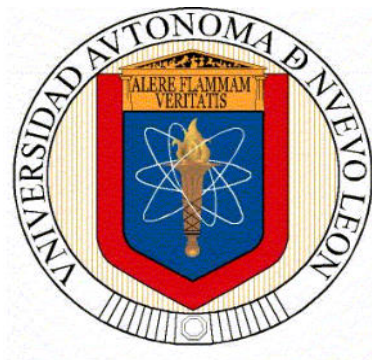


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS  
DE  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> POR EVAPORACIÓN TÉRMICA PARA SU USO EN LA  
DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS**

**Por:**

**KAREN HÁZIKAN LOZANO RODRÍGUEZ**

**Tesis como requisito parcial para obtener el grado de:  
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA  
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

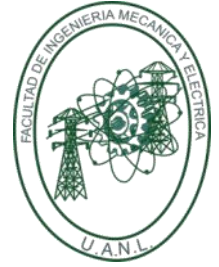
**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N.L., MARZO DEL 2021**



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



***“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> POR EVAPORACIÓN TÉRMICA PARA SU USO EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS”***

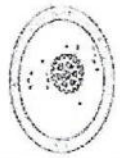
**TESIS**

PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

**PRESENTA:**

**L.Q.I: KAREN HÁZIKAN LOZANO RODRÍGUEZ**

CD. UNIVERSITARIA, SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N.L., MARZO DEL 2021



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 y caracterización de películas delgadas de gamma-Bi2MoO6 por evaporación térmica para su uso en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos", realizada por el alumno Karen Hatzikan Lozano Rodríguez, con número de matrícula 1143561, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis

Azael Martínez de la Cruz
Dr. Azael Martínez de la Cruz
Director

Dr. Enrique Manuel López Cuellar
Revisor

Dr. Rodolfo Morales Ibarra
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado
FIME 094

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, enero de 2021



## AGRADECIMIENTOS

A Dios, por una nueva oportunidad para permitirme realizar este trabajo.

A mis padres Griselda y Arturo, por su apoyo y enseñanzas de vida.

A mi esposo Eder de la Garza, por su amor, comprensión, paciencia y motivación a lo largo de los años.

A mi hija Leah por ser la mayor inspiración y motor en mi vida.

Al Dr. Azael Martínez de la Cruz y Enrique López Cuellar por sus enseñanzas, ayuda y por su disposición brindada para que este trabajo haya sido finalizado.

Al Consejo Nacional De Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada para realizar los estudios de maestría.

Al departamento de ecomateriales y energía de la Facultad de Ingeniería civil, UANL; por su colaboración en la caracterización de los materiales.

A mis amigos Rosario, Saida y Rodolfo que a lo largo de este tiempo me han brindado su apoyo, amistad incondicional y la motivación durante la realización de este trabajo.

*“Es difícil saber qué es imposible, porque el sueño de ayer es la esperanza de hoy y la realidad del mañana”*

Robert H. Goddard.

El presente trabajo incluye una publicación en revista científica

**Preparation of  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> thin films by thermal evaporation deposition and characterization for photocatalytic applications.** E. López Cuéllar, A. Martínez-de la Cruz, K.H. Lozano Rodríguez, U. Ortiz Méndez. *Catalysis Today*, 166 (2011) 140–145.

# Índice general

## Contenido

<b>Resumen</b> .....	1
<b>Introducción</b> .....	2
1.1 Objetivos del Desarrollo Sostenible agenda 2030-objetivo No. 6: <i>Agua limpia y saneamiento</i> .....	2
1.2 Contaminación .....	3
1.3 Disponibilidad hídrica mundial.....	3
1.4 Colorantes orgánicos.....	6
1.5. Tecnologías avanzadas de oxidación.....	9
1.5.1 Tecnologías fotoquímicas.....	10
1.5.2 Fotocatálisis heterogénea .....	11
1.6 Óxidos metálicos semiconductores, fase $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> .....	15
1.7. Hipótesis.....	20
1.8 Objetivo general.....	20
1.9 Objetivos específicos.....	20
<b>Experimentación</b> .....	21
2.1 Métodos .....	21
2.1.1 Síntesis de las películas delgadas de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> mediante evaporación térmica. ....	21
2.1.2 Caracterización de las películas delgadas de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> . ....	24
2.1.3. Difracción de rayos X (DRX).....	24
2.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	25
2.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia de Dispersión de Rayos X (EDS) .....	25
2.1.6 Espectroscopia UV-Visible de reflectancia difusa .....	26
2.1.7 Evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas delgadas de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> . ....	28
<b>Resultados y discusión</b> .....	30
3.1 Síntesis de las películas delgadas de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> mediante evaporación térmica .....	30
3.2 Caracterización estructural .....	31
3.3 Caracterización morfológica.....	41
3.4 Propiedades ópticas de las películas delgadas de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> .....	46

3.5 Caracterización fotocatalítica de las películas delgadas de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> .....	50
<b>Conclusiones</b> .....	63
<b>Referencias</b> .....	65

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b>	Propiedades físicas y químicas de la rodamina B (RhB).....	8
<b>Tabla 2.</b>	Tecnologías avanzadas de oxidación.....	10
<b>Tabla 3.</b>	Composición de la película delgada de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> antes del tratamiento térmico determinada mediante el análisis de EDS .....	44
<b>Tabla 4.</b>	Composición de la película delgada de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> antes del tratamiento térmico, determinada mediante el análisis de EDS, considerando solo Bi° y Mo° .....	45
<b>Tabla 5.</b>	Valores obtenidos del valor de energía de banda prohibida calculados para muestras de película delgada de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> .....	47
<b>Tabla 6.</b>	Relación de Absorbancia respecto a la Absorbancia obtenida a 0 h durante la degradación de RhB sobre películas delgadas de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> , a 200nm y 1000 nm de espesor .....	55

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b>	Distribución de agua en el planeta.....	4
<b>Figura 2.</b>	Estructura química del xanteno.....	7
<b>Figura 3.</b>	Estructura química de la Rodamina B.....	7
<b>Figura 4.</b>	Espectro de irradiación de luz solar sobre la tierra.....	12
<b>Figura 5.</b>	Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor bajo iluminación.....	13
<b>Figura 6.</b>	Principales óxidos formados dentro del diagrama de fases $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ y su estructura cristalina.....	16
<b>Figura 7.</b>	Equipo de deposición térmica y por haz de electrones Angstrom Engineering® (izquierda). Vista superior del interior de la cámara (derecha) .....	23
<b>Figura 8.</b>	Reactor utilizado para la fotodegradación de Rodamina B .....	29
<b>Figura 9.</b>	Esquema grafico de la descomposición/evaporación del polvo policristalino $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ y la posterior deposición de los elementos metálicos sobre el sustrato.....	30
<b>Figura 10.</b>	Micrografía tomada por TEM a las partículas depositadas en rejillas de cobre.....	32
<b>Figura 11.</b>	Difracción de electrones de partículas depositadas en rejilla de cobre.....	32
<b>Figura 12.</b>	Análisis mediante EDS de las partículas depositadas en la rejilla de cobre.....	33
<b>Figura 13.</b>	a) Placa de vidrio de 25 mmX 75 mm, b) vidrio + $2\text{Bi}^0 \text{Mo}^0$ , antes del tratamiento térmico y c) $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ , después del tratamiento térmico...	35

<b>Figura 14.</b>	Difracción de Rayos X para el polvo policristalino de la fase $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ obtenido mediante estado sólido a $550^\circ\text{C}$ por 96 h.....	36
<b>Figura 15.</b>	a) Polvo de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ antes del proceso de evaporación térmica, b) polvo residual de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ después del proceso de evaporación.....	37
<b>Figura 16.</b>	Difracción de Rayos X para el polvo policristalino de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ remanente en el portamuestras, después de la evaporación térmica....	37
<b>Figura 17.</b>	Difractograma de la película delgada de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ de 200 nm de espesor antes del tratamiento térmico. ....	38
<b>Figura 18.</b>	Difractograma de la película delgada de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ de 200 nm de espesor después del tratamiento térmico. ....	39
<b>Figura 19.</b>	Difractograma de la película delgada de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ de 1000 nm de espesor antes del tratamiento térmico. ....	40
<b>Figura 20.</b>	Difractograma de la película delgada de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ a 1000 nm después del tratamiento térmico. ....	40
<b>Figura 21.</b>	Imágenes obtenidas mediante SEM de las películas metálicas delgadas depositadas en sustrato de vidrio sin tratamiento térmico (a y b) y las películas después del tratamiento térmico, con la formación de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ (c y d). ....	41
<b>Figura 22.</b>	Espesores de películas delgadas de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ obtenidos mediante un microscopio electrónico de barrido.....	42
<b>Figura 23.</b>	Imágenes obtenidas de las películas depositadas en sustrato de vidrio de 200nm de espesor después del tratamiento térmico. ....	43
<b>Figura 24.</b>	Mapeo de la distribución de elementos en la película delgada antes del tratamiento térmico a) $\text{Bi}^0$ , b) $\text{Mo}^0$ c) $2\text{Bi}^0+\text{Mo}^0$ .....	43

<b>Figura 25.</b>	Análisis de EDS para la composición de los elementos (análisis de área) antes del tratamiento térmico de la película depositada.....	44
<b>Figura 26.</b>	Análisis de EDS de la película de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> después del tratamiento térmico .....	45
<b>Figura 27.</b>	Análisis de EDS de la película de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> después del tratamiento térmico (sin tomar en cuenta el silicio y el oxígeno), análisis en área .....	46
<b>Figura 28.</b>	Espectro de reflectancia difusa para el polvo de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> obtenido vía estado sólido.....	47
<b>Figura 29.</b>	Espectro de reflectancia difusa para la película delgada de 200 nm de espesor de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> obtenida mediante evaporación térmica y posterior al tratamiento a 550°C.....	48
<b>Figura 30.</b>	Espectro de reflectancia difusa para la película delgada de 200 nm de espesor de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> obtenida mediante evaporación térmica y posterior al tratamiento a 550°C.....	48
<b>Figura 31.</b>	Espectro de reflectancia difusa para la película delgada de 200 nm de espesor de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> obtenida mediante evaporación térmica y posterior al tratamiento a 550°C.....	49
<b>Figura 32.</b>	Espectro de reflectancia difusa para la película delgada de 1000 nm de espesor de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> obtenida mediante evaporación térmica y posterior al tratamiento a 550°C.....	49
<b>Figura 33.</b>	Espectro de reflectancia difusa para la película delgada de 1000 nm de espesor de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> obtenida mediante evaporación térmica y posterior al tratamiento a 550°C.....	50
<b>Figura 34.</b>	Reactor cilíndrico utilizado para las pruebas fotocatalíticas de películas delgadas de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> .....	51
<b>Figura 35.</b>	Evolución del color de RhB sobre una capa delgada de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> bajo exposición de luz visible a diferentes intervalos de tiempo, a) placas de vidrio sin recubrimiento, b) placas de vidrio recubiertas con $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> de 200 nm de espesor. ....	52

<b>Figura 36.</b>	Evolución del color de RhB sobre una capa delgada de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> bajo exposición de luz visible a diferentes intervalos de tiempo, a) placas de vidrio sin recubrimiento, b) placas de vidrio recubiertas con $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> de 1000 nm de espesor. ....	53
<b>Figura 37.</b>	Evolución del espectro de absorción de la RhB depositada en el sustrato sin fotocatalizador en función del tiempo de irradiación.....	54
<b>Figura 38.</b>	Evolución del espectro de absorción de la RhB depositada en el sustrato con fotocatalizador (espesor 200 nm) en función del tiempo de irradiación.....	54
<b>Figura 39.</b>	Evolución del espectro de absorción de la RhB depositada en el sustrato con fotocatalizador (espesor 1,000 nm) en función del tiempo de irradiación.....	55
<b>Figura 40.</b>	Evolución de la relación A/A <sub>0</sub> en función del tiempo de irradiación .....	56
<b>Figura 41.</b>	Arreglo experimental para probar la actividad fotocatalítica de placas con película delgada de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> en solución de RhB de 5 ppm.....	58
<b>Figura 42.</b>	Evolución de la concentración de una solución 5 ppm de RhB en función del tiempo cuando es irradiada en presencia de sustratos de vidrio. ....	58
<b>Figura 43.</b>	Evolución de la concentración de una solución 5 ppm de rhB en función del tiempo cuando es irradiada en presencia de películas delgadas de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> de 1000 nm de espesor.....	59
<b>Figura 44</b>	Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación bajo luz visible utilizando películas delgadas de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> de 1000 nm de espesor obtenidas por evaporación térmica.....	60
<b>Figura 45</b>	Logaritmo natural de (C/C <sub>0</sub> ) versus tiempo de reacción utilizando el películas delgadas de $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> de 1000 nm de espesor obtenidas mediante evaporación térmica. ....	61

**Figura 46.** Fotodegradación de una solución acuosa de 5ppm de RhB utilizando las películas delgadas de  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> (2º ciclo)..... 62

## Resumen

En este estudio se presenta la síntesis de películas delgadas de la fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  a partir de polvos de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  mediante un proceso secuencial de descomposición/evaporación en un sistema de evaporación Térmica (TES). Para obtener una descomposición/ evaporación controlada del material, la tasa de deposición se fijó en  $1.2 \text{ \AA s}^{-1}$ . La caracterización estructural de las películas depositadas en sustrato de vidrio se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), la morfología de las películas se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia de rayos X (EDS) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Adicionalmente se midieron sus propiedades ópticas y su energía de banda prohibida fue calculada a partir de los espectros de absorción UV-Vis obtenidos por espectroscopia de reflectancia difusa (DRS). Estos análisis revelaron la formación de nanopartículas de Bi y Mo alrededor de 10 nm en su forma metálica, respectivamente. El análisis EDS de la película depositada mostró que se mantuvo la relación atómica Bi-Mo (2:1), la cual después de un tratamiento térmico a  $550^\circ\text{C}$  en atmósfera de oxígeno promovió la formación de la fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ . El DRX confirmó la formación de una película fina del óxido de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  de 200 nm y 1000 nm de espesor. La energía de banda prohibida se calculó en 2.2 y 2.27 eV, respectivamente. Finalmente, la capacidad fotocatalítica de las películas de la fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  fue probada mediante la degradación del colorante rodamina B (RhB).

# CAPÍTULO 1

## Introducción

### 1.1 Objetivos del Desarrollo Sostenible agenda 2030-objetivo No. 6: *Agua limpia y saneamiento.*

El acceso al agua es un derecho humano: es vital para la dignidad de todas las personas.

Los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) constituyen un llamado universal a la acción para poner fin a la pobreza, proteger el planeta y mejorar las vidas y las perspectivas de las personas en todo el mundo. En 2015, todos los estados miembros de las Naciones Unidas aprobaron 17 objetivos como parte de la agenda 2030 para el desarrollo sostenible, en la cual se establece un plan para alcanzar los objetivos en 15 años (1).

Por su parte, la edición de 2019 del Informe Mundial Sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos se centra en el tema “No dejar a nadie atrás”. Argumenta que el cumplimiento de los derechos humanos al acceso al agua potable y el saneamiento para todos también puede contribuir significativamente al logro del amplio conjunto de objetivos de la agenda 2030 para el desarrollo sostenible: desde la seguridad alimentaria y energética hasta el desarrollo económico y la sostenibilidad ambiental (2). Sin embargo, desde comienzos de la Revolución Industrial el uso abusivo de recursos naturales, así como el manejo inadecuado de estos, ha ocasionado un deterioro ambiental continuo en todos sus aspectos y uno de los recursos naturales que ha sido afectado en su mayoría es el agua. Este elemento de vital importancia para la sociedad y el ecosistema ha sido manejado por la mayoría de las industrias como una ruta de escape para la eliminación los desechos producidos durante su proceso.

México por su parte, es un país rico en recursos naturales, obtiene el agua que consume su población de diversas fuentes como ríos, arroyos y acuíferos subterráneos por lo que es necesario preservar este vital recurso, implementando tecnologías efectivas que permitan mantener su pureza y sin duda alguna sumarnos a los esfuerzos para lograr los objetivos del Desarrollo Sostenible de la agenda 2030.

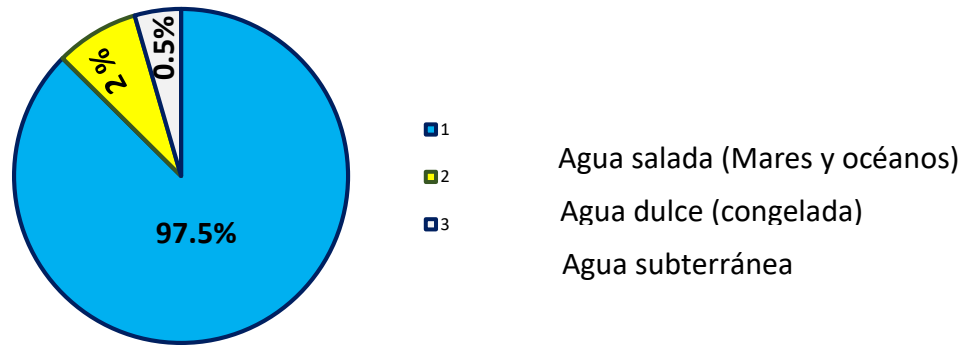
## 1.2 Contaminación

La contaminación se define como la alteración nociva de la pureza o las condiciones normales de un medio por agentes químicos o físicos (3). La contaminación de los recursos naturales como el agua, suelo y aire son consecuencia del desarrollo industrial de un país.

Entre algunos ejemplos de contaminantes del aire podemos mencionar al CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y NO<sub>x</sub>, del suelo compuestos químicos como hidrocarburos del petróleo (4), (5), (6) encontrados en diversas partes del mundo, pesticidas y metales pesados, en el agua desechos industriales diversos, detergentes y colorantes. Esta situación no solamente genera efectos adversos a los ecosistemas, sino que también deprecia el uso benéfico y consuntivo de los recursos.

## 1.3 Disponibilidad hídrica mundial

El agua es el principal recurso natural en el mundo. El 70% de la superficie de nuestro planeta está cubierta de agua, su distribución se presenta en la figura 1.



**Figura 1.** Distribución de agua en el planeta

La disponibilidad de agua promedio anual en el mundo es de aproximadamente 1,386 millones de km<sup>3</sup>, de estos el 97.5% es agua salada, el 2.5%, es decir 35 millones de km<sup>3</sup>, es agua dulce y de ésta casi el 70% no está disponible para consumo humano debido a que se encuentra en forma de glaciares, nieve o hielo (7).

En la actualidad la escasez de este vital líquido y el deterioro del mismo es un problema a nivel mundial.

Casi un tercio de la población mundial no tiene acceso a servicios de agua potable administrados de manera segura, es decir, que sólo dos tercios de la población mundial tienen acceso a estos servicios. La intensificación de la degradación ambiental, el cambio climático, el crecimiento demográfico y la rápida urbanización, entre otros factores, plantean desafíos considerables para la seguridad hídrica. Al ritmo actual de progreso, miles de millones de personas seguirán sin poder disfrutar de su derecho al acceso al agua y al saneamiento ni de los múltiples beneficios que dicho acceso puede proporcionar (2).

En México las descargas de aguas residuales se clasifican en municipales (abastecimiento público urbano y rural) y no municipales (otros usos como industria

autoabastecida). Según cifras oficiales, se trata el 52.7% de las aguas municipales que se generan, y el 32% de las aguas no municipales, el resto se pierden en las redes de desagüe o se descargan de forma ilegal directamente al medio. Se calcula que en 2015 el costo económico de la contaminación causada por aguas residuales no tratadas fue de 57,403 millones de pesos.

La reducción de la contaminación del agua requiere una fuerte inversión en infraestructura para el tratamiento de las aguas residuales y representaría un ahorro en cuanto a la atención médica que debe darse al tratamiento de enfermedades diarreicas provocadas por agua y productos agrícolas contaminados. En 2015 murieron en México 3,754 personas debido a enfermedades infecciosas intestinales. Invertir en la infraestructura necesaria para incrementar la capacidad de tratamiento de aguas residuales representa una ganancia a largo plazo al disminuir los costos de contaminación, sobreexplotación y transportación del agua. Estos costos irán aumentando progresivamente con el crecimiento de la población, particularmente en áreas urbanas, al intensificarse la presión sobre los recursos hídricos. Según las proyecciones, en 2030 México tendrá, 9.2 mil millones de metros cúbicos de aguas residuales que, de ser tratadas y reusadas, reducirían en un 40% la demanda (8).

Dentro de la Agenda 2030 para el desarrollo sostenible el agua potable y el saneamiento están reconocidos como derechos humanos fundamentales, ya que son indispensables para asegurar el sustento saludable de los hogares y fundamentales para mantener la dignidad de todos los seres humanos.

Se espera que la demanda global de agua continúe aumentando a un ritmo similar hasta 2050, hasta un aumento del 20 al 30% por encima del nivel actual de uso del agua (9).

Aunque las proyecciones específicas pueden variar un poco, el análisis actual sugiere que gran parte de este crecimiento se atribuirá a los aumentos en la demanda de los sectores industrial y doméstico (9), (10). Estos factores aunados a los efectos del cambio climático traerán consigo un aumento en el estrés hídrico, el cual actualmente afecta a más de 2 mil millones de personas (11).

#### 1.4 Colorantes orgánicos

Los colorantes orgánicos son ampliamente usados en la industria textil y debido a que, durante el proceso de teñido de las fibras, gran parte del colorante no es fijado en el tejido termina desperdiciado. De esta manera, los colorantes se convierten en una de las fuentes de contaminación del agua.

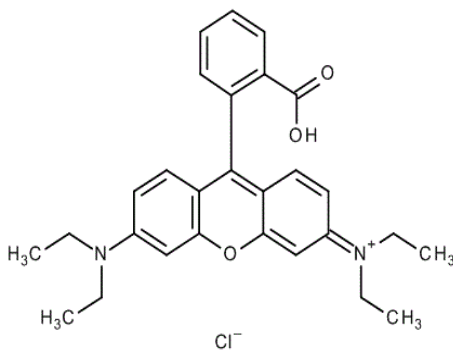
En la actualidad, más de 70,000 toneladas de colorantes comerciales son producidos anualmente para ser utilizados en las industrias de papel, cuero, farmacéutica, cosmética y alimenticia y se estima que entre el 1-15% de estos colorantes entran a fuentes de agua como efluentes en forma de colorantes no utilizados (12). Muchos estudios han indicado que los colorantes remanentes menos biodegradables representan riesgos a la salud. Es por esta razón que necesario implementar nuevas tecnologías que permitan atacar este tipo de problemas. La fotocatalisis utiliza energía solar para descomponer los colorantes orgánicos y contaminantes inorgánicos presentes en el aire y sistemas acuosos, mediante el uso de semiconductores como fotocatalizadores se pueden resolver problemas energéticos y ambientales debido a su opción económica y ecológicamente segura para resolver problemas de energía y contaminación o para dividir el agua para suministrar agua limpia y reciclar la energía del hidrógeno (13).

Entre los colorantes orgánicos se encuentran los derivados del xanteno, esta clase de colorantes se divide en tres subgrupos: Fluorenos, flourones y rhodols. Los fluorenos a su vez son subdivididos en cinco grupos los cuales incluyen a la rodamina B. La estructura química del xanteno se presenta en la figura 2.



**Figura 2.** Estructura química del xanteno

Por su parte, la Rodamina B (RhB) es el colorante comercialmente más importante de los aminoxantanos su estructura química se muestra en la figura 3.



**Figura 3.** Estructura química de la Rodamina B

El colorante orgánico rodamina B se caracteriza por ser poco fotosensible y resistente a la degradación bacteriana. Dentro de sus aplicaciones se encuentran los productos cosméticos y alimenticios, el teñido de fibras de algodón, como marcador fluorescente para estudios de procesos celulares (14), trazador en aguas subterráneas (15), colector solar (16), fotosensitizador, entre otros. Actualmente, es considerado como un

colorante altamente tóxico y de acuerdo al anexo II Parte I del Asean Cosmetic Directive de la FDA (Food and Drug Administration, por sus siglas en inglés) el uso de la rodamina B se encuentra prohibido como colorante aditivo en la industria cosmética, ya que los estudios realizados demostraron que la RhB tiene efectos potencialmente nocivos a la salud y es potencialmente cancerígeno (17).

Las propiedades físicas y químicas de la Rodamina B se presentan en la tabla 1.

**Tabla 1.** Propiedades físicas y químicas de la rodamina B (RhB) (18).

<b>No. CAS</b>	81-88-9
<b>Estado físico</b>	Sólido
<b>Apariencia</b>	Cristales verdes o polvos rojizos
<b>Olor</b>	Sin olor
<b>Peso Molecular (g/mol)</b>	479.02
<b>Densidad a 20°C (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.31
<b>Punto de Fusión (°C)</b>	210-211
<b>Solubilidad en agua a 20°C (g/L)</b>	15

Este trabajo se ha enfocado en el uso de la fotocatalisis la cual además de ser una tecnología limpia, ha demostrado ser efectiva en la degradación de este tipo de contaminantes orgánicos. Para ello se mejoró la actividad fotocatalítica de degradación de rodamina B (RhB) bajo radiación visible de la fase  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> a través de un método de evaporación térmica que permitió la síntesis de películas delgadas, método que además de mejorar la actividad fotocatalítica en comparación del método tradicional, facilitó el uso del fotocatalizador, este hecho pudiera ser de interés en aplicaciones a gran escala donde se

busca hacer uso de estos material para degradar un contaminante en específico y que además requieren asegurar la ausencia del fotocatalizador en el producto final.

### 1.5. Tecnologías avanzadas de oxidación

Las tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAO's o PAO's) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores, quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias de gran poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{HO}\bullet$ ). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica (19). Algunas TAOs, como la fotocatálisis heterogénea, la radiólisis y otras tecnologías, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

La siguiente tabla clasifica las tecnologías avanzadas de oxidación en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos.

**Tabla 2.** Tecnologías avanzadas de oxidación

<b>Procesos no fotoquímicos</b>	<b>Procesos fotoquímicos</b>
Ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH^-$ )	Oxidación en agua sub/y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ )	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) y relacionados	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/ $O_3$
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Foto-Fenton y relacionadas
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Descarga electrohidráulica-ultrasonido	UV/peróxido de hidrógeno

### 1.5.1 Tecnologías fotoquímicas

La excelente capacidad de los radicales hidroxilo para oxidar compuestos orgánicos sugiere también la utilidad de explorar su generación fotoquímica. El uso de luz proporciona ciertas ventajas en el tratamiento de aguas y efluentes, que no se limitan al aprovechamiento del  $HO\bullet$  como oxidante. A continuación se listan algunas ventajas de las tecnologías fotoquímicas (20):

- En algunos casos, es posible utilizar los procesos fotolíticos directos, sin el agregado de reactivo químico alguno. Este proceso es importante para compuestos que reaccionan lentamente con  $HO\bullet$ .
- Evita el uso de  $O_3$  o reduce su proporción, con la consiguiente reducción de costos, riesgos para la salud y preocupaciones ambientales.

- Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz. Esto evita el uso de tanques grandes y hace más compactos a los sistemas de tratamiento.
- Evita cambios de pH drásticos (por ejemplo, el O<sub>3</sub> necesita pH altos, como ya se ha visto).
- Aumenta la flexibilidad del sistema, ya que permite el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operatividad.
- Reduce costos operativos debido a un menor consumo de potencia para generar HO•.

### 1.5.2 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis es el nombre conceptual que se asigna a las reacciones fotocatalíticas.

Una reacción fotocatalítica se define como una reacción química inducida por fotoabsorción de un material sólido o “fotocatalizador”, que no se modifica durante la reacción.

La fotocatálisis heterogénea por su parte, presenta grandes ventajas sobre los métodos tradicionales de tratamiento de aguas residuales debido a que se puede lograr la mineralización completa de contaminantes y una alta eficiencia de degradación de casi todos los compuestos orgánicos, convirtiéndola en una de las tecnologías de oxidación más prometedoras. Semiconductores como TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, WO<sub>3</sub>, ZnS entre otros, son los fotocatalizadores más estudiados. Entre ellos, el TiO<sub>2</sub> es el semiconductor de mayor aplicación debido a su alta estabilidad química en un amplio rango de pH y bajo costo. La mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ( $\lambda > 310$  nm), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar, región que representa gran parte del espectro de irradiación de luz sobre la tierra (figura 4).

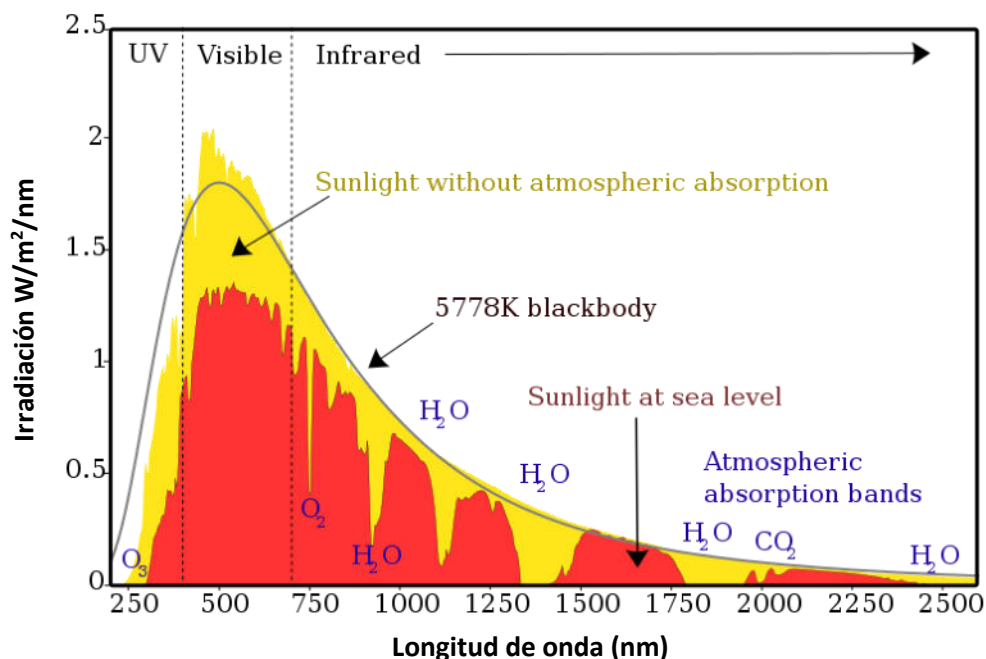


Figura 4. Espectro de irradiación de luz solar sobre la tierra (21)

El proceso de la fotocatalisis heterogénea se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos.

La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

1. Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
2. Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

La figura 5 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con radiación de energía suficiente. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los

nanosegundos, tiempo en el cual los electrones y huecos generados deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos C y D) (22). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan, y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A.

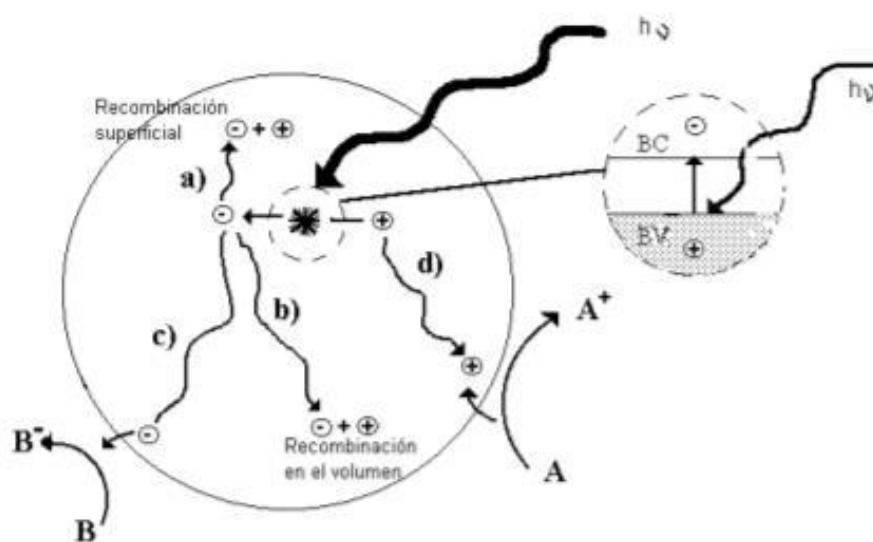


Figura 5. Procesos que ocurren en la interfaz del semiconductor bajo iluminación.

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia entre los niveles de energía del semiconductor y del par redox de las especies adsorbidas. Los  $h_{bv}^+$  de los semiconductores más usuales son oxidantes (+1 a +3,5 V) y los  $e_{bc}^-$  son moderadamente reductores (+0,5 a -1,5 V) (23). Así pues, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor.

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas. Por otra parte, como no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones), pueden tener importancia las reacciones inversas.

La baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea (20). Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico se han intentado diversas estrategias, entre ellas:

- **Modificación del semiconductor:** ya sea para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación. La separación efectiva de las cargas fotogeneradas puede conseguirse, por ejemplo, depositando metales en la superficie del semiconductor (24) (25). La presencia de depósitos metálicos crean interfaces de tipo metal-semiconductor. Otro aspecto muy estudiado ha sido el dopado del semiconductor con impurezas de metales de transición.
- **Uso de un sistema de semiconductores acoplados:** la iluminación de uno de los dos produce una respuesta en el otro semiconductor o en la interfaz entre los dos (26). Con ello se logra aumentar la eficiencia de la separación de cargas fotogeneradas y extender la respuesta a longitudes de onda más largas.
- **Uso de fotocatalizadores soportados con aplicación de potenciales eléctricos:** de esta forma, se separan las reacciones anódicas y catódicas, y se reduce drásticamente la recombinación electrón-hueco (20).

## 1.6 Óxidos metálicos semiconductores, fase $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

Durante las últimas décadas, los molibdatos de bismuto han recibido gran atención en el campo de la catálisis debido a que han demostrado la capacidad de actuar como semiconductores activados por la luz visible para actuar como fotocatalizadores en la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en agua, debido a su estrecha banda de energía.

El sistema binario  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$  se caracterizan por la presencia de fases con una estructura cristalina común de tipo Aurivillius donde las capas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  están intercaladas por capas similares a perovskita  $(\text{A}_n\text{O}_{3n-1})^{2-}$ , donde n representa el número de capas de perovskita presentes, típicamente  $n = 1$  ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) o  $n = 2$  ( $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ) para W,  $n = 1$  para Mo ( $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ). La figura 6 muestra el diagrama de fases del sistema binario  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$ .

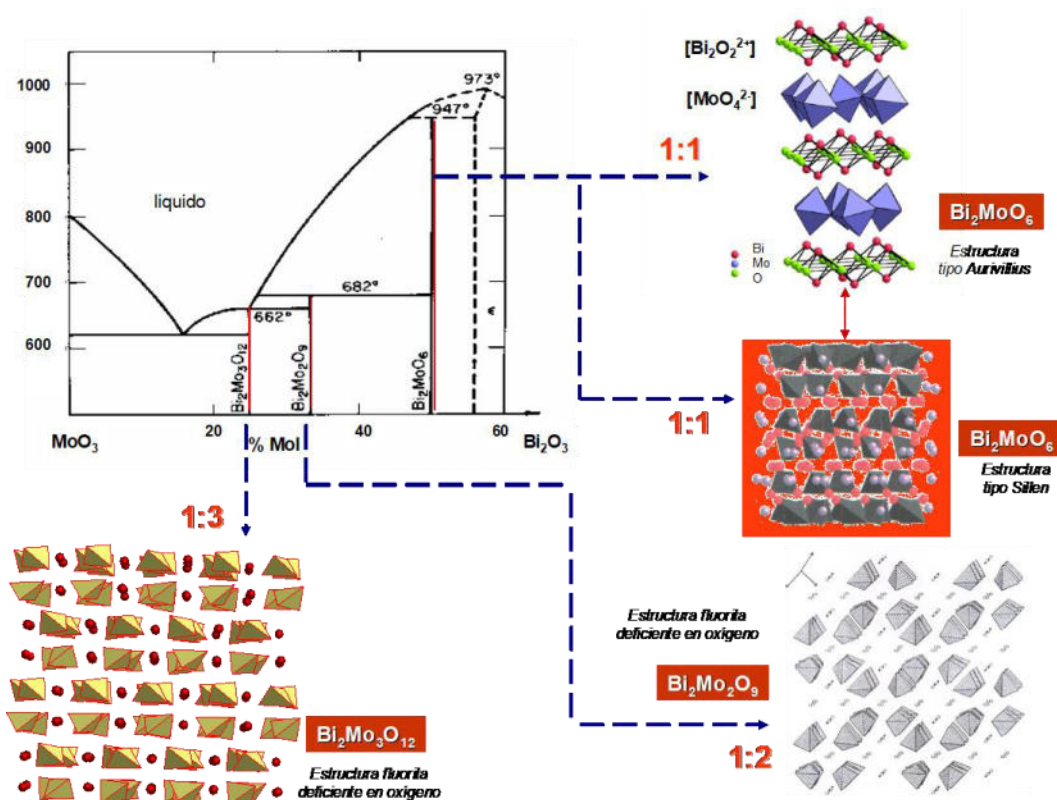


Figura 6. Principales óxidos formados dentro del diagrama de fases Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> y su estructura cristalina.

Como se puede observar en el diagrama, el Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> es uno de los compuestos más complejos que pertenecen a este sistema, debido a que cristaliza en cuatro fases polimórficas que se pueden aislar a diferentes temperaturas, donde cada una de ellas exhibe propiedades específicas que determinan su uso como material ferroeléctrico, conductor iónico y catalizador (27), (28), (29).

Este sistema tiene una relevancia tecnológica notable debido a que algunos óxidos dentro del sistema se han utilizado con éxito en aplicaciones industriales. En particular, las bien conocidas fases α-Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, β-Bi<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> y γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> las cuales se han estudiado ampliamente como catalizadores selectivos de la oxidación y amoxidación de olefinas

inferiores, especialmente para la deshidrogenación de n-buteno a 1,3-butadieno (30), (31), (32).

Shimodaira et al. informaron de la capacidad de los molibdatos  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  y  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  como fotocatalizadores en la evolución de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  a partir de una solución de  $\text{AgNO}_3$  mediante el uso de irradiación con luz visible. Su trabajo ha abierto un nuevo campo de aplicación de molibdatos como fotocatalizadores en reacciones fotocatalíticas heterogéneas (33). En los últimos dos años, varios autores han informado de la eficacia de la fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  como fotocatalizador en la degradación del colorante orgánico rodamina B (rhB) bajo irradiación con luz visible (34), (35), (36), (37), (38), (39), (40), al igual que en la degradación de índigo carmín con la modificación en la textura del semiconductor a través de procesos de síntesis por hidrotermal incorporando bajas concentraciones de EDTA la cual mejora sus propiedades fotocatalíticas (41). Un número de artículos publicados en torno a las aplicaciones de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  como fotocatalizador bajo irradiación de luz visible han demostrado la buena funcionalidad que esta fase tiene en la degradación de compuestos orgánicos, no sólo en colorantes sino también en compuestos resultantes de su degradación que se pueden encontrar en colorantes, pesticidas, plásticos como los fenoles, los cuales tienen propiedades cancerígenas, teratogénicas y mutagénicas (42). Por otro lado, también se han estudiado las fases  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ; sin embargo, su funcionalidad como fotocatalizadores comparados contra  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  ha sido menor (43), (44). Esta situación puede estar asociada con su estructura cristalina, mientras que  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  tiene una estructura cristalina basada octaedros de  $\text{MoO}_6$ ; las estructuras cristalinas de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  se estructuran en base a tetraedros de  $\text{MoO}_4$  (33).

Por este motivo, se han dirigido varios esfuerzos a sintetizar el óxido  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  con área superficial superior a la obtenida por la reacción clásica en estado sólido con el fin de incrementar su actividad catalítica. Por esta razón, se han presentado síntesis de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

mediante el uso de precursores de complejos orgánicos (34), síntesis asistida por microondas (36), (37), síntesis hidrotérmica (40), (45), (46), coprecipitación (47), y tratamiento ultrasónico (35), coprecipitación asistida por ultrasonido (48), así como mediante el uso de esferas de carbón coloidal para inducir la formación de esferas huecas de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  (42). La síntesis de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  mediante métodos de preparación alternativos, como los mencionados anteriormente, conduce a la síntesis de materiales con partículas pequeñas y áreas superficiales elevadas. Desde el punto de vista de la fotocatalisis heterogénea, estas características juegan un papel importante en el proceso de degradación. Por ejemplo, la síntesis de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  por la ruta del complejo orgánico produjo un material que redujo el tiempo de vida media de la RhB de  $t_{1/2} = 1543$  min (preparado por la reacción de estado sólido) a 32 min (34).

Teniendo en cuenta el potencial del óxido  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  como fotocatalizador, trabajos recientes han informado de la formación de películas delgadas del óxido mediante revestimiento por inmersión y la evaluación de sus propiedades fotoelectroquímicas (49), (50), (51). El uso del fotocatalizador en películas en lugar de suspensiones elimina el complicado proceso de eliminar el fotocatalizador de la solución una vez que se han eliminado los contaminantes. En este trabajo se analiza la posibilidad de obtener películas delgadas de óxido de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  por deposición por evaporación térmica. Siguiendo esta ruta, se sintetizaron películas delgadas y se caracterizaron mediante técnicas experimentales convencionales. Sobre la base de los resultados, se dilucidó el mecanismo de formación de la película  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ , teniendo en cuenta que ésta es la forma más práctica del uso de fotocatalizadores semiconductores, la cual puede ser adherida a sustratos inertes como el vidrio o cerámica (52), además de presentar la ventaja de no utilizar un tratamiento posterior para la remoción de la turbidez causada por las nanopartículas de los catalizadores en polvo. Este es un aspecto importante en lo que concierne a la toxicidad de nanopartículas residuales (53), además basados en estudios previos, la fase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  ha sido eficiente en la degradación de colorantes orgánicos (35) dado que presenta un valor de energía de

banda prohibida de  $E_g=2.7$  eV (33), siendo posible su activación por luz visible. Con el propósito de evaluar la actividad de la película preparada, se desarrolló un método de evaluación rápida de la de las películas  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  colocando una fina capa de RhB sobre la superficie del semiconductor así como en solución acuosa.

## 1.7. Hipótesis

El óxido  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  depositado en película delgada presenta actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos por acción de luz visible.

## 1.8 Objetivo general

Evaluar la actividad fotocatalítica del óxido  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  depositado por evaporación térmica en película delgada para la degradación de contaminantes orgánicos por acción de luz visible.

## 1.9 Objetivos específicos

1. Encontrar las condiciones experimentales para la evaporación térmica de la fase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sobre sustrato de vidrio.
2. Sintetizar mediante evaporación térmica películas delgadas de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  de distintos espesores (200 y 1000 nm) sobre sustrato de vidrio.
3. Caracterizar las películas mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y Espectrometría de rayos X (EDS).
4. Evaluar el valor de la banda de energía prohibida ( $E_g$ ) del óxido depositado en forma de película delgada.
5. Evaluar la actividad fotocatalítica de la película delgada de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  para la degradación de rodamina B (RhB).

## CAPÍTULO 2

### Experimentación

La presente tesis se desarrolló en el laboratorio de Deposición, ubicado en el CIIDIT y en el laboratorio de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL).

#### 2.1 Métodos

Este capítulo describe los equipos y condiciones utilizadas en las etapas de experimentación del presente proyecto.

##### 2.1.1 Síntesis de las películas delgadas de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ mediante evaporación térmica.

La metodología descrita en este punto cumple con el objetivo particular No.1.

Los sistemas de evaporación térmica se utilizan generalmente para procesos básicos de deposición de películas delgadas. El material a evaporar se coloca en un porta muestras conectado a una bobina la cual, mediante una corriente eléctrica, calienta el material aumentando su temperatura y ocasionando que el material comience a evaporarse. La temperatura y, por tanto, la tasa de evaporación del material, se controla mediante la cantidad de corriente aplicada. Una ventaja importante de la evaporación térmica es que no se requiere gas de proceso, por lo que el proceso se puede realizar en condiciones de muy alto vacío, lo que resulta en la incorporación de muy pocas impurezas en las películas depositadas. Ejemplo del uso de esta tecnología la podemos encontrar en la síntesis de

BiOCl depositado en sustratos de vidrio y con actividad fotocatalítica en la degradación de RhB y monóxido de nitrógeno (NO) (54).

En el presente proyecto, el primer paso para preparar las películas delgadas de  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> es preparar el polvo de la fase  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> mediante estado sólido utilizando el procedimiento que a continuación se describe:

**Síntesis de  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> mediante estado sólido:** Para preparar un gramo de esta fase se pesó 0.764 g de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 0.236 g de MoO<sub>3</sub> en una balanza analítica, posteriormente los polvos se colocaron en un mortero de ágata, se añadió acetona y se homogeneizó la pasta formada durante 15 minutos, finalmente la mezcla se colocó en un crisol de porcelana y se introdujo en una mufla a 550°C durante 96h. La fase sintetizada fue caracterizada mediante DRX para comprobar su formación.

**Formación de películas delgadas de la fase  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>:** Para la evaporación térmica del  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> se utilizó un equipo de deposición térmica y por haz de electrones Amod 204 Series System (TES) desarrollado por Angstrom Engineering® Company (figura 7), el cual consta de una bomba de agua que mantiene la refrigeración del sistema y una cámara a vacío donde se colocaron 2 g de  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> en un portamuestras localizado en la parte inferior de dicha cámara conectado a un circuito eléctrico TES. En la parte superior se colocó el sustrato (placas de vidrio) donde se depositará el material. Las condiciones de sublimación fueron previamente determinadas y controladas durante el proceso mediante el circuito eléctrico TES; es decir, la tasa de deposición fue determinada controlando la corriente que pasa través de la TRDS. Para evitar una evaporación abrupta de evaporación se seleccionó una tasa de evaporación baja de 1.2 Ås<sup>-1</sup>. En este estudio, la presión utilizada dentro de la cámara fue menor a 2 X10<sup>-6</sup> Torr.

Para estudiar la naturaleza del depósito, se utilizaron 2 diferentes tipos de sustratos: rejillas de cobre cubiertas con Fomvar de 3 mm de diámetro y placas de vidrio utilizadas comúnmente para microscopio de 20 mm X 60 mm. El proceso de deposición para el recubrimiento de las rejillas de cobre fue finalizado cuando el modo automático TES indicó que se había alcanzado un espesor de 30 nm, mientras que para el sustrato de vidrio, la deposición fue detenida cuando se alcanzaron los espesores de 150-200 nm. En el caso de la deposición del material sobre placas de vidrio, fue necesario hacerlo de manera intermitente, esto debido a los largos períodos de tiempo del proceso para fijar el material a una tasa baja de deposición la cual, de hacerse de manera directa, pudo haber ocasionado un sobrecalentamiento del sistema en el TES.



**Figura 7.** Equipo de deposición térmica y por haz de electrones Angstrom Engineering® (izquierda). Vista superior del interior de la cámara (derecha).

Posteriormente, las placas recubiertas con el material sublimado fueron sometidas a un calentamiento térmico a 550°C por 24 horas, los detalles se describen en la sección de resultados.

### 2.1.2 Caracterización de las películas delgadas de $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.

La metodología descrita en este punto cumple con los objetivos particulares No.2 a 4.

En primera instancia se realizaron pruebas de adherencia de la película de  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> al sustrato. La caracterización estructural de las películas se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), la morfología de las películas fue analizada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). La composición química de la superficie fue determinada por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS). Adicionalmente, se midieron sus propiedades ópticas y se calculó su energía de banda prohibida.

### 2.1.3. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica denominada Difracción de rayos X es ampliamente utilizada para conocer la estructura cristalina de un material. Su principio se basa en hacer pasar un haz monocromático del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material que lo golpea.

En el presente estudio, se utilizó la técnica de difracción de rayos X para corroborar la formación del  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> depositado en las placas de vidrio, para esto se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advanced Diffractometer con una fuente de radiación Cu K $\alpha$  equipado con un detector de alta velocidad Vantec. Los datos de las muestras fueron colectados en un rango de  $2\theta$  con un intervalo de 10° a 70° con rango de barrido de 0.05° cada 0.05s<sup>-1</sup>

#### 2.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen, que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

Para este estudio, el análisis de morfología y la composición de las películas de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  depositadas sobre sustrato de vidrio fue hecho en un microscopio electrónico de barrido (SEM) en un FEI Nova Nano SEM, operado a vacío.

#### 2.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia de Dispersión de Rayos X (EDS)

Para realizar el análisis de morfología y composición, se utilizó un microscopio de transmisión de electrones JEOL 2010 (TEM) operado a 200 kV.

Para el análisis se colocaron rejillas de cobre cubiertas con Fomvar de 3 mm de diámetro en la parte superior del equipo de deposición térmica. Posteriormente se evaporó el polvo  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  hasta que el TES indicó que se había alcanzado un espesor de 30 nm. Asimismo, se analizó cuantitativamente la composición del material depositado sobre las rejillas de cobre mediante EDS.

### 2.1.6 Espectroscopia UV-Visible de reflectancia difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa es un método de caracterización óptica de sólidos y muestras de polvo fino muy útil en la actualidad, ya que permite obtener espectros de muestras de materiales cerámicos de manera eficaz y en corto tiempo (55).

El fenómeno de reflectancia difusa tiene lugar cuando existe una interacción entre la radiación electromagnética y la materia en el rango de 190 nm a 800 nm. Se puede definir a la reflectancia difusa como la fracción de radiación incidente que es reflejada por las muestras en todas las direcciones (56) y puede ocurrir de tres maneras: especular, irregular y particulado (57).

El método convencional empleado es la teoría de Kubelka-Munk, la cual establece que partiendo de la capa formada por partículas uniformes y aleatoriamente distribuidas, éstas absorben y dispersan la luz (55). Esta teoría funciona mejor con muestras ópticamente gruesas, donde más del 50% de luz se refleja y menos del 20% se transmite. Empleando dicha consideración, la teoría establece la relación entre el coeficiente de absorción  $K$  y el coeficiente de dispersión  $S$ , de la siguiente manera:

**Ecuación 1** 
$$FKM \equiv F(R_{oo}) = \frac{(1-R_{oo})^2}{2R_{oo}} = \frac{K}{S}$$

Donde:

$F(R_{oo})$ : es la función de remisión de Kubelka- Munk

$K$ : Coeficiente de absorción

$S$ : Coeficiente de Dispersión

$R_{oo}$ : la relación de la reflectancia de la capa infinitamente gruesa de la muestra con respecto a la referencia.

Para calcular la energía de banda prohibida del semiconductor  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, fue necesario obtener los espectros de las películas delgadas mediante el análisis por reflectancia difusa, para ello, se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 con esfera de integración. Las muestras a analizar fueron depositadas en pequeños contenedores de polietileno y colocadas en el equipo en medio de un patrón estándar de sulfato de bario y la esfera de integración. Posteriormente fueron irradiadas con energía cuya longitud de onda se encontraba en el rango 200 a 900 nm.

La energía de banda prohibida ( $E_g$ ) fue calculada para las diferentes muestras usando la ecuación de Tauc:

**Ecuación 2**

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^m/2$$

Donde:

$\alpha$  = Coeficiente de absorción lineal de la materia

$h\nu$  = Energía del fotón

$A$  = Constante de proporcionalidad

$E_g$  = Energía de banda prohibida

$m = 1$  (para una transacción directa entre la banda

El coeficiente de absorción  $\alpha$  es directamente proporcional a la función de Kubelka-Munk por lo que puede ser sustituido por  $F(\text{Roo})$  en la ecuación de Tauc, la ecuación quedaría de la siguiente manera:

**Ecuación 3**

$$(h\nu F(\text{Roo}))^2 = A(h\nu - E_g)$$

Para obtener el valor de  $E_g$  se extrapola una línea tangente al punto de inflexión de la curva e intersectándola con el eje "y", el valor que se presenta sería  $\alpha = a$  a cero, obteniendo de manera directa el valor de la energía de banda prohibida (58):

### Ecuación 3.1

$$E_g = h\nu$$

#### 2.1.7 Evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas delgadas de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ .

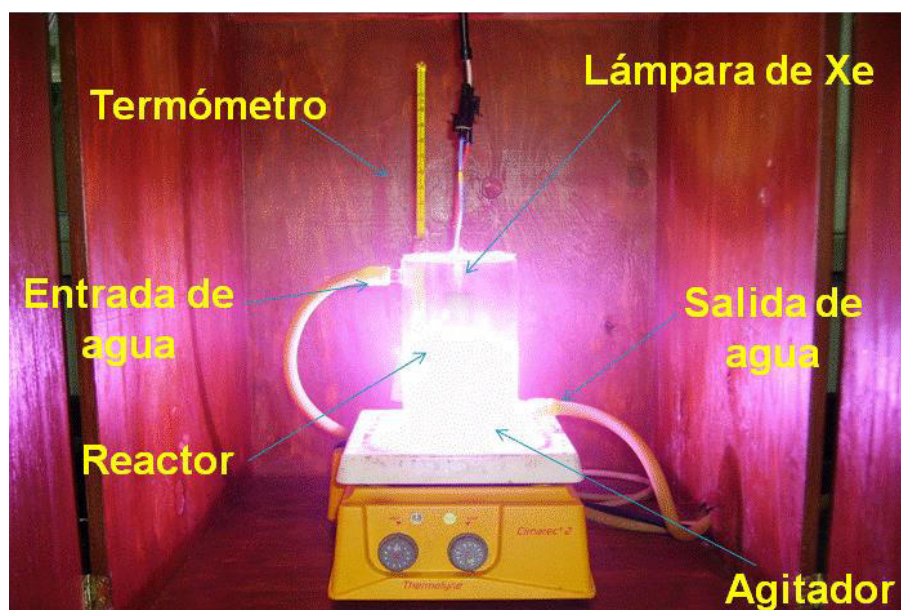
La metodología descrita en este punto cumple con el objetivo particular No.5.

##### *Evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas:*

Los experimentos fotocatalíticos fueron llevados a cabo utilizando una lámpara de de Xe de 10,000 K con un flujo luminoso de 2100 lm como fuente de luz visible. El espectro de emisión de la lámpara de Xe fue medido en un espectrofotómetro de UV-Vis. observándose una contribución casi despreciable de radiación UV ( $\lambda < 390$ ); sin embargo, esta fue filtrada hasta en un 90% por el contenedor a base de borosilicato donde fue colocada la lámpara.

En un primer experimento se verificó la actividad del material  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  depositado en las placas de vidrio de 1000 nm de espesor, colocando 0.4 mL de una solución de 0.005 M de RhB en etanol, dispersada mecánicamente sobre la placa de vidrio. Posteriormente, el sustrato de vidrio con  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y RhB fue colocado verticalmente a 5 cm de distancia de la fuente de luz. Adicionalmente, la misma cantidad de RhB fue colocada sobre una placa de vidrio libre de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , este último, fue utilizado como referencia. El sistema fue rodeado de una chaqueta de enfriamiento mediante recirculación de agua para mantener controlada la temperatura a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . La decoloración de la RhB fue monitoreada visualmente a diferentes intervalos de tiempo durante un período de 7 h.

Por otra parte, se realizaron ensayos de fotodegradación en un reactor cilíndrico de 300 mL (figura 8), elaborado con borosilicato, el cual evita en un 90% el paso de luz ultravioleta. En la parte interna del reactor se colocó la solución del colorante y el fotocatalizador en agitación continua durante todo el proceso. El reactor cuenta además con un sistema de recirculación de agua que permitió mantener constante la temperatura de la dispersión del colorante a  $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . En la parte superior del reactor, se colocó una tapa, la cual posee un espacio en el centro donde es colocada la lámpara de xenón, asimismo, dicha tapa posee dos orificios que permitieron introducir por un lado un termómetro y por el otro, pipetas para la toma de muestras durante el período de tiempo de la reacción.



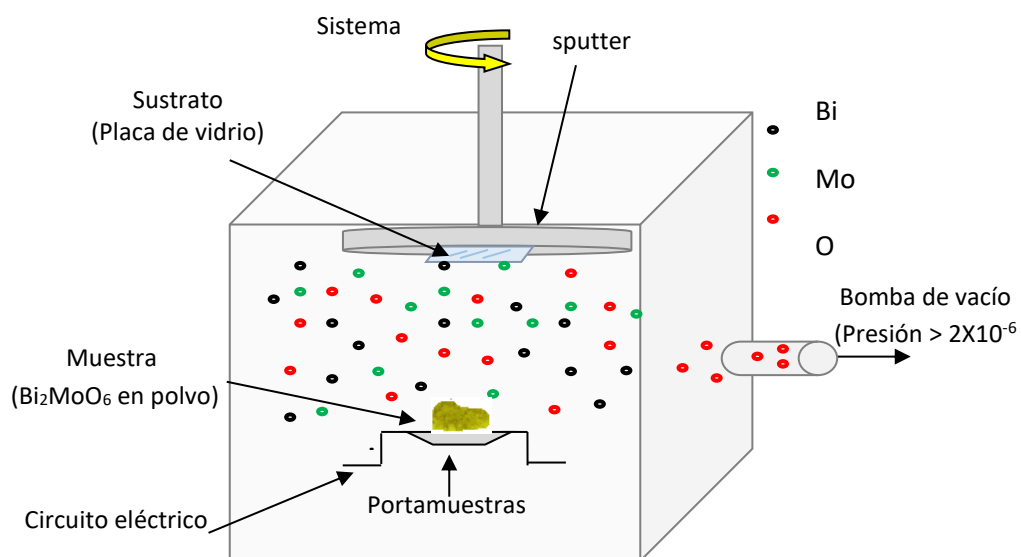
**Figura 8.** Reactor utilizado para la fotodegradación de Rodamina B

## CAPÍTULO 3

### Resultados y discusión

#### 3.1 Síntesis de las películas delgadas de $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> mediante evaporación térmica.

Como se observa en la figura 9, el polvo policristalino de  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> se descompone en sus elementos metálicos Bi<sup>0</sup> y Mo<sup>0</sup> por lo cual fue necesario proporcionar un calentamiento adicional a las películas para recuperar el oxígeno perdido durante el proceso y favorecer la formación de la fase  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> este calentamiento se realizó a 550°C por 24h en una mufla para la formación del óxido buscado.

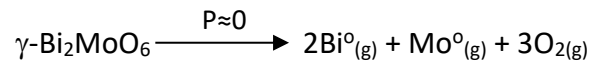


**Figura 9** Esquema grafico de la descomposición/evaporación del polvo policristalino  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> y la posterior deposición de los elementos metálicos sobre el sustrato.

El proceso mediante el que se obtienen las películas delgadas de  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> se puede sintetizar en 4 etapas descritas a continuación:

- 1) El polvo policristalino de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  es calentado mediante un circuito eléctrico.
- 2) El  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  se descompone en sus elementos metálicos como lo muestra la ecuación 4.

#### Ecuación 4

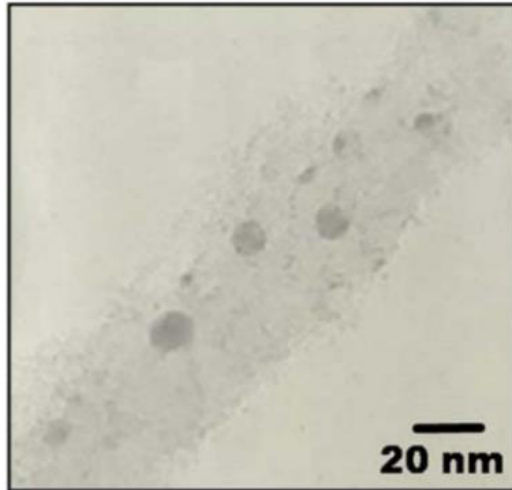


- 3) Deposición de  $\text{Bi}^0$  y  $\text{Mo}^0$  sobre el sustrato de vidrio.
- 4) Calentamiento a  $550^\circ\text{C}$  por 24h

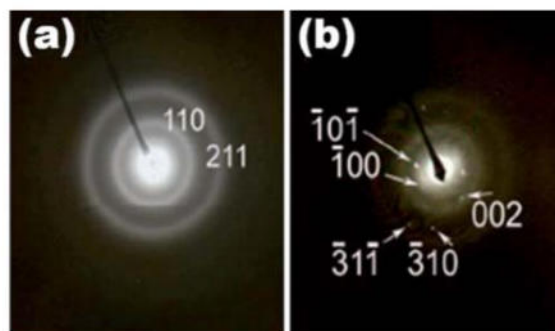
### 3.2 Caracterización estructural

La figura 10 muestra la micrografía por TEM de las partículas depositadas cuando se utilizó una rejilla de cobre como sustrato en el experimento. En la imagen se puede observar nanopartículas esféricas entre 12 y 17 nm de diámetro y algunas otras de menor tamaño.

Estas nanopartículas más pequeñas tienen una apariencia de puntos y un tamaño inferior a 3 nm. Cuando se realizó una prueba de difracción de electrones para toda la imagen, se obtuvo un patrón de difracción en anillo, como se muestra en la figura 11a. El patrón de difracción en anillo indica pequeños cristales, algunos de ellos fueron más pequeños que el diámetro del haz de electrones del TEM. Estos anillos fueron indexados sobre la base de los planos (1 1 0) y (2 1 1) de la estructura cristalina bcc del Mo elemental.



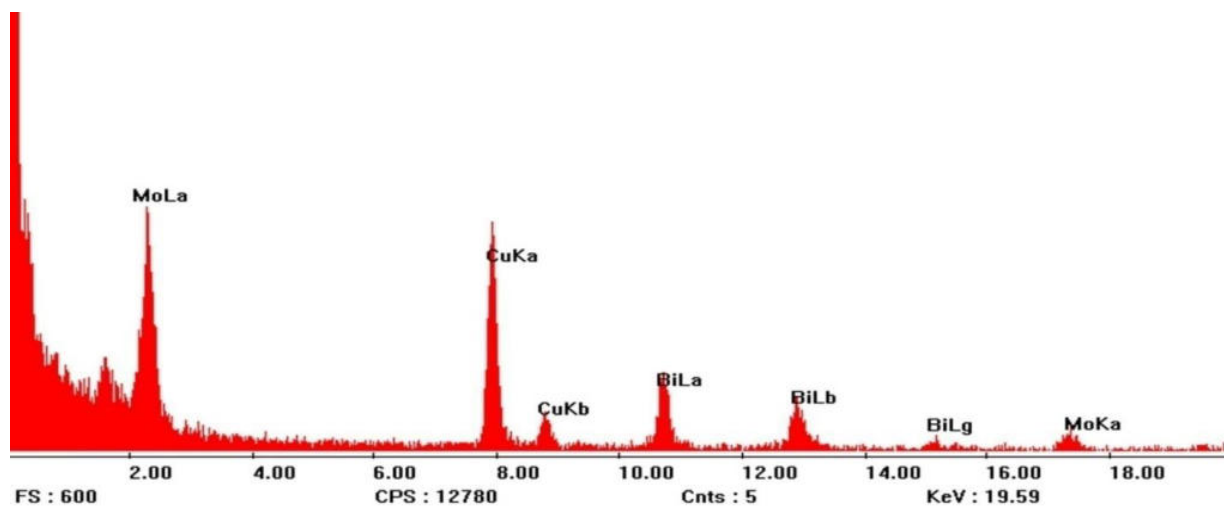
**Figura 10.** Micrografía tomada por TEM de partículas depositadas en rejillas de cobre.



**Figura 11.** Difracción de electrones de partículas depositadas en rejilla de cobre.

Cuando el diámetro del rayo de electrones fue reducido a 5 nm para alcanzar las condiciones de nanodifracción, un patrón de difracción puntual fue obtenido como se muestra en la figura 11b. La prueba de nanodifracción se llevó a cabo para analizar la nanopartícula en el centro de la imagen con el fin de obtener su estructura cristalina. Pero como se puede observar, es posible que el haz de electrones haya alcanzado más de una nanopartícula, ya que se obtuvo un patrón de difracción con más de una orientación. La indexación de estos patrones reveló que todos los puntos correspondieron a los planos de la estructura cristalina hexagonal del Bi. Por otro lado, en la misma figura 11b, los anillos previamente observados de la estructura del Mo fueron observados con menor intensidad,

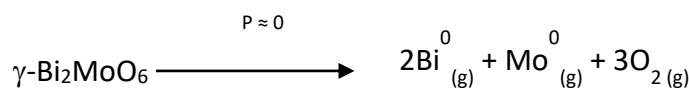
lo que significa que durante las pruebas de nanodifracción se alcanzaron algunas nanopartículas de Mo.



**Figura 12.** Análisis mediante EDS de las partículas depositadas en la rejilla de cobre.

El análisis de rayos X de energía dispersiva (EDS) que se muestra en la Figura 12 confirmó la presencia de Bi y Mo, como se dedujo de los resultados del análisis TEM discutido anteriormente. Los anterior indica que el proceso de evaporación del material va acompañado de la descomposición del óxido en sus elementos correspondientes como se representa en la siguiente reacción química:

**Ecuación 5**



Tras este proceso, las nanopartículas de ambos elementos se depositaron sobre el sustrato en su forma metálica. Las nanopartículas de Bi parecen corresponder a las zonas más grandes del patrón de difracción, mientras que las nanopartículas de Mo parecen ser

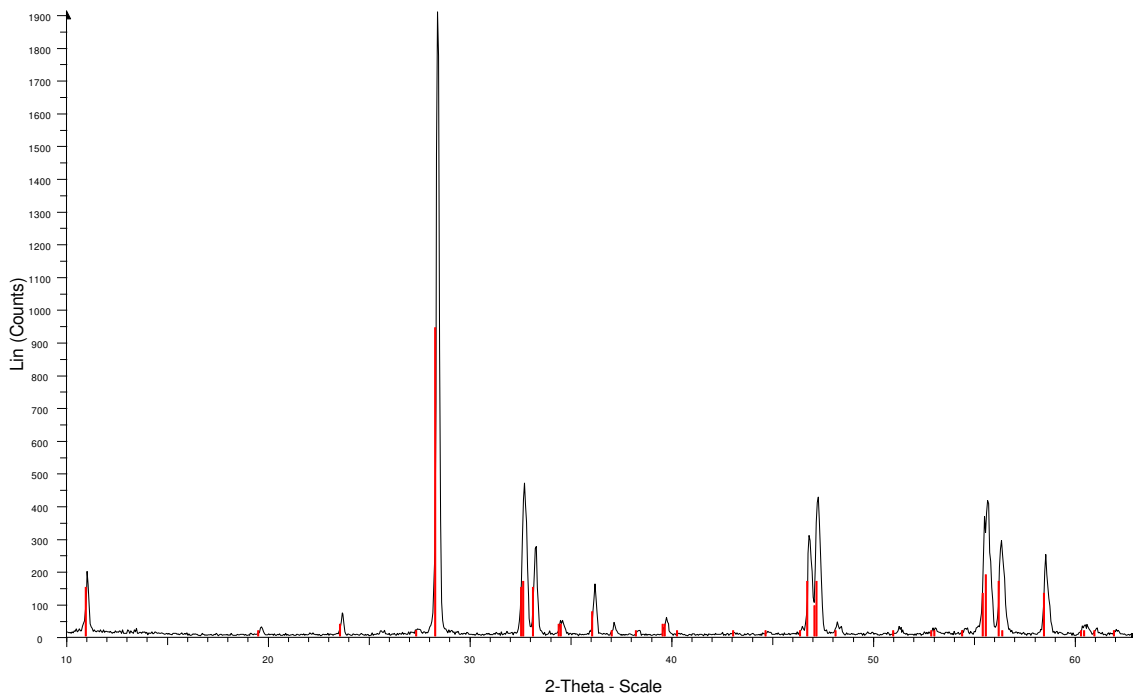
las más pequeñas con formas de puntos. Estos diferentes tamaños podrían atribuirse a la diferencia en el punto de fusión de ambos elementos. Los puntos de fusión de Bi y Mo son 271°C y 2610 °C, respectivamente. Esta enorme diferencia en el punto de fusión puede ser el origen de que los nanocristales de Bi sean más grandes que los de Mo. Cuando el Mo evaporado entra en contacto con el sustrato que tiene una temperatura superficial de ~80 °C, el Mo pasa a la fase sólida, pero el tamaño del cristal dejará de crecer rápidamente porque la diferencia entre la temperatura de la superficie (80 °C) y la temperatura de crecimiento del grano que está relacionada con el punto de fusión (2610 °C). Por su parte, para el Bi, esta diferencia es menor, lo que da más posibilidades de formar cristales más grandes. En un trabajo anterior la formación de especies reducidas durante la evaporación térmica de TiO<sub>2</sub> incluyó la formación de Ti metálico (59).

En la figura 13a se puede apreciar el sustrato de vidrio, posteriormente el material depositado sobre sustrato de vidrio, justo después de la evaporación térmica el óxido  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, es decir, previo al tratamiento térmico (figura 13 b) y después del tratamiento térmico a 550°C (Figura 13c). El sustrato de vidrio que contiene el material depositado, pero sin tratamiento térmico, presentó un aspecto metálico oscuro, lo que concuerda con los resultados obtenidos por el análisis TEM que indica la presencia de un depósito metálico. Para lograr la formación del óxido  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> en el sustrato de vidrio, la película se calentó a 550°C durante 24 h bajo una atmósfera de oxígeno. El resultado del tratamiento térmico fue un notable cambio de color de negro a amarillo pálido. Este color podría estar relacionado con el color amarillo del óxido  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>. Esta suposición fue validada por los experimentos de difracción de rayos X (XRD).



**Figura13.** a)Placa de vidrio de 25 mm X 75 mm, b) vidrio +  $2\text{Bi}^{\circ} + \text{Mo}^{\circ}$ , antes del tratamiento térmico y c)  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ , después del tratamiento térmico.

La Figura 14 muestra los patrones de difracción obtenidos mediante DRX del polvo de la fase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  obtenido mediante estado sólido, el cual es un material de color amarillo y fue sintetizado a una temperatura de  $550^{\circ}\text{C}$  por 96 h. La imagen demuestra que, a esta temperatura, la reacción se llevó a cabo por completo ya que no se observan impurezas de los óxidos precursores al nivel de resolución de la técnica analítica de caracterización. En primer lugar, se puede ver que las intensidades de las líneas de difracción de los materiales en polvo (Figura 14 y 15) fueron más intensas que las correspondientes a la fase en forma de película delgada (Figura 16 -19) debido a diferencias en su grado de cristalinidad.



**Figura 14.** Difracción de Rayos X para el polvo policristalino de la fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  obtenido mediante estado sólido a  $550^\circ\text{C}$  por 96 h.

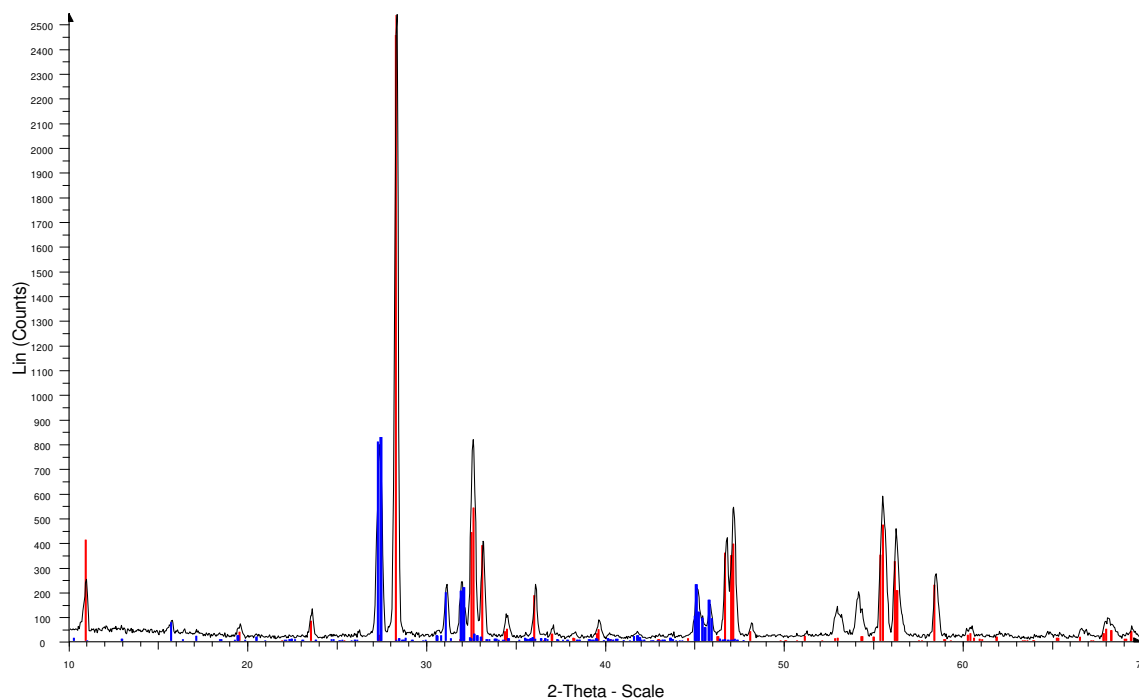
Ahora, como se puede ver en la figura 14, el patrón de DRX de los polvos de óxido prístinos obtenidos por reacción en estado sólido correspondieron a la estructura de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , representado por las líneas rojas en dicha figura con Tarjeta JCPDS No. 84-0787.

Los polvos residuales después del proceso de evaporación (figura 15) fueron sometidos a análisis de difracción de rayos X, los resultados obtenidos indicaron la presencia de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{H-Bi}_2\text{MoO}_6$  (Tarjeta JCPDS No. 82-2067), lo que significa que durante las condiciones de evaporación,  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  experimentó una transición de fase a su polimorfo de alta temperatura ( $\text{H-Bi}_2\text{MoO}_6$ ), figura 16. Estos resultados indican que, aunque el material de evaporación de la fuente experimentó una transición de fase, la composición química del material se mantuvo inalterada (relación atómica: 2Bi, Mo, 6O). La formación y deposición de Bi metálico fue confirmada mediante pruebas con DRX sobre un sustrato de

vidrio, mientras que no se observó por esta técnica evidencia de la formación de Mo metálico (figura 17).



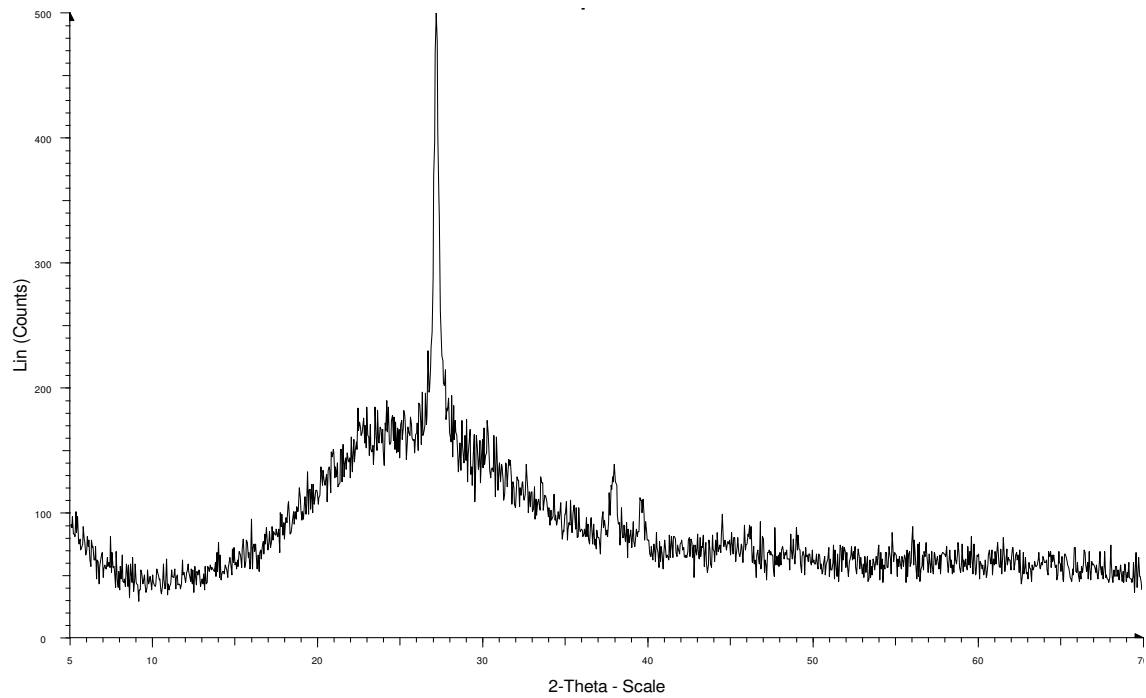
**Figura 15.** a) Polvo de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  antes del proceso de evaporación térmica, b) polvo residual de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  después del proceso de evaporación.



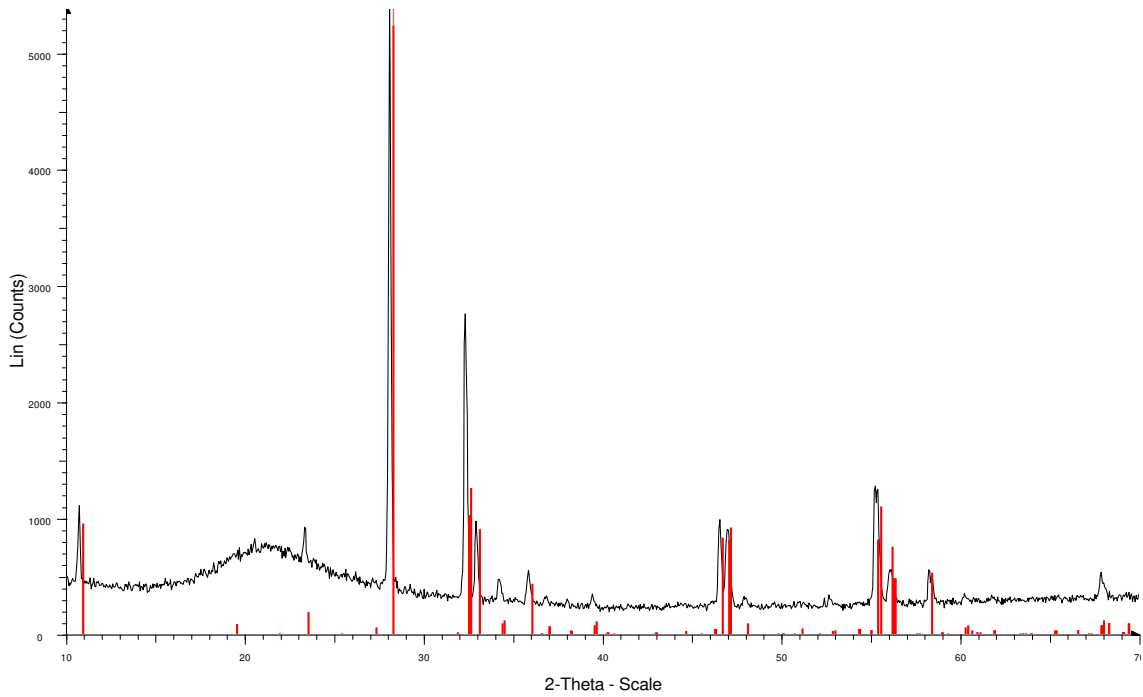
**Figura 16.** Difracción de Rayos X para el polvo policristalino de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  remanente en el portamuestras, después de la evaporación térmica, línea azul H- $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (Tarjeta JCPDS No. 82-2067), línea roja Koechlinita ( $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ) (Tarjeta JCPDS No.01-072-1524)

Este hecho puede deberse al pequeño espesor de la película ( $\sim 200$  nm). La estructura bimetalica (JCPDS Card No. 44-1246) corresponde a la estructura observada previamente durante el análisis TEM. Finalmente, cuando la película se trató térmicamente

bajo atmósfera de oxígeno, se observó la formación del óxido  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  en forma pura, figura 18.

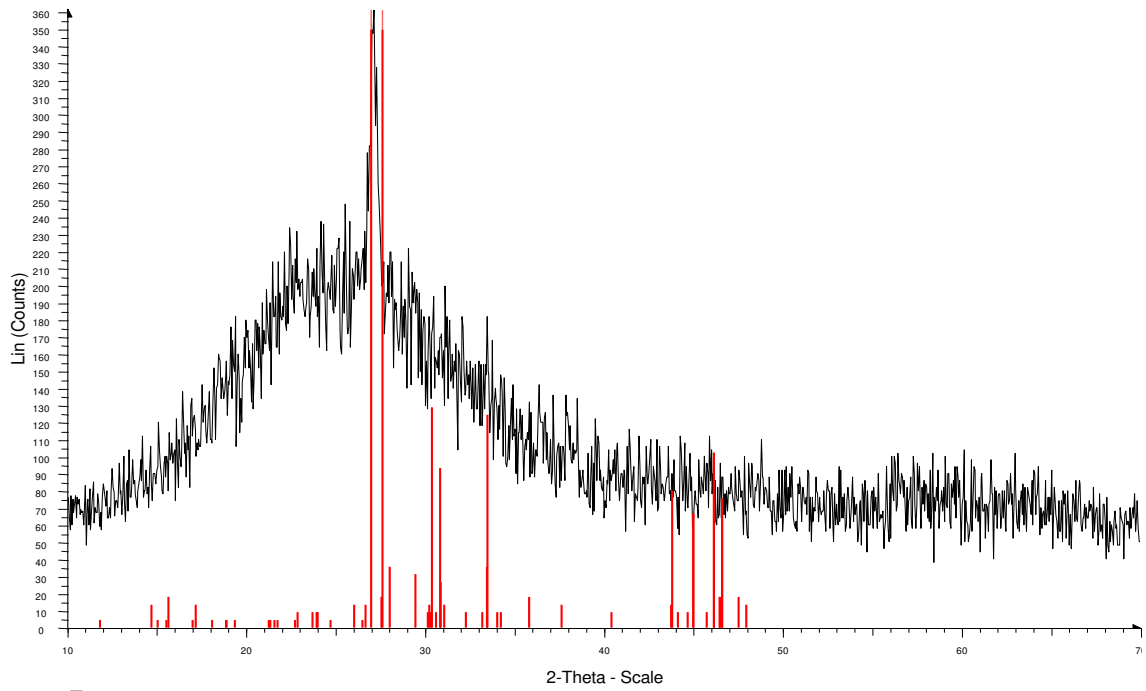


**Figura 17.** Difractograma de la película delgada de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  de 200 nm de espesor antes del tratamiento térmico.

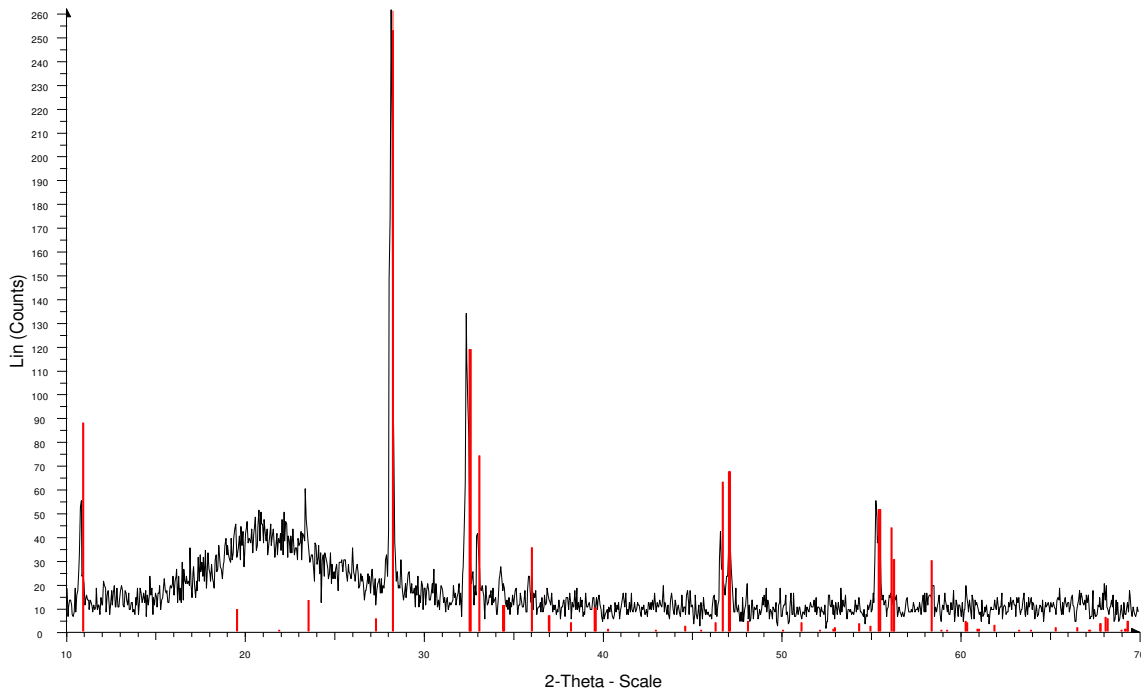


**Figura 18.** Difractograma de la película delgada de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  de 200 nm de espesor después del tratamiento térmico.

El mismo tratamiento se hizo para las placas de 1000 nm de espesor, las cuales mostraron un comportamiento similar, demostrando la descomposición del óxido  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  (figura 19) y volviendo a formar la fase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  después del tratamiento térmico (figura 20).



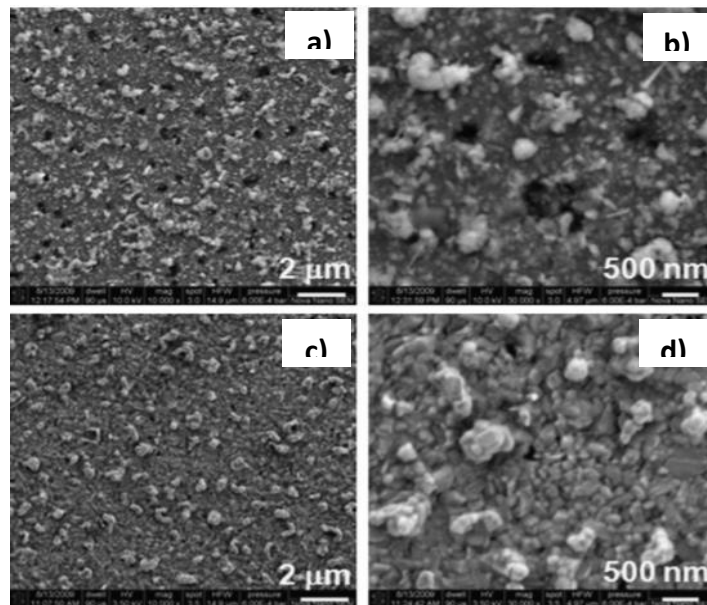
**Figura 19.** Difractograma de la película delgada de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  de 1000 nm de espesor antes del tratamiento térmico.



**Figura 20.** Difractograma de la película delgada de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  a 1000 nm después del tratamiento térmico.

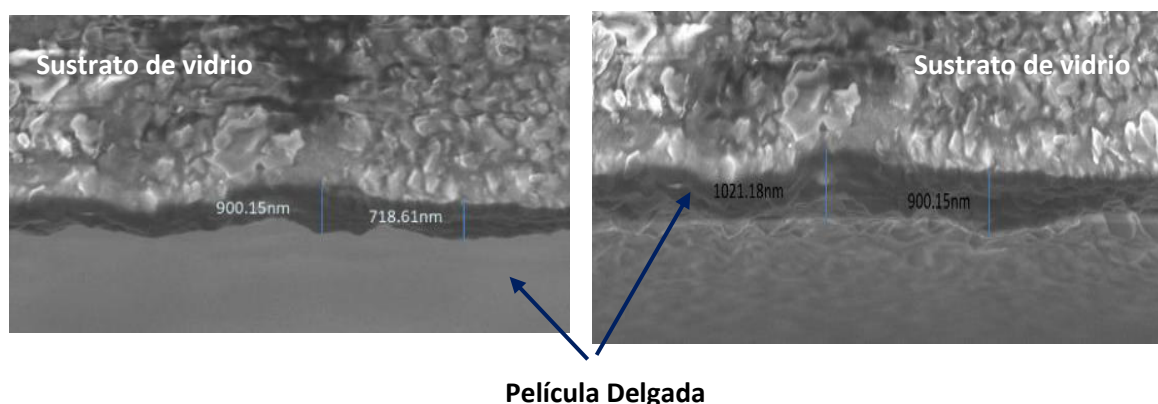
### 3.3 Caracterización morfológica

La morfología de las películas delgadas depositadas sobre el sustrato de vidrio también se analizó mediante SEM. La figura 21 presenta las imágenes SEM de la película delgada depositada sobre el sustrato de vidrio (figura 21 a y b) y las imágenes de la misma película delgada después del tratamiento térmico (figura 21 c y d). En ambos casos a bajo aumento (figura 21 a y c), se observó una superficie del sustrato de vidrio completamente cubierta, aunque la película sin tratamiento térmico mostró una superficie más porosa. Esto se confirmó a alta magnificación, como se muestra en la figura 21 b) y d). A mayor aumento, en la figura 21 d se observó una imagen más densa con un tamaño de poro  $< 100\text{nm}$  para la superficie tratada térmicamente, mientras que la superficie que no fue tratada térmicamente se observó un aumento en el número de poros con un tamaño aproximado entre los  $100\text{-}200\text{ nm}$  (figura 22 b).



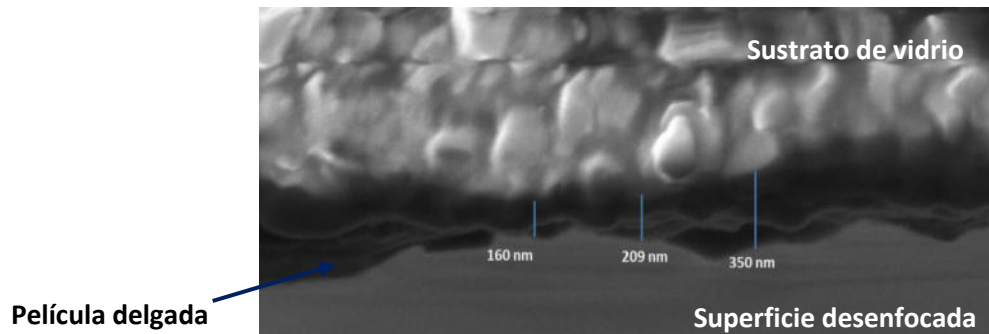
**Figura 21.** Imágenes obtenidas mediante SEM de las películas metálicas delgadas depositadas en sustrato de vidrio sin tratamiento térmico (a y b) y las películas después del tratamiento térmico, con la formación de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  (c y d).

La técnica de microscopía electrónica de barrido nos permitió determinar el espesor promedio de las películas sintetizadas. En la figura 22 se muestran espesores alrededor de los 718 y 1021 nm de espesor lo cual nos indica que el depósito no se realizó de manera uniforme. Sin embargo, este valor promedio fue muy cercano a las condiciones establecidas en el equipo para este caso los 1000 nm.



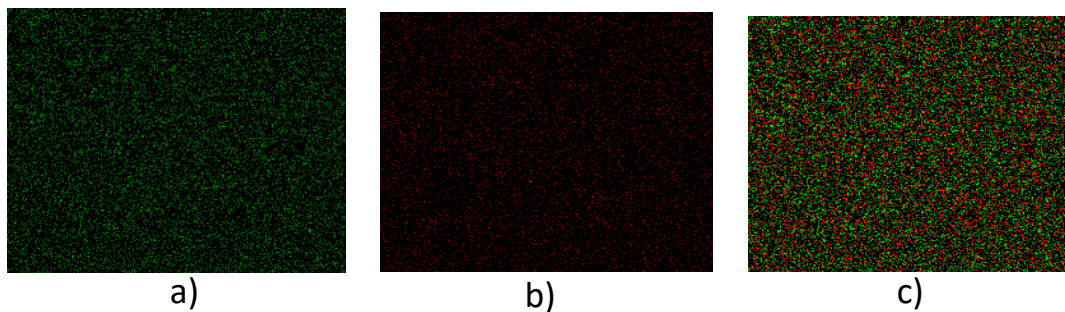
**Figura 22.** Espesores de películas delgadas de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  obtenidos mediante un microscopio electrónico de barrido.

Por otra parte, las micrografías de las películas programadas a 200 nm de espesor, se muestran en la figura 23. Como se puede apreciar, los espesores de estas películas se encontraron entre los 150 a 350 nm por lo que al igual que en las películas de 1000 nm, los espesores obtenidos respecto al valor programado en el equipo de evaporación fueron ligeramente variables, es debido a que el recubrimiento no fue uniforme en toda su superficie.



**Figura 23.** Imágenes obtenidas de las películas depositadas en sustrato de vidrio de 200nm de espesor después del tratamiento térmico.

Por otra parte, la relación atómica de Bi/Mo de la película se determinó mediante el análisis EDS, el resultado obtenido fue de 2.18 la cual es muy cercana a la relación del polvo esperada de 2.

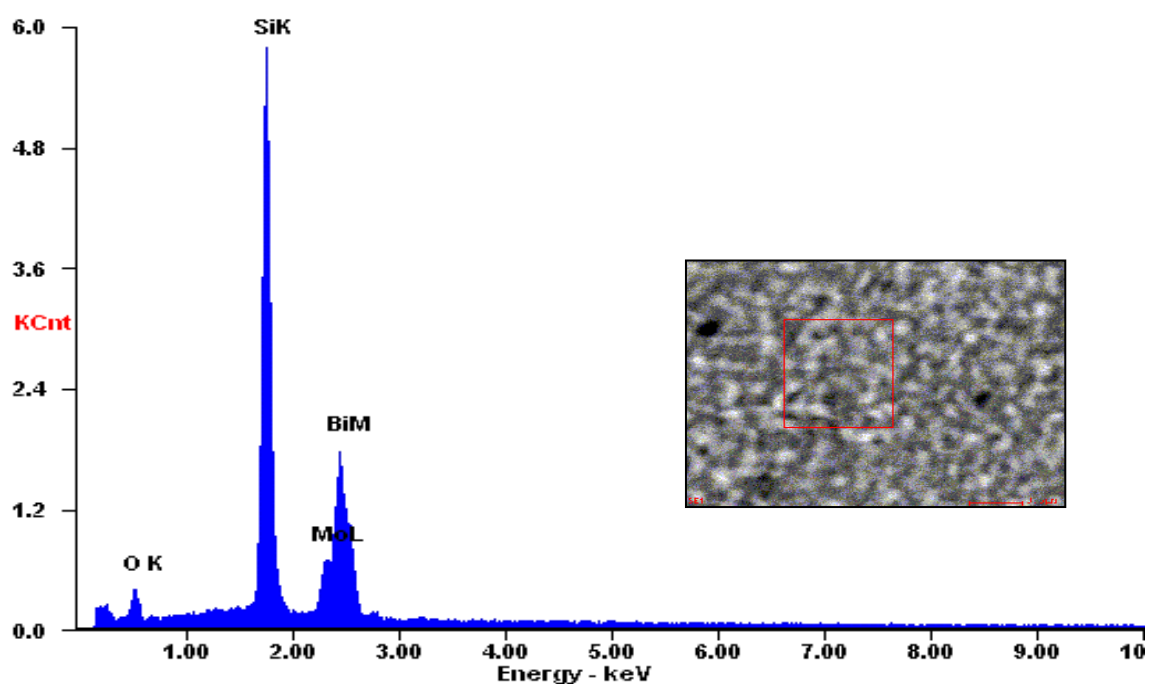


**Figura24.** Mapeo de la distribución de elementos en la película delgada antes del tratamiento térmico a) Bi<sup>o</sup>, b) Mo<sup>o</sup> c) 2Bi<sup>o</sup>+Mo<sup>o</sup>.

En la figura 24 se observó una distribución uniforme de Bi<sup>o</sup> y Mo<sup>o</sup> lo cual contribuyó a que la relación de 2 Bi<sup>o</sup>y Mo<sup>o</sup> se mantuviera y facilitara la formación de la fase  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> después del tratamiento térmico. Esta relación se confirmó con el análisis de EDS realizado a la misma película. Los resultados se muestran en las figuras 25 a 27 y tablas No.3 y No.4

**Tabla No. 3.** Composición de la película delgada de  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> antes del tratamiento térmico determinada mediante el análisis de EDS.

Elemento	Análisis puntual		Considerando solo Bi° y Mo°	
	%Peso	%Atómico	%Peso	%Atómico
<i>OK</i>	7.56	23.44		
<i>SiK</i>	33.79	59.7		
<i>MoL</i>	10.5	5.43	16.87	30.65
<i>BiL</i>	48.15	11.43	83.13	69.35

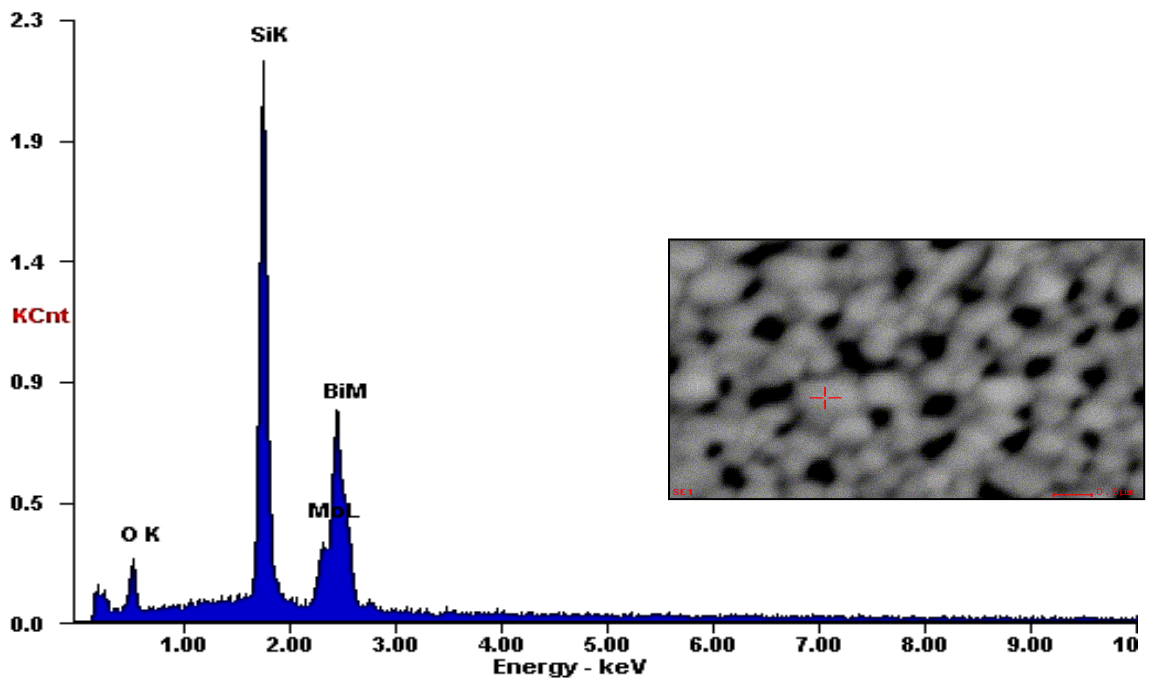


**Figura 25.** Análisis de EDS para la composición de los elementos (análisis de área) antes del tratamiento térmico de la película depositada.

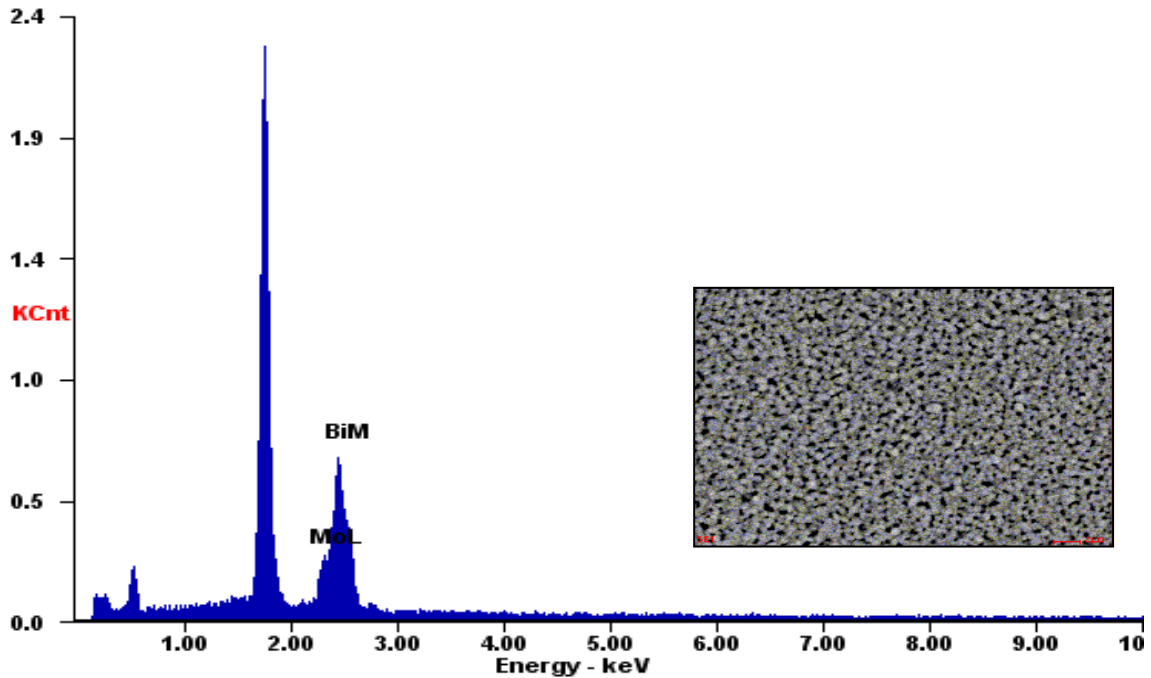
En las figuras 26 y 27 se presentan los espectros obtenidos mediante el análisis de EDS realizados a la película de  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> después del tratamiento térmico, sus % en peso y % atómico se muestran en la tabla 4.

**Tabla No. 4.** Composición de la película delgada de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  después del tratamiento térmico determinada mediante el análisis de EDS (análisis puntual)

Elemento	Análisis puntual		Análisis puntual Considerando solo Bi° y Mo°		Análisis área considerando solo Bi° y Mo°	
	%Peso	%Atómico	%Peso	%Atómico	%Peso	%Atómico
<i>OK</i>	10.77	32.67				
<i>SiK</i>	29.41	50.81				
<i>MoL</i>	16.87	30.65	15.4	28.39	21.94	37.98
<i>BiL</i>	83.13	69.35	84.6	71.61	78.06	62.02



**Figura 26.** Análisis de EDS de la película de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  después del tratamiento térmico.



**Figura 27.** Análisis de EDS de la película de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  después del tratamiento térmico (sin tomar en cuenta el silicio y el oxígeno), análisis en área.

Al comparar las figuras 26 y 27 podemos observar que la relación entre Bi y Mo se vio afectada cuando el análisis se realizó de manera puntual (figura 26) y en un área (figura 27), obteniéndose una relación de 2.52 al hacerlo de manera puntual (figura 26) y una relación de 1.63 al realizar el análisis por área (figura 27).

Además de los análisis realizados de EDS, los resultados obtenidos de DRX corroboran la formación estequiométrica de la fase cristalina  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  la cual ocurre a una relación de Bi:Mo de 2:1.

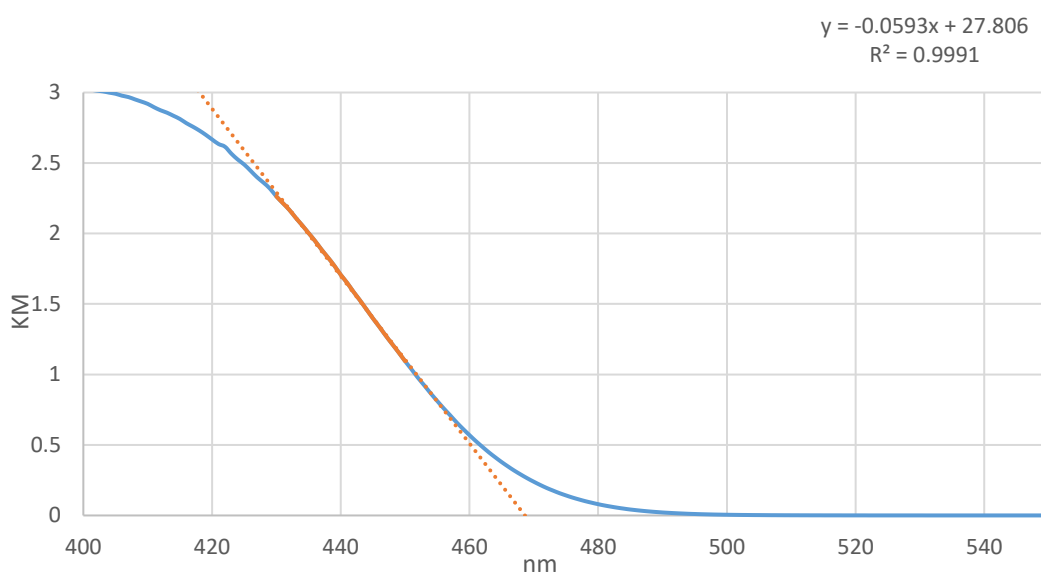
### 3.4 Propiedades ópticas de las películas delgadas de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

Se realizó el análisis de reflectancia difusa para las placas de 200nm y 1000 nm, así como también para el polvo obtenido mediante síntesis por reacción en estado sólido. La energía de banda prohibida se calculó utilizando el método de Kubelka-Munk (55), para ellos se

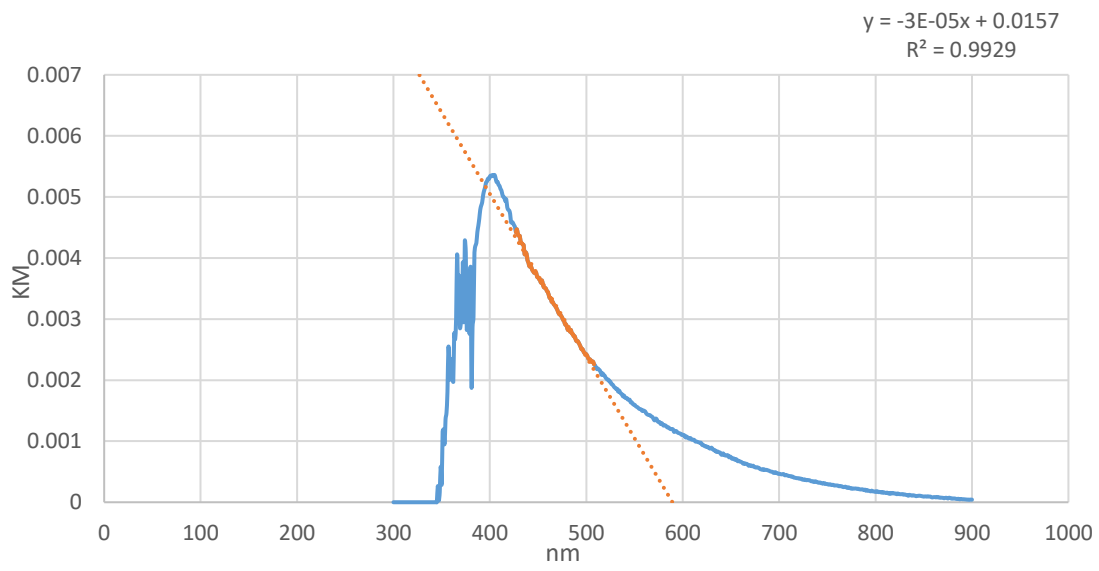
utilizaron las gráficas presentadas en las figuras 28 a 33. Los resultados se muestran en la tabla 5. El resultado promedio para las placas de 200 nm y 1000 nm fue de 2.20 eV y 2.27 eV respectivamente el cual difirió ligeramente del valor de  $E_g$  obtenido (2.63 eV) al medir el polvo preparado de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  vía reacción estado sólido.

**Tabla No. 5.** Valores obtenidos del valor de energía de banda prohibida calculados para muestras de película delgada de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$

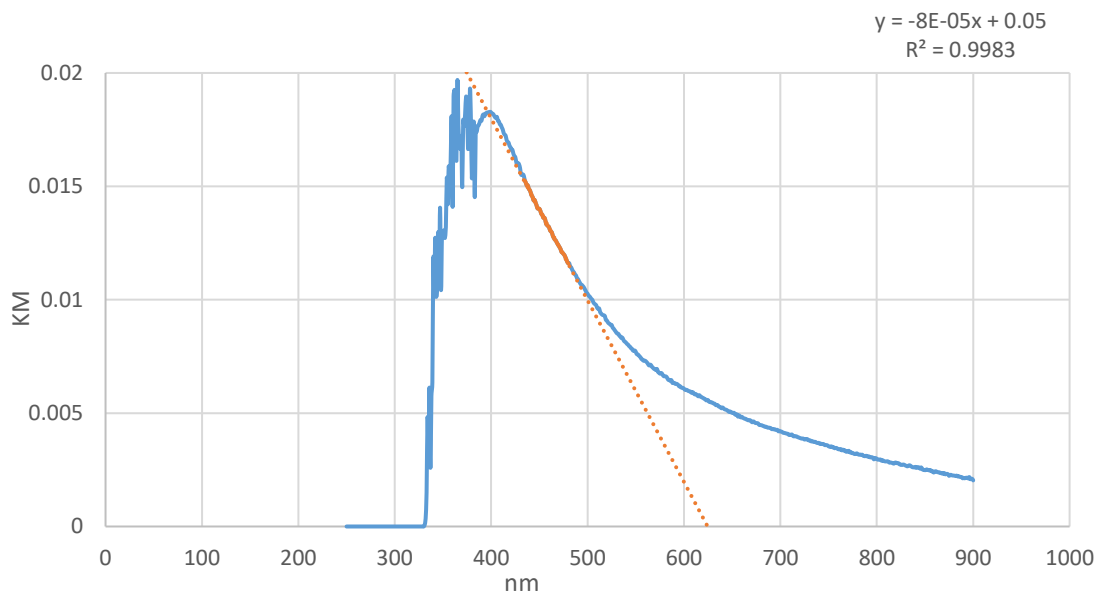
Muestra	$E_g$ (eV)
200 nm Placa 1	2.369
200 nm Placa 2	1.984
200 nm Placa 3	2.244
1000nm Placa 1	2.473
1000nm Placa 2	2.068
$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ Polvo	2.632



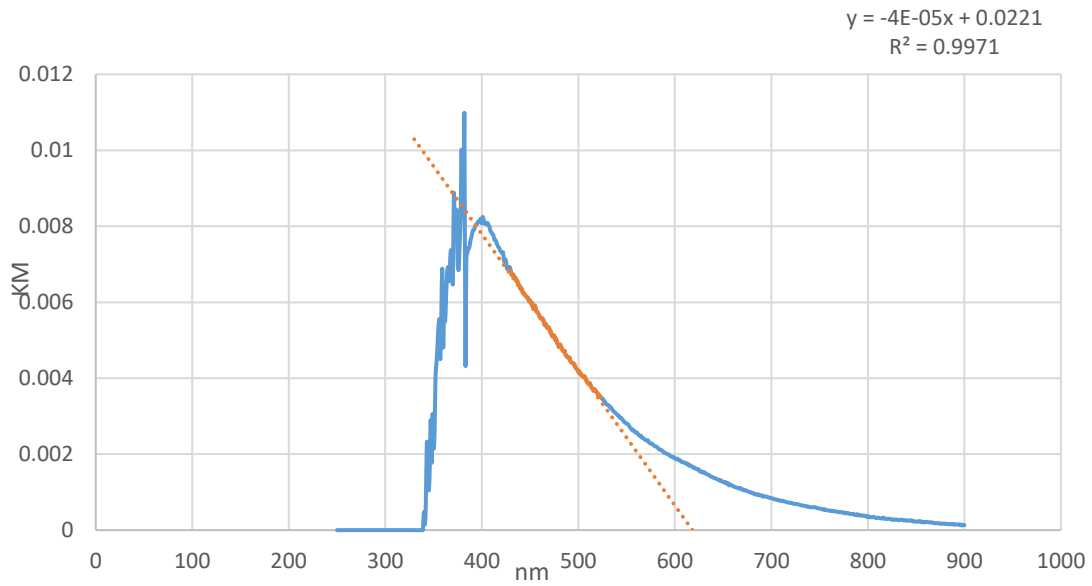
**Figura 28.** Espectro de reflectancia difusa para el polvo de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  obtenido vía estado sólido.



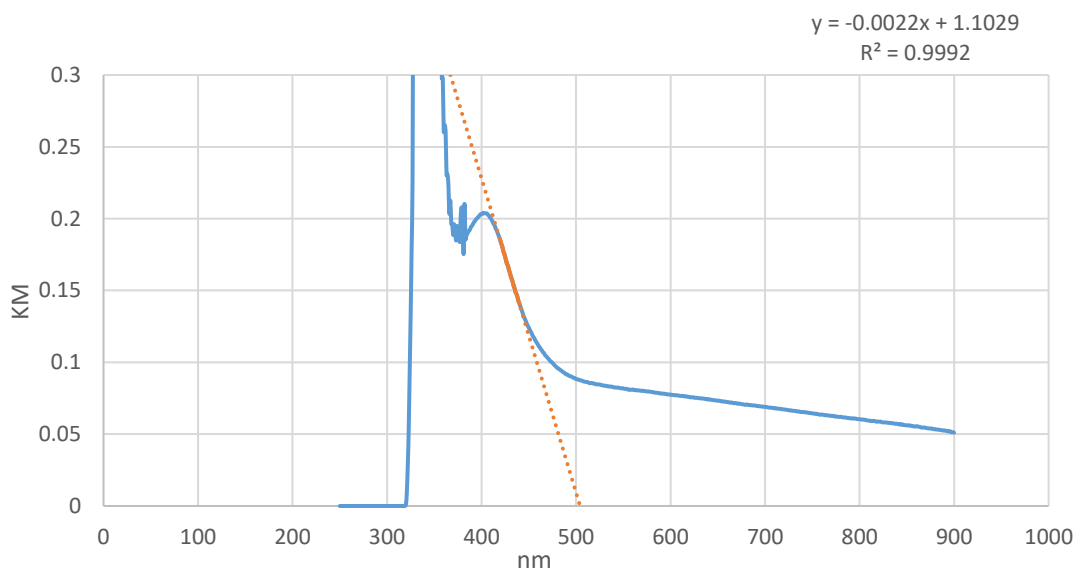
**Figura 29.** Espectro de reflectancia difusa para la película delgada de 200 nm de espesor de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  obtenida mediante evaporación térmica y posterior al tratamiento a 550°C.



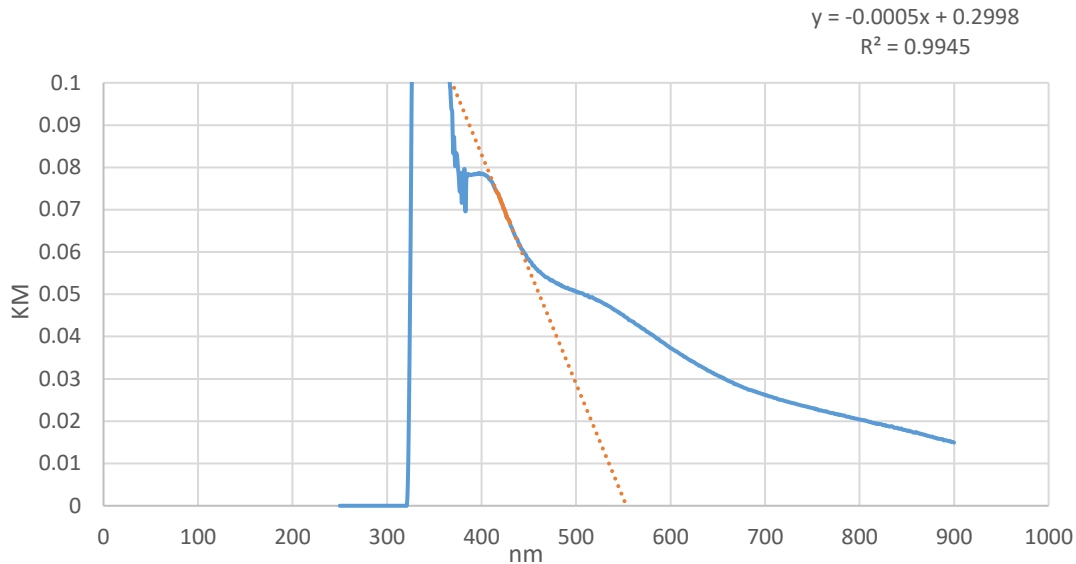
**Figura 30.** Espectro de reflectancia difusa para la película delgada de 200 nm de espesor de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  obtenida mediante evaporación térmica y posterior al tratamiento a 550°C.



**Figura 31.** Espectro de reflectancia difusa para la película delgada de 200 nm de espesor de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  obtenida mediante evaporación térmica y posterior al tratamiento a 550°C.



**Figura 32.** Espectro de reflectancia difusa para la película delgada de 1000 nm de espesor de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  obtenida mediante evaporación térmica y posterior al tratamiento a 550°C.



**Figura 33.** Espectro de reflectancia difusa para la película delgada de 1000 nm de espesor de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  obtenida mediante evaporación térmica y posterior al tratamiento a 550°C.

### 3.5 Caracterización fotocatalítica de las películas delgadas de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$

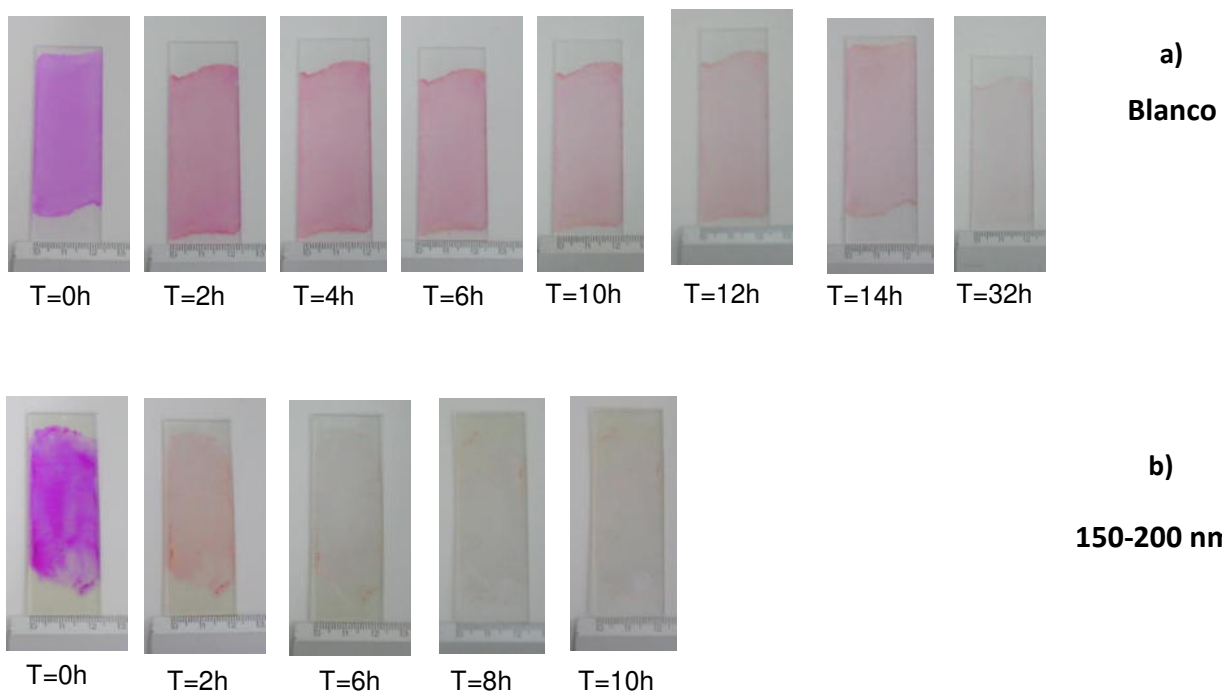
La actividad fotocatalítica de las películas delgadas de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  de 200 nm fueron evaluadas mediante la decoloración de una capa de colorante de Rodamina B depositada sobre la superficie del fotocatalizador. En el pasado se reportaron algunos métodos para evaluar la actividad fotocatalítica de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  bajo radiación UV. Por ejemplo, para este propósito una capa delgada de ácido esteárico fue depositado en la película del semiconductor y su actividad fotocatalítica fue evaluada mediante FTIR (60). Más recientemente, Mills et al. Reportaron un método basado en la coloración desarrollada por el tinte resazurina (Rz) en sus formas reducidas y oxidadas en presencia de glicerol bajo radiación UV (61). Teniendo en cuenta las propiedades fotocatalíticas de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  bajo irradiación de luz visible para la degradación de RhB (34), este colorante fue aplicado como una delgada capa sobre la superficie del fotocatalizador, posteriormente las placas se colocaron de manera vertical, dentro de un reactor cilíndrico al cual se le introdujo una lámpara como fuente de luz visible (figura 34).



**Figura 34.** Reactor cilíndrico utilizado para las pruebas fotocatalíticas de películas delgadas de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ .

La figura 35-b muestra la evolución de la intensidad del color de la capa depositada de RhB sobre las películas delgadas de 200 nm de espesor de óxido de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  después de diferentes tiempos bajo irradiación de luz visible. Como se puede ver en las placas cubiertas con  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ , a 2 h de exposición bajo luz visible el color de la RhB se desvanece considerablemente, lo que indica un blanqueo eficaz del colorante orgánico, y después de 6 h de irradiación de luz, el sustrato de vidrio cubierto con  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  se blanqueó totalmente.

Por otra parte, se realizó un experimento similar pero sin depositar una película de fotocatalizador en el sustrato de vidrio, este experimento fue el blanco que sirvió para evaluar de manera más precisa la fotodegradación propiamente por el óxido  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  (figura 35-a). Se observó un ligero blanqueo el cual ocurrió de manera más lenta, esto se debe a un proceso de fotólisis del tinte orgánico. El color rosado característico de la RhB se observó incluso a las 32 h de irradiación con luz visible. Esta situación indicó que la combinación de fotocatalizador/irradiación de luz visible fue necesaria para eliminar la capa de colorante orgánico depositado en el sustrato. El efecto más marcado de un cambio de color se observó dentro de las 2 primeras horas sin fotocatalizador, esto está asociado con el proceso de secado de la película debido a la eliminación de etanol residual.

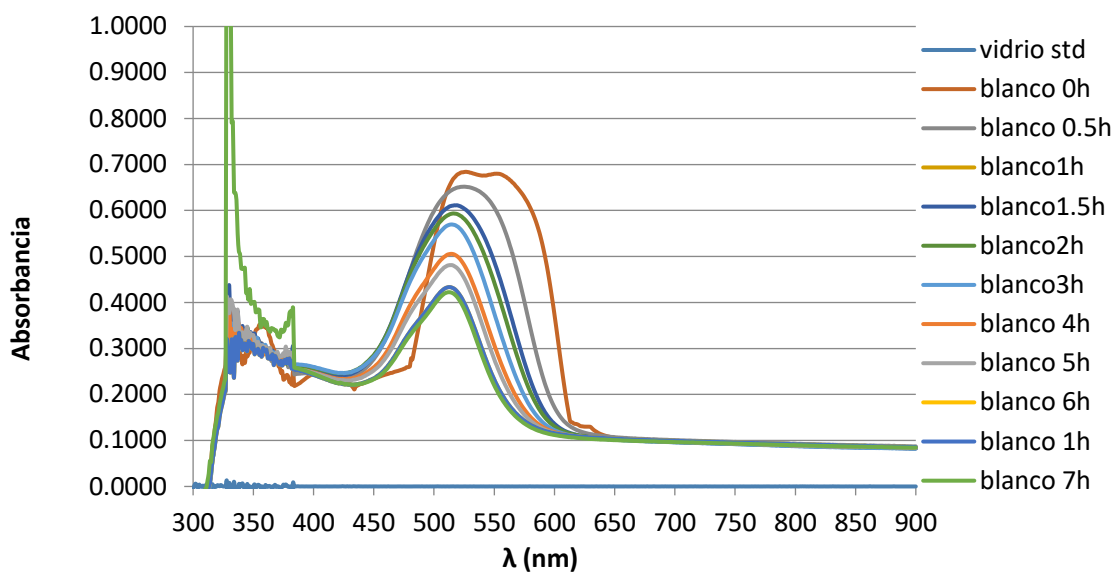


**Figura 35.** Evolución del color de RhB sobre una capa delgada de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  bajo exposición de luz visible a diferentes intervalos de tiempo, a) placas de vidrio sin recubrimiento fotocatalítico, b) placas de vidrio recubiertas con  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  de 200 nm de espesor.

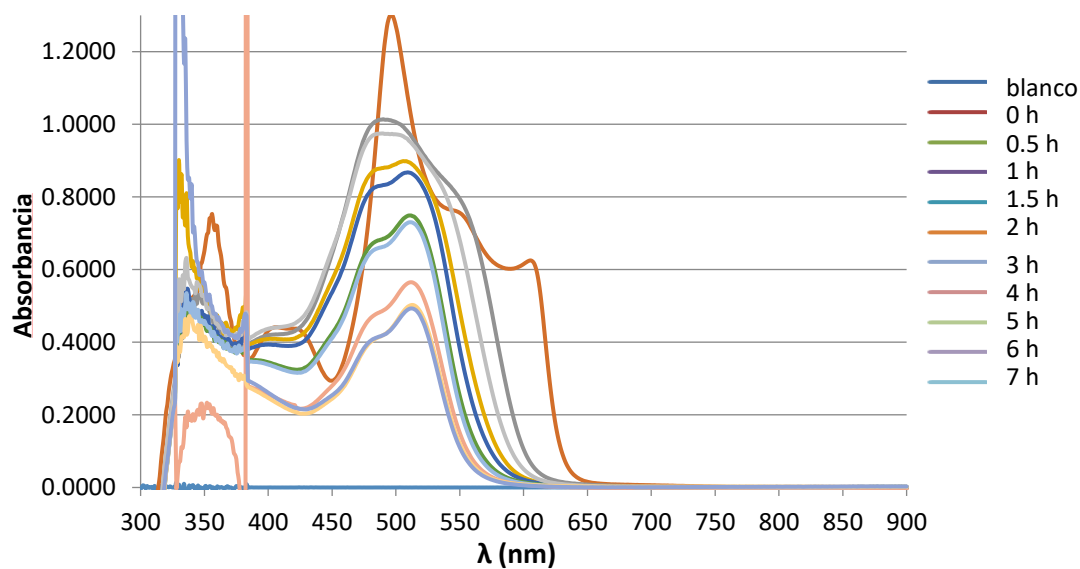
Adicionalmente, se realizó un mismo experimento para las películas delgadas de 1000 nm, los resultados obtenidos se pueden observar en la figura 36. De manera similar, las placas recubiertas con el fotocatalizador fueron más efectivas para degradar la RhB.



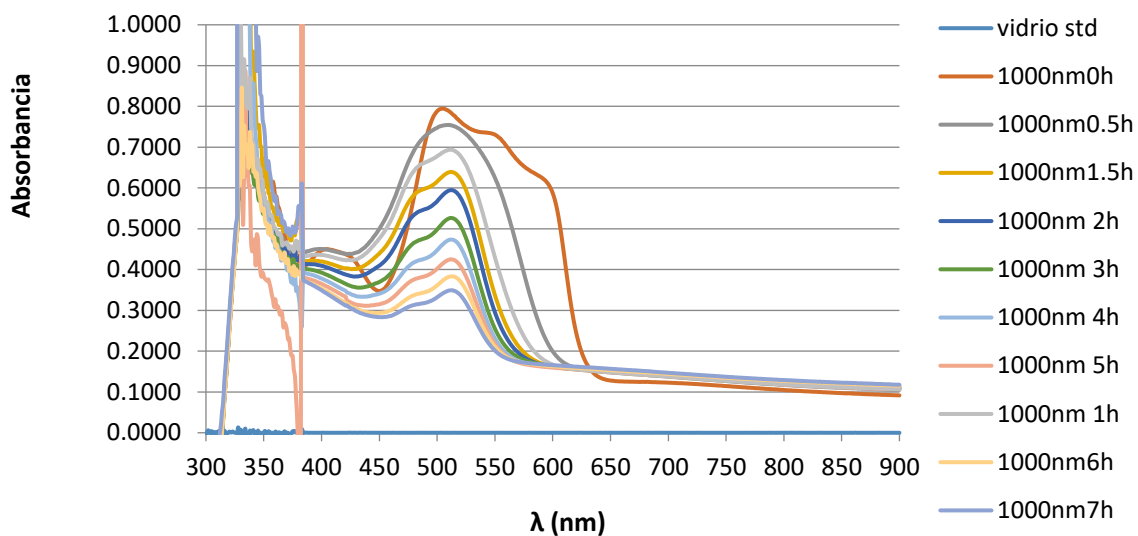
En las figuras 37-39 se muestra la evolución del espectro de absorción de la RhB depositada sobre el sustrato con y sin película delgada del fotocatalizador depositado.



**Figura 37.** Evolución del espectro de absorción de la RhB depositada en el sustrato sin fotocatalizador en función del tiempo de irradiación.



**Figura 38** Evolución del espectro de absorción de la RhB depositada en el sustrato con fotocatalizador (espesor 200 nm) en función del tiempo de irradiación.



**Figura 39.** Evolución del espectro de absorción de la RhB depositada en el sustrato con fotocatalizador (espesor 1,000 nm) en función del tiempo de irradiación.

**Tabla 6.** Relación de Absorbancia respecto a la Absorbancia obtenida a 0 h durante la degradación de RhB sobre películas delgadas de  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, a 200nm y 1000 nm de espesor

Tiempo (h)	Muestra		
	Blanco	200nm	1000nm
0.0	1.0000	1.0000	1.0000
0.5	1.0000	0.7792	0.9498
1.0	0.9572	0.7490	0.8734
1.5	0.9380	0.6905	0.8044
2.0	0.9107	0.6667	0.7486
3.0	0.8739	0.5755	0.6627
4.0	0.7759	0.5612	0.5960
5.0	0.7383	0.4342	0.5349
6.0	0.6649	0.3862	0.4824
7.0	0.6479	0.3788	0.4398

Los datos de la tabla No. 9 se muestra en la figura 40, la degradación de RhB, resultante fue de 62% para las películas delgadas de 200 nm y 56 % para la película delgada de 1000 nm, mientras que el blanco exhibió una degradación de 35% a 7 h de exposición.

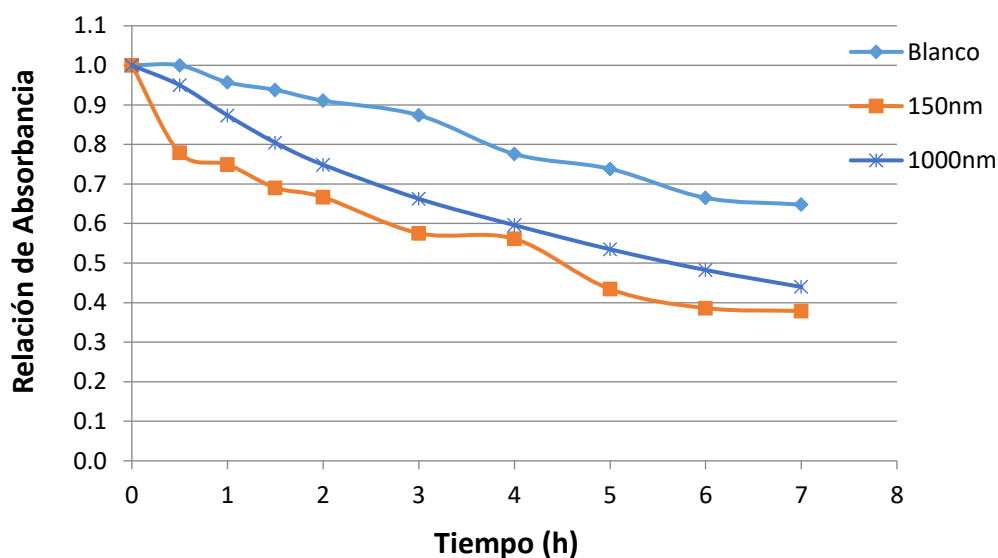
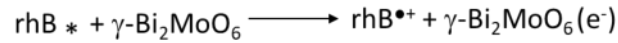


Figura 40. Evolución de la relación  $A/A_0$  en función del tiempo de irradiación.

El blanqueo de RhB por  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ /luz visible puede tomar lugar a través de un proceso de fotosensitización en el cual la irradiación de la luz excita un electrón que posteriormente es inyectado a la banda de conducción de la capa semiconductor con la oxidación conjunta del colorante orgánico. Esta afirmación se basa en estudios previos sobre la degradación fotocatalítica de RhB por nanopartículas  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  dispersas en solución (34). El proceso de fotosensitización por RhB se puede describir en el caso de la película delgada de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  de la siguiente manera:

### Ecuación 6



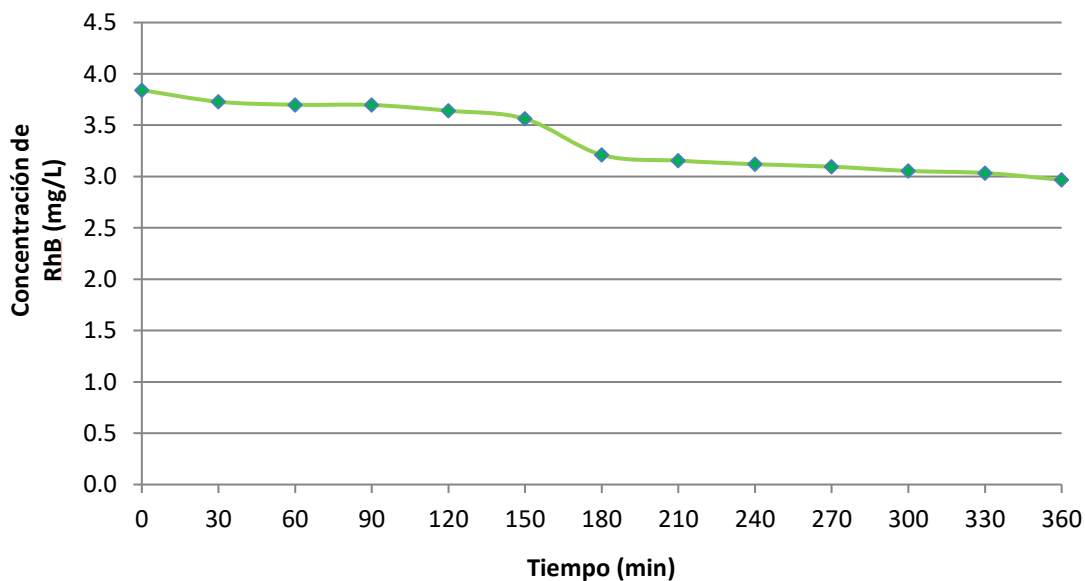
Debido a la actividad fotocatalítica previamente reportada para  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  en la degradación de colorantes orgánicos, el uso del fotocatalizador en película delgada es interesante porque elimina el complicado proceso de remover el fotocatalizador de la solución tratada.

Para corroborar este hecho, se procedió a realizar un experimento en un reactor de vidrio al cual se acoplaron películas delgadas de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  soportadas sobre un sustrato de vidrio, tal como se puede apreciar en la figura 41. Posteriormente, se colocaron las placas con película delgada del fotocatalizador (1,000 nm de espesor) alrededor del reactor y se añadió una solución de RhB de 5 ppm. En un primer experimento se colocó únicamente el sustrato sin recubrir, con la finalidad de observar el efecto del fotólisis del material a degradar (figura 41).



**Figura 41.** Arreglo experimental para probar la actividad fotocatalítica de placas con película delgada de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  en solución de RhB de 5 ppm.

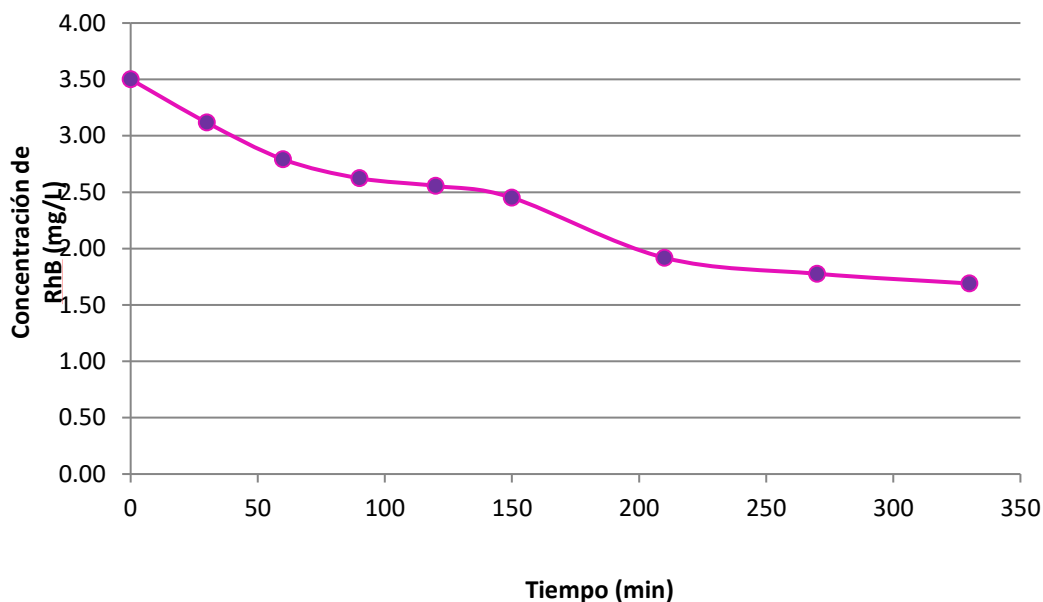
La figura 42 muestra la curva de degradación de RhB con respecto al tiempo de exposición a la luz visible a diferentes lapsos de tiempo durante un período de 6 h.



**Figura 42.** Evolución de la concentración de una solución 5 ppm de RhB en función del tiempo cuando es irradiada en presencia de sustratos de vidrio.

Al término del experimento se obtuvo una degradación del 23% por acción de la fotólisis del material. Posterior a este ensayo, se realizó el experimento utilizando una

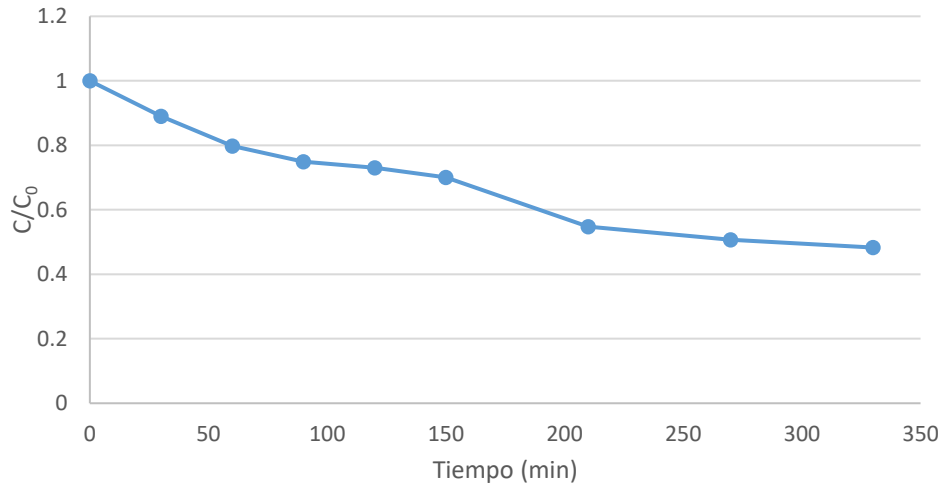
solución de RhB de 5ppm y películas delgadas de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  de 1000 nm de espesor depositadas en sustratos de vidrio y colocadas dentro del reactor de manera vertical, buscando recubrir la mayor área posible de éste (figura 41). La curva de degradación se muestra en la figura 43.



**Figura 43.** Evolución de la concentración de una solución 5 ppm de rhB en función del tiempo cuando es irradiada en presencia de películas delgadas de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  de 1000 nm de espesor.

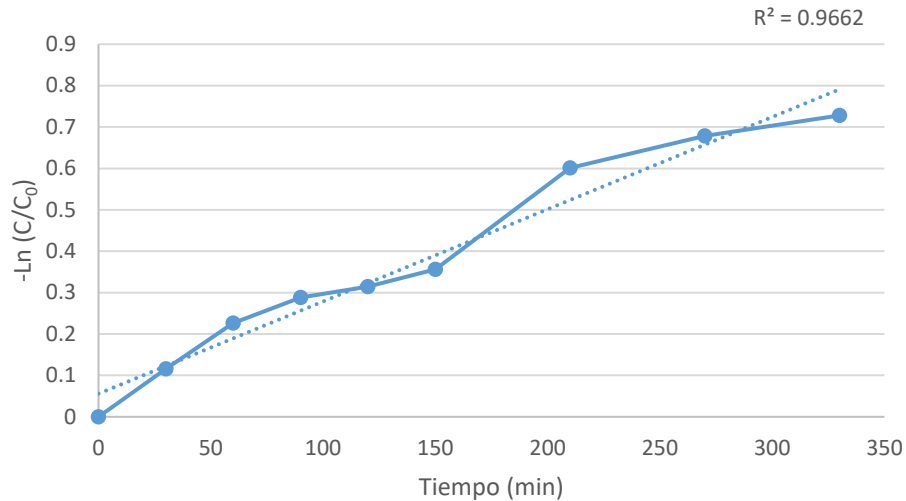
Los resultados de fotodegradación después de las 5.5 h de exposición a luz visible fueron de 52%, por lo que considerando el efecto de fotólisis el  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  fue capaz de degradar en un 29%.

Para obtener los datos cinéticos de la degradación de rodamina B, se determinó la variación de la concentración de rodamina B con respecto a la concentración inicial, tal como se muestra en la figura 44.



**Figura 44.** Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación bajo luz visible utilizando películas delgadas de  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> de 1000 nm de espesor obtenidas por evaporación térmica.

Adicionalmente, los datos cinéticos obtenidos fueron ajustados de acuerdo a una reacción de primer orden siguiendo el modelo de Langmuir-Hinshelwood. Aplicando este modelo, el gráfico de  $-\ln(C/C_0)$  vs tiempo de reacción es una línea recta cuya pendiente es la constante de velocidad aparente de la reacción fotocatalítica ( $k'$ ), figura 45. Para las películas delgadas de  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> obtenido por evaporación térmica, la constante de velocidad aparente para la degradación fotocatalítica de rodamina B fue de  $2.26 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ .



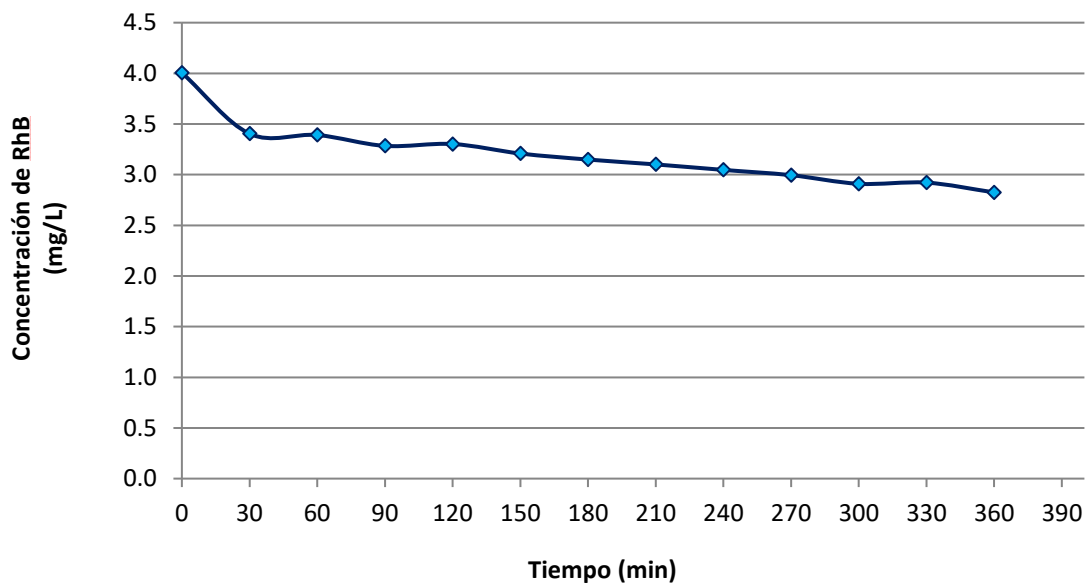
**Figura 45.** Logaritmo natural de (C/C<sub>0</sub>) versus tiempo de reacción utilizando el películas delgadas de  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> de 1000 nm de espesor obtenidas mediante evaporación térmica.

El tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ), es decir, el tiempo en el cual la concentración del colorante disminuye a la mitad de su valor inicial, se obtuvo de la ecuación 7 y fue de 315 minutos.

**Ecuación 7**

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{k'}$$

Finalmente, se realizó un tercer experimento para evaluar si la efectividad fotocatalítica de las películas era disminuida al paso de usos sucesivos. Para esto, se realizó un nuevo experimento con una solución recién preparada de RhB de 5 ppm, colocando las placas del experimento anterior y se procedió a irradiar con luz visible durante 6 h.



**Figura 46.** Fotodegradación de una solución acuosa de 5ppm de RhB utilizando las películas delgadas de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  (2º ciclo).

Los resultados obtenidos mostraron un 7% de degradación (considerando el efecto de fotólisis), es decir, la capacidad de fotodegradación de las películas delgadas se redujo en un 23% en un segundo ciclo de uso (figura 46).

## CAPÍTULO 5

### Conclusiones

El presente trabajo demostró la actividad fotocatalítica de películas delgadas de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  validándose la hipótesis del presente proyecto, estas películas delgadas se lograron obtener mediante la descomposición y evaporación a vacío de un proceso secuencial a partir del polvo de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  obtenido previamente mediante reacción de estado sólido. El proceso de evaporación del material fue controlado empleando una tasa de deposición de  $1.2 \text{ \AA s}^{-1}$ . El análisis mediante TEM reveló que el material depositado (antes del tratamiento térmico) estaba compuesto por nanopartículas de un diámetro promedio entre 12-17 nm, cuyo análisis químico por EDS revelaron que estaban formados por Bi y Mo en sus formas metálicas y que posteriormente mediante un tratamiento térmico adicional a  $550^\circ\text{C}$ , se puede promover la reacción de los elementos (Bi y Mo) con el oxígeno atmosférico, formando nuevamente la fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ .

Los patrones de difracción de rayos X confirmaron la formación del óxido  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y el análisis SEM mostró la formación de una película delgada con una superficie porosa. El espesor de la película formada fue de 150-200 nm y 700-1000 nm.

Las películas delgadas de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  demostraron su efectividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible. Dicha actividad se evaluó en el blanqueo del colorante orgánico rodamina B, para ello se desarrolló un método de evaluación rápida de la actividad fotocatalítica de las películas delgadas de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  colocando una fina capa de rodamina B sobre la superficie del semiconductor, obteniéndose una degradación del 62% y 56% respectivamente. .

Por otra parte, se logró evaluar la actividad fotocatalítica de las películas delgadas de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  de 1000 nm de espesor en un reactor cilíndrico el cual contenía una solución acuosa de aproximadamente 5 ppm de RhB, obteniéndose una degradación del 29%. Asimismo, el tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) obtenido en este experimento fue de 315 min, este tiempo es menor comparado con el  $t_{1/2}$  obtenido en la degradación de rodamina B utilizando la fase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizada por el método tradicional, donde los  $t_{1/2}$  se reportan cerca de los 800 min bajo radiación solar (48) y 1300 min bajo radiación visible(62), sin embargo, el  $t_{1/2}$  de las películas delgadas de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  a 1000 nm de espesor, fue mucho mayor comparado con  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizada mediante coprecipitación el cual presentó un  $t_{1/2}$  alrededor de los 30 min (62).

Adicionalmente estas mismas películas demostraron una pérdida de efectividad de un 23% en un 2º ciclo reutilización.

Las tecnologías aplicadas para la obtención de películas delgadas con actividad fotocatalítica pueden, sin lugar a dudas, brindar ventajas en aplicaciones industriales ya que facilitarían su uso y remoción después del proceso. Pudiendo ser utilizadas en aplicaciones de blanqueo y/o degradación de contaminantes presentes en productos naturales donde comúnmente se recurre a procesos de adsorción mediante carbón activado que conlleva a largos tiempos de operación, además de obligar al uso de procesos de filtrado posteriores donde parte del material se queda retenido, produciendo mermas considerables que impactan en el costo final del producto, asimismo estos procesos tienen largos tiempos de operación para lograr el resultado deseado, así como para lograr una adecuada limpieza de los equipos. Por lo tanto, a nivel industrial, las películas delgadas con actividad fotocatalítica pueden representar sin duda un balance adecuado de costo-beneficio en comparación con los materiales en polvo.

## Referencias

1. Organización de las Naciones Unidas (ONU). La agenda para el Desarrollo Sostenible. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/development-agenda/>. Consultado en julio 2020
2. Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO). Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2019. París (2019).
3. Real Academia Española. <https://dle.rae.es/contaminar>. Consultado en julio 2020
4. Kane, S. R., H. R. Beller, T. C. Legler, C. J. Koester, H. C. Pinkart, R. U. Halden y A. M. Happel. Aerobic biodegradation of methyl tert-butyl ether by aquifer bacteria from leaking underground storage tank sites. *Appl. Environ. Microbiol.* (2001) **67**, 12: 5824-5829.
5. Grishchenkov, V. G., R. T. Townsend, T. J. Mc.Donald, R. L. Autenrieth, J. S. Bonner y A. M. Boronin. Degradation of petroleum hydrocarbons by facultative anaerobic bacteria under aerobic and anaerobic conditions. *Process Biochemistry.* (2000) **35**: 889-896.
6. Gaceta del Senado. 2° Año de Ejercicio. Segundo receso comisión permanente. <http://www.senado.gob.mx/gace.php?sesion=2008/05/14/1&documento=44>. Accesado en Julio de 2008
7. Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental, A.C. (FCEA). Agua en el mundo. <https://agua.org.mx/>. Consultado en julio 2020.
8. Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). Estadísticas del agua en México (2016).
9. Burek, P., Satoh, Y., Fischer, G., Kahil, M. T., Scherzer, A., Tramberend, S., Nava, L. F., Wada, Y., Eisner, S., Flörke, M., Hanasaki, N., Magnuszewski, P., Cosgrove, B. y Wiberg, D. Water Futures and Solution: Fast Track Initiative (Final Report). IIASA Working Paper. IIASA, Laxenburg, Austria. (2016) WP-16-006.
10. OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos). Environmental Outlook to 2050: The Consequences of Inaction. París. (2012).
11. Organización de las Naciones Unidas (ONU). Sustainable Development Goal 6: Synthesis Report on Water and Sanitation. Nueva York. (2018).
12. H. Zollinger. Azo Dyes and Pigments, Colour Chemistry-Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, VCH. New York (1991) 92-100.

13. Lavakusa Banavatu, D. Srinivasa Rao, K. Basavaiah. Synthesis of  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  by Co-precipitation Method and Evaluation for Photocatalytic Degradation of Rhodamine B, Crystal Violet and Orange II Dyes Under Visible Light Irradiation. *Asian Journal of Chemistry*. (2018) **30**, 1: 97-102
14. R.K. Ward, P.N. Nation, M. Maxwell, C.L. Barker, R. Clothier. Evaluation in vitro of epidermal cell keratinization. *Toxicol. In Vitro*. (1997) **11**, 5: 633-636
15. S.P. Liu, Z.F. Liu, H.Q. Luo. Resonance Rayleigh scattering method for the determination of trace amounts of cadmium with iodide–rhodamine dye systems. *Anal. Chim. Acta* (2000) **407**, 1-2: 255-260
16. D.A. Hinckley, P.G. Seybold. A spectroscopic/thermodynamic study of the rhodamine B lactone  $\rightleftharpoons$  zwitterion equilibrium. *Spectrochim. Acta*. (1988) **44**, 10: 1053-1059
17. Food and Drug Administration (FDA). FDA Advisory. <https://www2.fda.gov/attachments/article/509770/FDA%20Advisory%20No.%202018-182.pdf>. Consultado en julio 2020
18. SIGMA –ALDRICH. Product Specification of Rhodamine B. [https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/rhodamineb479018188911?lang=es&region=MX&gclid=Cj0KCCQjwufn8BRCwARIsAKzP6957C\\_R9tITY8h05xBfLwWIA7g7SiGQG-LwEOGrWiNv3xDK52lwaPicaAmA8EALw\\_wcB](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/rhodamineb479018188911?lang=es&region=MX&gclid=Cj0KCCQjwufn8BRCwARIsAKzP6957C_R9tITY8h05xBfLwWIA7g7SiGQG-LwEOGrWiNv3xDK52lwaPicaAmA8EALw_wcB). Consultado en julio 2020
19. W.H. Glaze. Drinking-water treatment with ozone. *Environ. Sci. Technol.* (1987) **21**, 3: 224-230.
20. Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Research Gate. 2004
21. Nick84. Solar Spectrum. Basado en la American Society for Testing and Materials (ASTM).(2013)[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar\\_spectrum\\_en.svg#/media/File:Solar\\_spectrum\\_en.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_spectrum_en.svg#/media/File:Solar_spectrum_en.svg). Consultado en julio 2020.
22. A. Mills y S. Le Hunte, J.Photochem. An overview of semiconductor photocatalysis. *Photobiol. A* (1997) **108**, 1: 1-35.
23. S.R. Morrison, “Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes”. Editorial Plenum Press. Nueva York, EEUU (1980).
24. X. Domènech. *Rev. Metal.* (1987) **23**: 341
25. U. Siemon, D. Bahnemann, J.J. Testa, D. Rodríguez, M.I. Litter y N. Bruno, J. *Adv. Oxid. Technol.* (2000) **5**: 1- 9

26. L. Spanhel, H. Weller y A. Henglein. Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron ejection from illuminated cadmium sulfide into attached titanium and zinc oxide particles. *J. Am. Chem. Soc.* (1987) **109**, 22: 6632-6635.
27. X. Zhao, T. Xu, W. Yao, C. Zhang, Y. Zhu. Photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol at Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoflake film electrode under visible light irradiation. *Appl. Catal. B: Environ.* (2007) **72**, 1-2: 92-97.
28. F. Amano, K. Nogami, R. Abe, B. Ohtani. Preparation and Characterization of Bismuth Tungstate Polycrystalline Flake-Ball Particles for Photocatalytic Reactions. *J. Phys. Chem. C* (2008) **112**: 9320-9326.
29. H. Hartmanová, M.T. Le, I. Van Driessche, S. Hoste, F. Kundracik. Phase Composition and Charge Transport in Bismuth Molybdates. *Russian J. of Electrochem.* (2005) **41**: 455-460.
30. Ph.A. Batist, J.F.H. Bouwens, G.C.A. Schuit. Bismuth molybdate catalysts. Preparation, characterization and activity of different compounds in the BiMoO system. *J. Catal.* (1972) **25**, 1: 1-11.
31. M.M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary, J.C. Lavalley. On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts. *Appl. Catal. A.* (1996) **145**, 1-2: 1-48.
32. J. Jung, H. Kim, Y. Chung, T. Kim, S. Lee, S. Oh, Y. Kim, I. Song. Unusual catalytic behavior of β-Bi<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> in the oxidative dehydrogenation of n-butene to 1,3-butadiene. *J. Mol. Catal. A: Chem* (2007) **264**, 1-2: 237
33. Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo. Photophysical Properties and Photocatalytic Activities of Bismuth Molybdates under Visible Light Irradiation. *J. Phys. Chem. B.* (2006) **110**, 36: 17790
34. A. Martínez-de la Cruz, S. Obregón Alfaro, E. López Cuéllar, U. Ortiz Méndez. Photocatalytic properties of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanoparticles prepared by an amorphous complex precursor. *Catal. Today.* (2007) **129**, 1-2: 194-199.
35. L. Zhou, W. Wang, L. Zhang. Ultrasonic-assisted synthesis of visible-light-induced Bi<sub>2</sub>MO<sub>6</sub> (M = W, Mo) photocatalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* (2007) **268**, 1-2: 195-200.
36. J. Bi, L. Wu, J. Li, Z. Li, X. Wang, X. Fu. Simple solvothermal routes to synthesize nanocrystalline Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> photocatalysts with different morphologies. *Acta Mater.* (2007) **55**, 14: 4699-4705.

37. L. Xie, J. Ma, G. Xu. Preparation of a novel  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  flake-like nanophotocatalyst by molten salt method and evaluation for photocatalytic decomposition of rhodamine B. *Mater. Chem. Phys.* (2008) **110**, 2-3: 197-200.
38. H. Xie, D. Shen, X. Wang, G. Shen. Microwave hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic activity of  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  nanoplates. *Mater. Chem. Phys* (2008) **110**, 2-3: 332-336.
39. X. Zhao, T. Xu, W. Yao, Y. Zhu. Photodegradation of dye pollutants catalyzed by  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  nanoplate under visible light irradiation. *Appl. Surf. Sci.* (2009) **255**, 18: 8036-8040.
40. C. Xu, D. Zou, L. Wang, H. Luo, T. Ying.  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  nanoplates: Surfactant-assisted hydrothermal synthesis and optical properties. *Ceram. Int.* (2009) **35**, 5: 2099-2102.
41. C. Sánchez Trinidad, A. Martínez- de la Cruz, E. López Cuellar. Photocatalytic degradation of indigo carmine by hydrothermally synthesized  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  in presence of EDTA. *Environ Sci Pollut Res.* (2015) **22**: 792-799
42. Wenzong Yin, Wenzhong Wang, Songmei Sun. Photocatalytic degradation of phenol over cage-like  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  hollow spheres under visible-light irradiation. *Catalysis Communications.* (2010) **11**, 7: 647-650
43. A. Martínez-de la Cruz, S.M.G. Marcos Villarreal, M. Leticia, E. Torres-Martínez, U. López Cuéllar, Ortiz Méndez, Mater. Photoassisted degradation of rhodamine B by nanoparticles of  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  prepared by an amorphous complex precursor. *Chem. Phys.* (2008) **112**, 2 679-685
44. A. Martínez-de la Cruz, L.G. Gracia Lozano. Photoassisted degradation of organic dyes by  $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *React. Kinet. Mech. Catal.* (2010) **99**: 209-215
45. H. Li, C. Liu, K. Li, H. Wang. Preparation, characterization and photocatalytic properties of nanoplate  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  catalysts. *J. Mater. Sci.* (2008) **43**: 7026-7034.
46. H. Li, K. Li, H. Wang, Mater. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of bismuth molybdate materials. *Chem. Phys.* (2009) **116** (1): 134
47. J. Jung, H. Kim, A. Choi, Y. Chung, T. Kim, S. Lee, S. Oh, I. Song. Effect of pH in the preparation of  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  for oxidative dehydrogenation of n-butene to 1,3-butadiene: Correlation between catalytic performance and oxygen mobility of  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ . *Catal. Commun.* (2007) **8**, 3: 625

48. E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz \*, E. López Cuéllar. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  prepared by co-precipitation assisted with ultrasound irradiation. *J. Taiwan Institute of Chemical Engineers*. (2014) **45** (5): 2749-2754
49. X. Zhao, J. Qu, H. Liu, C. Hu. Photoelectrocatalytic Degradation of Triazine-Containing Azo Dyes at  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  Film Electrode under Visible Light Irradiation ( $\lambda > 420 \text{ Nm}$ ). *Environ. Sci. Technol.* (2007) **41** 6802-6807.
50. Y. Man, R. Zong, Y. Zhu. Preparation and Photoelectrochemical Properties of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  Films *Acta Phys.Chim. Sin.* (2007) **23**, 11: 1671-1676.
51. X. Zhao, T. Xu, W. Yao, Y. Zhu. Synthesis and photoelectrochemical properties of thin bismuth molybdates film with various crystal phases. *Thin Solid Films*. (2009) **517**, 20: 5813-5818.
52. A. Mills, S.-K. Lee. A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications *J. Photochem. Photobiol. A*. (2002) **152**, 1-3: 233-247.
53. T.C. Long, N. Saleh, R.D. Tilton, G.V. Lowry, B. Veronesi. Titanium Dioxide (P25) Produces Reactive Oxygen Species in Immortalized Brain Microglia (BV2): Implications for Nanoparticle Neurotoxicity. *Environ. Sci. Technol.* (2006) **40**, 14: 4346–4352.
54. E. López Cuellar, J. Olivares Cortés, A. Martínez-de la Cruz, A. García Loera, U. Ortiz Méndez. Photocatalytic activity of  $\text{BiOCl}$  thin films deposited by thermal evaporation. *Thin Solid Films*. (2018) **659**: 57-63
55. Skoog, D., Holler, J. y Nieman, T. *Principio de análisis Instrumental*. 5ª Ed. Madrid: McGraw-Hill. (2001) pp.450
56. Gómez, N. *Síntesis, caracterización y análisis de propiedades fotocatalíticas de compuestos basados en  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$* . Consejo Superior de Investigaciones Científicas de Madrid (2013).
57. Prunenda, B. *Síntesis y Caracterización del nuevo semiconductor  $\text{B}_2\text{YNbO}_7$* . Universidad de Santiago de Chile. (2012).
58. H.K. Pulker, G. Paesold, E. Ritter. Refractive indices of  $\text{TiO}_2$  films produced by reactive evaporation of various titanium–oxygen phases. *Appl. Opt.* (1976) **15**, 12: 2986-2991
59. S. Sitkiewitz, A. Heller, *New J. Chem.* 20 (1996) 233.
60. P. Sawunyama, L. Jiang, A. Fujishima, K. Hashimoto. Photodecomposition of a Langmuir–Blodgett Film of Stearic Acid on  $\text{TiO}_2$  Film Observed by in Situ Atomic Force Microscopy and FT-IR. *J. Phys. Chem. B*. (1997) **101**, 51: 11000-11003

61. A. Mills, J. Wang, M. McGrady. Method of Rapid Assessment of Photocatalytic Activities of Self-Cleaning Films. *J. Phys. Chem. B.* (2006) **110**, 37: 18324-18331
62. S. Obregón Alfaro. Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxidos de los sistemas  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  Y  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos bajo luz visible. (2009).