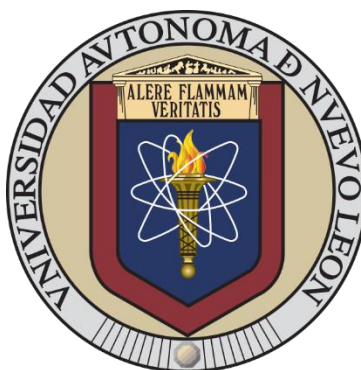


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



Degradación de p-cresol en fase acuosa y tolueno en fase gaseosa utilizando el fotocatalizador $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$ bajo radiación visible

Por

M.C. Héctor Hugo Vigil Castillo

Como requisito parcial para obtener el Grado de

DOCTOR EN CIENCIAS con orientación en

QUIMICA ANALITICA AMBIENTAL

Noviembre 2021

Degradación de p-cresol en fase acuosa y tolueno en fase gaseosa utilizando el fotocatalizador Bi₂O₃/TiO₂-N bajo radiación visible

Aprobación de la tesis:

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez

Presidente

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar

Secretario

Dra. Isabel del Carmen Sáenz Tavera

1er Vocal

Dr. Azael Martínez de la Cruz

2do Vocal

Dr. Sergio Alberto Obregón Alfaro

3er Vocal

Dra. Erika Iveth Cedillo González

Suplente

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Subdirectora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

M.C. Héctor Hugo Vigil Castillo

Fecha de graduación: Noviembre 2021

Universidad Autónoma de Nuevo León - Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: DEGRADACIÓN DE P-CRESOL EN FASE ACUOSA Y TOLUENO EN FASE GASEOSA UTILIZANDO EL FOTOCATALIZADOR $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$ BAJO RADIACIÓN VISIBLE.

Número de Páginas:

Candidato para el Grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental.

Área de estudio: Química Analítica Ambiental

Propósito y método del estudio:

Los hidrocarburos aromáticos como p-cresol y tolueno presentes en el medio ambiente son emitidos principalmente por actividades antropogénicas, causando alteraciones serias en la biósfera y representando un riesgo a la salud de los seres vivos. El propósito de este trabajo fue evaluar la degradación y mineralización de p-cresol y tolueno en fase acuosa y gaseosa respectivamente, mediante fotocátalisis heterogénea (F.H.) empleando el óxido mixto $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$ (denominado TBN) bajo radiación visible con una lámpara LED. Los experimentos se realizaron a nivel laboratorio en un volumen de 200 mL con una concentración de 30 mg/L de p-cresol, mientras que para tolueno se trabajó en un volumen de 50 mL a una concentración de 20 mg/L. La cuantificación de p-cresol se realizó mediante cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC) con detector de arreglo de diodos, mientras que tolueno fue analizado por cromatografía de gases (GC) con detector de ionización a la llama. Se utilizó un diseño experimental factorial 2^3 variando la cantidad de nitrógeno incorporado (10, 20, 30 %, m/m) y la masa de catalizador (0.5, 1.0 y 1.5 g/L) en la degradación y mineralización de p-cresol, obteniendo mejores resultados con 30% m/m de N en TiO_2 y 1.5 g/L de catalizador. Se evaluaron diferentes porcentajes de Bi incorporado (2, 10 y 20 % m/m) en el TiO_2 siendo 20% m/m $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ el de mayor actividad fotocatalítica. Posteriormente se sintetizó el catalizador TBN (20%) $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$ (30%) tanto en polvo como soportado en esferas de vidrio y su actividad fotocatalítica se comparó con la del Bi_2O_3 y TiO_2 .

Contribuciones y Conclusiones:

Todos los sólidos obtenidos tanto el TiO_2 como los óxidos mixtos presentaron la fase cristalina anatasa. Sin embargo, la incorporación de Bi en el catalizador se demostró espectrofotométricamente y mediante espectroscopia de emisión atómica, incorporando más del 70 % del valor teórico mientras que la cantidad de nitrógeno en el TBN se confirmó mediante análisis elemental logrando incorporar 0.01-0.09 % en masa. El valor de E_g de los catalizadores acoplados disminuyó conforme se incrementó el porcentaje de nitrógeno incorporado; sin embargo, se observó un mayor efecto con la incorporación de Bi_2O_3 , mientras que en el catalizador TBN este valor disminuye hasta 2.67 eV frente a TiO_2 prístino (3.12 eV). A partir de la técnica de espectroscopia de fotoelectrón emitido por rayos X se confirmó la incorporación de Bi_2O_3 de manera superficial y de N de manera intersticial. Bajo radiación visible y las mejores condiciones de degradación utilizando TBN se logró 85 % de degradación y 54 % de mineralización de p-cresol en medio acuoso luego de 6 h de reacción; sin embargo, solo redujo la toxicidad del efluente de 89% a 74% frente a *Vibrio fischeri*. En el caso de la degradación de tolueno con TBN, se observó una conversión de 36 % en 3 h y 9.5% con TiO_2 . A pesar de no conseguir la degradación completa de estos contaminantes, es importante resaltar la mejora en la actividad fotocatalítica respecto a TiO_2 cuando es modificado con N y Bi_2O_3 bajo radiación visible, lo cual reduce costos de operación al ser una fuente de radiación más rentable que la radiación UV.

M.C. Héctor Hugo Vigil Castillo

Estudiante

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez

Directora

Agradecimientos

A mi familia.

A mis compañeros y amigos.

A mis directoras de tesis Dra. Minerva Villanueva, Dra. Araceli Hernández y Dra. Norma Ramos.

A la Facultad de Ciencias Químicas.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Al Tecnológico de Nuevo León.

A la fundación U.A.N.L.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

Al personal del 3iA de la Universidad Nacional de San Martín especialmente a Dr. Roberto Candal y Dr. Marcos Tascón.

A mi hijo Leonardo a quien le dedico este trabajo.

Tabla de contenido

Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1 Introducción	1
1.2 Marco teórico.....	6
1.3 Antecedentes	10
1.4 Análisis crítico	16
1.5 Aportación científica	18
1.6 Hipótesis	18
1.7 Objetivo general.....	18
1.8 Objetivos específicos	18
Capítulo 2: Materiales y métodos	20
2.1 Reactivos y equipos	20
2.2 Síntesis de los catalizadores.....	21
2.3 Caracterización de los catalizadores	23
2.3.1 Cuantificación de bismuto y nitrógeno.....	23
2.3.2 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa	25
2.3.3 Espectroscopía de fotoluminiscencia	26
2.3.4 Difracción de rayos X	27
2.3.5 Espectroscopía de infrarrojo	28
2.3.6 Espectroscopía Raman	28
2.3.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	29
2.3.8 Microscopía electrónica de barrido/Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva ...	30
2.4 Evaluación de la actividad fotocatalítica de los semiconductores en la degradación de p-cresol en medio acuoso.....	30
2.4.1 Evaluación de la actividad fotocatalítica de $\text{TiO}_2\text{-N}$	33
2.4.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ bajo irradiación visible y solar simulada	34
2.4.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$ bajo irradiación visible.....	35
2.4.4 Degradación de tolueno en fase gaseosa	36
2.5 Disposición de residuos	38
Capítulo 3.....	39
Resultados y discusiones	39

3.1 Síntesis y caracterización de los fotocatalizadores	39
3.1.1 Difracción de rayos X	41
3.1.2 Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa	46
3.1.3 Espectroscopía Raman	51
3.1.4 Espectroscopía de infrarrojo	54
3.1.5 Espectroscopía de fotoelectrón emitido por rayos X (XPS)	57
3.1.6 Microscopía electrónica de barrido / Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva .	63
3.5 Degradación fotocatalítica de p-cresol en medio acuoso	70
3.6 Degradación de tolueno en fase gaseosa bajo irradiación visible	87
Conclusiones.....	92
Referencias	94
Anexo I	104
Cálculo de los parámetros analíticos para la cuantificación de los analitos de interés.....	104
Anexo II	108
Espectros de masas adquiridos durante la degradación fotocatalítica de tolueno en fase gaseosa empleando Bi ₂ O ₃ -TiO ₂ /N	108

Índice de figuras

Figura 1. Contribuciones antropogénicas a los ciclos biogeoquímicos	2
Figura 2. Esquema del proceso fotocatalítico de un semiconductor modificado	7
Figura 3. Espectro de emisión de la lámpara LEDVANCE Floodlight	31
Figura 4. Espectro de emisión del simulador solar	35
Figura 5. Sistema de reacción empleado para la degradación de tolueno en fase gas. I) Cilindro de aire, ii) válvula de aguja, iii) reservorio de agua, iv) reservorio de tolueno, v) reactor fotocatalítico, vi) entrada de sonda de termohigrómetro, vii) punto de muestreo.	37
Figura 6. Fotocatalizadores sintetizados sin modificar (TiO_2 y Bi_2O_3) y las series de catalizadores $\text{TiO}_2\text{-N}$ (TN 10, 20 y 30%), $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (TB 2, 10 y 20%), así como $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$ (TBN en polvo y soportado).	39
Figura 7. Difractograma de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	41
Figura 8. Difractogramas de $\text{TiO}_2\text{-N}$	43
Figura 9. Difractogramas de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	44
Figura 10. Difractogramas de TiO_2 y $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$	45
Figura 11. Gráficos de Tauc de TiO_2 y Bi_2O_3	47
Figura 12. Gráficos de Tauc de $\text{TiO}_2\text{-N}$	48
Figura 13. Gráficos de Tauc de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	49
Figura 14. Gráficos de Tauc de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$ y TiO_2	50
Figura 15. Espectro Raman de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	51
Figura 16. Espectro Raman de TiO_2	52
Figura 17. Espectro Raman para los fotocatalizadores que contienen N ($\text{TiO}_2\text{-N}$)	53
Figura 18. a) Espectro Raman de los materiales que contienen Bi ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) b) acercamiento a la señal de 193 cm^{-1}	54
Figura 19. Espectros FT- IR de los materiales $\text{TiO}_2\text{-N}$	55
Figura 20. Espectros FT-IR de los materiales $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	56
Figura 21. Espectro de IR $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$	57
Figura 22. a) Espectro de XPS de los fotocatalizadores sintetizados, b) Ampliación de los espectros XPS en el rango de 400 a 120 eV.	58
Figura 23. Señales $\text{Ti}2p_{1/2}$ y $\text{Ti}2p_{3/2}$ de los materiales preparados.	59
Figura 24. Señales $\text{O}1s$ de a) TiO_2 , TB20 y TBN y de b) TN30 (deconvolución). .	60

Figura 25. Señales N1s de a) TN30 y b) TBN	61
Figura 26. Incorporación intersticial de N en TiO ₂	62
Figura 27. Espectro de XPS para Bi4f en a) TB20 y b) TBN.	63
Figura 28. Microscopía de Bi ₂ O ₃ sintetizado mediante precipitación/ultrasonido ..	64
Figura 29. Micrografía de TiO ₂ sintetizado mediante sol-gel.....	65
Figura 30. Micrografías de TiO ₂ -N (50000 aumentos).	65
Figura 31. Micrografías de Bi ₂ O ₃ /TiO ₂ (50000 aumentos).	66
Figura 32. Micrografía de TBN (50000 aumentos).	66
Figuras 33. Análisis de EDS de TiO ₂ (a) TB20 (b) y TBN (c).	68
Figura 34. Micrografía de TBN soportado en las esferas de vidrio. a) Distribución de TBN sobre esferas de vidrio b) Partículas de TBN.....	69
Figura 35. Gráficas de pareto del diseño experimental para TiO ₂ -N teniendo como variable respuesta: a) porcentaje de degradación y b) porcentaje de mineralización	71
Figura 36. Gráficas de contorno del diseño experimental para TiO ₂ -N teniendo como variable respuesta: a) porcentaje de degradación y b) porcentaje de mineralización.	72
Figura 38. Degradación (a) y mineralización (b) fotocatalítica de p-cresol empleando Bi ₂ O ₃ /TiO ₂ (irradiación solar simulada)	75
Figura 39. Evaluación de las pruebas control y el material TBN a) en la degradación y b) mineralización de p-cresol.	77
Figura 40. Degradación fotocatalítica de p-cresol empleando diferentes cargas de TBN. a) Degradación, b) Mineralización.....	79
Figura 41. Evaluación de los mejores materiales en la degradación (a) y mineralización (b) de p-cresol (1.5 g/L)	80
Figura 42. Evaluación de la actividad fotocatalítica de TBN hasta 9 h de irradiación visible.	81
Figura 43. Evaluación de la toxicidad de p-cresol en función de la Inhibición de la actividad biolumínica de V. fischeri	82
Figura 44. Cromatogramas de la degradación fotocatalítica de p – cresol a) 0 min, b) 180 min, c) 360 min y espectros de absorción obtenido (izquierda), consultados en literatura (derecha) de d) 4-hidroxibenzaldehído y e) 4,4' metilendifenol	86
Figura 45. Ruta de degradación de p-cresol (fotocatálisis heterogénea con Bi ₂ O ₃ -TiO ₂ /N bajo irradiación visible)	86

Figura 46. Degradación fotocatalítica de tolueno en fase gas utilizando TBN soportado en esferas de vidrio y evaluando el efecto de la humedad relativa.	88
Figura 47. Evolución de intermediarios de reacción durante la degradación fotocatalítica de tolueno con TBN empleando 60% de HR.....	90
Figura 48. Ruta propuesta para la degradación fotocatalítica de tolueno con TBN.	90

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de tolueno y p-cresol	3
Tabla 2. Reactivos empleados para el desarrollo del proyecto.....	20
Tabla 3. Matriz del diseño experimental para la degradación de p-cresol en fase acuosa.	33
Tabla 4. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases para cuantificación de tolueno.....	37
Tabla 5. Cuantificación de los elementos dopantes en TiO_2	41
Tabla 6. Parámetros estimados para los fotocatalizadores sintetizados	46
Tabla 7. Valores de E_g de los fotocatalizadores sintetizados.	50
Tabla 8. Señales del espectro Raman de Bi_2O_3	51

Abreviaturas

4 – hidroxibenzaldehído – 4-HB

4,4' – metinildifenol – 4-MD

Agencia de protección ambiental - EPA

Banda de conducción - CB

Banda de valencia - VB

Benceno, tolueno, xileno - BTX

Butanol - BuOH

Butóxido – BuO⁻

Carbono orgánico total - COT

Centro Internacional de Datos de Difracción - ICDD

Compuesto orgánico volátil - COV

Concentración media máxima efectiva - EC50

Cromatografía de gases - GC

Cromatografía de líquidos de alta eficiencia - HPLC

Detector de ionización a la llama - FID

Difracción de rayos X - DRX

Diodo emisor de luz - LED

Electrón – e⁻

Electrón volt - eV

Energía de banda prohibida - E_g

Espectrometría de masas - MS

Espectroscopía de emisión óptica con fuente de plasma inducido por microondas – MP
- OES

Espectroscopia de fotoelectrón emitido por rayos X - XPS

Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible – ERD UV-Vis

Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva - EDS

Fotocatálisis Heterogénea - FH

Fotoluminiscencia - FL

Función p de la constante de acidez - pKa

Gramo por litro – g/L

Gramo por mol – g/mol

Hidrocarburo aromático policíclico - HAP

Hora - h

Hueco – h^+

Límite de cuantificación - LOQ

Límite de detección - LOD

Límite máximo permisible - LMP

Metro cuadrado por Gramo – m^2/g

Microscopía de barrido electrónico - SEM

Microscopía de transmisión electrónica - TEM

Miligramo por litro - mg/L

Miligramo por Metro cúbico – mg/m^3

Mililitro - mL

Milímetro de mercurio - mmHg

Nanómetro - nm

Norma oficial mexicana - NOM

Óxido de grafeno - GO

Par electrón fotohueco – e^-/h^+

Picómetro - pm

Porcentaje en masa - %m/m

Porcentaje masa volumen - %m/v

Potencial de hidrógeno - pH

Radical hidroxilo - $\cdot OH$

Sistema de reacción acelerado por microondas - MARS

Tecnologías o procesos avanzados de oxidación – TAO o PAO

Tolueno, etilbenceno, xileno - TEX

Ultravioleta - UV

Ultravioleta A - UVA

Visible - Vis

Watt - W

Capítulo 1: Introducción

1.1 Introducción

Con el incremento de la población, se ha requerido una mayor demanda de productos y servicios, aumentando así la cantidad de recursos naturales explotados, lo cual intensifica la descarga de subproductos de todo tipo hacia el medio ambiente.

Algunos de estos compuestos existen de manera natural en el medio ambiente tales como: compuestos orgánicos volátiles provenientes del metabolismo vegetal, producción de NO_x y O₃ en la tropósfera y producción de gases como CO₂, CH₄ y H₂S a partir de procesos anaeróbicos; sin embargo, una gran cantidad de éstos provienen también de actividades antropogénicas. La incapacidad de incorporar la cantidad excedente de este tipo de compuestos a los ciclos biogeoquímicos origina desequilibrios ambientales y, en consecuencia, no hay ningún ecosistema que se encuentre exento de rastros de la actividad humana [1].

Entre las principales fuentes de contaminación ambiental se encuentran: los procesos industriales, prácticas agrícolas, actividades relacionadas a la generación de energía, explotación de recursos y disposición de residuos sólidos urbanos. Estas actividades emiten al ambiente una amplia gama de especies contaminantes de naturaleza tanto inorgánica como orgánica, entre estos se encuentran: gases, metales pesados, metaloides, agentes modificantes del pH, agentes aniónicos, pesticidas, compuestos orgánicos policlorados,

dioxinas, pigmentos, surfactantes, clorofluorocarbonos, compuestos aromáticos policíclicos, hidrocarburos, entre otros [2].

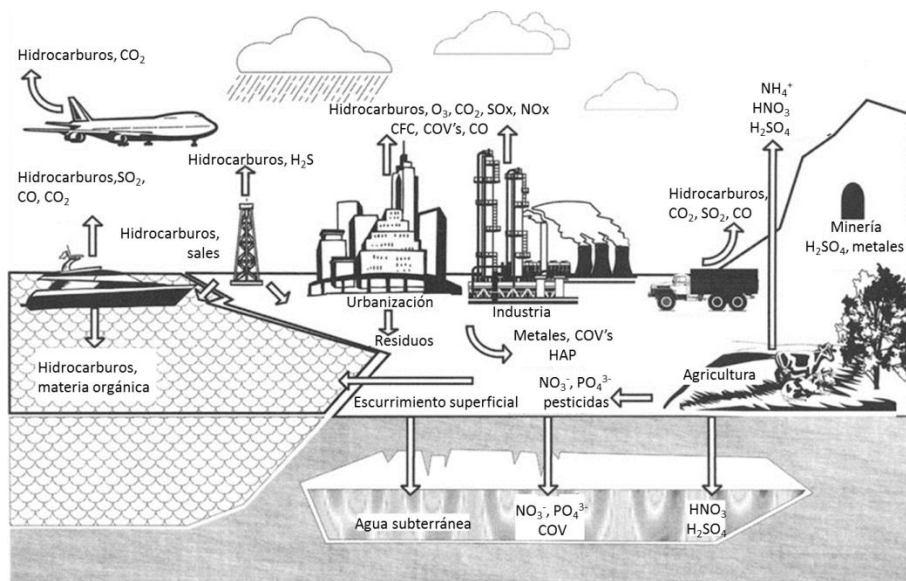


Figura 1. Contribuciones antropogénicas a los ciclos biogeoquímicos [2].

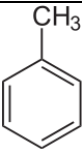
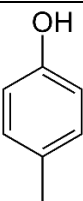
En la Figura 1 se muestran las contribuciones de la actividad humana hacia el medio ambiente, así como la modificación de los ciclos biogeoquímicos. En esta misma figura se aprecia que los hidrocarburos son emitidos al medio ambiente tanto de fuentes naturales, como antropogénicas. Actividades como el uso de vehículos, transporte de combustibles, aplicación de pinturas y solventes, así como la producción de alimentos, son las fuentes de emisión principales de hidrocarburos [3].

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), los hidrocarburos derivados del benceno (aromáticos) representan un riesgo hacia la salud pública, no solo por sus efectos adversos directos a la salud humana, sino por su capacidad para generar nitro e hidroxo

derivados. Esta clase de compuestos son ampliamente empleados tanto en la industria como en la vida cotidiana.

Entre estos compuestos se encuentra el tolueno, el cual es un compuesto muy volátil, siendo común encontrarlo en la atmósfera donde tiende a reaccionar con los HO[•] fotogenerados en la atmósfera para producir cresoles (o-cresol, m-cresol, p-cresol) [3]. En la Tabla 1 se enlistan las principales propiedades fisicoquímicas del tolueno y del p-cresol.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de tolueno y p-cresol.

Compuesto	Tolueno	p-Cresol
Estructura		
Punto de fusión (°C)	-95.0	35.5
Punto de ebullición (°C)	111.0	201.9
Presión de vapor (mmHg)	28.40	0.11
Solubilidad en agua (g/L)	0.47	19.00
Densidad (g/mL)	0.8669	1.0200
Masa molar (g/mol)	92.14	108.14
pka	-----	10.36

El tolueno provoca afectaciones en el organismo humano como: acidosis metabólica por acumulación de ácido láctico, depresión del sistema nervioso central, arritmias ventriculares, descomposición del tejido muscular (rabdomiólisis) y hepatotoxicidad [4],

mientras que los cresoles pueden causar fallo respiratorio, taquicardia, fibrilación ventricular, úlceras en el tracto gastrointestinal, metahemoglobinemia, leucocitosis, hemólisis, daño hepático, alteraciones renales y acidosis metabólica [5].

Estudios realizados en el área metropolitana de Monterrey en el 2015, indican que se ha detectado tolueno en concentraciones de hasta 5 ng/L (16.96 ng/m³) en el aire [6]; sin embargo, no existen reportes en el caso del p-cresol.

La principal actividad antropogénica por la cual estos compuestos son liberados al medio ambiente corresponde a los procesos de extracción, refinamiento y consumo de petróleo y subproductos de éste [7]. La normativa mexicana vigente indica como límite máximo permisible (L.M.P.) de tolueno en agua para consumo humano 0.7 mg/L de acuerdo con la NOM-127-SSA1-1994, mientras que la NOM-010-STPS-2014 indica como L.M.P. 50 mg/L (188 mg/m³) de tolueno en aire en ambiente laboral. Adicionalmente la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de los Estados Unidos de Norteamérica considera que el tolueno en concentraciones superiores a 500 mg/L, conlleva un riesgo inmediato a la vida y la salud humana [8]. Por otra parte, la legislación vigente de p-cresol como residuo peligroso es más laxa en lixiviados que en el caso de tolueno, ya que la NOM-052-SEMARNAT-2005 de residuos peligrosos, indica como valor máximo permisible 200 mg/L en lixiviados, mientras que la NOM-010-STPS-2014 permite 22 mg/m³ en ambiente laboral.

De acuerdo con la literatura, previamente se ha llevado a cabo la remoción de tolueno y p-cresol empleando métodos microbiológicos e irradiación con haces de electrones [9, 10 y 11]. El uso de microorganismos para la remoción de estos compuestos resulta atractivo; sin

embargo, el tiempo de tratamiento es prolongado (16 h para tolueno y 25 h en el caso del p-cresol) [9, 11]. Adicionalmente, a pesar de que la irradiación con haces de electrones resulta efectiva en la remoción de compuestos orgánicos volátiles (COV) como cloroformo, tricloroetileno, tetracloruro de carbono, dicloroetano, diclorometano, benceno, tolueno, xileno (BTX) y fenol en corto tiempo (2 h) y con costos bajos por metro cúbico tratado (2 a 20 dls/m³), requiere el uso de instalaciones y de equipo especializado que incrementan su costo [10].

Considerando tanto las ventajas como las desventajas de métodos como los anteriormente descritos, cada vez más se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAO o PAO). Lamentablemente en los países de economías emergentes como los de América Latina, existe poca difusión y aplicación de estos procesos [12]. La mayoría de las TAO se fundamentan en la producción del radical hidroxilo (HO[•]), este radical es un potente agente oxidante no selectivo, que actúa convirtiendo la materia orgánica hasta subproductos de mineralización (CO₂, H₂O y compuestos inorgánicos), de esta manera es posible aplicar este tipo de técnicas a la remediación, destoxificación de agua y a la remoción de compuestos orgánicos presentes en el aire [13]. Entre estos PAO se encuentra la fotocatálisis heterogénea que requiere de un catalizador semiconductor que se activa con fotones para llevar a cabo procesos redox en su superficie. El TiO₂ es el catalizador más utilizado debido a que es barato, inocuo y estable; sin embargo, su principal limitación recae en que la activación de éste es lograda con radiación UV del espectro electromagnético por lo cual, se ha recurrido a diferentes estrategias como acoplarlo a otros óxidos semiconductores o a la incorporación de

elementos metálicos y no metálicos en su estructura, con la finalidad de lograr su activación empleando radiación visible.

Debido a lo anterior, en este trabajo se propuso la síntesis del TiO_2 modificado con Bi_2O_3 y N, con la finalidad de lograr la activación del material en la región visible del espectro electromagnético y mejorar la actividad fotocatalítica del semiconductor para llevar a cabo la remoción de p-cresol en fase acuosa y del tolueno en fase gaseosa.

1.2 Marco teórico

La fotocatalisis heterogénea es un proceso avanzado de oxidación conocido por la capacidad de convertir la materia orgánica hasta subproductos inorgánicos mediante la fotoactivación de un semiconductor con radiación UV-Vis.

El proceso fotocatalítico ocurre en tres etapas principales: 1) absorción de fotones y generación del par electrón hueco; 2) separación de los acarreadores de carga y 3) reacciones de oxidación y reducción en la superficie del catalizador [15].

Una vez que el semiconductor es irradiado con fotones de energía igual o mayor a su energía de banda prohibida (E_g), los electrones (e^-) de la banda de valencia (BV) son promovidos a la banda de conducción (BC) dejando un hueco fotogenerado (h^+) y los pares e^-/h^+ migran a la superficie del semiconductor. Entonces, los electrones de la BC inician las reacciones de reducción con especies aceptoras como el oxígeno disuelto en el medio. Simultáneamente, los huecos fotogenerados oxidan a las especies donadoras de electrones adsorbidas en la superficie de la partícula del semiconductor como el agua, para producir el HO^\bullet . Adicionalmente, ocurren procesos de recombinación debido a la presencia de estados

activos superficiales en la molécula del semiconductor y los electrones se recombinan con los huecos debido a la interacción entre fuerzas electrostáticas, disipando esta energía en forma de fotones o calor (Figura 2) [14].

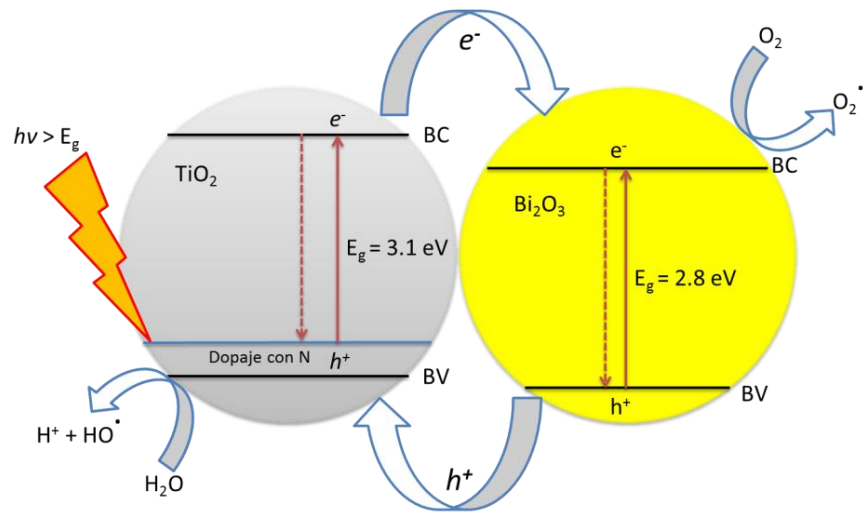


Figura 2. Esquema del proceso fotocatalítico de un semiconductor modificado [15].

Entre los semiconductores empleados en el tratamiento por fotocátalisis heterogénea se encuentra el TiO_2 , el cual es el semiconductor más utilizado debido a que es químicamente inerte, no tóxico, estable y barato [16]. Sin embargo, su principal desventaja es que requiere el uso de radiación ultravioleta (UV) para su activación. Debido a esto, se han realizado algunas modificaciones a la estructura del TiO_2 con la finalidad de conseguir la activación bajo radiación visible, además de incrementar su actividad fotocatalítica aumentando el tiempo de vida del par e^-/h^+ para reducir el proceso de recombinación. Entre estas modificaciones se encuentra el dopaje con elementos no metálicos, así como el acoplamiento de otros óxidos semiconductores a la estructura del TiO_2 [17].

Entre los elementos no metálicos utilizados como agentes dopantes para el TiO_2 , se encuentran el nitrógeno, carbono y azufre [18]. Entre estos, se ha observado que el nitrógeno debido a su radio iónico comparable al del oxígeno (132 pm para N^{3-} y 126 pm para O^{2-}) puede incorporarse en la estructura del TiO_2 [19]. Adicionalmente, el dopaje con nitrógeno mejora significativamente la absorción óptica y la actividad fotocatalítica mediante la disminución de la E_g del TiO_2 (como se aprecia en la Figura 2), lo cual permite la activación del material bajo radiación de menor energía [20].

Por otra parte, se ha reportado que mediante el acoplamiento de óxidos semiconductores se incrementa la actividad fotocatalítica del material debido a que disminuye la velocidad de recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados; se compensan las desventajas de los óxidos individuales; se induce un efecto sinérgico debido a la separación de cargas y se mejora la fotoestabilidad del material [21].

En este sentido, recientemente se ha empleado el óxido de bismuto (III) (Bi_2O_3) como fotocatalizador debido a la alta disponibilidad de sus precursores, baja toxicidad y su ancho de banda estrecho (2.5 - 2.8 eV) [22]. También se ha demostrado un efecto sinérgico en la degradación de algunos compuestos cuando se emplea el óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Esto es debido a que el Bi_2O_3 es un buen conductor electrónico, mientras que el TiO_2 presenta una red cristalina con mayor espacio entre átomos, lo cual favorece el transporte de huecos. De acuerdo con estas características, en el óxido mixto ocurriría una separación efectiva del par e^-/h^+ mediante la transferencia de electrones de la BC de TiO_2 a la BC de Bi_2O_3 y de fotohuecos promovidos de la BV de Bi_2O_3 a la del TiO_2 (Figura 2), con lo cual se incrementaría la actividad fotocatalítica y se podría activar con radiación visible [23 - 25].

Se han descrito diversas técnicas para la preparación de este tipo de materiales, entre las cuales se encuentran: el método hidrotermal, deposición por vapor, síntesis electroquímica y el proceso sol–gel, entre otros.

La síntesis hidrotermal se encuentra entre las más empleadas debido a su simplicidad; sin embargo, se requieren condiciones de presión y temperatura elevadas durante tiempo prolongado (alrededor de 16 h) [26].

En el caso de la deposición de vapor, si bien es un método muy eficaz para obtener materiales de elevada pureza, presenta la desventaja de que se requiere de una cámara de reacción especializada con gases acarreadores a flujos y temperatura elevada [27].

Por otra parte, la síntesis electroquímica resulta atractiva ya que el proceso se lleva a cabo bajo condiciones de presión y temperatura ambiente, el precursor puede ser una sal inorgánica o incluso el propio ánodo de la celda electroquímica; sin embargo, el uso de energía incrementa su costo [28].

Finalmente, la síntesis vía sol–gel es el método más simple de los mencionados, en el cual el precursor a utilizar puede ser de naturaleza orgánica o inorgánica y se realiza a presión y temperatura ambiente. Generalmente con este método se mejoran las propiedades fotocatalíticas, se reduce el valor de E_g y se incrementa el área superficial [29]. La síntesis mediante este procedimiento se lleva a cabo en varias etapas siendo estas; hidrólisis, condensación, gelificación, envejecimiento, secado, tratamiento térmico y densificación [30, 31]. El proceso de hidrólisis inicia al mezclar alcóxido metálico con agua en un solvente (generalmente alcohol) lo cual lleva a la formación de enlaces del tipo M-

OH. Durante la condensación se lleva a cabo la eliminación de agua o alcohol mediante los procesos de olación u oxolación para formar redes poliméricas de tamaño coloidal. Posterior a la condensación ocurre la gelificación en el cual las cadenas poliméricas generadas se enlazan entre sí para formar una red tridimensional semisólida. Debido a que la formación de enlaces continua en el gel, es necesario envejecer el producto obtenido, durante este período de envejecimiento ocurren reacciones adicionales de hidrólisis y reesterificación, lo cual conlleva la liberación del solvente ocluido dentro de la red tridimensional del gel mediante el encogimiento del mismo (sinéresis). Considerando que en el gel polimérico ocurren reacciones que conllevan a un cambio estructural, es necesario remover el agua y alcohol presentes en el medio de reacción. Esto se lleva a cabo calentando el gel a temperaturas inferiores a 200 °C, el producto obtenido de este secado es un óxido metálico hidroxilado con residuos orgánicos. El sólido obtenido del secado es calentado a temperatura entre 400 °C y 800 °C con la finalidad de eliminar los residuos orgánicos y el agua enlazada así como obtener sólidos porosos. Temperaturas superiores a 1000 °C son empleadas para obtener sólidos densos.

1.3 Antecedentes

Con base en el panorama actual, se realizó una búsqueda bibliográfica de los proyectos de investigación más relevantes de las técnicas aplicadas para la remoción de tolueno y p-cresol, así como para la modificación de TiO₂.

La degradación de tolueno en fase líquida mediante fotocátalisis heterogénea ha sido estudiada por Lannoy *et al.* y Ferrari-Lima *et al.*

Lannoy *et al.* (2014) [32], degradaron tolueno (500 mg/L) en un volumen de 100 mL empleando TiO₂ Degussa P25 (400 mg/L) irradiado a dos diferentes longitudes de onda (254 y 352 nm). La cuantificación de tolueno fue realizada utilizando HPLC en fase reversa. Bajo irradiación de 254 nm, se obtuvo degradación completa en 120 min de reacción, mientras que a 352 nm se logró en 180 min. Adicionalmente se identificó el benzaldehído como subproducto de reacción, el cual persiste hasta 14 h de irradiación a 254 nm.

Ferrari-Lima *et al.* (2015) [33] evaluaron la degradación de benceno, tolueno y xileno (BTX) en medio acuoso mediante fotocátalisis heterogénea utilizando el óxido mixto de TiO₂/ZnO (50:50) así como N(0.64%p)-TiO₂/ZnO. Dichos materiales fueron preparados utilizando el método sol-gel y calcinados a diferentes temperaturas (380 y 500 °C); obteniendo de este modo 4 materiales diferentes. En todos los casos, la reacción fue realizada bajo la influencia de una lámpara LED blanca de 16 W con un máximo de emisión a 439.8 nm. El tiempo de reacción fue de 120 min y la carga de cada compuesto fue de 100 mg/L. La concentración de BTX fue monitorizada utilizando cromatografía de gases. De los cuatro materiales evaluados, el que presentó mayor actividad fotocatalítica fue el dopado con nitrógeno (N-TiO₂/ZnO) calcinado a 500°C, dicho material degradó el 87% de la carga de BTX. De acuerdo a los autores, el dopaje con nitrógeno favoreció la activación del material en la región visible del espectro, además la sinergia presentada por el acoplamiento del TiO₂ y ZnO que evitó la recombinación de los pares electrón – hueco fotogenerados.

Tasbihi *et al.* (2017) [34] efectuaron la degradación de tolueno en fase gas empleando una mezcla de TiO₂ (P25, PC500 y sintetizado mediante precipitación) inmovilizado en fibra de vidrio. En este estudio se empleó como fuente de radiación una lámpara UVA con máximo

de emisión a 355 nm. Los materiales fueron evaluados en una celda de reacción de 0.5 L que se mantuvo a una temperatura de 22 ± 5 °C. Las pruebas fotocatalíticas se realizaron con una carga inicial de tolueno de 30 mg/L llegando a degradarse completamente tras 180 min de irradiación.

Así mismo, en la literatura se indica que se ha empleado fotocátalisis heterogénea para la mineralización de p-cresol en disolución.

Escudero *et al.* (2017) [35] evaluaron la degradación de p-cresol (volumen de reacción de 4 L, concentración de 50 mg/L), empleando TiO₂ P25 (carga variable de 0.1, 0.5, 1.0 y 3.0 g/L) como fotocatalizador y lámparas LED como fuente irradiación (365 nm, intensidad variable de 4.1, 6.9 y 12.8 mW/m²). La degradación y mineralización de p-cresol fueron evaluadas hasta un tiempo de 10 h de reacción. Se determinó que la carga de ideal de catalizador fue de 1 g/L y a medida que incrementa la intensidad de irradiación, incrementa también la velocidad y el porcentaje tanto de degradación como de mineralización obteniendo de esta manera una degradación completa en 7 h y 80% de mineralización luego de 10 h.

Khunphonoi y Grisnadurak (2016) [36] compararon la actividad fotocatalítica de nanotubos de TiO₂ (sintetizados mediante una técnica hidrotermal) contra TiO₂ P25 (Aeroxide) en la degradación de p-cresol (100, 200, 300, 400 y 500 mg/L), la cual se llevó a cabo en un reactor cilíndrico con chaqueta de enfriamiento (25°C) bajo la influencia de una lámpara de haluro metálico (intensidad promedio de 18 y 124 mW/m² para radiación visible y UV respectivamente). Con una carga inicial de p-cresol de 30 mg/L, se logró la degradación del 80% con P25 y 90% de degradación con nanotubos de TiO₂ tras 120 min de reacción

empleando una carga de catalizador de 1 g/L en ambos casos. Cabe destacar que se identificaron 4-metilcatecol, ácido p-hidroxibenzoico, alcohol p-bencílico y p-hidroxibenzaldehído como subproductos de degradación, los cuales son menos tóxicos que p-cresol.

Ashok-Kumar *et al.* (2018) [37] empleando compositos de WO_3 y Fe_2O_3 con óxido de grafeno (GO) sintetizados mediante método hidrotermal, realizaron simultáneamente la oxidación de p-cresol (25 mg/L) y la reducción de Cr^{6+} (20 mg/L) bajo irradiación visible. Ambos procesos fueron evaluados hasta 6 h de irradiación, tras este tiempo se observó que el composito WO_3/GO presentó la mayor actividad fotocatalítica observándose que la constante de velocidad aparente fue de 0.002365 en comparación a la de WO_3 que fue de 0.001846. El incremento en la masa de catalizador (de 30 a 50 mg/L) favoreció ambos procesos evaluados. Así mismo se evaluó la generación de subproductos de degradación de p-cresol identificando los mismos intermediarios a los reportados por Khunphonoi *et al.* ya mencionados.

Adicionalmente se verificó el estado del arte correspondiente a la preparación y evaluación de la actividad fotocatalítica de óxidos mixtos $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ y dopado con nitrógeno, encontrándose los siguientes trabajos:

El estudio reportado por Gómez – Cerezo *et al.* (2014) [38] se centró en la evaluación de la actividad fotocatalítica del óxido mixto (1, 5 y 10 % p) $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ frente a TiO_2 y Bi_2O_3 sin modificar en la degradación de tolueno en medio gaseoso. Todos los materiales fueron preparados por el método de microemulsión. La actividad fotocatalítica de dichos

materiales se depositaron y se evaluaron en un reactor de 2 tubos concéntricos bajo radiación UV (utilizando 4 lámparas de 6W, con un máximo de emisión a 350 nm) y bajo radiación visible (usándose 4 lámparas fluorescentes de 6W, con máximos de emisión a 410, 440, 540 y 580 nm). Se utilizaron 40 mg de catalizador en una capa fina. La muestra por degradar constaba de tolueno en fase gas (700 mg/L) en una mezcla de O₂/N₂ (20:80) con una humedad relativa de 75%. El material con mayor actividad fotocatalítica fue 5 % p Bi₂O₃/TiO₂ obteniendo 85 % de conversión de tolueno a CO₂ bajo radiación UV y 80 % bajo radiación visible en 20 h. Mientras que con TiO₂ se logró 50 y 40% bajo radiación UV y visible respectivamente. El β-Bi₂O₃ sintetizado presentó la menor eficiencia y menor área superficial (13.6 m²/g).

Chakraborty *et al.* (2014) [39] incorporaron Bi₂O₃ (1, 3, 5, 7 y 10 % p) al TiO₂ mediante heterounión de los óxidos comercialmente disponibles. En este caso se emplearon en la degradación de 2-propanol en medio gaseoso (a concentración de 117 mg/m³, en un reservorio con volumen de 200 mL) y fenol en medio acuoso (a concentración de 940 mg/L en un volumen de 50 mL), en ambos casos irradiados con una lámpara a 420 nm. En fase gaseosa se obtuvo 70% de degradación y 20% de mineralización para 2-propanol, mientras que en disolución se obtuvo degradación de 85% para fenol, en ambos casos tras 2 h de reacción empleando el catalizador 5% Bi₂O₃/TiO₂. La conversión a CO₂ de los contaminantes con el óxido mixto fue aproximadamente 7.5 veces mayor que usando TiO₂.

Por otra parte, la preparación de Bi₂O₃/TiO₂ dopado con nitrógeno ha sido realizada previamente por Naik *et al.* [40] para la producción de hidrógeno. Los materiales se sintetizaron mediante un método de co-precipitación utilizando oxisulfato de titanio (TiO-

SO₄) y nitrato de bismuto como precursores de Ti y Bi respectivamente y utilizando urea como fuente de N, empleando relaciones molares de 1:0.03:41 (Ti:Bi:N, respectivamente). El óxido mixto dopado sintetizado de esta manera fue calcinado a diferentes temperaturas (300, 400, 500, 600 y 700 °C). Cada uno de estos materiales presentó una E_g diferente (2.4, 2.2, 2.3, 2.8 y 2.9 eV respectivamente). Se reportó además que el área superficial de los materiales disminuye a medida que se incrementa la temperatura de calcinación (235.67, 92.97, 53.23, 21.12 y 9.76 m²/g respectivamente). El material calcinado a 400 °C presentó la mayor producción de hidrógeno y se observaron las fases cristalinas anatasa en TiO₂ y α para Bi₂O₃.

De igual manera Thejaswini *et al.* (2016) [41] describen la síntesis de TiO₂ co-dopado con Bi₂O₃ (7.5%) y N (1%), mediante impregnación de Bi₂O₃ y N en TiO₂ comercial para la remoción de rojo ácido 85 en concentración de 40 mg/L en disolución. El material sintetizado y calcinado a 500°C presentó una E_g de 2.88 eV. La remoción completa de dicho colorante se logró en 120 min de reacción con 95% de disminución del COT en el mismo tiempo, utilizando este material bajo radiación visible proveniente de una lámpara de tungsteno.

Así mismo Dias *et al.* [85] realizaron la síntesis de nanoconos de Bi/Bi₂O₃ modificado con N-TiO₂ mediante una técnica de pulverización catódica asistida por magnetrón empleando como precursores metales de alta pureza y una mezcla de N₂ y O₂ en una atmósfera inerte de Ar. La deposición del catalizador se realizó sobre un sustrato cuya composición no fue especificada a una presión de 10⁻⁴ Pa suministrando Ar, O₂ y N₂ a presiones parciales de 0.4, 0.14 y 0.034 Pa respectivamente. Los cátodos de Bi y Ti fueron sometidos a una densidad

de corriente de 4 y 12.5 mA/cm² respectivamente mientras que al sustrato se le aplicó un voltaje de polarización de -60 V para lograr atraer al sustrato los cationes generados mediante pulverización. Mediante DRX se logró identificar la fase β de Bi₂O₃ sin detectarse señales asociadas a especies de Ti. Mediante XPS se confirmó la presencia de Bi⁰ y de Bi₂O₃, además de TiO₂ anatasa. El material obtenido mediante esta metodología presentó un valor de Eg de 3.12 eV el cual se encuentra dentro del rango esperado para β Bi₂O₃ (2.7 a 3.4 eV). La actividad catalítica de este material fue evaluada bajo radiación UV Vis y UV para la degradación de azul de metileno observándose porcentajes de degradación de 12% bajo radiación Vis para el material Bi/Bi₂O₃/TiO₂:N y de hasta 38% bajo radiación UV luego de 300 min de irradiación.

1.4 Análisis crítico

Se describe que el dopaje del TiO₂ con N favorece su activación bajo radiación visible debido a que conlleva una disminución de la Eg. Por otro lado, el acoplamiento con otros óxidos como Bi₂O₃ reduce el proceso de recombinación resultando favorable en comparación al uso de los materiales individuales; sin embargo, una limitante en el uso del Bi₂O₃ sintetizado es su baja área superficial, la cual puede variar con el método de síntesis. Así mismo, el método de síntesis tiene influencia positiva o negativa en la actividad fotocatalítica del material mixto dopado con N debido principalmente al tipo de estructura cristalina obtenido. Tanto la incorporación de metales y no metales, mejora la actividad fotocatalítica

del TiO_2 y se extiende la activación del catalizador desplazando la banda de absorción a la región visible del espectro electromagnético.

La degradación de tolueno se ha reportado tanto en fase acuosa como en fase gas. Se ha reportado la completa degradación de tolueno en medio acuoso utilizando fotocátalisis heterogénea con TiO_2 Degussa P25 con la desventaja del uso de radiación UV y largos tiempos de reacción (hasta 14 h). Por otra parte, se describe que el uso de óxidos mixtos como TiO_2/ZnO dopado con N logra la degradación casi completa de tolueno (90%) en una mezcla de BTX en medio acuoso, bajo radiación visible en un tiempo de 2 h; sin embargo, no se reporta su mineralización. La remoción de tolueno (30 mg/L) en fase gaseosa se ha logrado en tiempo relativamente corto (180 min) usando TiO_2 únicamente bajo irradiación UVA (365 nm).

En la literatura revisada se encontró que el tratamiento fotocatalítico de p-cresol empleando materiales que incluyen tanto TiO_2 como compositos de otros óxidos (WO_3 y Fe_2O_3), alcanzando cerca del 80 % de mineralización en un rango de 6 -10 h bajo radiación visible y hasta 96 % bajo radiación UV luego de 150 min de reacción.

Si bien existen trabajos donde se evalúa la degradación fotocatalítica de tolueno y de p-cresol o la preparación de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$, no se encontraron reportes del uso de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ modificado con N bajo radiación visible en la degradación fotocatalítica de tolueno y de p-cresol.

1.5 Aportación científica

Degradación de p-cresol en fase acuosa y tolueno en fase gaseosa bajo radiación visible empleando el fotocatalizador $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$ sintetizado vía sol-gel.

1.6 Hipótesis

El p-cresol en fase acuosa y el tolueno en fase gaseosa son completamente degradados mediante fotocatálisis heterogénea empleando el catalizador $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$ bajo radiación visible.

1.7 Objetivo general

Degradar completamente p-cresol en fase acuosa y tolueno en fase gaseosa por fotocatálisis heterogénea bajo radiación visible utilizando el catalizador $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$.

1.8 Objetivos específicos

1. Sintetizar $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$, TiO_2 , Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ con 2, 10 y 20% m/m de Bi_2O_3 (TB2, TB10 y TB20) y $\text{TiO}_2\text{-N}$ con 10, 20 y 30 % m/m de N (TN10, TN20 y TN30) por vía sol-gel.
2. Caracterizar los materiales mediante DRS UV-Vis, XRD, FTIR, espectroscopía Raman, SEM, fisisorción de N_2 y XPS.
3. Implementar la metodología para la cuantificación de p-cresol en solución acuosa mediante HPLC en fase reversa.

4. Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados en la degradación de p-cresol mediante un diseño 3² variando la cantidad de N (TN10, TN20 y TN30) y la masa de catalizador (0.5, 1.0 y 1.5 g/L).
5. Comparar la actividad fotocatalítica de los materiales TB y TN de mayor actividad fotocatalítica con TBN, TiO₂ y Bi₂O₃.
6. Depositar el material de mayor actividad fotocatalítica en esferas de vidrio para la degradación de tolueno en fase gaseosa.
7. Implementar el método cromatográfico para la cuantificación de tolueno en fase gaseosa mediante GC-FID.
8. Determinar la actividad fotocatalítica de los materiales depositados en la degradación de tolueno en fase gaseosa evaluando el efecto de la humedad relativa (20, 40, 60 %).
9. Identificar los principales intermediarios de degradación tolueno mediante HPLC-MS y GC-MS empleando el catalizador con mayor actividad.

Capítulo 2: Materiales y métodos

2.1 Reactivos y equipos

En la Tabla 2 se enlistan los reactivos empleados durante este proyecto, todas las disoluciones fueron preparadas empleando agua bidestilada.

Tabla 2. Reactivos empleados para el desarrollo del proyecto

Reactivo	Marca	Pureza (%)
Butóxido de titanio	Aldrich	97.00
Butanol	Sigma Aldrich	99.40
Ácido acético	J. T. Baker	99.90
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	98.00
NH_4NO_3	CTR Scientific	98.00
p-Cresol	Sigma Aldrich	99.00
Tiourea	P. Q. M.	99.00
Ácido fluorhídrico	D. E. Q. S. A. de C. V.	49.74
Ácido clorhídrico	J. T. Baker	38.00
Ácido nítrico	CTR Scientific	64.90
Agua	Tedia	Grado HPLC
Acetonitrilo	Fischer Scientific	Grado HPLC
Tolueno	J. T. Baker	99.97
Aire	Infra	Grado cero
Nitrógeno	Infra	Grado cromatográfico
Hidrógeno	Infra	Grado Cromatográfico

2.2 Síntesis de los catalizadores

Para la síntesis de 1 g de Bi_2O_3 , en un matraz bola de una boca se colocaron 2.1244 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, al cual se le agregaron 100 mL de agua para formar una suspensión, se ajustó el pH a 13 empleando NaOH al 50 % (m/v). El precipitado obtenido fue sometido a ultrasonido durante 2 h, posteriormente fue calentado a 80 °C durante 1 h y permaneció en agitación durante 8 h. El precipitado amarillo obtenido de esta manera fue lavado con agua caliente y sometido a calcinación en una mufla con una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 380 °C la cual se mantuvo durante 2 h.

Para la síntesis de TiO_2 vía alcóxidos se utilizó butóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{BuO})_4$) como precursor de titanio y butanol (BuOH) como solvente, así mismo se utilizó agua para llevar a cabo la hidrólisis del precursor. Se utilizaron relaciones molares de 20:1:40 ($\text{BuOH}:\text{Ti}(\text{BuO})_4:\text{H}_2\text{O}$) y se realizó de la siguiente manera:

Para la preparación de 1 g de TiO_2 , en un matraz bola de una boca se colocaron 4.2624 g de $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ y 12.5 mL butanol, esta mezcla fue agitada magnéticamente durante 30 min. Posteriormente se ajustó a pH 3 con ácido acético anhidro y se mantuvo en agitación durante 1 h. Finalmente se agregó gota a gota una disolución compuesta por 12.5 mL de butanol y 1.1 mL de agua hasta gelación completa. El gel obtenido de esta manera fue envejecido durante 48 h, después de este lapso, se colectó el sólido mediante filtración a vacío y fue sometido a calentamiento a 80 °C durante 6 h, se homogenizó en un mortero de ágata y posteriormente fue calcinado en una mufla con rampa de calentamiento de 2

°C/min hasta alcanzar 450 °C, esta temperatura fue mantenida durante 2 h. Este tratamiento al gel envejecido fue aplicado también a todos los materiales sintetizados que se describen a continuación.

En la preparación de los óxidos mixtos ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$), se emplearon las mismas relaciones molares indicadas en el punto anterior para obtener 1 g de catalizador. Después de homogenizar $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ con BuOH, durante 30 min, se le agregó la cantidad adecuada de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que permitiera conseguir 2, 10 y 20 % m de Bi_2O_3 en TiO_2 . En este paso se obtuvo una suspensión blanca a la cual se le agregó ácido acético anhidro gota a gota hasta disolver el precursor de Bi^{3+} . La mezcla fue sometida a agitación constante durante 1 h para permitir la interacción entre el Ti^{4+} y el Bi^{3+} . Una vez finalizado este período, se añadió gota a gota una disolución de BuOH con H_2O hasta la gelación completa. El gel resultante fue envejecido, filtrado, secado y calcinado.

En el caso de la síntesis del óxido modificado ($\text{TiO}_2\text{-N}$), se siguió la misma metodología antes mencionada. Solo que durante la hidrólisis se añadió la cantidad adecuada de NH_4NO_3 para incorporar 10, 20 y 30 % m/m de N en TiO_2 .

Finalmente, la obtención de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$ se realizó de acuerdo con la metodología antes descrita. El precursor de bismuto fue agregado durante el ajuste de pH de la síntesis y la fuente de nitrógeno se adicionó durante la hidrólisis del sol. La mezcla se mantuvo bajo agitación hasta gelación. El gel se mantuvo durante 48 h, el solvente fue eliminado y el sólido calcinado para la obtención del fotocatalizador.

El material de mayor actividad fotocatalítica fue depositado en esferas de vidrio. Para esto, se siguió la metodología implementada por Cedillo-González [53] dónde el sustrato fue sumergido en ácido acético (96%) durante 240 min con la finalidad de incrementar la adhesión del material mediante la modificación de la rugosidad del sustrato así como para disminuir la concentración de Na^+ en la superficie del vidrio, el cual puede migrar hacia el fotocatalizador durante el tratamiento térmico reduciendo su actividad mediante la formación de titanatos de sodio los cuales, poseen menor actividad fotocatalítica debido a la alta tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ [86] y pudiendo modificar a su vez la temperatura de obtención del polimorfo anatasa de TiO_2 [87].

El fotocatalizador a soportar sobre las esferas de vidrio fue preparado mediante el procedimiento sol-gel mencionado anteriormente excluyendo la adición de agua con la finalidad de obtener un sol estable. Para ello las esferas fueron sumergidas durante 5 min en la mezcla de síntesis, posteriormente el depósito fue secado a temperatura ambiente y después calcinado a 450 °C. Este procedimiento se realizó 10 veces.

2.3 Caracterización de los catalizadores

2.3.1 Cuantificación de bismuto y nitrógeno

Para cuantificar la cantidad de bismuto incorporado en el material sintetizado, una manera rápida y sencilla es la formación de un complejo de bismuto con tiourea. Este complejo es analizado espectrofotométricamente y es estable a valores de pH inferiores a 4 [42].

La metodología se llevó a cabo como sigue: en primera instancia, la totalidad del Bi presente en una muestra del material sintetizado fue solubilizado empleando una digestión asistida por microondas de acuerdo con el método EPA 3052 [43], para lo cual se utilizó un sistema MARS (Microwave Accelerated Reaction System, sistema de reacción acelerado por microondas). En un tubo de teflón para microondas se colocaron 50 mg de catalizador, se agregó una mezcla de HCl:HNO₃:HF (1:3:1) y fue sometido a un periodo de pre-digestión a temperatura ambiente durante 30 min. Luego de este tiempo fue sometido a calentamiento por microondas a 150 °C durante 20 min. La disolución obtenida fue filtrada y aforada a 10 mL.

Para la formación del complejo se utilizó 1 mL de la disolución obtenida y se agregaron 5 mL de tiourea al 3% m/v. El complejo de color amarillo se forma inmediatamente y se aforó a 10 mL para finalmente ser analizado mediante espectroscopia UV-Vis a 460 nm (curva de calibrado de 1 a 50 mg/L El límite de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) fue de 0.2 y 0.7 mg/L.

De manera complementaria, el Bi en medio acuoso obtenido de la digestión, también fue cuantificado mediante espectroscopía de emisión atómica empleando como fuente de excitación plasma de nitrógeno generado por microondas (Agilent Technologies 4200 MP-AES). En este caso se empleó como λ de trabajo 223.061 nm (curva de calibrado de 1 a 50 mg/L, LOD = 0.15 mg/L, LOQ = 0.55 mg/L).

En el caso del N incorporado en los catalizadores, fue cuantificado mediante análisis elemental por combustión. Para esto se empleó un analizador LECO TC-4360, en el cual se

llevó a cabo la combustión de las muestras en un horno de impulso de electrodo usando helio como gas acarreador. El nitrógeno liberado (N₂) del material durante la combustión fue posteriormente analizado con un detector de conductividad térmica.

2.3.2 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa

Con la finalidad de determinar el ancho de banda de energía prohibida (E_g) de los catalizadores, se analizaron los materiales mediante espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa (DRS UV-Vis). Esta técnica de caracterización proporciona información sobre las transiciones electrónicas de los diferentes orbitales de un sólido pudiéndose estimar la energía necesaria para activar el catalizador mediante la promoción de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción [44].

Para esto se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Fischer Scientific, Evolution 300 con una esfera de integración TFS-Praying Mantis y se utilizó BaSO₄ como material de referencia. En la región UV-Vis del espectro electromagnético se presenta la transición del estado fundamental de la banda de valencia a la banda de conducción, lo que permite determinar la energía de banda prohibida de los semiconductores. Los valores de E_g de los catalizadores fueron estimados mediante la función de Kubelka-Munk [45], la cual es descrita en la ecuación 1:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \{1\}$$

Donde R es la reflectancia y F(R) es proporcional al coeficiente de extinción, el cual es definido como la capacidad de una sustancia para absorber fotones de cierta energía. Una modificación a la función de Kubelka-Munk se obtiene multiplicando F(R) por $h\nu$ utilizando el coeficiente correspondiente (n) asociado a la transición electrónica, en el caso del TiO₂ $n=1/2$, porque presenta una banda de transición directa [46]. Obteniendo de esta manera, la ecuación 2:

$$(F(R) * h\nu)^{1/2} \quad \{2\}$$

En el gráfico obtenido de $(F(R)*h\nu)^{1/2}$ contra energía, se extrapola la línea recta obtenida hacia el eje de la abscisa, de este modo es posible estimar el valor de la E_g del material.

2.3.3 Espectroscopía de fotoluminiscencia

Es una técnica donde se evalúa la transición electrónica del estado excitado hacia el estado basal. La intensidad en fotoluminiscencia es empleada para comparar tanto la recombinación del par e^-/h^+ como la ruta que sigue esta en diferentes fotocatalizadores así como para detectar impurezas y defectos en los materiales. Esto involucra el uso de un haz de luz (comúnmente UV) que excita a los electrones en ciertas moléculas o átomos, lo cual provoca la emisión a mayor longitud de onda durante el proceso de relajación [47].

Se recurrió al uso de un espectrofotómetro Horiba Scientific FL-1000, empleándose una longitud de onda (λ) de excitación de igual o mayor energía que el ancho de banda prohibida de TiO₂ (387.5 nm, 3.2 eV), el espectro de emisión se registró en un rango de 400 a 700 nm.

2.3.4 Difracción de rayos X

El TiO_2 presenta diferentes fases cristalinas (anatasa, rutilo y brookita) y se ha reportado que cada una posee diferente actividad fotocatalítica (brookita < rutilo < anatasa) [64], mientras que Bi_2O_3 presenta cuatro polimorfos (α , β , γ y δ) de los cuales α es estable a baja temperatura y δ a temperatura alta (729 – 825 °C).

Considerando tanto su actividad fotocatalítica como su estabilidad, es importante identificar la fase cristalina presente en los materiales mediante el análisis de difracción de rayos X.

Esta técnica se basa en la difracción que se presenta cuando un haz monocromático del mismo orden de magnitud que el espacio entre los átomos, incide sobre el material dispersando la radiación incidente en todas las direcciones. La mayor parte de la radiación dispersa por un átomo es anulada por la radiación dispersada por otros, mientras que ciertos rayos incidentes sobre algunos planos cristalográficos se ven reforzados con otros generando un patrón de difracción característico para cada especie cristalina [48].

Para este análisis se empleó un difractómetro Bruker AXS modelo D2, con una fuente de emisión de Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) en un intervalo de 2θ de 5° a 90° con un tamaño de paso de $0.05^\circ/\text{s}$.

A partir del patrón de difracción de Rayos X se estimó el promedio de tamaño de cristalito utilizando la ecuación de Scherrer (ecuación 3):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \{3\}$$

Donde D es el tamaño del cristalito, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es el ancho de mitad de la altura de la señal correspondiente pico de difracción (101) de la anatasa y k es un factor de forma igual a 0.89 que es dependiente de la forma del cristalito [49].

2.3.5 Espectroscopía de infrarrojo

Con la finalidad de identificar los grupos funcionales presentes en el material, se analizaron las muestras mediante espectroscopia de infrarrojo para lo cual se usó un espectrómetro Perkin Elmer modelo Spectrum One equipado con ATR (celda de reflectancia total atenuada). Mediante el uso de esta técnica fue posible observar las señales correspondientes a los modos vibracionales asociados a la materia orgánica residual del proceso de síntesis, el grado de hidroxilación del material, así como la banda asociada al enlace metal oxígeno. Es posible interpretar esta información ya que los fotones de cierto número de onda ($\bar{\nu} = 4000 \text{ cm}^{-1}$ – 650 cm^{-1}) son absorbidos por los enlaces de una molécula. Cada tipo de enlace absorbe radiación infrarroja a una frecuencia distinta, lo que permite determinar qué tipo de grupos funcionales posee la muestra de interés. Para esto primero se pulverizó el material a analizar utilizando mortero y pistilo de ágata, el material finamente pulverizado fue posteriormente analizado en el rango de 4000 a 650 cm^{-1} .

2.3.6 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es utilizada comúnmente como complementaria a la espectroscopía IR. A diferencia de la espectroscopia IR donde es necesario un cambio en el

momento dipolar de la molécula para que pueda ser registrado por el detector, en la espectroscopía de Raman no es necesario un cambio en la polaridad de la molécula. De esta manera se requiere que un fotón incida sobre la nube electrónica que compone los enlaces de una molécula logrando de esta manera que se alcance un estado vibracional y rotacional diferente, la nube electrónica dispersa los fotones incidentes de manera inelástica, es decir, con energía diferente a la del fotón incidente. De esta manera, el espectro de Raman se encuentra dado por los cambios en la frecuencia de los fotones detectados [50]. Esta técnica aporta información valiosa como; la fase cristalina, estructura superficial de sólidos amorfos así como la naturaleza de las especies moleculares presentes en la muestra.

2.3.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es un método de caracterización de superficies basado en el efecto fotoeléctrico (excitación de un electrón a causa de un fotón con energía suficiente), el electrón excitado (fotoelectrón) es expulsado de las capas electrónicas internas del átomo, la energía del fotoelectrón es medida y puede indicar los elementos presentes, la valencia del átomo y en ocasiones, la fórmula química exacta del compuesto [51].

En este caso se empleó un espectrómetro Versa Probe II modelo PHI 5000 empleando una fuente de irradiación de Al (Al-K α 1486.6 eV, 25W, 15kV).

2.3.8 Microscopía electrónica de barrido/Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva

En esta técnica se obtienen imágenes de escaneo superficial mediante el uso de haces de electrones de alta energía, los cuales interactúan con los átomos presentes obteniendo de esta manera información sobre la superficie de la muestra como la morfología, composición y algunas otras propiedades como su conductividad. Para estimular la emisión de rayos X característicos de una especie, un haz de rayos X se enfoca en la muestra que se está estudiando, el cual puede excitar un electrón de una capa interna de uno de los átomos, expulsándolo mientras crea un hueco donde se encontraba. A su vez un electrón de una capa externa de mayor energía se recombina con el hueco generado, y la diferencia de energía entre ambos electrones, puede liberarse en forma de rayos X. El número y la energía de los rayos X emitidos por una muestra pueden medirse con un espectrómetro de dispersión de energía. Como las energías de los rayos X son características para cada elemento, el EDS permite medir la composición elemental de la muestra.

Para esto se utilizó un microscopio Field Emission Scanning Electron Microscopy (FEI – Nova Nanosem 200).

2.4 Evaluación de la actividad fotocatalítica de los semiconductores en la degradación de p-cresol en medio acuoso.

La actividad fotocatalítica de los diferentes materiales se evaluó en función de la degradación de p-cresol, mineralización y constante de velocidad alcanzada durante las diferentes pruebas realizadas. En todas las pruebas, la concentración de la disolución de trabajo de p-cresol fue de 30 mg/L a pH natural (7.75).

Todas las reacciones fotocatalíticas se realizaron en un reactor cilíndrico con capacidad de 200 mL equipado con chaqueta de enfriamiento para mantener la temperatura controlada a 20 ± 2 °C. Previo a la irradiación, la suspensión del contaminante y el catalizador permaneció en agitación durante 30 min en completa oscuridad con la finalidad de que se alcanzara un equilibrio de adsorción/desorción, después de este tiempo, la suspensión fue irradiada. Como fuente de irradiación se utilizó una lámpara visible (LEDvance Floodlight), la cual de acuerdo con su espectro de emisión (Figura 3) registrado en un detector CCD de la marca Ocean Optics, modelo USB2000 presenta un rango de emisión de 400 a 700 nm y una intensidad de radiación de 1104 W/m^2 , la cual, esta última fue medida usando un radiómetro Daystar Meter modelo DS-05A.

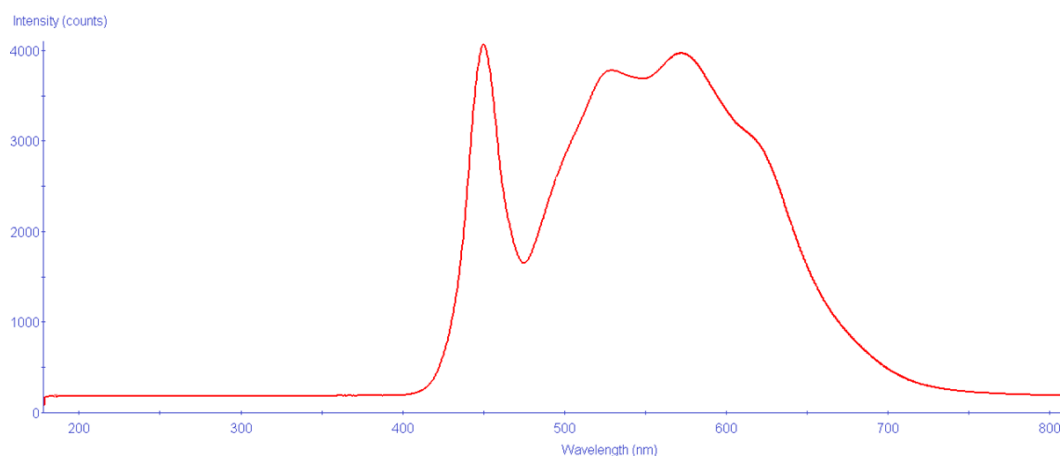


Figura 3. Espectro de emisión de la lámpara LEDVANCE Floodlight

Posteriormente se colectaron alícuotas de 1.5 mL cada 30 min y fueron filtradas empleando filtros de celulosa reconstituida, con un tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}$ para determinar la

concentración de p-cresol. Para la cuantificación del carbono orgánico total (COT), se colectaron alícuotas de 15 mL cada 60 min.

La cuantificación de p-cresol fue realizada mediante cromatografía de líquidos (HPLC) en fase reversa, esto debido a que es una técnica sensible que permite separar y cuantificar compuestos orgánicos en el orden de $\mu\text{g/L}$ utilizando una columna selectiva dependiendo del analito de interés. En este caso se utilizó una columna Varian Pursuit 5 Diphenyl, 250 x 4.6 mm, la polaridad de la molécula favorece la retención del analito en la fase estacionaria debido a interacciones entre los anillos bencénicos presentes en la columna y en el analito. Como fase móvil se empleó una mezcla de acetonitrilo:agua (ACN:H₂O, 50:50) y un caudal de 1 mL/min, el volumen inyectado fue de 20 μL empleando una longitud de onda de detección de 223 nm. La preparación de la curva de calibración se realizó a partir de una disolución stock de 50 mg/L. Cada solución estándar de la curva de calibración fue previamente filtrada. El rango de concentraciones fue de 1 hasta 50 mg/L (LOD = 0.10 mg/L, LOQ = 0.35 mg/L, ver Anexo 1).

La determinación de COT se llevó a cabo utilizando un analizador de carbono orgánico total Shimadzu TOC VSH para determinar el grado de mineralización. La medición se realiza de manera indirecta, para esto, se determina la concentración de carbono inorgánico (carbonatos y/o bicarbonatos disueltos) mediante la acidificación de la muestra con H₃PO₄, la concentración es posteriormente sustraída de la cantidad de carbono total (determinado mediante combustión de la muestra). La cuantificación de CO₂ generado se realiza con un detector de infrarrojo no dispersivo a un número de onda de 2350 cm⁻¹.

Adicionalmente se evaluó la disminución de la toxicidad empleando el fotocatalizador que presentó la mayor degradación y mineralización de p-cresol. Esto fue posible empleando el bioensayo Microtox[®] (MODERN WATER, DELTATOX II) el cual determina el grado de toxicidad tomando como respuesta la disminución de la bioluminiscencia del microorganismo *Vibrio fischeri* en presencia de sustancias tóxicas [52]. Para esto, se siguió el procedimiento para “muestras con baja toxicidad” mencionado en el manual del instrumento donde se utiliza 1 mL de muestra para medir la disminución de la bioluminiscencia de *Vibrio fischeri*, la respuesta se obtiene como porcentaje de inhibición después de 10 min de exposición al efluente.

2.4.1 Evaluación de la actividad fotocatalítica de TiO₂-N

Con la finalidad de elegir las condiciones de reacción más adecuadas, se utilizó un diseño factorial 3² para evaluar el efecto que ejercen la cantidad de catalizador y la cantidad de nitrógeno incorporado en TiO₂, evaluándose como respuesta la degradación, mineralización y constante de degradación aparente alcanzadas en cada prueba. En la Tabla 3, se muestran las pruebas realizadas correspondientes al diseño experimental y las réplicas del punto central.

Tabla 3. Matriz del diseño experimental para la degradación de p-cresol en fase acuosa.

Número de prueba	Masa de catalizador (g/L)	Tipo de catalizador
1	0.5	TN10

2	0.5	TN20
3	0.5	TN30
4	1.0	TN10
5	1.0	TN20
6	1.0	TN30
7	1.5	TN10
8	1.5	TN20
9	1.5	TN30
10	1.0	TN20
11	1.0	TN20

2.4.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ bajo irradiación visible y solar simulada

A partir de los resultados del diseño experimental descrito anteriormente, se seleccionó la masa de catalizador a utilizar durante las reacciones con el óxido mixto, en este caso utilizando 1.5 g/L de masa de catalizador bajo radiación visible. Adicionalmente, para confirmar el efecto de la incorporación de Bi_2O_3 y seleccionar de manera más apropiada el óxido mixto ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) con la mejor actividad fotocatalítica, se realizaron también pruebas bajo radiación solar simulada (UV-Vis). Para esto se utilizó un simulador solar Atlas – AMETEK modelo SUNTEST XLS+ cuyo rango de emisión (mostrado en la Figura 4) inicia en 300 nm observándose un máximo cercano a 400 nm. La intensidad de la radiación puede ser regulada por lo cual se optó por trabajar a 40 W/m^2 , similar a un día promedio soleado (Morales – Mejía *et al.* 2014) [88].

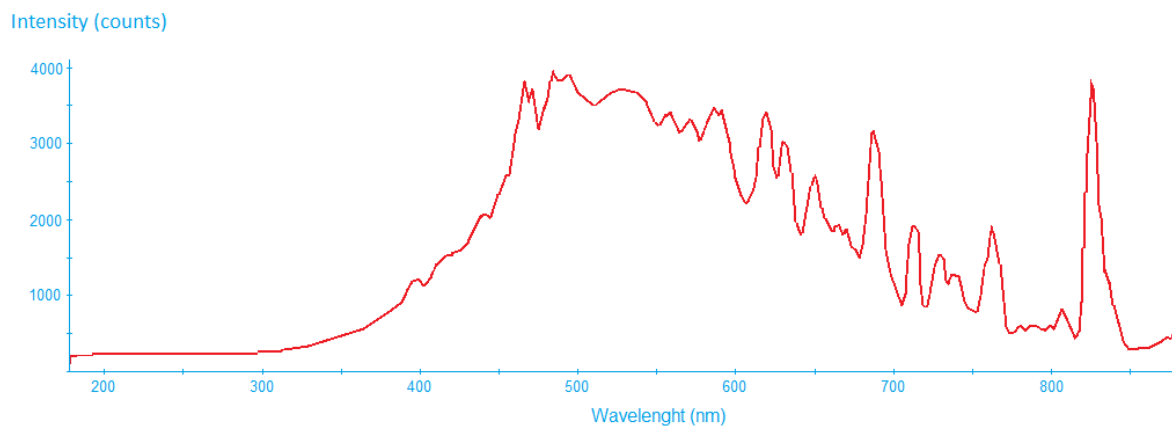


Figura 4. Espectro de emisión del simulador solar

2.4.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$ bajo irradiación visible.

Los resultados obtenidos de la evaluación de ambas series de materiales, tanto $\text{TiO}_2\text{-N}$ (TN) como $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (TB) fueron de utilidad para sintetizar el óxido mixto modificado $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$ (TBN) incorporando las cantidades apropiadas de Bi_2O_3 (20% teórico) y nitrógeno (30% teórico) en la síntesis.

Para este caso en particular, se compararon los materiales que lograron la mayor actividad de las series TN y TB con TBN en la degradación de p-cresol en medio acuoso, esto se evaluó hasta un tiempo de reacción de 6 y 9 h de irradiación.

2.4.4 Degradación de tolueno en fase gaseosa

La degradación fotocatalítica de tolueno fue evaluada empleando el material que presentó la mayor actividad fotocatalítica en la degradación de p-cresol, dicho material fue previamente soportado en esferas de vidrio y utilizado como fuente de irradiación una lámpara visible (LEDvance Floodlight). En la Figura 5, se presenta el esquema del sistema de reacción donde se llevó a cabo la degradación fotocatalítica de tolueno. A continuación, se describen los componentes y el funcionamiento del sistema.

Se usó un cilindro de aire (i) grado cero (concentración de hidrocarburos menor a 1 mg/L) como gas de arrastre y una válvula de aguja (ii, HOKE Inc.) a la salida del manómetro del cilindro, dicha válvula permite controlar de manera precisa caudales bajos de aire. Se utilizó un matraz kitazato de 125 mL como reservorio de agua (iii), esto debido a que a medida que fluye el aire a través del matraz este arrastra vapor de agua con el cual la humedad relativa del medio de reacción fue ajustada y monitoreada con un higrómetro (vi). El reservorio de tolueno ajustado a 25 °C (iv) fue un matraz similar al usado para el ajuste humedad relativa. Finalmente, la mezcla de tolueno y vapor de agua es acarreada hasta el reactor fotocatalítico (v). Una vez que se ha estabilizado la humedad relativa y la concentración de tolueno, el reactor fue irradiado con una lámpara colocada de manera lateral y que emite únicamente en la región visible del espectro (Figura 3).

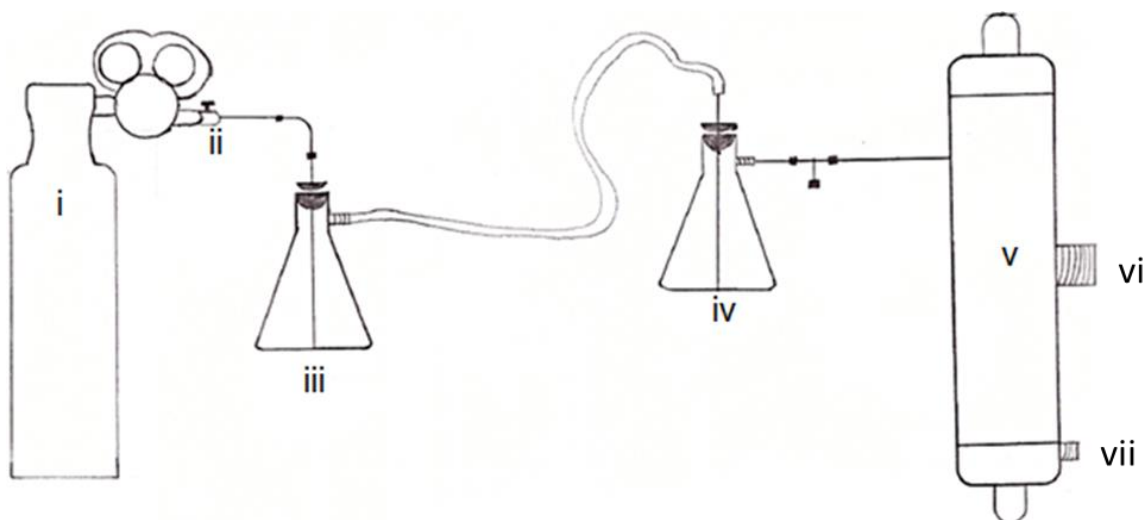


Figura 5. Sistema de reacción empleado para la degradación de tolueno en fase gas. i) Cilindro de aire, ii) válvula de aguja, iii) reservorio de agua, iv) reservorio de tolueno, v) reactor fotocatalítico, vi) entrada de sonda de termohigrómetro, vii) punto de muestreo.

Las muestras se colectaron a través del puerto de muestreo (vii) usando una jeringa “Sample lock” para evitar la pérdida de muestra a analizar hasta su inyección. La frecuencia entre cada análisis fue de 20 min. Para monitorizar la concentración de tolueno durante el proceso fotocatalítico, se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 7820A equipado con un inyector split/splitless, una columna HP-5 y un detector de ionización a la llama. En la Tabla 4 se presentan las condiciones de operación del cromatógrafo.

Tabla 4. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases para cuantificación de tolueno

Inyector	Horno	Detector
Modo Split	T° inicial 35°C 1.5 min	FID
Relación split 30:1	Rampa de 25°C/min hasta 85°C	T° 250 °C
Temperatura 250°C	Columna HP-5	Mezcla aire/hidrógeno 450:40 mL/min
Caudal 80 mL/min		

Para la cuantificación de posibles subproductos adsorbidos en la superficie del catalizador se utilizó la técnica HPLC – MS empleando una columna Phenomenex Luna Pentafluorofenil (PFP) 100 x 2 mm así como fase móvil H₂O:ACN (ambas adicionada con ácido fórmico al 0.1%v/v) empleando elución por gradiente de 0 a 2 min (A = 90%, B = 10%), de 2 a 9 min (A = 10%, B = 90%). Se optó por usar una columna tipo PFP ya que de acuerdo con el fabricante permite obtener mayor resolución en la separación de compuestos aromáticos y halogenados en comparación a otras en fase reversa.

2.5 Disposición de residuos

Los residuos generados durante el desarrollo del presente trabajo de tesis fueron dispuestos de acuerdo con los estatutos de manejo y control de residuos peligrosos de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León y se enlistan a continuación.

Residuos de la síntesis vía sol – gel de los catalizadores de estudio en contenedor C (Tóxicos e inflamables, aminas, solventes orgánicos no halogenados)

Residuos de las pruebas fotocatalíticas en contenedor E orgánico (Muy tóxico, cancerígeno, orgánico).

Residuos de la cuantificación de Bi en el fotocatalizador en contenedor E inorgánico (Muy tóxico, cancerígeno, inorgánico).

Capítulo 3

Resultados y discusiones

3.1 Síntesis y caracterización de los fotocatalizadores

En la Figura 6 se presentan las imágenes de los fotocatalizadores sintetizados de acuerdo con la metodología descrita en el capítulo 2. Los primeros dos polvos arriba de izquierda a derecha, pertenecen a TiO_2 y Bi_2O_3 , de color blanco y amarillo respectivamente, los cuales son colores característicos de estos óxidos.

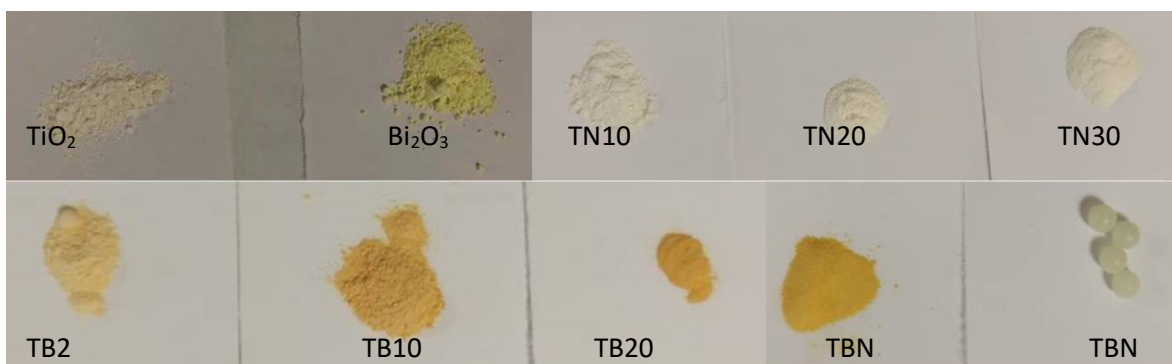


Figura 6. Fotocatalizadores sintetizados sin modificar (TiO_2 y Bi_2O_3) y las series de catalizadores TiO_2 -N (TN 10, 20 y 30%), $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (TB 2, 10 y 20%), así como $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -N (TBN en polvo y soportado).

De acuerdo con las imágenes de la Figura 6, la incorporación de N en TiO_2 en diferentes porcentajes (10, 20 y 30 %) no altera la apariencia de los fotocatalizadores con respecto a TiO_2 , a diferencia de la incorporación de Bi en TiO_2 que a medida que se incorpora una mayor cantidad de Bi_2O_3 (2, 10 y 20 %), la intensidad del color amarillo se incrementa. De manera similar, se observa que la incorporación simultánea de Bi y N (20 y 30 % teórico respectivamente) también aporta un tono amarillo en el catalizador en polvo, mientras que

el catalizador soportado en las esferas de vidrio muestra una tonalidad ligeramente amarilla.

Para confirmar y determinar el grado de incorporación de bismuto y nitrógeno en TiO_2 , dichos elementos fueron cuantificados de manera individual por diferentes técnicas analíticas. En la Tabla 6 se presentan los resultados de la cuantificación de Bi y N. Cabe destacar que, si bien la incorporación de ambos dopantes es menor a la teórica, se observa que a medida que se adiciona una mayor cantidad de precursor en la síntesis de los diferentes materiales, se logra una mayor incorporación de éstos. En el caso de Bi, al contrastar los valores de bismuto obtenidos mediante los métodos de colorimetría y MP-OES, no hubo diferencia significativa ($p = 0.05$). La incorporación de bismuto fue $\geq 70\%$ de la cantidad teórica, lo cual indica que el método sol-gel resulta apropiado para la incorporación controlada de Bi en el óxido mixto.

Para el caso del nitrógeno, la cantidad incorporada resulta menor en comparación con otros autores que incorporan hasta 2.26 (% atómico) por síntesis hidrotermal [72] y hasta 0.18 %m/m mediante sol-gel y tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno [73]. Este bajo porcentaje de incorporación de N se debe a que las especies de nitrógeno generadas durante el tratamiento térmico son muy volátiles, por lo cual se considera que un gran porcentaje del nitrógeno agregado durante el proceso de síntesis se volatiliza hacia la atmósfera.

Tabla 5. Cuantificación de los elementos dopantes en TiO₂

Material	Contenido de Bi (%m/m)		Material	Contenido de N (% m/m)
	Método colorimétrico	MP-OES		
TB2	1.75	1.63	TN10	0.01
TB10	8.42	9.08	TN20	0.03
TB20	14.45	13.63	TN30	0.09
TBN	14.45	--	TBN	0.09

3.1.1 Difracción de rayos X

El patrón de difracción de Bi₂O₃ mostrado en la Figura 7 coincide con la carta 01-070-8243 de la base de datos del ICDD, lo cual indica que el material sintetizado presenta el polimorfo α de Bi₂O₃, mientras que en las Figuras 10 y 11 se presentan los difractogramas de TiO₂ y Bi₂O₃/TiO₂ y Bi₂O₃/TiO₂-N en todos los casos fueron concordantes con la carta 00-001-0562, correspondiente al polimorfo anatasa.

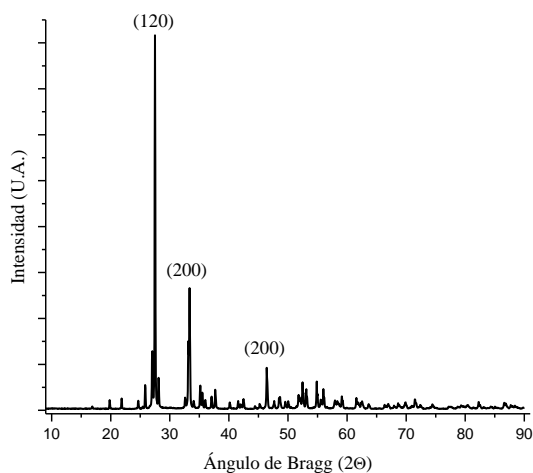


Figura 7. Difractograma de α -Bi₂O₃

A partir de los difractogramas y empleando la ecuación de Scherer (Ec. 3), se estimó el tamaño de cristalito de los materiales sintetizados. Adicionalmente, empleando la información obtenida de los difractogramas se estimaron los parámetros de celda, los cuales se presentan en la tabla 6.

De acuerdo con lo mostrado en la Figura 8, en la serie de TN, la incorporación de nitrógeno no propicia el desarrollo de otros polimorfos diferentes a anatasa, ni se aprecian desplazamientos de las señales atribuidas a los diferentes planos cristalográficos de TiO_2 . Sin embargo, al calcular el tamaño de cristalito se observa que estas señales son más angostas que TiO_2 puro, en consecuencia, los materiales modificados presentan un tamaño de cristalito más grande [69], aumentando de 12.3 a 14.4 nm para TiO_2 y TN30 respectivamente (Tabla 7). Cabe destacar, que en los materiales que incorporan N en su estructura, también modifica el volumen de celda al igual con respecto a TiO_2 puro, lo cual sugiere una incorporación sustitucional o intersticial. [90, 91]. Esta modificación en los parámetros de red y volumen de celda es atribuida a la diferencia de los radios iónicos del N^{3-} con respecto al del O^{2-} (1.71 Å y 1.40 Å respectivamente) [92].

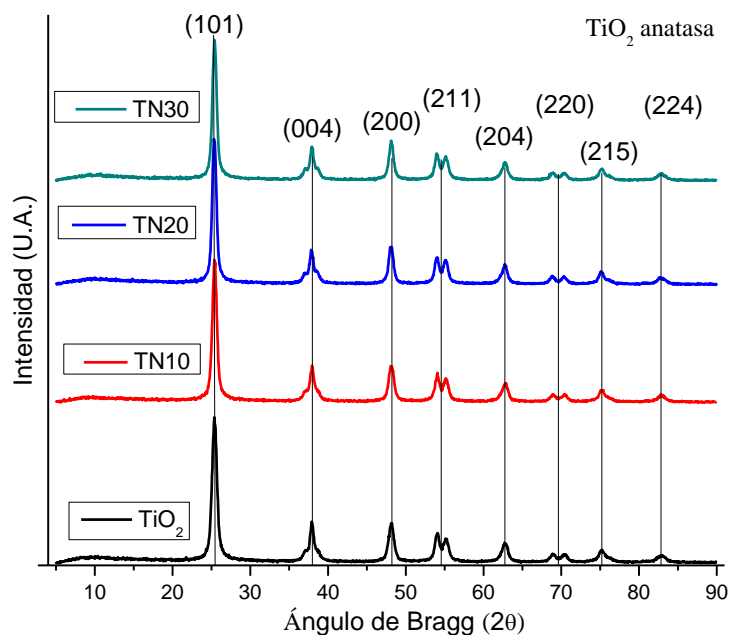


Figura 8. Difractogramas de TiO₂-N

En la Figura 9 se encuentran los difractogramas de Bi₂O₃/TiO₂ (Serie TB). A partir de éstos, se infiere que la incorporación de Bi no permite el desarrollo de otras fases cristalinas debido a que la incorporación de Bi en la anatasa incrementa su estabilidad hasta temperaturas de 650 °C [89] y que a medida que se incorpora una mayor cantidad de Bi durante la síntesis, las señales asociadas a los diferentes planos cristalinos de TiO₂ tienden a perder intensidad y ensancharse, lo cual es indicativo de una disminución en el tamaño de cristalito. Tampoco se aprecian señales asociadas a algún polimorfo de Bi₂O₃ u otros compuestos que contengan Bi, a pesar del porcentaje incorporado (Tabla 6), esto puede ser debido a que el Bi₂O₃ se encuentra en un tamaño nanométrico disperso de manera

homogénea en la superficie del sólido lo cual impide su detección por DRX, [56, 57]. En la Tabla 6 se presentan los parámetros calculados para $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

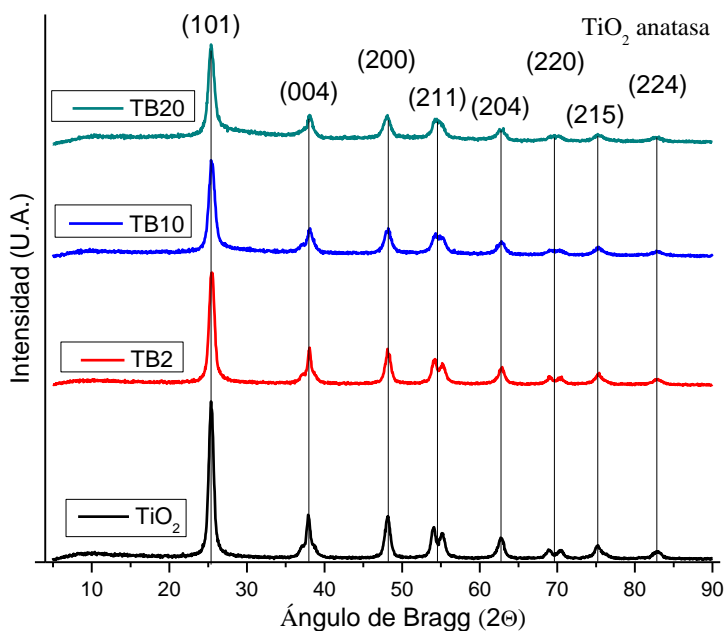


Figura 9. Difractogramas de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

Finalmente, en la Figura 10 se presenta el difractograma de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$, en el cual se aprecia ensanchamiento de las señales y disminución en su intensidad con respecto a TiO_2 puro, lo que conlleva a una disminución en el tamaño de cristalito. De igual manera se observa la ausencia de fases cristalinas asociadas a compuestos de Bi por lo cual también es posible que este se encuentre distribuido de manera homogénea en la superficie del sólido [56, 57].

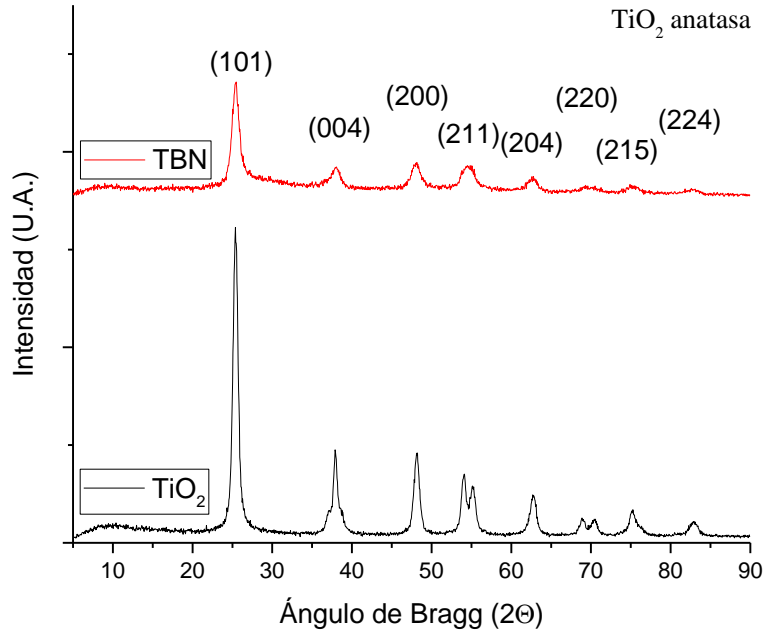


Figura 10. Difractogramas de TiO_2 y $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$

En la Tabla 6 también se presentan los resultados de la medición del área superficial la cual tiene cierta relación con el tamaño de cristalito ya que de manera general se observa que los materiales de la serie TN (con mayor tamaño de cristalito que TiO_2) presentan áreas superficiales menores a éste. Caso contrario ocurre en los materiales que incorporan Bi (con excepción de TB10), donde se observa un incremento en el área superficial y una disminución en el tamaño de cristalito.

Tabla 6. Parámetros estimados para los fotoctalizadores sintetizados

Material	Polimorfo	Tamaño de cristalito (nm)	Parámetros de red (Å)			Volumen de celda (Å³)	Área superficial (m²/g)
			a=c		b		
Bi₂O₃	α	150.3	a=5.84	b=8.15	c=7.15	329.30	1.13
TiO₂	Anatasa	12.3	3.82		9.37	136.93	97.90
TN10	Anatasa	13.7	3.80		9.41	135.84	76.60
TN20	Anatasa	14.6	3.80		9.41	135.91	80.70
TN30	Anatasa	14.4	3.80		9.43	135.85	73.90
TB2	Anatasa	11.3	3.80		9.41	136.00	98.90
TB10	Anatasa	11.3	3.80		9.42	136.22	77.90
TB20	Anatasa	8.5	3.80		9.41	136.15	108.40
TBN	Anatasa	10.4	3.80		9.47	136.93	105.40

3.1.2 Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa

Para estimar la energía de banda prohibida (E_g) de los materiales sintetizados se aplicó la función de Kubelka Munk representándola gráficamente mediante $((F(R) * h\nu)^{1/2}$ vs energía del fotón (eV). A partir de la pendiente del gráfico se extrapoló al eje de las abscisas para obtener el valor de la E_g (Figuras 12 a 15).

La E_g estimada para TiO₂ sintetizado por método sol-gel convencional fue 3.12 eV, mientras que el valor de E_g para Bi₂O₃ fue de 2.77 eV (Figura 11). Estos valores concuerdan con lo mencionado en la literatura, donde reportan valores de 2.85 y 3.03 eV para α-Bi₂O₃ y TiO₂ respectivamente [38, 64]. Considerando que Bi₂O₃ se activa bajo irradiación visible, su incorporación en otros semiconductores resulta atractiva en el sentido que puede ser utilizado con fuentes de irradiación

artificiales de bajo consumo energético, como las fuentes con LED. En la Tabla 7 se presentan los valores de E_g de los materiales obtenidos, así como la longitud de onda (λ) correspondiente.

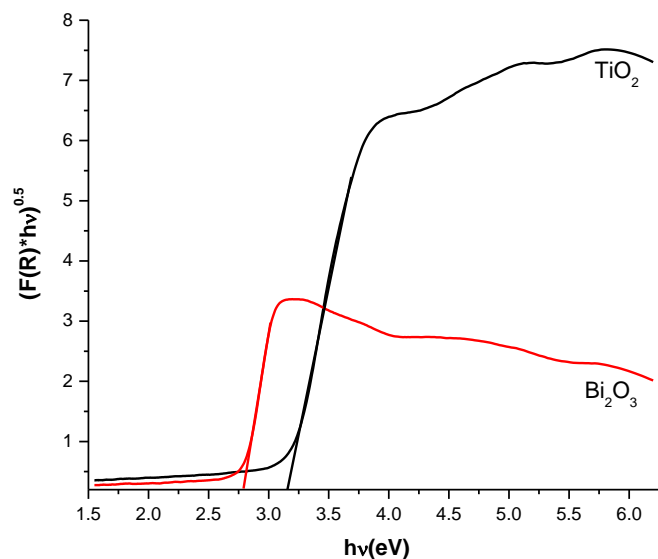


Figura 11. Gráficos de Tauc de TiO_2 y Bi_2O_3

La incorporación de N en TiO_2 disminuye ligeramente el valor de E_g (Figura 12) en comparación al TiO_2 puro (Tabla 7). Esto puede deberse a la formación de niveles energéticos en la banda prohibida de TiO_2 cuando el N se encuentra presente en el material [54] o a las impurezas localizadas en la banda prohibida [55].

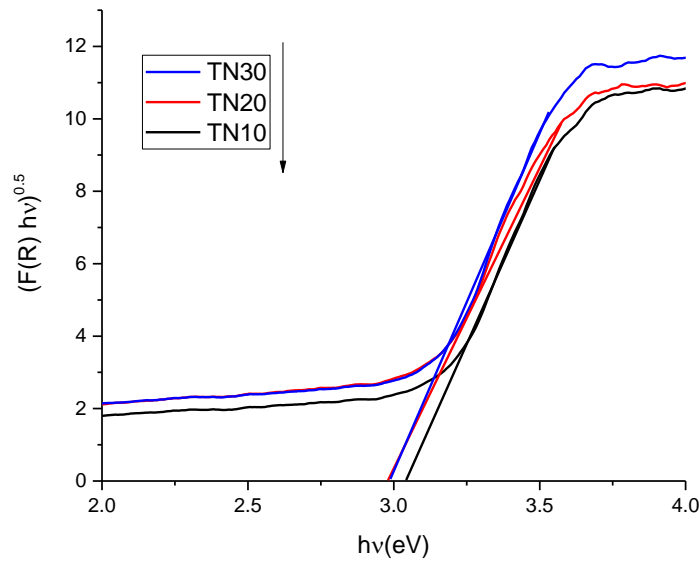


Figura 12. Gráficos de Tauc de TiO₂-N

Como en el caso anterior, la incorporación de Bi₂O₃ en TiO₂ permite su activación bajo radiación visible, pero con un desplazamiento mayor del borde de absorción hacia menores valores de energía tal y como se presenta en la Figura 13. Esto pudiera ser atribuido al efecto fotosensibilizador que ejerce el Bi₂O₃. En la literatura se describen dos comportamientos diferentes para esta clase de materiales, ya que la incorporación de Bi₂O₃ puede incrementar o disminuir el valor de Eg de TiO₂. Estas diferencias en la modificación de la Eg pudieran estar íntimamente relacionadas con el método de síntesis. Se ha reportado que ni la preparación mediante microemulsión (Bi₂O₃ 5%- TiO₂, Eg = 3.10 eV) [25], ni por precipitación (Bi₂O₃ 2.5% -TiO₂, Eg= 3.15 eV) [38] afectan en mayor medida el valor de Eg con respecto a TiO₂ sin modificar [56]; mientras que con el método hidrotermal (Bi₂O₃ 2% -TiO₂, Eg = 2.9 eV) [57] y sol-gel (Bi₂O₃ 8.6%- TiO₂, Eg = 2.29 eV) [84] se presenta una mayor disminución con respecto al material de partida. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 7.

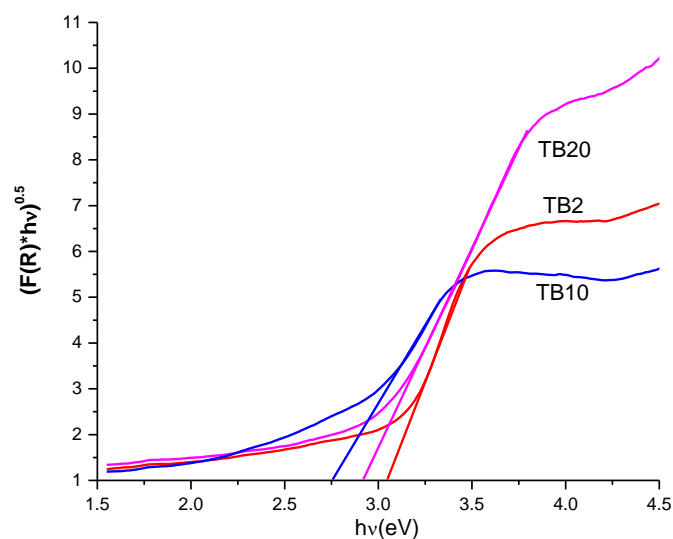


Figura 13. Gráficos de Tauc de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

Finalmente, al incorporar simultáneamente Bi_2O_3 y N en TiO_2 se logra una reducción considerable en el ancho de banda prohibido con respecto a los demás fotocatalizadores sintetizados tal y como se presenta en la Figura 14. Esto se atribuye al efecto sinérgico de la incorporación simultánea de Bi_2O_3 y N. Considerando que Bi_2O_3 se encuentra en la superficie de TiO_2 y que el precursor de N se adiciona a la mezcla de síntesis en etapas finales, es posible que el N disminuya la E_g de ambos óxidos mejorando en mayor medida las propiedades fotocatalíticas del material sintetizado.

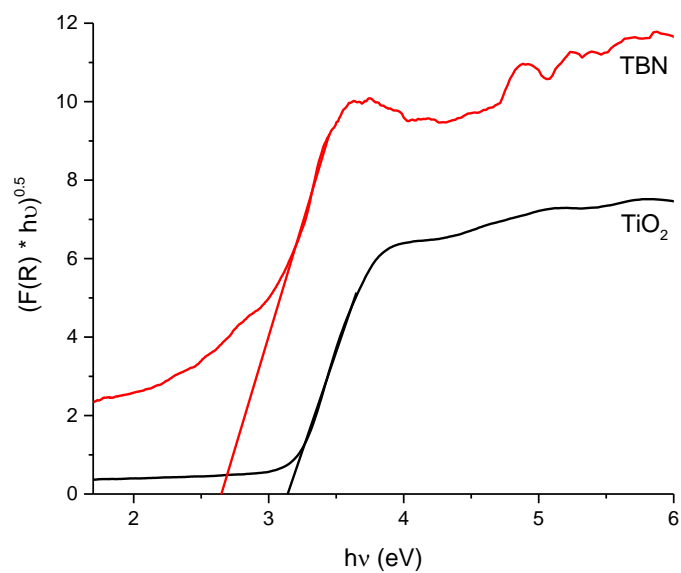


Figura 14. Gráficos de Tauc de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$ y TiO_2

Tabla 7. Valores de E_g de los fotocatalizadores sintetizados.

Material	E_g (eV)	λ (nm)
TiO_2	3.12	397
Bi_2O_3	2.77	452
TN10	3.03	409
TN20	2.98	416
TN30	2.99	414
TB2	2.89	429
TB10	2.93	423
TB20	2.70	459
TBN	2.67	464

3.1.3 Espectroscopía Raman

En la Figura 15 se presenta el espectro Raman correspondiente a $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sintetizado. Para este material se destaca la presencia de algunas señales las cuales de acuerdo con la literatura (Tabla 8) la estructura del material presenta un acomodo monoclinico correspondiente al polimorfo α , lo cual coincide con lo observado en el análisis por difracción de rayos X.

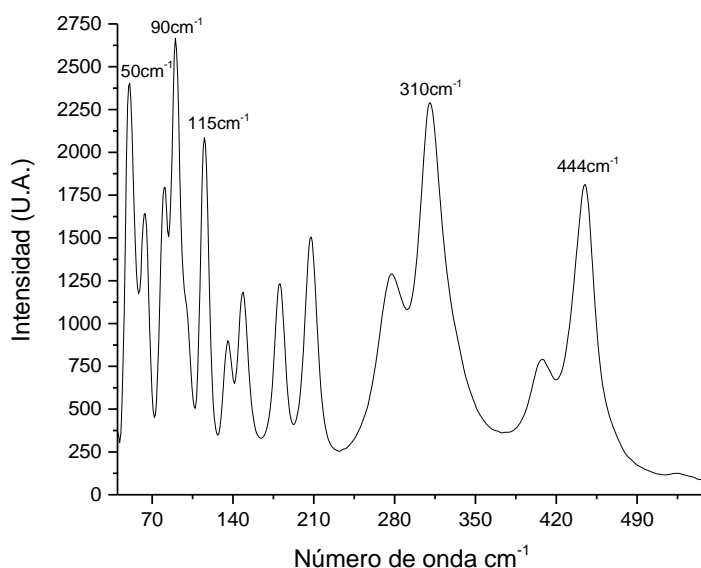


Figura 15. Espectro Raman de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Tabla 8. Señales del espectro Raman de Bi_2O_3

$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Precipitación en este trabajo)			$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [59]		
50	115	277	57	118	281
65	136	310	65	---	314
80	148	407	82	138	410
90	180	444	91	184	448
100	207	524	101	210	513

En la Figura 16 se presenta el espectro Raman de TiO_2 donde se observan cinco señales que, de acuerdo con la literatura, corresponden al polimorfo anatasa (tetragonal) y confirma lo mostrado en difracción de rayos X. En la Tabla 9 se presenta una comparación del material sintetizado con respecto a lo reportado en literatura. A partir de estos valores es posible apreciar los desplazamientos de cada señal por las vibraciones ópticas de la red en la celda unitaria del material analizado comparado con un patrón teórico [58]. Estos desplazamientos son asociados a la presencia de defectos en el material sintetizado [71].

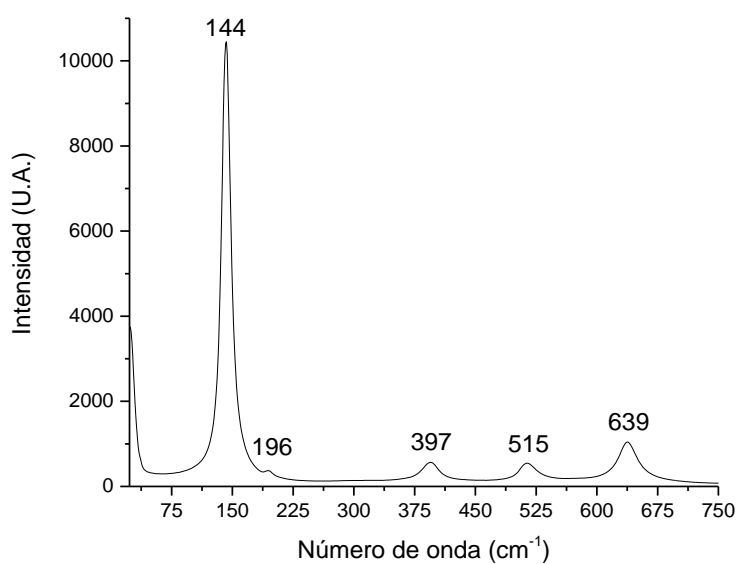


Figura 16. Espectro Raman de TiO_2

En la Figura 17 se presentan los espectros Raman para los materiales en los que se incorpora N. Cabe destacar que la adición de NH_4NO_3 como fuente de N durante la síntesis del fotocatalizador no promueve la formación de otros polimorfos diferentes de la anatasa ni modifica la posición de las señales con respecto a TiO_2 puro sintetizado mediante sol-gel.

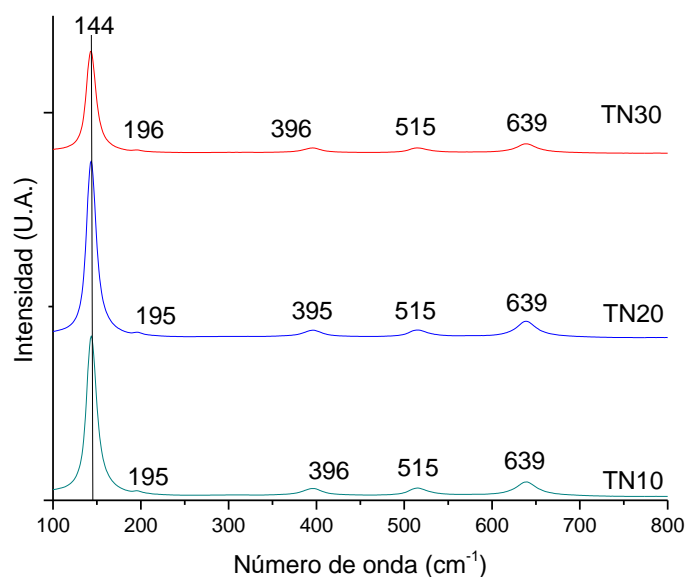


Figura 17. Espectro Raman para los fotocatalizadores que contienen N (TiO₂-N)

En la Figura 18 se presentan los espectros Raman de los materiales que incorporan Bi, en estos se observa al igual que en DRX, la ausencia de señales asociadas a compuestos que contienen Bi, lo cual pudiera ser atribuido al hecho de que el Bi se encuentra disperso en TiO₂. Cabe destacar que la señal ubicada alrededor de 193 cm⁻¹ se observa en el material TB2 mientras que en los materiales TB10 y TB20 se solapa con la señal de 142-143 cm⁻¹ lo cual se asocia que la incorporación de cantidades considerables de Bi₂O₃ en TiO₂ causa el ensanchamiento de esta señal (Figura 18b) [74].

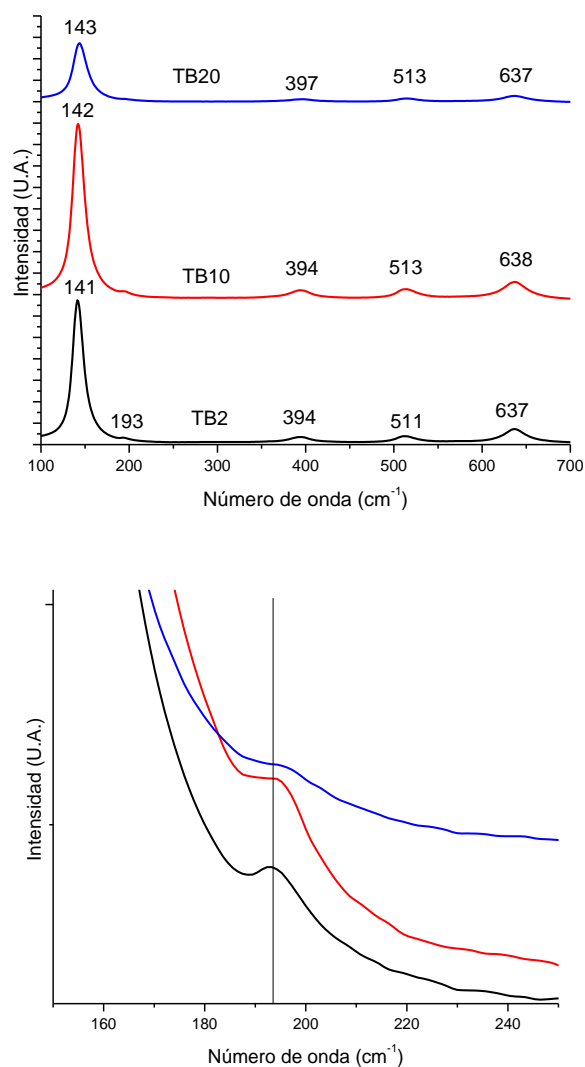


Figura 18. a) Espectro Raman de los materiales que contienen Bi ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) b) acercamiento a la señal de 193 cm^{-1}

3.1.4 Espectroscopía de infrarrojo

Las bandas vibracionales asociadas a los diferentes grupos funcionales presentes en $\text{TiO}_2\text{-N}$ se presentan en la Figura 19, en ésta se aprecia 2 señales atribuidas a vibraciones de estiramiento y flexión de los grupos O-H ubicadas a 3200 y 1650 cm^{-1} , las cuales corresponden a los grupos hidroxilos superficiales del material, así como grupos hidroxilos adsorbidos (agua adsorbida) en el fotocatalizador. A números de onda alrededor de 800 cm^{-1} se observan las bandas atribuidas a los

enlaces metal – oxígeno (Ti–O y Ti–O–Ti). Adicionalmente, se aprecian dos bandas alrededor de 1050 y 3700 cm^{-1} asociada a la presencia de N en el material sintetizado [76, 83].

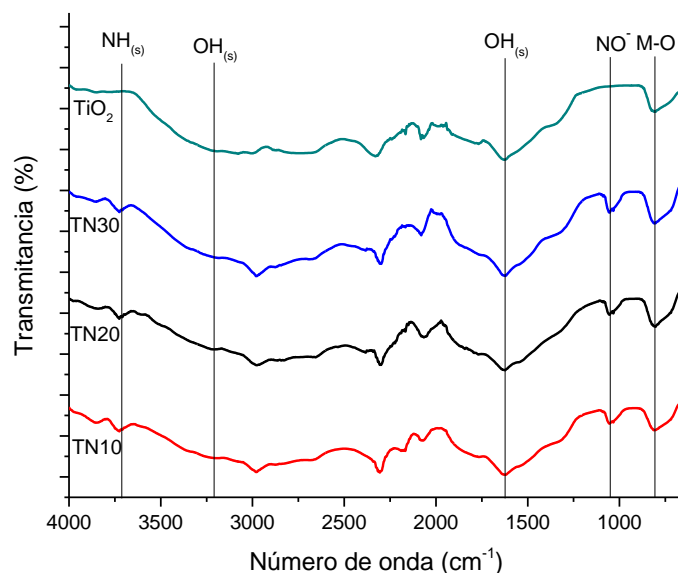


Figura 19. Espectros FT- IR de los materiales $\text{TiO}_2\text{-N}$.

La incorporación de Bi_2O_3 en TiO_2 favorece la aparición de otras señales, destacándose una señal a 1050 cm^{-1} asociada al enlace Bi–OH superficial [77] así mismo, entre 850 y 800 cm^{-1} se aprecian bandas atribuidas a Bi–O y Bi–O Bi razón por la cual se presenta un incremento en la intensidad de la señal del enlace Ti – O y Ti – O – Ti en esta misma región. Adicionalmente, se observa el desplazamiento de la banda $\text{OH}_{(s)}$ a número de onda mayor (de alrededor de 3400 cm^{-1}) lo cual es asociado al hecho de que los OH superficiales se encuentran unidos químicamente a la superficie del fotocatalizador, estas bandas se presentan en la Figura 20 [78].

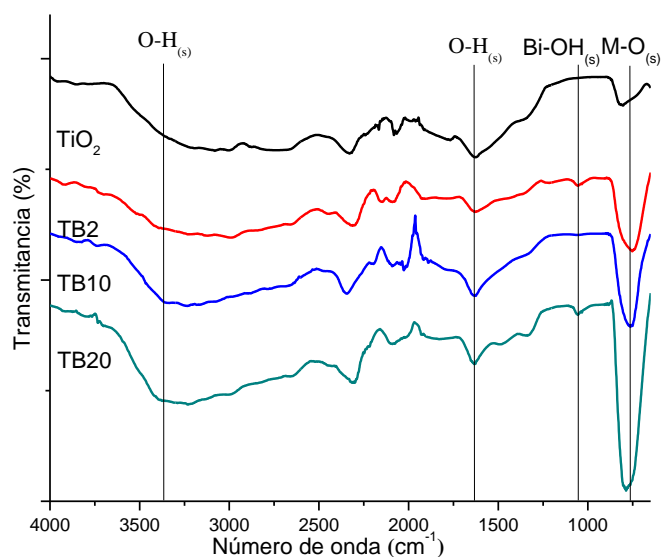


Figura 20. Espectros FT-IR de los materiales $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

Finalmente, los modos vibracionales observados en TBN (Figura 21) son similares a los observados en los demás fotocatalizadores, incluida la banda asignada a Bi-OH (1050 cm^{-1}) sin embargo, las señales asignadas a la incorporación de N son menos intensas, lo que se atribuye a la presencia de Bi. En todos los espectros de IR se aprecia una banda cercana a los 2300 cm^{-1} la cual es atribuida a CO_2 del medio ambiente, así mismo, se observa ruido en la región ubicada entre 1900 y 2100 cm^{-1} lo cual es debido al uso de un ATR (técnica de Reflectancia total atenuada).

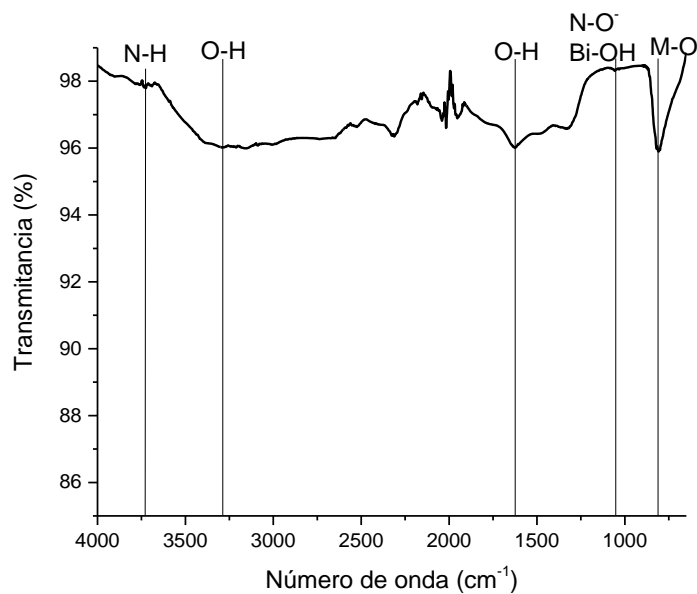


Figura 21. Espectro de IR $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$.

3.1.5 Espectroscopía de fotoelectrón emitido por rayos X (XPS)

En los espectros de XPS (Figura 22) se aprecian las señales asociadas a $\text{Ti}2p$, así como las correspondientes a $\text{O}1s$ las cuales son comunes en todos los materiales, mientras que las señales correspondientes a $\text{N}1s$ y $\text{Bi}4f$ únicamente se aprecian en los fotocatalizadores que contienen dichos elementos tal y como se aprecia en la Figura 22b.

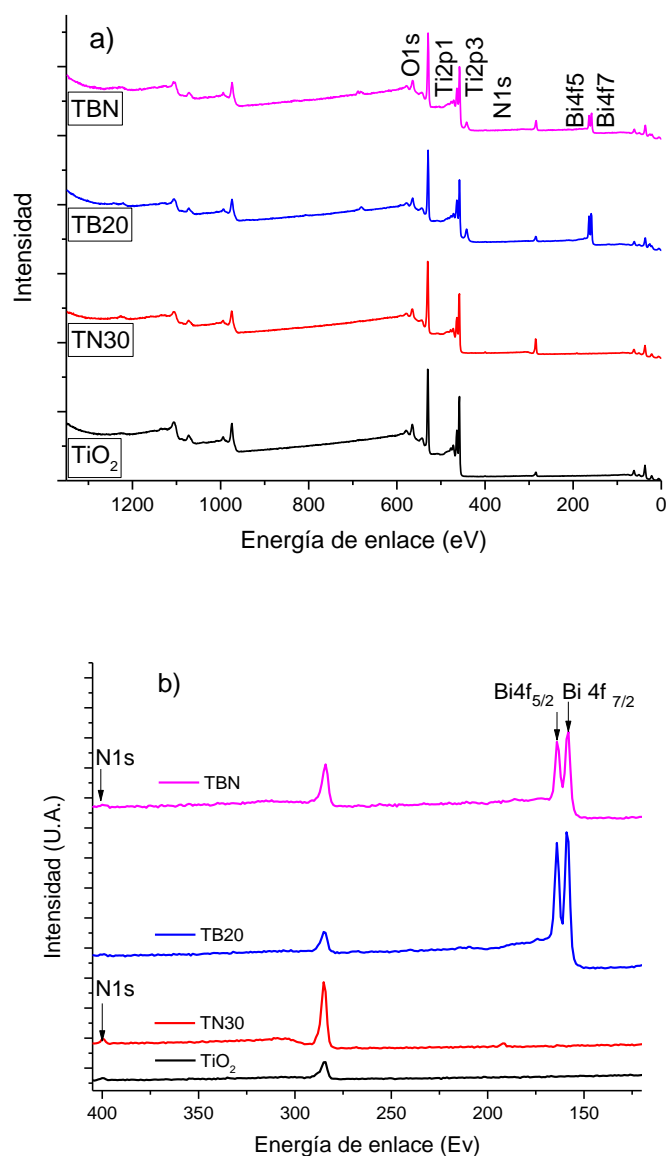


Figura 22. a) Espectro de XPS de los fotocatalizadores sintetizados, b) Ampliación de los espectros XPS en el rango de 400 a 120 eV.

Las señales correspondientes a $\text{Ti}2p_{1/2}$ y $\text{Ti}2p_{3/2}$ de todos los fotocatalizadores sintetizados se aprecian en la Figura 23. Estas señales ubicadas en 464.1 y 458.3 eV, indican que el Ti se encuentra en estado de oxidación 4+ y sugieren un acomodo tetraédrico entre Ti^{4+} y O^{2-} [60]. En todos los materiales, la diferencia de energías de enlace entre $\text{Ti} 2p_{1/2}$ y $\text{Ti}2p_{3/2}$ es de 5.8 eV, que es asociada

a la fase anatasa de TiO_2 [65]. En los catalizadores donde se incorpora Bi_2O_3 , se observa el desplazamiento de ambas señales a energías de enlace menores, esto se puede deber a la presencia de otros estados de oxidación de Ti o a una diferencia de electronegatividad considerable entre el sustrato (TiO_2) y el agente dopante (Bi_2O_3) [70].

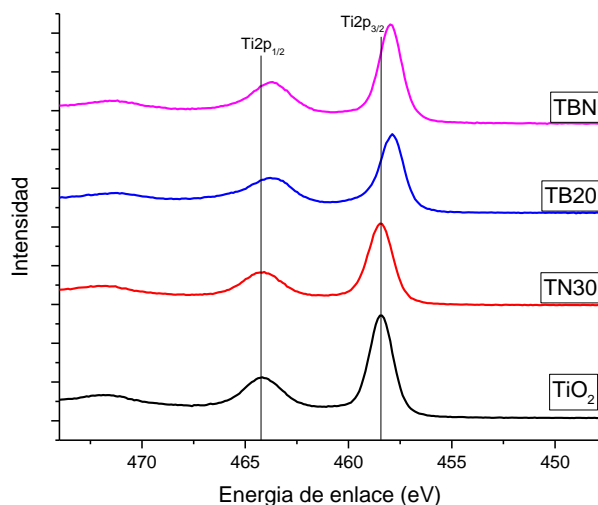


Figura 23. Señales $\text{Ti2p}_{1/2}$ y $\text{Ti2p}_{3/2}$ de los materiales preparados.

Las señales asociadas a O1s para todos los materiales de estudio se presentan en la Figura 24. En todos los casos, la señal del oxígeno se localiza en la región asociada a enlaces oxígeno – metal. Con respecto a los materiales que incorporan Bi_2O_3 (Figura 24a), la disminución de la energía de enlace de la señal O1s es atribuida a una unión superficial a TiO_2 , lo cual pudiera explicar porque estos materiales presentaron una energía de activación menor que TiO_2 [57]. En el caso de TN30 (Figura 24b), se realizó la deconvolución de la señal O1s lo que permitió identificar el solapamiento de otra señal a mayor energía de enlace con respecto a la de M – O, lo cual es atribuido a la hidroxilación del material (enlace M – OH) [56] tal y como se presenta en los resultados del análisis mediante FTIR.

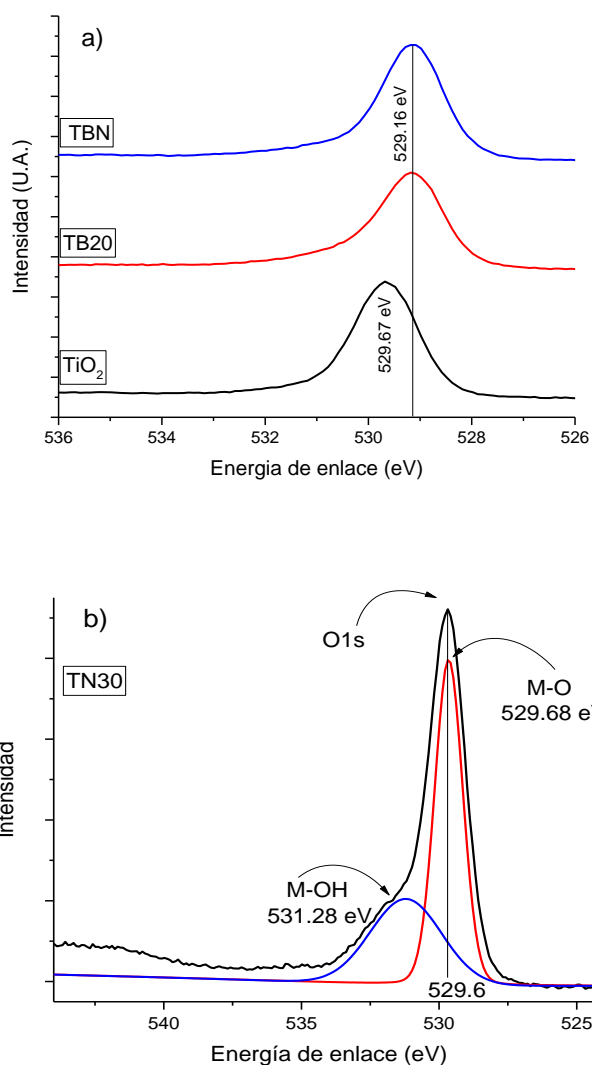


Figura 24. Señales O1s de a) TiO₂, TB20 y TBN y de b) TN30 (deconvolución).

Las bandas asociadas a N1s de TN y TBN se presentan alrededor de 400 eV (Figura 25). La literatura disponible indica que las energías de enlace cercanas a 396 eV son atribuidas a N sustitucional dado que estas son correspondientes a N1s en nitruro de titanio (TiN) [69] en consecuencia, para este trabajo se propone una incorporación intersticial considerando la energía de enlace antes mencionada así como literatura consultada [54, 92], confirmando lo observado en los parámetros de red (Tabla 7).

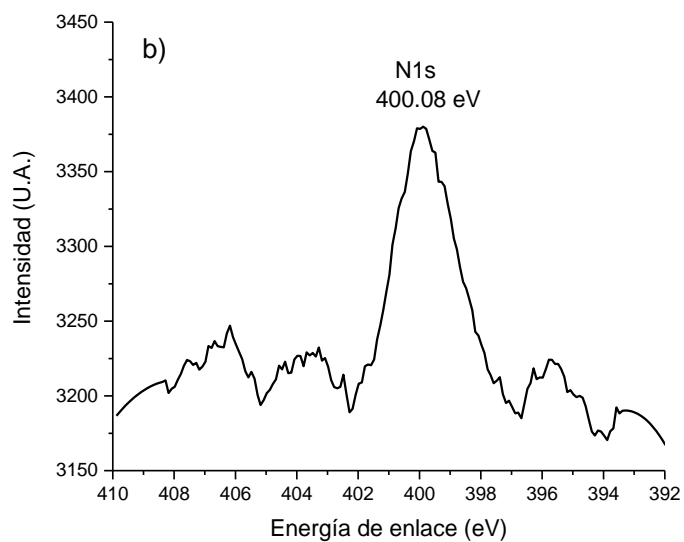
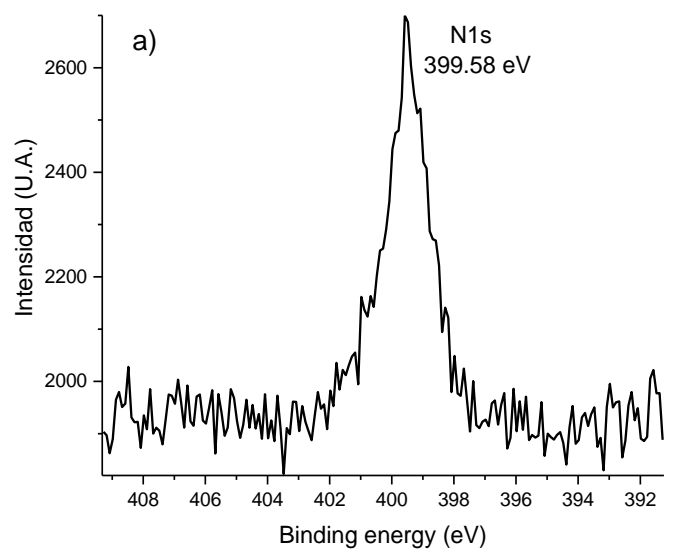


Figura 25. Señales N1s de a) TN30 y b) TBN

Considerando lo anterior, existe la posibilidad de que la señal de N1s encontrada en TN30 y TBN corresponda a N intersticial formando enlaces de tipo N-Ti-O (Figura 26) el cual ha sido reportado a energías de enlace entre 399.2 y 400.7 eV [54, 60].

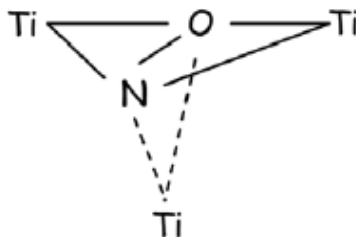


Figura 26. Incorporación intersticial de N en TiO_2 .

Por otra parte, la interpretación de las señales correspondientes a Bi proporciona detalles como el estado de oxidación y tipo de compuesto del que forma parte. La ubicación de ambas señales en la Figura 27a, alrededor de 164.0 y 159.0 eV es debido a que este se encuentra como Bi^{3+} [57] mientras que la separación de 5.4 eV entre $\text{Bi}4f_{5/2}$ y $\text{Bi}4f_{7/2}$ da indicios que el Bi se encuentra como sesquióxido de bismuto (Bi_2O_3) [61]. La deconvolución del espectro de $\text{Bi}4f$ en TBN (Figura 27b) reveló además la presencia de 2 señales presentes a menor energía de enlace, que de acuerdo con la literatura corresponden a Bi–O no enlazante (163 y 157 eV) [63] probablemente atribuido a la incorporación simultánea de Bi y N en TiO_2 .

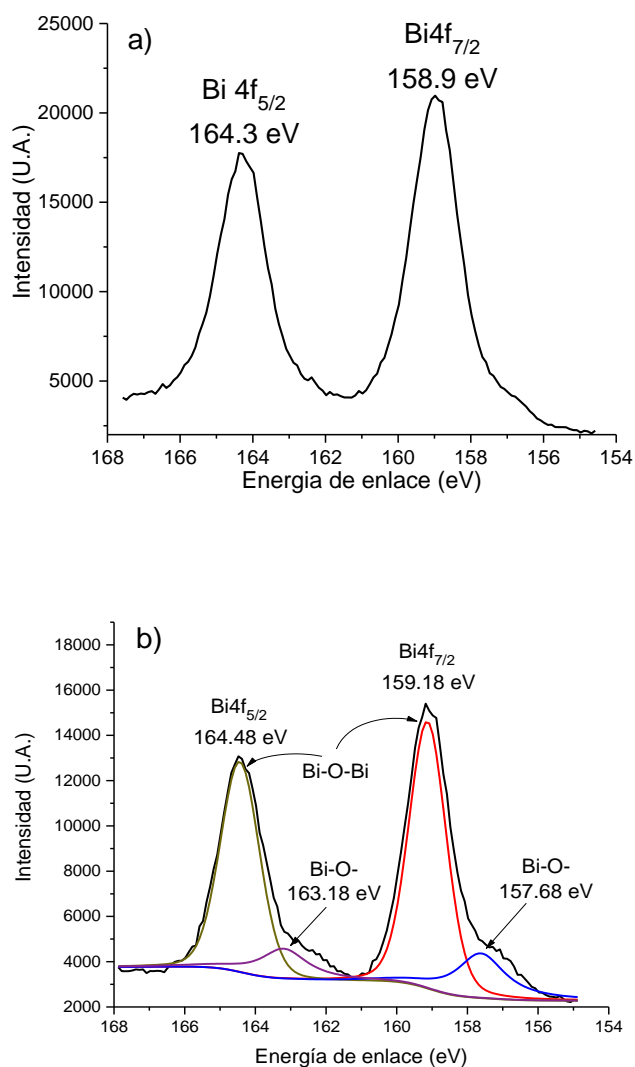


Figura 27. Espectro de XPS para Bi4f en a) TB20 y b) TBN.

3.1.6 Microscopía electrónica de barrido / Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva

En la Figura 28 se presenta una micrografía de α -Bi₂O₃ sintetizado mediante precipitación – ultrasonido, la cual de acuerdo con la clasificación creada por el “Buró de minas de los Estados Unidos de Norteamérica” [93] se presenta en partículas de forma prismática de alrededor de 5 μ m en agregados columnares de aproximadamente 20 μ m. Al contrastarse con la bibliografía, se observó que las particularidades morfológicas de α -Bi₂O₃ están influenciadas en mayor medida por

el método de síntesis empleado que por el polimorfo resultante, reportándose de esta manera aglomerados irregulares de Bi_2O_3 (de 200 a 300 nm) obtenido mediante calcinación de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [66]; cristales octaédricos (de 8 a 10 μm) de la hidrólisis asistida por microondas de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [67] y láminas (de 1 a 3 μm) obtenidas mediante sol gel de isopropóxido de bismuto así como de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [68].

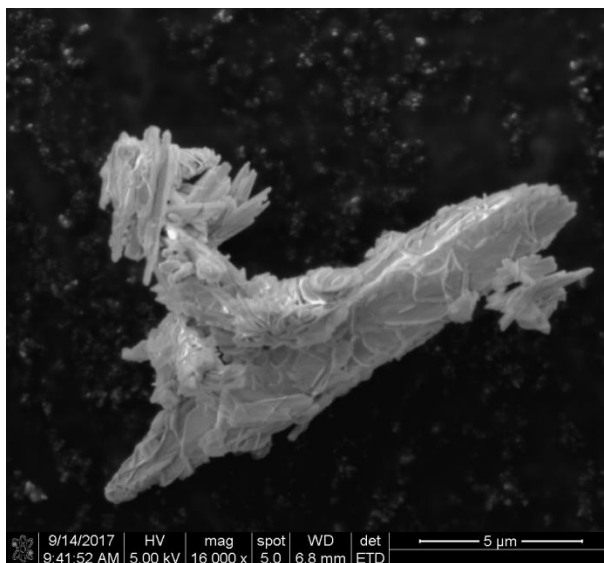


Figura 28. Microscopía de Bi_2O_3 sintetizado mediante precipitación/ultrasonido

La Figura 29 muestra una micrografía de TiO_2 anatasa que se presenta en partículas esféricas de alrededor de 20 nm. Al igual que en el caso de Bi_2O_3 , la metodología de síntesis afecta fuertemente la morfología observada de TiO_2 , la síntesis de TiO_2 mediante sol gel típicamente promueve la obtención de partículas esféricas [75].

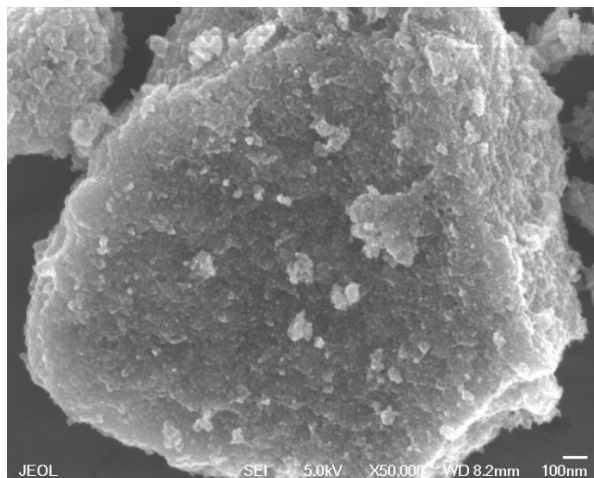


Figura 29. Micrografía de TiO_2 sintetizado mediante sol-gel

De acuerdo con las micrografías de la serie de catalizadores modificados con nitrógeno (TN), la incorporación de N no modifica la forma esférica de las partículas, ni tampoco modifica apreciablemente el tamaño de estas tal y como se aprecia en la Figura 30. Caso contrario ocurre cuando TiO_2 es modificado con Bi_2O_3 (TB), ya que el tamaño de partícula disminuye hasta 12 nm en el caso de TB20, así mismo se observa un incremento en la rugosidad de la superficie a medida que se incorpora una mayor cantidad de Bi_2O_3 . Las micrografías correspondientes a esta serie de material se observan en la Figura 31.

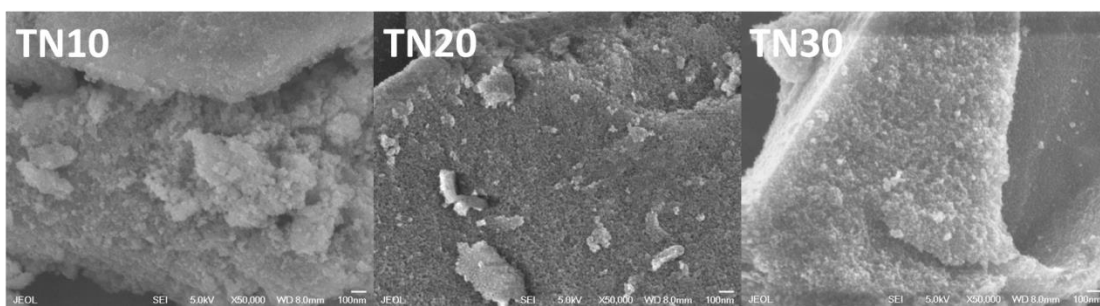


Figura 30. Micrografías de $\text{TiO}_2\text{-N}$ (50000 aumentos).

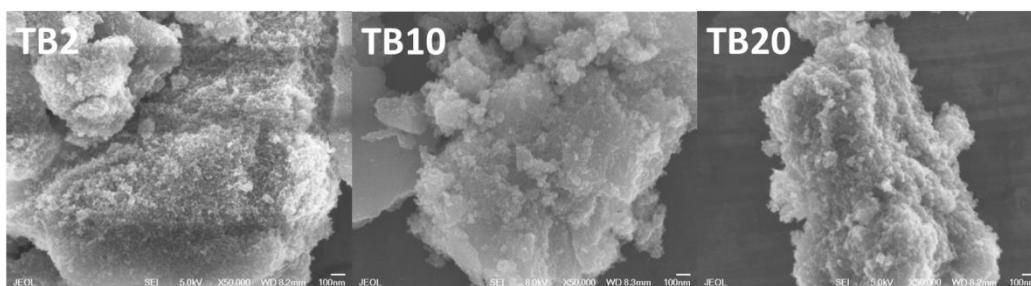


Figura 31. Micrografías de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (50000 aumentos).

En la Figura 32 se presenta la micrografía de TBN, donde se observa una superficie bastante rugosa al igual que en la serie de materiales que contienen Bi y menor aglomeración de las partículas.

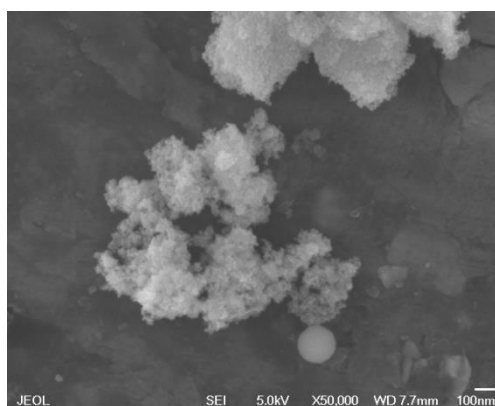
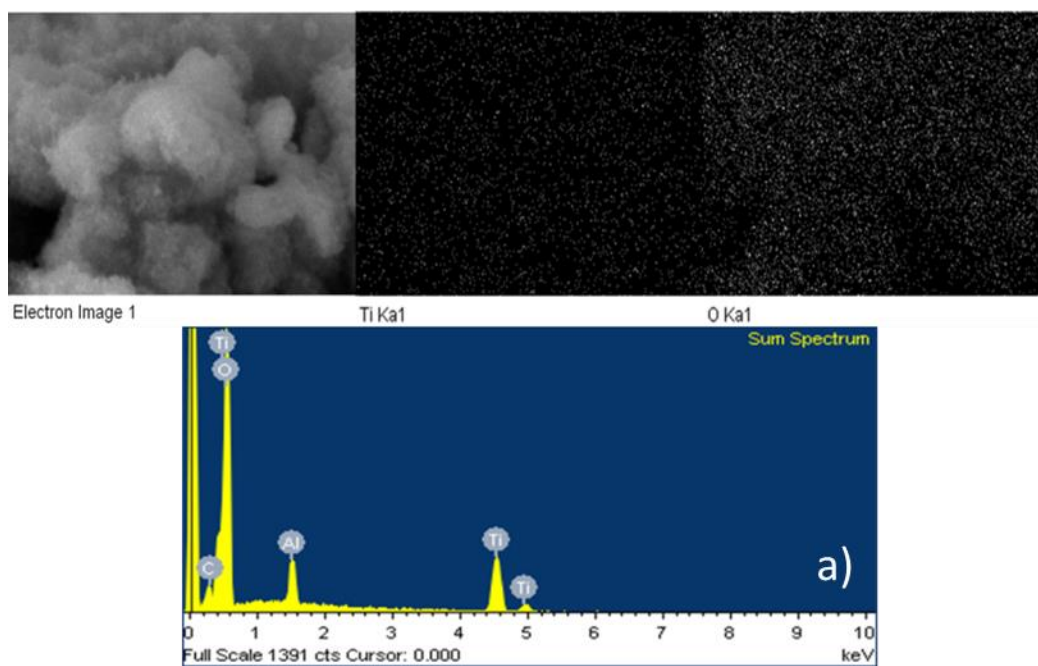


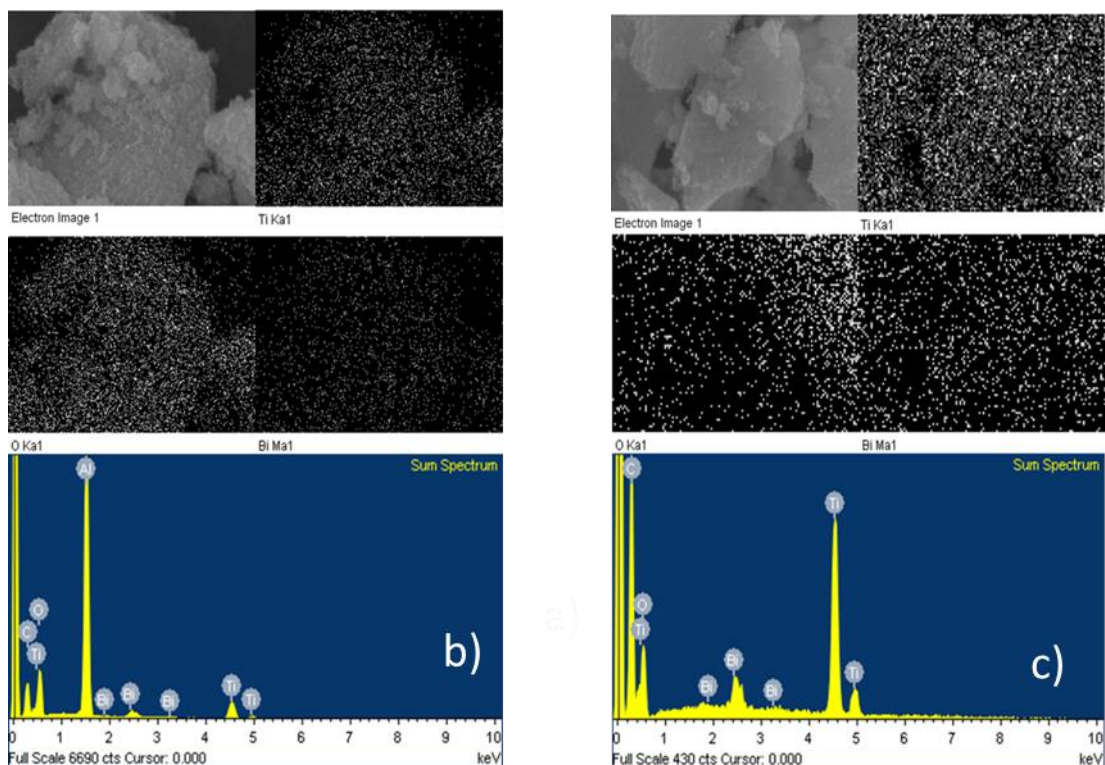
Figura 32. Micrografía de TBN (50000 aumentos).

Considerando la energía de rayos X emitidos desde el sólido analizado, fue posible identificar los diferentes elementos en las partículas de los materiales analizados. Cabe destacar que no fue posible observar al N mediante EDS (detector de energía dispersiva de rayos X) ya que la magnitud de energía (1486.6 eV) empleada durante el análisis fue suficiente para liberarlo de la matriz en la que se encontraba contenido ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$), además de la baja cantidad incorporada de N. Adicional a lo antes mencionado, es pertinente mencionar que si bien, se añadió NH_4NO_3 en cantidades de 10, 20 y 30% m/m (% expresados en base a la masa de nitrógeno), la cantidad real del mismo incorporado en los catalizadores (0.01 – 0.09 %m/m) es atribuido a la volatilización del precursor

durante el tratamiento térmico a 450°C ya que el NH_4NO_3 tiende a descomponerse a temperaturas superiores a 170°C.

En la Figura 33 se presenta el mapeo de los diferentes elementos que componen los materiales y el espectro de EDS correspondiente a TiO_2 , TB20 y TBN respectivamente. Tanto en TB20 como en TBN (Figuras 33b y 33c), se aprecia que el Bi_2O_3 se encuentra disperso de manera homogénea en el sólido, esto corrobora lo discutido en los análisis de DRX y XPS.





Figuras 33. Análisis de EDS de TiO_2 (a) TB20 (b) y TBN (c).

En la Figura 34 se muestra las micrografías para TBN soportado en las esferas de vidrio, al igual que en el resto de los materiales sintetizados, se aprecia una morfología esférica difiriendo únicamente en el tamaño de los agregados los cuales tienen un tamaño cercano a 50 nm, algunos autores atribuyen este incremento en el tamaño de los agregados a la condensación del precursor de titanio (butóxido de titanio) de manera que este no se encuentra distribuido de manera homogénea en la dispersión coloidal lo cual se ve reflejado directamente en la superficie del sustrato como depósitos irregulares lo que a su vez conlleva a un incremento en la rugosidad del material depositado [82].

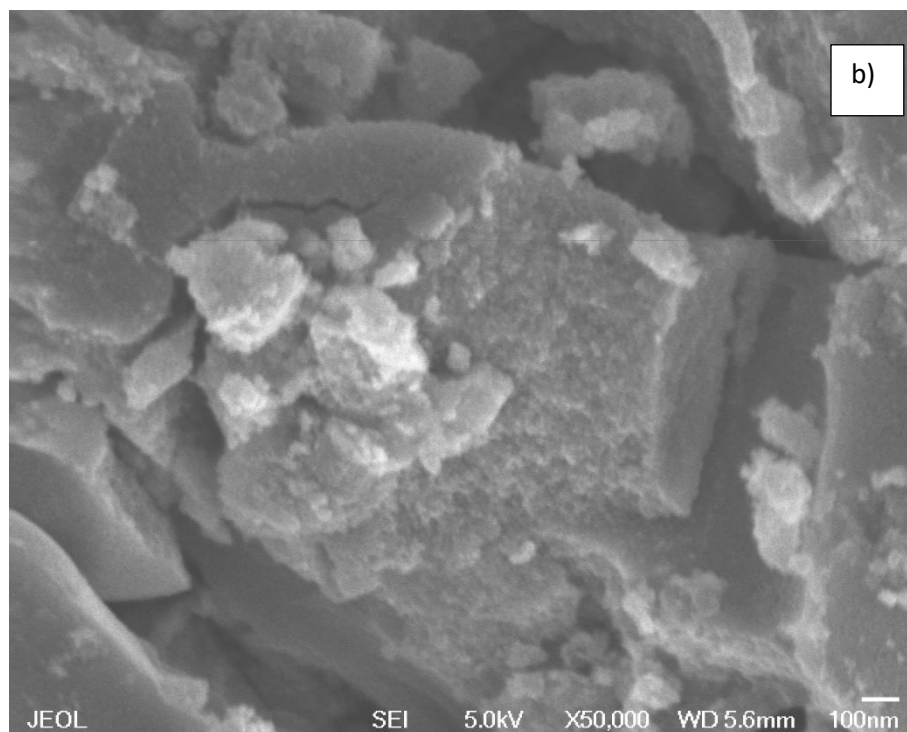
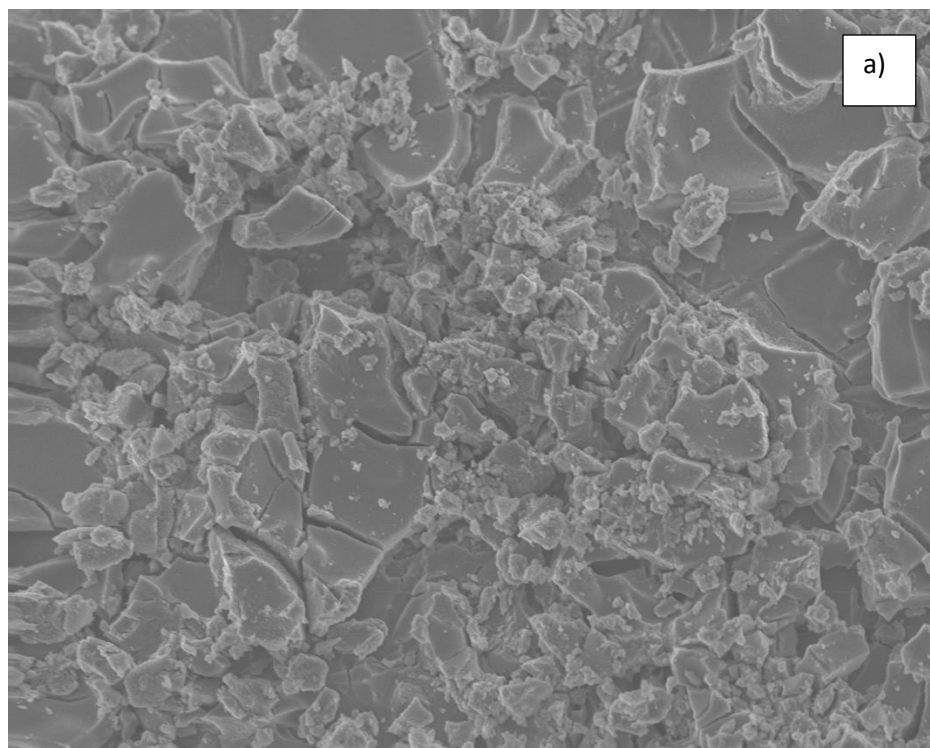


Figura 34. Micrografía de TBN soportado en las esferas de vidrio. a) Distribución de TBN sobre esferas de vidrio b) Partículas de TBN.

3.5 Degradación fotocatalítica de p-cresol en medio acuoso

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados fue evaluada en la degradación de p-cresol en medio acuoso. Los resultados del diseño experimental realizado se presentan en el Anexo 2. El análisis estadístico mostrado en los diagramas de Pareto (Figura 35) indica que la actividad fotocatalítica bajo irradiación visible mejora a medida que se incrementa la cantidad de N y la carga de catalizador (dentro del rango evaluado). En las gráficas de contorno de la Figura 36 se resumen los resultados del diseño experimental, el cual indica que las mejores condiciones para eliminar p-cresol bajo irradiación visible es utilizando el material TN30 con carga de 1.5 g/L de catalizador, con lo que se logra hasta 62% de degradación y 29% de mineralización después de 3 h de reacción. Con respecto a la masa de catalizador, se considera que dada la intensidad de la fuente de radiación, esta no tiene dificultades en difundir en la totalidad del reactor, considerando esto, es probable que el proceso se pueda llevar a cabo incluso a cargas mayores de fotocatalizador, aunque es bien sabido que un exceso de catalizador puede ocasionar el denominado efecto pantalla, donde el proceso fotocatalítico se ve afectado porque la radiación no se difunde en la totalidad del volumen irradiado.

En la Figura 35 se analizó el efecto de las variables evaluadas: masa y tipo de catalizador (%N incorporado) encontrando que para las dos respuestas (% degradación y % mineralización) las variables resultaron ser estadísticamente significativas; sin embargo, tanto en degradación como en mineralización la masa de catalizador tiene mayor impacto. Si bien la incorporación de N en TiO_2 favorece la actividad fotocatalítica de éste bajo radiación visible, el efecto observado de acuerdo al diagrama de Pareto, es menor comparado con el efecto debido al incremento de la masa del catalizador; esto pudiera ser atribuido al hecho que la cantidad de N incorporada de 0.01, 0.03 y 0.09% m/m para los materiales TN10, TN20 y TN30 respectivamente, aumenta el tamaño de las partículas y disminuye el área superficial con respecto al TiO_2 puro. En secciones anteriores del presente documento se discutió la importancia de catalizadores con elevada área superficial debido

a que las reacciones involucradas en la degradación de las especies de interés se llevan a cabo principalmente en la superficie del sólido. Por otra parte, se tiene que tomar en consideración que a cargas mayores de catalizador es posible que se cause el efecto pantalla, de ahí la importancia de evaluar la carga adecuada de catalizador en función del sistema de reacción.



Figura 35. Gráficas de pareto del diseño experimental para $\text{TiO}_2\text{-N}$ teniendo como variable respuesta: a) porcentaje de degradación y b) porcentaje de mineralización

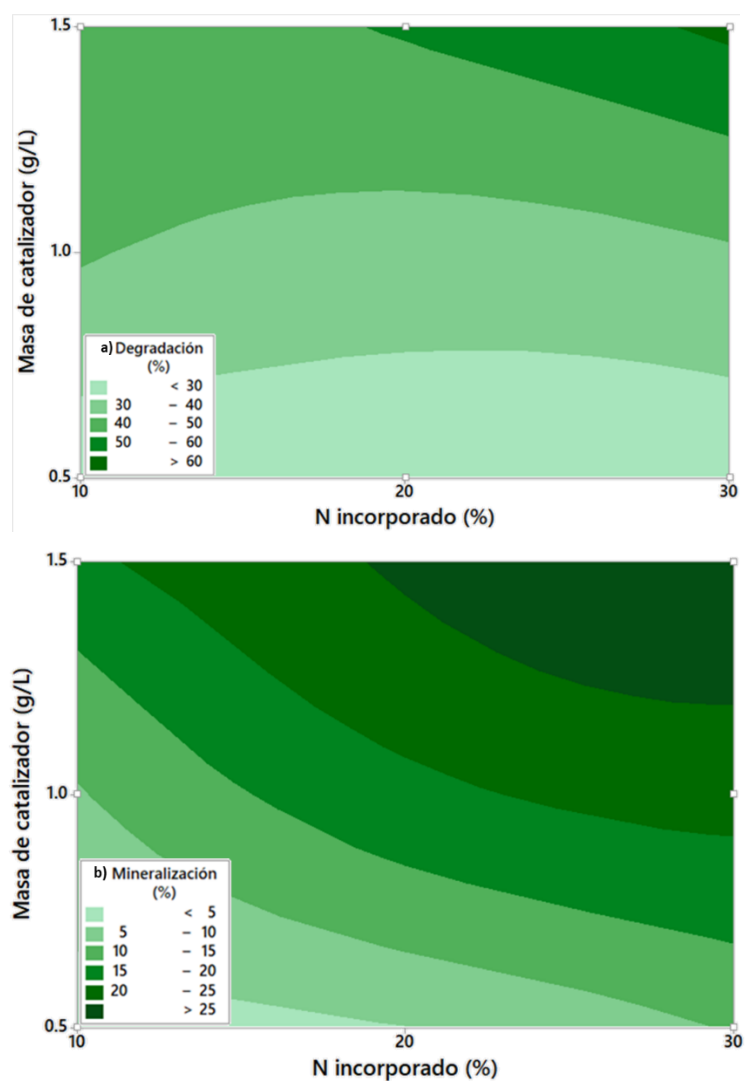


Figura 36. Gráficas de contorno del diseño experimental para $\text{TiO}_2\text{-N}$ teniendo como variable respuesta: a) porcentaje de degradación y b) porcentaje de mineralización.

En la Figura 37 se presentan las pruebas realizadas con la serie de materiales $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ bajo radiación visible empleando 1 g/L, donde se puede apreciar un ligero incremento en el porcentaje de degradación y mineralización conforme se incrementa la cantidad de bismuto incorporado. Sin embargo, con la finalidad de seleccionar la cantidad de Bi_2O_3 más adecuada para las siguientes

pruebas, los ensayos de degradación se llevaron a cabo también bajo radiación solar simulada (Figura 38), donde se puede observar la misma tendencia en la actividad fotocatalítica de los catalizadores (TB20>TB10>TB2), pero también una diferencia más evidente entre los catalizadores usando radiación solar simulada en comparación con las pruebas realizadas bajo radiación visible. Esto puede atribuirse al uso de energía UV-Vis en el simulador solar que permite una activación mejor de los catalizadores en comparación a la radiación visible cuando se usó la lámpara LEDvance. La intensidad de para el simulador solar radiación fue de 40 W/m^2 en el rango UV y 1104 W/m^2 en el rango visible para la lámpara LEDvance. De acuerdo con Morales–Mejía et al., indica que la intensidad instantánea de la radiación UV solar es cercana a 30 W/m^2 y la intensidad instantánea Vis de la radiación solar incidente sobre la corteza de la tierra varía entre 1050 y 1120 W/m^2 [95]. Por lo tanto, se considera que tanto las pruebas realizadas en el simulador solar como las que fueron ejecutadas con la lámpara LEDvance son realizadas bajo condiciones similares a un día soleado.

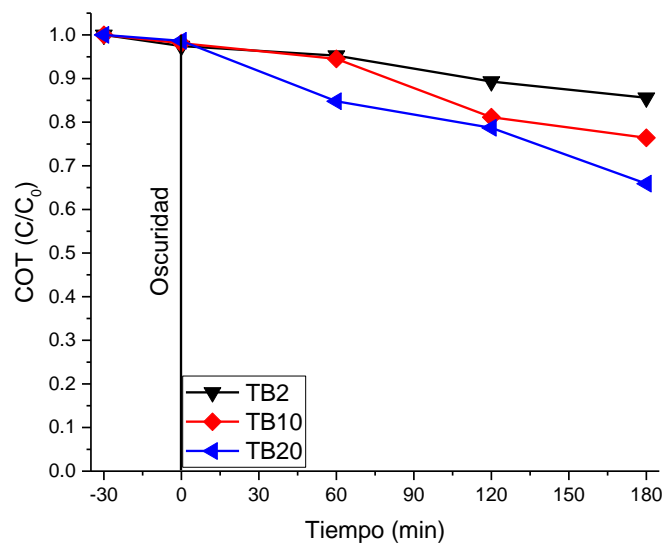
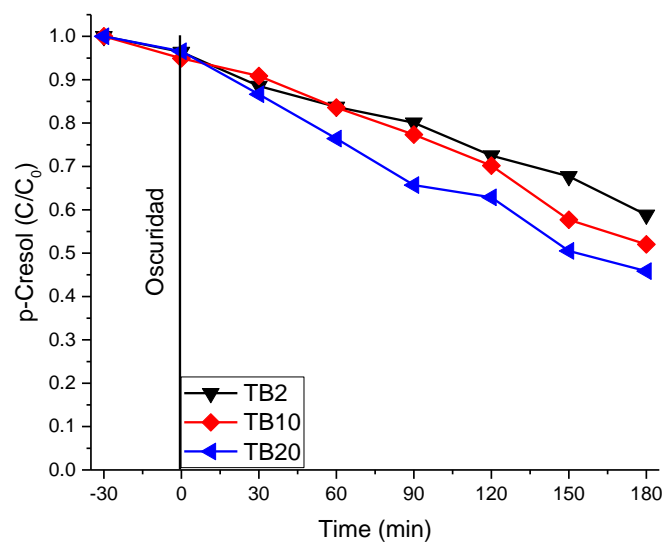


Figura 37. Degradación (a) y mineralización (b) fotocatalítica de *p*-cresol empleando $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (irradiación visible)

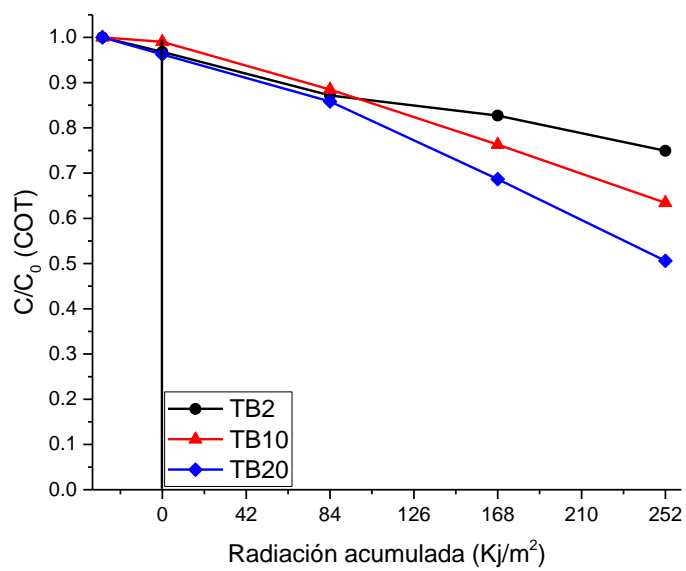
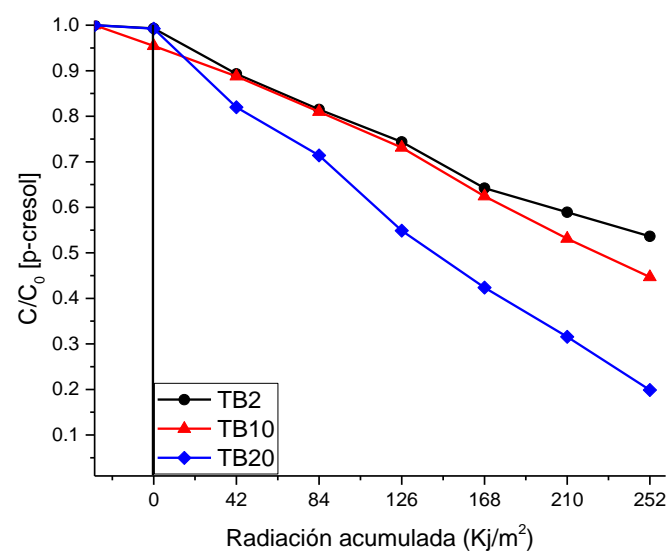


Figura 38. Degradación (a) y mineralización (b) fotocatalítica de p-cresol empleando Bi₂O₃/TiO₂
(irradiación solar simulada)

De este modo, bajo irradiación visible y solar simulada el material TB20 muestra la mayor actividad fotocatalítica en la degradación y mineralización de p-cresol siendo 54 y 35% para irradiación visible, así como 80 y 50% bajo irradiación solar simulada.

A partir de los resultados anteriores, se sintetizó un material incorporando 20% de Bi y 30% de N teórico en TiO_2 (TBN). La actividad fotocatalítica de este material se comparó con la de TiO_2 , Bi_2O_3 y con pruebas control como fotólisis y adsorción, empleando 1.0 g/L de fotocatalizador y bajo radiación visible. Estos resultados se muestran en la Figura 39, donde se observa que la fotólisis no tiene aporte alguno a la degradación o mineralización de p-cresol, lo cual es debido a que los compuestos con anillos bencénicos son particularmente estables.

A pesar de que $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ posee una E_g menor que TiO_2 , presenta una menor actividad fotocatalítica lo cual se debe a que la E_g de un fotocatalizador no es el único factor por considerar para estimar la actividad que pudieran llegar a alcanzar. En este trabajo se comparó con $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ debido a la temperatura de calcinación empleada en la síntesis de los catalizadores (450 °C) donde es más posible obtener esta fase [66]. Si bien, el valor de E_g de TiO_2 indica que este se activa plenamente bajo irradiación UV, se debe tomar en cuenta que TiO_2 presenta mayor estabilidad frente a la fotocorrosión que $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [64]. Por otra parte, la modificación de TiO_2 con Bi_2O_3 y N permite incrementar tanto la degradación como la mineralización obtenida con ambos materiales (Figura 39).

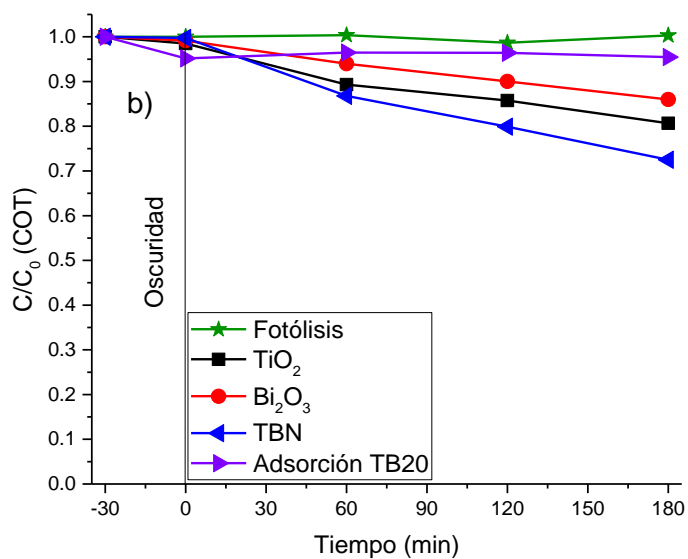
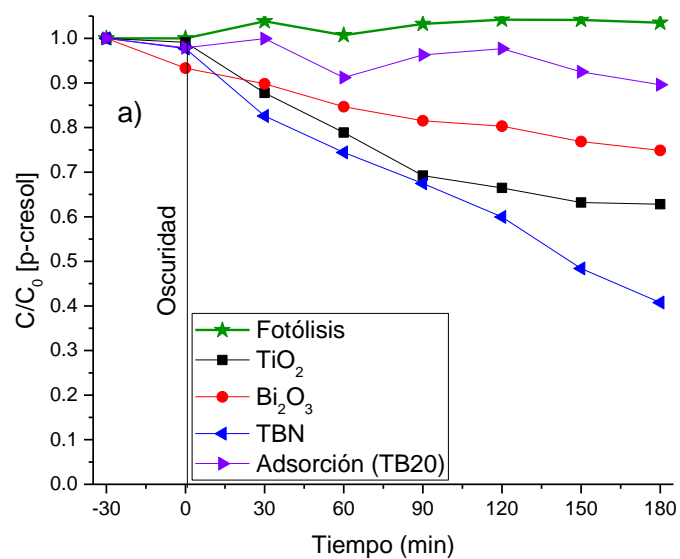
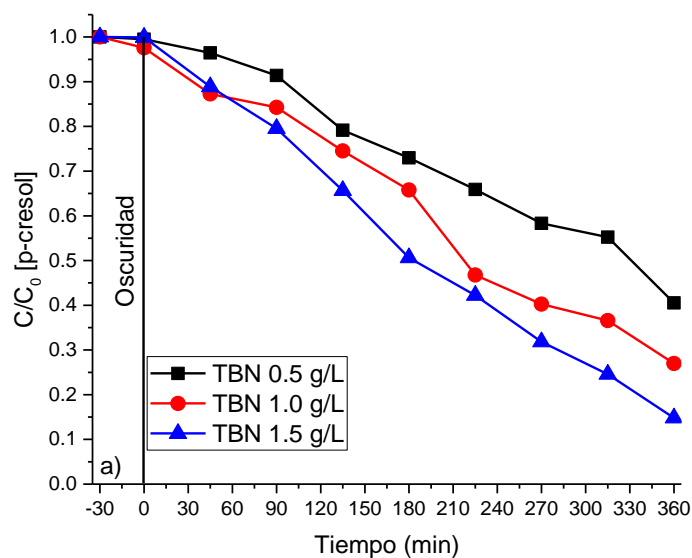


Figura 39. Evaluación de las pruebas control y el material TBN a) en la degradación y b) mineralización de *p*-cresol.

Los resultados de la evaluación de la actividad fotocatalítica del material $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-N}$ (TBN) se presentan en la Figura 40, donde se muestra la eliminación de p-cresol con diferentes cantidades de catalizador. Se aprecia al igual que en el diseño experimental de la serie TN, que con la mayor carga de catalizador (hasta 1.5 g/L) se obtienen los mejores resultados bajo radiación visible, obteniendo de esta manera degradación de 82% y mineralización de 54% en 6 h.



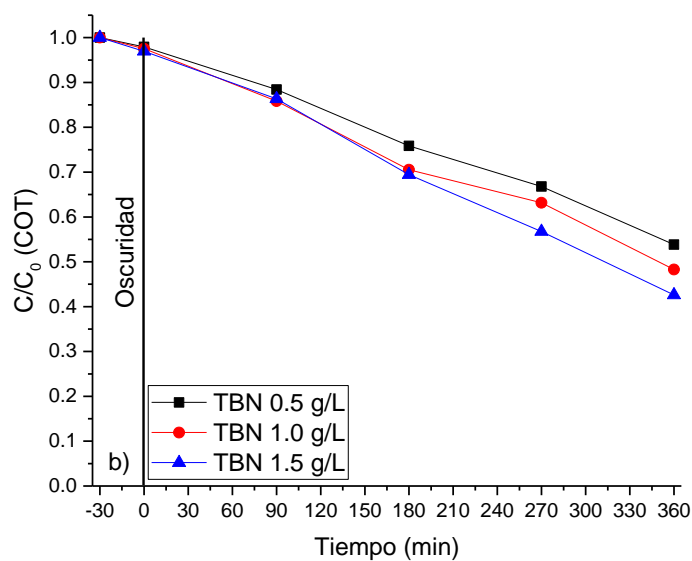
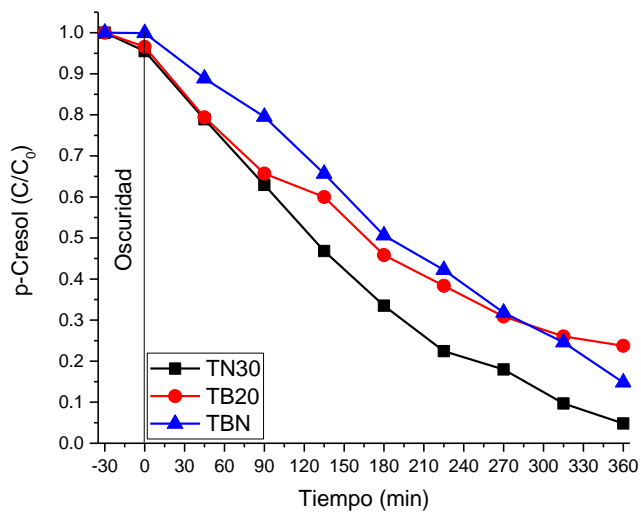


Figura 40. Degradación fotocatalítica de p-cresol empleando diferentes cargas de TBN. a)

Degradación, b) Mineralización

Posteriormente, se comparó la actividad fotocatalítica de los mejores materiales de las series de $\text{TiO}_2\text{-N}$ (TN30) y de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (TB20) con TBN en la eliminación de p-cresol hasta 6 h de reacción usando una carga de catalizador de 1.5 g/L. Los resultados se muestran en la Figura 41.



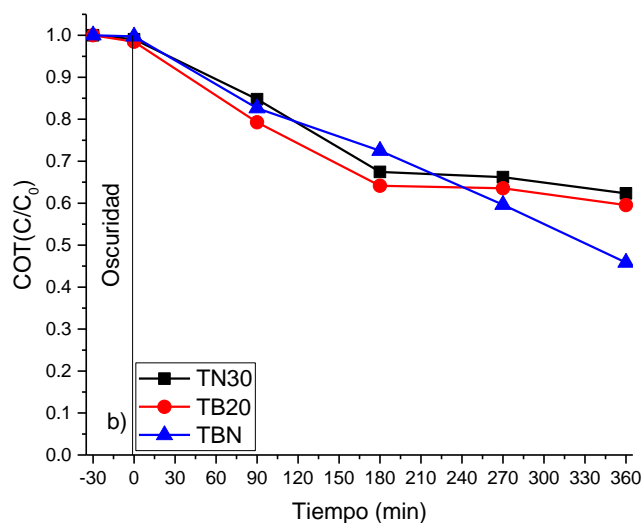


Figura 41. Evaluación de los mejores materiales en la degradación (a) y mineralización (b) de p-cresol (1.5 g/L)

Para la degradación de p-cresol, el material que mostró la mejor actividad fotocatalítica fue TN30 degradando hasta el 95% pero mineralizando únicamente el 37%, en cambio TBN logra el mayor porcentaje de mineralización (54%), cabe mencionar que la incapacidad de obtener mayor porcentaje de degradación y mineralización es generalmente atribuida a la naturaleza recalcitrante de los subproductos generados durante la degradación de diversos compuestos.

De acuerdo con la tendencia observada en la Figura 42, es posible que TBN alcance una mayor actividad fotocatalítica en tiempos prolongados de reacción por lo cual fue evaluado hasta 9 h de reacción (Figura 42), degradándose hasta 99% del total de p-cresol y mineralizando 71.6% del COT.

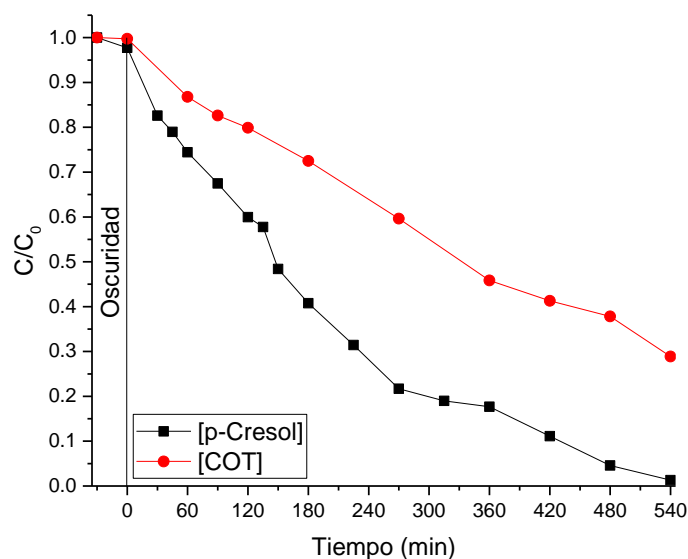


Figura 42. Evaluación de la actividad fotocatalítica de TBN hasta 9 h de irradiación visible.

El tiempo de reacción para lograr la degradación completa de p-cresol fue de 9 h, esto contrasta con los trabajos de Khunphonoi y Grissadurak [36], quienes consiguen la degradación completa en 4 h empleando nanotubos de TiO_2 bajo radiación UV. Sin embargo, el uso de fuentes de irradiación de alto consumo energético representa una desventaja económica frente al uso de fuentes de radiación visible. En el estudio de Ashok-Kumar *et al.* [37] empleando un compuesto de WO_3 y óxido de grafeno reducido lograron mineralizar el 80% del TOC de una concentración inicial de p-cresol de 20 mg/L luego de 6 h de irradiación UV) o incluso radiación solar natural.

Adicionalmente, se evaluó la reducción de la toxicidad de p-cresol en *V. fischeri* durante la degradación fotocatalítica utilizando 1.5 g/L TBN hasta 6h ya que éste exhibió mejores propiedades fotocatalíticas en comparación con los otros catalizadores. De acuerdo con los resultados (Figura 43), se observó una inhibición de la bioluminiscencia de 89% antes de la degradación fotocatalítica y de hasta 74% al final de la reacción. Considerando el valor de inhibición de bioluminiscencia final y

contrastándolo con el valor de referencia expresado en la NMX-AA-112-SCFI-2017 (inhibición de hasta 10% de la bioluminiscencia de *V. fischeri*); la mezcla de reacción tras 9 h de reacción sigue siendo tóxica.

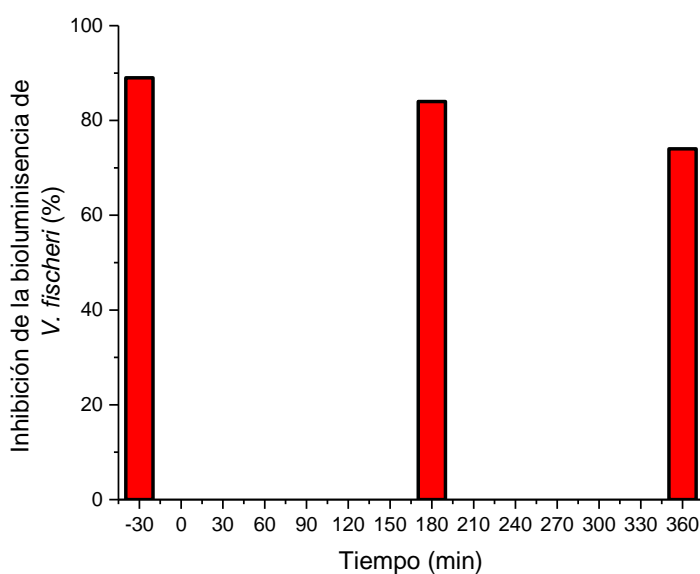


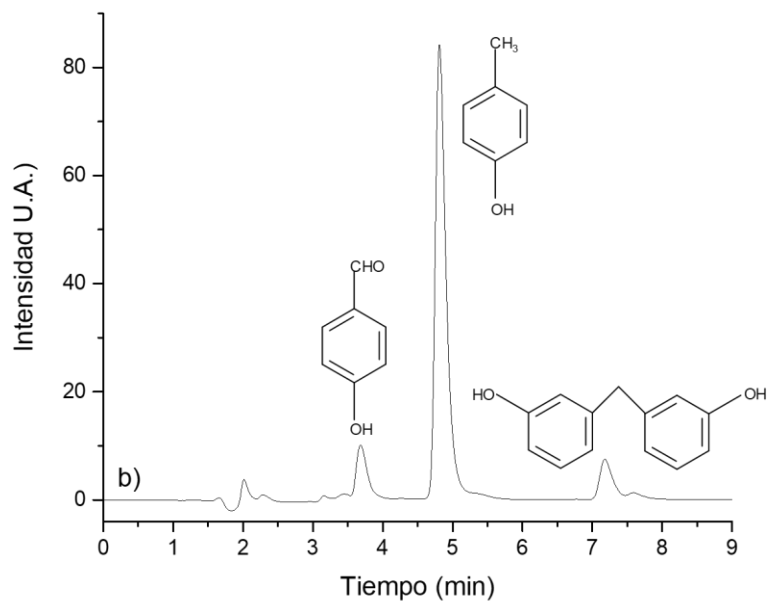
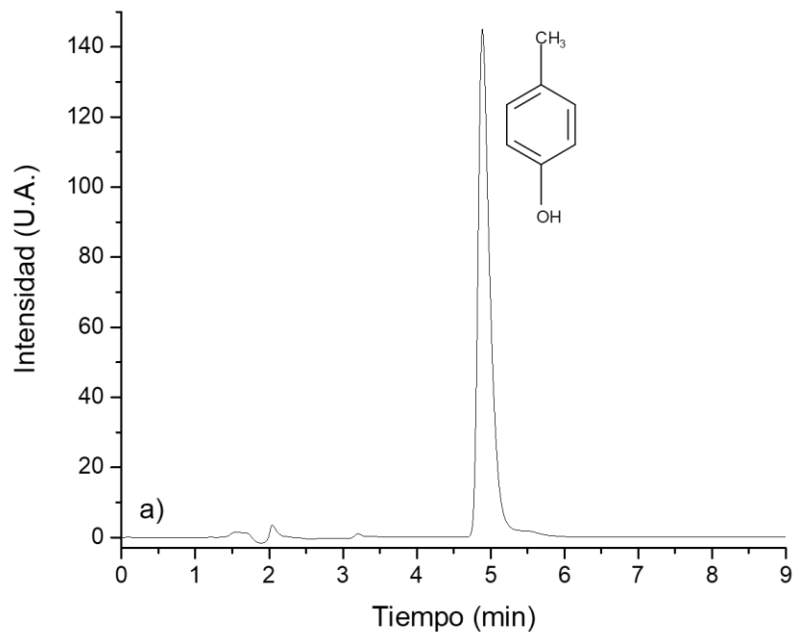
Figura 43. Evaluación de la toxicidad de p-cresol en función de la Inhibición de la actividad biolumínica de V. fischeri

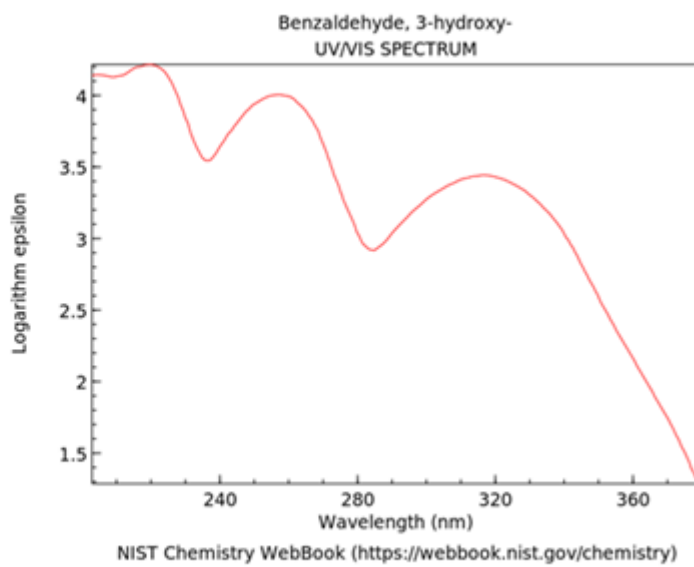
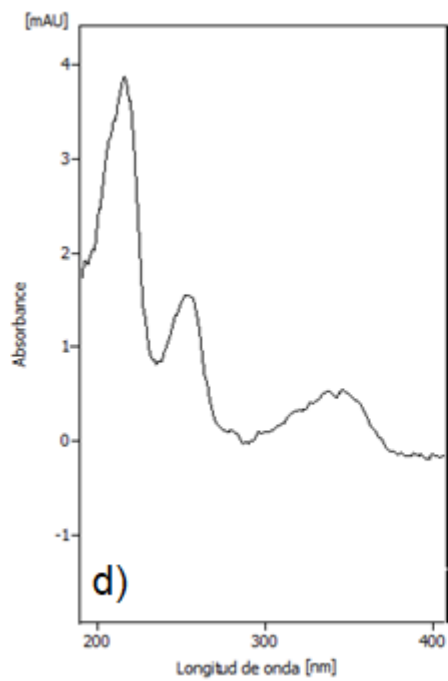
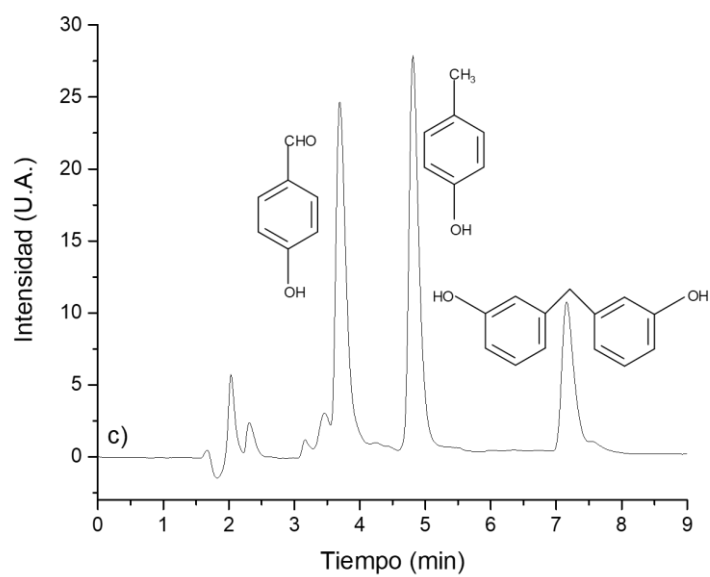
El cambio observado en dicha inhibición es explicado por el modelo de narcosis polar [95] así como a los posibles subproductos generados.

El modelo de narcosis polar indica que la toxicidad de un compuesto aromático se relaciona con el tipo de sustituyente (clorado>metilado>etilado), número de sustituyentes (trisustituido>disustituido>monosustituido) y la posición del sustituyente (parasustituido>ortosustituido> metasustituido) en este sentido, p-cresol presenta mayor toxicidad frente a *V. fischeri* que o-cresol o m-cresol.

Diversos autores han descrito una amplia gama de intermediarios de degradación [35, 36, 96] siendo los productos de degradación comúnmente encontrados en la reacción fotocatalítica de cresoles aquellos que han sufrido oxidación o hidroxilación en el sustituyente metilo y en menor medida polímeros del cresol. Dentro de estos posibles intermediarios identificados figuran; 4-hidroxibenzaldehído, alcohol 4-hidroxibencílico y 4,4'-metilendifenol (Bisfenol F). Se les denomina posibles intermediarios debido a que se comparó el espectro de absorción obtenido con el espectro de absorción presentado en la literatura disponible [100, 101]. En la figura 44 se presenta la comparativa de los espectros obtenidos en los cromatogramas obtenidos a diferentes tiempos de reacción mientras que en la figura 45 se muestra la posible ruta de degradación de p-cresol en base a esta información.

En la figura 44 se observa claramente que a 0 min de reacción únicamente p – cresol está presente mientras que en los cromatogramas de 180 y 360 min de reacción ambas especies identificadas (4-HB y 4MD), así mismo, y considerando que 4-HB es más polar que p - cresol y 4-MD menos polar que p – cresol resulta lógico observar que 4-HB tenga menor tiempo de retención y 4-MD mayor tiempo de retención en comparación a p – cresol.





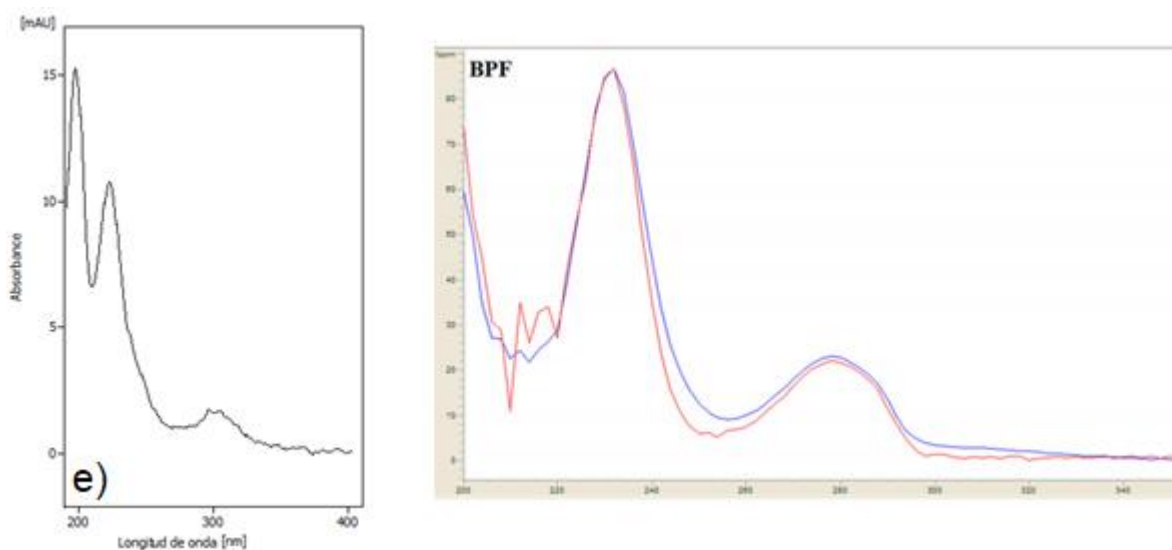


Figura 44. Cromatogramas de la degradación fotocatalítica de *p* – cresol a) 0 min, b) 180 min, c) 360 min y espectros de absorción obtenido (izquierda), consultados en literatura (derecha) de d) 4-hidroxibenzaldehído y e) 4,4' metilendifenol

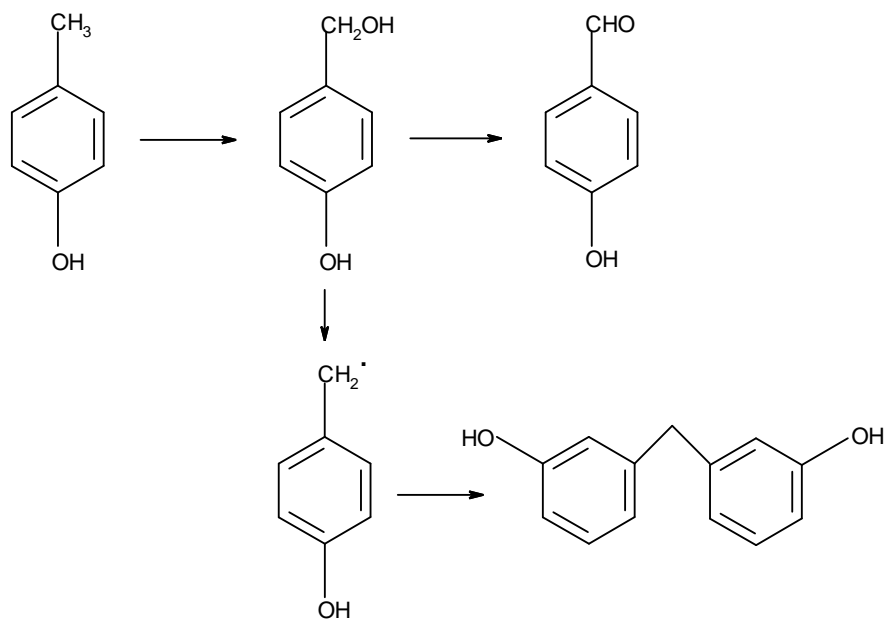


Figura 45. Ruta de degradación de *p*-cresol (fotocatálisis heterogénea con $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{N}$ bajo irradiación visible)

El alcohol 4-hidroxibencílico no fue identificado en base al espectro de absorción frente al reportado en la literatura; sin embargo, se sabe que el 4,4'-metilendifenol es generado debido a la reacción del radical proveniente de este compuesto lo cual es un indicio apropiado para considerarlo como subproducto generado.

Si bien la hipótesis de degradar completamente el p-cresol no se cumple y la mezcla remanente sigue siendo tóxica, se debe considerar que la prueba para evaluar la toxicidad (microtox usando *V. fischeri* como organismo modelo) puede ser inapropiada debido a que el microorganismo es bastante sensible al p-cresol. En este sentido, la toxicidad del p-cresol (explicada por el modelo de narcosis polar) indica que este es más tóxico que o-cresol o m-cresol, teniendo p-cresol una concentración efectiva media máxima (EC_{50}) a 15 min de 4.73 mg/L (comparado con la EC_{50} de 38.7 mg/L y 36.1 mg/L de o-cresol y m-cresol respectivamente). Así mismo, la EC_{50} para los intermediarios identificados es de 10.19, 5.06 y 1.51×10^{-3} mg/L para 4-hidroxienzaldehído, alcohol 4-hidroxibencílico y 4,4' metilendifenol (bisfenol F), respectivamente [97,98, 99]. De este modo, la EC_{50} nos indica la concentración necesaria para obtener una respuesta del 50% después de un tiempo de exposición definido en este caso, para inhibir la bioluminiscencia que presenta *V. fischeri* como parte natural de su metabolismo. Si bien, 4 - hidroxibenzaldehído y alcohol 4 - hidroxibencílico presentan una toxicidad menor a p - cresol (en función de su EC_{50}), mientras que 4,4' metilendifenol es mucho mas tóxico que el compuesto original al tener una EC_{50} 3000 veces menor que p - cresol.

El presente estudio indica que al obtener un fotocatalizador que se active bajo irradiación visible como el Bi_2O_3/TiO_2-N se pueden minimizar costos con respecto a fuentes de alto consumo energético (UV o simuladores solares) en comparación con TiO_2 y también permite emplear una fuente de irradiación continua como lo es la luz solar natural. Sin embargo las condiciones de operación, así como la naturaleza y concentración del contaminante a degradar determinan la eficiencia del catalizador en la disminución de la toxicidad .

3.6 Degradación de tolueno en fase gaseosa bajo irradiación visible

Considerando TBN como el mejor material obtenido en la mineralización de p-cresol, se evaluó la degradación de tolueno en fase gas evaluando el efecto que ejerce la humedad relativa en el medio

de reacción. En la Figura 46 se presentan los resultados obtenidos donde se aprecia que la humedad relativa no tiene un efecto apreciable en la degradación de tolueno ya que la degradación alcanzada se incrementa de 34.22% para humedad relativa de 20% hasta 36.25% para humedad relativa del 60%, lo que es atribuido al hecho que el incremento de la humedad relativa en el proceso fotocatalítico, afecta principalmente la ruta de degradación más que la eficiencia de degradación. En algunos trabajos se ha observado que con humedad relativa baja se genera una mayor cantidad de intermediarios [79, 80] esto se debe principalmente a que un valor elevado de humedad relativa favorece la generación de CO_2 como producto final de reacción lo cual es indicativo de una ruta de degradación directa en la cual se generan menos subproductos. Cabe destacar que la degradación de cresol resulta más rápida debido a que el material empleado en la reacción (TBN) fue evaluado en función de la degradación de p-cresol en disolución.

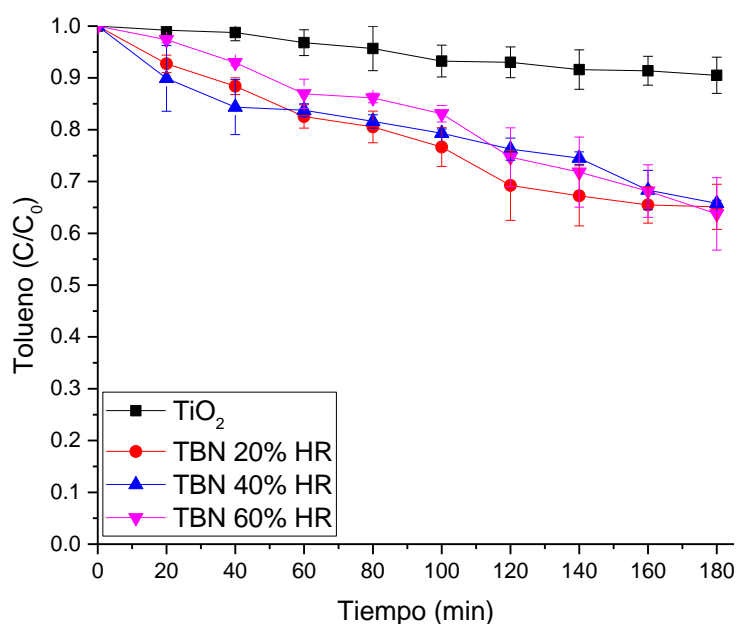


Figura 46. Degradación fotocatalítica de tolueno en fase gas utilizando TBN soportado en esferas de vidrio y evaluando el efecto de la humedad relativa.

Durante la degradación fotocatalítica de tolueno con TBN, se indentificaron algunos subproductos mediante CG-MS. En la Figura 47, se presenta la evolución de estos compuestos. De acuerdo con la literatura, la degradación fotocatalítica de tolueno se lleva a cabo en 3 etapas; 1) oxidación del grupo metilo, 2) hidroxilación del anillo bencénico y 3) ruptura del anillo bencénico. Considerando tanto las etapas en las que ocurre la degradación de tolueno como el porcentaje alcanzado de degradación, resulta razonable que únicamente se observaran subproductos aromáticos (cresoles, benzaldehído, ácido benzoico y benceno). El primer subproducto que se observa en la degradación fotocatalítica de tolueno es el benzaldehído el cual en la literatura se le considera como el subproducto principal obtenido [32, 79, 80]. Luego de 80 min de reacción, son detectados benceno y cresol los cuales dejan de ser detectados al término del tiempo de irradiación. Observando la intensidad de las señales a diferentes tiempos, éstas son menores en comparación con las observadas en el caso de tolueno, esto se debe a la diferencia en la presión de vapor con respecto a tolueno (28.4 mm Hg) como se muestra en la Figura 47, a menor presión de vapor el compuesto tiene menor volatilidad. Considerando la diferencia entre la presión de vapor del tolueno con respecto a sus subproductos, es posible que se generen subproductos de menor presión de vapor que puedan depositarse en la superficie del catalizador por lo cual, el catalizador soportado en el sustrato de vidrio fue lavado con metanol a temperatura ambiente al terminar el tratamiento, con la finalidad de analizarlo mediante HPLC–MS. Mediante esta técnica se logró identificar ácido benzoico en concentración de 0.83 mg/L.

Considerando estos resultados, existe la posibilidad que la acumulación de ácido benzoico en el catalizador conlleva a la inactivación de los sitios activos del fotocatalizador.

En la Figura 48 se muestra la propuesta de la ruta de degradación de tolueno. Los espectros de masas de las especies identificadas mediante GC-MS se presentan en el anexo II.

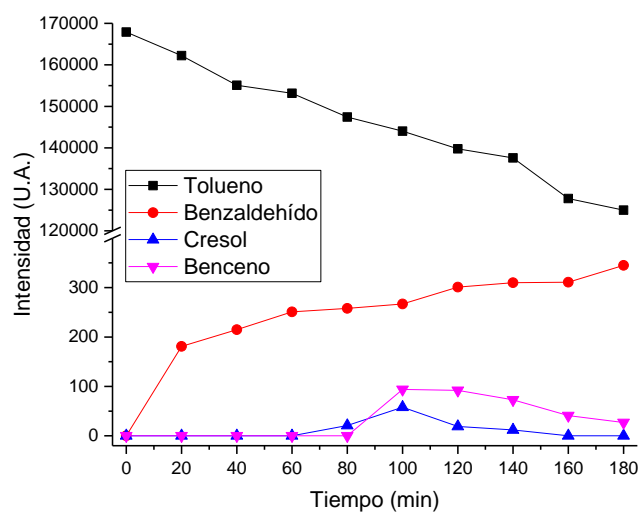


Figura 47. Evolución de intermediarios de reacción durante la degradación fotocatalítica de tolueno con TBN empleando 60% de HR.

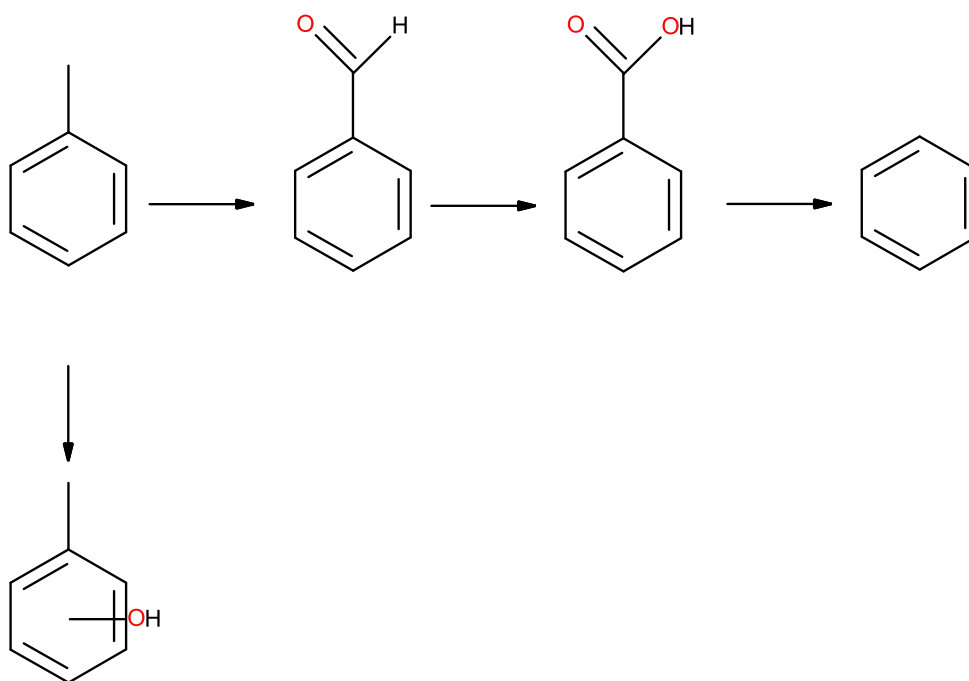


Figura 48. Ruta propuesta para la degradación fotocatalítica de tolueno con TBN.

Conclusiones

- El método sol gel permitió la incorporación de N de manera intersticial en la red cristalina del TiO_2 .
- Se comprobó la incorporación de Bi_2O_3 de aproximadamente ~70 % del valor teórico en TiO_2 y se considera una incorporación superficial y homogénea.
- La modificación de TiO_2 con N y Bi_2O_3 , reducen el valor de E_g e incrementan su actividad fotocatalítica, lo cual se atribuye a la disminución de la recombinación de los pares e^-/h^+ por la presencia del Bi_2O_3 y al solapamiento de los niveles energéticos con N.
- En la degradación de p-cresol, la actividad fotocatalítica de los materiales presentó la tendencia: $\text{TN30} > \text{TCN} > \text{TCB20} > \text{TiO}_2 > \text{Bi}_2\text{O}_3$. Sin embargo, en la mineralización, TCN fue más eficiente, demostrando el efecto positivo de la incorporación de Bi_2O_3 y N en TiO_2 .
- La elevada tasa de inhibición de la actividad biolumínica de *V. fischeri* está dada no únicamente por el compuesto de interés (p-cresol) sino también por el dímero observado (bisfenol F) el cual es mucho más tóxico que el compuesto inicial, lo que explica una mínima reducción de la toxicidad.
- En la degradación de tolueno la modificación de TiO_2 con N y Bi_2O_3 mejora la actividad fotocatalítica comparado con TiO_2 puro.
- A partir de los productos de degradación identificados de tolueno se propone que la ruta de degradación de tolueno ocurre mediante la oxidación del metilo y la hidroxilación del anillo aromático.

- Los resultados indican que la modificación de TiO_2 con N y Bi_2O_3 permite degradar los contaminantes de estudio usando radiación visible en comparación a lo reportado en la literatura donde es común el uso de fuentes de radiación UV.

Referencias

- [1]. Turner, B.L.; Clark, W.C.; Kates, R.W.; Richards, J.F.; Mathews, J.T.; Meyer, W.B. The Earth as Transformed by Human Action Global and Regional Changes in the Biosphere over the Past 300 Years. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido (1993). ISBN 9780521446303.
- [2]. Ibáñez, J.G.; Hernández-Esparza, M.; Doria-Serrano, C.; Fregoso-Infante, A.; Singh, M.M. Environmental Chemistry Fundamentals. Springer Science+Business Media LLC. Nueva York, Estados Unidos de América (2007). ISBN 978-0-38 7-2606 1-7.
- [3]. Hewitt, C. N. Reactive hydrocarbons in the atmosphere. Lancaster, Reino Unido (1999). Academic Press. ISBN: 978-0-12-346240-4.
- [4]. Guo, T. J. (2015). A rare but serious case of toluene – induced sudden sniffing death. Journal of Acute Medicine.5, 109-111.
- [5]. Human Health Effects: [<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+1814>] consultado el 14/10/17 a las 6:07 p.m.
- [6]. Menchaca-Torre, H.L.; Mercado-Hernández, R.; Mendoza-Domínguez, A. (2015). Diurnal and seasonal variation of volatile organic compounds in the atmosphere of Monterrey, Mexico. Atmospheric Pollution Research. 6: 1073-1081.
- [7]. Piccot, S.D.; Watson, J.J.; Jones, J.W. (1992). Global Inventory of Volatile Organic Compound Emissions From Anthropogenic Sources. Journal of Geophysical Research, 97, 9. 9897-9912.
- [8]. Occupational exposure limits [https://www.osha.gov/SLTC/toluene/exposure_limits.html]. Consultado el 20/10/2016 a las 11:38 a.m.
- [9]. Robledo-Ortíz, J. R.; Ramírez-Arreola, D. E.; Pérez-Fonseca, A. A.; Gómez, C.; González-Reynoso, O.; Ramos-Quirarte, J.; González-Núñez, R. (2011). Benzene, toluene, and o-xylene degradation by free and immobilized *P. putida* F1 of postconsumer agave-fiber/polymer foamed composites. International Biodeterioration and Biodegradation. 65: 539 – 546.
- [10]. Duarte, C.L.; Sampa, M.H.O.; Rela, P.R.; Oikawa, H.; Silveira, C.G.; Azevedo, A.L. (2002) Advanced oxidation process by electron-beam-irradiation induced decomposition of pollutants in industrial effluents. Radiation Physics and Chemistry. 63: 647–651.

- [11]. Silva, C.D.; Gómez, J.; Houbbron, E.; Cuervo-López, F.M. Texier, A.C. (2009). p-Cresol biotransformation by a nitrifying consortium. *Chemosphere*, 75, 10, 1387-1391.
- [12]. Litter, M.I. Memorias del curso “Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías”. 14 – 15 de Octubre de 2005. Puerto Iguazú, Argentina.
- [13]. Blesa, M.A. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, Buenos Aires, Argentina 2001. Comisión Nacional de Energía Atómica. ISBN 987-43-3809-1.
- [14]. Fox, M. A; Dulay, M. T. (1993). Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*. 93:341 -357.
- [15]. Li, D.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Zhou, X.; Guo, S. (2013). Fabrication of bidirectionally doped β - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -NTs with enhanced photocatalysis under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials* 258–259: 42–49.
- [16]. Li, B.; Cheng, X.; Yu, X.; Yan, L.; Xing, Z. (2012). Synthesis and Characterization of Fe-N-S-tri-Doped TiO_2 photocatalyst and Its Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2012, Article ID 348927, 5 pages, 2012.
- [17]. Pelaez, M.; Nolan, N. T.; Pillai, S. H.; Seery, M. K.; Falaras, P.; Kontos, A. G.; Dunlop, P. S. M.; Hamilton, J. W. J.; Byrne, J. A.; O’Shea, K.; Entezarig, M. H.; Dionysiou, D. D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. 125: 331– 349.
- [18]. Kumar-Reddy, P. A.; Laxma-Reddy, P. V.; Maitrey-Sharma, V.; Srinivas, B.; Durga-Kumari, V.; Subrahmanyam, M. (2010). Photocatalytic Degradation of Isoproturon Pesticide on C, N and S Doped TiO_2 . *Journal of Water Resource and Protection*. 2: 235-244.
- [19]. Shannon, R.D. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica*. 32: 751.
- [20]. Sato, S.; Nakamura, R.; Abe, S. (2005). Visible-light sensitization of TiO_2 photocatalysts by wet-method N doping. *Applied Catalysis A*. 284: 131–137.
- [21]. Tobajas, M.; Belver, C; Rodriguez, J.J. (2017). Degradation of emerging pollutants in water under solar irradiation using novel TiO_2 - ZnO /clay nanoarchitectures. *Chemical Engineering Journal* 309, 596–606.
- [22]. Malathy, P.; Vignesh, K.; Rajarajan, M.; Suganthi, A. (2014). Enhanced photocatalytic performance of transition metal doped Bi_2O_3 nanoparticles under visible light irradiation. *Ceramics International*. 40: 101–107.

- [23]. Ren, C.; Qiu, W.; Zhang, H.; He, Z.; Chen, Y. (2015). Degradation of benzene on $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ photocatalysts under UV and visible light. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 398: 215–222.
- [24]. Kubacka, A.; Marcos Fernández-García, M.; Colón, G. (2012). Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications. *Chemical Reviews*. 112: 1555–1614.
- [25]. Su, K.; Ai, Z.; Zhang, L. (2012). Efficient Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Pentachlorophenol with $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-xBx}$. *Journal of Physiscal Chemistry C*. 116: 17118 – 17123.
- [26]. Xu, W.; Fang, J.; Zhu, X.; Fang, Z.; Cen, C. (2015). Fabrication of improved novel p–n junction $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanocomposite for visible light driven photocatalysis. *Materials Research Bulletin* 72: 229–234.
- [27]. Du, J.; Li, X.; Li, K.; Gu, X.; Qi, W.; Zhang, K. (2016). High hydrophilic Si-doped TiO_2 nanowires by chemical vapor deposition. *Journal of Alloys and Compounds*. 687: 893 – 897.
- [28]. Mazierski, P.; Nischk, M.; Gołkowska, M.; Lisowski, W.; Gazda, M.; Winiarski, M. J.; Klimczuk, T.; Zaleska-Medynska, A. (2016). Photocatalytic activity of nitrogen doped TiO_2 nanotubes prepared by anodic oxidation: The effect of applied voltage, anodization time and amount of nitrogen dopant. *Applied Catalysis B: Environmental* 196: 77–88.
- [29]. Amri, A.; Jiang, Z. T.; Pryorb, T.; Yin, C. Y.; Djordjevic, S. (2014). Developments in the synthesis of flat plate solar selective absorber materials via sol–gel methods: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 36: 316–328.
- [30]. Rao, C.N.R. Chemical approaches to the synthesis of inorganic materials. Nueva Delhi, India (1994). Wiley Eastern Limited. ISBN: 81-224-0618-1.
- [31]. Rojas-Cervantes, M.L. Diseño y síntesis de materiales a medida mediante el método sol-gel. Madrid, España (2015). Universidad Nacional de Educación a Distancia. ISBN: 978-84-362-6496-8.
- [32]. Lannoy, A.; Kania, N.; Bleta, R.; Fourmentin, S.; Machut-Binkowski, C.; Monflier, E.; Ponchel, A. (2016). Photocatalysis of Volatile Organic Compounds in water: Towards a deeper understanding of the role of cyclodextrins in the photodegradation of toluene over titanium dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*. 461: 317–325.
- [33]. Ferrari-Lima, A. M.; de Souza, R. P.; Mendes, S. S.; Marques, R. G.; Gimenes, M. L.; Fernandes-Machado, N. R. C. (2015). Photodegradation of benzene, toluene and xylenes

under visible light applying N-doped mixed TiO₂ and ZnO catalysts. *Catalysis Today*. 241: 40–46.

[34]. Tasbihi, M.; Calin, I.; Šuligoj, A.; Fanetti, M. (2017). Photocatalytic degradation of gaseous toluene by using TiO₂ nanoparticles immobilized on fiberglass cloth. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 336: 89 – 97.

[35]. Escudero, C.J.; Iglesias, O.; Dominguez, S.; Rivero, M.J.; Ortiz, I. (2017). Performance of electrochemical oxidation and photocatalysis in terms of kinetics and energy consumption. New insights into the p-cresol degradation. *Journal of Environmental Management* 195, 117-124.

[36]. Khunphonoi, R.; Grisdanurak, N. (2016). Mechanism pathway and kinetics of p-cresol photocatalytic degradation over titania nanorods under UV–visible irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 296, 420–427.

[37]. Ashok-Kumar, K.V.; Chandana, L.; Ghosal, P.; Subrahmanyam, C. (2018). Simultaneous photocatalytic degradation of p-cresol and Cr (VI) by metal oxides supported reduced graphene oxide. *Molecular Catalysis* 451: 87 – 95.

[38]. Gómez-Cerezo, M. N.; Muñoz-Batista, M. J.; Tudela, D.; Fernández-García, M.; Kubacka, A. (2014). Composite Bi₂O₃–TiO₂ catalysts for toluene photo-degradation: Ultraviolet and visible light performances. *Applied Catalysis B: Environmental*. 157: 307–313.

[39]. Chakraborty, A.K.; Hossain, M.E.; Rhaman, M.M.; Sobahan, K.M.A. (2014). Fabrication of Bi₂O₃/TiO₂ nanocomposites and their applications to the degradation of pollutants in air and water under visible-light. *Journal of Environmental Sciences*. 26: 458–465.

[40]. Naik, B.; Martha, S.; Parida, K.M. (2011). Facile fabrication of Bi₂O₃/TiO₂-xNx nanocomposites for excellent visible light driven photocatalytic hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*. 36: 2794 – 2802.

[41]. Thejaswini, T.V.L.; Prabhakaran, D.; Maheswari, M.K. (2016). Soft synthesis of Bi Doped and Bi–N co-doped TiO₂ nanocomposites: A comprehensive mechanistic approach towards visible light induced ultra-fast photocatalytic degradation of fabric dye pollutant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4: 1308–1321.

[42]. Madrakian, T; Afkhami, A.; Esmaeili, A. (2003). Spectrophotometric determination of bismuth in water samples after preconcentration of its thiourea-bromide ternary complex on activated carbon. *Talanta* 60, 831-838.

- [43]. SW-846 Test Method 3052: Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices [<https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3052-microwave-assisted-acid-digestion-siliceous-and-organically-based>] consultado el 10/10/2017 a las 11:10 a.m.
- [44]. López, R.; Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of sol – gel science technology* 61: 1 – 7.
- [45]. Christy, A.A.; Kvalheim, O.M.; Velapoldi, R.A. (1995). Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation. *Vibrational Spectroscopy* 9: 19-27.
- [46]. Bergamonti, L.; Predieri, G.; Paz, Y.; Lottice, P.P. Bondioli, F. (2017). Enhanced self-cleaning properties of N-doped TiO₂ coating for Cultural Heritage. *Microchemical Journal* 133, 1-12.
- [47]. Gates, B.; Knoezinger, H.; Jentoft, J. *Advances in catalysis*, Volume 52. Academic Press, Massachusetts, Estados Unidos de América. 2009. ISBN 9780123743367.
- [48]. Waseda Y, Matsubara E, Shinoda K. *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*. 2011. Springer, Berlín, Alemania. ISBN 978-3-642-16635-8.
- [49]. Ramos-Delgado, N.A.; Hinojosa-Reyes, L.; Guzman-Mar, J.L.; Gracia-Pinilla, M.A.; Hernández-Ramírez, A. (2013). Synthesis by sol–gel of WO₃/TiO₂ for solar photocatalytic degradation of malathion pesticide. *Catalysis Today* 209: 35– 40.
- [50]. Ferraro J, Nakamoto K, Brown C.W. *Introductory Raman spectroscopy*. Elsevier, Ámsterdam, Países Bajos. 2003. ISBN 978-0-12-254105-6
- [51]. Robinson, J.W.; Skelly-Frame, E.M.; Frame-II, G.M. *Undergraduate Instrumental Analysis*. CRC Press, Florida, Estados Unidos de América. 2014. ISBN: 978-1-4822-3374-2.
- [52]. Baran, A.; Tarnawski, M. (2013). Phytotoxkit/Phytotestkit and Microtox® as tools for toxicity assessment of sediments. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 98: 19 – 27.
- [53]. Cedillo-González, E.I.; Montorsi, M.; Mugoni, C.; Montorsi, M.; Siligardi, C. (2013). Improvement of the adhesión between TiO₂ nanofilm and glass substrate by roughness modifications. *Physics Procedia* 40: 19 – 29.
- [54]. Di-Valentin, C.; Finazzi, E.; Pacchioni, G.; Selloni, A.; Livraghi, S.; Paganini, M.C.; Giamello, E. (2007). N doped TiO₂: Theory and experiment. *Chemical Physics* 339: 44 – 56.

- [55]. Viswanathan, B.; Krishanmurthy, K.R. (2012). Nitrogen incorporation in TiO₂: Does it make a visible light photo-active material?. *International Journal of Photoenergy*: 2012 (1 – 10)
- [56]. Ren, C.; Qiu, W.; Zhang, H.; He, Z.; Chen, Y. (2015). Degradation of benzene on TiO₂/SiO₂/Bi₂O₃ photocatalysts under UV and visible light. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 398: 215 – 222.
- [57]. Yang, J.; Dai, J.; Li, J. (2013). Visible-light-induced photocatalytic reduction of Cr(VI) with coupled Bi₂O₃/TiO₂ photocatalyst and the synergistic bisphenol A oxidation. *Environmental Science and Pollution Research*. 20: 2435 – 2447.
- [58]. Ohsaka, T.; Izumi, F.; Fujiki, Y. (1978). Raman Spectrum of Anatase, TiO₂. *Journal of Raman Spectroscopy*. 7: 321 – 324.
- [59]. Narang, S.N.; Patel, N.D.; Kartha, V.B. (1994). Infrared and Raman spectral studies and normal modes of α -Bi₂O₃. *Journal of Molecular Structure*. 327: 221 – 235.
- [60]. Cahyorini, K.; Indriana, K.; Narsito. (2010) Synthesis of Nanocrystalline N-Doped TiO₂ and Its Application on High Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells. *Science Journal Ubonratchathani University*. January – June 2010: 1 – 15.
- [61]. Peng, Y.; Yan, M.; Chen, Q.G.; Fan, C.M.; Zhou, H.Y.; Xu, A.W. (2014). Novel one dimensional Bi₂O₃-Bi₂WO₆ p-n hierarchical heterojunction with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry A*. 22: 8517 – 8524.
- [62]. Li, J.J.; Cai, S.C.; Xu, Z.; Chen, X.; Chen, J.; Jia, H.P.; Chen, J. (2017). Solvothermal syntheses of Bi and Zn co-doped TiO₂ with enhanced electron-hole separation and efficient photodegradation of gaseous toluene under visible light. *Journal of Hazardous Materials*. 325: 261 – 270.
- [63]. Oprea, B.; Radu, T.; Simon, S. (2013). XPS investigation of atomic environment changes on surface of B₂O₃-Bi₂O₃ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 379: 35 – 39.
- [64]. Zhang, M.; Chen, T.; Wang, Y. (2017). Insights into TiO₂ polymorphs: highly selective synthesis, phase transition, and their polymorph dependent properties. *RSC Advances*. 7: 52755 – 52761.
- [65]. Biesinger, M.C.; Lau, L.W.M.; Gerson, A.R.; Smart, R.S.C. (2010). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: SC, Ti, Cu and Zn. *Applied Surface Science*. 257: 887 – 898.

- [66]. Selvamani, T.; Anandan, S.; Granone, L.; Bahnemann, D.W.; Ashokkumar, M. (2018). Phase – controlled synthesis of bismuth oxide polymorphs for photocatalytic applications. *Materials Chemistry Frontiers*. 9: 1664 – 1673.
- [67]. Weber, M.; Schlesinger, M.; Mehring, M. (2016). Evaluation of Synthetic Methods for Bismuth (III) Oxide Polymorphs: Formation of Binary versus Ternary Oxides. *Cristal Growth & Design*. 16: 5678 – 5688.
- [68]. Gotić, M.; Popović, S.; Musić, S. (2007). Influence of synthesis procedure on the morphology of bismuth oxide particles. *Materials Letters*. 61: 709 – 714.
- [69]. Cheng, X; Yu, X.; Xing, Z.; Yang, L. (2016). Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ and its enhanced visible-light photocatalytic activity. *Arabian Journal of Chemistry*. 9: S1706 – S1711.
- [70]. Tardio, S.; Cumpson, P.J. (2017). Practical estimation of XPS binding energies using widely available quantum chemistry software. *Surface and Interface Analysis*. 50: 5 – 12.
- [71]. Askeland, D.R. *Ciencia e Ingeniería de los materiales*, 3ª Edición. Editorial Paraninfo” México (1999). ISBN 9789687529363.
- [72]. Wang, D.H.; Jia, L.; Wu, X.L.; Lu, L.Q.; Xu, A.W. (2012). One-step hidrothermal synthesis of N-doped TiO₂/C nanocomposites with high visible light photocatalytic activity. *Nanoscale*. 4: 576 – 584.
- [73]. Cordero-García, A.; Turnes Palomino, G.; Hinojosa-Reyes, L.; Guzmán-Mar, J.L.; Maya-Treviño, L.; Hernández-Ramírez, A. (2017) Photocatalytic behaviour of WO₃/TiO₂-N for diclofenac degradation using simulated solar radiation as an activation source. *Environmental Science and Pollution Research*. 24: 4613 – 4624.
- [74]. Yang, J.; Wang, X.; Dai, J.; Li, J. (2014). Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation with Bi₂O₃ Coupling Silica Doped TiO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 53: 12575 – 12586.
- [75]. Maleshahi-Byranvand, M.; Nemati-Kharat, A.; Fatholahi, L.; Malekshahi-Beiranvand, Z. (2013). A review on synthesis of nano-TiO₂ via different methods. *Journal of nanostructures*. 3: 1 – 9.
- [76]. Mohamed, M.A.; Salleh, W.N.W.; Jaafar, J.; Ismail, A.F.; Azureen, N.; Nor, M. (2015). Photodegradation of phenol by N-Doped TiO₂ anatase/rutile nanorods assembled microsphere under UV and visible light irradiation. *Materials Chemistry and Physics*. 15: 113 – 123.

- [77]. Xu, J.; Ao, Y.; Fu, D.; Yuan, C. (2008). Synthesis of $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ composite film with high – photocatalytic activity under sunlight irradiation. *Applied surface science*. 255: 2365 – 2369.
- [78]. Panayotov, D.A.; Yates-Jr. J.T. (2005). Depletion of conduction band electrons in TiO_2 by water chemisorption – IR spectroscopic studies of the Independence of Ti – OH frequencies on electron concentration. *Chemical Physics Letters*. 410: 11 – 17.
- [79]. d’Hennezel, O.; Pichat, P.; Ollis, D.F. (1998). Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H_2O and HCl pretreated TiO_2 : by-products and mechanisms. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 118: 197 – 204.
- [80]. Mo, J.; Zhang, Y.; Xu, Q.; Zhu, Y.; Lamson, J.J.; Zhao, R. (2009). Determination and risk assesment of by-products resulting from photocatalytic oxidation of toluene. *Applied Catalysis B: Environmental* 89: 570 – 576.
- [81]. Huang, H.; Li, W. (2011). Destruction of toluene by ozone – enhanced photocatalysis: Performance and mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*. 102: 449 – 453.
- [82]. Wu, L.; Yang, D.; Fei, L.; Huang, Y.; Wu, F.; Sun, Y.; Shi, J.; Xiang, Y. (2017). Dip-Coating Process Engineering and Performance Optimization for Three-State Electrochromic Devices. *Nanoscale Research Letters* 12:390.
- [83]. Mangrulkar, P.A.; Kamble, S.P.; Joshi, M.M.; Meshram, J.S.; Labhsetwar, N.K.; Rayalu, S.S. (2012). Photocatalytic Degradation of Phenolics by N-Doped Mesoporous Titania under Solar Radiation. *International Journal of Photoenergy*. Vol 2012, Article ID 780562, 10 pages.
- [84]. Solís-Casados, D.A.; Escobar-Alarcón, L.; Arrieta-Castañeda, A.; Haro-Poniatowski, E. (2015). Bismuth-titanium oxide nanopowders prepared by sol-gel method for photocatalytic applications. *Materials Chemistry and Physics* 172.
- [85]. Luís P. Dias, Filipe C. Correia, Joana M. Ribeiro and Carlos J. Tavares. (2020). Photocatalytic $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{:N}$ Thin Films with Enhanced Surface Area and Visible Light Activity. *Coatings*. 10: 445 – 449.
- [86]. Li, F.; Du, P.; Liu, W.; Li, X.; Ji, H.; Duan, J.; Zhao, D. (2018). Hydrothermal synthesis of graphene grafted titania/titanate nanosheets for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: Solar-light-driven photocatalytic activity and computational chemistry analysis. *Chemical Engineering Journal*. 331: 685 – 694
- [87]. Nam, H.J.; Murabayashi, A.M.; Itoh, K. (2004). Photocatalytic Activity of Sol–Gel TiO_2 Thin Films on Various Kinds of Glass Substrates: The Effects of Na^+ and Primary Particle Size. *The Journal of Physical Chemistry B*. 108: 8091 – 8506.

- [88]. Morales-Mejía, J.C.; Almanza, R.; Gutiérrez, F. (2014). Solar photocatalytic oxidation of hydroxy phenols in a CPC reactor with thick TiO₂ films. *Energy Procedia* 57: 597 – 606.
- [89]. Sud, D.; Syal, A. (2016). Investigations on the Phase Transformation, Optical Characteristics, and Photocatalytic Activity of Synthesized Heterostructured Nanoporous Bi₂O₃–TiO₂. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 63: 776 – 783.
- [90]. Singh, J.P.; Bansal, N.P. Bhalla, A.S.; Mahmoud, M.M.; Manjooran, N.J.; Singh, G.; Lamon, J.; Choi, S.R.; Pickrell, G.; Lu, K.; Brennecka, G.; Goto, T. *Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites VI*. John Wiley & Sons. Hoboken, Nueva Jersey, Estados Unidos de Norteamérica. (2014). ISBN 9781118995495.
- [91]. Michalow, K.A.; Logvinovich, D.; Weidenkaff, A.; Amberg, M.; Fortunato, G.; Heel, A.; Graule, T.; Rekas, M. (2009). Synthesis, characterization and electronic structure of nitrogen-doped TiO₂ nanopowder. *Catalysis Today*. 144: 7 – 12.
- [92]. Boningari, T.; Reddy - Inturi, S.N.; Suidan, M.; Smirniotis, P.G. (2018). Novel one-step synthesis of nitrogen-doped TiO₂ by flame aerosol technique for visible-light photocatalysis: Effect of synthesis parameters and secondary nitrogen (N) source. *Chemical Engineering Journal*. 350: 324 – 334.
- [93]. Campbell, W.J.; Blake, R.L.; Brown, L.L.; Cather, E.E.; Sjoberg, J.J. *Selected Silicate Minerals and Their Asbestiform Varieties: Mineralogical Definitions and Identification – Characterization*. Departamento interior de los Estados Unidos de Norteamérica. Estados Unidos de Norteamérica (1977).
- [94]. Tutorial: Introduction to Solar Radiation [<https://www.newport.com/t/introduction-to-solar-radiation>] Consultado el 28 de junio de 2020 a las 18:53.
- [95]. Aruoja, V.; Sihtmäe, M.; Dubourguier, H.C.; Kahru, A. (2011). Toxicity of 58 Substituted Anilines and Phenols to Algae *Pseudokirchneriella Subcapitata* and Bacteria *Vibrio Fischeri*: Comparison with Published Data and QSARs. *Chemosphere* 84:1310 – 1320.
- [96]. Mylonas, A.; Papaconstantinou, E.; Roussis, V. (1996). Photocatalytic degradation of phenol and p-cresol by polyoxotungstates. mechanistic implications. *Polyhedron*. 15, 19. 3211 – 3217.
- [97]. 4-hydroxybenzaldehyde - Registration Dossier – ECHA, <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/26915/6/2/6>), consultado el 22 de julio de 2021 a las 10:13.
- [98]. Santos, A.; Rodriguez, S.; Garcia – Ochoa, F.; Yustos, P. (2007). Oxidation and mineralisation of substituted phenols by Fenton's reagent and catalytic wet Oxidation. *Water Science & Technology* 55, 12. 37 – 45.

- [99]. Zhang, H.C.; Chen, L.Y.; Liu, S.S.; Yin, D.Q. (2009). Jointed estrogenic activities of bisphenol A and three of its analogs. *Huan Jing Ke Xue*. 30(1). 260. 1 – 5.
- [100]. Benzaldehyde, 3-hydroxy- [<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=100-83-4>] consultado el 14 de agosto de 2021 a las 16:21h
- [101]. Tuzimski, T.; Szubartowski, S. (2019). Method Development for Selected Bisphenols Analysis in Sweetened Condensed Milk from a Can and Breast Milk Samples by HPLC–DAD and HPLC-QqQ-MS: Comparison of Sorbents (Z-SEP, Z-SEP Plus, PSA, C18, Chitin and EMR-Lipid) for Clean-Up of QuEChERS Extract. *Molecules*. 24 (11). 2093.

Anexo I

Cálculo de los parámetros analíticos para la cuantificación de los analitos de interés

La curva de calibración es un método muy utilizado en química analítica para determinar la concentración de una sustancia (analito) en una muestra. El método se basa en la relación proporcional entre la concentración y una determinada señal analítica. Conociendo esta relación, será posible conocer la concentración en una muestra dada mediante la medida de esa señal. La relación concentración – señal se suele representar en una gráfica a la que se le conoce como curva de calibración o curva de calibrado.

Ecuación de la recta pendiente:

$$y = m [x] + b$$

Donde:

y = Variable independiente (señal registrada en el equipo de medición)

m = Pendiente de la recta

x = Variable dependiente (en este caso, concentración del analito de interés)

b = Ordenada al origen

r = Es el coeficiente de correlación de Pearson (el cual es la medida de la relación lineal de dos variables)

La desviación estándar relativa es una medida de dispersión de los datos, que toma en cuenta su magnitud.

Desviación estándar relativa (%DSR):

$$\%DSR = \frac{D.S.}{\bar{x}} \times 100$$

Donde:

$D.S.$ = Desviación estándar

\bar{x} = Promedio de las lecturas

La desviación estándar relativa es una medida estadística que describe la propagación de los datos con respecto a la media.

La desviación estándar (D.S.) es la raíz cuadrada de la varianza. Es decir, la raíz cuadrada de la media de los cuadrados de las puntuaciones de desviación. La D. S. está dada por la ecuación siguiente:

$$D.S. = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

El porcentaje de error (%E) es la desviación del valor experimental con respecto al valor verdadero, el cual es descrito por la ecuación:

$$\%E = \frac{(100)(t)(Sm)}{\bar{x}}$$

Donde:

t = Valor t de *student* (95%)

Sm = Desviación típica de la media ($Sm = \frac{D.S.}{\sqrt{n}}$)

\bar{x} = Promedio de las lecturas

Límites de detección y cuantificación (LOD y LOQ, respectivamente), indican la cantidad mínima de analito que puede ser diferenciada del ruido y cuantificada con precisión. Dichos límites se calcularon de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$L.O.D. = \frac{3 D.S.}{m}$$

$$L.O.Q. = \frac{10 D.S.}{m}$$

Donde:

D.S. = Desviación estándar de al menos 10 blancos reactivos.

m= Pendiente de la ecuación de la recta de calibración.

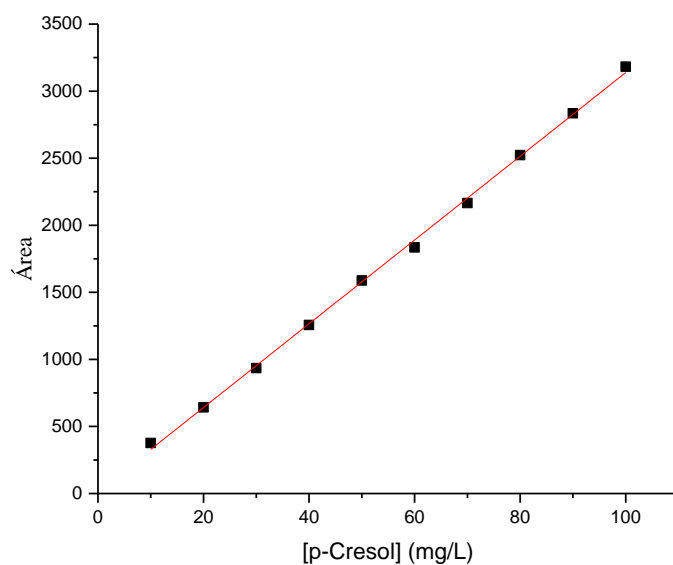


Figura A1. Curva de calibración de p-cresol mediante cromatografía de líquidos en fase reversa

Tabla A1. Parámetros analíticos de la determinación de p-cresol

y = mx + b	y = (31.22067 ± 0.161742) * x + 16.7621 ± 1E-4
R ²	0.9987
LOD	0.0131

LOQ	0.0436
%E	Hasta 4.92% a 10 mg/L

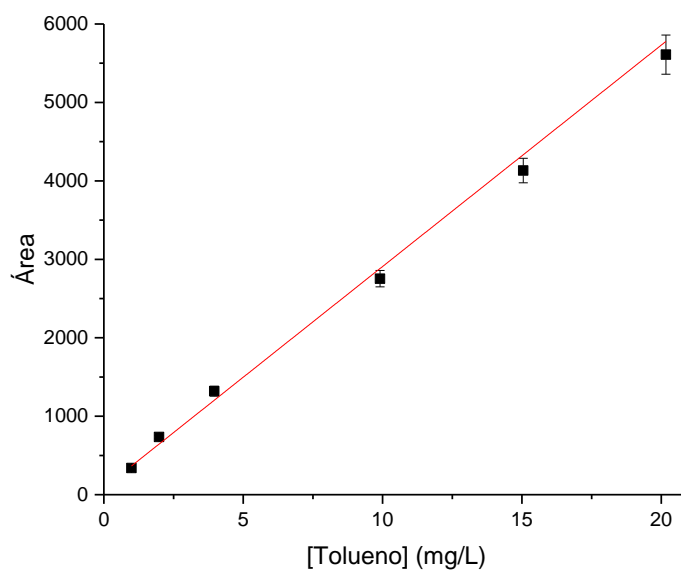


Figura A2. Curva de calibración de tolueno mediante cromatografía de gases.

Tabla A2. Parámetros analíticos de la determinación de tolueno

$y = mx + b$	$y = (31.22067 \pm 0.161742) * x + 16.7621 \pm 1E-4$
R^2	0.9987
LOD	0.1281 mg/L
LOQ	0.4281 mg/L
%E	Hasta 4.26% a 0.99 mg/L

Anexo II

Espectros de masas adquiridos durante la degradación fotocatalítica de tolueno en fase gaseosa empleando $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{N}$

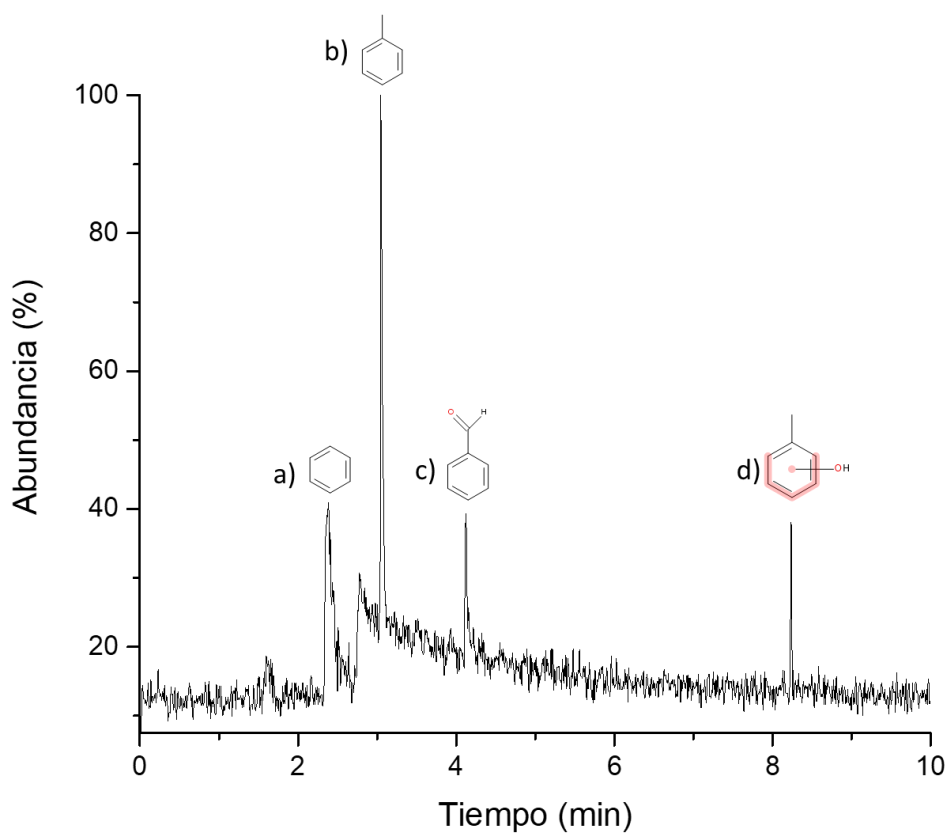


Figura B1. Cromatograma de la degradación fotocatalítica de tolueno bajo irradiación visible empleando $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-N}$ indicando los subproductos de degradación identificados a) benceno, b) tolueno, c) benzaldehído y d) cresol

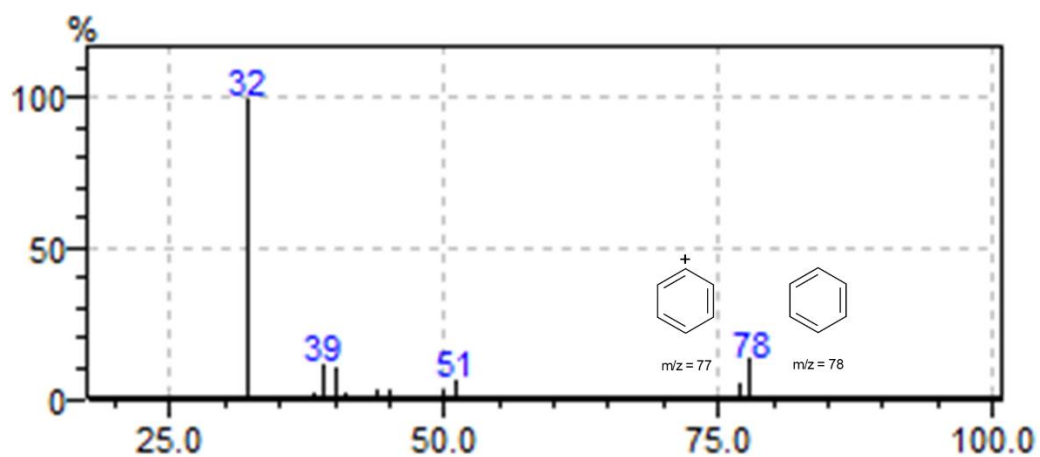


Figura B2. Espectro de masas de benceno indicando las transiciones monitorizadas en modo de adquisición SIM

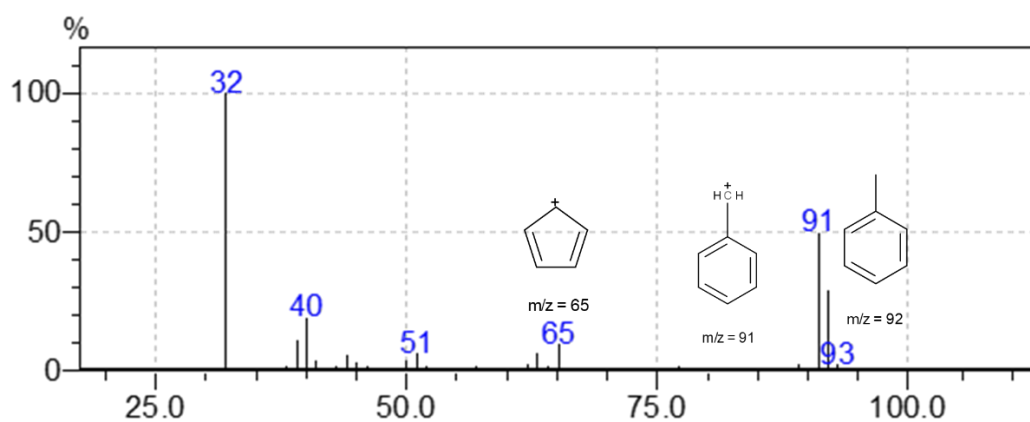


Figura B3. Espectro de masas de tolueno indicando las transiciones monitorizadas en modo de adquisición SIM

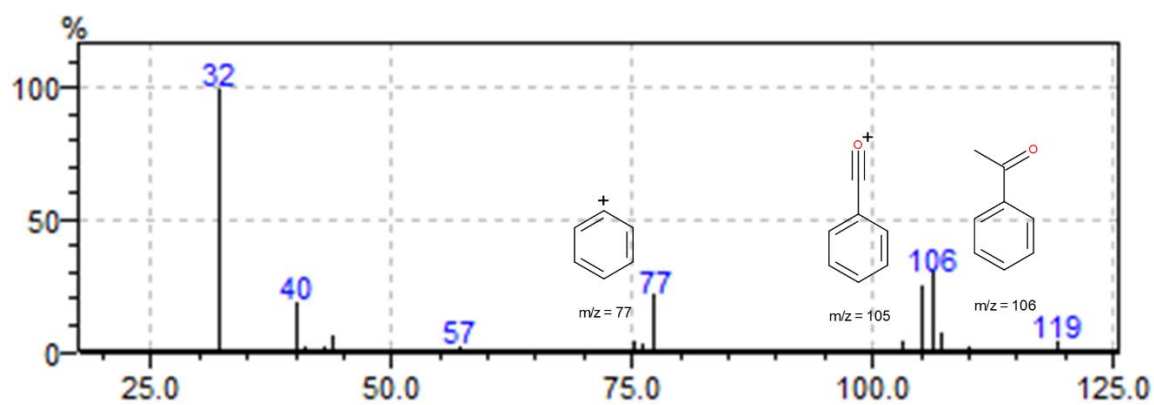


Figura B4. Espectro de masas de benzaldehído indicando las transiciones monitorizadas en modo de adquisición SIM

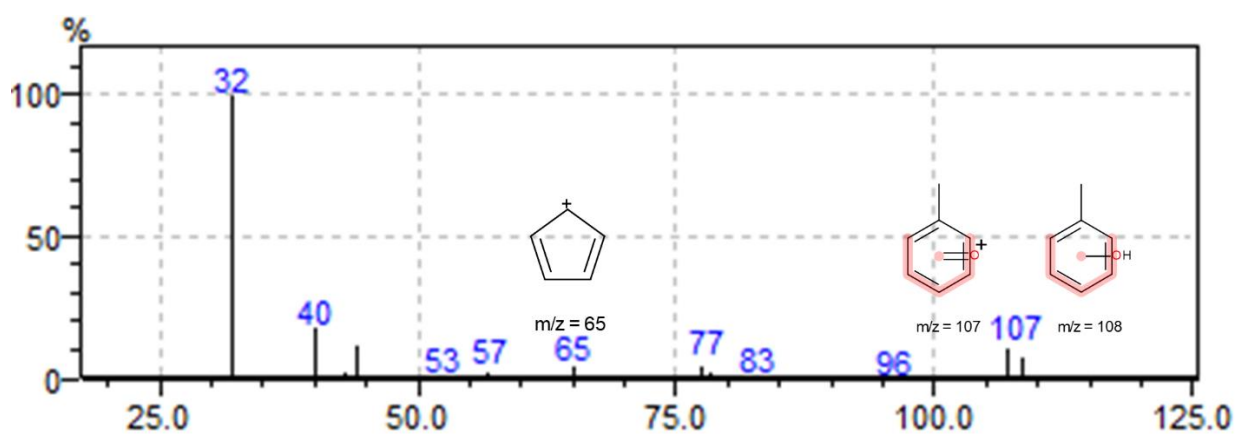


Figura B5. Espectro de masas de cresol indicando las transiciones monitorizadas en modo de adquisición SIM

Resumen autobiográfico

Héctor Hugo Vigil Castillo nacido el 26 de diciembre de 1990 en la ciudad de Monterrey.

Licenciado en Químico Farmacéutico Biólogo por la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, diciembre de 2013.

Maestro en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental por la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, julio de 2016.

Reconocimiento a mejor presentación en poster en “20th ICFIA” 2016.

Candidato a miembro de “AOP Ph. D School” 2019.

Actualmente “Gerente de producción y diseño de nuevos productos” en Grupo Mocaya.

Publicaciones:

Vigil-Castillo, H.H.; Hernández-Ramírez, A.; Guzmán-Mar, J.L.; Ramos-Delgado, N.A.; Villanueva-Rodríguez, M. (2019). Performance of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ prepared by sol-gel on p-Cresol degradation under solar and visible light. Environmental Science & Pollution Research International. 26(5):4215-4223. doi: 10.1007/s11356-018-2212-y.