno de los aspectos importantes que se requiere conocer en materiales que serán

utilizados como catalizadores es el área específica de su superficie ( $S_{BET}$ ). Para determinar el área  $S_{BET}$ , se obtuvieron las isothermas de adsorción–desorción de nitrógeno de cada uno de los materiales a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido ( $-196^{\circ}\text{C}$ ).

Los valores de superficie específica de todos los sólidos sintetizados se presentan en la Tabla II. En términos generales, se observa que las superficies específicas relativamente mayores fueron alcanzadas en los materiales sintetizados en presencia de EDTA. Los valores obtenidos en ausencia de EDTA,  $< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , son valores típicos de la síntesis de BiOX por simple coprecipitación. La introducción de EDTA en el medio reduce el tamaño de partícula y por ende produce un importante aumento en la superficie del fotocatalizador.

**Tabla II**

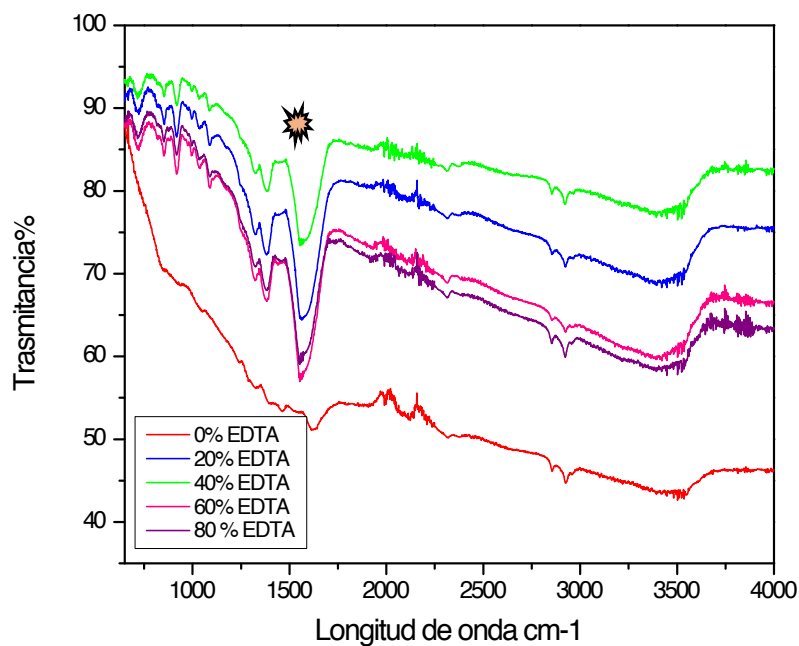
Valores de superficie específica y propiedades ópticas para los sólidos sintetizados BiOX (X=Cl, Br, I).

Muestra	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Eg(eV)
BiOCl-00	7.6	3.06
BiOCl-20	33.6	3.07
BiOCl-40	23.5	3.04
BiOCl-60	34.7	3.05
BiOCl-80	36.6	3.05
BiOBr-00	5.6	2.94
BiOBr-20	29.1	2.95
BiOBr-40	34.4	2.94
BiOBr-60	33.8	3.00
BiOBr-80	29	2.90
BiOI-00	2.70	1.93
BiOI-20	28.2	1.98
BiOI-40	62.9	2.03
BiOI-60	24	2.01
BiOI-80	50.3	1.90

### 3.2.4 Análisis por espectroscopía de infrarrojo, FTIR.

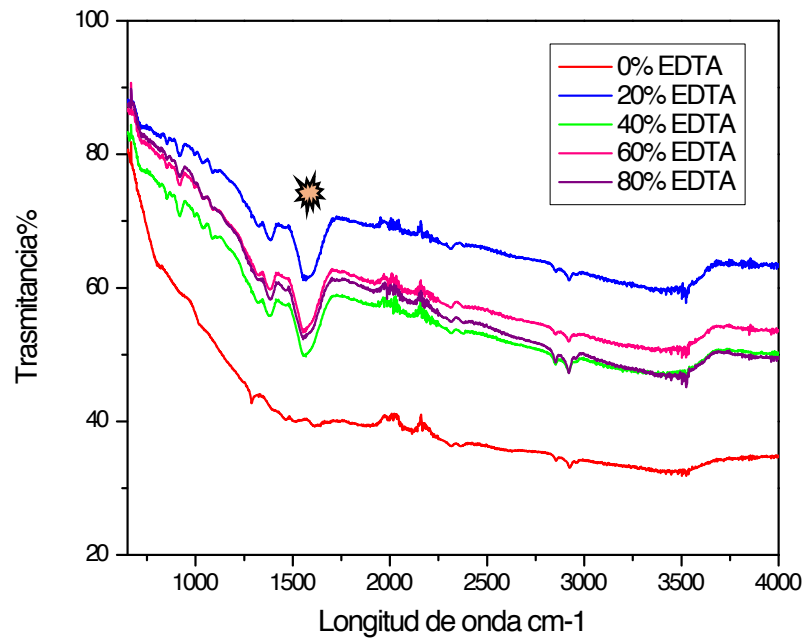
El análisis por espectroscopía de infrarrojo de las muestras sintetizadas fue realizado con la finalidad de determinar la presencia de productos secundarios de reacción, así como EDTA no removido durante el proceso de lavado.

Las Figuras 19-21 muestran los espectros FTIR correspondientes a las distintas series de muestras BiOX sintetizadas. En todos los casos, las muestras sintetizadas en presencia de EDTA mostraron las principales bandas del agente quelante, ubicadas en 1,390 y 1,611  $\text{cm}^{-1}$  ( ). Estas bandas se ubican en los porcentajes de 20 a 80 % EDTA mientras que la de 0 % EDTA tiene ausencia de este compuesto, por lo que no se evidencia dicha banda.

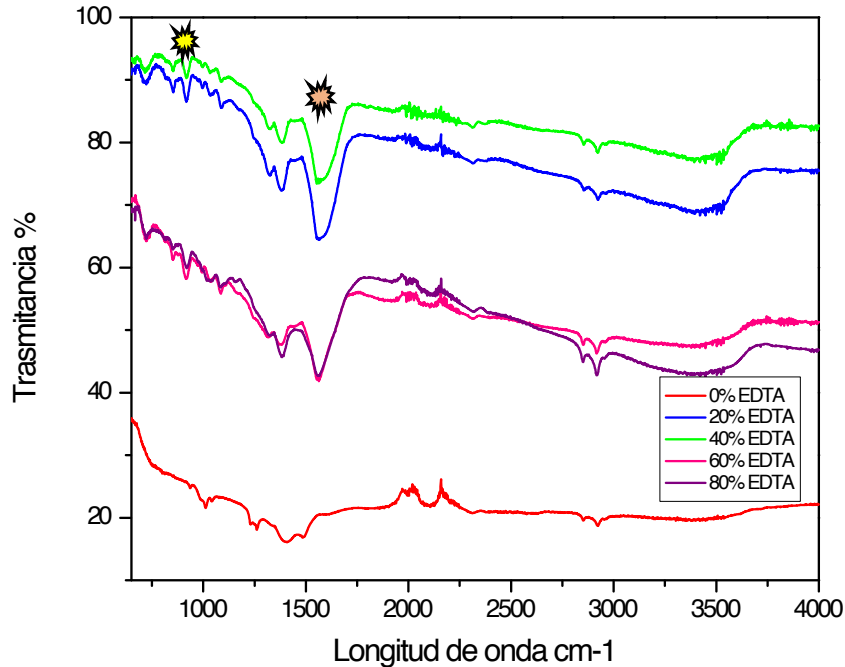


**Figura 19.** Espectros de FTIR de BiOCl sintetizados con distintos contenidos de agente quelante.





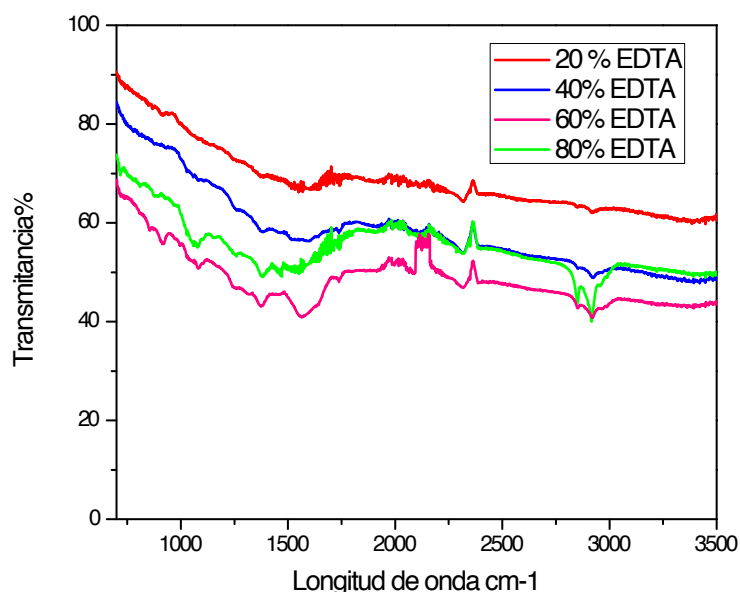
**Figura 20.** Espectros de FTIR de BiOBr sintetizados con distintos contenidos de agente quelante.



**Figura 21.** Espectros de FTIR de BiOI sintetizado con distintos contenidos de agente quelante.

Estos resultados revelan que a pesar de los repetidos lavados con agua desionizada, estos fueron insuficientes para la total remocion del EDTA de la superficie de los oxihaluros de bismuto BiOX. Además fue detectada la presencia de la banda típica asociada con el enlace Bi-O localizada en  $477\text{ cm}^{-1}$  (☀).

Para el caso de los materiales de oxiyoduro de bismuto se realizó un tratamiento térmico a las muestras con la finalidad de determinar la completa eliminación del EDTA. Para lo anterior, las muestras fueron tratadas térmicamente a  $250^{\circ}\text{C}$  por 4 h en aire, condiciones a las cuales se descompone el compuesto orgánico por oxidación. La Figura 22 muestra la desaparición de las bandas de FTIR características del EDTA luego del tratamiento térmico de las muestras confirmando así el origen de dichas bandas de absorción.



**Figura 19.** Espectro de FTIR de BiOI sintetizado con distintos contenidos de agente quelante y tratado térmicamente a 250°C.

La presencia de EDTA residual en la superficie del fotocatalizador puede ser benéfica, ya que este agente quelante actúa como secuestrante de los huecos de manera que no permite que el electrón regrese a su estado basal, de donde se habría promovido inicialmente, y por ende se optimiza el proceso separación entre el par hueco- electrón, lo cual es fundamental para un material fotocatalítico.

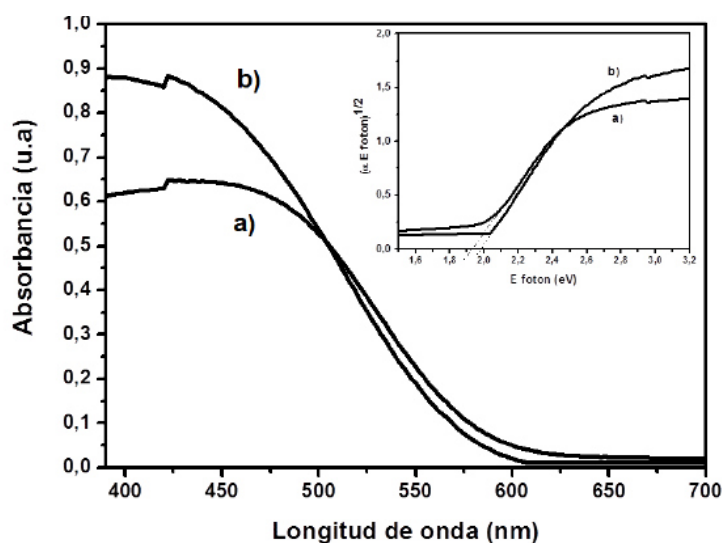
### 3.2.5 Análisis de propiedades ópticas.

Las propiedades ópticas de los materiales sintetizados de BiOX (X=Cl, Br, I), fueron evaluadas a partir de los espectros de reflectancia difusa (DRS) entre 450 a 700 nm.

La Figura 23 muestra de manera representativa la determinación del valor de  $E_g$  para las muestras de BiOI sintetizadas con 0 y 20% de EDTA. El borde de absorción fue determinado por el método de punto de inflexión para los materiales BiOI-00, BiOI-20 siendo ubicado en 590 nm y 578 nm, respectivamente. Esta

información permite determinar la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de los materiales mediante la función Tauc. En el recuadro superior de la Figura 23 la representación de la función de Tauc indica que los valores calculados de  $E_g$  son 1.93 eV y 1.98 eV para las materiales de BiOI sintetizados con 0 y 20 % EDTA, respectivamente.

El valor de los bordes ópticos y  $E_g$  obtenidos para los demás materiales sintetizados se reportan en la Tabla 2, siendo los valores calculados similares a los reportados recientemente en la literatura [48- 49].



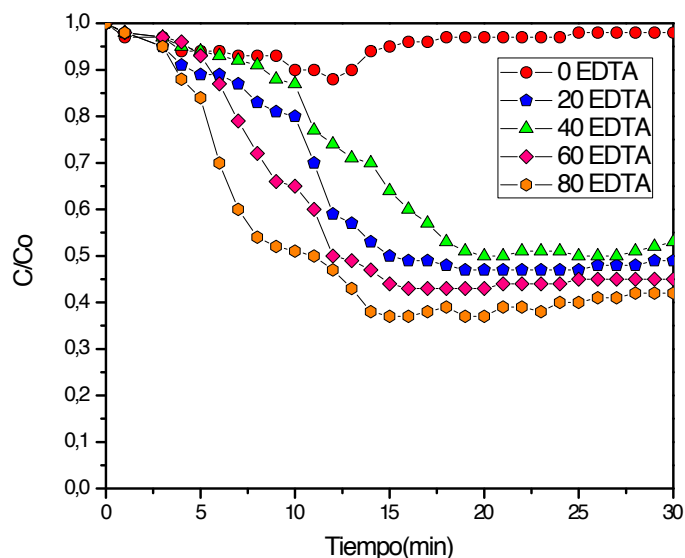
**Figura 23.** Espectro de reflectancia difusa UV-Visible y representación de la función de Tauc  $\alpha h\nu^{1/2}$  vs  $h\nu$  (recuadro superior) para realizar el cálculo del ( $E_g$ ), **a)** 0 % EDTA y **b)** 20 % EDTA.

### 3.2.6 Análisis de pruebas fotocatalíticas.

La actividad fotocatalítica de las muestras de BiOX (X=Cl, Br, I) fue evaluada en la reacción de foto-oxidación de óxido nítrico (NO). Para este fin las muestras sintetizadas por el método de coprecipitación fueron evaluadas como

fotocatalizadores en la reacción de foto-oxidación de una mezcla gaseosa base aire de 1 ppm de NO de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2.5.

La Figura 24 muestra la evolución de la concentración de NO en función del tiempo de irradiación cuando fue evaluada la serie de muestras de BiOCl como fotocatalizadores.



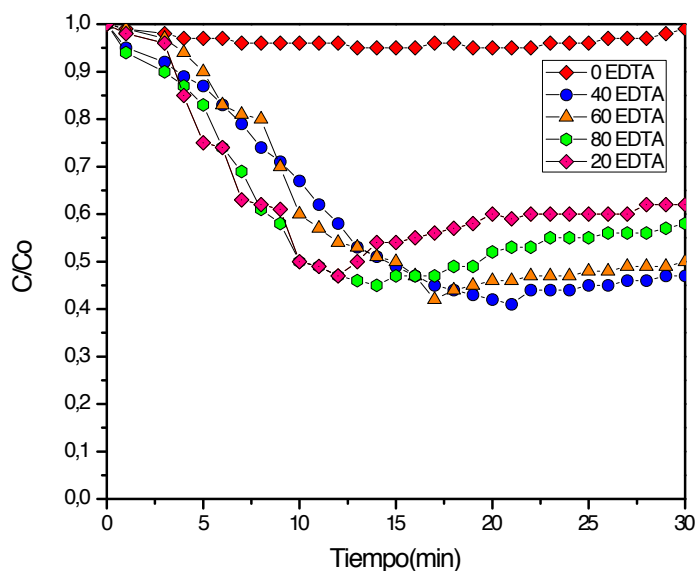
**Figura 24.** Evolución de la concentración de NO en función del tiempo de irradiación de fotocatalizadores de BiOCl.

Con el objetivo de establecer una diferencia significativa entre las muestras sintetizadas debido a la alta actividad que presentan los BiOX, las pruebas fueron realizadas con una carga de fotocatalizador de  $100\text{mg}/0.05\text{ m}^2$ . Estas condiciones implican someter al fotocatalizador a condiciones de uso reales como una alta concentración del contaminante de manera que se puedan obtener los resultados significativos en corto tiempo.

Como se observa en la Figura 24 todas las muestras promovieron un alto grado de conversión de NO durante los primeros 15 minutos de reacción, pasado este

tiempo la actividad empezó a decrecer hasta alcanzar un estado pseudo-estacionario. Sin embargo el material BiOCl-80 fue el que mostró una mayor actividad fotocatalítica con una degradación de cercana 60 % seguido de BiOCl-60 que presento una degradación de 55 %, BiOCl-20 y BiOCl-40 con porcentajes cercanos de 52 % y finalmente BiOCl-0 con una remoción de apenas el 10 %. Con estos resultados es posible inferir una fuerte relación entre la actividad fotocatalítica y el área superficial específica de las muestras, resaltando el hecho de que las muestras con mayor área superficial debido a la presencia de EDTA durante su síntesis mostraron una notable mejora en la actividad que la muestra obtenida sólo por coprecipitación. No obstante, para esta serie de muestras de BiOCl-EDTA la diferencia en sus valores de EDTA no es suficiente para argumentar que este parámetro sea el único que determine la actividad de las mismas. Lo anterior es indicativo de la incidencia de otras propiedades físicas en la capacidad de los materiales como los espectros de PL de la siguiente sección muestran que para esta serie el material con menor recombinación de cargas es el BiOCl-80. Concluyendo de esta manera que es mejor material para esta serie de BiOCl.

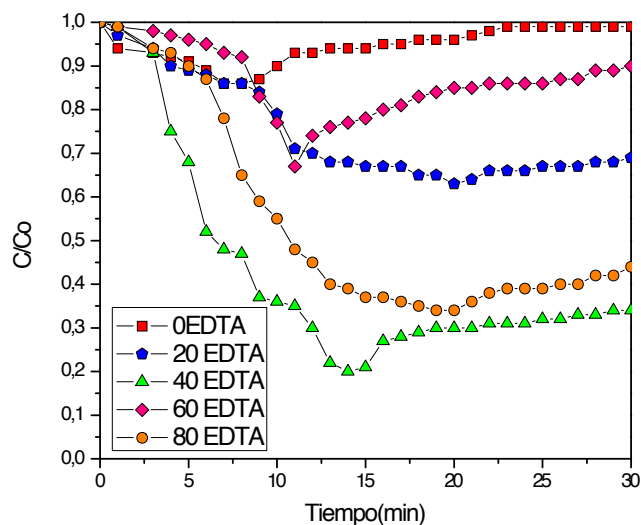
La Figura 25 se muestra la evolución de la concentración de NO en función del tiempo de irradiación cuando fue evaluada la serie de BiOBr como fotocatalizadores.



**Figura 25.** Evolución de la concentración de NO en función del tiempo de irradiación de fotocatalizadores de BiOBr.

Según lo reportado en la Figura 25 el comportamiento de conversión se dio de forma similar a lo ocurrido con la serie de BiOCl, es decir una alta degradación durante los primeros 15 minutos de reacción y seguidamente se alcanzó un estado pseudo-estacionario. Para esta serie de muestras de BiOBr el material con mayor porcentaje de degradación fue el BiOBr-40 con una degradación de 58 % seguido, de BiOBr-60, BiOBr-80 y BiOBr-20 con porcentajes entre 55 y 40 % y por último BiOBr-00 con una degradación de sólo el 5% .Los resultados muestran nuevamente el impacto positivo de la presencia de EDTA durante la síntesis de BiOBr para el desarrollo de actividad fotocatalítica. Esta situación impacta tanto en el valor de área superficial como en la morfología adquirida en función de la concentración de EDTA. Más adelante se evaluarán los espectros de PL para determinar la eficiencia en el proceso de separación de cargas.

En la Figura 26 se observa la evolución de la concentración de NO en función del tiempo de irradiación cuando fue evaluada la serie de muestras de BiOI como fotocatalizadores.



**Figura 26.** Evolución de la concentración de NO en función del tiempo de irradiación de fotocatalizadores de BiOI.

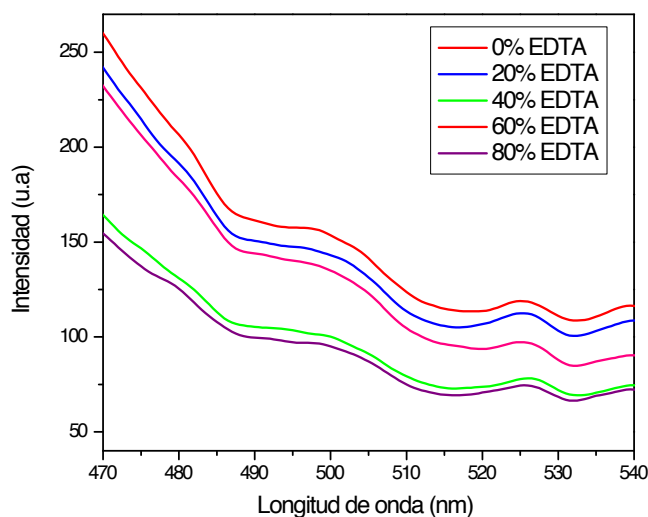
Después de la evaluación de la serie de muestras de BiOI para la actividad fotocatalítica resultó ser esta serie de muestras de BiOX la que promovió el más alto grado de conversión al alcanzar un 80% (BiOI-40). Lo anterior ocurrió durante los primeros 15 minutos de reacción y posteriormente siguió alcanzando el estado pseudo-estacionario como en la serie de muestras de BiOCl y BiOBr. De las 3 series de muestras analizadas de BiOX, la correspondiente a BiOI fue la que presentó una mayor diferencia en la actividad fotocatalítica entre sus muestras. Lo anterior coincide con el hecho de que al mismo tiempo, la serie BiOI presenta mayor variabilidad en sus valores de área superficial. La correlación entre este parámetro es notable y confirma la importancia de su incidencia en la actividad y justifica al mismo tiempo el uso de EDTA en el proceso de síntesis.

### 3.2.7 Análisis de propiedades de fotoluminiscencia, PL



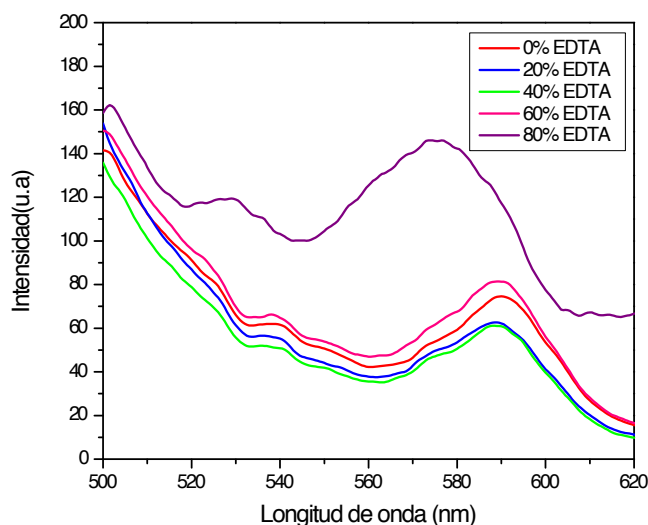
Las mediciones de fotoluminiscencia se hacen con el objetivo de poder evaluar la eficiencia en el proceso de recombinación de cargas en el semiconductor. Una vez se ha logrado promover un electrón a la banda de conducción, éste tiende a alcanzar nuevamente su posición de equilibrio regresando a la banda de valencia y recombinándose así con el hueco que había generado con su salto. Por lo tanto, el proceso anterior va acompañado de la liberación de un excedente de energía. Esto quiere decir que al liberar una gran cantidad de energía la banda será más pronunciada y el proceso de recombinación más eficiente; por el contrario si se tiene una baja cantidad de energía liberada implica que el efecto de recombinación de cargas es menos eficiente.

En la Figura 27 se observa el espectro de PL para la serie de muestras de BiOCl, en el que se muestra la banda de emisión en un máximo de 525 nm, que a pesar de no estar definido totalmente en la gráfica se observa que la menor señal generada (BiOCl-80) corresponde a la muestra con mayor actividad fotocatalítica, lo cual puede estar relacionado con el efecto de recombinación de cargas.



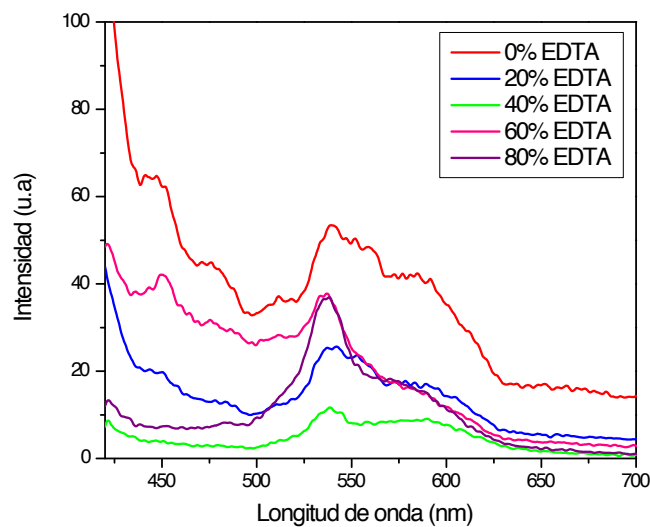
**Figura 27.** Espectros de PL de muestras sintetizadas de BiOCl.

El espectro de la Figura 28 corresponde a la serie de muestras de BiOBr, en el cual se observa una banda de emisión cerca de los 591 nm además que la menor señal generada corresponde a la muestra BiOBr-40 que es la muestra de mayor actividad fotocatalítica. Es decir es la que presenta menor efecto de recombinación de cargas.



**Figura 28.** Espectros de PL de muestras sintetizadas de BiOBr.

El espectro de PL mostrado en la Figura 29 para los polvos de BiOI muestran la emisión de una pico cerca de los 540 nm el cual esta asociado directamente la recombinación de cargas, bajo excitación. Además de esto se observa la menor señal corresponde a la muestras BiOI-40 que es la de mayor actividad fotocatalítica.



**Figura 29.** Espectros de PL de muestras sintetizadas de BiOI.

A partir de la Figura 29 se puede deducir que el material con menor efecto de recombinación de cargas es el que contiene 40 % de EDTA. El proceso de inhibición de recombinación para el par hueco-electron ha sido relacionado en previas investigaciones con la formación de vacancias de oxígeno, el cual actúa como trampa de electrones, resultando un decrecimiento en el espectro de fotoluminiscencia. Este a su vez es el material con mayor área superficial.

## CAPÍTULO 4- CONCLUSIONES

1. La serie de muestras de BiOX (X= Cl, Br , I) fueron sintetizados por coprecipitación en presencia de EDTA para la modificación de sus propiedades fisicoquímicas.
2. La presencia de EDTA en el medio de reacción durante la formación de los oxihaluros incidió principalmente en la morfología desarrollada de las partículas, su tamaño y área superficial.
3. La actividad fotocatalítica de los materiales BiOX fue asociada con las propiedades físicas mencionadas y con la eficiencia en el proceso de separación de cargas de acuerdo a las mediciones de fotoluminiscencia.
4. La actividad fotocatalítica de las muestras BiOX fue evaluada en la reacción de foto-oxidación de óxido nítrico. Los resultados obtenidos permiten concluir que el material BiOI-40 tiene la capacidad de oxidar a la molécula de NO hasta un 80 % seguido del material BiOI-80 con una degradación del 70 % siendo estos los mejores materiales en su serie y de la síntesis en general.

## REFERENCIAS

[1] Bellamy, David y otros (1991). Salvemos a la tierra. Madrid: Ediciones Aguilar. Recuperado de [https://www.ecured.cu/Problemas\\_Medioambientales](https://www.ecured.cu/Problemas_Medioambientales).

[2] Jedrychowski, W., F. Perera, Mrozek-Budzyn, D., Mroz, E., Flak, E., Spengler, J., Edwards, S., Jacek, R., Kaim, I. y Z. Skolicki. Gender differences in fetal growth of new borns exposed prenatally to airborne fine particulate matter. *Environmental Research* 4: 447-456. (2009).

[3] Parmesan, C. y Yohe, G. A globally coherent finger print of climate change impacts across Natural systems. *Nature* 421: 37-42. (2003).

[4] Bouwman, A. F., D. P. Van Vuuren, R. G. Derwent y M. Posch. A global analysis of acidification and eutrophication of terrestrial ecosystems water, air, and soil pollution 141: 349–382. (2002).

[5] Smith, J. B., J. L. Jeerey y B. Hurd. The difficulties of estimating global non-market damages from climate change. En: Griffin, J. M. *Global climate change. The science, economics and politics*. United Kingdom. 2003.

[6] Bender, M. A., T. R. Knutson, R. E., Tuleya, J. J. Sirutis, G. A. Vecchi, S. T. Garner e I. M. Held. Modeled impact of anthropogenic warming on the frequency of intense Atlantic hurricanes *Science* 327: 454-458. (2010).

[7] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, 98 (2003) 33-50.

**[8]** I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for waste water decontamination—A review, *Science of The Total Environment*, 409 (2011) 4141-4166

**[9]** A. Primo, H. García, Chapter 6 - Solar photocatalysis for environment remediation, in: S.L. Suib (Ed.) *New and Future Developments in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, (2013), pp. 145-165.

**[10]** W.A. Arnold, K. McNeill, Chapter 3.2 Transformation of pharmaceuticals in the environment: Photolysis and other abiotic processes, in: M. Petrović, D. Barceló (Eds.) *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, (2007), pp. 361-385, 13:978-1-4200-5232-9.

**[11]** H.F. Fogler, *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, tercera ed., 82001). Editorial Réverte, S.A. España, 84-2917-7325-0.

**[12]** S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, P. Fernández Ibáñez y A. Campos, *Applied Catalysis B: Environmental*, 28, 163–174 (2000).

**[13]** B. Bayarri, M.N. Abellán, J. Giménez, S. Esplugas, Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis, *Catalysis Today*, 129 (2007) 231-239.

**[12]** U.I. Gaya, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (2008) 1-12.

**[13]** M. Beller, Rutger Van Santen, *Catalysis from principles to applications*, WILEY-VCH, Germany, (2012).

**[14]** S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Applied Catalysis B: Environmental*, 37 (2002) 1-15.

- [15]** M.A. Henderson, A surface science perspective on photocatalysis, *Surface Science Reports*, 66 (2011) 185-297.
- [16]** K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney, Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A Review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (2004) 7683-7696.
- [17]** A. Alinsafia, E.M. Abdulkarima, M.N. Ponsa, O. Zahraac, A. Benhammoub, A. Yaacoubib, A. Nejmeddineb, Treatment of textile industry waste water by supported photocatalysis, dyes and pigments, 74 (2007) 439–445.
- [18]** M.A. Rauf, M.A. Meetani y S. Hisaindee. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals. *Desalination* 276 (2011) 13–27.
- [19]** Farhataziz y A. B. Ross. Selective specific rates of reactions of transients in wáter and aqueous solutions. Part III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions. *Natl. Stand. Ref. Data Ser.* (1977), 59.
- [20]** Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications, *Nano Energy*, 2 (2013) 1031-1045.
- [21]** M.A. Henderson, A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Surface Science Reports*, 66 (2011) 185–297.
- [22]** S. Malato, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today*, 147 (2009) 1–59.
- [23]** Z.Wang, W. Ma, J.Zao, Sensitization of titanium semiconductor: A promising strategy to utilize visible light, in: G.Q.M. Lu (Ed.) *Phtocatalysis and water purification from Fundamentals to recent applications*, Wiley-VCH, Germany (2013), pp. 199-231.
- [24]** M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A

review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (2012) 331-349.

**[25]** A. Di Paola, Giuseppe Marcia, Leonardo Palmisano, A survey of photocatalytic materials for environmental remediation, *Journal of Hazardous Materials*, 212 (2012) 3-29.

**[26]** K.R. Tacconi, Solution combustion synthesis of oxide semiconductors for solar energy conversion and environmental remediation, *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 1984–1998.

**[27]** P. Reddy, K.-H. Kim, Y.-H. Kim, A review of photocatalytic treatment for various Air pollutants, *Asian Journal of Atmospheric Environment (AJAE)*, 5 (2011).

**[28]** J. Yang, J. Dai, C. Chen y J.i Zhao. Effects of hydroxyl radicals and oxygen species on the 4-chlorophenol degradation by photoelectrocatalytic reactions with TiO<sub>2</sub> film electrodes. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 208 (2009) 66 77.

**[29]** Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi y A. Kudo. Photophysical properties and photocatalytic activities of bismuth molybdates under visible light irradiation. *Physical Chemistry, B* 110 (2006) 17790.

**[30]** C.L. Li Erjun, Zhang Qiang, Li Wenhua, Yin Shuangfeng, Bismuth-containing semiconductor photocatalysts, *Progress in Chemistry*, 22 (2010) 2282-2289.

**[31]** H. An, Y. Du, T. Wang, C. Wang, W. Hao, J. Zhang, Photocatalytic properties of BiOX (X = Cl, Br, and I), *Rare Metals*, 27 (2008) 243-250.

**[32]** Y.Q. Wei Pingyu, Guo Lin, Bismuth oxyhalide compounds as photocatalysts, *Progress in Chemistry*, 21 (2009) 1734-1741.

**[33]** J. Xia, H. Li, H. Xu, Y. Yan, Q Zhang, Self-assembly and enhanced photocatalytic properties of BiOI hollow microspheres via a reactable ionic liquid, *Langmuir*, 27 (2011) 1200–1206.



- [34] L. Jing, W. Zhou, G. Tian, H. Fu, *Chem. Soc. Rev.* 42, 9509–9549 (2013).
- [35] X. Xiao, Facile synthesis of nanostructured BiOI microspheres with high visible light-induced photocatalytic activity, *Materials Chemistry*, 20 (2010) 5866–5870.
- [36] J. Li, Y. Yu, L. Zhang, Bismuth oxyhalide nanomaterials: layered structures meet photocatalysis, *Nanoscale*, 6 (2014) 8473-8488.
- [37] K. Ren, K. Zhang, J. Liu, H. Luo, Y. Huang, X. Yu, Controllable synthesis of hollow/flower-like BiOI microspheres and highly efficient adsorption and photocatalytic activity, *CrystEngComm*, 14 (2012) 4384-4390.
- [38] E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, E. López Cuellar, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> for NO removal under UV and visible light irradiation. *Materials Chemistry and Physics* 148 (2014) 208-213.
- [39] J. M. Montoya-Zamora, A. Martínez-de la Cruz, E. López Cuellar, Synthesis of BiOI photocatalyst by microwave method using EDTA as retarder of the reaction (2014) p 5-48.
- [40] G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Academia Press, London, UK (1963) p 620.
- [41] 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. *Journal of Hazardous Materials* (2014); 264: 293-302.
- [42] R. Hao, X. Xiao, X. Zuo, J. Nan, W. Zhang, Efficient adsorption and visible light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres, *Journal of Hazardous Materials*, 209–210 (2012) 137-145.
- [43] M. Su, C. He, L. Zhu, Z. Sun, C. Shan, Q. Zhang, D. Shu, R. Qiu, Y. Xiong, Enhanced adsorption and photocatalytic activity of BiOI–MWCNT composites

towards organic pollutants in aqueous solution, Journal of Hazardous Materials, 229– 230 (2012) 72-82.