

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



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
PbMoO₄ PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE
CONTAMINANTES ORGÁNICOS BAJO IRRADIACIÓN UV

P R E S E N T A:

M.C. DIANA BERENICE HERNANDEZ URESTI

T E S I S

EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERÍA DE MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

DICIEMBRE 2012

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



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
PbMoO₄ PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE
CONTAMINANTES ORGÁNICOS BAJO IRRADIACIÓN UV

P R E S E N T A:

M.C. DIANA BERENICE HERNANDEZ URESTI

T E S I S

EN OPCION PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERÍA DE MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

DICIEMBRE 2012

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

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “*Síntesis y caracterización de nanopartículas PbMoO₄ para la degradación fotocatalítica de contaminantes fenólicos bajo irradiación UV*”, realizada por el alumno M.C. Diana Berenice Hernández Uresti, matrícula 1065554, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis

Dr. Azael Martínez de la Cruz
Director de Tesis

Dra. Leticia M. Torres Martínez
Co-directora de Tesis

Dr. Juan Antonio Aguilar Garib
Revisor

Dra. Sofía Vázquez Rodríguez
Revisor

Dra. Aracely Hernández Ramírez
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. a Diciembre del 2012

“No hay que confundir nunca
el conocimiento con la sabiduría.
El primero nos sirve para ganarnos la vida;
la sabiduría nos ayuda a vivir.”

(Sorcha Carey)

“Hay que estudiar mucho
para saber poco.”

(Montesquieu)

DEDICATORIAS

Gracias a Dios por haberme dado salud, fortaleza y perseverancia; por permitirme cumplir una meta más en mi vida, por bendecir siempre mis decisiones y por ayudarme a superarme día a día.

A **mi esposo** Daniel Sánchez por tu apoyo, por tu paciencia, por tu comprensión y por saber esperar, en fin, por ser mi *compañero de vida*. Gracias por estar conmigo y a **mi hija** Athziri Danney por ser mi fuente de inspiración.

A **mis padres** Arturo Hernández y Norma Uresti, que son la mejor enseñanza que he recibido en la vida, siendo ellos la fuerza motora que impulsó mi desarrollo como persona y como profesional. A ellos por su incansable esfuerzo y apoyo, mi más profundo amor y respeto.

A **mi abuelita** Ma. Antonia Marín quien han sido mi motivador constante y persona de admiración. Se nos adelantó en el camino, pero lo mejor de ella *su amor* sigue en mi corazón ya que todo lo que amamos profundamente se convierte en parte de nosotros mismos.

A **mi hermano** Arturo Hernández por el apoyo que me ha brindado en todo momento, con quien espero poder compartir muchos más éxitos de esta índole. Gracias.



RECONOCIMIENTOS Y AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a mi director de tesis, el **Dr. Azael Martínez de la Cruz**, por las oportunidades que me ha brindado para formarme como investigador y por su experta supervisión en la elaboración de esta Tesis Doctoral, pero en especial la confianza, *la paciencia* y el apoyo que ha mostrado en mi trabajo.

A la **Dra. Leticia M. Torres Martínez** por su dirección, por sus enseñanzas y valiosos comentarios que han contribuido enormemente a mi formación como investigador, ha sido un verdadero honor haber trabajado con ella durante el presente trabajo de investigación.

Al **Dr. Soo Whon Lee**, Profesor Investigador de la Universidad Sun Moon en Corea del Sur y **Dr. Juan A. Aguilar Garib**, que me han ayudado a crecer investigando, mi más sincero agradecimiento por su ayuda brindada a la presente investigación.

Al **Dra. Aracely Hernández Ramírez** por el apoyo brindado, por su continua cooperación y valiosos comentarios para la revisión del presente documento, ha sido un placer haber trabajado con ella durante este proyecto.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por el financiamiento de la beca brindada a mi persona durante el periodo de realización de este doctorado. A la **Universidad Autónoma de Nuevo León** a la **Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica** por todas las facilidades otorgadas para la realización de mis estudios de posgrado.

También, mi más sincero agradecimiento a todos los compañeros de la Universidad por su contribución científica y humana. Entre ellos quiero mencionar especialmente a **Dra. Selene Sepúlveda Guzmán**, **Dra. Sofía Vázquez Rodríguez** y **Dr. Juan Francisco Luna Martínez**, por su tiempo para escucharme, aportarme su experiencia y por brindarme su apoyo en la conclusión del presente documento de investigación.

A **Edith Luévano** y a **Cecilia Sánchez** con las que he compartido muchas horas en el laboratorio, quiero agradecerles su comprensión, afecto, amistad y confianza; ya que hemos formado un vínculo muy especial disfrutando de la ciencia.

Con la conclusión de la presente Tesis Doctoral veo el inicio de una nueva etapa, que deseo empezar con el mismo entusiasmo y curiosidad con que inicié la que ahora termina.

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

En la siguiente tabla se muestra parte de la producción científica generada de la presente tesis doctoral a partir de los resultados obtenidos que han sido publicados en las siguientes revistas científicas indizadas.

Tabla. Producción científica generada en la presente tesis doctoral.

PUBLICACIONES

1. D.B. Hernández-Uresti, A. Martínez-de la Cruz, L. M. Torres-Martínez. *Photocatalytic properties of PbMoO₄ synthesized by co-precipitation method: organic dyes degradation under UV irradiation*; Research on Chemical Intermediates, 38 (3-5), 2011, 817-828.
2. Diana B. Hernández-Uresti, Juan A. Aguilar-Garib, Azael Martínez-de la Cruz. *Photocatalytic Degradation of RhB with Microwave Prepared PbMoO₄*; Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 46 (3), 2012, 163-173.
3. A. Martínez-de la Cruz, D.B. Hernández-Uresti, Leticia M. Torres-Martínez and S.W. Lee. *Photocatalytic properties of PbMoO₄ synthesized by a hydrothermal reaction*; Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis; 107 (2), 2012, 467-475.
4. Diana B. Hernández-Uresti, Azael Martínez-de la Cruz, Juan A. Aguilar-Garib. *Photocatalytic activity of PbMoO₄ molybdate synthesized by microwave method*; Catalysis Today, aceptado para su publicación.

CONGRESOS

- ❖ Diana B. Hernández Uresti, Azael Martínez de la Cruz, Juan A. Aguilar Garib, Leticia M. Torres Martínez. *Enhanced photoactivity of $PbMoO_4$ synthesized under microwave-assisted method*. XX International Materials Research Congress (S6-P01). Cancún, México; 2011.
 - ❖ Diana B. Hernández Uresti, Azael Martínez de la Cruz, Leticia M. Torres Martínez, Soo Wahn Lee. *Sonochemical synthesis of $PbMoO_4$ nanoparticles and evaluation of its photocatalytic activity*. XX Materials Research Society of Korea (C-14). Jeju, Corea del Sur; 2011.
 - ❖ Diana B. Hernández Uresti, Azael Martínez de la Cruz, Leticia M. Torres Martínez, S.W. Lee. *Photocatalytic properties of $PbMoO_4$ synthesized by hydrothermal reaction*. XXI International Materials Research Congress (S3D-0033). Cancún, México; 2012.
-

CURSOS

Curso de “Tecnologías avanzadas de oxidación para tratamiento de aguas, aire y suelo” impartido por Dra. Martha Irene Litter. Universidad Autónoma de Nuevo León; 2009.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	1
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	3
1.1. INGENIERÍA QUÍMICA SUSTENTABLE	3
1.2. QUIMICA VERDE	5
1.3. CATÁLISIS	8
1.4. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	10
1.4.1. MECANISMO DE LA FOTOCATÁLISIS	12
1.5. MOLIBDATO DE PLOMO	16
1.6. HIPOTESIS	20
1.7. OBJETIVO GENERAL	20
1.7.1 OBJETIVOS PARTICULARES	21
CAPITULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	22
2.1. INTRODUCCIÓN	22
2.2. MÉTODO CERÁMICO TRADICIONAL	23
2.3. MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN	24
2.4. MÉTODO HIDROTERMAL	25
2.5. MÉTODO DE SONOQUÍMICA	26
2.6. MÉTODO DE RADIACIÓN CON MICROONDAS	27
2.7. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	29
2.7.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO	29
2.7.1.1. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE CRISTAL	29
2.7.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	30
2.7.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	30
2.7.4. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO	31
2.7.5. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA	31

2.7.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	32
2.8. PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS	32
2.8.1. CURVA DE CALIBRACIÓN	32
2.8.2. REACTOR FOTOCATALÍTICO	33
2.8.3. METODOLOGÍA PARA LAS PRUEBAS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA	34
2.8.4. DETERMINACIÓN DE CARBÓN ORGÁNICO TOTAL	37

APITULO 3: CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES **38**

3.1. INTRODUCCIÓN	38
3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	39
3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO	39
3.2.2. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE CRISTAL	40
3.3. PROPIEDADES ÓPTICAS	41
3.3.1. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA	41
3.4. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL	42
3.4.1. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO	42
3.5. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	44
3.5.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	44
3.5.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	52
3.6. DISCUSIÓN	56

CAPITULO 4: DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COLORANTES ORGÁNICOS **57**

4.1. INTRODUCCIÓN	57
4.2. MÉTODO CERÁMICO TRADICIONAL	58
4.3. MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN	61
4.4. MÉTODO HIDROTERMAL	64
4.5. MÉTODO SONOQUÍMICA	67
4.6. MÉTODO DE RADIACIÓN CON MICROONDAS	69
4.7. EFICIENCIA EN EL APROVECHAMIENTO DE LA IRRADIACIÓN UV	74

4.8. MECANISMO DE DEGRADACIÓN	76
4.9. ESTABILIDAD DEL FOTOCATALIZADOR	83
4.10. GRADO DE MINERALIZACIÓN	87
4.11. DISCUSIÓN	90
<u>CAPITULO 5: CONCLUSIONES</u>	<u>91</u>
<u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	<u>93</u>
<u>ARTÍCULOS PUBLICADOS DEL PRESENTE TRABAJO</u>	<u>119</u>

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I-I. Antecedentes sobre el uso de PbMoO_4 como fotocatalizador.	19
Tabla II-I. Colorantes utilizados con su longitud de onda de máxima absorción y las concentraciones empleadas en diferentes experimentos.	33
Tabla II-II. Parámetros cinéticos para reacciones con diferentes órdenes de reacción[133]......	36
Tabla III-I. Tamaño de cristal promedio de PbMoO_4 obtenido por diferentes métodos de síntesis.....	41
Tabla III-II. Propiedades físicas de PbMoO_4 preparado por diferentes métodos de síntesis.....	42
Tabla III-III. Distancia Interplanar y el plano de orientación cristalina de PbMoO_4 obtenido por diferentes métodos de síntesis.....	55
Tabla IV-I. Parámetros cinéticos en condiciones ácidas de la degradación de colorantes orgánicos en presencia de PbMoO_4 (SS).	60
Tabla IV-II. Parámetros cinéticos en condiciones ácidas de la degradación de colorantes orgánicos en presencia de PbMoO_4 (Copp).....	63
Tabla IV-III. Parámetros cinéticos en condiciones ácidas de la degradación de colorantes orgánicos en presencia de PbMoO_4 (H60).	66

Tabla IV-IV. Parámetros cinéticos en condiciones ácidas de la degradación de colorantes orgánicos en presencia de PbMoO_4 (Sono).....	69
Tabla IV-V. Parámetros cinéticos en condiciones ácidas de la degradación de colorantes orgánicos en presencia de PbMoO_4 (MW).....	71
Tabla IV-VI. Grado de mineralización de los colorantes orgánicos en presencia de PbMoO_4 después de 96 h de irradiación de luz ultravioleta.	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Esquema del cemento con propiedades fotocatalíticas como contribuyente en la eliminación de contaminantes tóxicos del ambiente urbano [49, 50].	10
Figura 1.2. La fotocatalisis heterogénea y la fotosíntesis [53].	11
Figura 1.3. Intercambio electrónico en la superficie del catalizador.....	14
Figura 1.4. Diagrama de fases del sistema PbO-MoO ₃ [77].	16
Figura 1.5. Estructura cristalina tipo esquelita de PbMoO ₄	17
Figura 2.1. Esquema del método cerámico tradicional para la síntesis de PbMoO ₄	23
Figura 2.2. Esquema del método de coprecipitación para la síntesis de PbMoO ₄	25
Figura 2.3. Esquema del método hidrotérmal para la síntesis de PbMoO ₄ ..	26
Figura 2.4. Esquema del método de sonoquímica para la síntesis de PbMoO ₄	27
Figura 2.5. Esquema del método de síntesis de PbMoO ₄ por microondas..	28
Figura 2.6. Reactor tipo Batch con inmersión de lámpara.	34

Figura 3.1. Difractogramas de PbMoO_4 obtenido mediante el método cerámico tradicional (SS), coprecipitación (Copp), hidrotermal (H60), sonoquímica (Sono) y radiación con microondas (MW).	39
Figura 3.2. Isotermas de absorción-desorción de PbMoO_4 obtenido mediante el método cerámico tradicional (SS), coprecipitación (Copp), hidrotermal (H60), sonoquímica (Sono) y radiación con microondas (MW).	43
Figura 3.3. Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de las muestras preparadas por el método cerámico tradicional (a, b, c) y por el método de coprecipitación (d, e, f).	45
Figura 3.4. Representación esquemática del proceso de formación de partículas por el método de coprecipitación.	46
Figura 3.5. Representación esquemática de la formación de partículas del método de hidrotermal.....	47
Figura 3.6. Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de la muestra preparada por el método de hidrotermal (a, b y c) y por sonoquímica (d, e, f).	48
Figura 3.7. Representación esquemática de formación de partículas del método de sonoquímica.	49
Figura 3.8. Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de la muestra preparada mediante radiación con microondas.....	50
Figura 3.9. Representación esquemática de formación de partículas de PbMoO_4 por el método de radiación con microondas.	51

Figura 3.10. Micrografías TEM y HRTEM de las muestras PbMoO ₄ (SS) para (a-b), PbMoO ₄ (Copp) para (c-d) y PbMoO ₄ (H60) para (d-e).	53
Figura 3.11. Micrografías TEM (a) y HRTEM (b) de la muestra PbMoO ₄ (Sono) (a-b) y PbMoO ₄ (MW) (c-d).....	54
Figura 4.1. Degradación fotocatalítica de los colorantes: rodamina B (a), índigo carmín (b), naranja G (c) y naranja de metilo (d) en presencia de PbMoO ₄ (SS).....	59
Figura 4.2. Degradación fotocatalítica de los colorantes: rodamina B (a), índigo carmín (b), naranja G (c) y naranja metilo (d) en presencia de PbMoO ₄ (Copp).....	62
Figura 4.3. Degradación fotocatalítica de los colorantes: rodamina B (a), índigo carmín (b), naranja G (c) y naranja de metilo (d) en presencia de PbMoO ₄ (H60).....	65
Figura 4.4. Degradación fotocatalítica de los colorantes: rodamina B (a), índigo carmín (b), naranja G (c) y naranja de metilo (d) en presencia de PbMoO ₄ (Sono).	68
Figura 4.5. Degradación fotocatalítica de los colorantes: rodamina B (a), índigo carmín (b), naranja G (c) y naranja de metilo (d) en presencia PbMoO ₄ (MW).	70
Figura 4.6. Espectros de absorción característico de los colorantes rodamina B (a), índigo carmín (b), naranja G (c) y naranja de metilo (d), bajo condiciones ácidas, en presencia de PbMoO ₄ (MW).....	72

Figura 4.7. Espectros de emisión de la radiación solar y una lámpara convencional de Xenón.[130]	74
Figura 4.8. Proceso de fotocátalisis en los colorantes en presencia de PbMoO_4 bajo irradiación de luz ultravioleta.	78
Figura 4.9. Degradación fotocatalítica de los colorantes: rodamina B (a), índigo carmín (b), naranja G (c) y naranja metilo (d) en presencia de flujo de oxígeno (O_2) o de yoduro de potasio (KI) utilizando PbMoO_4 (Copp).	80
Figura 4.10. Degradación fotocatalítica de los colorantes: rodamina B (a), índigo carmín (b), naranja G (c) y naranja de metilo (d) en presencia de flujo de oxígeno (O_2) y de yoduro de potasio (KI) utilizando PbMoO_4 (Sono).....	82
Figura 4.11. Proceso de fotocátalisis en los colorantes en presencia de flujo de oxígeno (O_2) y de yoduro de potasio (KI) utilizando como fotocatalizador PbMoO_4 bajo irradiación de luz ultravioleta.....	83
Figura 4.12. Pruebas de estabilidad en la degradación fotocatalítica del índigo carmín utilizando como fotocatalizador PbMoO_4 (H60).....	84
Figura 4.13. Pruebas de estabilidad en la degradación fotocatalítica del índigo carmín utilizando como fotocatalizador PbMoO_4 (MW).....	85
Figura 4.14. Difractogramas de PbMoO_4 (H60) antes (a) y después (b) de su uso como fotocatalizador y los difractogramas de PbMoO_4 (MW) antes (c) y después (d) de su uso como fotocatalizador.	86

Figura 4.15. Contenido en carbón orgánico total (TOC) de los contaminantes orgánicos utilizando PbMoO_4 como fotocatalizador obtenido mediante coprecipitación (a), hidrotermal (b), sonoquímica (c) y radiación de microondas (d). 88

RESUMEN

La fotocatalisis heterogénea ha resultado ser un instrumento útil para la degradación de contaminantes orgánicos en la actualidad. Como tal, ha sido reconocido como una tecnología verde para el tratamiento de todas las clases de contaminantes. Debido a eso, la meta de esta investigación es la obtención de un nuevo fotocatalizador que sea capaz de eliminar contaminantes orgánicos de estructura molecular compleja, que por lo general están presentes en las aguas residuales de la industria textil.

Este trabajo de investigación consiste, primordialmente, en el desarrollo de varios métodos de síntesis para la obtención de nanopartículas de PbMoO_4 con la finalidad de modificar sus propiedades físicas y así poder incrementar la actividad fotocatalítica del semiconductor. Los métodos de síntesis utilizados fueron método convencional tradicional, coprecipitación, hidrotermal, sonoquímica y de radiación con microondas.

En cada muestra se realizó una caracterización estructural (difracción de rayos-X en polvo), óptica (espectroscopía de reflectancia difusa), textural (fisisorción de nitrógeno mediante el método BET) y morfológica (microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión). La evaluación de la actividad fotocatalítica de PbMoO_4 fue determinada en la degradación de contaminantes orgánicos bajo irradiación de luz ultravioleta.

De todos los experimentos realizados, la mejor actividad fotocatalítica de PbMoO_4 fue observada cuando el material obtenido por radiación con microondas fue utilizado en una dispersión de catalizador/colorante a pH 4 bajo irradiación de luz ultravioleta. En dichas curvas de variación de la concentración de RhB, IC, OG y MO en función del tiempo, se obtuvo la degradación total (100%) fue alcanzado después de 7 minutos de irradiación.

Se determinó la mineralización de los colorantes a CO_2 y H_2O es posible mediante el uso de PbMoO_4 preparados alcanzando un grado de mineralización satisfactorio para RhB, IC y OG después de 96 horas de irradiación de luz UV. En el caso MO, solo se logró mineralizar 71 y 60% utilizando como fotocatalizador PbMoO_4 (H60) y (MW), mostrando su comportamiento recalcitrante.

Los parámetros como el pH de la dispersión, el suministro de O_2 y la adición KI fueron examinadas para determinar el mecanismo de degradación en los colorantes estudiados. Finalmente, se corrobora la hipótesis de la presente investigación, logrando elaborar las nanopartículas PbMoO_4 que actúan como fotocatalizador, logrando incrementar su actividad fotocatalítica al modificar sus propiedades texturales, morfológicas y ópticas.

CAPITULO 1. ANTECEDENTES

1.1. INGENIERÍA QUÍMICA SUSTENTABLE

Actualmente las industrias se ven inmersas en un ritmo creciente de producción con el fin de abastecer las necesidades de consumo de una población mundial en aumento. La industria química es responsable del 7% del consumo total de energía a nivel mundial; misma que es generada por fuentes de energía no renovables; contribuyendo así, a la emisión y descarga de contaminantes en la atmósfera y en el agua [1].

Un caso muy conocido de impacto ambiental por contaminación industrial fue el envenenamiento causado por ingerir pescado contaminado en la Minamata, Japón en 1956; debido a las descargas de mercurio en la bahía, causando la muerte de personas y parálisis a más de diez mil personas durante más de 30 años. En la actualidad, la mayoría de los procesos y desarrollos tecnológicos siguen siendo todavía perjudiciales para el medioambiente, ya que sólo están orientados al crecimiento económico [2-4].

A principios de la década de los 60 comenzó a tomarse en consideración el efecto que la actividad humana tiene en el medioambiente, este contexto invitó a la discusión acerca de qué tipo de desarrollo podría favorecer el crecimiento económico y a la vez quitar favorecer el desarrollo social manteniendo un balance equilibrado con la naturaleza.

Este concepto fue definido como desarrollo sostenible en el informe de la ONU “Nuestro futuro común”, también conocido como informe Brundtland [5]. En este mismo informe, se define el desarrollo sustentable como el desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para cumplir con sus propias necesidades.

Con este nuevo enfoque, la ingeniería química juega un papel fundamental debido a dos razones:

- Ⓢ La industria química contribuye ampliamente al desarrollo económico y sus productos son absolutamente necesarios en la vida moderna.
- Ⓢ La mayor parte de los problemas ambientales pueden relacionarse directamente con las operaciones llevadas a cabo en los procesos químicos, con el uso de productos químicos y la generación de corrientes residuales.

Por tanto, los cambios en la industria química ante los retos planteados por el desarrollo sustentable [6] se pueden resumir en dos puntos básicos:

1. Desarrollar compuestos y materiales sustentables para nuevos productos.
2. Favorecer el desarrollo en base a las sustentabilidad, disminuyendo el uso de recursos en la producción y aplicación.

La industria química optó por un nuevo camino en el que se involucrara el desarrollo sustentable para la prevención de contaminación. Debido a esta preocupación, surgió un nuevo concepto conocido como “Química Verde” (o procesos más limpios) en la década de los 90.

1.2. QUIMICA VERDE

La “Química Verde” consiste en el desarrollo de metodologías para modificar la naturaleza de los productos o procesos químicos para reducir o eliminar el uso y producción de sustancias peligrosas; reduciendo de esta forma la contaminación, el riesgo para seres humanos y el medioambiente [7, 8]. Los programas de investigación en Química Verde han generado un considerable interés en todo el mundo por la posible contribución de la química a un desarrollo sustentable [9-13].

Debido a la concientización de los intereses gubernamentales e industriales hacia un mejor desarrollo de sustancias que tuviesen menores efectos nocivos hacia el ambiente y a la minimización de los residuos en los procesos químicos, se han realizado nuevas inversiones en Química Verde en China, Italia, Alemania, Francia y Reino Unido [14-17]. También otros países como Japón y la India [18-22], donde la industria química es una de las mayores fuentes de contaminación, están empezando a explorar las alternativas verdes. La Química Verde se guía de doce principios, conocidos como “The Twelve Green Chemistry Principles” cuya aplicación pretende ser la base para la consecución de una industria química sustentable [23, 24]:

1. Prevención: Evitar la producción de un residuo más que tratar de limpiarlo una vez que se haya formado.
2. Integración de materias: Las síntesis deberán diseñarse de manera que incorporen en el producto final, todos los materiales usados durante el proceso.

ANTECEDENTES

3. Síntesis que generen productos con toxicidad reducida: Las síntesis deberán utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.
4. Diseño seguro: Diseñar productos químicos eficaces pero no tóxicos.
5. Reducir el uso de sustancias auxiliares: Se evitará el uso de disolventes, reactivos de separación, etc. y en caso de utilizarlos que sean lo más inocuo posible.
6. Eficiencia energética: Los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. Utilizando síntesis a temperatura y presión ambiente.
7. Utilizar materias primas renovables: La materia prima ha de ser renovable, siempre que sea técnica y económicamente viable.
8. Reducción de derivados: Se evitará la formación de grupos de bloqueo, de protección/desprotección y modificación temporal de procesos físicos y químicos.
9. Catálisis: Se emplearán catalizadores (lo más selectivos posibles) en vez de reactivos estequiométricos.
10. Degradación limpia: Los productos químicos se diseñarán de tal forma que al finalizar su función no persistan en el medio sino que se transformen en productos de degradación inocuos.

11. Análisis continuo de contaminación: Las metodologías analíticas serán desarrolladas para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.

12. Seguridad intrínseca y prevención de accidentes: Se elegirán sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el potencial de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

En México se han realizado diversas actividades para el desarrollo de tecnología, así como para la optimización de procesos mediante el uso de sustancias químicas amigables con el ambiente, tanto por instituciones de investigación públicas o privadas, motivadas principalmente por incentivos económicos a través de los programas del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

Sin embargo, todavía no se tiene una verdadera sinergia entre la industria "como usuario final" y la investigación "como desarrollador de tecnología". En general, las actividades de prevención de la contaminación están centradas sólo en el cumplimiento de la normatividad, sin existir en muchos casos una verdadera conciencia sobre la problemática a la que nos enfrentamos en México.

Uno de los principales Principios de la Química Verde es el tema de la catálisis, ya que da lugar a reacciones más eficientes y selectivas permitiendo eliminar subproductos, así como permitir su reutilización [25, 26]. Adicionalmente permiten un menor consumo energético ya que se llevan a cabo en condiciones suaves.

Por lo tanto, el tema de catálisis es objeto de estudio de esta tesis doctoral. El presente trabajo se basa en el uso de la fotocatalisis heterogénea para la destrucción de contaminantes orgánicos en agua, como proceso compatible con las ideas de la Química Verde que se comentaron anteriormente.

1.3. CATÁLISIS

En la actualidad, la mayoría de los investigadores asocian a la catálisis con el desarrollo de nuevos procesos químicos benignos con el medio ambiente [9, 27-31]. El campo de aplicación de la catálisis abarca tanto la prevención de la contaminación mediante la elaboración de nuevas rutas catalíticas más limpias, así como su eliminación.

Por ejemplo, las zeolitas (polímeros cristalinos inorgánicos formados por aluminosilicatos y con estructuras abiertas) poseen un gran potencial en la síntesis de sustancias químicas mediante procesos ambientalmente amigables, pues su modificación química permite llevar a cabo reacciones con gran selectividad, así como su reutilización sin pérdida alguna en su actividad [32-41].

La biocatálisis también ha demostrado ser una tecnología útil para la industria química [42-46]. Un último ejemplo de rutas catalíticas limpias, para la síntesis de compuestos, consiste en el uso de óxidos metálicos sólidos para llevar a cabo reacciones de oxidación a temperatura ambiente con elevado rendimiento y con la recuperación del catalizador [47, 48]. En lo que respecta al uso de la catálisis para la eliminación de contaminantes, existen diversos métodos de oxidación que utilizan catalizadores sólidos para este fin.

La fotocatalisis heterogénea y otros procesos avanzados de oxidación, son también buenos ejemplos del tema en cuestión [49-51]. La fotocatalisis heterogénea permite la degradación e incluso la mineralización de contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en el agua o en el aire, básicamente mediante el uso de un semiconductor, una fuente de irradiación y la presencia de oxígeno en el medio de reacción.

Por ejemplo, el dióxido de Titanio (TiO_2) como fotocatalizador cumple con varios de los objetivos mencionados en los preceptos de la Química Verde [52-57]:

- Opera a temperatura ambiente (reacción en condiciones con bajo consumo energético).
- Actúa bajo la acción de luz ultravioleta (que puede ser reutilizado durante un largo periodo de tiempo) [58-60]
- No selectivo (oxidando tanto los compuestos tóxicos iniciales como los intermedios generados en las reacciones de oxidación).

En Japón, el TiO_2 se encuentra aplicado comercialmente en muchos productos de la vida diaria como cosméticos (antibacteriales) [61, 62], pinturas y cementos (descomposición de NOX, VOC's, etc.) [63-65], textiles, plásticos a prueba de manchas, papel, vidrios y espejos (efecto súper hidrofílico), purificador de aire y agua, etc. todo esto con la finalidad mejorar la calidad de vida de la sociedad [66], tal y como se muestra en la figura 1.1.

La fotocatalisis heterogénea es el tema principal sobre el que se desarrolla la investigación realizada que conforma la presente tesis doctoral. Por ese motivo, se presenta a continuación un amplio desarrollo del tema.



Figura 1.1. Esquema del cemento con propiedades fotocatalíticas como contribuyente en la eliminación de contaminantes tóxicos del ambiente urbano [67, 68].

1.4. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

En la fotocatalisis heterogénea se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato. Una de las aplicaciones de la fotocatalisis, como ya se ha comentado anteriormente, se encuentra en la resolución de problemas de interés ambiental [69, 70], como puede ser la depuración de agua o de aire, utilizando un semiconductor sensible a la luz como catalizador.

La fotocatalisis heterogénea es el proceso que implica un material sólido inorgánico semiconductor y una fuente de irradiación para promover una transformación química en la superficie del catalizador [71, 72] (en la interface líquido-sólido o gas-sólido, respectivamente). Un fotocatalizador natural es la clorofila de las plantas, la cual captura la luz del sol para convertir el agua y dióxido de carbono en oxígeno y glucosa.

En cambio, el fotocatalizador constituido por un semiconductor se activa por un proceso de excitación causado por radiación electromagnética de apropiada energía para promover la formación del par hueco-electrón. Mediante una serie de reacciones químicas, la presencia del fotocatalizador conduce a la descomposición de la materia orgánica en dióxido de carbono y agua, como se muestra en la figura 1.2.

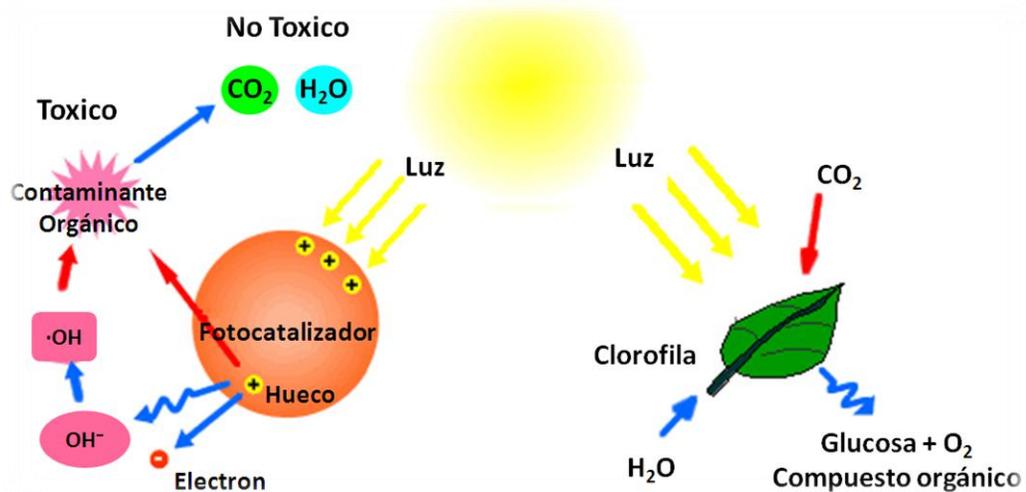


Figura 1.2. La fotocatalisis heterogénea y la fotosíntesis [73].

1.4.1. MECANISMO DE LA FOTOCATÁLISIS

La radiación incidente que pertenece a una región de longitud de onda (región visible o ultravioleta), pueden ser absorbidas por las partículas de un semiconductor para promover la excitación de un electrón de su capa de valencia a la de conducción y generar así un par hueco-electrón. En este proceso, la radiación no actúa como catalizador, sino como activador o inductor de la catálisis, consumiéndose en el proceso [74].

Los sólidos cristalinos poseen diferentes niveles energéticos (orbitales) en los cuales se encuentran alojados los electrones que los componen. Estos orbitales atómicos se agrupan en dos bandas diferentes en el caso de un semiconductor, las cuales están separadas por un espacio conocido como banda de energía prohibida o band gap (E_g) [75], que define las propiedades de absorción de la radiación electromagnética por un semiconductor.

En los materiales conductores, las bandas de conducción y de valencia se traslapan; en los semiconductores y aislantes existe un E_g que es una zona de alta energía en la que no existen orbitales y es inaccesible para los electrones, su amplitud oscila entre 1 y 4 eV para los semiconductores. Cuando un fotón de luz con una energía ($h\nu$) igual o superior al E_g del semiconductor incide sobre éste, promueve un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción.

Debido a esto, la banda de conducción está formada por orbitales ocupados por electrones provenientes de la capa de valencia y la banda de valencia a su vez está formada por orbitales vacíos de electrones [76].

Por lo tanto, se crea el par el hueco positivo (h^+) y un electrón (e^-). Esta etapa es llamada como estado de fotoexcitación del semiconductor. La longitud de onda de la luz [75] necesaria para la fotoexcitación es [75]:

$$\lambda = hc/E_g \quad (1.1)$$

Donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y E_g es la energía de la banda prohibida del semiconductor.

Los electrones y huecos fotogenerados pueden seguir diferentes caminos. Por un lado, el hueco y electrón migran rápidamente a la superficie del semiconductor, involucrándose en una transferencia electrónica con especies adsorbidas en la superficie de la partícula [77], ya sean especies orgánicas, inorgánicas o del mismo disolvente. En esta situación, los huecos pueden aceptar electrones de una especie donadora (D), de manera que esta especie se oxide, como la molécula de agua para formar gas de hidrógeno (H_2) y el radical hidroxilo ($\cdot OH$).

Al mismo tiempo, los electrones reducen a un aceptor de electrones (A) adsorbido en la superficie del semiconductor, normalmente reaccionan con la molécula de oxígeno (O_2) para formar el anión de superóxido ($O_2^{\cdot -}$) [78, 79]. Este ciclo continua mientras la radiación este presente, tal y como se muestra en la figura 1.3. Las reacciones que tienen lugar son [80]:



Los radicales obtenidos son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otras especies, incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia la solución y participar en una reacción química. En competición con el proceso de transferencia electrónica interfacial se encuentra el de recombinación electrónica, donde los electrones se desplazan a los lugares vacíos (huecos) que han dejado en la banda de valencia. Esto puede ocurrir tanto en el interior de la partícula del semiconductor como en su superficie, y va acompañada de liberación de calor [77].

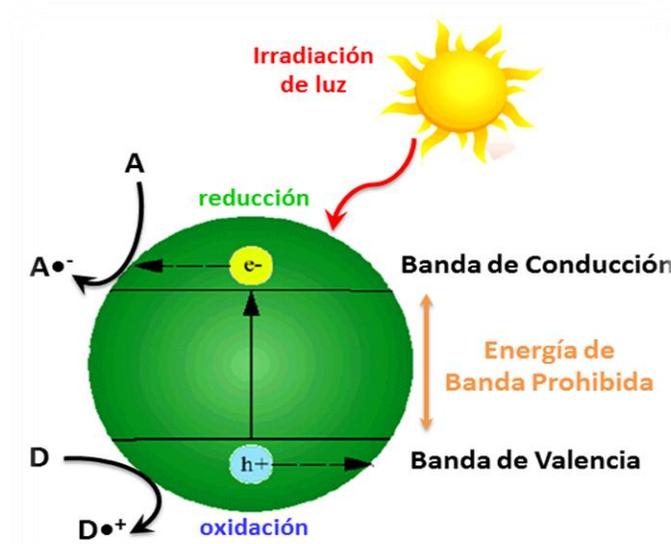


Figura 1.3. Intercambio electrónico en la superficie del catalizador.

Debe señalarse que la recombinación es perjudicial para la eficiencia del proceso de fotocatalisis, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor [81].

Evitar este proceso constituye un área de investigación importante en fotocatalisis heterogénea y también para otras aplicaciones de los semiconductores. La recombinación electrónica ha logrado disminuirse mediante diversas maneras:

1. Iluminación periódica controlada [82-85] (dando tiempo a que ocurran los procesos limitantes de la velocidad antes de introducir más fotones en el sistema).
2. Degradación de compuestos orgánicos asistida electroquímicamente [86-88] (se extraen los electrones fotogenerados del semiconductor mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre ánodo y el cátodo, aumentando de esta manera el tiempo de vida de los huecos).
3. Dopado del semiconductor con especies como Ag [89], Au [90], Cu [91], Fe₂O₃ [92], Pt [93], Sn [94], ZnO [95], entre otros (que según su concentración y tipo, pueden actuar como mediadores de la transferencia de carga interfacial o como centros de recombinación de cargas fotogeneradas, por lo que su efecto en la velocidad de reacción puede ser tanto positivo como negativo) [96].

En la presente investigación se ha trabajado con el semiconductor molibdato de plomo (PbMoO₄). En el siguiente sección, se detallan sus características y los procesos fotocatalíticos reportados por varios investigadores.

1.5. MOLIBDATO DE PLOMO

El molibdato de plomo es un mineral que puede ser elaborado sintéticamente, del grupo VI (metales de transición) según la clasificación de Strunz, formado por PbO y MoO_3 (figura.1.4) y por lo tanto su fórmula química es PbMoO_4 ; también llamado Wulfenita o Vulfenita.

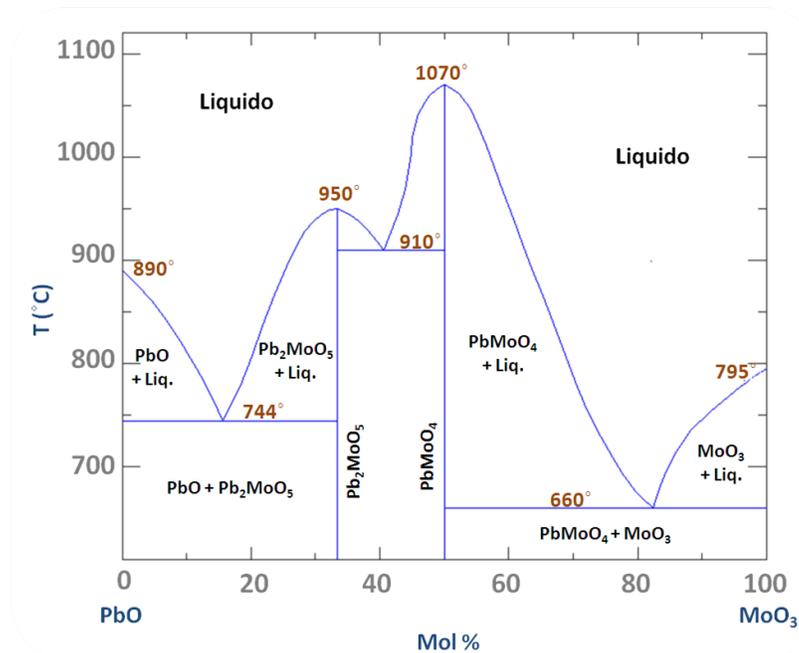


Figura 1.4. Diagrama de fases del sistema $\text{PbO}-\text{MoO}_3$ [97].

Su nombre actual le fue puesto en 1845 por el mineralogo austriaco Haidinger en honor de su compatriota el varón Franz Xaver Freiherr Von Wulfen [98], mineralogista que descubrió el mineral en la mina de Bleiberg – Carinzia (Austria) y lo describió con detalle por primera vez, incluyéndose al mineral en 1785 en el sistema mineralógico.

El PbMoO_4 es un óxido que ha despertado el interés de numerosos investigadores, debido a que es un candidato prometedor como un material acousto-óptico. Asimismo, debido a sus propiedades dieléctricas y ópticas se han desarrollado técnicas de crecimiento de cristal [99-103], propiedades dieléctricas [104-108], ópticas [109-112], entre otras. La síntesis de PbMoO_4 ha sido realizada por diversos métodos preparativos como reacción en estado sólido [113], evaporación [102], método Bridgman [114, 115], método Czochralski [116-118], sonoquímica [119], microondas [120] e hidrotermal [113, 121]. La estructura cristalina de PbMoO_4 es la tipo esquelita, caracterizada por su sistema tetragonal ($4/m$), como se muestra en la figura 1.5.

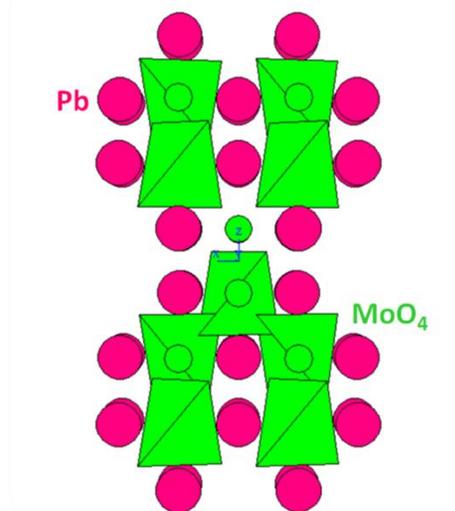


Figura 1.5. Estructura cristalina tipo esquelita de PbMoO_4 .

En la estructura ABO_4 la celda primitiva tiene dos unidades: A = cationes iónicos (A^{2+}) con un diámetro mayor a 1 Å como Ca, Ba, Sr, Pb; y la unidad BO_4^{2-} = aniones en coordinación tetraédrica (B = Mo, V o W). En el caso particular de PbMoO_4 los parámetros de red son $a = 5.4312$ Å, $c = 12.1065$ Å y $z = 4$.

ANTECEDENTES

Las propiedades físicas que destacan es su densidad de $6.5-7 \text{ g/cm}^3$ y su grado de dureza es entre 2.75 y 3. En años recientes, se ha reportado diversos materiales con estructura tipo esquelita con actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes orgánicos en medio acuoso y para la producción de O_2 como BaWO_4 [122], SrMoO_4 [113], PbWO_4 [123], BiVO_4 [124], etc.

Aunque anteriormente se ha reportado la fase PbMoO_4 como fotocatalizador en las reacciones anteriormente mencionadas, estos estudios se han limitado al uso del molibdato preparado por el método convencional de síntesis por reacción en estado sólido. La tabla 1-1 muestra los antecedentes publicados al respecto encontrados en la bibliografía.

El presente trabajo de investigación plantea el uso de síntesis alternas a las convencionales, para la obtención de PbMoO_4 con propiedades morfológicas y texturales que potencien su actividad fotocatalítica en la remoción de contaminantes orgánica en medio acuosa.

Tabla I-I. Antecedentes sobre el uso de PbMoO_4 como fotocatalizador.

Año	Autor	Resultados Obtenidos
1990	A. Kudo	Demostaron la presencia de actividad fotocatalítica en el PbMoO_4 para la producción de H_2 y O_2 a partir de una solución de metanol y nitrato de plata, respectivamente. Bajo irradiación de luz ultravioleta [125].
2007	Y. Shimodaira	Reportaron la preparación del $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, obtenido mediante la síntesis por reflujo, fue reportado como fotocatalizador activado con luz visible para la producción de H_2 y O_2 mediante la descomposición de agua con agentes de sacrificio [126].
2009	J. Bi	Prepararon PbMoO_4 por reacción en estado sólido e hidrotérmal, mostrando una alta actividad fotocatalítica para la degradación de Rodamina B (con flujo de O_2), ácido salicílico y benceno bajo irradiación de luz ultravioleta [113].
2011	G. Xing	Obtuvieron cristales de PbMoO_4 vía microemulsión mediante el método solvotérmal para la degradación de Rodamina B bajo irradiación de luz ultravioleta. [127]
2011	Y. Yong	PbMoO_4 preparado por hidrotérmal usado para la degradación fotocatalítica de clorobenzuron y se demostró que los huecos de la banda de valencia fue el factor predominante en la fotocatalisis.[128]

2012 Q. Wu La actividad fotocatalítica del PbMoO_4 impregnadas con CMS fue evaluada por la degradación de Rodamina B en la solución acuosa bajo la irradiación luz visible. [129]

2012 M. Hashim Reporto una morfología con plano preferencial (001) de PbMoO_4 , la cual proporciona más centros multiatómicos, que son el origen de los sitios activos para adsorción de O_2 y la causa de la alta actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B. [130]

1.6. HIPOTESIS

El molibdato de plomo (PbMoO_4) presentará actividad fotocatalítica para la degradación de colorantes orgánicos en medio acuoso, misma que puede ser potenciada mediante la obtención del molibdato por rutas de síntesis que modifiquen sus propiedades morfológicas y texturales.

1.7. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar PbMoO_4 por nuevas rutas de síntesis para modificar sus propiedades morfológicas y texturales para potenciar su actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes orgánicos en medio acuoso por efecto de radiación ultravioleta.

1.7.1 OBJETIVOS PARTICULARES

1. Sintetizar PbMoO_4 mediante diferentes métodos de síntesis como estado sólido, coprecipitación, sonoquímica, hidrotermal y microondas, con el fin de modificar sus propiedades morfológicas y texturales.
2. Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas, texturales y ópticas de los materiales a través de diversas técnicas como Difracción de Rayos-X en polvo (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), análisis de área superficial mediante el método BET y Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS).
3. Evaluar la actividad fotocatalítica de PbMoO_4 obtenido por diferentes rutas de síntesis, en la degradación de los colorantes orgánicos rodamina B, índigo carmín, naranja G y naranja metilo en medio acuoso a diferentes valores de pH bajo radiación ultravioleta.
4. Determinar el grado de mineralización de los contaminantes orgánicos mediante el análisis de carbón orgánico total (TOC) utilizando los materiales obtenidos como fotocatalizadores.
5. Proponer un posible mecanismo de degradación de los colorantes mediante el análisis del efecto del pH en el curso de la reacción, así como mediante la adición de secuestradores de aniones superóxido, radicales hidroxilos y de huecos.

CAPITULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. INTRODUCCIÓN

Existe una gran variedad de métodos para la síntesis de materiales, desde el más simple como el mezclar dos polvos para su tratamiento térmico llamado método cerámico tradicional o reacción en estado sólido, hasta los más complejos como el método de reflujo que implican el uso de equipo sofisticado; la elección del método dependerá de las propiedades que se requieran en el material, ya sea físicas, químicas, estructurales o morfológicas.

En la presente tesis doctoral, se utilizó como fotocatalizador el molibdato de plomo (PbMoO_4), obtenido mediante diferentes rutas de síntesis como el método cerámico tradicional, coprecipitación, hidrotermal, sonoquímica y microondas. La primera síntesis realizada fue el método cerámico tradicional, debido a que es un método práctico muy utilizado en la actualidad para determinar de manera primaria la actividad fotocatalítica del material.

Posteriormente, se optó por diseñar métodos de síntesis alternos para la obtención del molibdato, buscando mejorar su actividad fotocatalítica mediante la modificación de propiedades como el área superficial, cristalinidad y morfología. A continuación se describe detalladamente cada una de las rutas de síntesis diseñadas para la obtención de la fase PbMoO_4 .

2.2. MÉTODO CERÁMICO TRADICIONAL

Los reactivos departida para el método cerámico tradicional fueron MoO_3 [Merck, +99.9%] y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [Jalmek, 99%]. La síntesis del material es mostrada en la figura 2.1 y fue llevada a cabo de la siguiente manera: Primeramente, se pesaron ambos reactivos en cantidades estequiométricas, considerando la siguiente reacción:



Los polvos fueron mezclados con acetona mediante un mortero de ágata durante 15 minutos para homogeneizarlos. La mezcla obtenida se compactó en forma de pastilla por medio de una prensa mecánica. Las pastillas fueron colocadas en un crisol de porcelana y calcinadas a 950°C en un horno eléctrico durante 72 horas. La muestra fue enfriada a temperatura ambiente.



Figura 2.1. Esquema del método cerámico tradicional para la síntesis de PbMoO_4 .

2.3. MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN

Debido a que no se encontraron reportes en literatura sobre la preparación de PbMoO_4 mediante simple coprecipitación (figura 2.2), se diseñó un método de síntesis utilizando como referencia el artículo de preparación de WO_3 [131]. Los reactivos utilizados fueron $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [Jalmek, 99%] y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [Fluka, +99%]. Para la síntesis se prepararon dos soluciones acuosas:

- a) Se disolvieron 2.723 milimoles de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en 200 mL de agua destilada.
- b) Se disolvieron 2.723 milimoles de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 200 mL de agua destilada.

Enseguida, la solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ fue vertida lentamente gota a gota en la solución de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ permaneciendo en agitación vigorosa y originando una suspensión de color blanco. Se ajustó el pH a ~11 utilizando NH_4OH [Jalmek, 30%]. La suspensión fue mantenida en agitación durante 30 minutos adicionales.

Finalmente, el solvente de la suspensión fue evaporado a 70°C hasta la obtención de un sólido blanco (precursor). Dicho precursor fue calcinado a 350°C con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, manteniéndolo a dicha temperatura durante 24 horas. Posteriormente la muestra fue enfriada a temperatura ambiente.

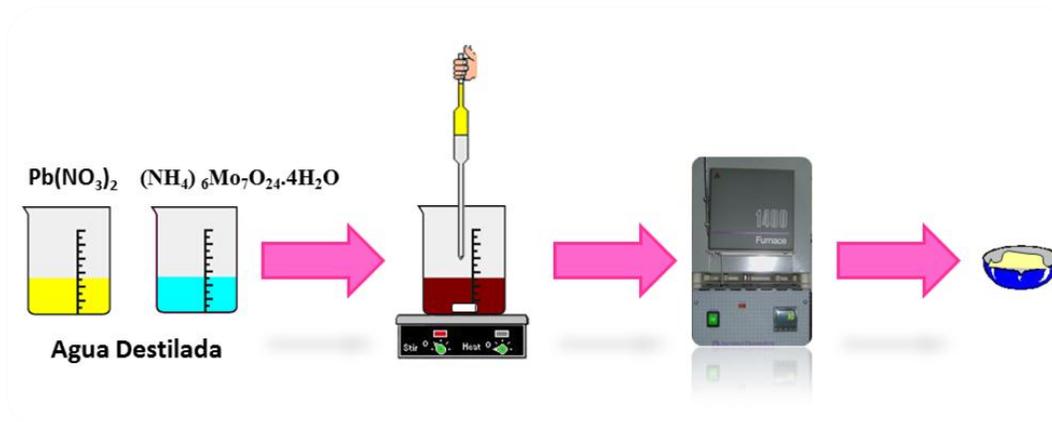


Figura 2.2. Esquema del método de coprecipitación para la síntesis de PbMoO_4 .

2.4. MÉTODO HIDROTHERMAL

En la preparación de PbMoO_4 mediante el método hidrotermal [121], como se muestra en la figura 2.3, se utilizaron como reactivos H_2MoO_4 [Productos Químicos Monterrey, 85%] y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [Jalmek, 99%]. Ambas sales fueron disueltas a una concentración de 5 milimoles en 75 mL de agua desionizada. Posteriormente, la disolución resultante se mantuvo en agitación vigorosa por 20 minutos dentro de un baño de ultrasonido con el fin de acelerar el proceso de coprecipitación. El pH de la disolución se ajustó a $\text{pH} = 11$ por adición de NH_4OH [Jalmek, 30%].

La suspensión se transfirió a la autoclave de acero inoxidable [Parr Instrument Company, mod. 4568]. El proceso hidrotermal se realizó a las temperaturas de 60 y 120 °C con una velocidad de calentamiento de $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ durante 10 minutos.

Transcurrido este tiempo, se realizaron varios lavados al precipitado resultante con el fin de neutralizar el pH (~ 7) y se procedió a la evaporación del solvente a 70°C .

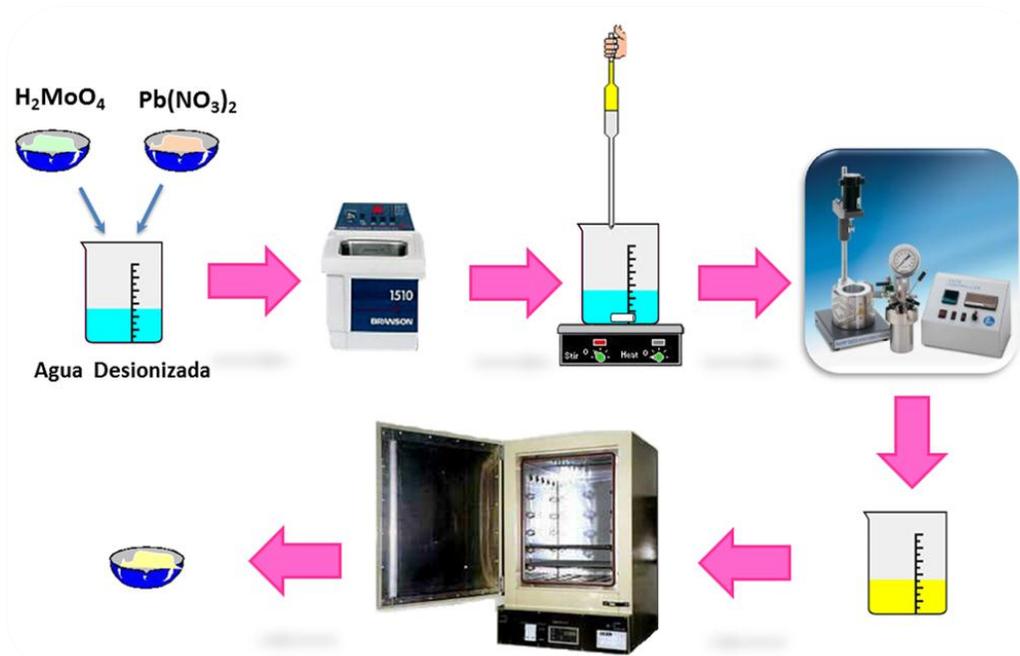


Figura 2.3. Esquema del método hidrotérmico para la síntesis de PbMoO_4 .

2.5. MÉTODO DE SONOQUÍMICA

El procedimiento para obtener PbMoO_4 mediante el método de sonoquímica (figura 2.4) fue obtenido de la literatura [119]. Los reactivos H_2MoO_4 [Productos Químicos Monterrey, 85%] y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [Jalmek, 99%] fueron disueltos en 50 mL de etilenglicol anhídrido [Sigma Aldrich, 99%] a una concentración de 5 milimoles de cada reactivo. La disolución se mantuvo mediante bajo agitación vigorosa durante 10 minutos para acelerar la coprecipitación del material y el pH se ajustó a 11 utilizando NH_4OH .

La disolución fue transferida a un baño de ultrasonido [Bransonic mod. 1510R-MT] donde la misma fue tratada por un espacio de 2 horas. El producto final fue lavado con etanol y agua destilada y el solvente fue evaporado lentamente a 70°C hasta obtener un sólido blanco.

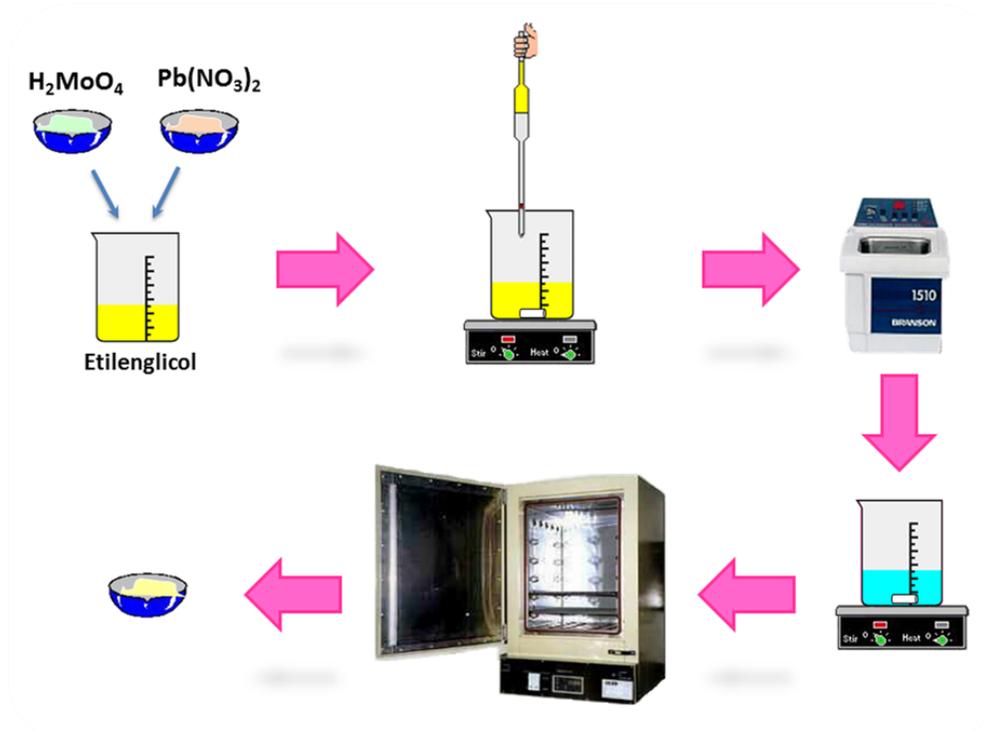


Figura 2.4. Esquema del método de sonoquímica para la síntesis de PbMoO_4 .

2.6. MÉTODO DE RADIACIÓN CON MICROONDAS

El PbMoO_4 fue obtenido mediante el empleo de microondas a través de la adaptación de un método de síntesis ya reportado [120], tal y como se muestra en la figura 2.5. Primeramente, se vertieron 15 mL de etilenglicol anhídrido [Sigma Aldrich, 99%] en un vaso de precipitado y fueron añadidos 5 milimoles de H_2MoO_4 [Productos Químicos Monterrey, 85%] y 5 milimoles de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [Jalmek, 99%] bajo agitación.

El pH de la disolución resultante se ajustó a 11 utilizando NH_4OH [Jalmek, 30%], manteniéndose la agitación vigorosa durante 30 minutos adicionales. Transcurrido dicho tiempo, la dispersión de color blanca fue transferida a un equipo de microondas convencional [Panasonic HP, 1200W] para someterla a un calentamiento mediante la aplicación del 50% la potencia del horno de 120W durante 20 minutos.

Esto significa que la potencia utilizada fue 120W en ciclos de 120s (60s prendido y 60s apagado). El precipitado obtenido fue lavado con etanol y agua desionizada. El producto final fue secado a 70°C durante varias horas.

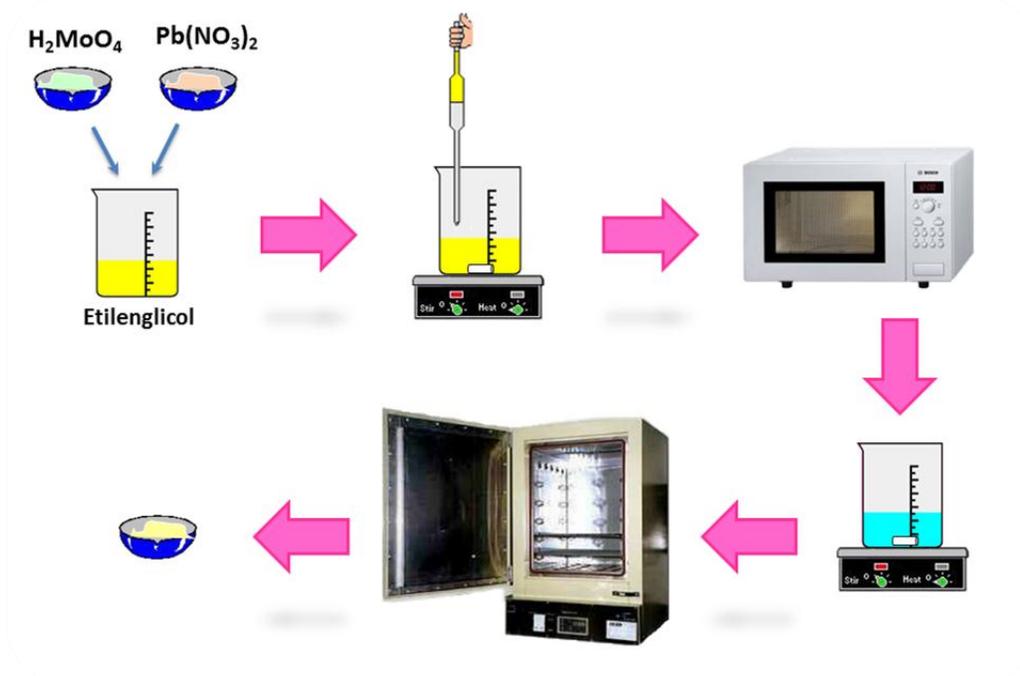


Figura 2.5. Esquema del método de síntesis de PbMoO_4 por microondas.

2.7. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Las muestras obtenidas mediante las distintas rutas de síntesis fueron caracterizadas con la finalidad de determinar sus propiedades fisicoquímicas, estructurales y morfológicas. Por lo tanto, se emplearon diferentes técnicas como difracción de rayos-X en polvo (DRX), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), fisisorción de nitrógeno (método BET), espectroscopía de absorción atómica (AA), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). A continuación se detalla las condiciones en que se llevó a cabo cada análisis.

2.7.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO

La formación de PbMoO_4 por los diferentes métodos de síntesis fue confirmada mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo; utilizando un difractómetro Bruker D8 Advanced con radiación de Cu K_α $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ y equipado con un detector Vantec de alta velocidad. El intervalo de medida del ángulo 2θ fue de 10° a 70° con un tamaño de paso de 0.05° . La identificación de la fase presente en cada muestra se realizó mediante el programa EVA con la base de datos Powder Diffraction File (PDF).

2.7.1.1. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE CRISTAL

El tamaño promedio de cristal fue calculado a partir de los diagramas de difracción de rayos-X mediante la ecuación de Scherrer [132]:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.2)$$

Donde D es el tamaño promedio del cristal, K es una constante igual a la unidad, β es el ancho de la reflexión más intensa en el diagrama de difracción, θ es la altura media de 2θ en el perfil de difracción más intensa y λ es la longitud de onda utilizada en la difracción.

2.7.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) con la finalidad de realizar la caracterización morfológica de los materiales obtenidos. Para dicho propósito, se utilizó como instrumento de emisión, un microscopio FEI Nova Nano SEM de bajo vacío con un voltaje máximo de aceleración de 3 kV. Las muestras fueron dispersadas en etanol, para posteriormente depositarlas en obleas de óxido de silicio (SiO_2) para su análisis.

2.7.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

De manera complementaria, la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utilizó para analizar la morfología de los materiales con mayor detalle, así como el tamaño de las partículas primarias. Las muestras fueron dispersas en etanol y depositadas en rejillas recubiertas con una película de "lacey carbon". El microscopio electrónico de transmisión utilizado fue un TECNAI G2 F20 X-Twin de FEI.

2.7.4. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

Una de las principales propiedades de los fotocatalizadores es su área superficial y se puede determinar mediante el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), cuyo principio es la fisisorción de nitrógeno sobre la superficie de un sólido. Las pruebas se realizaron en un analizador Japan Minisorp II, las muestras fueron previamente desgasificadas mediante un tratamiento térmico a vacío a 50 ó 150°C según la muestra a medir.

Típicamente se depositaron 150 mg de muestra en una celda de cuarzo con terminación en forma de bulbo, para ser posteriormente sumergida en nitrógeno líquido a -196°C y se realizaron mediciones de adsorción-desorción de gas de nitrógeno (gas inerte). Los datos del área superficial fueron evaluados en P/P_0 en el intervalo de área BET establecido entre 0.05 y 0.35.

2.7.5. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA

Para calcular los valores de la energía de banda prohibida (E_g) se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 con esfera de integración. El E_g de los materiales fue calculado a partir de la ecuación de la energía [75]:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.3)$$

Donde h es la constante de Planck (6.63×10^{-34} J.s), c es la velocidad de la luz (3×10^8 m.s⁻²) y λ es la longitud de onda en la cual absorbe el material.

Las muestras se depositaron en un portamuestra de polietileno, el cual fue colocado entre un patrón estándar de sulfato de bario y la esfera de integración para generar un barrido espectral a las longitudes de onda especificadas. Para obtener λ , primero se trazaron dos tangentes en el espectro de absorción y con la intersección de ambas tangentes se obtuvo el valor de la longitud de onda de máxima absorción.

2.7.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Con el fin de determinar el carácter inocuo de PbMoO_4 en medio acuoso se realizó un análisis de iones Pb por absorción atómica. Primero se agregó 200 mg del catalizador en 200 mL de agua destilada y se mantuvo en agitación durante 4 horas. Posteriormente, se obtuvo una alícuota y se separó el catalizador de la solución mediante centrifugación a 400 RPM durante 15 minutos. La muestra obtenida fue analizada mediante un espectrofotómetro Thermo Electron Corporation AA VP100.

2.8. PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS

2.8.1. CURVA DE CALIBRACIÓN

Para determinar la evolución de concentración del colorante en función del tiempo de irradiación, se empleó el método de colorimetría, analizando muestras con distintos tiempos de irradiación utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 35.

Se prepararon soluciones estándar a concentraciones conocidas de rodamina B (CAS: 81-88-9), índigo carmín (CAS: 860-22-0), naranja G (CAS: 1936-15-8) y naranja metilo (CAS: 547-58-0) con el fin de obtener una curva de calibración a la longitud de onda de máxima absorción de cada colorante, la cual se muestra en la tabla II-I.

Tabla II-I. Colorantes utilizados con su longitud de onda de máxima absorción y las concentraciones empleadas en diferentes experimentos.

Colorantest	Longitud de onda de máxima absorción (nm)	Concentración (mg.mL ⁻¹)	Concentración TOC (mg.mL ⁻¹)
rodamina B	554	5	50
índigo carmín	610	30	100
naranja G	485	20	50
naranja de metilo	464	20	50

2.8.2. REACTOR FOTOCATALÍTICO

Las reacciones de degradación fotocatalítica se llevaron a cabo en un reactor de inmersión tipo Batch con una capacidad de 500 mL, tal y como se muestra en la Fig. 2.6. El reactor cilíndrico consta de una chaqueta de enfriamiento, la cual se encuentra unida al recipiente en forma de anillo. En el reactor circula agua a 20°C con un flujo de 15 L.min⁻¹ mediante un recirculador de agua Fisher Isotemp modelo 3006D, con la finalidad de mantener la dispersión solución – fotocatalizador a temperatura ambiente.

La tapa del reactor es la parte en la cual se coloca la lámpara inmersa en la solución, la cual tiene dos orificios: uno para el burbujeo de oxígeno o nitrógeno, y el otro utilizado para la toma de alícuotas durante la reacción de degradación. Las lámparas utilizadas fueron una lámpara de xenón de 10,000 K con un flujo luminoso de 2100 lúmenes.



Figura 2.6. Reactor tipo Batch con inmersión de lámpara.

2.8.3. METODOLOGÍA PARA LAS PRUEBAS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

Los experimentos fotocatalíticos (Fig. 2.7) se realizaron a una relación 1:1 entre el fotocatalizador y el volumen de la solución del colorante, a temperatura ambiente, los cuales se describen a continuación:

1. Se agregaron 200 mg del fotocatalizador en 200 mL de una solución acuosa de colorante a una concentración específica (ver tabla II-I). Después, se ajustó el pH de la solución a 4 ó 10 con la adición de HNO_3 o NH_4OH , respectivamente.
2. Se colocó la dispersión en un baño de ultrasonido durante cinco minutos para eliminar aglomerados en el material sólido.
3. Se vertió la dispersión en el reactor fotocatalítico y se puso en agitación a 700 RPM durante la reacción. Posteriormente, se colocó en una caja negra para mantener la dispersión en oscuridad durante 60 minutos hasta alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción entre el catalizador y el colorante.
4. Transcurrido este tiempo, se encendió la lámpara y se tomaron alícuotas a diferentes intervalos de tiempo.
5. Las alícuotas fueron centrifugadas durante 20 minutos a 4,000 RPM con el fin de separar el catalizador.
6. La solución resultante fue analizada mediante un espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 35) a la longitud de onda de máxima absorción de cada colorante.

Los datos obtenidos fueron graficados para conocer el orden de reacción. Luego, se calcularon los parámetros cinéticos como la constante de velocidad de reacción y el tiempo de vida media.

Esto, con la finalidad de evaluar la eficiencia fotocatalítica de los catalizadores utilizados. En la tabla II-II, se muestra los cálculos para parámetros cinéticos según su orden de reacción. Donde t es el tiempo, k es la constante de velocidad de reacción aparente, C es la concentración a un tiempo t y C_0 es la concentración inicial.

Tabla II-II. Parámetros cinéticos para reacciones con diferentes órdenes de reacción[133].

	Orden Cero	Primer Orden	Segundo Orden
Velocidad de reacción (k)	$-\frac{d[C]}{dt} = k$	$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]$	$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]^2$
Integración de k	$[C] = [C_0] - kt$	$[C] = [C_0]e^{-kt}$	$-\frac{1}{[C]} = \frac{1}{[C_0]} + kt$
Grafica linear para determinar k	$[C]$ vs. t	$\ln[C]$ vs. t	$\frac{1}{[C]}$ vs. t
Tiempo de vida media ($t_{1/2}$)	$\frac{[C_0]}{2k}$	$\frac{\ln(2)}{k}$	$\frac{1}{[C_0]k}$

2.8.4. DETERMINACIÓN DE CARBÓN ORGÁNICO TOTAL

Se realizaron mediciones de Carbón Orgánico Total (TOC) utilizando un equipo VSCN SHIMADZU para determinar el grado de mineralización en las soluciones acuosas de cada colorante, utilizando el método de medición compuesto por tres pasos: oxidación por combustión catalítica, oxidación húmeda y detección mediante un haz infrarrojo no dispersivo.

Se utilizó agua CROMASOLV HPLC (Sigma Aldrich) para preparar una solución acuosa de 250 mL con cada colorante a la concentración indicada en la tabla II-I. Enseguida, se agregaron 250 mg del fotocatalizador a la solución acuosa para mantener la relación solución – fotocatalizador en 1 mg.mL^{-1} . La suspensión resultante fue colocada en un baño de ultrasonido durante 5 minutos, después se colocó en el reactor fotocatalítico ubicado en el interior de una caja negra para mantenerlo en oscuridad durante 60 minutos.

Transcurrido ese tiempo, se tomó la alícuota inicial de 10 mL (como tiempo cero) y posteriormente la lámpara de xenón fue encendida durante 96 horas. Se tomaron alícuotas cada 24 horas, las cuales se centrifugaron a 4000 RPM durante 15 minutos. Para este análisis, en la muestra se colocó la sonda de inyección, la cual transporta la muestra a la cámara de reacción.

Esta cámara contiene un catalizador oxidante a 680°C . El catalizador oxidante tiene la finalidad de oxidar el carbono orgánico e inorgánico a dióxido de carbono (CO_2) a una temperatura alta con el fin de evaporar el agua. El CO_2 fue transferido al analizador de infrarrojo no dispersivo para calcular la cantidad de carbono orgánico total en mg.mL^{-1} .

APITULO 3: CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

3.1. INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se presentará la caracterización realizada en las muestras de PbMoO_4 preparadas por los métodos de síntesis identificados como cerámico tradicional (SS), coprecipitación (Copp), hidrotermal (H60), sonoquímica (Sono) y radiación con microondas (MW).

Como primer punto se discutirá la caracterización estructural realizada por difracción de rayos-X en polvo (DRX), con la finalidad de determinar la formación del enrejado cristalino de PbMoO_4 y comprobar su pureza al nivel de resolución de esta técnica experimental.

En un siguiente punto, se discutirán las propiedades ópticas y superficiales de las muestras preparadas, mediante el cálculo de la energía de banda prohibida (E_g) a través de mediciones de espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) y el análisis de área superficial evaluada mediante el método Brunauer, Emmett y Teller (BET), respectivamente.

Por último, se analizará la caracterización morfológica, la cual consta de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) para estudiar la dispersión, morfología y tamaño de las nanopartículas sintetizadas.

3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO

Las muestras preparadas mediante los diferentes métodos de síntesis fueron caracterizadas estructuralmente mediante difracción de rayos-X en polvo, tal y como se muestra en la figura 3.1.

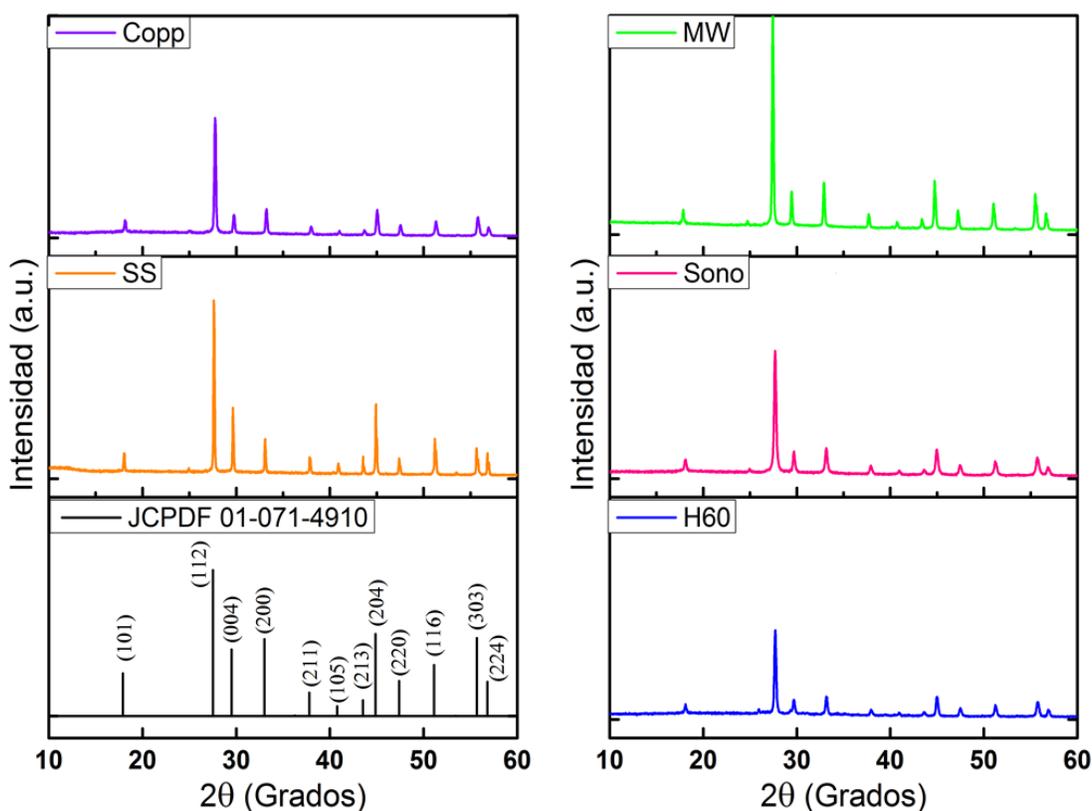


Figura 3.1. Difractogramas de PbMoO_4 obtenido mediante el método cerámico tradicional (SS), coprecipitación (Copp), hidrotérmal (H60), sonoquímica (Sono) y radiación con microondas (MW).

En términos generales, en todos los diagramas de difracción de las muestras sintetizadas la totalidad de las líneas de difracción presentes correspondieron con las esperadas para la estructura tetragonal de PbMoO_4 , de acuerdo a la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) No. 01-071-4910 con un grupo espacial $I41/a$.

En particular, la muestra sintetizada por radiación con microondas (MW) presentó la mayor cristalinidad, como lo demuestra su difractograma con líneas de difracción bien definidas y altas intensidades. La muestra sintetizada por el método cerámico tradicional (SS) también presentó mayor cristalinidad en comparación con los otros métodos de síntesis, excepto para el método de radiación con microondas.

La mayor dificultad encontrada durante la síntesis de PbMoO_4 (SS) es el empleo de alta temperatura, la cual promueve la volatilización de MoO_3 aun cuando la mezcla reactiva se empastilla para minimizar la pérdida del óxido. Esta razón puede ser la causa que justifique el que por este método de síntesis (SS) no se obtuviera la mayor cristalinidad debido a una ligera desviación estequiométrica o bien a las vacancias de oxígeno generadas durante la síntesis [110]. El color ligeramente amarillento en la muestra final parece aportar evidencias a lo anteriormente propuesto.

3.2.2. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE CRISTAL

Para calcular el tamaño de cristal promedio se utilizó la ecuación de Scherrer descrita en la sección 2.7.2.1 empleando los valores experimentales de 2θ de la línea de difracción más intensa de PbMoO_4 .

Los valores obtenidos de tamaño de cristal fueron de un orden similar como se muestra en la Tabla III-I, destacando el tamaño de partícula de PbMoO_4 (Sono) con valores de tamaño de partícula sensiblemente menores al promedio general obtenido para el resto de métodos de síntesis.

Tabla III-I. Tamaño de cristal promedio de PbMoO_4 obtenido por diferentes métodos de síntesis.

Método de Síntesis	Tamaño de cristal promedio (nm)
Cerámico Tradicional (SS)	47
Coprecipitación (Copp)	44
Hidrotermal (H60)	41
Sonoquímica (Sono)	26
Microondas (MW)	41

3.3. PROPIEDADES ÓPTICAS

3.3.1. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA

Mediante la ecuación de la energía (sección 2.7.3) se determinó la energía de banda prohibida (E_g) de los materiales preparados, utilizando la esfera de integración en un espectrofotómetro UV-Vis. La finalidad de obtener la energía de banda prohibida es determinar el tipo de irradiación con la que el material puede presentar actividad fotocatalítica.

En la Tabla III-II se muestran los valores de E_g obtenidos para cada muestra a partir de sus correspondientes espectros de reflectancia difusa. Todas las muestras obtenidas presentaron un valor de E_g mayor a 3 eV, lo cual define que son fotocatalizadores que pueden ser activados mediante radiación ultravioleta, por lo tanto, requieren más energía para activarse que los fotocatalizadores activados por radiación visible.

Tabla III-II. Propiedades físicas de PbMoO_4 preparado por diferentes métodos de síntesis.

Método de Síntesis	Temperatura de calcinación (°C)	Energía de banda prohibida (eV)	Area superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Cerámico tradicional (SS)	950	3.10	0.20
Coprecipitación (Copp)	350	3.16	1.18
Hidrotermal (H60)	70	3.09	2.71
Sonoquímica (Sono)	70	3.19	5.98
Microondas (MW)	70	3.17	2.52

3.4. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

3.4.1. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

Para determinar el área superficial de los materiales sintetizados se realizaron análisis de fisisorción de nitrógeno utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

En la figura 3.2 se observan las isothermas de absorción-desorción de las muestras sintetizadas por los diferentes métodos de síntesis utilizados. Todas las isothermas del PbMoO_4 son del tipo II, correspondiente a materiales no porosos debido a su débil interacción entre la superficie y el gas a absorber. Los valores obtenidos de área superficial no superaron en ningún caso los $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, siendo la muestra PbMoO_4 (SS) la que exhibió el valor más pequeño de área, como se observa en la tabla III-II.

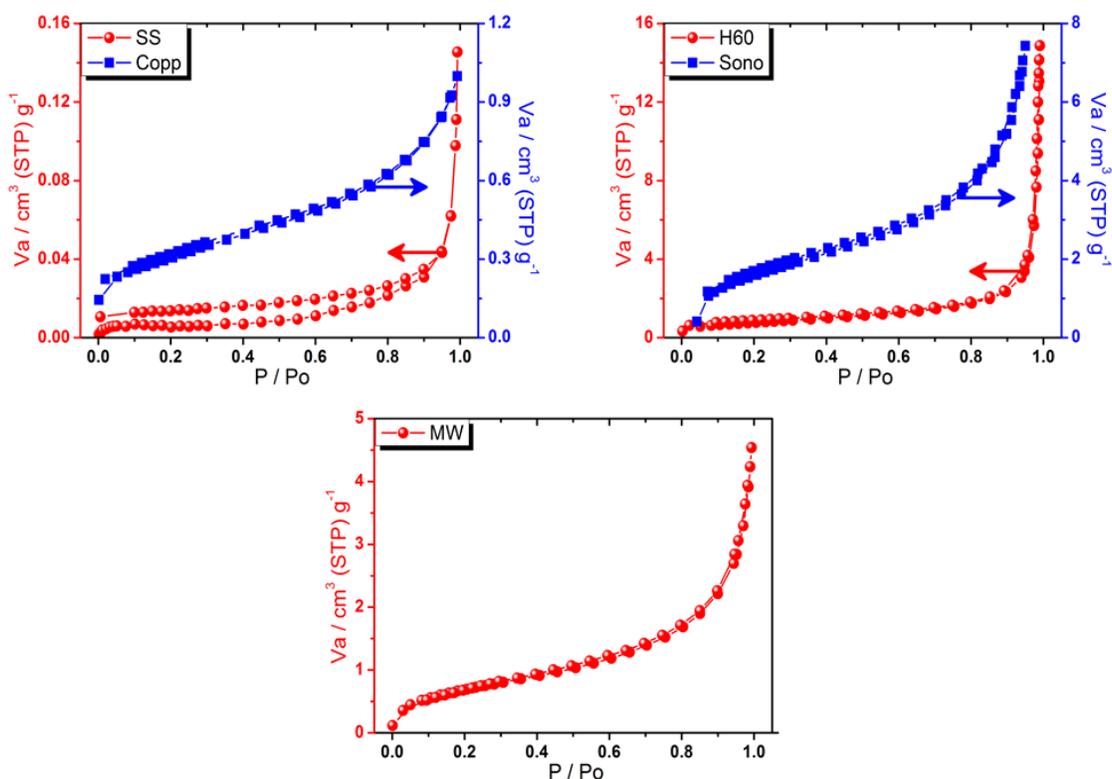


Figura 3.2. Isothermas de absorción-desorción de PbMoO_4 obtenido mediante el método cerámico tradicional (SS), coprecipitación (Copp), hidrotérmico (H60), sonoquímica (Sono) y radiación con microondas (MW).

Lo anterior es entendible debido a que la alta temperatura de síntesis promueve un proceso natural de crecimiento de partícula mediante un mecanismo de sinterización. Cuando PbMoO_4 fue sintetizado por el resto de los métodos de síntesis, el área superficial del material se incrementó en aproximadamente un orden de magnitud, alcanzando un valor máximo de $5.98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para PbMoO_4 (Sono).

Aunque este valor representa un incremento de 30 veces en el valor de área superficial con respecto a PbMoO_4 (SS), en términos absolutos representa un valor aun pequeño de área superficial para el fotocatalizador. Dadas las diferentes condiciones experimentales en que fue sintetizado PbMoO_4 , especialmente a bajas temperaturas de síntesis, los resultados globales indican una dificultad inherente al óxido para obtener áreas superficiales mayores.

3.5. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

3.5.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Las muestras obtenidas de PbMoO_4 fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) con la finalidad de conocer sus características morfológicas. La muestra obtenida por el método cerámico tradicional presentó una morfología de forma tipo roca con ausencia de aglomerados, como se muestra en la figura 3.3 inciso a, b y c. El tamaño observado para las partículas en el orden de las micras, está en concordancia con el valor de área superficial alcanzado de apenas $0.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

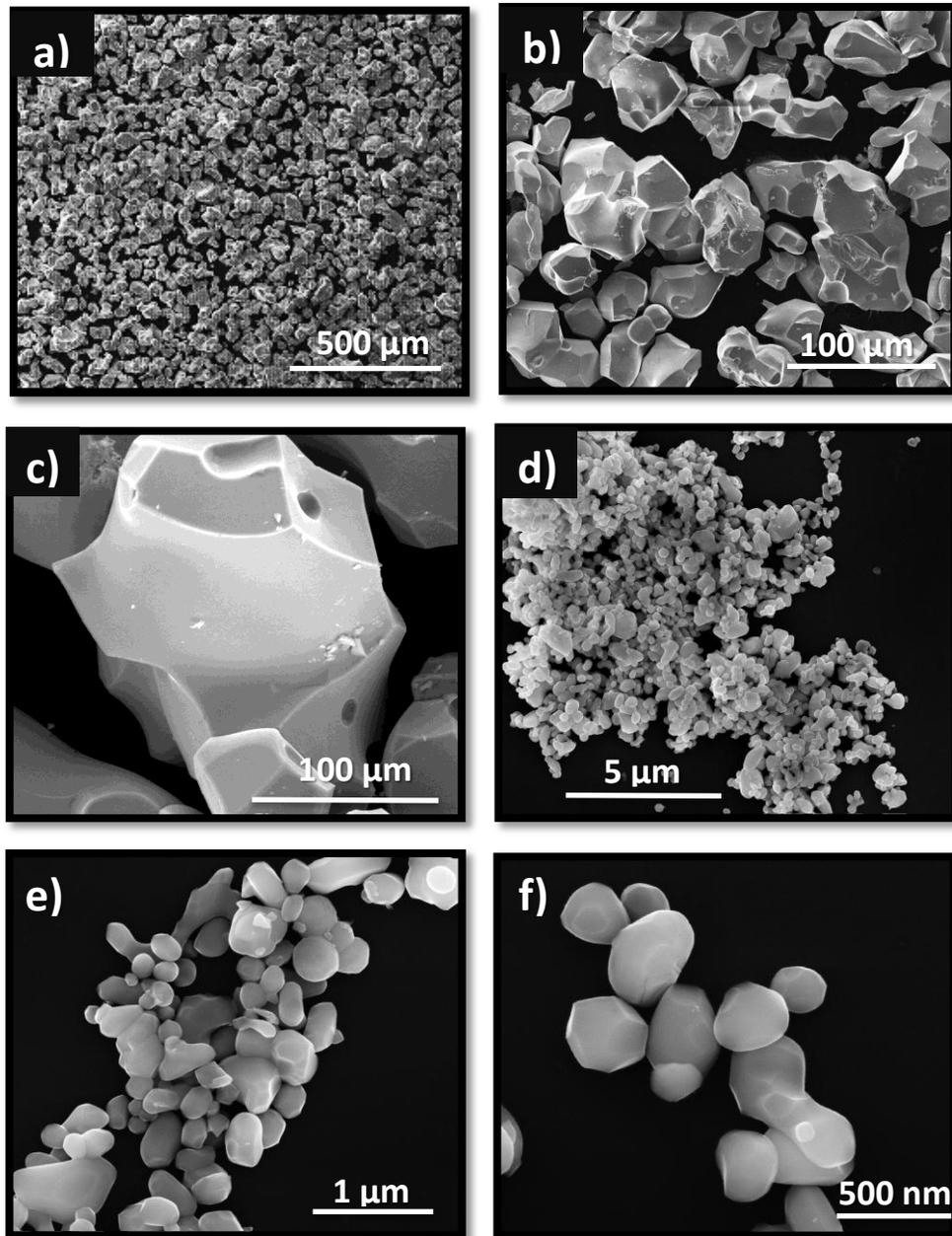


Figura 3.3. Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de las muestras preparadas por el método cerámico tradicional (a, b, c) y por el método de coprecipitación (d, e, f).

La morfología desarrollada está asociada con el hecho de que en el método cerámico tradicional no hay un control del tamaño y morfología de las partículas debido a que la fase es formada por un mecanismo de difusión. En este mecanismo, los átomos pueden desplazarse de una posición a otra a través de las redes cristalinas de reactivos y productos sólo si tienen la energía de activación y si existen vacantes u otros defectos cristalinos en la estructura para que ellos los ocupen.

La fase obtenida mediante el método de coprecipitación presentó una morfología irregular tipo oval en sus partículas con un tamaño menor al observado para PbMoO_4 (SS), con valores menores a $1 \mu\text{m}$, tal y como se muestra en la figura 3.3 inciso d, e y f. La figura 3.4, plantea la representación esquemática de la formación de las partículas de PbMoO_4 durante la síntesis por el método de coprecipitación. La morfología de las partículas es atribuido a la velocidad de nucleación de la fase cristalina [134], es decir, es causada por el mecanismo de coalescencia ocasionado el solvente utilizado en la reacción de síntesis.

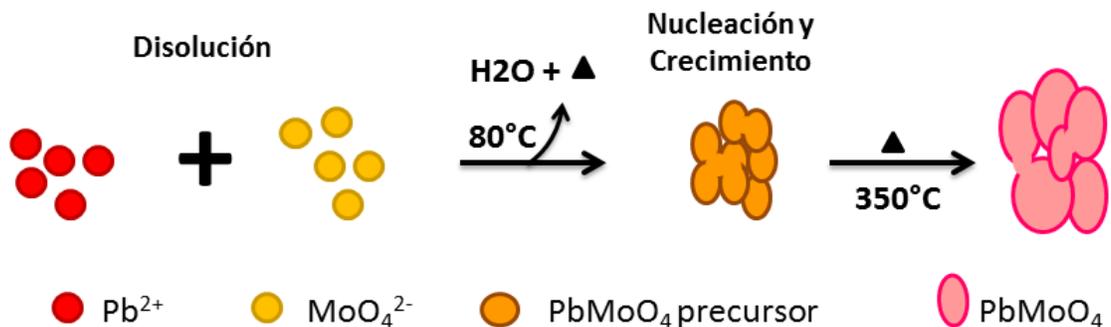


Figura 3.4. Representación esquemática del proceso de formación de partículas PbMoO_4 por el método de coprecipitación.

La muestra obtenida mediante el método hidrotermal presentó una morfología de sus partículas en forma octaédrica o de bipirámide, originada por el crecimiento preferencial de la partícula como se observa en la representación esquemática en la figura 3.5, en el cual la agregación de partículas promueve la coalescencia de octaedros individuales para la obtención de octaedros con dimensiones en micrómetros.

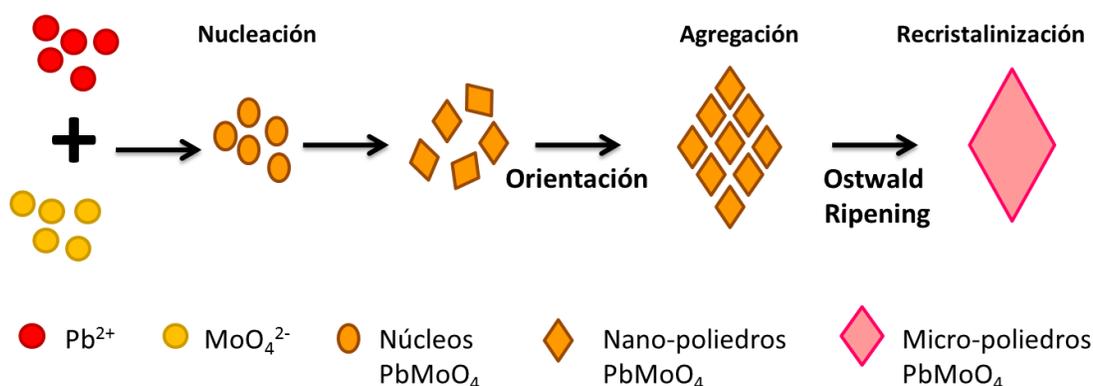


Figura 3.5. Representación esquemática de la formación de partículas de PbMoO_4 por el método de hidrotermal.

Este tipo de morfología ha sido reportada en la literatura en otros materiales que también presentan estructura esquelita [135-138]. Esta morfología es ocasionada por la temperatura y la presión utilizada en el reactor hidrotermal, ya que es capaz de promover el mecanismo de nucleación, agregación y recristalinización. En el proceso de coalescencia [121] se incrementa la concentración de partículas, que durante su crecimiento causa la formación de defectos superficiales en sus caras [121]. Las partículas presentaron una orientación preferencial al plano cristalográfico [001], ya que los cristales tienden a formarse en una mayor velocidad de crecimiento en esa dirección [121, 139, 140], como se muestra en la figura 3.6 inciso a, b y c

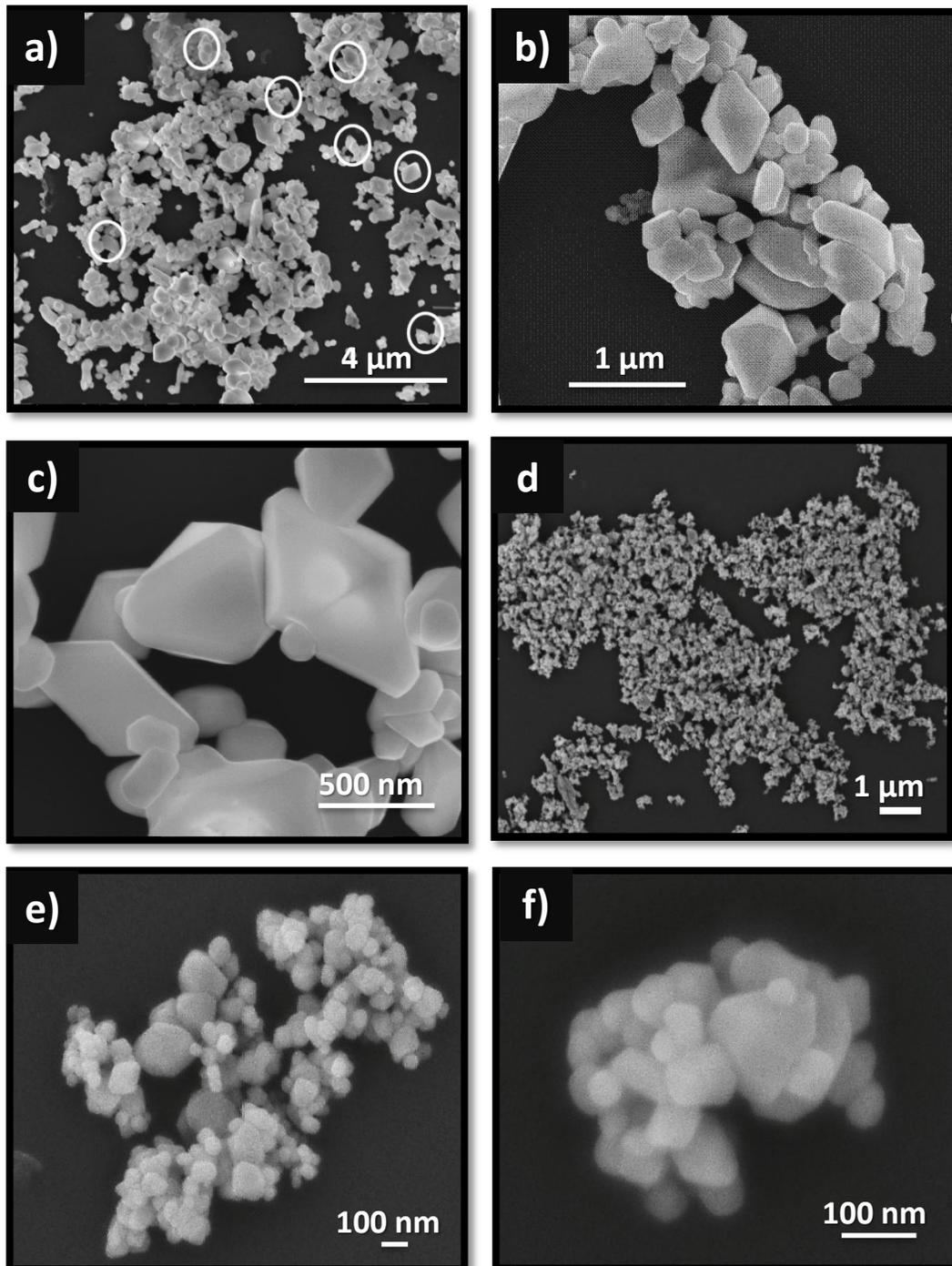


Figura 3.6. Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de la muestra preparada por el método de hidrotérmal (a, b y c) y por sonoquímica (d, e, f).

Las nanopartículas obtenidas mediante el método de sonoquímica, con frecuencias entre 20 kHz y 10 MHz, mostraron una morfología semiesférica utilizando como medio dispersante etilenglicol (EG), como se muestra en la figura 3.6 inciso d, e y f. El EG actúa como disolvente que controla el crecimiento de las partículas. Los efectos físicos del ultrasonido como la cavitación originan núcleos limitados durante la etapa de crecimiento de las partículas por el tiempo de duración de los colapsos de implosión de las burbujas en un líquido ($> 1\text{ns}$).

La implosión crea un torpedo microscópico de líquido que sale expulsado de la burbuja en colapso a velocidades mayores a $1000\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ desarrollando presiones del orden de 10 kbar y temperaturas entre 5000 y 25000 K. Dicha implosión ocasiona una distribución homogénea en el tamaño de cristal, tamaño de partícula, disminuye la formación de aglomerados y se obtiene una morfología definida. La representación esquemática de la formación de las partículas se muestra en la figura 3.7.

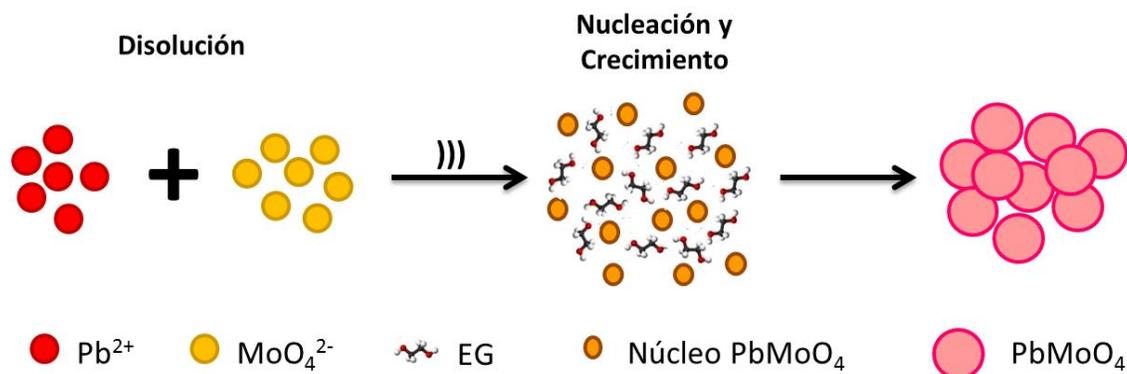


Figura 3.7. Representación esquemática de formación de partículas de PbMoO_4 por el método de sonoquímica.

En la figura 3.8 se muestran las imágenes obtenidas para la muestra de PbMoO_4 (MW), donde las nanopartículas tienen una morfología en forma ovalada. Este método de síntesis ha recibido especial atención debido a sus ventajas en la formación de materiales inorgánicos de tamaño nanométrico [120, 141-143] con una mayor homogeneidad en el tamaño de grano y un alto grado de cristalinidad.

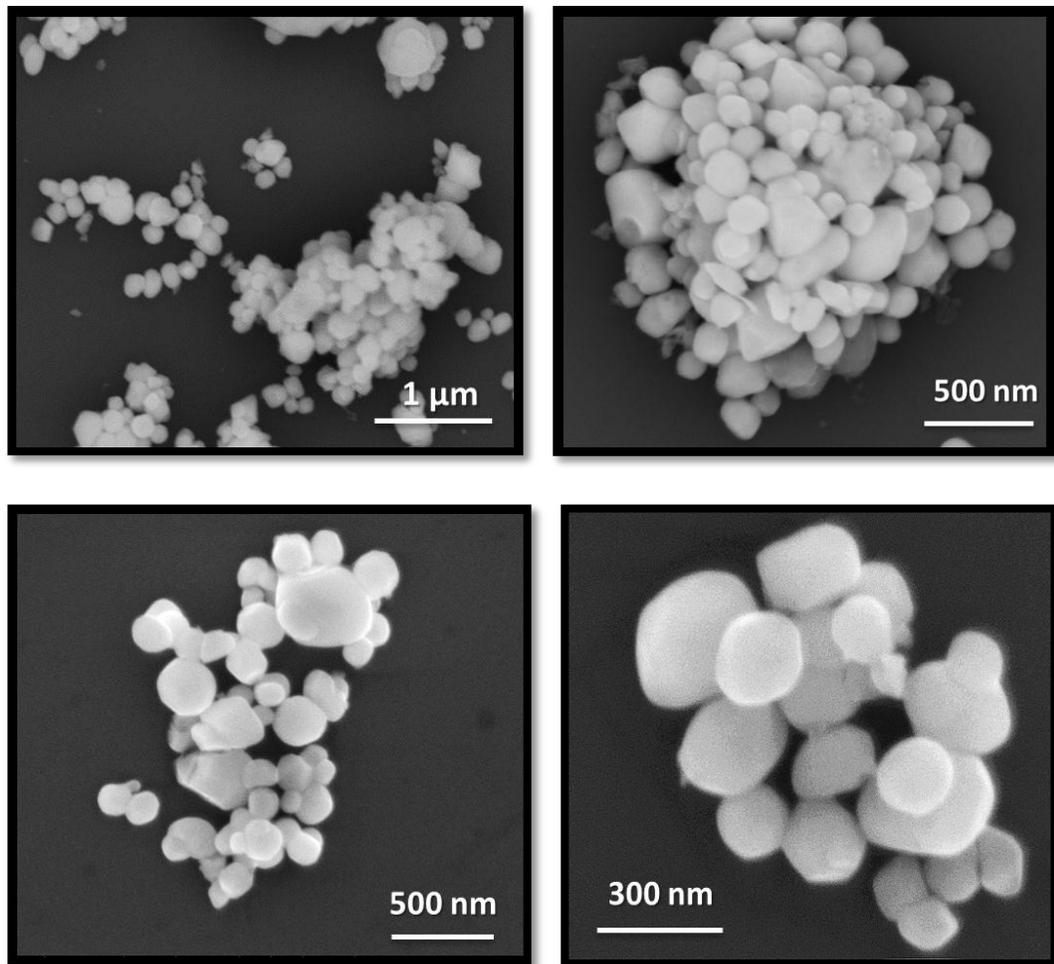


Figura 3.8. Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de la muestra preparada mediante radiación con microondas.

La radiación con microondas produce un calentamiento muy rápido de toda la suspensión que favorece la nucleación de los cristales alcanzando una distribución de tamaño de partícula homogénea [11, 144, 145]. La energía eléctrica suministrada al horno se transforma en ondas de alta frecuencia (300 MHz a 30GHz) que pueden penetrar hasta 2.5 cm de la muestra causando un calentamiento desde el interior hasta el exterior de la misma.

En el calentamiento convencional el calor se transfiere desde el exterior hacia el interior de la muestra por conducción y convección; de este modo, se favorece más el crecimiento de los cristales que la nucleación, como ocurre con PbMoO_4 (SS). En la figura 3.9 se muestra la representación esquemática de la formación de las partículas por el método de radiación con microondas. Primeramente, los iones Pb^{2+} están disueltos en el etilenglicol (EG), que actúa como disolvente.

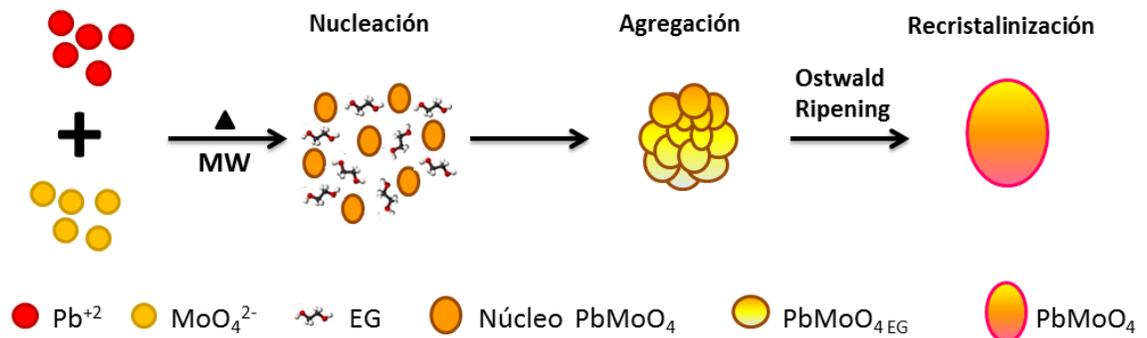


Figura 3.9. Representación esquemática de formación de partículas de PbMoO_4 por el método de radiación con microondas.

Enseguida, se agregaron los iones MoO_4^{2-} para promover la generación de los centros de nucleación.

La disolución se somete a radiación con microondas, donde el EG absorbe las ondas de alta frecuencia; al formar la fase PbMoO_4 también comienzan a absorber las microondas produciendo partículas de tamaño homogéneo mediante el mecanismo de Ostwald Ripening. En este mecanismo, los centros de nucleación se aglomeran y disuelven generando pequeñas partículas, donde los aglomerados grandes crecen a partir de los aglomerados de partículas más pequeñas, que se disuelven y desaparecen.

3.5.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) se observaron las nanopartículas de PbMoO_4 obtenidas por todos los métodos de síntesis. En el método cerámico tradicional se observó una distribución de tamaño de partícula en el rango de 2 a 4 μm con ausencia de aglomerados, tal y como se muestra en el inciso a y b de la figura 3.10.

Para la muestra obtenida mediante el método de coprecipitación, el tamaño de partícula disminuyó considerablemente con respecto a lo obtenida por el método cerámico tradicional, hasta valores promedio de 350 nm, como se muestra en la figura 3.10 inciso c y d. También, se observaron aglomerados de hasta 1 μm debido a la coalescencia de las partículas.

Las nanopartículas tienden a aglomerarse lo que ocasiona una menor área superficial [146] para minimizar la superficie total o la energía interfacial del sistema. En la figura 3.10 inciso e y f, se muestran las partículas de PbMoO_4 obtenidas mediante el método hidrotermal con morfología bipirámidal, las cuales tienen un tamaño promedio de 150 a 300 nm.

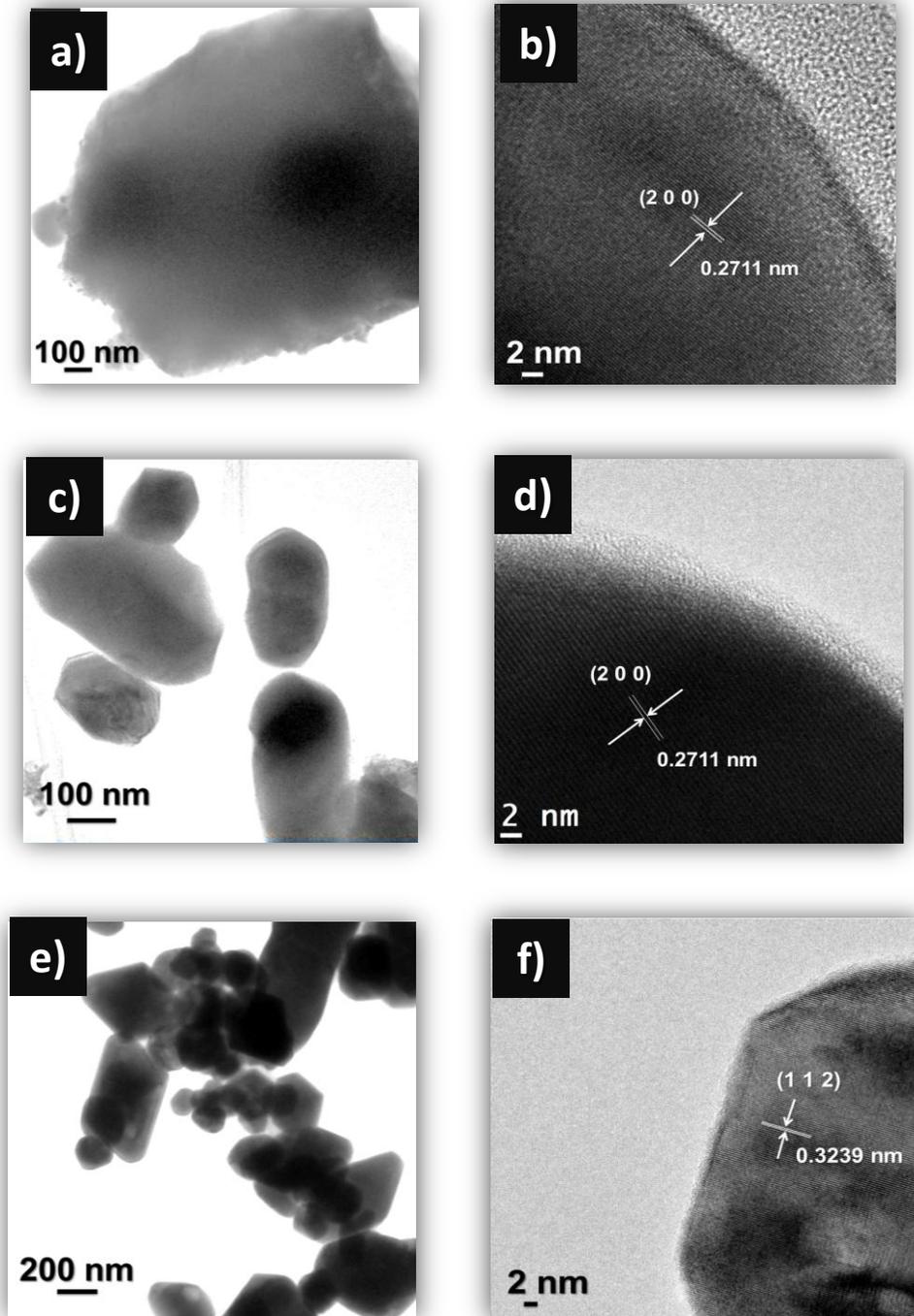


Figura 3.10. Micrografías TEM y HRTEM de las muestras PbMoO₄ (SS) para (a-b), PbMoO₄ (Copp) para (c-d) y PbMoO₄ (H60) para (d-e).

Las nanopartículas obtenidas por el método de sonoquímica tienen un tamaño en el rango de 50 a 70 nm con la mayor área superficial en comparación a los otros métodos de síntesis. Se pueden apreciar pocos aglomerados con un tamaño de alrededor de 200 nm, tal y como se muestra en la figura 3.11 inciso a y b.

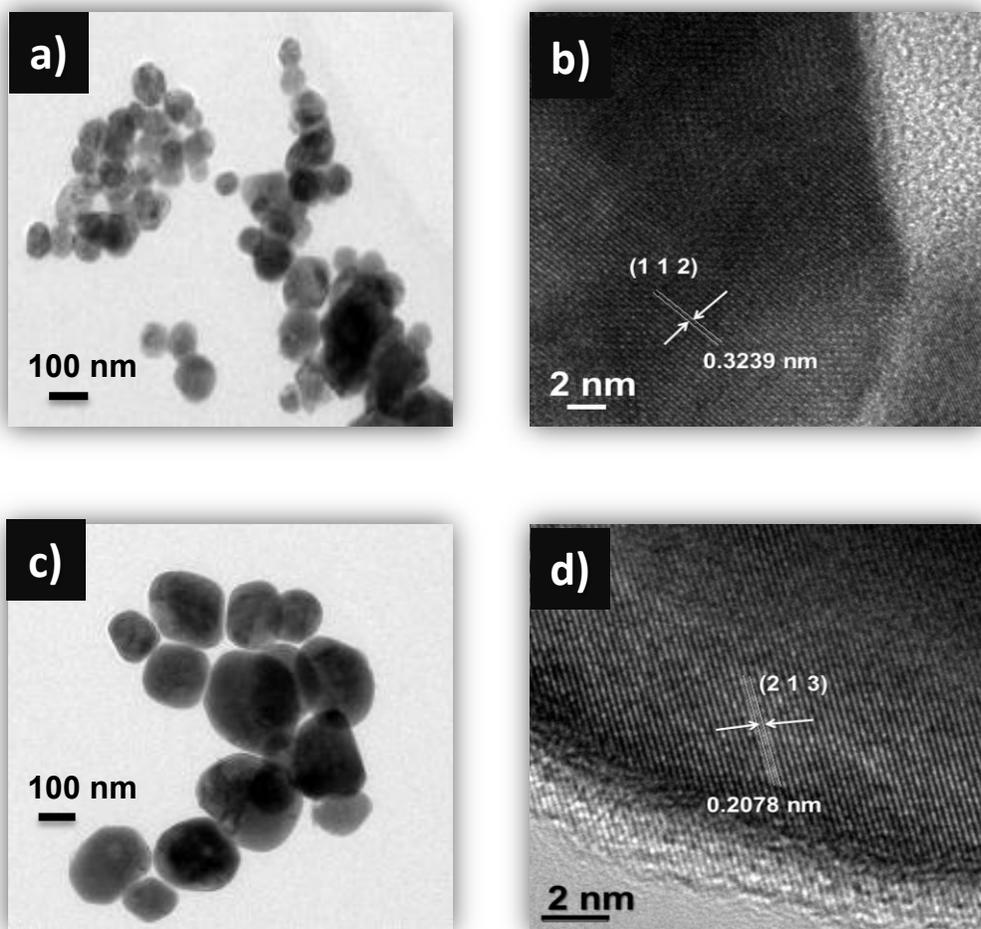


Figura 3.11. Micrografías TEM (a) y HRTEM (b) de la muestra PbMoO_4 (Sono) (a-b) y PbMoO_4 (MW) (c-d).

Las micrografías obtenidas de las muestras sintetizadas por el método de radiación con microondas se muestran en la figura 3.11 inciso c y d. Se observa que el tamaño de partícula se encuentra en el intervalo de 100 a 250 nm con una distribución homogénea.

Mediante los planos cristalinos (hkl) obtenidos en difracción de rayos-X y la distancia interplanar obtenida en HRTEM es posible identificar las fases cristalinas presentes en la muestra. Debido a eso, se optó por utilizar HRTEM para obtener la distancia interplanar de las muestras, con la finalidad de conocer la orientación y corroborar la fase cristalina. La Tabla III-III muestra la distancia interplanar calculada para cada muestra de PbMoO_4 de acuerdo a su imagen obtenida por TEM.

Tabla III-III. Distancia Interplanar y el plano de orientación cristalina de PbMoO_4 obtenido por diferentes métodos de síntesis.

Método de Síntesis	Distancia interplanar teórica (nm)	Distancia interplanar (nm)	Orientación cristalina
Cerámico Tradicional (SS)	0.2711	0.2711	(2 0 0)
Coprecipitación (Copp)	0.2711	0.2712	(2 0 0)
Hidrotermal (H60)	0.3239	0.3238	(1 1 2)
Sonoquímica (Sono)	0.3239	0.3237	(1 1 2)
Microondas (MW)	0.3078	0.3076	(2 1 3)

3.6. DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos de la fase PbMoO_4 se corrobora que el método de síntesis utilizado tiene gran influencia en las propiedades físicas del material. En el método cerámico tradicional se obtienen partículas de un tamaño mayor y un área superficial menor en comparación a los demás métodos de síntesis. Las morfologías obtenidas de los diferentes métodos de síntesis propuestos fueron desde irregulares hasta bien definidas y homogéneas, donde la coalescencia y el crecimiento por Ostwald Ripening toman un papel muy importante en el crecimiento de las nanopartículas.

CAPITULO 4: DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COLORANTES ORGÁNICOS

4.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se investiga la posibilidad de emplear como fotocatalizador PbMoO_4 obtenido a partir de diferentes métodos de síntesis como el método cerámico tradicional (SS), coprecipitación (Copp), hidrotermal (H60), sonoquímica (Sono) y radiación por microondas (MW). Por lo tanto, se expondrá la evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes orgánicos mediante la acción de radiación ultravioleta, de acuerdo al procedimiento previamente detallado en el capítulo 2.

Primeramente, se discutirá la actividad fotocatalítica de PbMoO_4 sintetizado por el método cerámico tradicional en la reacción de degradación de colorantes orgánicos como rodamina B (RhB), índigo carmín (IC), naranja G (OG) y naranja de metilo (MO). Enseguida, se revisará la actividad fotocatalítica de las diferentes muestras de PbMoO_4 sintetizadas por los métodos de coprecipitación, hidrotermal, sonoquímica y de radiación por microondas. Con la finalidad de establecer un posible mecanismo de degradación fotocatalítica se discutirán los resultados de los experimentos realizados con yoduro de potasio (KI) y con suministro de oxígeno (O_2), asimismo, se observará el comportamiento de la actividad del fotocatalizador ante los diferentes ciclos de uso para determinar su estabilidad.

4.2. MÉTODO CERÁMICO TRADICIONAL

La fotólisis es la ruptura de enlaces químicos causada por la incidencia de radiación electromagnética sobre un compuesto en particular. A fin de evaluar una posible fotólisis de los colorantes orgánicos estudiados, bajo las condiciones experimentales determinadas en este trabajo, se realizó un experimento donde una solución del colorante fue irradiada con radiación UV en ausencia del fotocatalizador como se muestra en la figura 4.1.

En los cuatro colorantes orgánicos estudiados, esto es, rodamina B (RhB), índigo carmín (IC), naranja G (OG) y naranja de metilo (MO), la concentración del colorante permaneció prácticamente constante durante todo el tiempo que fue irradiada la solución con luz UV.

Esta serie de experimentos permitió determinar que los cuatro colorantes no experimentan el proceso de fotólisis de manera apreciable bajo las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo. Esta situación cambió aunque levemente cuando fue añadido PbMoO_4 (SS), indicativo de una incipiente actividad fotocatalítica en el molibdato, luego de 240 min de exposición a la radiación UV, como se observa en la figura 4.1.

La máxima degradación de los colorantes orgánicos alcanzada, esto es, su decoloración, bajo las condiciones experimentales referidas fue RhB 11%, IC 12%, OG 8% y MO 10%. El efecto del pH de la dispersión fotocatalizador/solución del colorante en la actividad del fotocatalizador fue analizado para los valores ácidos de $\text{pH} = 4$ y básicos con $\text{pH} = 10$. El pH natural de las dispersiones mencionadas fue alrededor de $\text{pH} 5.5$ para RhB y MO, y 6.0 para IC y OG.

En este sentido, un notable incremento en la actividad fotocatalítica de PbMoO_4 (SS) fue observada a $\text{pH} = 4$ para RhB, IC y OG. Los porcentajes de degradación alcanzados bajo condiciones ácidas fueron RhB 85 %, IC 98 %_{180 min}, OG 52 % y MO 18 %. El aumento más notable en la actividad fotocatalítica de PbMoO_4 (SS) fue observado en los colorantes pertenecientes a la familia de los xantenos (RhB) e indigoides (IC).

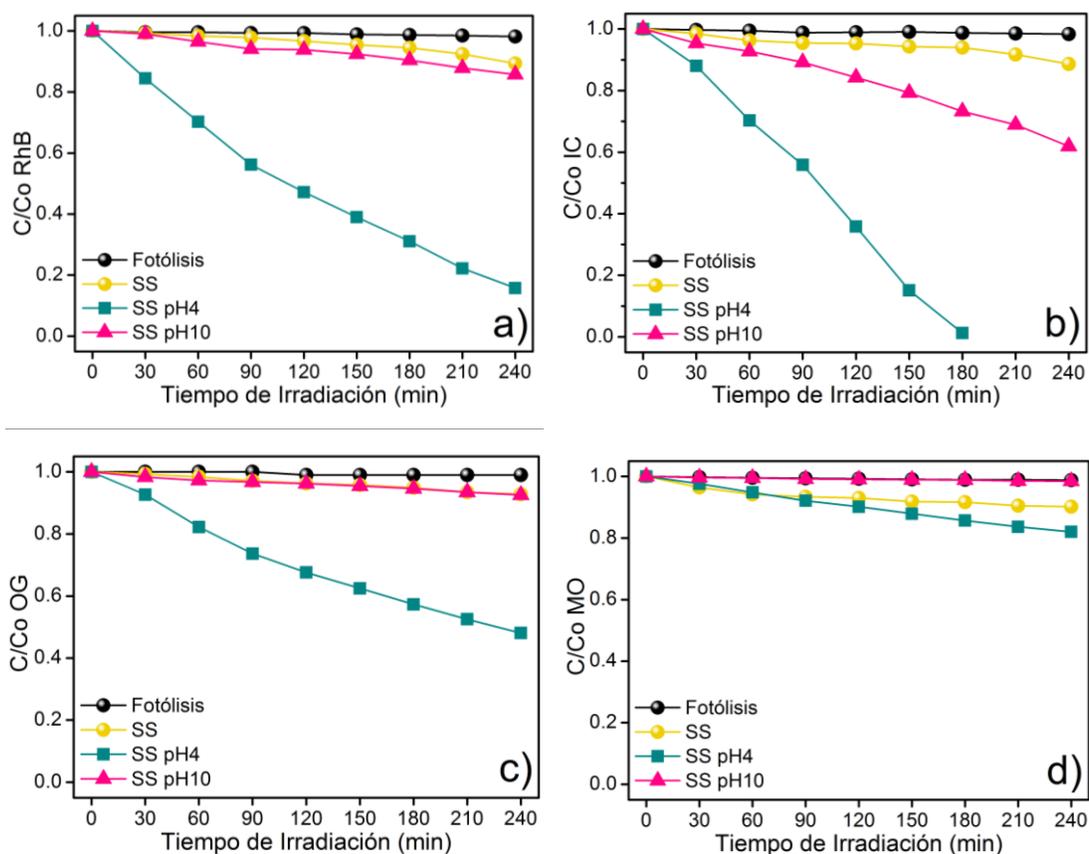


Figura 4.1. Degradación fotocatalítica de los colorantes: rodamina B (a), índigo carmín (b), naranja G (c) y naranja de metilo (d) en presencia de PbMoO_4 (SS).

Por su parte, los colorantes de tipo azo (OG y MO) presentaron un mayor carácter recalcitrante, si bien fue observado un aumento en la actividad fotocatalítica. Estos colorantes tienen grupos tipo azo (-R-N=N-R-), los cuales en su proceso de descomposición generan intermediarios complejos difíciles de degradar. En la tabla IV-I se muestran los parámetros cinéticos de la reacción de degradación de cada colorante, ajustados a una reacción de cero y primer orden, cuando fue utilizado PbMoO_4 (SS) como fotocatalizador en condiciones ácidas.

Tabla IV-I. Parámetros cinéticos en condiciones ácidas de la degradación de colorantes orgánicos en presencia de PbMoO_4 (SS).

Colorante orgánico	Cte. de velocidad aparente 0° orden ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)	Cte. de velocidad aparente 1° orden (min^{-1})	Tiempo de vida media (min)	Coefficiente de correlación (R^2)
rodamina B	-	6.9×10^{-3}	100	0.9910
índigo carmín	-	6.6×10^{-3}	105	0.9846
naranja G	-	3.1×10^{-3}	224	0.9969
naranja de metilo	8.0×10^{-4}	-	625	0.9956

Por su parte, bajo condiciones básicas de $\text{pH}=10$ la actividad fotocatalítica de PbMoO_4 (SS) fue ligeramente incrementada para la reacción de degradación de los colorantes con respecto al experimento realizado en condiciones naturales de pH . Los resultados obtenidos utilizando PbMoO_4 (SS) como fotocatalizador indican el potencial que presenta este semiconductor para actuar activamente en la degradación de colorantes orgánicos vía un proceso de fotocatalisis.

Dado que el método cerámico tradicional produce materiales con tamaño de partícula grande y áreas superficiales pequeñas, la posibilidad de mejorar estas propiedades por otras rutas de síntesis hace prever la posibilidad de potenciar la actividad de PbMoO_4 como fotocatalizador. En base a lo anterior, se presenta a continuación el efecto de la variación de estas propiedades en la actividad fotocatalítica del molibdato cuando éste ha sido sintetizado bajo diferentes condiciones experimentales.

4.3. MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN

Se realizaron experimentos para probar la actividad fotocatalítica de PbMoO_4 (Copp) bajo las mismas condiciones experimentales anteriormente descritas para PbMoO_4 (SS). Así, la única variable presente en esta serie de experimentos fue el cambio de las propiedades texturales del molibdato debido al método de síntesis empleado. La variación de la concentración del colorante orgánico en función del tiempo es mostrada en la figura 4.2.

En términos generales, la actividad fotocatalítica de PbMoO_4 (Copp) fue mayor que la observada anteriormente para PbMoO_4 (SS). Este efecto fue más notorio para los colorantes RhB e IC, y en menor proporción para OG y MO. Cuando fueron cambiadas las condiciones de pH de las dispersiones, sólo para el caso de RhB y OG se observó un notable aumento en la actividad del fotocatalizador a $\text{pH} = 4$.

En el caso de IC, las condiciones ácidas no optimizaron el desempeño del fotocatalizador, si bien es importante comentar que la actividad del mismo al pH natural de la solución fue cerca del doble a la observada en PbMoO_4 (SS), incluso cuando se trabajó al pH básico de $\text{pH} = 10$. Una situación similar fue observada para MO, donde la actividad a $\text{pH} = 4$ y al pH natural de la dispersión fue muy similar, aunque en este caso presentando una baja actividad del fotocatalizador.

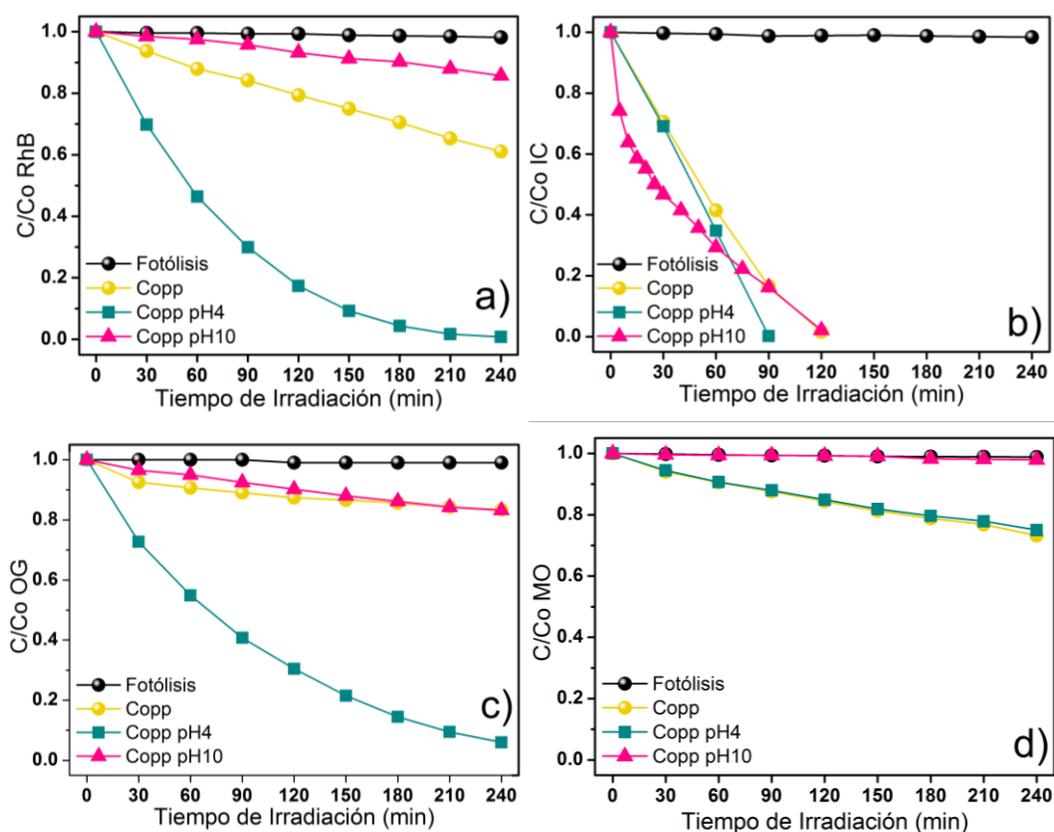


Figura 4.2. Degradación fotocatalítica de los colorantes: rodamina B (a), índigo carmín (b), naranja G (c) y naranja metilo (d) en presencia de PbMoO_4 (Copp).

Los datos cinéticos fueron ajustados al modelo de Langmuir–Hinshelwood para una reacción de cero y primer orden con el fin de obtener la constante de velocidad aparente y el tiempo de vida media para cada colorante orgánico, mismos que son mostrados en la tabla IV-II.

Tabla IV-II. Parámetros cinéticos en condiciones ácidas de la degradación de colorantes orgánicos en presencia de PbMoO_4 (Copp).

Colorante orgánico	Cte. de velocidad aparente 0° orden ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)	Cte. de velocidad aparente 1° orden (min^{-1})	Tiempo de vida media (min)	Coefficiente de correlación (R^2)
rodamina B	-	1.4×10^{-2}	48	0.9937
índigo carmín	9.3×10^{-3}	-	54	0.9984
naranja G	-	1.1×10^{-2}	63	0.9920
naranja de metilo	1.1×10^{-3}	-	500	0.9795

Según este modelo, el tiempo de vida media de la solución de RhB ($t_{1/2}$) es de 48 minutos, un valor 2 veces menor que el obtenido cuando se utilizó PbMoO_4 (SS) como fotocatalizador. En esta misma proporción fue observada una mejora en la actividad de PbMoO_4 para IC, de 3.5 veces para OG, y de sólo 1.25 veces para MO.

En primera instancia, lo anterior puede ser atribuido a un incremento en el área del fotocatalizador, 6 veces mayor para PbMoO_4 (Copp), aunque las diferentes respuestas observadas en cada colorante indican que otras variables están operando en el proceso, como lo puede ser la estructura de cada colorante orgánico estudiado.

4.4. MÉTODO HIDROTHERMAL

La síntesis de PbMoO_4 (H60) fue realizada en condiciones hidrotermales. La introducción de la variable hidrotérmal al proceso de formación de PbMoO_4 incide directamente en la morfología final de la muestra debido a que son modificadas las condiciones de solubilidad de las especies. Este hecho impacta directamente en el proceso de nucleación y crecimiento de las partículas del óxido.

La figura 4.3 muestra la variación de la concentración de los colorantes RhB, IC, OG y MO en función del tiempo de irradiación con luz UV cuando fue utilizado como fotocatalizador PbMoO_4 (H60). Bajo condiciones normales del experimento, esto es al pH natural de la dispersión, se observa la mayor actividad mostrada por PbMoO_4 para la degradación de RhB, IC y OG con respecto a (SS) y (Copp).

El efecto del pH de la dispersión en la velocidad de degradación de los colorantes siguió un patrón de comportamiento muy similar al observado para PbMoO_4 (Copp). Esto es, un aumento considerable de la actividad a $\text{pH} = 4$ para RhB y OG, un nulo aumento de la actividad bajo esta condición ácida para IC aunque presentando alta actividad incluso para el pH básico de 10, y por último, un incremento despreciable en la actividad bajo condiciones ácidas para MO.

La decoloración total (100%) de los colorantes orgánicos en condiciones ácidas fue alcanzada a los 120, 60 y 240 minutos de irradiación para RhB, IC y OG, respectivamente.

Para el caso del MO sólo se alcanzó un 25% de decoloración después de 240 minutos de irradiación UV confirmando el comportamiento recalcitrante del colorante azo.

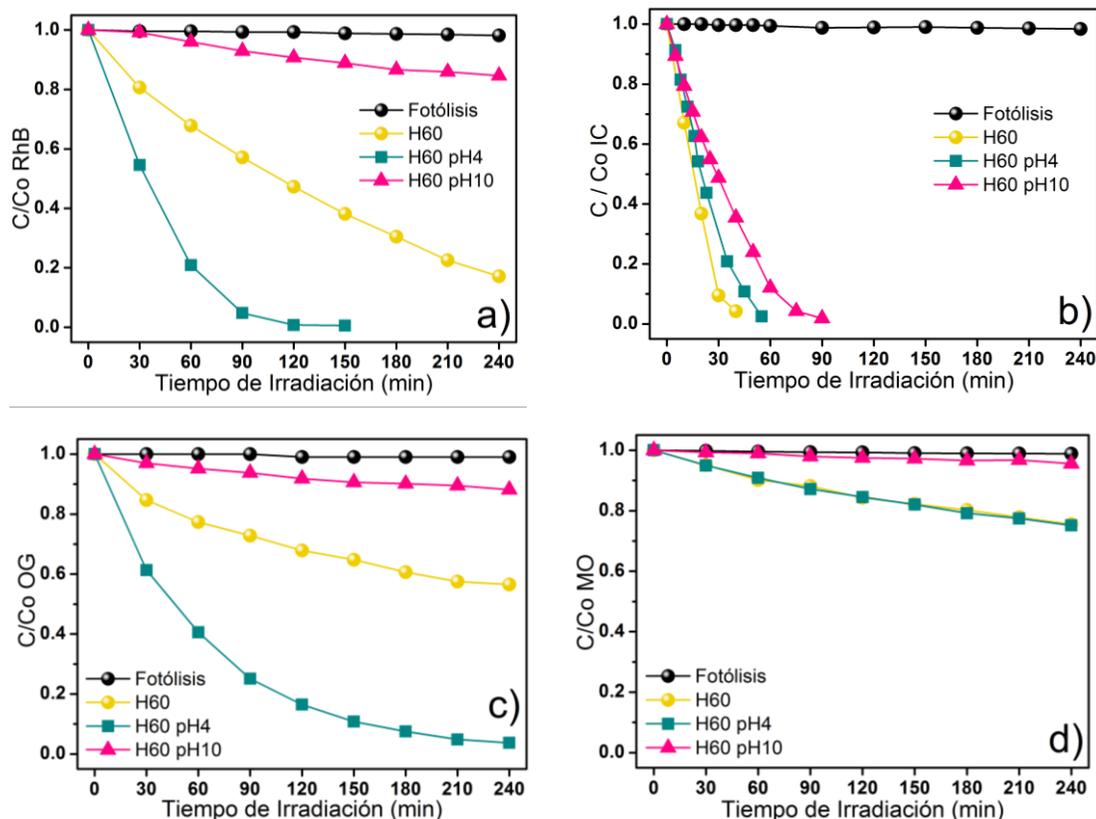


Figura 4.3. Degradación fotocatalítica de los colorantes: rodamina B (a), índigo carmín (b), naranja G (c) y naranja de metilo (d) en presencia de $PbMoO_4$ (H60).

La constante aparente de velocidad de reacción y el tiempo de vida media fueron calculados ajustando los datos experimentales a un modelo de reacción de cero y primer orden. Los datos obtenidos son mostrados en la tabla IV-III.

Tabla IV-III. Parámetros cinéticos en condiciones ácidas de la degradación de colorantes orgánicos en presencia de PbMoO_4 (H60).

Colorante orgánico	Cte. de velocidad aparente 0° orden ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)	Cte. de velocidad aparente 1° orden (min^{-1})	Tiempo de vida media (min)	Coefficiente de correlación (R^2)
rodamina B	1.3×10^{-2}	-	38	0.9927
índigo carmín	3.0×10^{-2}	-	16	0.9983
naranja G	-	1.3×10^{-2}	50	0.9969
naranja de metilo	1.0×10^{-3}	-	500	0.9762

La actividad fotocatalítica de PbMoO_4 (H60) redujo los tiempos de vida media de los colorantes RhB, IC y OG con respecto a lo observado para PbMoO_4 (Copp) y mantuvo el mismo $t_{1/2}$ para el caso de MO. El incremento de la actividad fue de tan sólo 1.3 veces para RhB y OG, pero de 3.4 veces para IC con respecto a (Copp).

El aumento de la actividad de PbMoO_4 (H60) para esta serie de experimentos no puede ser justificada sólo en función del área superficial, donde el material presenta un área 16 veces mayor que PbMoO_4 (SS). En este comparativo, el mayor incremento en la actividad fotocatalítica fue para el caso de IC, donde ésta aumentó 6.5 veces para la muestra obtenida por hidrotermal con respecto a PbMoO_4 (SS).

4.5. MÉTODO SONOQUÍMICA

Los resultados de la actividad fotocatalítica de PbMoO_4 sintetizado por los métodos de síntesis de (SS), (Copp) y (H60) evidencian el efecto que tiene el método de síntesis sobre esta propiedad. Lo anterior marca la pauta para la búsqueda de mejores fotocatalizadores modificando sus propiedades texturales y morfológicas mediante el empleo de rutas de síntesis alternas.

Por lo anterior, se recurrió al empleo de la síntesis por sonoquímica como posibilidad para obtener un PbMoO_4 con propiedades específicas, dadas las condiciones peculiares de calentamiento/enfriamiento que provee esta técnica. La figura 4.4 muestra la degradación fotocatalítica de los colorantes orgánicos RhB, IC, OG y MO en presencia de PbMoO_4 (Sono).

En términos globales cualitativos, el comportamiento del sistema es similar al detallado anteriormente para las muestras de PbMoO_4 obtenido por diferentes rutas de síntesis, aunque para este caso particular se presentó un considerable aumento en la actividad fotocatalítica del colorante MO que hasta entonces había mostrado un comportamiento recalcitrante.

Refiriéndose nuevamente en términos cualitativos, este aumento parece ir de la mano del hecho de que el área superficial de PbMoO_4 (Sono) es 30 veces mayor que la encontrada para PbMoO_4 (SS). En la tabla IV-IV se muestran los parámetros cinéticos en condiciones ácidas cuando fue utilizado como fotocatalizador PbMoO_4 (Sono), de acuerdo al ajuste de los datos a un modelo de reacción de primer orden.

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

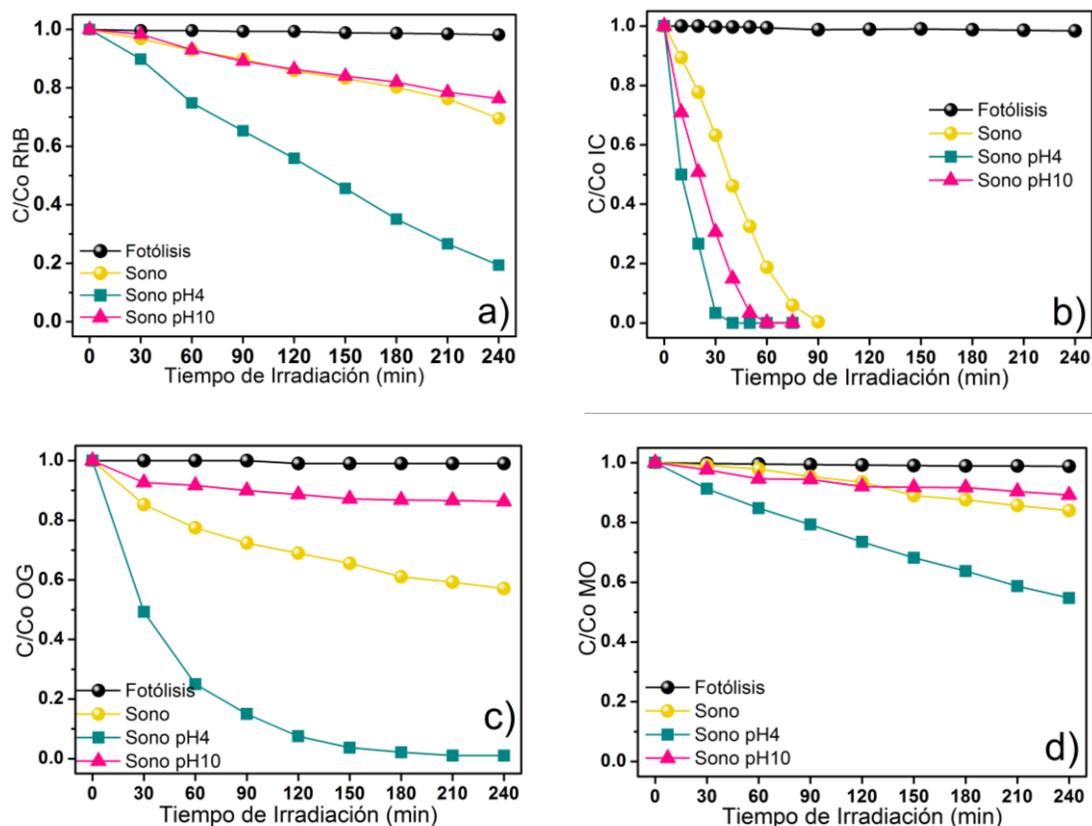


Figura 4.4. Degradación fotocatalítica de los colorantes: rodamina B (a), índigo carmín (b), naranja G (c) y naranja de metilo (d) en presencia de PbMoO_4 (Sono).

Para esta serie de experimentos se observa un descenso en la actividad fotocatalítica de la reacción con RhB incluso cuando se compara con PbMoO_4 (SS), pero al mismo tiempo el mayor incremento en la actividad fotocatalítica observado para el caso de IC (8.8 veces) y MO (2.3 veces). Lo anterior permite inferir la existencia de una correlación entre las propiedades superficiales de PbMoO_4 y la estructura molecular del colorante orgánico.

Tabla IV-IV. Parámetros cinéticos en condiciones ácidas de la degradación de colorantes orgánicos en presencia de PbMoO_4 (Sono).

Colorante orgánico	Cte. de velocidad aparente 0° orden ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)	Cte. de velocidad aparente 1° orden (min^{-1})	Tiempo de vida media (min)	Coefficiente de correlación (R^2)
rodamina B	-	5.2×10^{-3}	133	0.9938
índigo carmín	-	6.5×10^{-2}	10	0.9984
naranja G	-	2.2×10^{-2}	32	0.9990
naranja de metilo	-	2.5×10^{-3}	277	0.9993

4.6. MÉTODO DE RADIACIÓN CON MICROONDAS

Como una alternativa a la síntesis de PbMoO_4 se buscaron las condiciones experimentales para emplear la radiación por microondas, ya que al igual que el método por sonoquímica, las condiciones de calentamiento y enfriamiento son peculiares y le confiere propiedades especiales a los materiales sintetizados por esta técnica. Las curvas de variación de la concentración del colorante orgánico en función del tiempo de la muestra PbMoO_4 (MW), bajo irradiación de luz UV durante 240 minutos, se muestran en la figura 4.5.

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

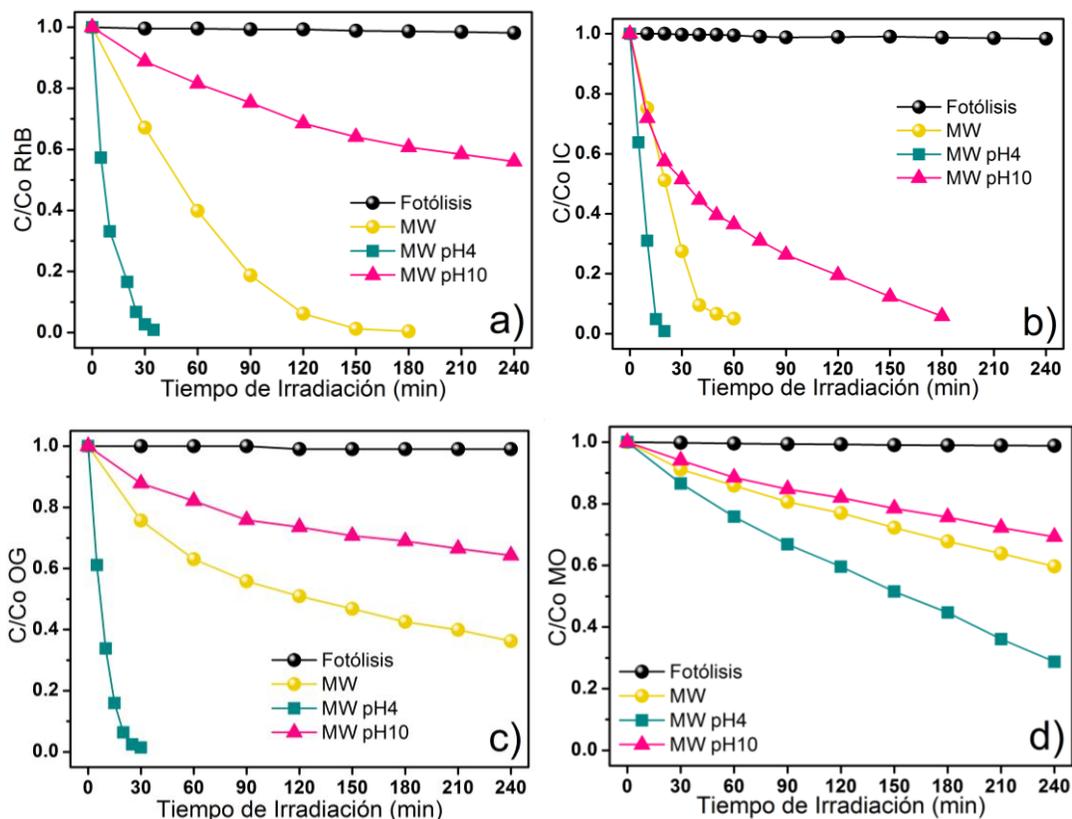


Figura 4.5. Degradación fotocatalítica de los colorantes: rodamina B (a), índigo carmín (b), naranja G (c) y naranja de metilo (d) en presencia PbMoO_4 (MW).

De lo observado en la figura 4.5 se desprende que PbMoO_4 (MW) presenta la mayor actividad fotocatalítica de lo hasta ahora presentado por PbMoO_4 preparado por otros métodos de síntesis para los 4 colorantes estudiados. Los datos cinéticos experimentales fueron ajustados a un modelo de reacción de cero y primer orden arrojando los parámetros cinéticos de la tabla IV-V.

Tabla IV-V. Parámetros cinéticos en condiciones ácidas de la degradación de colorantes orgánicos en presencia de PbMoO₄ (MW).

Colorante orgánico	Cte. de velocidad aparente 0° orden (mol.min ⁻¹)	Cte. de velocidad aparente 1° orden (min ⁻¹)	Tiempo de vida media (min)	Coefficiente de correlación (R ²)
rodamina B	-	8.9 x 10 ⁻²	6	0.9835
índigo carmín	6.4 x 10 ⁻²	-	7	0.9949
naranja G	6.6 x 10 ⁻²	-	7	0.9900
naranja de metilo	-	4.4 x 10 ⁻³	157	0.9991

Así, la actividad del fotocatalizador fue incrementada con respecto a PbMoO₄ (SS) del orden de 16.7, 15, 32 y 4.2 veces para RhB, IC, OG y MO, respectivamente. Las propiedades físicas resaltables para esta muestra obtenida por radiación con microondas es el hecho de tener un área superficial 13 veces mayor que PbMoO₄ (SS) y ser la fase que presentó la mayor cristalinidad.

La combinación de estas propiedades físicas y la eficacia de irradiación sobre las partículas podrían estar operando para alcanzar la mayor actividad fotocatalítica observada en PbMoO₄. Debido a que sus propiedades dispersantes dependen del tamaño, morfología y el índice de refracción de las partículas.

Con el propósito de obtener información sobre el proceso de fotodegradación gradual de los colorantes orgánicos estudiados, se procedió a analizar la variación del espectro de absorción de cada colorante en función del tiempo de irradiación UV.

Para este experimento, se empleó el fotocatalizador PbMoO_4 (MW) por ser el que presentó una mayor actividad. Por la misma razón todos los experimentos fueron realizados a $\text{pH} = 4$, en la figura 4.6 se muestran los resultados obtenidos.

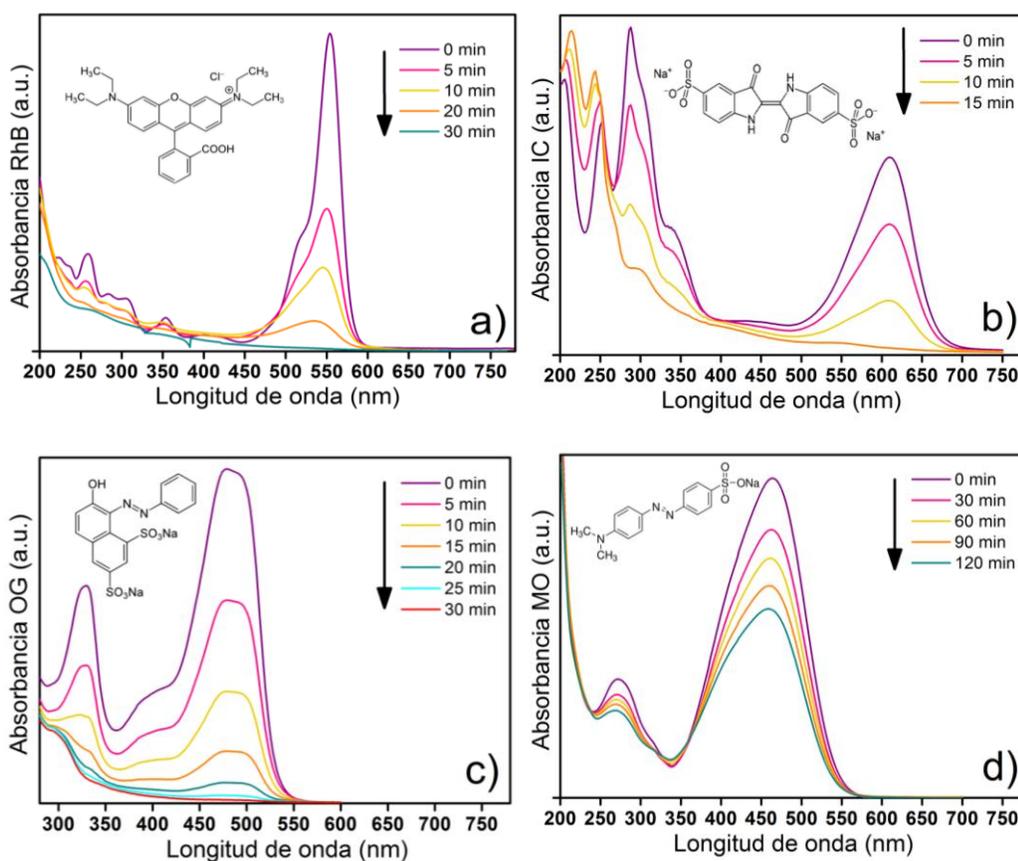


Figura 4.6. Espectros de absorción característico de los colorantes rodamina B (a), índigo carmín (b), naranja G (c) y naranja de metilo (d), bajo condiciones ácidas, en presencia de PbMoO_4 (MW).

En los espectros obtenidos en la decoloración de índigo carmín, naranja G y naranja de metilo se observa un decremento en la absorbancia de su pico característico sin que haya un cambio en su longitud de onda, lo que es indicativo de que la degradación fotocatalítica ocurre mediante el ataque directo a los anillos aromáticos de la molécula del colorante orgánico.

Caso contrario ocurre con la RhB, donde se observa un corrimiento del espectro hacia longitudes de onda más corta durante la irradiación UV. Dichas variaciones espectrales sugiere que la degradación de RhB transcurre a través de una serie de intermediarios N-deetilados, es decir, mediante la remoción sucesiva de grupo s etilo de la molécula de RhB, con la consecuente formación de intermediarios cuya máximo de absorción tiende a desplazarse hacia el azul [147-149] como se observa en la figura 4.6 inciso a.

En base a lo anterior se asociaron los máximos de absorción observados (λ_{max}) con la presencia de los siguientes intermediarios de-etilados partiendo de la molécula de RhB a 554 nm; N,N,N'-tri-etilrodamina 539 nm; N,N'-di-etilrodamina 522 nm; N-etilrodamina 510 nm; y rodamina 498 nm. Durante el período inicial de la fotodegradación de RhB, ocurren las reacciones de-etilación y la ruptura de los grupos cromóforos de la estructura RhB simultáneamente.

4.7. EFICIENCIA EN EL APROVECHAMIENTO DE LA IRRADIACIÓN UV

La luz es una radiación que se propaga en forma de ondas en el vacío siendo considerada como una radiación visible del espectro electromagnético siendo irradiada a partir de una fuente como el sol, una lámpara, etc. La eficiencia en el aprovechamiento de la irradiación depende principalmente de la morfología y el tamaño de las partículas irradiadas, en relación con la longitud de onda y la distancia a la partícula.

La lámpara de xenón produce un espectro policromático similar al espectro de la luz solar natural (figura 4.7), dicho espectro incluye la radiación ultravioleta de 375 nm cuya longitud de onda provee de la energía suficiente para promover la separación de cargas en PbMoO_4 . La relación entre la luz y la partícula está definida por la dispersión Mie y Rayleigh.

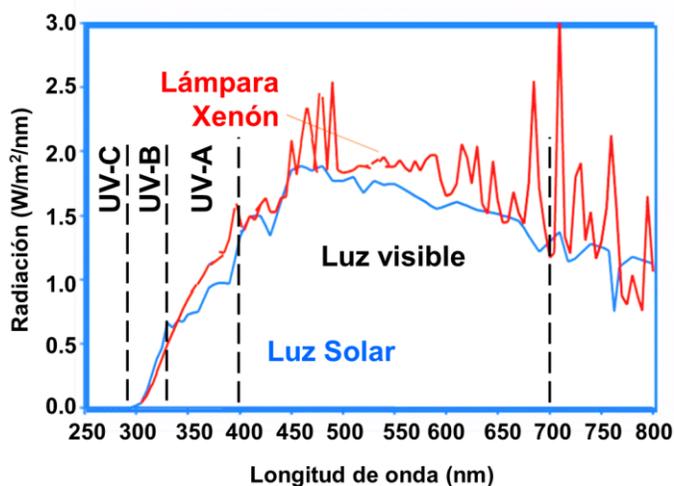


Figura 4.7. Espectros de emisión de la radiación solar y una lámpara convencional de Xenón.[150]

La dispersión Mie [151-153] es la dispersión de la luz ocasionada por partículas de un tamaño mayor a la longitud de onda de los fotones dispersados, debido a que estas partículas absorben una parte de la luz y reflejan teniendo un comportamiento de espejo donde la luz no se separa. Es decir, que no todas las longitudes de onda son dispersadas originando una disminución en las reflexiones de la luz sobre las partículas y en el índice de refracción.

La dispersión Rayleigh [154-156] es la dispersión de la luz que ocurre cuando las partículas son de igual o menor tamaño que la longitud de onda de los fotones dispersados, ya que parte de la energía se transfiere a estas partículas vibrando y propagando la luz en todas direcciones, donde la intensidad de la luz dispersada depende inversamente de la cuarta potencia de la longitud de onda [157]:

$$L = \frac{1}{\lambda^4} \quad (4.1)$$

Donde, L es la luz reemitida y λ es la longitud de onda de la luz incidente. Si la luz incidente es blanca, la luz reemitida contendrá mayor cantidad de colores con longitud de onda corta (región azul y violeta) que con una longitud de onda mayor (región amarillo y rojo), es decir, la refracción de longitud de onda corta son las que tienen mayor difusión. La intensidad de luz dispersa [158] es directamente proporcional de la luz reemitida, como se observa en la ecuación (4.2):

$$I(\theta) = \frac{I_0 \pi^4 D^6}{8 \lambda^4 R^2} \left| \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \right|^2 \quad (4.2)$$

Donde, D es el diámetro de la partícula, R es la distancia a la partícula, η es el índice de refracción y λ es la longitud de onda. El término $\left(\frac{D^6}{R^2}\right)$ es afectado por las propiedades físicas de las partículas como el tamaño y la morfología. Las partículas PbMoO_4 (Sono) son las de menor tamaño con una morfología semiesférica pero presentan algunos aglomerados, las partículas PbMoO_4 (Copp) tienen un tamaño de partícula grande con una morfología irregular tipo oval pero presenta aglomerados y uniones entre las partículas.

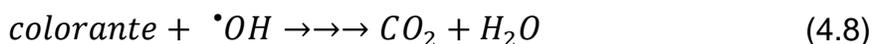
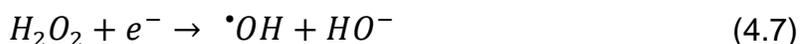
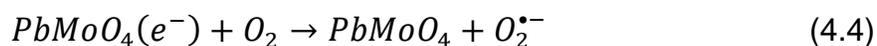
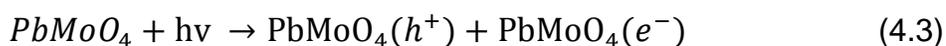
Las partículas PbMoO_4 (H60) son las de mayor tamaño con una morfología octaédrica o bipyramidal. PbMoO_4 (Copp) y (H60) tienen partículas muy grandes, sin embargo se consideran dentro del efecto Rayleigh. Las partículas de PbMoO_4 (MW) son las únicas partículas de tamaño intermedio con una distribución homogénea y una morfología ovalada, dichas propiedades físicas mejoran la intensidad de la luz dispersa.

Debido a que la luz viaja a través de la suspensión de las partículas en la solución del colorante, es refractada y dispersada en varias direcciones que iluminan a más partículas, entonces habrá más sitios activos sobre las partículas mediante la irradiación ultravioleta.

4.8. MECANISMO DE DEGRADACIÓN

De acuerdo a lo expuesto en los anteriores resultados, la actividad fotocatalítica de PbMoO_4 se ve modificada por variación del pH de la dispersión, así como por las propiedades texturales y morfológicas del molibdato de acuerdo al método de síntesis empleado.

En particular, el pH ácido de la dispersión trae consigo para algunos casos un aumento en la velocidad de degradación del colorante. Este efecto puede ser explicado considerando un posible mecanismo de reacción que siga los siguientes pasos de acuerdo a la formación de especies reactivas altamente oxidantes [159]:



El mecanismo de degradación propuesto, esquematizado en la figura 4.8, establece que los electrones de la banda de conducción (e^-) y los huecos de la banda de valencia (h^+) se generan cuando la suspensión de $PbMoO_4$ se irradia con radiación ultravioleta de mayor energía que la de la banda de energía prohibida del molibdato (ecuación 4.3).

Los electrones (e^-) pasan a la banda de conducción dejando los huecos (h^+) en la banda de valencia. Los electrones interactúan con el oxígeno molecular disuelto para generar el radical superóxido ($O_2^{\bullet -}$), como se indica en la ecuación 4.4.

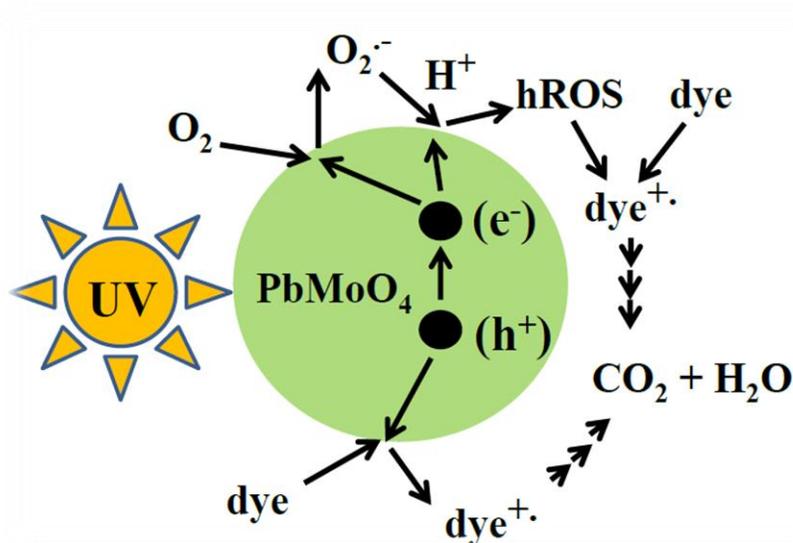
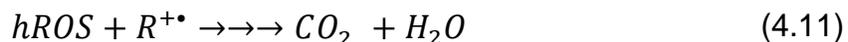
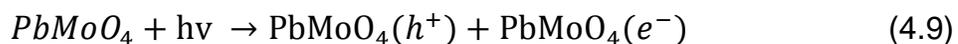


Figura 4.8. Proceso de fotocatalisis en los colorantes en presencia de PbMoO_4 bajo irradiación de luz ultravioleta.

El aumento en la actividad fotocatalítica a pH ácido se justifica bajo este mecanismo porque una mayor concentración de protones desplaza las ecuaciones 4.5 y 4.6 hacia la derecha, situación que promueve una serie de reacciones que favorecen la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ (ecuación 4.7–4.8). Este mecanismo propone la fotoreducción por medio de los electrones y es favorecido por la presencia de protones (H^+) para una mayor fotodegradación del compuesto orgánico.

Paralelo al mecanismo de degradación propuesto, otras series de reacciones competitivas pueden tener lugar en la dirección de degradar la molécula del colorante orgánico sin involucrar la presencia de protones. Así, un segundo mecanismo de degradación puede operar mediante la oxidación directa de la molécula orgánica (R) por acción de los huecos fotogenerados [159]:



En este mecanismo la molécula del colorante orgánico se somete a una degradación oxidativa a través de los huecos de la banda de valencia (ecuación 4.10) para generar especies reactivas de oxígeno ($hROS$ = radicales hidroxilos y peróxidos) originando una serie de reacciones que llevan a la remoción del contaminante orgánico (ecuación 4.11). De acuerdo al mecanismo de fotoreducción propuesto, la actividad fotocatalítica se ve favorecida por la presencia de oxígeno disuelto en el medio acuoso como es sugerido por la ecuación (4.4).

Con la finalidad de aportar evidencias adicionales que respalden la postulación de este mecanismo, se eligieron dos muestras de $PbMoO_4$ para utilizarlas como fotocatalizador en los siguientes experimentos:

- ⊗ Evaluar la variación de la concentración del colorante orgánico en función del tiempo con flujo constante de oxígeno para favorecer la generación del radical superóxido y acelerar la velocidad de reacción.
- ⊗ Evaluar la variación de la concentración del colorante orgánico en función del tiempo adicionando yoduro de potasio (KI) el cual actúa como secuestrador de huecos (h^+) acelerando así la velocidad de reacción por eliminación de la recombinación de cargas.

Las figuras 4.9 y 4.10 muestran las variaciones de la concentración del colorante orgánico en función del tiempo de irradiación adicionando KI y adicionando flujo de oxígeno con y sin presencia del fotocatalizador. Se utilizaron dos fotocatalizadores PbMoO_4 (Copp) y (Sono) para realizar estas pruebas.

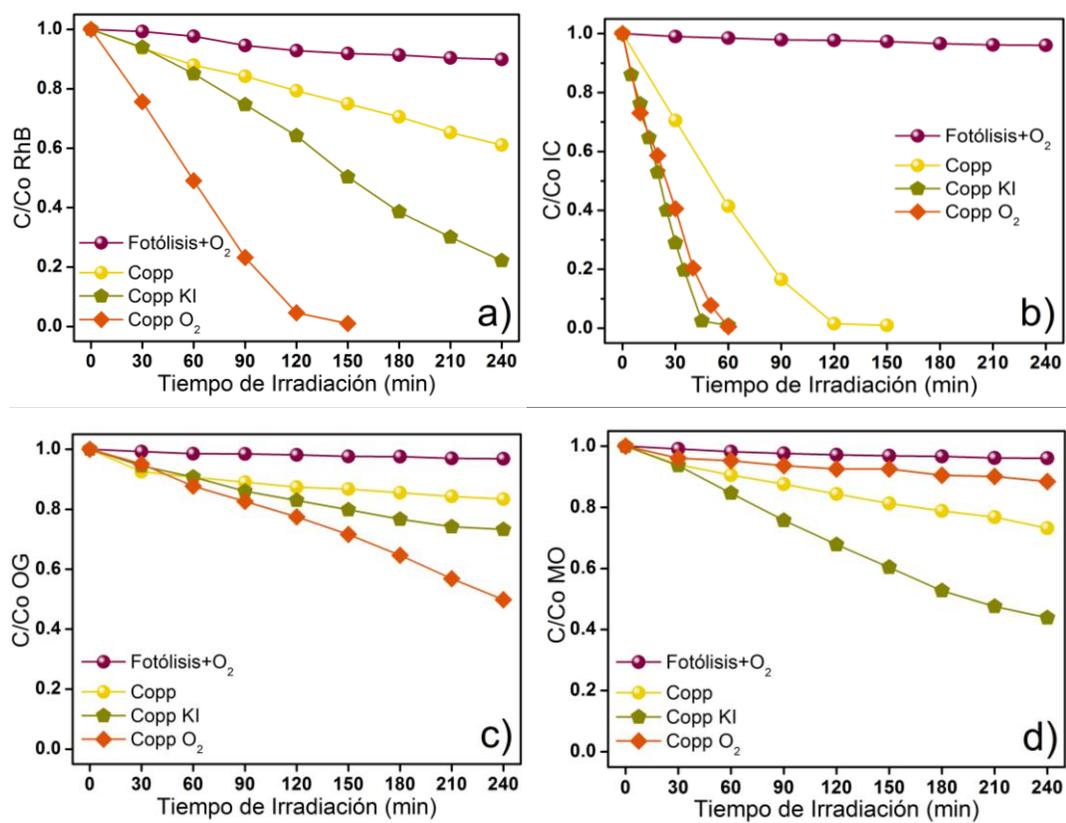


Figura 4.9. Degradación fotocatalítica de los colorantes: rodamina B (a), índigo carmín (b), naranja G (c) y naranja metilo (d) en presencia de flujo de oxígeno (O_2) o de yoduro de potasio (KI) utilizando PbMoO_4 (Copp).

Con la finalidad de inferir el papel que tienen los huecos generados en la banda de valencia durante la degradación fotocatalítica de los colorantes orgánicos se utilizó el ion yoduro (I^-) debido a que es un inhibidor que modifica la velocidad de reacción durante la degradación fotocatalítica [160]. El mecanismo del anión yoduro sigue las siguientes reacciones:



El anión yoduro fue añadido a una concentración 100 veces mayor a la del contaminante orgánico. Cuando el ion yoduro fue agregado a la solución, la actividad fotocatalítica de $PbMoO_4$ (Copp) aumentó, como es mostrado en las figura 4.9 y 4.10 para los cuatro colorantes orgánicos. Este efecto positivo observado puede estar relacionado con el proceso descrito en reacción (4.3). El ion yoduro promueve la eliminación de huecos generados en la superficie de la partícula del fotocatalizador (reacción 4.3) e indirectamente, favorece un proceso eficiente de separación de cargas.

En la figura 4.9 y 4.10 se muestran el efecto del flujo constante de oxígeno (O_2) en la velocidad de degradación de los colorantes orgánicos. Las soluciones de RhB y OG se ven favorecidas con flujo de O_2 cuando se utiliza como fotocatalizador $PbMoO_4$ (Copp) indicando que existe un mecanismo de fotoreducción. En las soluciones RhB, OG y MO utilizando como fotocatalizador $PbMoO_4$ (Sono) se observa un ligero incremento en la fotodegradación, por lo tanto es imprescindible la protonación (H^+) con la disminución del pH de la solución (reacción 4.5 y 4.6).

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

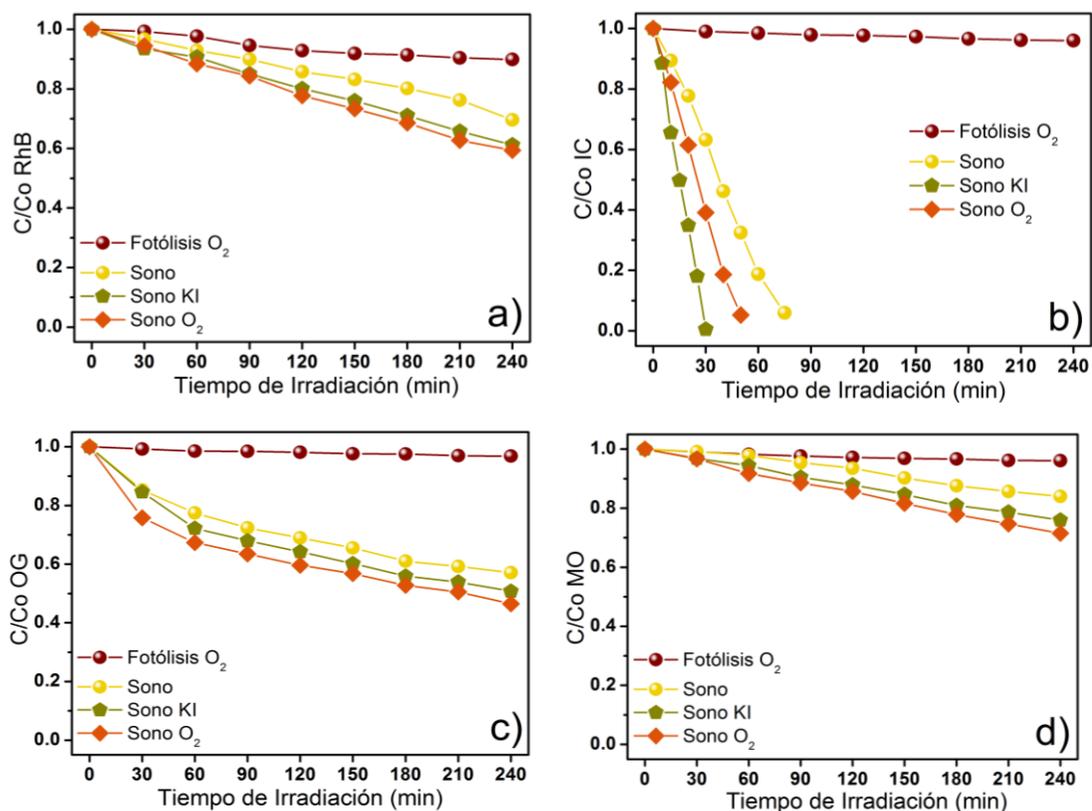


Figura 4.10. Degradación fotocatalítica de los colorantes: rodamina B (a), índigo carmín (b), naranja G (c) y naranja de metilo (d) en presencia de flujo de oxígeno (O_2) y de yoduro de potasio (KI) utilizando $PbMoO_4$ (Sono).

Para determinar la participación de los electrones en la banda de conducción durante la fotodegradación se evaluó el efecto del flujo de oxígeno, ya que actúa como un secuestrador de electrones (e^-), para favorecer a la generación del radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$) y evitando la recombinación del par hueco-electrón, como se muestra en la figura 4.11. De la misma manera se muestra la participación de los huecos en la banda de valencia mediante la adición del yoduro de potasio como se explicó anteriormente, se muestra en la figura 4.11.

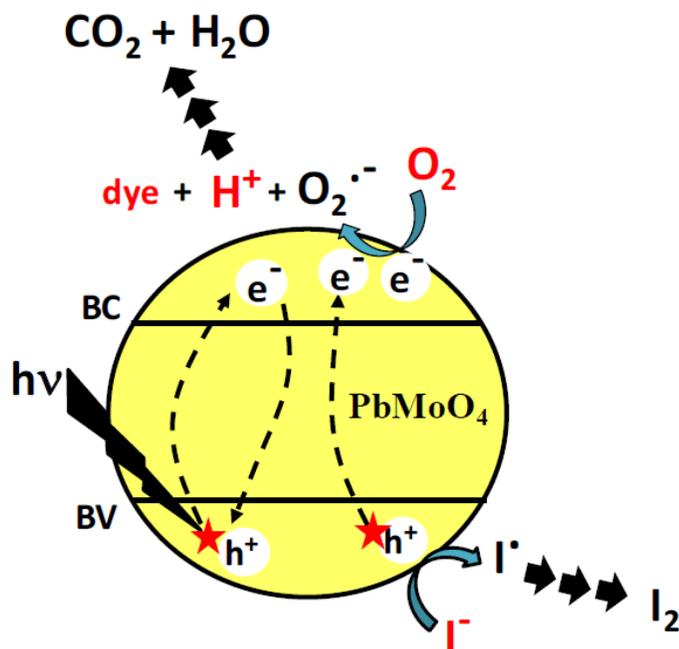


Figura 4.11. Proceso de fotocatalisis en los colorantes en presencia de flujo de oxígeno (O_2) y de yoduro de potasio (KI) utilizando como fotocatalizador $PbMoO_4$ bajo irradiación de luz ultravioleta.

4.9. ESTABILIDAD DEL FOTOCATALIZADOR

Con la finalidad de determinar la estabilidad del fotocatalizador $PbMoO_4$ ante sucesivos ciclos de uso, se realizaron experimentos consecutivos de degradación de IC utilizando de manera representativa los fotocatalizadores $PbMoO_4$ (H60) y $PbMoO_4$ (MW). La figura 4.12 muestra la estabilidad de $PbMoO_4$ (H60) para 4 usos consecutivos del fotocatalizador en la degradación del IC, como se desprende del perfil de las curvas y del hecho que se mantuvo la eficiencia del mismo para alcanzar un $t_{1/2}$ de 16 min.

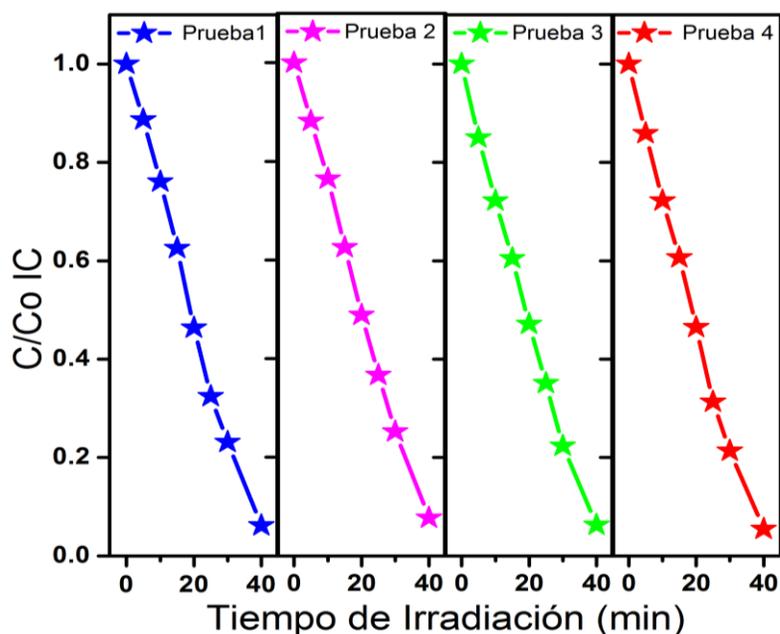


Figura 4.12. Pruebas de estabilidad en la degradación fotocatalítica del índigo carmín utilizando como fotocatalizador PbMoO_4 (H60).

En la figura 4.13 se observan las curvas de variación de la concentración de IC en función del tiempo utilizando como fotocatalizador PbMoO_4 (MW). En dichas curvas no se observa la existencia de fotocorrosión pero sí un aumento en la eficiencia fotocatalítica conforme se realizan las pruebas de degradación.

Este aumento en la actividad trae como consecuencia una disminución del tiempo de vida media de la reacción de 23 a 12 minutos. El decremento en el tiempo de vida media observado puede ser atribuido a la remoción gradual de residuos orgánicos presentes sobre el material, ya que la síntesis se realizó en presencia de etilenglicol como disolvente.

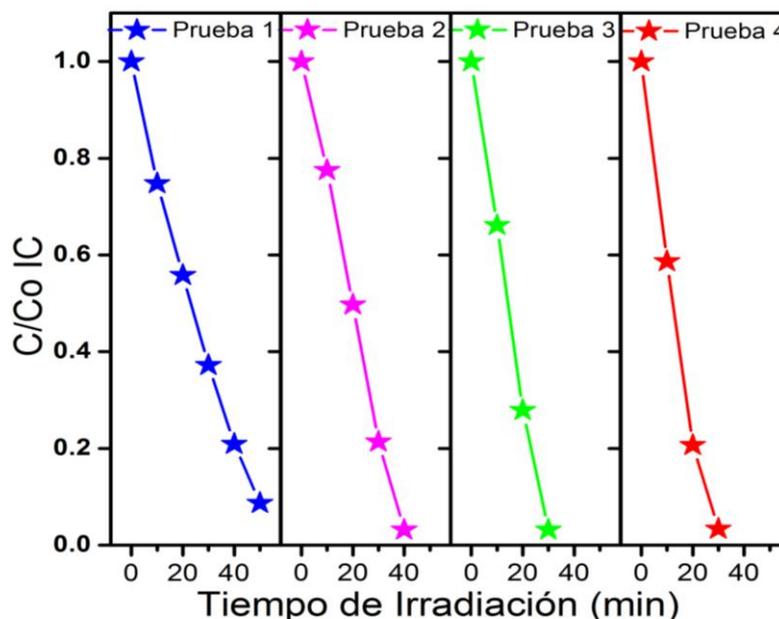


Figura 4.13. Pruebas de estabilidad en la degradación fotocatalítica del índigo carmín utilizando como fotocatalizador PbMoO_4 (MW).

El fotocatalizador se mantuvo en agitación vigorosa durante el experimento, lo que contribuyó a eliminar el material residual sobre la superficie del fotocatalizador, posiblemente mediante un proceso de disolución de las impurezas en el medio acuoso. De hecho, durante este proceso, se observó un cambio en la tonalidad del fotocatalizador de beige a blanco.

En ambas muestras, el semiconductor no presentó pérdida significativa de la actividad fotocatalítica, confirmando que la fase PbMoO_4 no sufre fotocorrosión durante la reacción fotocatalítica. También se analizaron los fotocatalizadores por difracción de rayos-X antes y después de su uso durante cuatro ciclos, como es mostrado en la figura 4.14, confirmándose así la estabilidad de PbMoO_4 .

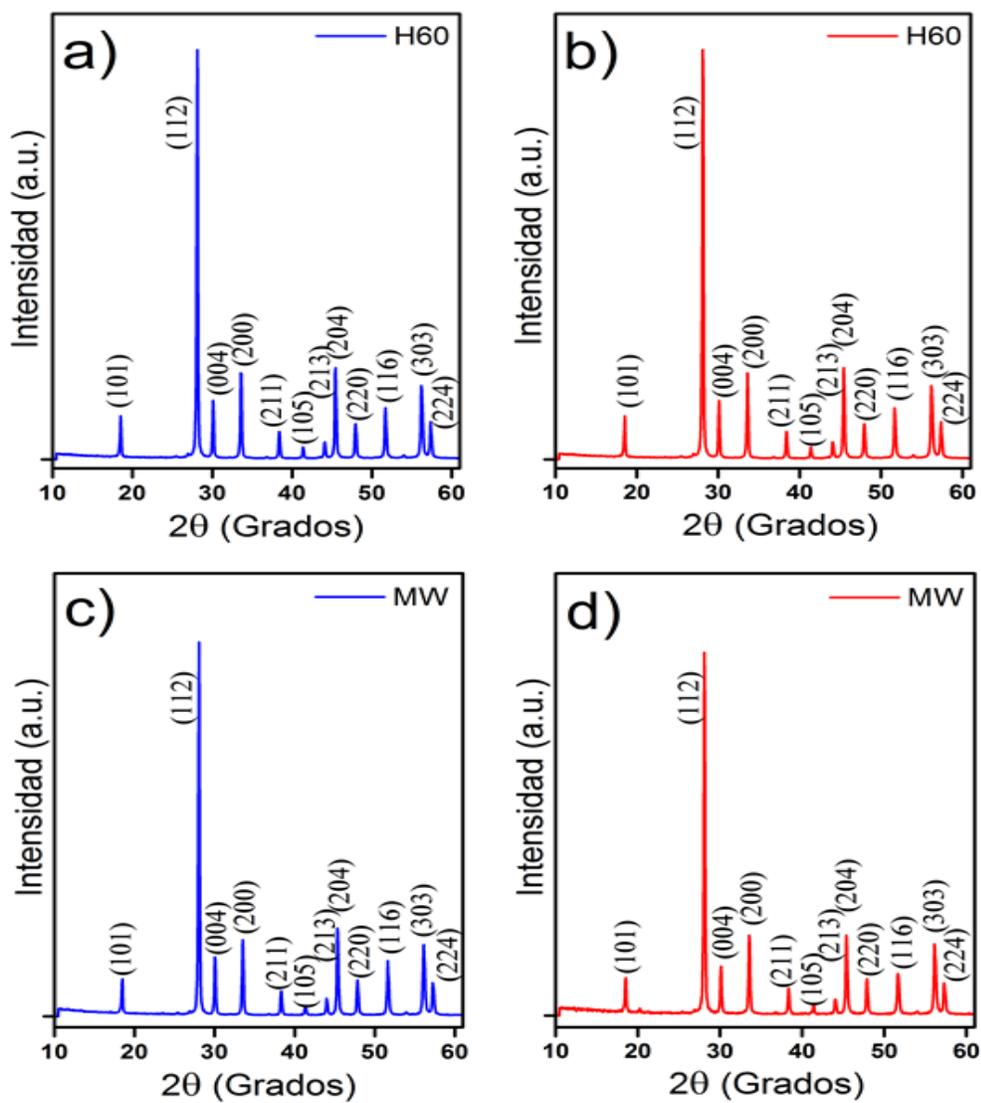


Figura 4.14. Difractogramas de PbMoO₄ (H60) antes (a) y después (b) de su uso como fotocatalizador y los difractogramas de PbMoO₄ (MW) antes (c) y después (d) de su uso como fotocatalizador.

4.10. GRADO DE MINERALIZACIÓN

La decoloración total de la solución del colorante orgánico no indica su descomposición a intermediarios no tóxicos, menos aún su mineralización total. Como es bien sabido, la decoloración indica la destrucción de los grupos cromóforos, que son la parte de la molécula capaz de absorber luz visible para emitir diversos colores pero no da indicios del grado de conversión de la molécula compleja del colorante a CO₂.

Con el fin de conocer el grado de mineralización alcanzado durante el proceso fotocatalítico, se procedió a la determinación del carbón orgánico total (TOC). Para la determinación del TOC se prepararon 250 ml de solución de colorante a una concentración de 50 ppm para RhB, OG, MO y 100 ppm para IC. La relación solución-fotocatalizador utilizada fue de 1 mg de fotocatalizador por 1 mL de solución de colorante, y la dispersión fue irradiada durante 96 horas. Los resultados se muestran en la figura 4.15.

Como una tendencia natural del sistema, la degradación de la RhB por los cuatro fotocatalizadores exhibió un alto grado de mineralización durante las primeras 24 h de irradiación de la dispersión con luz UV, para posteriormente estabilizar el TOC durante las siguientes 72 h. Este fenómeno puede ser explicado por la formación de intermediarios en las reacciones iniciales que producen la decoloración de la solución, pero cuya naturaleza recalcitrante frena el proceso de mineralización.

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

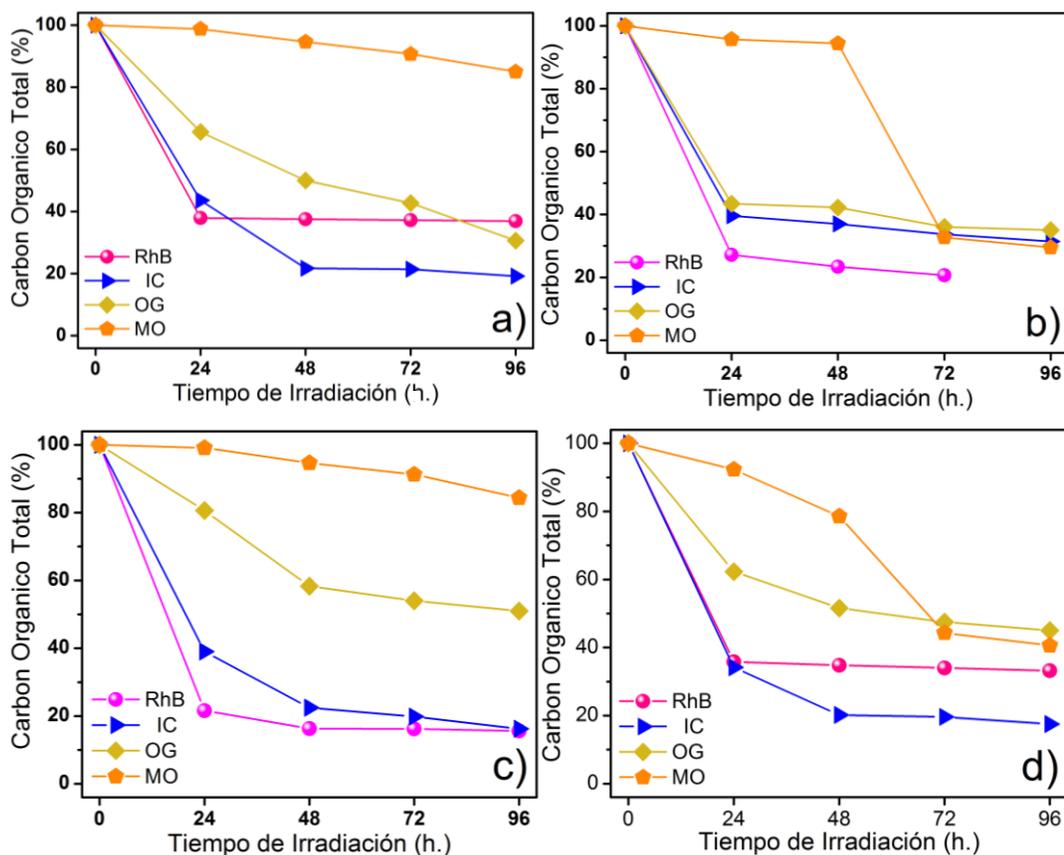


Figura 4.15. Contenido en carbón orgánico total (TOC) de los contaminantes orgánicos utilizando PbMoO_4 como fotocatalizador obtenido mediante coprecipitación (a), hidrotermal (b), sonoquímica (c) y radiación de microondas (d).

En los colorantes IC y OG, se observó un comportamiento similar al detallado para el caso de RhB, donde la mayor mineralización se alcanzó durante las primeras 24 h de irradiación UV, hasta obtener subproductos recalcitrantes los cuales frenaron la mineralización en etapas intermedias de la mineralización del colorante.

Cabe mencionar que para las muestras PbMoO_4 (Copp) y PbMoO_4 (Sono) la mineralización de OG no fue detenida del todo a las 24 horas de irradiación UV. Los resultados obtenidos para la mineralización de MO merecen mención aparte, y fueron caracterizados por dos comportamientos bien definidos.

En primera instancia, la mineralización del colorante se hizo de manera gradual y con un pequeño grado de conversión a lo largo de las 96 h del experimento cuando se utilizaron como fotocatalizadores PbMoO_4 (Copp) y PbMoO_4 (Sono). Lo anterior indica el grado recalcitrante del colorante, así como de los intermediarios primarios formados, situación que está acorde con lo observado durante los experimentos de decoloración de MO.

En un segundo tipo de comportamiento, observado en PbMoO_4 (H60) y PbMoO_4 (MW), la mineralización se conduce de manera lenta y similar a la observada para el otro par de fotocatalizadores, pero variando abruptamente después de 72 h. Esto no sólo indica un mayor grado de conversión de MO para PbMoO_4 (H60) y PbMoO_4 (MW), sino una mayor velocidad de reacción. Lo anterior puede prever un comportamiento similar para PbMoO_4 (Copp) y PbMoO_4 (Sono) para más allá de las 96 h de irradiación con UV.

No obstante, el descenso abrupto a las 72 horas en la mineralización de OG por PbMoO_4 (H60) y PbMoO_4 (MW) se ve nuevamente frenado para tiempos más largos debido a la oxidación a compuestos más estables. Los grados de mineralización de cada colorante con el pH de solución natural, utilizando como fotocatalizador al semiconductor PbMoO_4 obtenido por diferentes métodos de síntesis se muestran en la tabla IV-VI.

Tabla IV-VI. Grado de mineralización de los colorantes orgánicos en presencia de PbMoO_4 después de 96 h de irradiación de luz ultravioleta.

Colorantes orgánicos	Grado de Mineralización			
	Coprecipitación	Hidrotermal	Sonoquímica	Microondas
rodamina B	63	80	85	67
índigo carmín	80	69	84	83
naranja G	70	65	50	55
naranja de metilo	15	71	16	60

4.11. DISCUSIÓN

Se demostró que el molibdato de plomo (PbMoO_4) presenta actividad fotocatalítica en la degradación de los colorantes: rodamina B, índigo carmín, naranja G y naranja de metilo bajo irradiación de luz ultravioleta. La combinación de las propiedades físicas del material como la morfología, área superficial, tamaño de partícula, grado de cristalinidad, etc.; es el principal factor que afecta la actividad fotocatalítica. Por consecuencia se realizaron diferentes métodos de síntesis para modificar las propiedades físicas del molibdato. Se comprobó que PbMoO_4 no existe fotocorrosión y mantiene la estructura cristalina sin cambios, donde es posible mineralizar los colorantes, siendo MO el que mostro un comportamiento recalcitrante.

CAPITULO 5: CONCLUSIONES

- El molibdato de plomo (PbMoO_4) utilizada como fotocatalizador mediante la técnica de fotocatálisis heterogénea puede ser una alternativa novedosa para el tratamiento de contaminantes orgánicos en aguas residuales procedentes de la industria.
- Se han propuesto cuatro métodos de síntesis: coprecipitación, hidrotermal, sonoquímica e irradiación con microondas obteniendo satisfactoriamente partículas de PbMoO_4 .
- En general se obtuvieron nanopartículas con morfología de distribución heterogénea irregular tipo oval, bipirámidal y semiesférica. Solo fue posible obtener una morfología homogénea ovalada de las nanopartículas de PbMoO_4 obtenido mediante radiación con microondas.
- La actividad fotocatalítica del molibdato PbMoO_4 fue evaluada mediante la degradación de RhB, IC, OG y MO bajo irradiación de luz UV. Sin embargo, los resultados obtenidos preparados por los distintos métodos de síntesis mostraron que la actividad fotocatalítica de los materiales no puede ser sólo explicada solo a una propiedad física: el área superficial sino a su combinación con el tamaño, la morfología y el grado de cristalinidad de la partícula.

- La mayor actividad fotocatalítica fue para PbMoO_4 obtenido mediante radiación con microondas en condiciones ácidas, fue incrementada 17, 15, 32 y 4.2 veces para RhB, IC, OG y MO, respectivamente, con respecto a PbMoO_4 obtenido por el método cerámico tradicional. Lo anterior ha sido justificado en función de la morfología homogénea, un tamaño de partícula 10 veces menor, un área superficial 13 veces mayor y un alto grado de cristalinidad generando una óptima dispersión de irradiación UV.
- Se determinaron dos posibles mecanismos de reacción: un proceso de fotoreducción mediante los electrones que es favorecido por la presencia de protones, y otro proceso de oxidación directa a través de los huecos fotogenerados. Solo en el IC y MO, se observó el proceso de oxidación directa utilizando como fotocatalizador PbMoO_4 obtenido por el método de coprecipitación e hidrotérmal, posiblemente atribuido a la naturaleza del colorante y a la baja cristalinidad obtenida en ambas muestras.
- Las pruebas de estabilidad realizadas al PbMoO_4 corroboran al semiconductor como un buen candidato como fotocatalizador bajo irradiación de luz UV, ya que se demostró que es un material estable, sin fotocorrosión y sin alteraciones en su estructura cristalina.
- El carbón orgánico total (TOC) confirmó que el material propuesto puede mineralizar a CO_2 y H_2O las moléculas de RhB, IC y OG. En el caso de MO, solo fue posible mineralizarlo utilizando como fotocatalizador el PbMoO_4 obtenido por hidrotérmal y radiación con microondas; debido al comportamiento recalcitrante de la molécula.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Deger Saygin, M.K.P., Cecilia Tam, Dolf J. Gielen, *Chemical and Petrochemical Sector*. OECD/IEA, 2009.
2. *Minamata disease*. http://en.wikipedia.org/wiki/Minamata_disease 2011.
3. Komyo Eto, M.M., Motohiro Takeya, *The pathology of methylmercury poisoning (Minamata disease)*. *Neuropathology*, 2010. **30**(5): p. 471-479.
4. Kayo Ushijima, W.S.e.a., *Effect of minamata disease status and the perception of unfairness on ill health and inequalities in health amongst residents of Shiranui sea communities*. *Stress and Health*, 2010. **26**(5): p. 394-403.
5. A/RES/42/187, *World Comision on Environment and Development*. United Nations (DESA) 1987. **General Assembly, 96th plenary meeting**.
6. Venselaar, J., *Sustainable Growth and Chemical Engineering*. *Chem. Eng. Technol.* , 2003. **26**(8): p. 868-874.
7. John C. Warner, A.S.C., Kevin M. Dye, *Green chemistry*. *Environmental Impact Assessment Review*, 2004. **24**(7-8): p. 775-799.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8. Marc Olivier Simon, C.J.L., *Green chemistry oriented organic synthesis in water*. Chem. Soc. Rev., 2012. **41**(4): p. 1415-1427.
9. Kenneth J. Klabunde, L.E., Olga Koper, and Ryan Richards, *Review of Nanoscale Materials in Chemistry: Environmental Applications*. ACS Symp. Series, 2010. **1045**(1): p. 1-13.
10. Tucker, J.L., *Green Chemistry: Cresting a Summit toward Sustainability*. Organic Process Res. Dev., 2010. **14**(2): p. 328-331.
11. Edward P. Zovinka, A.E.S., *Microwave Instruments: Green Machines for Green Chemistry?* J. Chem. Educ., 2010. **87**(4): p. 350-352.
12. H. N. Cheng, a.R.A.G., *Green Polymer Chemistry: Biocatalysis and Biomaterials*. ACS Symp. Series, 2010. **1043**(1): p. 1-14.
13. Dunn, P.J., *The importance of Green Chemistry in Process Research and Development*. Chem. Soc. Rev., 2012. **41**(4): p. 1452-1461.
14. Misono, M., *Green/sustainable chemistry in Japan*. Catal. Surv. Jpn., 2000. **4**(1): p. 93.
15. Pietro Tundo, A.P., Fulvio Zecchini, *Methods and reagents for Green Chemistry* John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007.
16. Michel Philippe, B.D., Laurent Gilbert *Industrial commitment to green and sustainable chemistry: using renewable materials & developing*

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- eco-friendly processes and ingredients in cosmetics*. Green Chem., 2012. **14**(4): p. 952-956.
17. Kira J. M. Matus, X.X., Julie B. Zimmerman, *Green chemistry and green engineering in China: drivers, policies and barriers to innovation*. Journal of Cleaner Production, 2012. **32**(0): p. 193-203.
18. Kidwai, M., *Green chemistry in India*. Pure Appl. Chem., 2001. **73**(8): p. 1261-1263.
19. Diamond, J.L.a.J., *China's environment in a globalizing world*. Nature, 2005. **435**: p. 1179-1186.
20. Jun, H., *Effects of integrated ecosystem management on land degradation control and poverty reduction*. Workshop Environ., 2006. **Resources and Agricultural Policies in China**: p. 1-8.
21. *National Implementation Plan for the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*. 2007.
22. *Noise pollution (Regulation and Control) rules and setting up of a National Noise Monitoring Network*. 2010.
23. P. T. Anastas, J.C.W., *Green Chemistry: Theory and Practice*. 1998, Oxford University Press: New York.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

24. Philip G. Jessop, S.T., and John Warner, *The Twelve Principles of Green Chemistry*. ACS Symp. Series, 2009. **1000**(12): p. 401-436.
25. Jason Baxter, Z.B., Gang Chen, David Danielson, Mildred S. Dresselhaus, *Nanoscale design to enable the revolution in renewable energy*. Energy Environ. Sci., 2009. **2**: p. 559–588.
26. Sheldon, R.A., *Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design*. Chem. Soc. Rev., 2012. **41**(4): p. 1437-1451.
27. Parag R.Gogate, a.A.B.P., *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*. Adv. Environ. Res., 2004. **8**(3-4): p. 501-551.
28. Umar Ibrahim Gaya, A.H.A., *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*. J. Photochem. Photobiol. C, 2008. **9**(1): p. 1-12.
29. Esther Forgacs, T.C., Gyula Orosb, *Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review*. Environ. Int., 2004. **30**(7): p. 953-971.
30. Saber Ahmed, M.G.R., R. Brown, M.A. Hashib *Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review*. J. Environ. Manage., 2011. **92**: p. 331-330.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

31. Pablo Salinas Estevané, E.M.S.C., *La química verde en la síntesis de nanoestructuras*. Ingenierías, 2012. **XV**(54): p. 7-16.
32. Alireza Nezamzadeh-Ejhieh, a.Z.S., *Heterogeneous photodegradation catalysis of o-phenylenediamine using CuO/X zeolite*. Appl. Catal. A: Gen., 2010. **390**(1-2): p. 110-118.
33. Edgar Lotero, Y.L., Dora E. Lopez, Kaewta Suwannakarn, David A. Bruce, and James G. Goodwin, Jr., *Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis*. Ind. Eng. Chem. Res., 2005. **44**(14): p. 5353-5363.
34. Subhash P. Chavan, K.P., Sudhir Shengule, Vikas Shinde, R. Anand, *Catalytic transesterification of β -ketoesters with zeolite H-FER under solvent free conditions*. ARKIVOC, 2005. **xiii**: p. 162-168.
35. Sergio Navalon, M.A., Hermenegildo Garcia, *Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites*. Appl. Catal. B: Environ., 2010. **99**(1-2): p. 1-26.
36. Rao, L., *Solid Acid Catalysts in Green Chemistry*. Resonance, 2007. **12**(8): p. 65-75.
37. Alireza Nezamzadeh-Ejhieh, a.S.H., *Solar photodecolorization of methylene blue by CuO/X zeolite as a heterogeneous catalyst*. Appl. Catal. A: Gen., 2010. **388**(1-2): p. 149-159.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

38. Miaoliang Huang, C.X., Zibao Wu, Yunfang Huang, Jianming Lin, Jihuai Wu, *Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite*. *Dyes and Pigments* 2008. **77**: p. 327-334.
39. Xueyi Zhang, D.L., Dandan Xu, Shunsuke Asahina, Katie A. Cychosz, Kumar Varoon Agrawal et al., *Synthesis of Self-Pillared Zeolite Nanosheets by Repetitive Branching*. 2012. **336**(6089): p. 1684-1687.
40. W.S. Wan Ngah, L.C.T., R.H. Toh, M.A.K.M. Hanafiah, *Utilization of chitosan-zeolite composite in the removal of Cu(II) from aqueous solution: Adsorption, desorption and fixed bed column studies*. *Chemical Engineering Journal*, 2012. **209**(0): p. 46-53.
41. Kanghee Cho, K.N., Jaeheon Kim, Osamu Terasaki, Ryong Ryoo *Zeolite Synthesis Using Hierarchical Structure-Directing Surfactants: Retaining Porous Structure of Initial Synthesis Gel and Precursors*. *Chem. Mater.*, 2012. **24**(14): p. 2733-2738.
42. Pär Tufvesson, U.T., Jorge Carvalho, Annika J. Karlsson, Rajni Hatti-Kaula, *Towards a cost-effective immobilized lipase for the synthesis of specialty chemicals*. *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2011. **68**(2): p. 200-205.
43. Jian-Feng Cai, Z.G., Yan-Hong He, *The lipase-catalyzed asymmetric C-C Michael addition*. *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2011. **68**(3-4): p. 240-244.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

44. Zhen Yang, W.P., *Ionic liquids: Green solvents for nonaqueous biocatalysis*. *Enzym. Microb. Tech.*, 2005. **37**(1): p. 19-28.
45. Peter C. Michels, Y.L.K., Jonathan S. Dordick, and Douglas S. Clark, *Combinatorial biocatalysis: a natural approach to drug discovery*. *Trends Biotechnol.*, 1998. **16**(5): p. 210-215.
46. Pär Tufvesson, W.F., Jacob Skibsted Jensen, John M. Woodley, *Process considerations for the scale-up and implementation of biocatalysis*. *Food and Bioproducts Processing*, 2010. **88**(1): p. 3-11.
47. J.M. Herrmann, C.D., M. Karkmaz, Bui Thu Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat, C. Guillard, *Environmental green chemistry as defined by photocatalysis*. *J. Hazard. Mater.*, 2007. **146**(3): p. 624-629.
48. Weilin Xu, P.K.J., Brandon J. Beberwyck, A. Paul Alivisatos, *Probing Redox Photocatalysis of Trapped Electrons and Holes on Single Sb-doped Titania Nanorod Surfaces*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012. **134**(9): p. 3946–3949.
49. Murid Hussain, N.R., Guido Saracco, *Photocatalytic abatement of VOCs by novel optimized TiO₂ nanoparticles*. *Chem. Eng. J.*, 2011. **166**(1): p. 138-149.
50. Rowan Leary, A.W., *Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis*. *Carbon*, 2011. **49**(3): p. 741-772.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

51. Meng Ni, M.K.H.L., Dennis Y.C. Leung, K. Sumathy, *A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production*. Renewable Sustainable Energy Rev., 2007. **11**: p. 407-425.
52. Yoshio Nosaka, M.K., and Junichi Nishino, *Factors Governing the Initial Process of TiO₂ Photocatalysis Studied by Means of in-Situ Electron Spin Resonance Measurements*. J. Phys. Chem. B 1998. **102**: p. 10279-10283.
53. Ken-ichi Ishibashi, A.F., Toshiya Watanabe, Kazuhito Hashimoto, *Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique*. Electrochem. Commun., 2000. **2**: p. 207-210.
54. Naomil Stock, J.P., K . V inodgopal and Prashant V. Kamat, *Combinative Sonolysis and Photocatalysis for Textile Dye Degradation*. Environ. Sci. Technol., 2000. **34**(9): p. 1747-1750.
55. Ioannis K. Konstantinou, a.T.A.A., *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review*. Appl. Catal. B: Environ., 2004. **49**(1-14).
56. Leonardo L. Costa, A.G.S.P., *TiO₂ nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2009. **201**: p. 45-49.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

57. Matteo Cargnello, P.F., *Photocatalysis by Nanostructured TiO₂-based Semiconductors*, in *Handbook of Green Chemistry*. 2010, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
58. Kazuhito Hashimoto, H.I., Akira Fujishima *TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*. J. Appl. Phys., 2005. **44**(12): p. 8269–8285.
59. Raed Rahal, A.W., Dongkyu Cha, Aziz Fihri, Samy Ould-Chikh, and V.P. Umesh Patil, *Synthesis of hierarchical anatase TiO₂ nanostructures with tunable morphology and enhanced photocatalytic activity*. RSC Advances, 2012. **2**(18): p. 7048-7052.
60. Junxiong Lin, L.W., Chong Sun, *Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO₂-Supported Diatomite*. Advance Mat. Res., 2012. **441**(0): p. 568-572.
61. Charis May Ngor Chan, A.M.C., Man Kin Fung, Hoi Sing Cheng, Mu Yao Guo, Aleksandra B. Djurišić, Frederick Chi Ching Leung, Wai Kin Chan, *Antibacterial and photocatalytic activities of TiO₂ nanotubes*. J. Experim. Nanosci., 2012. **7**(0): p. 1-9.
62. Je-Wen Liou, H.-H.C., *Bactericidal Effects and Mechanisms of Visible Light-Responsive Titanium Dioxide Photocatalysts on Pathogenic Bacteria*. Archivum Immunologiae et Therapiae Experimentalis, 2012. **60**(4): p. 267-275.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

63. Qingping Wu, R.v.d.K., *Selective Photoreduction of Nitric Oxide to Nitrogen by Nanostructured TiO₂ Photocatalysts: Role of Oxygen Vacancies and Iron Dopant*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(22): p. 9369-9375.
64. Andrea Folli, C.P., Tommy Bæk Hansen, Tiziana De Marco, Donald E. Macphee, *TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry*. Cement and Concrete Research, 2012. **42**(3): p. 539-548.
65. Marwa M. Hassan, H.D., Louay N. Mohammad, Tyson Rupnow, *Methods for the Application of Titanium Dioxide Coatings to Concrete Pavement*. J. Pavement Res. Technol, 2012. **5**(1): p. 12-20.
66. Akira Fujishima, K.H., and Toshiya Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. 1999, BKC, Inc.: Tokio, Japan.
67. G.L. Guerrini, F.C., *White cement and photocatalysis Part 1: Fundamentals*. First Arab International Conference and Exhibition on The Uses of White Cement, 2008. **Cairo, Egypt**.
68. *EcoLine 'facade system' TX Active*, in <http://www.veniston.com/products/ecoline-facade-system~3.html>, T. Active, Editor. 2011, Veniston S.r.l.: Grezzana, VR, Italy.
69. Kavita Kabra, R.C., Rameshwar L. Sawhne, *Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous Phase*

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Photocatalysis: A Review*. Ind. Eng. Chem. Res., 2004. **43**(24): p. 7683–7696
70. María Cherevatskaya, M.N., Stefan Földner, Christoph Harlander, Susanne Kümmel, Stephan Dankesreiter, et al., *Visible-Light-Promoted Stereoselective Alkylation by Combining Heterogeneous Photocatalysis with Organocatalysis*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012. **51**(17): p. 4062-4066.
71. Huei-Siou Chen, C.S., Ji-Lian Chen, Tsai-Yin Yang, Nai-Mu Hsu, and Wen-Ren Li, *Preparation and Characterization of Pure Rutile TiO₂ Nanoparticles for Photocatalytic Study and Thin Films for Dye-Sensitized Solar Cells*. *J. Nanomater.*, 2011. **869618**(1): p. 1-8.
72. Indhumati Paramasivam, H.J., Ning Liu, Patrick Schmuki, *A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO₂ Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures*. *Small*, 2012. **8**(20): p. 3073-3103.
73. *Photocatalyst*, in <http://www.mchnanosolutions.com/>, P. Coatings, Editor. 2006 - 2008, Green Earth Nano Science Inc. : Toronto, ON, Canada.
74. Zeitler, K., *Photoredox Catalysis with Visible Light*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009. **48**: p. 2-7.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

75. Jorge G. Ibañez, O.S., Enrique Gomez-del-Campo, *Production of CdS thin films and estimation of their Band Gap Energy*. J. Chem. Educ., 1991. **68**(10): p. 872-875.
76. Michael R. Hoffmann, S.T.M., Wonyong Choi, Detlef W. Bahnemannt, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. Chem. Rev., 1995. **95**(1): p. 69-96.
77. Alfano, O.M., Arancibia, Alejandra, Bandala, Erick R., et al., *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, M.A. Blesa, Editor. 2001, Red CYTED VIII-G: La Plata, Argentina.
78. Andrea Maldotti, A.M., Rossano Amadelli, *Photocatalysis with Organized Systems for the Oxofunctionalization of Hydrocarbons by O₂*. Chem. Rev. , 2002. **102**: p. 3811-3836.
79. Daniel Sanchez Martinez, *Sintesis y caracterizacion de nanoparticulas de WO₃ para la evaluacion de su actividad fotocatalitica en la degradacion de contaminantes organicos por accion de luz visible*, Tesis Doctoral, in FIME. 2010, UANL: Monterrey, N.L. Mexico.
80. Andrew Mills, S.L.H., *An overview of semiconductor photocatalysis*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1997. **108**(1): p. 1-35.
81. Marye Anne Fox, M.T.D., *Heterogeneous Photocatalysis*. Chem. Rev. , 1993. **83**(1): p. 341-357.

82. Karen J. Buechler, C.H.N., Theresa M. Zawistowski, Richard D. Noble, and Carl A. Koval, *Design and Evaluation of a Novel-Controlled Periodic Illumination Reactor To Study Photocatalysis*. Ind. Eng. Chem. Res., 1999. **38**(4): p. 1258–1263.
83. Karen J. Buechler, T.M.Z., Richard D. Noble, Carl A. Koval, *Investigation of the Mechanism for the Controlled Periodic Illumination Effect in TiO₂ Photocatalysis*. Ind. Eng. Chem. Res., 2001. **40**(4): p. 1097–1102.
84. Chuan-yi Wang, R.P., Detlef W. Bahnemann, Jürgen K. Dohrmann, *Quantum Yield of Formaldehyde Formation in the Presence of Colloidal TiO₂-Based Photocatalysts: Effect of Intermittent Illumination, Platinization, and Deoxygenation*. J. Phys. Chem. B, 2004. **108**(37): p. 14082–14092.
85. Hua-Wei Chen, Y.K., Chang-Yen Wu, *Effect of LED optical characteristics on temporal behavior of o-cresol decomposition by UV/TiO₂ process*. J. Chem. Tech. Biotech., 2007. **82**(7): p. 626-635.
86. J.A. Byrne, A.D., P.S.M. Dunlop, B.R. Eggins, *Water treatment using nano-crystalline TiO₂ electrodes*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2002. **148** (1-3): p. 365-374.
87. Akira Fujishima, T.N.R., Donald A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*. J. Photochem. Photobiol. C: Rev., 2000. **1**(1): p. 1-21.

88. Hsiue-Hsyan Wang, C.S., Huei-Siou Chen, Yi-Cheng Liu, Yi-Wen Hsu, Nai-Mu Hsu, and Wen-Ren Li, *Preparation of Nanoporous TiO₂ Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells*. J. Nanomater., 2011. **547103**(1): p. 1-7.
89. Thomas Jesty, K.K.P., Mathew Suresh, *Enhancement of sunlight photocatalysis of nano TiO₂ by Ag nanoparticles stabilized with D-Glucosamine* Sci. Adv. Mater., 2011. **3**(1): p. 59-65.
90. Igor Dolamic, T.B., *In Situ ATR-IR Study on the Photocatalytic Decomposition of Amino Acids over Au/TiO₂ and TiO₂*. J. Phys. Chem. C, 2011. **115**(5): p. 2228-2234.
91. Sue-min Chang, Y.-y.H., Ting-shan Chan, *Chemical Capture of Phosphine by a Sol-Gel-Derived Cu/TiO₂ Adsorbent – Interaction Mechanisms*. J. Phys. Chem. C, 2011. **115**(5): p. 2005-2013.
92. V. Tyrpekl, J.P.V., A.G. Roca, N. Murafa, L. Szatmary, D. Nižňanský, *Magnetically separable photocatalytic composite γ -Fe₂O₃@TiO₂ synthesized by heterogeneous precipitation*. Appl. Surface Sci., 2011. **257**(11): p. 4844-4848.
93. Wanying Zhai, S.X., Anwei Zhu, Yongping Luo, Prof. Yang Tian, *Plasmon-Driven Selective Oxidation of Aromatic Alcohols to Aldehydes in Water with Recyclable Pt/TiO₂ Nanocomposites*. ChemCatChem, 2011. **3**(1): p. 27–130.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

94. Shou-Yi Chang, S.-F.C., Yi-Ching Huang, *Synthesis, Structural Correlations, and Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanotube/SnO₂-Pd Nanoparticle Heterostructures*. J. Phys. Chem. C, 2011. **115**(5): p. 1600-1607.
95. A. Sartori, F.V., N. El Habra, C. De Zorzi, M. Natali, D. Garoli, R. Gerbasi, M. Casarin, G. Rossetto, *Preparation of tetrapod-like ZnO/TiO₂ core-shell nanostructures as photocatalytic powder*. Cryst. Res.Tech., 2011. **46**(8): p. 885-890.
96. Jinhan Mo, Y.Z., Qiuqian Xu, Jennifer Joaquin Lamson, Rongyi Zhao, *Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review*. Atmospheric Environ., 2009. **43**(14): p. 2229-2246.
97. H. S. Lee, I.H.O., J. H. Lee, S. D. Lee, and Y. H.Park, *PbO-MoO₃*, in *Phase Diagrams CD ROM Database*, S.P.-M.T.-X.p. diagram., Editor. 1988, ACerS & NIST Westerville, Ohio.
98. Franz Xaver Freiherr von Wulfen. http://es.wikipedia.org/wiki/Franz_Xaver_Freiherr_von_Wulfen 2011.
99. D. Bhattacharyya, A.K.P., S.N. Jha, Sangeeta, and S.C. Sabharwal, *X-ray absorption spectroscopy of PbMoO₄ single crystals*. Bull. Mater. Sci., 2009. **32**(1): p. 103-107.
100. V. T. Gabrielyan, O.S.G., and A. V. Denisov, *Physical and Physicochemical Processes Accompanying Powder Synthesis, Growth*

- of PbMoO₄ Crystals, and Their Annealing in Various Media: II. Shape of the Crystal–Melt Interface Caused by Melt Evaporation and Supercooling.* Crystallography Reports, 2005. **50**(3): p. 486-489.
101. V. T. Gabrielyan, O.S.G., A. A. Gukasov, A. V. Denisov, and S. V. Paturyan, *Physical and Physicochemical Processes Accompanying Powder Synthesis, Growth of PbMoO₄ Crystals, and Their Annealing in Various Media: III. Methods of Controlling the Crystallization Front Shape.* Crystallography Reports, 2005. **50**(4): p. 701-705.
102. V. T. Gabrielyan, O.S.G., A. A. Gukasov, A. V. Denisov, N. S. Nikogosyan, and L. M. Fedorova, *Physical and Physicochemical Processes Accompanying Powder Synthesis, Growth of PbMoO₄ Crystals, and Their Annealing in Various Media: I. Solid-State Mechanism of the Formation of the Pb₂MoO₅ Microheterogeneous Phase in PbMoO₄ Crystals.* Crystallography Reports, 2005. **50**(2): p. 363-371.
103. Jianyu Chen, Q.Z., Tingyu Liu, Zexu Shao, *First-principles study of color centers in PbMoO₄ crystals.* Physica B 2008. **403**(4): p. 555-558.
104. Hj. Bernhardt, R.S., *Modulation-spectroscopic investigations of defect centres in PbMoO₄ crystals.* Phys. Status Solidi (a), 1981. **64**(1): p. 207.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

105. Bollmann, D.W., *Coloration, photoconductivity, photo- and thermoluminescence of PbMoO₄ crystals*. Kristall und Technik, 1980. **15**(3): p. 367-375.
106. N. R. Agamalyan, E.S.V., L. M. Kazaryan, and R. K. Ovsepyan, *Effect of Growth-Charge Composition on the Dark Conductivity and Photoconductivity of PbMoO₄ Crystals*. Inorg. Mater., 2000. **36**(11): p. 1382-1385.
107. Loo, W.V., *Crystal Growth and Electrical Conduction of PbMoO₄ and PbWO₄*. J. Solid State Chem., 1975. **14**(4): p. 359-365.
108. J. A. Groenink, a.H.B., *Electrical conductivity and defect chemistry of PbMoO₄ and PbWO₄*. J. Solid State Chem., 1979. **29**(2): p. 227-236.
109. V. M. Anandakumar, M.A.K., *Synthesis, characterization and optical properties of nanocrystalline lead molybdate*. Phys. Status Solidi (a), 2008. **205**(11): p. 2666–2672.
110. D. Piowarska, S.M.K., M. Berkowski, *Dielectric, optical and EPR studies of PbMoO₄ single crystals, pure and doped with cobalt ions*. J. Non-Cryst. Solids 2008. **354**: p. 4437–4442.
111. T. Satoh, A.O., N. Fujii and T. Namikata, *Imperfections and their influences on optical homogeneity of PbMoO₄ single crystals grown by Czochralski method* J. Cryst. Growth 1974. **24-25**: p. 441-444.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

112. Dmitry A. Spassky, S.N.I., Vitaly N. Kolobanov, Vitaly V. Mikhailina, Vladimir N. Zemskov, Boris I. Zadneprovski, Leonid I. Potkin, *Optical and luminescent properties of the lead and barium molybdates*. Radiation Measurements, 2004. **38**(4-6): p. 607-610.
113. Jinhong Bi, L.W., Yongfan Zhang, Zhaohui Li, Junqian Li, Xianzhi Fu, *Solvothermal Preparation, Electronic Structure and Photocatalytic Properties of PbMoO₄ and SrMoO₄*. Appl. Catal. B: Environ., 2009. **91**(1-2): p. 135-143.
114. Hongbing Chen, C.G., Rongsheng Li, and Jinhao Wang, *Bridgman growth of lead molybdate crystals*. J. Mater. Sci., 2006. **41**: p. 5383–5385.
115. Hongbing Chen, C.G., Rongsheng Li, and Jinhao Wang, Changgen Wu, and Xianling Zeng, *Growth of lead molybdate crystals by vertical Bridgman method*. Bull. Mater. Sci., 2005. **28**(6): p. 555–560.
116. Zeng, H.C., *Correlation of PbMoO₄ crystal imperfections to Czochralski growth process*. J. Cryst. Growth, 1997. **171**(1-2): p. 136-145.
117. Stephen Brown, A.M.a.P.H., *The growth of single crystals of lead molybdate by the Czochralski technique* Mater. Sci. Eng: A, 1993. **173**(1-2): p. 23--27.
118. A. V. Denisov, Y.O.P., V. T. Gabrielyan and O. S. Grunskiï, *Physical and physicochemical processes accompanying powder synthesis*,

- growth of PbMoO₄ crystals, and their annealing in various media: V. Morphological twisting of PbMoO₄ and PbWO₄ crystals during Czochralski growth* Crystallography Reports, 2005. **51**(4): p. 702-704.
119. Anukorn Phuruangrat, T.T., Somchai Thongtem, *Analysis of lead molybdate and lead tungstate synthesized by a sonochemical method.* Curr. App. Phys., 2010. **10**(1): p. 342–345.
120. Anukorn Phuruangrat , T.T., Somchai Thongtem, *Synthesis of lead molybdate and lead tungstate via microwave irradiation method.* J. Cryst. Growth, 2009. **311**(16): p. 4076-4081.
121. J. C. Sczancoski, M.D.B., L. S. Cavalcante, M. R. Joya, P. S. Pizani, J. A. Varela, E. Longo, M. Siu Li, J. A. Andrés, *Morphology and Blue Photoluminescence Emission of PbMoO₄ Processed in Conventional Hydrothermal.* J. Phys. Chem. C, 2009. **113**(14): p. 5812–5822.
122. Zhichao Shan, Y.W., Hanming Ding, Fuqiang Huang, *Structure-dependent photocatalytic activities of MWO₄ (M= Ca, Sr, Ba).* J. Mol. Catal. A: Chem., 2009. **302**(1-2): p. 54-58.
123. Haruhiko Kadowaki, N.S., Hiroshi Nishiyama, Hisayoshi Kobayashi, Yoshiki Shimodaira, and Yasunobu Inoue, *Overall Splitting of Water by RuO₂-Loaded PbWO₄ Photocatalyst with d¹⁰s²-d⁰ Configuration.* J. Phys. Chem. C, 2007. **111**(1): p. 439–444.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

124. U.M. García Pérez, S.S.-G., A. Martínez-de la Cruz, U. Ortiz Méndez, *Photocatalytic activity of BiVO₄ nanospheres obtained by solution combustion synthesis using sodium carboxymethylcellulose* J. Mol. Catal. A: Chem., 2011. **335**(1-2): p. 169-175.
125. Akihiko Kudo, M.S.e.a., *Photoactivity of ternary lead group IVB oxides for hydrogen and oxygen evolution*. Catal. Lett., 1990. **5**(1): p. 61-66.
126. Yoshiki Shimodaira, H.K., Hisayoshi Kobayashi, Akihiko Kudo, *Investigations of Electronic Structures and Photocatalytic Activities under Visible Light Irradiation of Lead Molybdate Replaced with Chromium(VI)*. Chem. Soc. Jpn., 2007. **80**(5): p. 885–893.
127. Guang-Jian Xing, R.L., Chang Zhao, Yong-Liang Li, Yi Wang, Guang-Ming Wu, *Photoluminescence and photocatalytic properties of uniform PbMoO₄ polyhedral crystals synthesized by microemulsion-based solvothermal method*. Ceram. Int., 2011. **37**(7): p. 2951-2956
128. Yao Yong, L.C., Chen Gaofeng, Dai Ke, Chen Hao, *Photocatalytic degradation of chlorbenzuron with PbMoO₄ microcrystals*. CSA Illumina, 2011. **6**(12): p. 941-945.
129. Qingchun Chen, Q., Wu, *Fabrication of carbon microspheres@PbMoO₄ core-shell hybrid structures and its visible light-induced photocatalytic activity*. Catal. Commun., 2012. **24**(0): p. 85-89.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

130. Muhammad Hashim, C.H., Xue Wang, Xiaoyan Li, Donglin Guo, *Synthesis and photocatalytic property of lead molybdate dendrites with exposed (001) facet*. Appl.Surf.Sci., 2012. **258**(15): p. 5858-5862.
131. A. Martinez-de la Cruz, D.S.M., E. Lopez-Cuellar, *Synthesis and characterization of WO₃ nanoparticles prepared by the precipitation method: Evaluation of photocatalytic activity under vis-irradiation*. Solid State Sci., 2010. **12**(1): p. 88–94.
132. Qi Xiao, Z.S., Jiang Zhang, Chong Xiao, Xiaoke Tan, *Photoinduced hydroxyl radical and photocatalytic activity of samarium-doped TiO₂ nanocrystalline*. J. Hazard. Mater., 2008. **150**: p. 62–67.
133. *Rate Equation*. http://en.wikipedia.org/wiki/Rate_equation#Zero-order_reactions 2011.
134. J.C. Sczancoski, L.S.C., M.R. Joya, J.W.M. Espinosa, P.S. Pizani, J.A. Varela, and E. Longob, *Synthesis, growth process and photoluminescence properties of SrWO₄ powders*. 2009. **330**(1): p. 227–236.
135. Eun-Jee Choi, a.Y.-D.H., *Morphological evolution of SrMoO₄ crystals from wires to notched spheres through oriented attachment*. Bull. Korean Chem. Soc., 2010. **31**(1): p. 196-198.

136. Eun-Kyoung Ryu, a.Y.-D.H., *Synthesis of hierarchical self-assembled BaMoO₄ microcrystals*. Bull. Korean Chem. Soc. , 2008. **29**(2): p. 503-506.
137. Hua Tang, Q.W., Xiaofei Yang, Bin Yang, and Changsheng Li, *Surfactant-assisted synthesis of novel star-like PbWO₄ hierarchical architectures*. Cryst. Res. Tech., 2010. **45**(10): p. 1094-1098.
138. Titipun Thongtem, A.P., Somchai Thongtem, *Characterization of MMoO₄ (M=Ba, Sr and Ca) with different morphologies prepared using a cyclic microwave radiation*. Mat. Lett., 2008. **62**: p. 454-457.
139. Shu-Juan Liu, X.-X.W., Bo Hu, Jun-Yan Gong, and Shu-Hong Yu, *Novel anatase TiO₂ boxes and tree-like structures assembled by hollow tubes: D,L-Malic acid-assisted hydrothermal synthesis, growth mechanism and photocatalytic properties*. Cryst. Growth Des. , 2009. **9**(3): p. 1511–1518.
140. Xueying Wu, J.D., Haibo Li, Maofeng Zhang, Baojuan Xi, Hai Fan, Yongchun Zhu, and Yitai Qian, *Aqueous mineralization process to synthesize uniform shuttle-likenext term BaMoO₄ microcrystals at room temperature* J. Solid State Chem., 2007. **180**(11): p. 3288-3295.
141. Manika Dewan, A.K., Amit Saxena, Arnab De, Subho Mozumdar, *Using Hydrophilic Ionic Liquid, [bmim]BF₄ – Ethylene Glycol System as a Novel Media for the Rapid Synthesis of Copper Nanoparticles*. PLOS ONE, 2012. **7**(1): p. e29131.

142. Weihua Li, C.S., Baorong Hou, and Xiaodong Zhou, *Room Temperature Synthesis and Catalytic Properties of Surfactant-Modified Ag Nanoparticles*. International Journal of Spectroscopy, 2012. **2012**: p. 1-7.
143. J.C. Sczancoski, L.S.C., M.R. Joya, J.A. Varela, P.S. Pizani, E. Longo, *SrMoO₄ powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties* Chem. Eng. J., 2008. **140**(1-3): p. 632-637.
144. T. Suprabha, H.G.R., Jesty Thomas, K. Praveen Kumar, Suresh Mathew, *Microwave-Assisted Synthesis of Titania Nanocubes, Nanospheres and Nanorods for Photocatalytic Dye Degradation*. Nanoscale Res Lett 2009. **4**(2): p. 144–152.
145. R. Hetzela, T.M., D. Lovingooda, G. Strouseb & D. Phillipsc, *Production of Fullerenes by Microwave Synthesis*. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 2012. **20**(2): p. 99-108.
146. D. Reyes-Coronado, G.R.-G., M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss and G.Oskam, *Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile*. Nanotechnology, 2008. **19**: p. 145605-145615.
147. Patrick Wilhelm, D.S., *Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nano-spheres*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chem., 2007. **185**: p. 19-25.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

148. S. Murcia-López, M.C.H., J.A. Navío,, *Photocatalytic activity of single and mixed nanosheet-like Bi_2WO_6 and TiO_2 for Rhodamine B degradation under sunlike and visible illumination*. *App. Cat. A: Gen.*, 2012. **423–424**(0): p. 34-41.
149. Zhong He, S.Y., Yongming Ju, Cheng Sun, *Microwave photocatalytic degradation of Rhodamine B using TiO_2 supported on activated carbon: Mechanism implication*. *J. Environm. Sci.*, 2009. **21**(2): p. 268-272.
150. Jakubick, D., *Xenón vs Luz Solar*, A.L. Weathering, Editor. 2009, Q-Panel Lab Products: Bolton, England.
151. Guang S. He, K.-T., Jing Zhu, P.N. Prasad, *Observation of stimulated Mie-Bragg scattering from large-size-gold-nanorod suspension in water*. *Physical Review A*, 2012. **85**(4): p. 043839.
152. M. D. Lechner, H.C., Vikas Mittal, Antje VOlkel, Wendel Wohlleben, *Sedimentation measurements with the analytical ultracentrifuge with absorption optics: influence of Mie scattering and absorption of the particles*. *Col. Polym. Sci.*, 2011. **289** (10): p. 1145-1155.
153. D. Kitzmann, A.B.C.P., H. Rauer, *On the size dependence of the scattering greenhouse effect of CO_2 ice particles*. *EPSC-DPS*, 2011. **6**: p. 224.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

154. Xingcai Li, X.L., Xiaojing Zheng, *The comparison between the Mie theory and the Rayleigh approximation to calculate the EM scattering by partially charged sand*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2012. **113**(3): p. 251-258.
155. Jordan Sawyer, Z.Z., Mikhail N. Shneider *Microwave scattering from laser spark in air* J. Appl. Phys. , 2012. **112**: p. 063101.
156. Hendry I. Elim, B.C., Okihiro Sugihara, Toshikuni Kaino, Tadafumi Adschiri, *Rayleigh scattering study and particle density determination of a high refractive index TiO₂ nanohybrid polymer*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(10): p. 4470-4475.
157. E. Hecht, A.Z., *Dispersion Rayleigh*, in *Optica*, E.A.-W. Iberoamericana, Editor. 1990, LandSil. p. 253.
158. D.B. Hernández-Uresti, J.A.A.-G., A. Martínez-de la Cruz, *Photocatalytic Degradation of RhB with Microwave Prepared PbMoO₄*. JMPEE, 2012. **46**(3): p. 163-173.
159. D. B. Hernández-Uresti, A.M.-d.I.C., Leticia M. Torres-Martínez, *Photocatalytic properties of PbMoO₄ synthesized by co-precipitation method: organic dyes degradation under UV irradiation*. Res.Chem.Inter., 2012. **38**: p. 817-828.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

160. R. Palominos, J.F., M.A. Mondaca, H.D. Mansilla, *Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2008. **193**: p. 139–145.

**ARTÍCULOS
PUBLICADOS DEL
PRESENTE TRABAJO**