

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL



DESARROLLO DE MATERIALES AVANZADOS PARA
SU APLICACION EN NUEVAS TECNOLOGIAS
DE TRATAMIENTO DE AGUA

Por

JUAN SERGIO RAMOS GARZA

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS con especialidad en
Ingeniería Ambiental

DICIEMBRE DE 2008

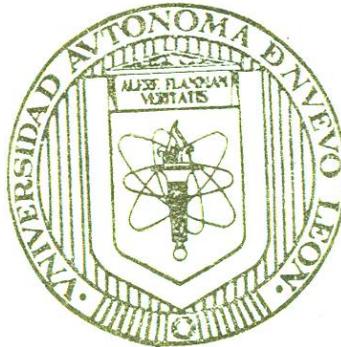
T
TD433
R3
2008
c.1



1090020076

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL



T
TD433
R3
2008
c.1

DESARROLLO DE MATERIALES AVANZADOS PARA SU APLICACION EN NUEVAS TECNOLOGIAS DE TRATAMIENTO DE AGUA

Por

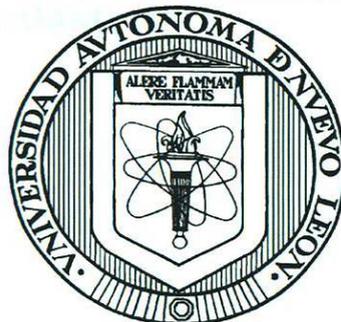
JUAN SERGIO RAMOS GARZA

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS con especialidad en
Ingeniería Ambiental

DICIEMBRE DE 2008

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**DESARROLLO DE MATERIALES AVANZADOS PARA
SU APLICACIÓN EN NUEVAS TECNOLOGÍAS
DE TRATAMIENTO DE AGUA**

Por

JUAN SERGIO RAMOS GARZA

**Como requisito parcial para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS, con especialidad en
Ingeniería Ambiental**

Diciembre, 2008



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. Pedro L. Valdez Tamez
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación
Facultad de Ingeniería Civil, UANL

P R E S E N T E . -

Estimado Dr. Valdez:

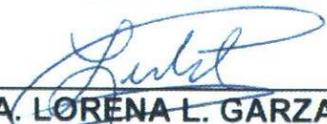
Por este medio le comunicamos a usted que el **L.Q.I. JUAN SERGIO RAMOS GARZA**, pasante de la Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental, **ha concluido satisfactoriamente su trabajo de tesis**, titulado: **“DESARROLLO DE MATERIALES AVANZADOS PARA SU APLICACIÓN EN NUEVAS TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO DE AGUA”**, por lo que no tenemos inconveniente en solicitarle que dé las instrucciones necesarias para iniciar los trámites de solicitud de examen de grado del L.Q.I. Ramos Garza, de acuerdo al Reglamento de Exámenes Profesionales de nuestra institución.

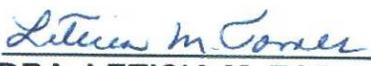
Agradecemos de antemano su atención a la presente solicitud, y quedamos a sus apreciables órdenes para cualquier aclaración.

A T E N T A M E N T E

“ALERE FLAMMAM VERITATIS”

Cd. Universitaria, a 18 de Noviembre del 2008.


DRA. LORENA L. GARZA TOVAR
Directora de tesis


DRA. LETICIA M. TORRES GUERRA
Co-Directora de tesis



ING. LÁZARO VARGAS GUERRA

Director del Departamento de Escolar y de Archivo
UANL

PRESENTE.-

Por este conducto me permito comunicarle que el LQI. **Juan Sergio Ramos Garza**, pasante de la **Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental**, ha solicitado su examen de grado, para lo cual ha cubierto con la totalidad de los requisitos académicos y administrativos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales y el Reglamento General de Estudios de Posgrado de nuestra Institución. De la manera más atenta, le solicito su colaboración para que se de el trámite correspondiente en el Departamento a su digno cargo.

Sin otro particular por el momento, me es grato enviarle un cordial saludo y reiterarme a sus respetables órdenes.

ATENTAMENTE

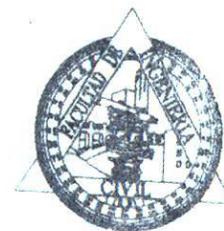
"ALERE FLAMMAM VERITATIS"

Cd. Universitaria a 27 de Noviembre del 2008



Dr. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ

Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación



SUB DIRECCION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACION

C.c.p. Archivo.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

COMPROBANTE DE CORRECCIÓN

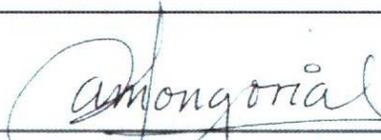
Tesista: JUAN SÉRGIO RAMOS GARZA

Tema de la tesis: DESARROLLO DE MATERIALES AVANZADOS PARA SU APLICACIÓN EN NUEVAS TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO DE AGUA.

Este documento certifica la corrección DEFINITIVA
Del trabajo de tesis arriba identificado, en los aspectos: ortográfico, metodológico y estilístico.

Recomendaciones adicionales:

(NINGUNA)

Nombre y firma de quien corrigió: 
Arq. Ramón Longoria Ramírez



DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación

Ciudad Universitaria, a 8 de diciembre de 2008.

Cd. Universitaria, CP 66450
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México
Tels y Fax: (81) 8376 3970, 8332 1902



Aniversario
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



UANL



FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERIA CIVIL

DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación
Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León

Presente -

Estimado Dr. Valdez:

En atención a la carta, en la que se me designa como evaluador de la tesis **“Desarrollo de materiales avanzados para su aplicación en nuevas tecnologías de tratamiento de aguas”** que presenta el **LQI. Juan Sergio Ramos Garza**, como requisito parcial para la obtención del grado de **Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental**. Tengo a bien informarle que he leído y evaluado la calidad de la tesis mencionada, y le he externado personalmente al **LQI. Ramos Garza** mis comentarios, sugerencias y correcciones de dicho documento, quien ha atendido todas y cada una de ellas al pie de la letra. Por lo que, habiendo revisado nuevamente la tesis, me permito informar a usted que ésta **cuenta con mi aprobación** para que el estudiante Ramos Garza pueda seguir con los trámites necesarios para la defensa de la misma.

Sin otro particular, me despido, enviándole un cordial saludo y quedando a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

ATENTAMENTE

“ALERE FLAMMAM VERITATIS”

Ciudad Universitaria, a 27 de noviembre de 2008

Dr. Isaiás Juárez Ramírez

Coordinador de Investigación del Departamento de Ecomateriales y Energía

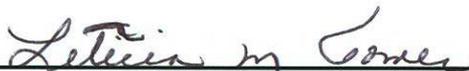


**DESARROLLO DE MATERIALES AVANZADOS PARA SU APLICACIÓN
EN NUEVAS TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO DE AGUA**

Aprobación de la Tesis



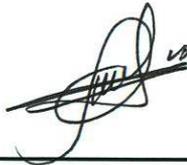
DRA. LORENA L. GARZA TOVAR
Directora de tesis



DRA. LETICIA M. TORRES GUERRA
Co-Directora de tesis



DR. ISAÍAS JUÁREZ RAMÍREZ
Evaluador



DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ
Sub-director de Posgrado, FIC, UANL

AGRADECIMIENTOS.

“Si he logrado ver más lejos, ha sido porque me he subido a hombros de gigantes”.

**– Isaac Newton -
Científico, filósofo, químico y matemático inglés.**

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que hicieron posible llevar a cabo este proyecto de investigación, el cual, desde su inicio, lo he visto como una gran comedia musical, donde tuve la oportunidad de representar el rol principal.

Bajo esta concepción, la cual tengo que aceptar que es muy surrealista, agradezco a los directivos de la Facultad de Ingeniería Civil de la UANL, por proporcionarme el “teatro”, es decir las instalaciones, para poder llevar a cabo este trabajo, en especial al **Ing. Oscar Moreira Flores** y al **Ing. Luis Manuel Aránda Maltéz**. La confianza que nos han dado como departamento, desde nuestra llegada a su institución, fortaleció día con día este proyecto de investigación.

También agradezco a quienes fungieron como “productores ejecutivos” de esta “obra”; al **Ing. Victor Moreno Campana** y al **Ing. Emilio Méndez Merino**,

de la empresa SIGMA Alimentos, quienes sin bacilar han apostado al trabajo que hacemos diariamente los miembros de la “compañía”, a la cual tengo el orgullo de pertenecer. Su visión y experiencia han dejado un gran aprendizaje en mi vida profesional.

Agradezco a la **Srita. Norma Contreras Luna** y a la **M. C. Ma. Elvira** **Srita.** Por otro lado, agradezco al personal del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), en especial al **Dr. Alfredo Aguilar Elguézabal**, por todas las atenciones brindadas para poder llevar a cabo, en su laboratorio, una parte del trabajo experimental de esta tesis. Así mismo, agradezco a la **Dra. Patricia Amézaga Madrid**, al **Dr. Mario Miki Yoshida**, a la **Dra. Lorena Álvarez Contreras**, al **Ing. Luis de la Torre Sáenz**, al **Ing. Manuel Román Aguirre**, a la **Srita. Sandra Beltrán**, a **Selene**, **Any** y **Betty** su disponibilidad y amistad durante mi estancia en tierras chihuahuenses.

Adicionalmente, agradezco a **mis profesores** y en especial a **mis compañeros de la maestría**, por toda la paciencia y la actitud de servicio que siempre tuvieron conmigo durante las clases.

Volviendo al ejercicio de imaginación antes planteado, agradezco el apoyo y los consejos del “staff técnico” de esta gran “compañía” que es el Departamento de Ecomateriales y Energía: **Dr. Arquímedes Cruz López** (“*merci beaucoup monsieur Cruz*”), **Dr. Odilón Vázquez Cuchillo**, **Dr. Vicente**

Rodríguez González y Dr. Antonio Zaldívar Cadena, así como al **M. C. Jorge R. Loreda Murphy**. La experiencia y conocimientos adquiridos por ustedes ha sido un tesoro invaluable para mi formación científica y mi vida profesional.

Agradezco a la **Srita. Cristina Cisneros Laris** y a la **M. C. Ma. Elvira Zarazúa Morín**, todo el apoyo moral que me han dado durante este tiempo, similar al que los “asistentes de dirección” dan a los “actores”, cuando simplemente no sale la “escena” o el “baile” como se requiere.

Agradezco al **Dr. Isaías Juárez Ramírez**, quien dio el “atrezzo” adecuado a este trabajo, logrando que pudiera lucirse mejor. ¡Mil gracias Isa!

Gracias especiales a mis compañeros “actores” (en orden de aparición): **Lily, Nena, Kari, Xio, Franz, Miguel, Santiago, Astrid, Janeth, Cecy y José**, por todo su apoyo, cariño, comprensión, paciencia y ayuda. Con cada uno he realizado “escenas” cómicas o tristes, simples o complicadas, sencillas o soberbias; sabiendo de antemano que todo es parte de este gran espectáculo. ¡Gracias chavos. . . muchísimas gracias amigos!

Agradezco a las “autoras” de esta “obra”: la **Dra. Leticia M. Torres Guerra** y la **Dra. Lorena L. Garza Tovar**, quienes desde hace ya varios años han compuesto la letra y la música de muchas “escenas” de mi vida profesional.

La primera, con la visión e ingenio de un letrista, ha sabido proporcionarme los mejores diálogos (entiéndase por diálogos: proyectos, trabajos y responsabilidades) para mi lucimiento y/o crecimiento personal y profesional. La segunda, con la armonía y la alegría de un músico, ha sabido encontrar en todo momento, el “allegro” necesario para sacar adelante, y de la mejor manera, mi trabajo. ¡Muchas gracias por la confianza, el amor, la paciencia y sobre todo el ejemplo de vida que me han dado todos estos años!.

Agradezco infinitamente a mi hermana **Brenda** y a mis padres, **Sergio y Juanita**, todo su apoyo, pero sobre todo su comprensión. Sin ellos, simplemente todo esto no tendría sentido. Los quiero.

Finalmente, agradezco a **Dios**, quien, como buen director, me ha guiado siempre por el camino del éxito. ¡Gracias viejo, cumpliste tu parte del trato, ahora me toca a mí!

¡GRACIAS A TODOS!

Cheko Ramos

“EL SUEÑO IMPOSIBLE”

Con fé lo imposible soñar.
Al mal combatir sin temor.
Triunfar sobre el miedo invencible.
En pie soportar el dolor.
Saber enmendar el error.
Amar con pureza y bondad.
Vivir con los brazos abiertos y la vista hacia el cielo.
Creer en un mundo mejor.
Ese es mi ideal y lo he de lograr.
No importa el esfuerzo, no importa el tiempo o el lugar.
Saldré a combatir, y mi lema será:
¡defender la virtud aunque deba el infierno pisar!
Pues yo sé que si logro ser fiel a esos sueños imposibles
estará mi alma en paz al llegar, de mi vida, el final.
La estrella lejana alcanzar.
Luchar por ese mundo mejor.
Descubrir lo mejor que hay en ti
Llegar donde nadie a llegado. . .
Y soñar. . . ¡lo imposible soñar!

“El sueño imposible”, de “El hombre de la Mancha”

RESUMEN

Juan Sergio Ramos Garza

Fecha de graduación: Diciembre, 2008

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título del estudio: Desarrollo de materiales avanzados para su aplicación en nuevas tecnologías de tratamiento de agua.

Número de páginas: 184

Candidato para obtener el grado de Maestro en Ciencias, con especialidad en Ingeniería Ambiental

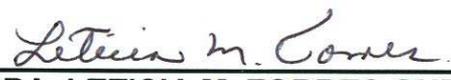
Área de estudio: Ingeniería ambiental

Propósito y método de estudio: En recientes décadas, la calidad del agua se ha visto afectada por problemas de contaminación, provocados por las descargas industriales de residuos, las cuales contienen sustancias tóxicas que no pueden ser eliminadas por los métodos convencionales de tratamiento. En el presente trabajo se propone una alternativa sustentable al usar una tecnología complementaria de estos procesos: la fotocatalisis heterogénea, la cual permite degradar los compuestos recalcitrantes, alcanzando, en muchos de los casos, hasta su mineralización completa. Esto sucede debido a la activación de un material semiconductor presente en el medio, al ser irradiado con luz solar o UV, lo cual genera especies químicas que ayudarán a que se lleven a cabo las reacciones de oxidación-reducción para la eliminación de los contaminantes. Por lo tanto, se desarrollaron nuevos materiales funcionales en el proceso fotocatalítico, los cuales presentaron una estructura tipo pirocloro, con fórmula general Bi_2MTaO_7 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$ o In). Éstos fueron preparados por los métodos de Estado Sólido y Sol-Gel. Una vez sintetizados, los compuestos se caracterizaron mediante diversas técnicas de análisis: XRD, SEM/EDS, DTA/TGA, FTIR y Fisisorción con N_2 (área superficial, S_{BET}). Adicionalmente, se obtuvieron sus valores de E_g . Posteriormente, se procedió a evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales en reacciones de degradación de contaminantes modelo, tales como el rojo alizarín S, el naranja de metilo y el fenol, con luz UV o visible, usando reactores de inmersión y flujo continuo. Por último, al

relacionar las características de los fotocatalizadores (estructura, S_{BET} , E_g) con sus propiedades fotocatalíticas, fue posible concluir sobre cuál composición fue la más eficiente en la eliminación de sustancias orgánicas en disolución acuosa.

Contribuciones y conclusiones: Una de las principales contribuciones de este trabajo es que se obtuvo por primera vez la familia de compuestos con estructura tipo pirocloro, cuya fórmula general es Bi_2MTaO_7 ($M = \text{Al, Fe, Ga o In}$) por el método Sol-Gel. Otra aportación importante es que por primera vez se logró sintetizar el material $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ de forma pura por el método de Estado Sólido. Adicionalmente, se mencionan las nuevas condiciones de reacción para la preparación por Estado Sólido del compuesto $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$, con las cuales se logró una disminución en la temperatura de síntesis, de aproximadamente 100°C , en comparación con lo reportado en la bibliografía. El presente trabajo también generó información importante sobre la familia de materiales semiconductores de fórmula general Bi_2MTaO_7 ($M = \text{Al, Fe, Ga o In}$), como lo son sus características estructurales y sus propiedades físico-químicas. Como conclusiones de la investigación se demostró que con el método de Sol-Gel se pueden obtener compuestos con mejores propiedades texturales y valores de E_g óptimos, en comparación con lo reportado por el método de Estado Sólido, por lo que se comprueba que ésta técnica es una ruta sintética alterna para optimizar las propiedades de los materiales. En cuanto a la evaluación de la actividad fotocatalítica de estos compuestos se concluyó que la composición $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ puede ser considerada como un buen material para llevar a cabo la degradación de colorantes orgánicos bajo radiación UV, mientras que el $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ podría considerarse como un buen fotocatalizador para la degradación de colorantes bajo luz visible y compuestos tóxicos derivados del fenol con luz UV. El comportamiento presentado por los compuestos en las pruebas fotocatalíticas se asocia principalmente al efecto ocasionado por la estructura cristalina de éstos (distorsiones de octaedros) y sus valores de E_g .


DRA. LORENA L. GARZA TOVAR
Directora de tesis


DRA. LETICIA M. TORRES GUERRA
Co-Directora de tesis

ÍNDICE.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

1. 1. Generalidades	2
1. 1. 1. El recurso natural “agua”	2
1. 1. 2. La contaminación del agua: visión global y local.	3
1. 1. 3. Tratamiento de agua residual.	5
1. 1. 4. Tecnologías avanzadas de oxidación (TAO's) para el tratamiento de agua residual.	9
1. 2. Antecedentes	13
1. 2. 1. Fotocatálisis heterogénea.	13
1. 2. 2. Desarrollo de materiales para usarse como fotocatalizadores.	17
1. 2. 3. Análisis de la bibliografía referente al desarrollo de materiales funcionales en los procesos fotocatalíticos.	19
1. 2. 4. Preparación de los fotocatalizadores.	33
1. 2. 5. Contaminantes modelo usados en la evaluación de la funcionalidad de los pirocloros Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In) como fotocatalizadores.	35
1. 3. Hipótesis	41
1. 4. Objetivos	42

ÍNDICE (continuación).
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

2. 1. Preparación de los materiales semiconductores con fórmula general Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In).	45
2. 1. 1. Síntesis por el método Sol-Gel.	45
2. 1. 2. Síntesis por el método de Estado Sólido.	51
2. 2. Caracterización de los productos de síntesis.	54
2. 2. 1. Difracción de rayos-X en polvos (XRD).	54
2. 2. 2. Microscopía electrónica de barrido con análisis por dispersión de energía acoplado (SEM/EDS).	55
2. 2. 3. Análisis térmico simultáneo.	56
2. 2. 4. Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier con reflectancia total atenuada acoplada (ATR/FTIR).	57
2. 2. 5. Análisis textural.	58
2. 2. 6. Espectroscopía de UV-Visible con reflectancia difusa acoplada. . .	59
2. 3. Evaluación de la actividad fotocatalítica.	62
2. 3. 1. Degradación fotocatalítica de colorantes en disolución acuosa. . .	62
2. 3. 2. Degradación fotocatalítica del fenol en disolución acuosa.	65

CAPÍTULO 3. RESULTADOS.

3. 1 Caracterización de los materiales con fórmula general Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In).	71
3. 1. 1. Análisis por difracción de rayos-X en polvos (XRD).	71

ÍNDICE (continuación).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS.

3. 1. 1. 1.	XRD del $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$	72
3. 1. 1. 2.	XRD del $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$	73
3. 1. 1. 3.	XRD del $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$	75
3. 1. 1. 4.	XRD del $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$	76
3. 1. 2.	Micrografías obtenidas por SEM y análisis EDS.....	81
3. 1. 3.	Análisis térmico simultáneo (DTA/TGA).....	86
3. 1. 4.	Análisis por Espectroscopía de Infrarrojo con Transformadas de Fourier con Reflectancia Total Atenuada acoplada (ATR/FTIR).....	91
3. 1. 5.	Análisis textural para obtención de S_{BET}	93
3. 1. 6.	Determinación del valor de E_g	95
3. 2.	Evaluación de la funcionalidad de los materiales como fotocatalizadores	99
3. 2. 1.	Degradación de colorantes.....	99
3. 2. 1. 1.	Degradación de colorantes con luz UV.....	101
3. 2. 1. 2.	Degradación de colorantes con luz visible.....	112
3. 2. 2.	Degradación de fenol.....	115

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

4. 1	Conclusiones	123
4.2	Recomendaciones	125

ÍNDICE (continuación).

LISTA DE TABLAS

REFERENCIAS	128
APÉNDICE A. SEMICONDUCTORES	156
APÉNDICE B. MÉTODO SOL-GEL	163
APÉNDICE C. ANÁLISIS TEXTURAL POR FISISORCIÓN	171
ANEXO 1. Galería de micrografías de los materiales Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In) sintetizados por Sol-Gel y Estado Sólido.	176
ANEXO 2. Termogramas de las muestras frescas de los compuestos con fórmula general Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe Ga) obtenidas por Sol-Gel.	181

LISTA DE TABLAS (Continuación)

LISTA DE TABLAS		
Tabla 2.1.	Cantidades de reactivos precursores usadas en la obtención, por Sol-Gel, de los materiales.	46
Tabla 2.2.	Cantidades de reactivos precursores usadas en la obtención, por Estado Sólido, de los materiales.	52
Tabla 2.3.	Condiciones de reacción encontradas para la preparación por Estado Sólido de los compuestos a estudiar.	53
Tabla 2.4.	Parámetros de operación usados para los análisis de Difracción de Rayos-X en Polvos.	54
Tabla 2.5.	Condiciones de operación usadas para el metalizado con oro de las muestras y su análisis por Microscopía Electrónica de Barrido.	56
Tabla 2.6.	Condiciones de operación usadas en el análisis DTA/TGA.	57
Tabla 2.7.	Parámetros de operación usados para realizar la medición de S_{BET} de los compuestos.	59
Tabla 2.8.	Parámetros de operación usados en la determinación del valor de E_g por espectroscopia UV-Vis.	60
Tabla 2.9.	Parámetros de operación usados en el análisis de las muestras obtenidas de las pruebas fotocatalíticas con fenol en sistema de flujo continuo.	68
Tabla 3.1.	Resumen de resultados de la caracterización por XRD de los pirocloros con fórmula general Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In).	80
Tabla 3.2.	Eventos detectados durante el análisis DTA/TGA del xerogel del material Bi_2InTaO_7 sintetizado por Sol-Gel.	90
Tabla 3.3.	Resultados del análisis textural realizado a los compuestos con fórmula Bi_2MaTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In), sintetizados por Sol-Gel y Estado Sólido.	94

LISTA DE TABLAS (Continuación)

Tabla 3.4.	Valores de E_g calculados para los pirocloros obtenidos por Sol-Gel (expresados en eV).	97
Tabla 3.5.	Ángulos de los enlaces M-O-M de los octaedros MO_6 (M = Ta, Fe, Ga o In).	105
Tabla 3.6.	Resumen de resultados obtenidos del estudio fotocatalítico a los compuestos con fórmula Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In), usando la reacción de degradación del RAS con luz UV.	109
Tabla 3.7.	Resumen de resultados obtenidos de la evaluación fotocatalítica de los pirocloros con fórmula Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In), usando la reacción de degradación del NM con luz UV.	112
Tabla 3.8.	Porcentajes de degradación obtenidos de las pruebas fotocatalíticas con RAS y NM, usando luz visible y los materiales con fórmula Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe Ga o In) como fotocatalizadores.	113
Tabla 3.9.	Parámetros cinéticos obtenidos del estudio fotocatalítico de los materiales con fórmula Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In).	120
Tabla 3.10.	Resumen de resultados obtenidos de la evaluación fotocatalítica de los pirocloros con fórmula Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In), usando la reacción de degradación del fenol con luz UV.	121
Tabla AN.2.1.	Eventos del análisis térmico simultáneo del xerogel del Bi_2AlTaO_7	182
Tabla AN.2.2.	Eventos del análisis térmico simultáneo del fresco del Bi_2FeTaO_7	183
Tabla AN.2.3.	Eventos del análisis térmico simultáneo del xerogel del Bi_2GaTaO_7	184

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Diagrama de proceso común de una PTAR.	6
Figura 1.2.	Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de agua, en función de la materia orgánica existente y del volumen a tratar.	8
Figura 1.3.	El proceso fotocatalítico.	14
Figura 1.4.	Tipos de estructuras existentes en los fotocatalizadores estudiados por Inoue y Kudo. (a) Túneles rectangulares, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; (b) y (c) Perovskitas laminares del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, respectivamente.	20
Figura 1.5.	Estructura de una perovskita simple.	23
Figura 1.6.	Estructura tipo pirocloro.	24
Figura 1.7.	Estructura de bandas sugeridas para los fotocatalizadores con fórmula general Bi_2MTaO_7 y Bi_2MNbO_7 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$ o In) y TiO_2	29
Figura 1.8.	Estructura química del fenol.	36
Figura 1.9.	Estructura química de los colorantes usados como contaminantes modelo para la evaluación fotocatalítica de los pirocloros preparados.	39
Figura 2.1.	Procedimiento experimental para la preparación de los materiales semiconductores de fórmula general Bi_2MTaO_7 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$ o In), por el método de Sol-Gel.	47
Figura 2.2.	Equipos para reacción por Sol-Gel.	48
Figura 2.3.	Sistema de inmersión usado para la reacción de degradación fotocatalítica de colorantes en disolución acuosa.	63

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura 2.4.	Reactor de flujo continuo usado para la degradación fotocatalítica del fenol.	66
Figura 3.1.	Patrones de difracción del $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$	72
Figura 3.2.	Difractogramas del $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$	74
Figura 3.3.	Patrones de difracción del $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$	76
Figura 3.4.	Patrones de difracción del $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$	77
Figura 3.5.	Micrografías del $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ sintetizado por Sol-Gel y Estado Sólido.	81
Figura 3.6.	Micrografía de dos partículas unidas entre sí por efecto de la sinterización del material.	83
Figura 3.7.	Micrografía del $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ sintetizado por Sol-Gel y calcinado a 600°C	84
Figura 3.8.	Resultados del análisis EDS hecho a las partículas del $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ preparado por Sol-Gel y tratado térmicamente a 600°C	85
Figura 3.9.	Termograma del fresco del compuesto $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ obtenido por Sol-Gel.	87
Figura 3.10.	Espectros de FTIR obtenidos del fotocatalizador $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ obtenido por Sol-Gel y tratado térmicamente a distintas temperaturas.	91
Figura 3.11.	Espectros de absorción de UV-Vis de los fotocatalizadores preparados por Estado Sólido.	95
Figura 3.12.	Curvas de fotólisis del rojo alizarín S.	100

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura 3.13.	Curvas de degradación del RAS con luz UV usando los materiales con fórmula general Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In) como fotocatalizadores.	102
Figura 3.14.	Porcentajes de degradación del RAS con luz UV obtenidos al usar los materiales Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In) como fotocatalizadores.	106
Figura 3.15.	Cinética de reacción de primer orden para la degradación del RAS con luz UV, usando los fotocatalizadores con fórmula general $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ (M = Al, Fe, Ga o In).	107
Figura 3.16.	Parámetros cinéticos, $t_{1/2}$ y k, obtenidos a partir de la evaluación fotocatalítica de los pirocloros en las reacciones de degradación del RAS.	108
Figura 3.17.	Porcentajes de degradación y valores de k obtenidos de las pruebas fotocatalíticas con NM y luz UV, usando a los pirocloros estudiados como fotocatalizadores.	110
Figura 3.18.	Curva de la reacción de fotólisis del fenol con luz UV.	116
Figura 3.19.	Curvas de degradación fotocatalítica del fenol, usando luz UV y los compuestos con fórmula general Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In) como fotocatalizadores.	117
Figura 3.20.	Porcentajes de degradación de fenol obtenidos a partir de la evaluación, con luz UV, de los compuestos los pirocloros con fórmula Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In).	118
Figura A.1.1.	Conducción en un cristal intrínseco.	158
Figura A.1.2.	Silicio dopado.	160
Figura A.D.1.	Mecanismo de la adsorción de un gas sobre un sólido poroso.	172

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura AN.1.1.	Micrografías del $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ – Sol-Gel.	177
Figura AN.1.2.	Micrografías del $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ – Sol-Gel.	178
Figura AN.1.3.	Micrografías del $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ – Sol-Gel.	179
Figura AN.1.4.	Micrografías del $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ – Sol-Gel.	180
Figura AN.2.1.	DTA/TGA del $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ - Sol-Gel.	181
Figura AN.2.2.	DTA/TGA del $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ - Sol-Gel.	183
Figura AN.2.3.	DTA/TGA del $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ - Sol-Gel.	184

LISTA DE SIGLAS Y ABREVIATURAS (Continuación)

LISTA DE SIGLAS Y ABREVIATURAS	
XRD	X-ray diffraction.
SEM/EDS	Scanning electron microscopy.
DTA/TGA	Diferencial thermal analysis/Thermal gravimetric analysis.
ATR/FTIR	Attenuated total reflectance Fourier transform infrared.
S_{BET}	Área superficial específica.
E_g	Energía de banda prohibida.
ES	Estado Sólido.
SG	Sol-Gel.
N_2	Nitrógeno gas.
H_2	Hidrógeno gas.
~	Aproximadamente.
C_0	Concentración inicial.
RAS	Rojo alizarín S.
NM	Naranja de metilo.
UV	Ultravioleta.
k	Constante aparente de reacción.
$t_{1/2}$	Tiempo de vida media.
eV	Electrón-Voltios.

LISTA DE SIGLAS Y ABREVIATURAS (Continuación)

col.	Colaboradores.
NHE	Electrodo normal de hidrógeno.
PTAR	Planta tratadora de agua residual.
NOM	Norma oficial mexicana.
EPA	Environmental protection agency.
SEMARNAT	Secretaría de medio ambiente y recursos naturales.
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno.
TAO's	Tecnologías Avanzadas de Oxidación.
HO•	Radical hidroxilo.
O ₂ • ⁻	Radical superóxido
(h ⁺ /e ⁻)	Par hueco-electrón.
E ₀	Potencial normal de oxidación.
m	Metros.
m ³	Metros cúbicos.
km ³ /año	Kilómetro cúbico por año.
s	Segundos.
m ³ /s	Metro cúbico por segundo.
L	Litro.
ppb	Partes por billón.
ppm	Partes por millón.

LISTA DE SIGLAS Y ABREVIATURAS (Continuación)

L/s	Litro por segundo.
V	Voltios.
h	Hora.
$\mu\text{mol h}^{-1} \text{H}_2$	Micromoles de hidrógeno por hora.
Å	Amstrongs.
g	Gramo.
min	Minuto.
m^2/g	Metro cuadrado por gramo.
°C	Grados Celsius.
K	Kelvin.
nm	Nanómetros.
μm	Micrómetros.
λ	Longitud de onda.
λ_{max}	Longitud de onda máxima.
mW/cm^2	Miliwatts por centímetro cuadrado.
J s	Joules por segundo
C	Coulombs

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN.

1. 1. Generalidades.

1. 1. 1. El recurso natural “agua”.

Hoy en día, las actividades humanas y su desarrollo, tanto social como económico, deben respetar los principios de la filosofía del desarrollo sustentable, que es definido como: “la satisfacción de las necesidades de la generación actual sin comprometer la capacidad de cubrir las necesidades de las generaciones futuras” [1].

El agua es un elemento indispensable para realizar muchas de estas actividades, al grado de convertirse en un bien público y social, cuya conservación requiere un esfuerzo constante de investigación científica, de formación tecnológica y de discusión política [2].

Si bien, más del 70% de la superficie de la Tierra se encuentra cubierta de agua, sólo una escasa proporción es agua dulce (~ 1% del total), adecuada para el consumo humano y la agricultura. Aunque ésta es un recurso renovable, es decir, se recupera naturalmente en el ciclo hidrológico, con la llegada de la industrialización, la intensificación de la agricultura y la creciente población humana, el consumo de agua potable se ha incrementado, rompiendo el delicado equilibrio que la actividad humana mantenía con el medio ambiente [3].

1. 1. 2. La contaminación del agua: visión global y local.

Al abordar el tema de la situación del agua se debe entender que los problemas que ésta enfrenta se deben a la suma de muchos y muy diferentes factores parciales. Entre éstos se encuentra la escasez y la mala gestión del recurso hídrico [4-5]. Pero, en realidad, el mayor problema del agua en la actualidad radica en la contaminación de la misma. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), el agua está contaminada: “cuando su composición o su estado están alterados de tal modo que ya no reúnen las condiciones para los usos que se le hubiera destinado en su estado natural” [6].

Se le denomina agua residual a aquella que es dispuesta por una comunidad, después de haber sido contaminada por diversos usos y que

pueden ser una combinación de líquidos o agua cargada de residuos domésticos, agrícolas o industriales, que están mezclados con el agua subterránea, superficial y/o de lluvia ^[7].

Se estima que el volumen global de agua residual producida en la década pasada superó los 1,500 km³ diarios. Si se parte de la base de que cada litro de agua residual contamina al menos 8 L de agua dulce, se estima que, anualmente, unos 12,000 km³ de recursos hídricos del planeta no están disponibles para su aprovechamiento ^[8].

En México, el agua residual se genera aproximadamente a una velocidad de 200 m³/s, y alrededor del 23% de ésta se vierte directamente sin ningún tipo de tratamiento a los cuerpos de agua ^[9].

Según el Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), los procesos de las empresas mexicanas generan un total de 2.05 km³/año (64.5 m³/s) de descargas industriales que incluyen ácidos, grasas, aceites, metales pesados, compuestos orgánicos y sólidos suspendidos totales, entre otros contaminantes, lo cual equivale a ~ 1.6 millones de toneladas de demanda bioquímica de oxígeno (DBO) por año.

De esta agua se tiene un caudal tratado de $0.17 \text{ km}^3/\text{año}$ ($5.3 \text{ m}^3/\text{s}$); es decir, tan sólo un 8%, por lo que el gasto hídrico sin tratar es de $1.88 \text{ km}^3/\text{año}$ ($59.2 \text{ m}^3/\text{s}$)^[10-11]. Éstas son cifras preocupantes que invitan a la reflexión.

Cabe destacar que el control de las descargas se realiza bajo las normas específicas de calidad descritas en la NOM-001-ECOL-1996 y la NOM-002-ECOL-1996^[12-13]. Por lo tanto, las descargas que incumplen estas normas son las que provocan la contaminación del agua en México.

1. 1. 3. Tratamiento de agua residual.

En la Figura 1.1 se muestra un diagrama de las distintas etapas que conforman una planta tratadora de agua residual (PTAR) común.

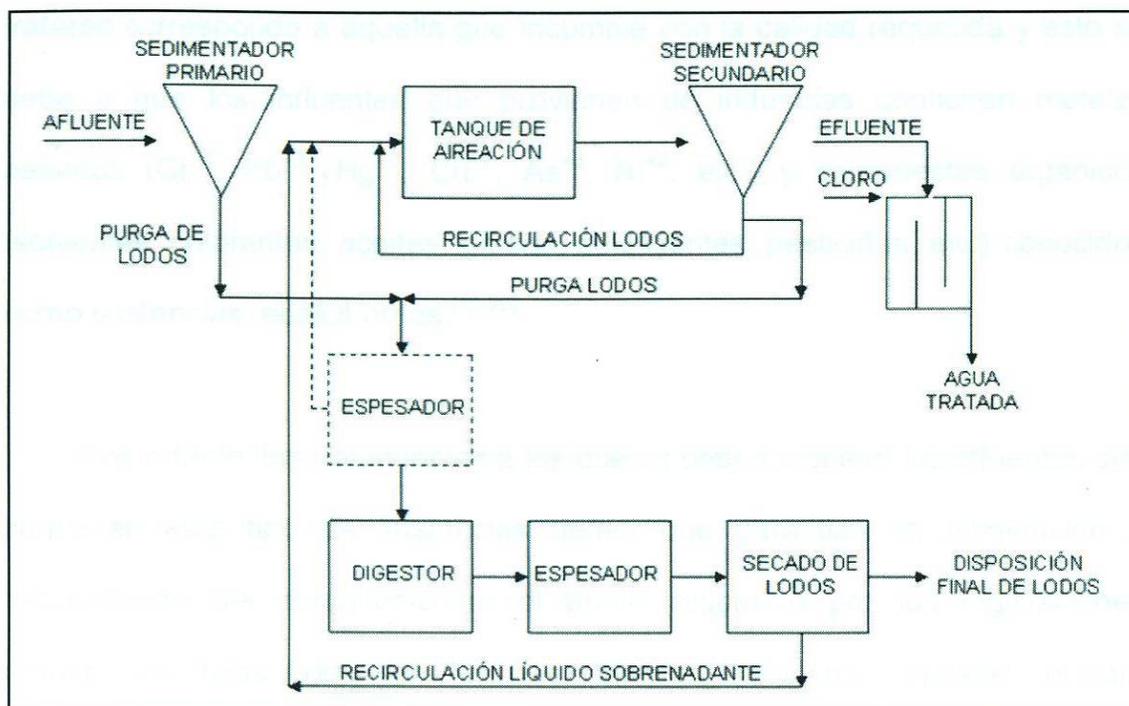


Figura 1.1. Diagrama de proceso común de una PTAR ^[14].

En una PTAR se llevan a cabo tres procesos principales de tratamiento: primario, secundario y terciario. En el tratamiento primario se elimina un gran porcentaje de sólidos en suspensión y materia inorgánica. En el tratamiento secundario se reduce el contenido en materia orgánica, acelerando los procesos biológicos naturales. Por último, el tratamiento terciario es necesario cuando el agua va a ser reutilizada (consumo humano, proceso industrial o riego), pues se emplean varios procesos fisico-químicos para garantizar que el agua esté tan libre de impurezas como sea posible ^[15-16].

Se tiene estimado que una PTAR que opera de manera eficiente logra un rendimiento de saneamiento de hasta un 95% ^[17]. El 5% del agua que no logra

tratarse corresponde a aquella que incumple con la calidad requerida y esto se debe a que los influentes que provienen de industrias contienen metales pesados (Cr^{+6} , Pb^{+2} , Hg^{+2} , Cd^{+2} , As^{+3} , Ni^{+2} , etc.) y compuestos orgánicos (solventes, colorantes, aceites, grasas, detergentes, pesticidas, etc.) conocidos como sustancias recalcitrantes ^[18-20].

Por lo tanto, los tratamientos a los que se deben someter los efluentes que contienen este tipo de sustancias tienen que garantizar la eliminación o recuperación del compuesto en el grado requerido por las legislaciones regulatorias, tales como las Normas Oficiales Mexicanas (NOM's), o para garantizar las condiciones mínimas del proceso, en el caso de reutilización o recirculación de la corriente para uso interno. El proceso que se proponga para la eliminación con un nivel máximo admisible de contaminante dependerá de la naturaleza, la concentración y el caudal de los contaminantes, así como de la viabilidad económica-ambiental ^[21].

En la Figura 1.2 se muestra un diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de efluentes industriales, en función de la cantidad de contaminantes, expresada en ppm de carbono orgánico total y del volumen de efluente a tratar.

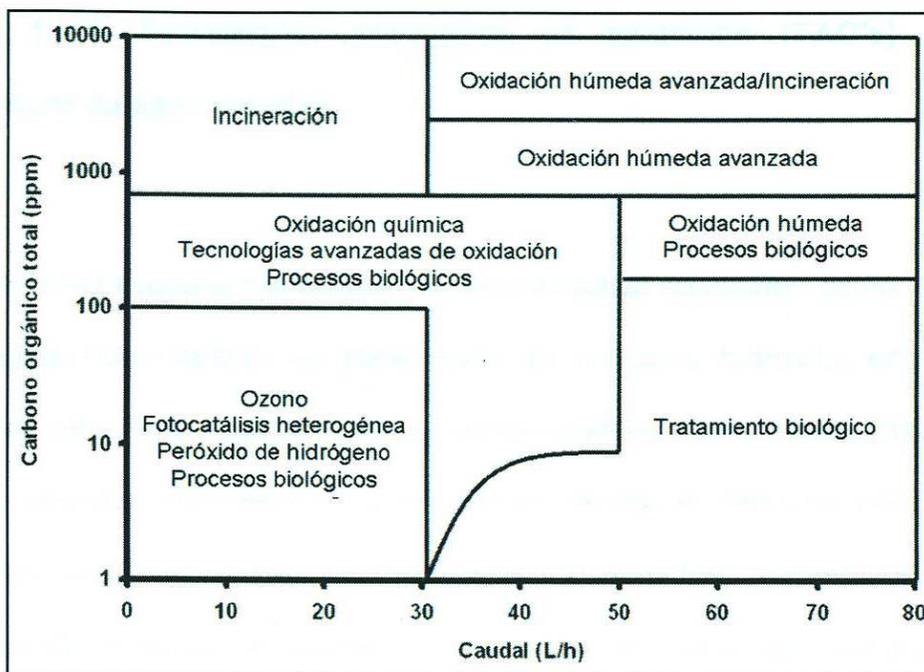


Figura 1.2. Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de agua, en función de la materia orgánica existente y del volumen a tratar ^[21].

De acuerdo con lo observado en el diagrama, técnicas como el tratamiento biológico, la incineración y los procesos de oxidación húmeda avanzada son utilizables sólo cuando la concentración de compuestos orgánicos es elevada, mientras que otras, como la oxidación química y las tecnologías avanzadas de oxidación (TAO's), son útiles en efluentes con baja concentración de contaminantes.

1. 1. 4. Tecnologías avanzadas de oxidación (TAO's) para el tratamiento de agua residual.

Las TAO's para el tratamiento de agua residual se definen como: “aquellas tecnologías que implican la generación de radicales hidroxilo, en cantidad suficiente para interaccionar con los contaminantes (compuestos orgánicos y metales pesados) del medio”. Se trata de una familia de métodos que utilizan la gran capacidad oxidante de los radicales HO[•] para llevar a cabo reacciones químicas de oxidación-reducción (redox) y que se diferencian entre sí por la forma en que los generan ^[21].

En particular, las TAO's han demostrado ser tecnologías complementarias muy eficientes en los procesos de purificación de agua ^[22] e incluso desde hace algunos años se han empleado en la generación de H₂ como fuente alterna de energía ^[23-25].

En comparación con los tratamientos convencionales para la purificación de agua residual, las TAO's presentan las siguientes ventajas ^[21, 26-27]:

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.

- Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante, es decir la materia orgánica se convierte totalmente a dióxido de carbono (CO_2) y agua. En el caso de los metales pesados, los reduce a formas más inocuas.
- Usualmente no generan lodos, que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para eliminar contaminantes recalcitrantes que resisten otros métodos de tratamiento.
- Sirven para tratar contaminantes presentes en muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pre-tratamientos alternativos, como la desinfección.
- Consumen una cantidad menor de energía en comparación con otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes recalcitrantes en productos menos peligrosos, los cuales pueden ser tratados por métodos convencionales.

Las TAO's son especialmente útiles como pre-tratamiento, antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación (compuestos recalcitrantes), o como proceso de post-tratamiento para efectuar un pulido del agua antes de descargarla en los cuerpos receptores [27]. Como se ha mencionado anteriormente, este tipo de tratamiento es complementario a lo que sería un tratamiento común de agua residual común, logrando así una eficiencia del 100% en la purificación de ésta.

La razón de la alta eficiencia de estas tecnologías está en que los procesos involucrados (entiéndase como procesos a las reacciones químicas) poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, HO[•].

Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a los contaminantes y reaccionar de 10^6 - 10^{12} veces más rápido que los oxidantes alternativos, debido a que tienen un elevado potencial de oxidación ($E_0 = 2.8$ V), en comparación con otros oxidantes como el ozono ($E_0 = 2.07$ V) o el peróxido de hidrógeno ($E_0 = 1.78$ V). Adicionalmente, el radical HO[•], presenta una baja selectividad para llevar a cabo los procesos de oxidación, una característica deseable en el caso de la eliminación de contaminantes presentes en el agua residual [21, 28].

Una última precisión sobre las TAO's es que, de no realizarse la destrucción del contaminante (es decir, llegar a la mineralización completa en caso de ser un compuesto orgánico o reducir los metales pesados a formas más inocuas), es probable que el resultado del proceso sea la transformación de los contaminantes en sustancias biodegradables, que no originen problemas de inhibición de biomasa en tratamientos biológicos convencionales o que permitan la descarga sin originar problemas de eco-toxicidad [21, 27].

Dentro de las TAO's existen procesos capaces de aprovechar la luz del Sol, por lo que son de especial interés científico y tecnológico para ser desarrollados e implantados, ya que el coste energético sería bajo, al suministrarse la radiación de manera natural y, por tanto, no sería necesaria la utilización de radiación artificial procedente de lámparas. El proceso más conocido de ellos es el de la fotocatalisis heterogénea.

En el presente trabajo se discuten los resultados obtenidos de diversos procesos fotoinducidos, por lo que a continuación se presenta una breve introducción a los fundamentos de la fotocatalisis heterogénea.

1. 2. ANTECEDENTES.

1. 2. 1. Fotocatálisis heterogénea.

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que implica la aceleración, en presencia de un fotocatalizador con naturaleza semiconductor, de una reacción fotoinducida, basada en la interacción entre los contaminantes (en fase líquida o gaseosa) y la luz ^[29]. En el **Apéndice A** se incluye un resumen de información relacionada con el tema de los materiales semiconductores.

Esta tecnología emergió hace algunas décadas. Los estudios de manera intensa se remontan a finales de 1970 ^[30]. Es a partir de la mitad de la década de los 80's del siglo pasado, que se planteó la posibilidad de aplicar estos procesos al tratamiento de agua residual ^[31]. Desde ese momento, dicho proceso se ha constituido en un excelente complemento para el tratamiento de agua contaminada con compuestos orgánicos ^[32] y metales pesados ^[33].

En la fotocatálisis heterogénea, el fotocatalizador debe ser capaz de absorber una energía igual o superior al valor del espacio que existe entre las bandas de valencia (la cual se encuentra llena de electrones) y de conductancia (la cual se encuentra vacía de cargas), presentes en los materiales

semiconductores ^[34]. Cabe mencionar que a la energía absorbida se le conoce como “energía de banda prohibida” (E_g), definida como aquella energía necesaria para que los electrones que se encuentran en la banda de valencia de los semiconductores, emigren, por consecuencia de una excitación, a la banda de conductancia ^[35-36], tal como se muestra en la Figura 1.3.

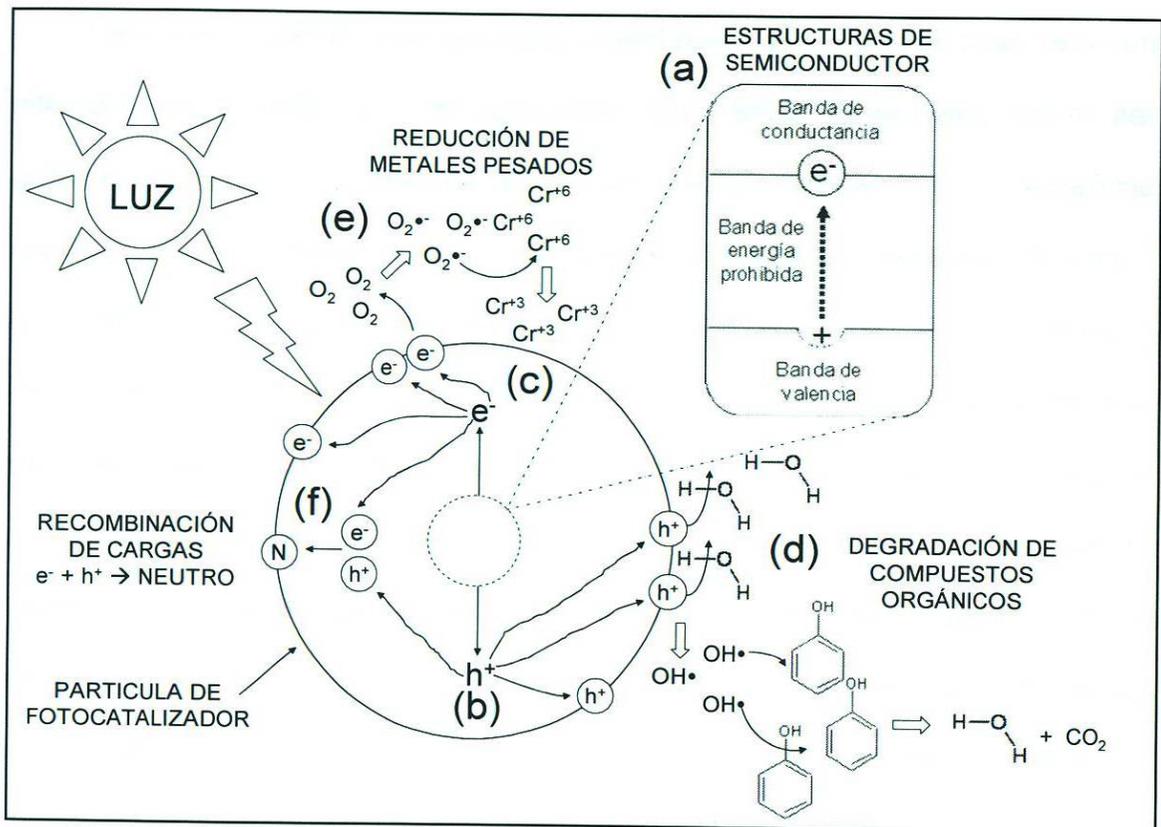


Figura 1.3. El proceso fotocatalítico ^[21, 27-28, 34]

En esta Figura 1.3 se aprecia cómo la absorción de energía genera dos tipos de cargas en el fotocatalizador: unas negativas, dadas por los electrones excitados, y otras positivas, producidas por la creación de huecos, que

corresponden al espacio ocupado por dichos electrones (parte (a)). Por consiguiente, se generan pares hueco-electrón (h^+/e^-), que serán los responsables de que el proceso de descontaminación se lleve a cabo, ya que el hueco, presente en la banda de valencia, es fuertemente oxidante y el electrón, ubicado en la banda de conducción, es moderadamente reductor.

Sustancias en la superficie se recombinan generando el efecto de

Una vez ocurrido este proceso (generación de h^+/e^-), el cual tiene un intervalo de duración de nanosegundos, las cargas generadas deben ser capaces de moverse a través de la red cristalina del material, hacia la superficie (partes (b) y (c)) y reaccionar con las especies que estén presentes en el medio. Lo más común, según lo reportado en la bibliografía, es que los huecos reaccionen principalmente con el agua que esté en el sistema para generar radicales OH^\bullet , (parte (d)), los cuales van a interactuar con cualquier sustancia que se encuentre en el medio (como compuestos orgánicos), dando lugar a una serie de reacciones cuyo resultado final es una progresiva ruptura de enlaces, hasta concluir en compuestos como el dióxido de carbono, agua y simples ácidos inorgánicos diluidos, según se ha mencionado anteriormente.

Por otro lado, los electrones interactúan con el oxígeno que se encuentra disuelto en el medio, para formar radicales del tipo superóxidos ($O_2^{\bullet-}$), (parte (e)), los cuales, si el sistema contiene iones de metales pesados, éstos podrán quedar reducidos a estados de oxidación más bajos y hasta

incluso precipitarlos como metales sobre el material semiconductor. Adicionalmente, estos radicales pueden reaccionar con el agua y promover la formación de más radicales OH^{\bullet} y aumentar la eficiencia del proceso.

Por último, los h^+/e^- que no alcanzan a separarse y/o a reaccionar con los contaminantes en la superficie, se recombinan, disipándose la energía y neutralizándose la carga, (parte (f)). Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula del fotocatalizador y es la principal causante de que el material se desactive, dejando de funcionar eficientemente, por lo que es un paso que en la medida de lo posible debe prevenirse [21, 27-28, 31, 34].

Son numerosos los reportes bibliográficos donde se han mencionado los buenos resultados de eliminación de contaminantes peligrosos, tales como: solventes [37], fenoles [38], colorantes [39], pesticidas [40], detergentes [41], fármacos [42], metales pesados [43] y microorganismos patógenos [44], mediante fotocatalisis heterogénea, usando el dióxido de titanio (TiO_2) como fotocatalizador.

Una de las principales áreas de oportunidad dentro de la fotocatalisis heterogénea es la búsqueda y desarrollo de nuevos materiales

semiconductores que actúen como fotocatalizadores, para hacer eficientes los procesos llevados a cabo en esta tecnología y suplir sus deficiencias.

1. 2. 2. Desarrollo de materiales para usarse como fotocatalizadores.

En general, un buen fotocatalizador debe presentar resistencia a la fotocorrosión, baja toxicidad y elevada área superficial específica. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos ^[21].

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores, tales como el TiO_2 en fase anatasa. Este último es considerado como un fotocatalizador ideal, en particular, el llamado P25 de la marca Degussa, pues presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio intervalo de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en la región del ultravioleta cercano ^[21, 45-46].

Por otro lado, esto resulta ser una desventaja si lo que se desea es usar la luz solar en el proceso fotocatalítico, para bajar costos y proponer una

alternativa sustentable, pues de la energía que se recibe del Sol, sólo un 5% aproximadamente corresponde a luz ultravioleta (luz UV) ^[47].

Para alcanzar y aprovechar la sensibilidad de la luz visible, es esencial diseñar un material semiconductor que tenga un valor de E_g por debajo de 3.0 eV. Sin embargo, disminuir este valor en el material y conservar el poder fuertemente redox del h^+/e^- , sin la posibilidad de una recombinación rápida, parecería ser contradictorio. Esta puede ser la explicación del porque muchos de los fotocatalizadores desarrollados para ser activados con luz visible, modificando únicamente la E_g , no muestran una eficiencia de degradación significativa ^[21, 28].

Es por ello que diversos autores han basado sus investigaciones en el desarrollo de nuevos materiales que superen los rendimientos de reducción obtenidos por procesos basados en fotocátalisis heterogénea, tomando en cuenta la combinación de variables tales como la E_g , las propiedades texturales (área superficial específica y morfología) y las propiedades estructurales de los fotocatalizadores.

1. 2. 3. Análisis de la bibliografía referente al desarrollo de materiales funcionales en los procesos fotocatalíticos.

Desde hace más de una década, se han llevado a cabo diversas investigaciones sobre el desarrollo de nuevos materiales que pudieran ser activados, ya sea por la luz del Sol (solar) o con la luz UV o visible de una lámpara de irradiación (mercurio o gases nobles), a fin de llevar a cabo el proceso fotocatalítico de una forma más eficiente ^[48].

Esto obedece al gran interés científico por la aplicación potencial que ofrece la fotocatalisis heterogénea en la reacción de conversión del agua para producir hidrógeno (H_2), el cual puede ser usado como fuente alterna de energía, así como la descontaminación de agua con un proceso más eficiente y limpio ^[49].

Muchas de estas investigaciones han estado enfocadas hacia la modificación de ciertas características del TiO_2 , mediante mezclas o dopajes con otros óxidos (compósitos), a fin de mejorar los procesos de degradación fotocatalítica ^[50-55].

Por otro lado, para este mismo propósito, se han reportado estudios de compuestos binarios y ternarios, con estructuras tipo túnel y perovskitas ^[56]. Las

estrategias principales de estudio en estas investigaciones han sido: la selección de un adecuado arreglo de los átomos en la estructura, así como la sustitución de cationes multivalentes y el uso de elementos con radios iónicos apropiados ^[57].

En este contexto, destacan los trabajos realizados por Inoue ^[58-60] y Kudo ^[56, 61-62] quienes propusieron compuestos con estructuras cristalinas del tipo túneles rectangulares y perovskitas laminares, respectivamente, como fotocatalizadores. En la Figura 1.4 se presentan estos tipos de estructuras.

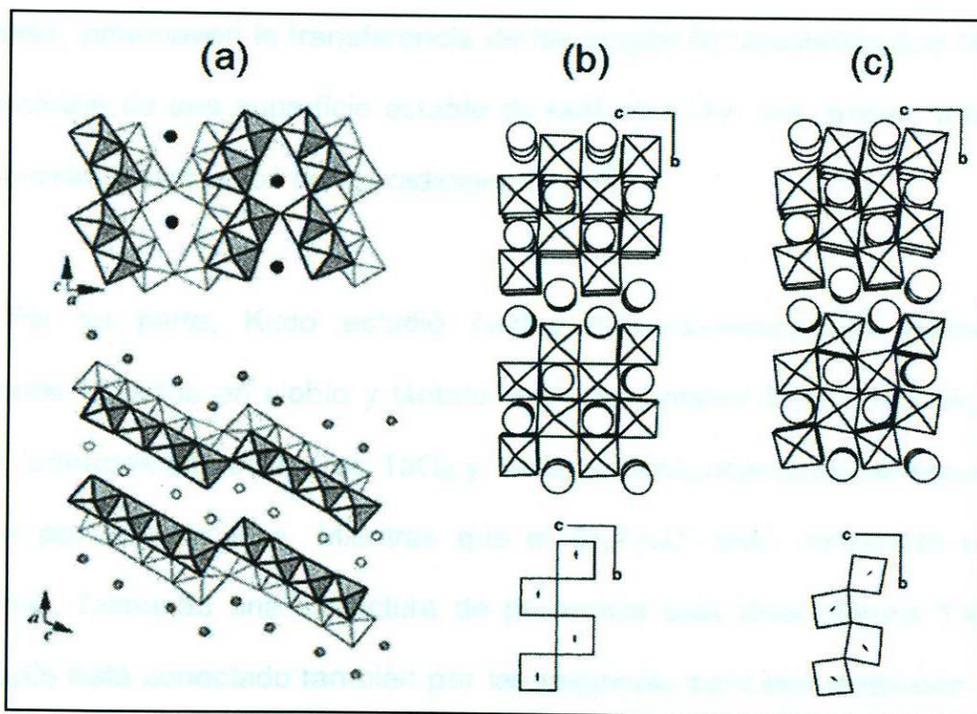


Figura 1.4. Tipos de estructuras existentes en los fotocatalizadores estudiados por Inoue ^[59] y Kudo ^[56]: (a) Túneles rectangulares, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; (b) y (c) Perovskitas laminares del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, respectivamente.

Inoue estudió diversos titanatos con propiedades ferroeléctricas, tales como el BaTi_4O_9 [58] y el $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [59]. Estos materiales fueron probados como fotocatalizadores en presencia de un co-catalizador de RuO_2 , en las reacciones de conversión del agua, obteniendo altos rendimientos en la producción de H_2 en comparación con el TiO_2 . Esto fue atribuido a la presencia de momentos bipolares, debido a la formación de un par de enlaces largos, Ti-O y la consecuente distorsión de los octaedros TiO_6 , los cuales forman una estructura de túneles rectangulares (Figura 1.4.a).

Adicionalmente, al comparar la actividad fotocatalítica entre los nítratos y los Inoue, propuso que los campos internos generados por los momentos dipolares, promueven la transferencia de las cargas fotoexcitadas que llevan a la formación de una superficie estable de radicales $\text{O}_2^{\bullet-}$; los cuales, a su vez, promoverán la formación de los radicales OH^{\bullet} [59].

Por su parte, Kudo estudió óxidos con estructura tipo perovskitas laminares basados en niobio y tántalo. Los compuestos $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ están formados por octaedros TaO_6 y NbO_6 . Dichos octaedros se encuentran unidos por las esquinas. Mientras que el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ está conectado por las esquinas, formando una estructura de perovskita casi ideal (Figura 1.4.b), el $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ está conectado también por las esquinas, pero con distorsión de los octaedros (Figura 1.4.c) [56].

Kudo encontró que estos materiales tenían un gran potencial, como fotocatalizadores, en la reacción de conversión del agua para la producción de H_2 . El alto rendimiento en esta reacción lo atribuyó primeramente a la estructura cristalina de los compuestos, pues se generaba una separación de las cargas h^+/e^- al tener los portadores de carga ordenados de forma laminar, dándoles oportunidad de que éstos tuvieran una mayor movilidad para alcanzar los sitios de reacción en la superficie del fotocatalizador.

Adicionalmente, al comparar la actividad fotocatalítica entre los niobatos y los tantalatos preparados, Kudo destacó que estos últimos presentaban mayor eficiencia en la producción de H_2 que sus similares con Nb debido a la geometría de la estructura de éstos (Figura 1.4.b). Lo anterior lo hizo con base en los trabajos de Kato ^[63-64] con perovskitas simples ($ATaO_3$, $A = Li, K, Na$), el cual menciona que cuando el ángulo formado por los enlaces Ta-O-Ta se aproxima a 180° (perovskita simple, Figura 1.5), la migración de los electrones excitados en el semiconductor se lleva de manera más eficiente, logrando disminuir el valor de E_g , lo cual deriva en una mayor actividad fotocatalítica.

Kudo complementó su explicación sobre los resultados obtenidos con las perovskitas laminares, argumentando que, además de la estructura, con el $Sr_2Ta_2O_7$ se obtenían mejores resultados que con el $Sr_2Nb_2O_7$ debido a que se lograba un mayor estado de excitación por tener bandas de conducción

mayores, como consecuencia de los orbitales existentes en estos elementos (Ta_{5d} vs Nb_{4d}) [56].

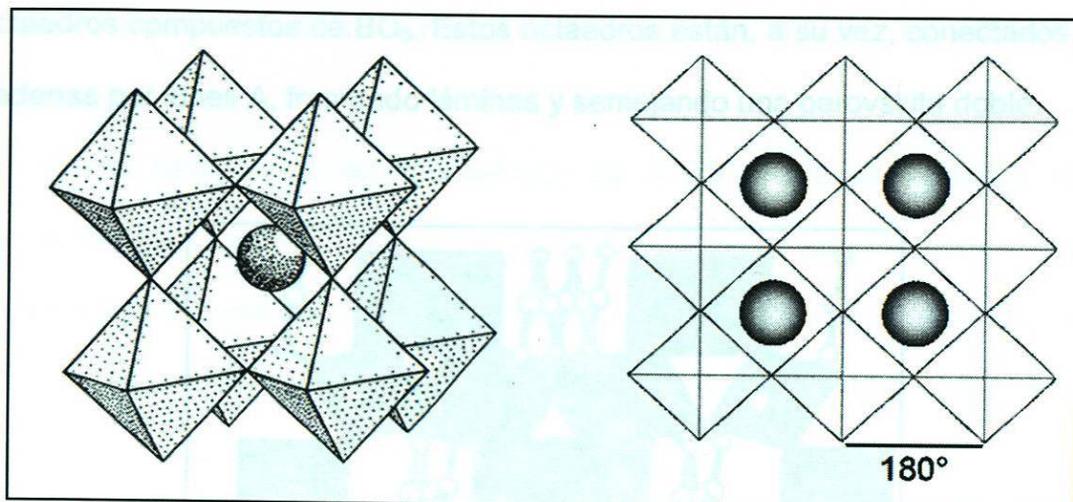


Figura 1.5. Estructura de una perovskita simple.

Por lo anterior, se considera que tanto la estructura cristalina como la estructura electrónica (de bandas) de los materiales influyen en sus propiedades fotocatalíticas.

Recientemente se han reportado fotocatalizadores con estructura tipo pirocloro [65]. En general, los pirocloros son materiales con fórmula general $A_2B_2O_7$ o bien, $A^{+3}_2B^{+4}_2O_7$. La Figura 1.6 muestra la estructura cristalina de dichos compuestos.

Esta super-estructura se deriva de la fluorita simple ($AO_2 = A_4O_8$, donde los cationes A y B son ordenados en la dirección $\langle 110 \rangle$). La estructura tipo pirocloro consiste en un arreglo tridimensional de redes elaboradas con octaedros compuestos de BO_6 . Estos octaedros están, a su vez, conectados en cadenas por iones A, formando láminas y semejando una perovskita doble.

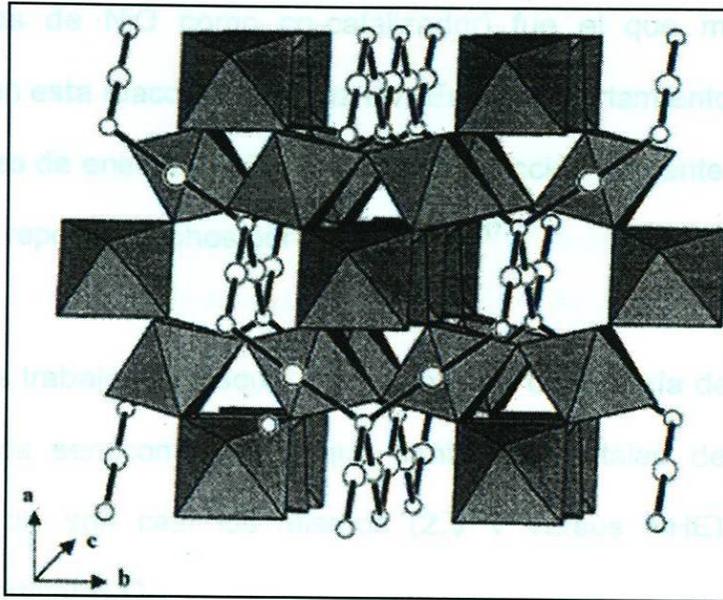


Figura 1.6. Estructura tipo pirocloro.

Como ejemplos de las aplicaciones de los pirocloros reportados en la bibliografía se pueden citar: sensores para gases ($Cd_2Sb_2O_7$)^[67] y transistores ($Cd_2Nb_2O_7$)^[68], así como películas delgadas para resistores ($Cd_2Os_2O_7$)^[69] y $Ca_2Os_2O_7$)^[70].

En el área de la fotocatalisis heterogénea se han estudiado las familias de compuestos del tipo pirocloro, con fórmula $\text{Ca}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Nb}$ y Ta) y $\text{A}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$), las cuales fueron preparadas mediante el método hidrotérmico por Ikeda y col. para ser usados como fotocatalizadores en la producción de H_2 [71].

En el caso de la familia $\text{Ca}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Nb}$ y Ta), el $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (con partículas finas de NiO como co-catalizador) fue el que mostró actividad fotocatalítica en esta reacción, bajo luz UV. Este comportamiento fue atribuido a los altos valores de energía de la banda de conducción presente en el tantalato, basándose en reportes hechos por Scaife y col. [72].

En dichos trabajos se discute que los niveles de energía de las bandas de valencia en los semiconductores que contienen metales de transición de configuración d_0 , son casi los mismos (2.9 V versus NHE) porque éstos consistían en orbitales O_{2p} .

Con base en esto, se pensó considerar que los tantalatos tenían un nivel de energía en sus bandas de conducción más negativo que los niobatos, pues los anteriores tienen E_g mayores que estos últimos [71].

Por otro lado, al comparar la eficiencia en la conversión del agua del $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ($170 \mu\text{mol h}^{-1} \text{H}_2$) con la familia $\text{A}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$) se encontró que

esta última presentaba mejor eficiencia en la conversión del agua, en particular, el $\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ ($437 \mu\text{mol h}^{-1} \text{H}_2$). Ikeda asoció este resultado con la alta cristalinidad presentada por los tantalatos alcalinos y con una ligera diferencia de la E_g entre éstos y el $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ [72]. Con lo anterior, se comprobó nuevamente que la combinación de efectos entre la estructura cristalina y la de bandas influye en el comportamiento de los materiales semiconductores como fotocatalizadores.

A partir del 2000, Zou y col. desarrollaron varias series de fotocatalizadores con estructura tipo pirocloro, que contenían niobio en su composición, tales como la familia Bi_2MNbO_7 ($M = \text{Al, Fe, Ga o In}$) [73-77] y los materiales con fórmula general Bi_2RNbO_7 ($R = \text{Y, elementos de tierras raras}$) [78]. En estos materiales, tanto el niobio y los elementos M y R, ocupan un lugar en los sitios B^{+4} de la fórmula general de los pirocloros ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$), así como el bismuto se encuentra en los sitios A [74].

En particular, los pirocloros con fórmula general Bi_2MNbO_7 ($M = \text{Al, Ga o In}$) presentaron alta eficiencia en la producción de H_2 a partir de la descomposición del agua pura, bajo luz UV. Se encontró el siguiente orden de actividad fotocatalítica: $\text{Al} (0.57 \text{ \AA}) > \text{Ga} (0.62 \text{ \AA}) > \text{Fe} (0.65 \text{ \AA}) > \text{In} (0.92 \text{ \AA})$ [75].

Como se puede apreciar, la tendencia indica que, a un menor valor de radio iónico del metal trivalente (M^{+3}), se presentaba una mayor eficacia y eficiencia en el proceso fotocatalítico. Cabe destacar que la velocidad de evolución de H_2 con el Bi_2AlNbO_7 ($770 \mu\text{moles h}^{-1} H_2$) fue mayor que la obtenida con el TiO_2 -P25, Degussa ($550 \mu\text{moles h}^{-1} H_2$) [75]. Bi_2MTaO_7 (M = Fe, Ga o In)

[73-74]

Según Zou y col., la sustitución de los sitios B^{+4} por los iones Nb^{+5} y M^{+3} (M = Al, Fe, Ga, In) en la fórmula general, causó una pequeña modificación de la estructura cristalina (distorsión de los octaedros), resultando en una deslocalización de los portadores de carga. Esta deslocalización generó un incremento en los pares h^+/e^- y por lo tanto provocaron un cambio en las propiedades fotocatalíticas de los materiales, aumentando su actividad como catalizadores en las reacciones de fotodegradación [75-76].

La explicación de la alta eficiencia de los sistemas que contienen tantalio

Adicionalmente, Zou y col. observaron que la variación de los distintos tamaños de los radios iónicos de M^{+3} , en la fórmula Bi_2MNbO_7 provoca que la estructura tipo pirocloro se expanda o se comprima, ocasionando que las cargas generadas (h^+/e^-) se logren separar y se mantengan a una distancia considerable una de otra, generando un aumento en la movilidad de éstas y evitando así el problema de la recombinación durante el proceso fotocatalítico [73, 75-77].

Buscando mejorar la actividad fotocatalítica antes reportada para la familia de compuestos Bi_2MNbO_7 y basados en algunos de los trabajos mencionados con anterioridad; Zou y col. sustituyeron en la fórmula general del pirocloro el Nb (período 4d en la tabla periódica) por el Ta (período 5d en la tabla periódica), dando origen a la familia de pirocloros Bi_2MTaO_7 ($M = \text{Fe}, \text{Ga}$ o In) [79-81].

Los materiales fueron preparados por el método de Estado Sólido y probados en la reacción de conversión del agua, obteniendo mayores eficiencias ($\geq 990 \mu\text{moles h}^{-1}$) [79] que los correspondientes con niobio, siguiendo la siguiente tendencia: $\text{In} > \text{Fe} > \text{Ga}$ [81]. El pirocloro con aluminio no fue reportado en estos nuevos trabajos de Zou.

La explicación de la alta eficiencia de los pirocloros que contienen tántalo está basada en que las ligeras modificaciones a la estructura cristalina, mediante las distorsiones de sus octaedros, por efecto del cambio en los sitios B^{+4} ($\text{Ta}, \text{M}^{+3} = \text{Fe}, \text{Ga}$ o In), provocan que los ángulos entre éstos sean más cercanos a 180° , lo cual, como se ha mencionado anteriormente, contribuye a la separación de cargas, evitando así el fenómeno de recombinación.

Figura 1.7. Estructura de bandas sugerida para los pirocloros con fórmula general Bi_2MTaO_7 y Bi_2MNbO_7 ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$ o In) y TiO_2 .

Adicionalmente, el alto nivel de la estructura de bandas, causado por la presencia de orbitales Ta_{5d} , contribuye a obtener valores de E_g óptimos para llevar cabo los procesos fotocatalíticos de manera eficiente ^[81].

En la Figura 1.7 se observa la estructura de bandas de los pirocloros con fórmula Bi_2MNbO_7 ($M = Al, Fe, Ga$ o In) ^[75-76] y Bi_2MTaO_7 ($M = Fe, Ga$ o In) ^[81] calculadas por Zou y col., basándose en los principios de cálculo propuestos por Orishiki y col. ^[82-83]. Cabe recordar que, hasta el momento, la preparación y caracterización del Bi_2AlTaO_7 no han sido reportadas, por lo que no se incluyó en esta Figura 1.7.

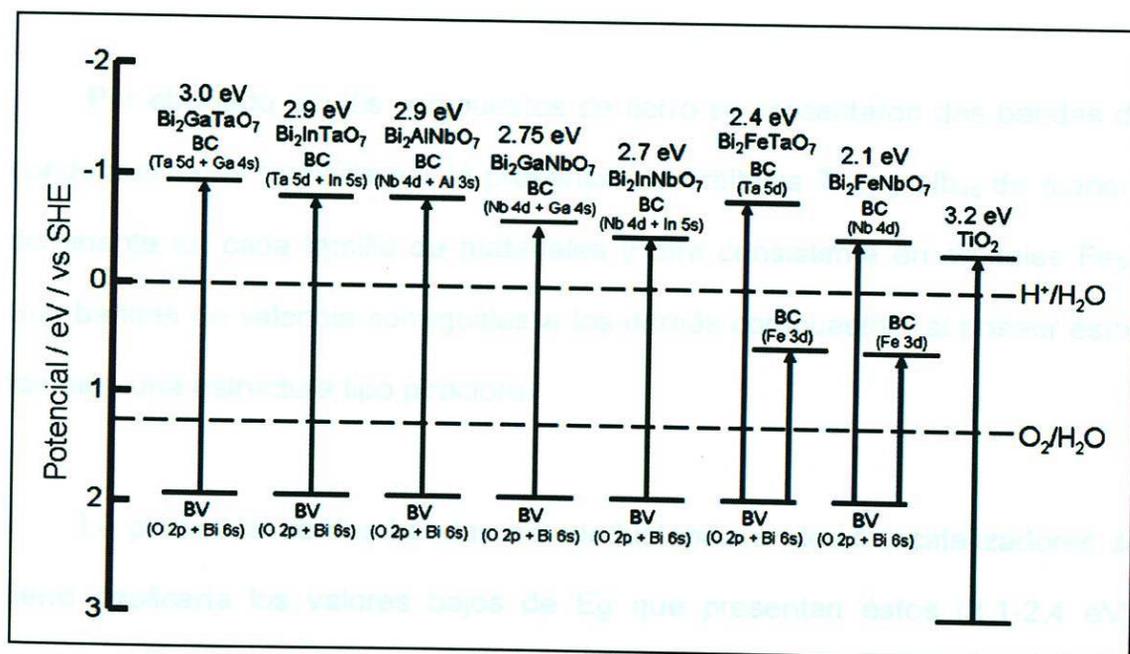


Figura 1.7. Estructura de bandas sugeridas para los fotocatalizadores con fórmula general Bi_2MTaO_7 y Bi_2MNbO_7 ($M = Al, Fe, Ga$ o In) y TiO_2 .

Se puede observar en dicha figura cómo los pirocloros que contienen tantalato presentan una banda de conducción mayor que los niobatos, teniendo esto un efecto sobre la E_g de los materiales, donde se logra ver también una diferencia significativa.

Zou y col. establecen que la banda de conductancia de estos compuestos consiste en orbitales pequeños del metal trivalente, es decir, Al_{3s} , Ga_{4s} e In_{5s} y de orbitales dominantes como el Ta_{5d} y Nb_{4d} . En cuanto a sus bandas de valencia, éstas consisten en un orbital pequeño de Bi_{6s} y de orbitales O_{2p} . Sus niveles de banda de valencia deberían ser iguales en todos los compuestos, debido a que éstos poseen la misma estructura tipo pirocloro ^[81].

Por otro lado, en los compuestos de hierro se presentaron dos bandas de conducción: una formada por la presencia de orbitales Ta_{5d} y Nb_{4d} de manera dominante en cada familia de materiales y otra consistente en orbitales Fe_{3d} . Sus bandas de valencia son iguales a los demás compuestos, al poseer éstos también una estructura tipo pirocloro.

La presencia de dos bandas de conductancia en los fotocatalizadores de hierro explicaría los valores bajos de E_g que presentan éstos (2.1-2.4 eV), sugiriendo que estos materiales pueden ser activados bajo luz visible ^[76, 81].

Con todo lo anterior, se puede decir que la modificación, tanto de la estructura cristalina, como de la estructura de bandas, es muy efectiva para incrementar la actividad fotocatalítica de los semiconductores cerámicos, pues se logra prevenir la recombinación de las cargas h^+/e^- fotoinducidos e incrementa la movilidad de la carga a la superficie del material.

Aunque Zou y col., encontraron resultados interesantes en la conversión del agua, al utilizar compuestos con estructura tipo pirocloro, ellos mismos sugieren la modificación de las propiedades texturales, haciendo énfasis en el aumento del área superficial para obtener un mayor rendimiento del proceso fotocatalítico [75, 81].

En este sentido, Torres-Martínez y col., prepararon los compuestos con fórmula general Bi_2MNbO_7 ($M = Al, Fe, In, Sm$) tanto por reacción en Estado Sólido como por el método de Sol-Gel. Se sintetizaron por esta última vía con el fin de mejorar las propiedades texturales del material [84]. Los materiales obtenidos fueron probados en la reacción de degradación fotocatalítica del azul de metileno, un colorante que es una molécula modelo para este tipo de pruebas.

Los resultados de esta investigación mostraron que los compuestos, preparados mediante la síntesis de Sol-Gel, se pueden obtener a partir de

600°C con un valor de área superficial $\sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ es decir, muy por encima de lo comúnmente reportado por Estado Sólido ($\sim 0.65 \text{ m}^2/\text{g}$) y que presentaban una mayor degradación del colorante, en comparación con el TiO_2 , bajo luz UV. Particularmente, con el $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ se logró una eficiencia $\sim 100\%$ de degradación en un tiempo entre 140 y 170 min ^[85-86].

Con base en lo anterior, en el presente trabajo se llevará a cabo la síntesis y caracterización de la familia de compuestos que contienen tántalo, con estructura tipo pirocloro, con fórmula general Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In). La síntesis de estos compuestos se realizará tanto por reacción en Estado Sólido como por el método de Sol-Gel, buscando a través de este último modificar sus propiedades texturales ^[87]. Una vez obtenidos los resultados, se evaluará la funcionalidad de estos materiales como fotocatalizadores en las reacciones de degradación de compuestos orgánicos presentes en agua residual.

Tomando en consideración que estos materiales han mostrado buenos resultados en la reacción de conversión agua en hidrógeno, H_2 y oxígeno O_2 , según los reportado por Zou y col. ^[75, 81], se espera que estos compuestos puedan presentar buena actividad fotocatalítica en este tipo de reacciones de degradación.

Un aspecto importante a destacar, es que no existen reportes, hasta el momento, relacionados con la obtención de estos tantalatos por el método Sol-Gel, así como de la preparación del $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$; por lo que uno de los objetivos de este trabajo de investigación será determinar las condiciones de síntesis de estos compuestos. Se conoce que es alto el costo de la energía requerida para alcanzar las altas temperaturas es alto [88-89].

1. 2. 4. Preparación de los fotocatalizadores.

Por otro lado, el método Sol-Gel representa una opción ideal para obtener un buen catalizador para la fotocatalisis heterogénea [91-93]. El nombre del proceso. En general, cualquier material se prepara tomando en cuenta las necesidades del proceso en el cual se desea utilizar [88]. En el caso de un fotocatalizador, cobra especial importancia el control de sus propiedades texturales durante el proceso de preparación, entre las cuales se encuentran el área superficial y la porosidad de la superficie catalítica [21]. Existen dos métodos de síntesis usados ampliamente en esta área; el método de Estado Sólido y el método Sol-Gel. las partículas, comparadas con el método cerámico tradicional.

Probablemente, el primer método mencionado, el Cerámico Tradicional o Estado Sólido, como comúnmente se le conoce, es el más utilizado para la preparación de sólidos cristalinos. Éste se basa en la reacción directa, a partir de mezclas de reactivos a altas temperaturas ($1000^\circ - 1500^\circ\text{C}$) [89]. esto menor en el consumo de energía.

Aunque por este método es relativamente fácil preparar materiales con alta cristalinidad, es muy común obtener productos con áreas superficiales muy pequeñas, lo cual usualmente es una desventaja para los fines del proyecto, si lo que se desea es realizar reacciones en las superficies de los catalizadores. Por otro lado, se conoce que es alto el costo de la energía requerida para alcanzar las altas temperaturas es alto ^[89-90].

Por otro lado, el método Sol-Gel representa una opción ideal para obtener un buen catalizador para la fotocatalisis heterogénea ^[91-93]. El nombre del proceso se debe al rápido incremento en la viscosidad que ocurre en un punto particular de la reacción ^[94]. Algunas ventajas ofrecidas por el método Sol-Gel en la preparación de materiales son ^[92-93].

- Obtención de mayor área superficial del sólido.
- Mejor homogeneidad en las partículas, comparada con el método cerámico tradicional.
- Alta pureza.
- Bajas temperaturas en el proceso (70°C), que representa un costo menor en el consumo de energía.

De aquí la importancia de usar el método Sol-Gel, buscando obtener los sólidos a menor temperatura de reacción y con mayor área superficial para ser utilizados en reacciones fotocatalíticas ^[94]. En el **Apéndice B** se incluye información de esta técnica de síntesis, haciendo énfasis en las etapas llevadas a cabo durante el proceso.

1. 2. 5. Contaminantes modelo usados en la evaluación de la funcionalidad de los pirocloros Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In) como fotocatalizadores.

Como se mencionó anteriormente, las descargas de agua residual en la mayoría de los casos están acompañadas de una gran cantidad de contaminantes tóxicos tanto orgánicos como inorgánicos, los cuales, en ocasiones, son difíciles de eliminar en su totalidad ^[95]. En este sentido, en la presente tesis se llevarán a cabo pruebas para determinar la funcionalidad de los materiales preparados como fotocatalizadores en las reacciones de fotodegradación de estas sustancias, empleando para ello contaminantes modelo.

Dentro de estos contaminantes se encuentra el fenol (Figura 1.8), que existe comercialmente como un líquido de olor dulce alquitranado. Éste es

altamente cáustico y tóxico ^[96]. Es muy utilizado en la industria química y farmacéutica. Cuando se emite al medio ambiente, éste es removido del aire rápidamente, en menos de un día. Por otro lado, tiene corta duración en el suelo, de donde generalmente es removido completamente en un lapso de dos a cinco días. Sin embargo, puede permanecer en el agua durante una semana o más tiempo ^[97].

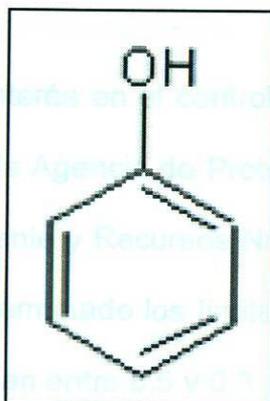


Figura 1.8. Estructura química del fenol.

Los efectos en la salud del ser humano, con una exposición leve del compuesto, causan irritación de las vías respiratorias, dolor de cabeza y ardor de los ojos. A largo plazo, los efectos de la exposición a cantidades altas provocan debilidad, dolor muscular, anorexia, pérdida de peso y fatiga.

Adicionalmente, los efectos de exposición prolongada a niveles bajos aumentan la tasa de cáncer de las vías respiratorias y de enfermedades

cardiovasculares. Incluso se ha reportado que la ingestión de concentraciones muy altas de fenol ha producido la muerte instantánea del individuo ^[98-99].

Una problemática de las aguas residuales conteniendo fenol es que existe la posibilidad de generar clorofenoles durante el proceso de desinfección, si este último es mediante cloración. Éstos son compuestos altamente tóxicos y cancerígenos ^[100-101].

Se ha puesto un gran interés en el control del contenido de fenoles en el agua, de tal forma que tanto la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) como la Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), a través de sus legislaciones, han determinado los límites máximos permisibles de este contaminante, los cuales oscilan entre 0.5 y 0.3 ppm ^[102-103].

Otros compuestos que se usarán como contaminantes modelo serán algunos colorantes sintéticos orgánicos. La mayoría de los colorantes empleados para la industria son muy solubles en el agua, altamente resistentes a la acción de los agentes químicos y poco biodegradables ^[104].

Si bien, una gran parte de los colorantes no son tóxicos para los organismos vivos, la coloración que imparten a los cuerpos de agua puede

llegar a suprimir los procesos fotosintéticos en la flora de las corrientes de agua, por lo que su presencia debe ser controlada ^[105].

Cabe destacar que todos los colorantes contienen grupos funcionales como anillos aromáticos, grupos carboxílicos, grupos alquílicos, anillos aromáticos nitrogenados, etc. y como se ha mencionado, estas sustancias, de forma libre, son recalcitrantes y tóxicas para la salud humana y el medio ambiente, ya sea en alta o baja concentración, haciendo de los colorantes unos contaminantes “modelo”, es decir, si el fotocatalizador logra eficientizar la degradación de estas macromoléculas, se esperaría un buen desempeño del mismo en compuestos como: anilina, benceno y solventes, los cuales estructuralmente son más simples, pero tienden a ser químicamente más estables y son los que finalmente llegan con frecuencia a las plantas de tratamiento de agua residual ^[106-107].

En particular, en esta investigación los colorantes utilizados para evaluar la eficiencia de los fotocatalizadores serán el naranja de metilo (NM) y el rojo alizarín S (RAS), mostrados en la Figura 1.9.

El NM (Figura 1.9.a) es un colorante azo-derivado, cuya longitud de onda máxima (λ_{max}) es de 464.7 nm ^[108]. En la actualidad se registran muchas aplicaciones: desde preparaciones farmacéuticas ^[109], colorante de teñido al 5%

[110], y como agente para la determinación de la alcalinidad del fango en procedimientos petroleros [111]. Por otro lado, el RAS (Figura 1.9.b) se emplea en la preparación de fármacos [112], alimentos [113], ropa [114] y cosméticos [115]. Su λ_{max} es de 228.0 nm [116].

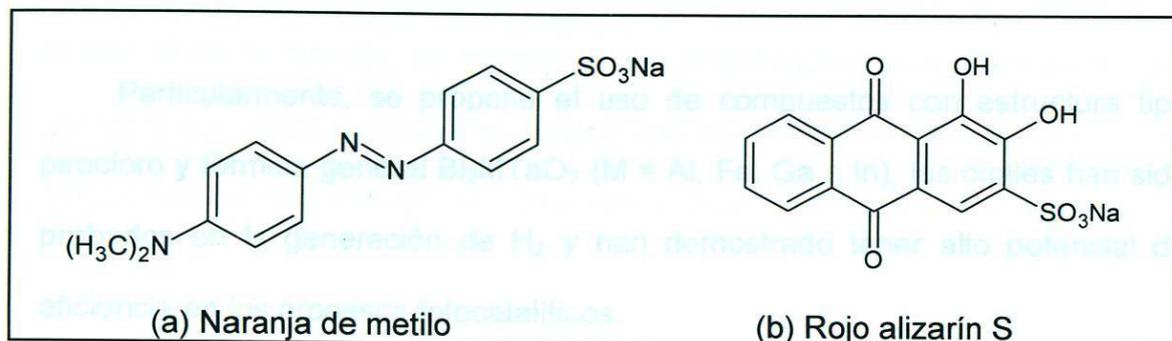


Figura 1.9. Estructura química de los colorantes usados como contaminantes modelo para la evaluación fotocatalítica de los pirocloros preparados.

Ni el NM ni el RAS son considerados como compuestos cancerígenos, según sus hojas de seguridad, pues los efectos tóxicos que presentan estos compuestos orgánicos no pasan de náuseas, irritación en la piel y mareos [117].

Según la EPA, los límites máximos permisibles en descargas de residuos industriales para NM y RAS es de 8 ppm [118-119], mientras que la SEMARNAT no tiene contemplada la regulación de estos colorantes como tales, aunque sí se controlan las descargas de agua residual que contienen estos compuestos, usando parámetros indirectos, como la coloración [120] y la DBO [121].

Partiendo de este marco teórico y como se ha expresado a lo largo de este texto, la presente investigación pretende generar conocimiento en el campo del tratamiento de agua residual con TAO's, específicamente con la tecnología de fotocátalisis heterogénea, mediante el desarrollo de materiales que sirvan como fotocatalizadores en estos procesos de oxidación avanzada.

Particularmente, se propone el uso de compuestos con estructura tipo pirocloro y fórmula general Bi_2MTaO_7 ($M = \text{Al, Fe, Ga o In}$), los cuales han sido probados en la generación de H_2 y han demostrado tener alto potencial de eficiencia en los procesos fotocatalíticos.

Para ello, se presenta una alternativa de síntesis a la ya establecida en trabajos anteriores de estos materiales, usando el método Sol-Gel. Así, se tiene la hipótesis de que mejorarán las propiedades texturales de éstos y por lo tanto, se tendrán fotocatalizadores que, valiéndose de su estructura, su área superficial y sus E_g óptimas, eficientizarán el proceso de foto-oxidación de compuestos orgánicos presentes en el agua. Esto podría ser la base para proponer un método limpio y sustentable de tratamiento de agua residual, a nivel laboratorio, en la Ingeniería Ambiental.

1. 3. Hipótesis.

Al modificar (estructural, superficial o electrónicamente) un material semiconductor con estructura tipo pirocloro y fórmula general Bi_2MTaO_7 , ya sea por medio del método de preparación o por la sustitución con Al, Fe, Ga o In en el sitio M de la fórmula, se mejorarán sus propiedades fisicoquímicas, lo que permitirá que estos compuestos tengan una alta eficiencia fotocatalítica en las reacciones de degradación de compuestos orgánicos tóxicos, presentes en el agua residual.

1.3.1. Objetivos particulares.

1. Sintetizar la familia de compuestos cerámicos semiconductores con estructura tipo pirocloro Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In), usando los métodos de estado sólido y BET/Sol caracterizar y probar su eficiencia como fotocatalizadores.
2. Calcular el índice de refracción n y por los métodos espectroscópicos UV-Visible, FTIR y BET/Sol.
3. Determinar los valores de E_g de los materiales sintetizados, a través de la técnica de UV-Visible con reflectancia difusa.

4. Probar los materiales **1. 4. Objetivos.** reacciones de degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos, tales como: el fenol, el naranja de metilo (NM) y el rojo alizarín S (RAS).

1. 4. 1. Objetivo general.

5. Determinar la eficiencia fotocatalítica de los materiales probados, a través de

Sintetizar la familia de compuestos cerámicos semiconductores con estructura tipo pirocloro Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In), usando los métodos de Estado Sólido y Sol-Gel; caracterizar y probar su eficiencia como fotocatalizadores. posibles relaciones existentes entre la estructura cristalina y la propiedad fotocatalítica de los productos probados.

1. 4. 2. Objetivos particulares.

1. Sintetizar, tanto por el método de Estado Sólido como por Sol-Gel, los materiales con estructura tipo pirocloro, de fórmula general Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In).
2. Caracterizar los productos obtenidos por las técnicas conocidas de análisis: XRD, SEM/EDS, DTA/TGA, area BET y FTIR.
3. Determinar los valores de E_g de los materiales sintetizados, a través de la técnica de UV-Visible con reflectancia difusa.

4. Probar los materiales preparados en reacciones de degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos, tales como: el fenol, el naranja de metilo (NM) y el rojo alizarín S (RAS).
5. Determinar la eficiencia fotocatalítica de los materiales probados, a través de los parámetros cinéticos: tiempo de vida media ($t_{1/2}$) y constante aparente de velocidad (k).
6. Establecer las posibles relaciones existentes entre la estructura cristalina y la propiedad fotocatalítica de los pirocloros probados.

CAPÍTULO 2
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de los materiales semiconductores con fórmula general



CAPÍTULO 2

La preparación de la familia de óxidos con estructura tipo pirrocloro, se

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1.1. Síntesis por el método Sol-Gel

Los cálculos para determinar las cantidades estequiométricas de reactivos precisos en la obtención de los compuestos con fórmula general Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In) se basaron en la siguiente ecuación química:



CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

2. 1. Preparación de los materiales semiconductores con fórmula general



2,757

3,309

4,850

2,757

3,309

4,850

2,757

3,309

4,850

La preparación de la familia de óxidos con estructura tipo pirocloro, se llevó a cabo por el método Sol-Gel y por reacción en Estado Sólido, tal como se describe a continuación.

2. 1. 1. Síntesis por el método Sol-Gel.

Los cálculos para determinar las cantidades estequiométricas de reactivos precursores en la obtención de los compuestos con fórmula general Bi_2MTaO_7 ($\text{M} = \text{Al, Fe, Ga o In}$) se basaron en la siguiente ecuación química:



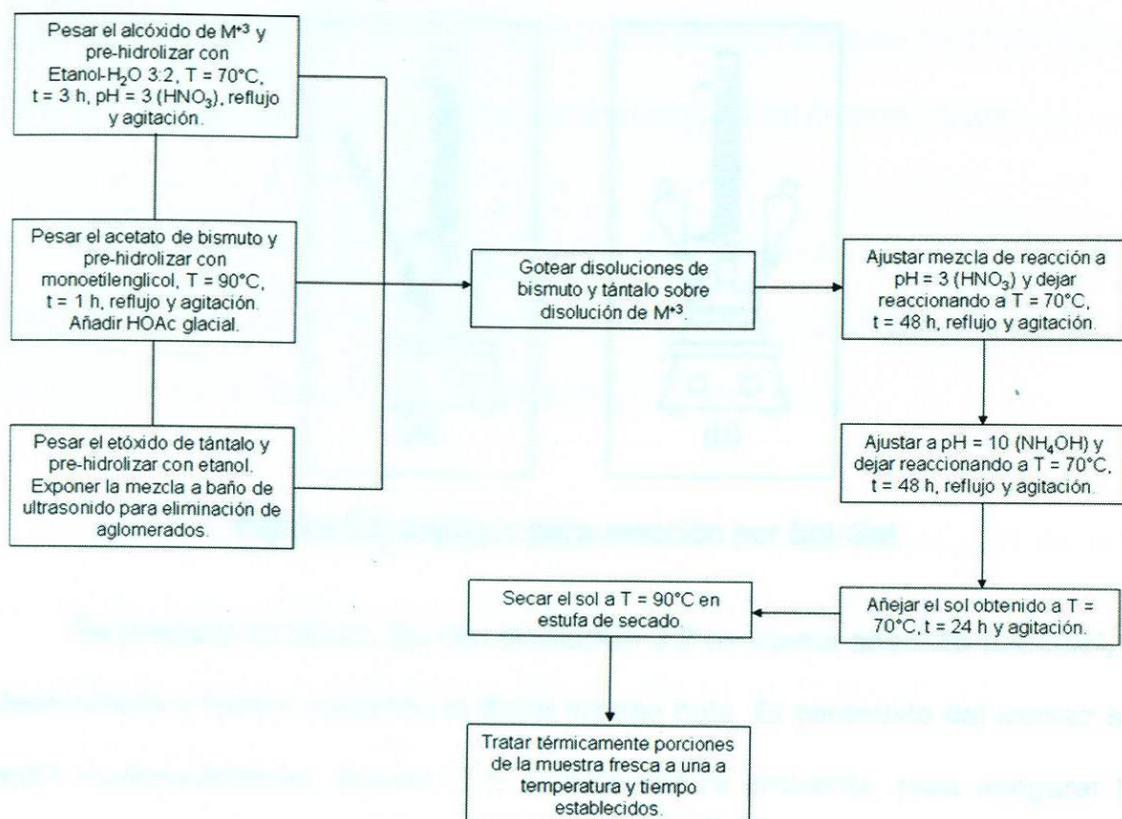


Figura 2.1. Procedimiento experimental para la preparación de los materiales semiconductores de fórmula general Bi_2MTaO_7 ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$ o In), por el método de Sol-Gel.

Primeramente, se llevó a cabo la pre-hidrólisis del alcóxido del metal trivalente (M^{+3}), para lo cual se pesó la cantidad correspondiente de éste, según el compuesto que se deseaba obtener. Los alcóxidos de M^{+3} utilizados fueron: isopropóxido de aluminio (99.99% Aldrich), acetilacetonato de fierro (III) (99.9% Aldrich); acetilacetonato de galio (III) (99.99% Aldrich) o acetato de indio (III) (99.99% Aldrich). Posteriormente, se transfirió a un matraz bola de tres bocas, el cual se colocó en el equipo para reacción por Sol-Gel, similar al mostrado en la Figura 2.2.a.

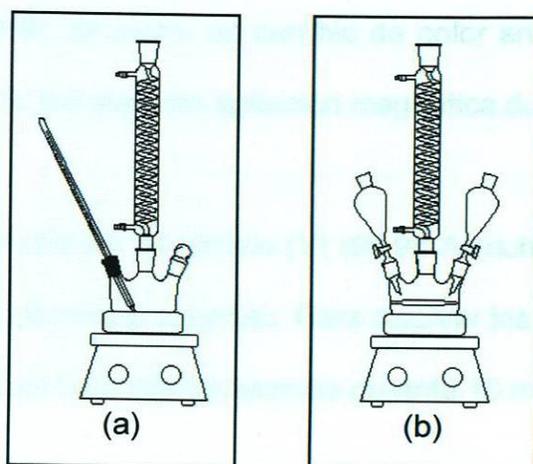


Figura 2.2. Equipos para reacción por Sol-Gel.

Se prepararon 50 mL de una disolución 3:2 de etanol absoluto (DEQ)/H₂O desionizada y fueron vaciados al dicho matraz bola. El contenido del matraz se agitó moderadamente, durante 1 h, a temperatura ambiente, para asegurar la disolución completa del reactivo. Transcurrido este tiempo, se agregó HNO₃ concentrado hasta ajustar el pH de la disolución a 3 (~ 1 mL de ácido). Esta solución se mantuvo en agitación constante y en reflujo por 2 h a 70°C.

Paralelamente, la cantidad requerida de acetato de bismuto (III) (99.99% Aldrich) fue pesada y colocada en otro matraz bola de tres bocas. Se midieron 20 mL de monoetilenglicol anhidro (99.8% Aldrich) y se agregaron a este matraz bola, para disolver el precursor de bismuto. La mezcla se mantuvo en agitación magnética vigorosa y reflujo constante por 1 h a 90°C. Luego, la disolución de bismuto se enfrió a 30-35°C, y se le añadió ácido acético glacial (DEQ) bajo

agitación vigorosa hasta observar un cambio de color en ésta (~ 15-20 mL de ácido). Esta mezcla se mantuvo en agitación magnética durante 15 min.

Por otro lado, el etóxido de tántalo (V) (99.98 Aldrich) requerido se pesó y se mezcló con 50 mL de etanol absoluto. Para disolver los cristales formados, la mezcla fue puesta en un baño de ultrasonido durante 10 min.

Después de transcurridas dos horas de pre-hidrólisis del alcóxido de M^{+3} , se montaron dos embudos de adición en el equipo de reacción por Sol-Gel, uno en cada boca del matraz (Figura 2.2.b). En uno de estos embudos se vertió el acetato de bismuto pre-hidrolizado y en el otro el etóxido de tántalo también pre-hidrolizado. Al estar las dos disoluciones en los embudos, se procedió a adicionarlos lentamente de manera simultánea.

El goteo de los reactivos se llevó a cabo en un intervalo de 20-30 min a 70°C y con una velocidad de agitación moderada. Cabe destacar que la disolución de acetato de bismuto fue adicionada a una velocidad de 1 gota/s, mientras que la mezcla de etóxido de tántalo fue goteada a una velocidad de 1 gota/5 s, aproximadamente.

Al término de las adiciones, se agregaron a cada embudo 25 mL de etanol absoluto, para limpiar los residuos de las disoluciones en éstos. El solvente con

los remanentes de los precursores se goteó también a la mezcla de reacción, a una velocidad de 1 gota/s cada uno. Al terminar esta adición, se dejó agitando la mezcla por 30 min, para luego ajustar el pH a 3, requiriéndose ~ 2 mL de HNO_3 concentrado.

La mezcla de síntesis se dejó reaccionando por 48 h, a una temperatura de 70°C , con agitación magnética y reflujo constantes. Al transcurrir el tiempo señalado, se adicionó poco a poco NH_4OH concentrado, hasta ajustar el pH a 10 (~ 20-25 mL). Se dejó reaccionando la mezcla por 48 h más, con agitación magnética, reflujo y temperatura constantes (70°C).

Posteriormente, se retiró el reflujo y se abrió el sistema, para comenzar la etapa de añejamiento del sol formado, calentándose éste a 70°C , y aplicando agitación magnética durante 24 h. Finalmente, el producto de reacción fue transferido a un vaso de precipitados, para ser éste colocado en una estufa de secado a 90°C , con el fin de lograr la evaporación completa de los solventes presentes.

Después del secado, el material fue molido en un mortero de ágata durante 10 min, para su homogenización. A este producto se le conoce como xerogel, muestra fresca o fresco de Sol-Gel. Después, distintas porciones de muestra fresca fueron puestas en crisoles de alúmina y se calcinaron en un

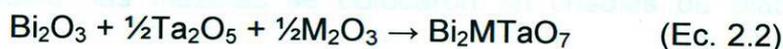
horno eléctrico a diferentes temperaturas (400, 600 y 800°C) para obtener la estructura cristalina de los compuestos.

Cantidad estequiométrica calculada (g)

Durante el proceso se usó una rampa de calentamiento de 1°C/min, desde la temperatura ambiente (25-30°C) hasta la temperatura deseada, en la cual se mantuvo por 6 h, para luego enfriarse a una razón de temperatura similar al calentamiento. Al término de los tratamientos térmicos, los polvos obtenidos fueron molidos en un mortero de ágata por 5 min para volver a homogenizarlos.

2. 1. 2. Síntesis por el método de Estado Sólido.

Se calculó la cantidad de los reactivos necesaria para llevar a cabo la preparación por Estado Sólido, de la familia de compuestos con fórmula general Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In), basándose en la siguiente ecuación estequiométrica:



En la Tabla 2.2 se presentan las cantidades requeridas para la obtención de 5 g de muestra.

Tabla 2.2. Cantidades de reactivos precursores usadas en la obtención, por Estado Sólido, de los materiales.

Material	Cantidad estequiométrica calculada (g)		
	Bi_2O_3	Ta_2O_5	M_2O_3
$\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$	3.154	1.494	0.345
$\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$	3.038	1.441	0.521
$\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$	2.982	1.414	0.600
$\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$	2.819	1.335	0.687

Previo a la síntesis por Estado Sólido, los óxidos precursores fueron secados a 150°C durante 3 h. Estos óxidos fueron: óxido de bismuto (III) (99.9%, Aldrich), óxido de tántalo (V) (99.99%, Aldrich), óxido de aluminio (97%, Aldrich), óxido de hierro (III) (99.99%, DEQ), óxido de galio (III) (99.99%, Aldrich) y óxido de indio (III) (99.99%, Aldrich). Se pesaron las cantidades estequiométricas correspondientes a cada óxido precursor y se transfirieron a un mortero de ágata, donde se mezclaron y homogenizaron durante ~ 10 min.

En seguida, las mezclas se colocaron en crisoles de platino y fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos, usando para ello una rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ que inició desde la temperatura ambiente (25°C) hasta una temperatura de $700\text{-}1080^\circ\text{C}$, dependiendo de la composición de cada polvo, permaneciendo durante 12-30 h a dicha temperatura.

En la Tabla 2.3 se muestran las condiciones de temperatura y tiempo usadas para la preparación de los compuestos.

Tabla 2.3. Condiciones de reacción encontradas para la preparación por Estado Sólido de los compuestos a estudiar.

Material	Temperatura de tratamiento (°C)	Tiempo de reacción (h)
$\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$	750° C	24
$\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ ^[81]	1080° C	30
$\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ ^[81]	1080° C	30
$\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$	950° C	30

Al término del tratamiento térmico, los productos de reacción fueron molidos en un mortero de ágata por ~ 10 min para una homogenización final.

Parámetro de operación	Valor
Tipo de radiación	$\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418$)
Voltaje	40 KV
Corriente	45 mA
Ángulo 2 θ	5 – 30°
Incremento	0.05
Velocidad de barrido	1°/s

2. 2. Caracterización de los productos de síntesis.

2. 2. 1. Difracción de rayos-X en polvos (XRD).

La identificación de las fases cristalinas presentes en los productos de reacción tratados térmicamente, obtenidos tanto por Estado Sólido como por Sol-Gel, se llevó a cabo por XRD. Los análisis fueron hechos en un difractómetro de Rayos-X, modelo D8 Advance, marca Bruker, con portamuestras rotatorio. . Se compactaron ~ 2 g de cada material obtenido y se analizaron usando los parámetros de operación señalados en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Parámetros de operación usados para los análisis de Difracción de Rayos-X en Polvos.

Parámetro de operación	Valor
Tipo de radiación	Cu K α ($\lambda = 1.5418$)
Voltaje	40 KV
Corriente	40 mA
Intervalo 2θ	5 – 90°
Incremento	0.05
Velocidad de barrido	1°/s

2. 2. 2. Microscopía electrónica de barrido con análisis por dispersión de energía acoplado (SEM/EDS).

Metallization de la muestra	
Parámetro de operación	Valor
Mediante la técnica de SEM fue posible observar grandes magnificaciones de la superficie de los materiales y obtener valiosa información morfológica de éstos. Adicionalmente, se logró determinar la composición elemental de cada una de las fases presentes, a través del análisis EDS.	
Análisis por SEM	
Parámetro de operación	Valor
Aproximadamente 0.1 g de muestra fueron esparcidos sobre trozos de cinta de carbón adheridos a la superficie de un portamuestras de acero inoxidable. Posteriormente, estas muestras fueron metalizadas con un recubrimiento de oro, mediante un equipo sputtering para recubrimientos, marca Denton Vacuum, LCC. Una vez recubiertas, las muestras fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido, modelo JSM-6490-LV, marca JEOL, con un detector de microanálisis acoplado (EDS), marca Oxford Instruments. Las condiciones de operación usadas se reportan en la Tabla 2.5.	

Con el fin evaluar la estabilidad térmica de los compuestos preparados por Sol-Gel, y complementar su caracterización, se llevó a cabo el análisis térmico simultáneo DTA-TGA. Para el análisis se usó como material de referencia alúmina comercial (97%, < 10 µm, Aldrich). Se pesaron ~ 0.015-0.025 g tanto del material sintetizado como del de referencia, los cuales fueron colocados en

Tabla 2.5. Condiciones de operación usadas para el metalizado con oro de las muestras y su análisis por Microscopía Electrónica de Barrido.

Metalizado de la muestra	
Parámetro de operación	Valor
Presión	50 – 55 torrs
Sputter Setpoint	30%
Rotation Setpoint	30%
Sputter Time	60 s
Análisis por SEM	
Parámetro	Valor
Distancia, Z	10 – 12 mm
Voltaje	10-20 KV
Spot-size	40 – 60
Magnificaciones usadas	X1000, X5000, X10,000, X20,000

2. 2. 3. Análisis térmico simultáneo (DTA/TGA).

Con el fin evaluar la estabilidad térmica de los compuestos preparados por Sol-Gel, y complementar su caracterización, se llevó a cabo el análisis térmico simultáneo DTA-TGA. Para el análisis se usó como material de referencia alúmina comercial (97%, < 10 μm , Aldrich). Se pesaron ~ 0.015-0.025 g tanto del material sintetizado como del de referencia, los cuales fueron colocados en

crisoles de platino pequeños. Éstos fueron colocados en los portamuestras-balanzas del analizador térmico modelo SDT Q600, marca TA Instruments.

A continuación, se les hizo pasar un flujo de N_2 para tener una atmósfera inerte y desplazar los gases generados durante los procesos térmicos llevados a cabo. Las condiciones de operación para las corridas se muestran en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Condiciones de operación usadas en el análisis DTA/TGA.

Parámetro de operación	Valor
Pureza del N_2	99.999%
Flujo del gas acarreador (N_2)	100 mL/min
Intervalo de temperatura	25-800° C
Velocidad de calentamiento	10° C/min

2. 2. 4. Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier con reflectancia total atenuada acoplada (FTIR/ATR).

El análisis por FTIR con ATR acoplada fue utilizado para determinar la evolución de la volatilización de los grupos funcionales orgánicos residuales presentes en las muestras de Sol-Gel. Para ello se usó un espectrofotómetro de infrarrojo provisto de un dispositivo de reflectancia total atenuada modelo

360, marca Nicolet . Entre 0.1–0.3 g de polvo fueron usados para dicho análisis. El intervalo de números de onda para obtener los espectros fue de 4000–400 cm^{-1} , correspondiente a la región media del espectro de infrarrojo. Al igual que el análisis DTA/TGA, esta técnica es complementaria para la caracterización de los semiconductores obtenidos.

2. 2. 5. Análisis Textural.

Para este trabajo de investigación se usó la técnica de fisisorción con nitrógeno a 77 K, para la determinación del área superficial específica (S_{BET}) de los sólidos. Con esta información se buscó relacionar el comportamiento de los compuestos sintetizados, al estar en contacto con los contaminantes en disolución acuosa, durante el proceso fotocatalítico en la etapa de adsorción.

Las mediciones se hicieron en un analizador de área superficial específica y tamaño de poro modelo NOVA 2000e, marca Quantachrome Instruments. En dichas mediciones se usaron celdas cortas de cuarzo de 9 mm de diámetro, con bulbo pequeño, requiriendo ~ 0.15 g de cada material para los análisis. Los parámetros de operación para realizar la fisisorción de los materiales se presentan en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7. Parámetros de operación usados para realizar la medición de S_{BET} de los compuestos.

Parámetro de operación	Valor
Tiempo de desgasificación	2 h
Temperatura de desgasificación	300 °C
Pureza del N ₂ (adsorbato)	99.999%
Presión relativa, P ₀	730 mmHg
Intervalo P/P ₀	0.025-0.300

2. 2. 6. Espectroscopía de UV-Visible con reflectancia difusa acoplada.

Para la determinación del valor de la E_g de los compuestos se usaron sus espectros de absorción de UV-Visible. Por lo tanto, estos espectros fueron obtenidos en un espectrofotómetro de UV-Visible modelo Lambda 35, marca Perkin Elmer, con una esfera de integración modelo P/N C6951014 acoplada para tener reflectancia difusa. Como referencia se usó un estándar blanco de 100% reflectancia WS-1-SL de Spectralon. Los parámetros de operación para dicho análisis se incluyen en la Tabla 2.8.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_e} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Tabla 2.8. Parámetros de operación usados en la determinación del valor de E_g por espectroscopia UV-Vis

Parámetro de operación	Valor
Intervalo de medición	900 – 200 nm
No. de ciclos	1 ciclo
Velocidad de escaneo	480 nm/s
Suavizado (Smooth)	0 nm
Cambio de lámpara	326.5 nm
Rejilla (Slit)	1 nm
Intervalo de ordenadas	0 – 2

En los espectros obtenidos se marcó un intervalo de longitudes de onda que abarcó ~ 100 nm, en ambos lados de una línea recta, la cual representaba la activación de los materiales por efecto de absorción de luz, observándose como un cambio de pendiente en cada espectro. Una vez identificado este intervalo, se procedió a obtener la ecuación de la recta, teniendo como criterio de confiabilidad un factor de correlación $R^2 \geq 0.98$.

De esta ecuación, se usó el valor de intercepto en x, el cual correspondió al valor de longitud de onda (expresada en nm) utilizada en la ecuación de Pankove^[122] para determinar los valores de E_g :

$$E_g = \frac{h c}{\lambda e} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

donde E_g es la representación de la energía de banda prohibida, h es la constante de Planck equivalente a 6.63×10^{-34} J s, c es la velocidad de la luz equivalente a 3×10^8 m/s, e es la carga del electrón, 1.6×10^{-19} C y λ es la longitud de onda obtenida, que debe estar expresada en metros (m) [123].

El conocimiento de los valores de E_g de los materiales sintetizados permitió inferir su comportamiento fotocatalítico dependiendo de la luz irradiada, UV o visible, al observar a partir de dónde comenzaba la absorción en el espectro de UV-Visible.

2.3.1. Degradación fotocatalítica de colorantes en disolución

acuosa.

Para llevar a cabo la degradación de los colorantes en disoluciones acuosas se realizó un reactor fotocatalítico similar al mostrado en la figura 2.3, el cual fue de tipo cerrado.

2. 3. Evaluación de la actividad fotocatalítica.

La evaluación de la actividad fotocatalítica se llevó a cabo probando los materiales cerámicos semiconductores preparados por Sol-Gel y por Estado Sólido, en las reacciones de degradación de los colorantes naranja de metilo (NM) y rojo alizarín S (RAS), así como del fenol, usando como fuente de energía luz ultravioleta y luz visible. A continuación se menciona el método empleado para evaluar la fotocatalisis heterogénea en solución acuosa, de estos tres contaminantes modelo propuestos.

2. 3. 1. Degradación fotocatalítica de colorantes en disolución acuosa.

Para llevar a cabo la degradación de los colorantes en disoluciones acuosas se trabajó en un reactor fotocatalítico similar al mostrado en la Figura 2.3, el cual fue de tipo inmersión.

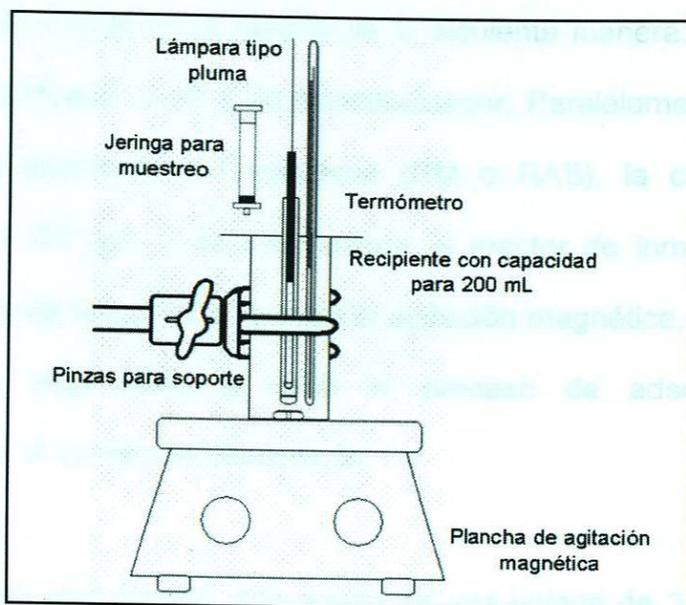


Figura 2.3. Sistema de inmersión usado para la reacción de degradación fotocatalítica de los colorantes, en disolución acuosa.

Este equipo consta de un recipiente cilíndrico de cuarzo, con capacidad para 200 mL de disolución de colorante, unido a un soporte universal por unas pinzas y montado sobre una plancha de agitación magnética.

En el centro del recipiente se colocó un tubo de cuarzo, que sirvió de protector para la fuente de irradiación, que en este caso fueron las lámparas tipo pluma, con las siguientes características: lámpara de UV tipo pluma, marca UVP Products, con una longitud de onda típica de 254 nm y una intensidad de 4,400 mW/cm². La lámpara de luz visible era de características similares, sólo que la longitud de onda de ésta fue de 365 nm. Adicionalmente, se tenía un termómetro para medir la temperatura del proceso. Todo lo anterior se encontraba dentro de una caja cerrada.

La reacción fotocatalítica ocurrió de la siguiente manera: en el recipiente de cuarzo se colocaron 0.15 g de fotocatalizador. Paralelamente, se midieron 200 mL de la disolución del colorante (NM o RAS), la cual era de una concentración ~ 30 ppm y se transfirieron al reactor de inmersión. Una vez hecha la mezcla de reacción, comenzó la agitación magnética, a una velocidad moderada. Se dejó llevar a cabo el proceso de adsorción entre el fotocatalizador y el contaminante durante 1 h.

Transcurrido este tiempo, con ayuda de una jeringa de 3 mL, provista de un filtro de nylon de 0.45 mm, marca Millipore, se tomaron 2 mL de muestra por la parte de arriba del reactor. Esta muestra fue puesta en un tubo de ensayo de 13 X 100. Pasado este evento, se encendió la lámpara tipo pluma y se monitoreó la fotodegradación de los colorantes, mediante el siguiente programa de muestreo, que se basó en reportes de pruebas fotocatalíticas hechos por Torres-Martínez y col. [84, 124-125], una hora después de haber encendido la lámpara se tomaron cuatro muestras, en intervalos de 15 min cada una. Luego, en las siguientes 2 h, se tomaron muestras cada 30 min. Finalmente, se dejó el sistema en agitación y con luz de determinado tipo de irradiación, durante una hora. Se tomó una última muestra, para sumar un total de diez muestras en 5 h.

La reacción fotocatalítica para la degradación del trióxido de arsénico en un reactor de flujo continuo, tal como se muestra en la Figura 2-4.

Las muestras fueron analizadas en un espectrofotómetro de UV-Vis, usando para ello un método programado previamente en el equipo, para medir la muestra y que el equipo proporcionara directamente la concentración del analito en cuestión. Dicho programa se basó en una curva de calibración hecha con estándares de distintas concentraciones del colorante naranja de metilo o alizarín S, que iban desde 0-30 ppm.

Una vez obtenidas las concentraciones de las diez muestras, se determinó el porcentaje de degradación a partir del valor de concentración, de la primera muestra y de la última.

Adicionalmente, con los demás datos se calcularon parámetros cinéticos tales como el orden de reacción, las constantes de velocidad de reacción (k) y el tiempo de vida media, ($t_{1/2}$). Con esta información fue posible conocer la eficiencia del proceso fotocatalítico para cada uno de los materiales probados.

2. 3. 2. Degradación fotocatalítica del fenol en disolución acuosa.

La reacción fotocatalítica para la degradación del fenol se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo, tal como se muestra en la Figura 2.4.

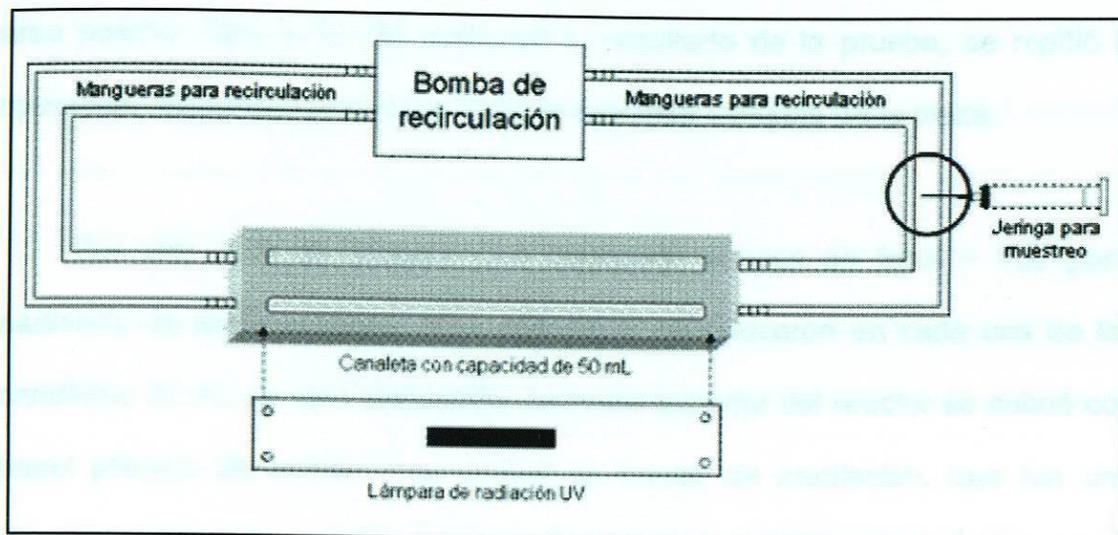


Figura 2.4. Reactor de flujo continuo usado para la degradación fotocatalítica del fenol.

Este sistema consta de una pieza de acero inoxidable, que tiene en su superficie dos canaletas dispuestas en forma paralela, con capacidad para 50 mL de disolución del contaminante. En sus extremos se conectan dos mangueras, que sirven de conexión entre los extremos de la pieza de acero y es por dichas mangueras por donde se hace recircular el contaminante, con ayuda de una bomba de recirculación peristáltica.

El flujo usado fue de 35 mL/min. En uno de los extremos del sistema, sobre las mangueras, se hicieron orificios, para tomar una muestra del líquido que recirculaba por éstas, con ayuda de una jeringa de 3 mL.

Se pesaron ~ 0.5 g del compuesto en polvo a evaluar, el cual se transfirió y distribuyó a todo lo largo de una de las canaletas, procurando cubrir la mayor

área posible. Con el fin de confirmar el resultado de la prueba, se repitió la operación, disponiendo el material en la segunda canaleta de la pieza.

Por otro lado, se preparó una disolución acuosa de fenol ~ 100 ppm, partiendo de fenol en polvo (99% Aldrich) y se colocaron en cada una de las canaletas 50 mL de esta disolución. La parte superior del reactor se cubrió con papel plástico de cocina y se colocó la fuente de irradiación, que fue una lámpara rectangular de UV, con una intensidad de ~ 1600 mW/cm². El espacio entre la mezcla de reacción (disolución de fenol + fotocatalizador) y la lámpara fue de ~ 4 cm.

Parámetro de operación	Valor
Velocidad de recirculación	480 rpm
Cambio de muestra	0 min
Cambio de lámpara	352 min

Posteriormente, se comenzó la recirculación de la disolución de fenol en el reactor, con el fin de promover el contacto entre el líquido y el sólido presentes en las canaletas.

Después de 1 h, tiempo suficiente (determinado experimentalmente), para que el compuesto a estudiar pudiera adsorber cierta cantidad de fenol, se encendió la lámpara de UV, manteniendo la recirculación en el sistema. Se tomaron muestras de cada canaleta, ~ 2 mL cada una, por 10 h en intervalos de 1 h, según lo establecido por Aguilar-Elguézabal y col. ^[126].

Cabe señalar que estas muestras se analizaban por separado, midiendo su espectro de absorción en un espectrofotómetro de UV-Vis, modelo Lambda 12, marca Perkin Elmer, con una celda de 1 cm³ de capacidad, y una vez que se analizaban, con ayuda de la misma jeringa se devolvían a la corriente de recirculación del reactor, asegurando con esto un volumen constante de reacción. En la Tabla 2.9 se muestran las condiciones de operación usadas en la medición de las muestras.

Tabla 2.9. Parámetros de operación usados en el análisis de las muestras obtenidas de las pruebas fotocatalíticas con fenol en sistema de flujo continuo.

Parámetro de operación	Valor
Intervalo de medición	500 – 200 nm
No. de ciclos	1 ciclo
Velocidad de escaneo	480 nm/s
Suavizado (Smooth)	0 nm
Cambio de lámpara	352 nm
Rejilla (Slit)	1 nm
Intervalo de ordenada	0 – 2.5

Una vez obtenidos los espectros de cada una de las muestras, se calcularon los resultados de degradación del proceso fotocatalítico, al medir y comparar las absorbancias de los picos principales de los espectros, correspondientes a la longitud de onda de máxima absorción.

Para el caso particular del fenol, dicha longitud de onda fue de 269.5 nm. La principal comparación se realizó entre el pico principal de absorbancia de la primera muestra, con respecto al de los demás, calculándose la diferencia entre éstos y expresándola en porcentaje, el cual se consideraba como porcentaje de fotodegradación.

Al igual que con los colorantes, con la información obtenida de las pruebas fotocatalíticas se procedió a determinar parámetros cinéticos tales como $t_{1/2}$ y k , a fin de observar la eficiencia de las reacciones de degradación del fenol, con los materiales preparados, en las condiciones establecidas.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

3. 1. Caracterización de los materiales con fórmula general Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In).

3. 1. 1. Análisis por difracción de rayos-X en polvos (XRD).

Para la caracterización por XRD se usaron como patrones de referencia los difractogramas de la familia de compuestos Bi_2MTaO_7 (M = Fe, Ga o In) reportados previamente por Zou y col. [79-81]. En el caso de la composición de aluminio, se usaron los trabajos previamente publicados por Torres-Martínez y col., donde se reporta la síntesis y caracterización del $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ obtenido por Sol-Gel [84].

3. 1. 1. 1. XRD del $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$.

En la Figura 3.1 se presentan los patrones de difracción correspondientes al $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$, donde se puede observar que las reflexiones encontradas en el difractograma de la muestra calcinada a 400°C corresponden al óxido de bismuto (Bi_2O_3) y al óxido de indio (In_2O_3), de acuerdo con la base de datos JCPDS.

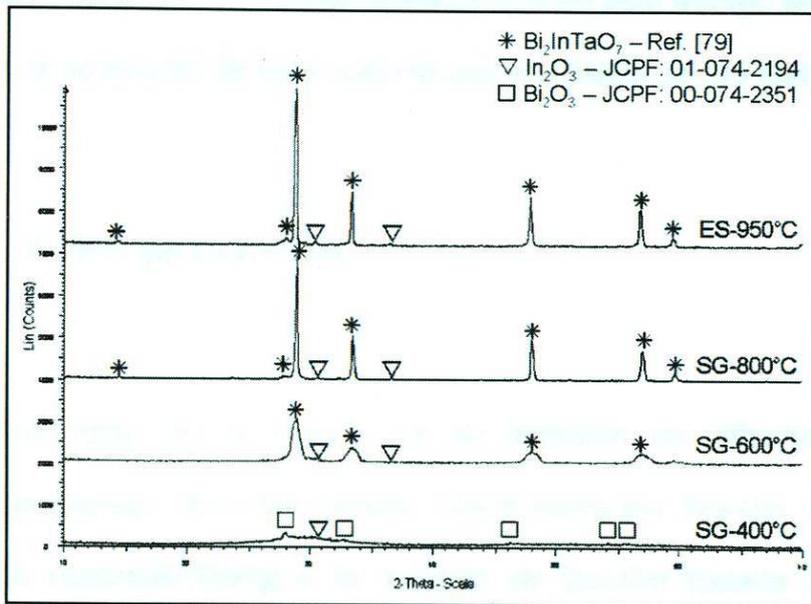


Figura 3.1. Patrones de difracción del $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$.

A 600°C se detectó la presencia de picos que fueron asociados con la fase del pirocloro $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$. También se observó la presencia de In_2O_3 , en pequeña proporción.

Las fases identificadas tanto en la muestra de Sol-Gel tratada a 800°C como en el material de Estado Sólido calcinado a 950°C, son las mismas que se obtuvieron en el compuesto de indio obtenido por Sol-Gel a 600°C.

A pesar de que se detectó en una pequeña cantidad de In_2O_3 , se puede considerar que el compuesto $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ con estructura tipo pirocloro fue obtenido por Sol-Gel a partir de 600°C y por Estado Sólido a 950°C. Dichas condiciones de síntesis son menores a las establecidas por Zou y col. por Estado Sólido (1050°C) ^[79-81]. Cabe destacar que en este trabajo se reporta, por primera vez, la obtención de este material por el método de Sol-Gel.

3. 1. 1. 2. XRD del $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$.

Por otra parte, en la Figura 3.2 se aprecian los difractogramas del $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$, preparado tanto por Estado Sólido como por Sol-Gel. En el patrón de difracción correspondiente a la muestra de Sol-Gel tratada a 400°C, se observó únicamente la presencia de un pico muy ancho en la región de $2\theta = 20-40^\circ$, lo cual fue una evidencia de que el material se encontraba, en su mayoría, amorfo.

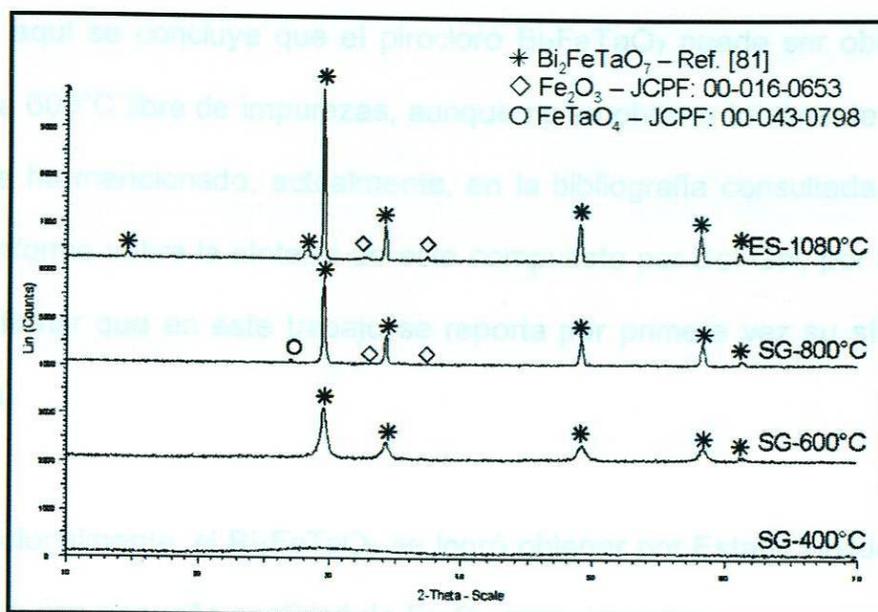


Figura 3.2. Difractogramas del $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$.

En el patrón de difracción del compuesto de Sol-Gel calcinado a 600°C , se presentaron unos picos que coincidieron con los reportados para la fase $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ [81]. Éstos aumentaron en intensidad y fueron más definidos al tratarse térmicamente el material a 800°C , asociándose este comportamiento a la total cristalización de la fase tipo pirocloro en el polvo.

Sin embargo, a esta última temperatura se detectaron en la muestra pequeñas reflexiones correspondientes a las fases FeTaO_4 ($2\theta = 28^\circ$) y Fe_2O_3 , las cuales aparecen como impurezas. De la primera se tienen reportes de haber sido sintetizada por el método de “quenching” a 1100°C y altas presiones [127].

De aquí se concluye que el pirocloro $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ puede ser obtenido por Sol-Gel a 600°C libre de impurezas, aunque no se obtiene totalmente cristalino. Como se ha mencionado, actualmente, en la bibliografía consultada no existe ningún informe sobre la síntesis de este compuesto por Sol-Gel, por lo que, se puede afirmar que en este trabajo se reporta por primera vez su síntesis por esta ruta.

Adicionalmente, el $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ se logró obtener por Estado Sólido, aunque se detectó una pequeña cantidad de Fe_2O_3 como impureza.

3. 1. 1. 3. XRD del $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$.

En la Figura 3.3, se encuentran los difractogramas correspondientes a las muestras del compuesto $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$. En el patrón de difracción del material de Sol-Gel tratado a 400°C , se observó la presencia de un material en su mayoría amorfo. Por otro lado, se encontró que tanto los difractogramas de las muestras de Sol-Gel calcinadas a 600 y 800°C , así como el patrón de difracción del material obtenido por Estado Sólido son similares al de la fase de galio reportado en bibliografía ^[80]. Con base en dicha comparación, se confirma la formación de la fase tipo pirocloro conteniendo galio por los dos métodos de síntesis.

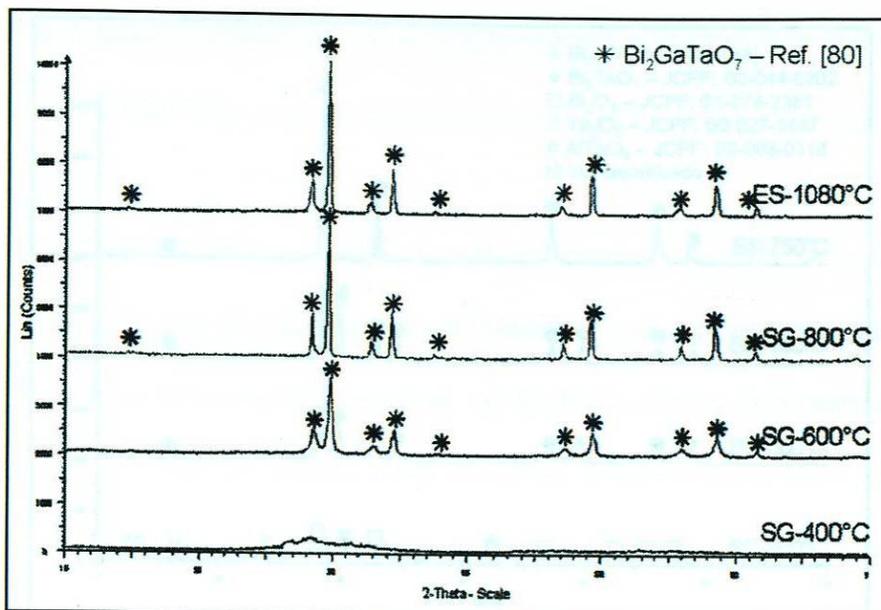


Figura 3.3. Patrones de difracción del $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$.

Cabe destacar que en esta investigación se logró obtener por Sol-Gel este pirocloro a partir de 600°C y calentado a 6 h, lo que es un resultado muy atractivo si se considera que su síntesis es reportada por Estado Sólido a 1080°C en un tiempo de ~ 30 h.

3. 1. 1. 4. XRD del $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$.

En la Figura 3.4 se presentan los difractogramas del material $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$. A 400°C se identificó la existencia de varias fases cristalinas. Principalmente, se detectó la presencia de los óxidos Bi_2O_3 y Ta_2O_5 , indicando que en estas condiciones inicia la cristalización de los mismos.

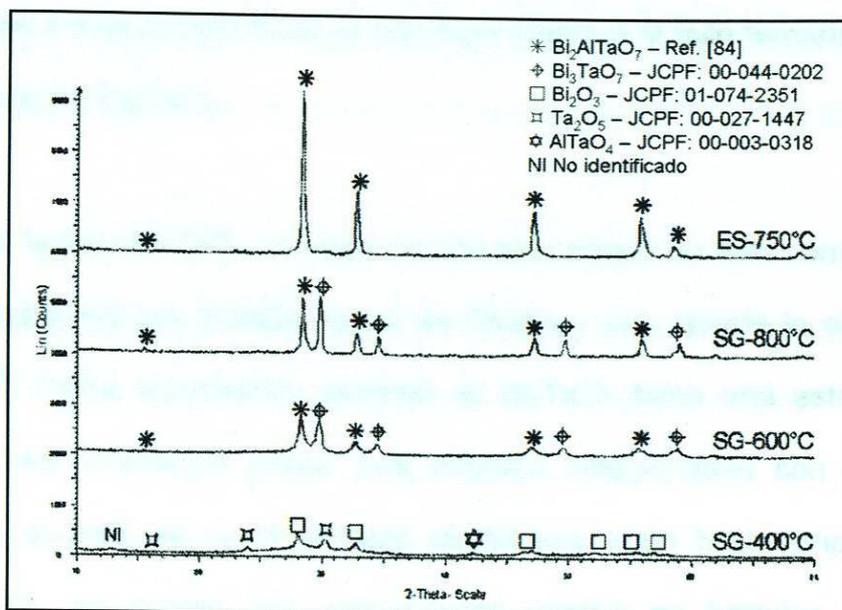


Figura 3.4. Patrones de difracción del $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$.

En este mismo difractograma, en la región de $2\theta = 42 - 43^\circ$, se presentó el pico principal de la fase AlTaO_4 , aunque con una intensidad muy baja, en comparación con las demás. Cabe mencionar que de éste no se encontró algún reporte de su preparación por Sol-Gel, sólo por el método de Estado Sólido, entre $830 - 1150^\circ\text{C}$ [128]. Se dedujo entonces que el AlTaO_4 puede ser un intermediario de reacción durante la formación de la fase ternaria de aluminio. Además, se presentó un pequeño pico en el ángulo $2\theta = 13^\circ$, que no pudo ser relacionado con alguna fase conocida, por lo que se etiquetó como no identificado (NI).

A los 600°C se observaron picos más definidos y con mayor intensidad en comparación con el compuesto calcinado a 400°C . Dos fases fueron

identificadas a esta temperatura: la correspondiente a la fase ternaria $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ y la fase binaria, Bi_3TaO_7 .

Sobre la fase Bi_3TaO_7 , el único reporte encontrado de este compuesto que ha sido preparado por Sol-Gel es el de Osaka y col., donde lo obtuvieron a 800°C [129]. Como información general, el Bi_3TaO_7 tiene una estructura tipo fluorita y una morfología plana. Los estudios relacionados con éste están vinculados al área de los materiales dieléctricos y de baja temperatura de densificación, los cuales son comúnmente usados en baterías, celdas de combustible y sensores de gases [130].

Cuando el material que contiene aluminio preparado por Sol-Gel fue calentado a 800°C , se observó en el patrón de difracción un mayor grado de cristalinidad. Esto fue atribuido al crecimiento de los cristales durante la sinterización del compuesto.

Con estos resultados se concluye que, por primera vez, el pirocloro de aluminio pudo ser sintetizado por Sol-Gel. Sin embargo, éste se encuentra mezclado con el compuesto Bi_3TaO_7 .

Por otro lado, al comparar el patrón de difracción del $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ sintetizado por Estado Sólido, con el de referencia del $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ [84], se observó la

coincidencia de todas las reflexiones que ambos presentaban, debido a que son isoestructurales, por lo que se confirmó la existencia de esta fase tipo pirocloro en el polvo.

Cabe destacar que la preparación del $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ por algún método de síntesis no ha sido reportada previamente en la bibliografía, por lo que esta tesis es el primer medio de divulgación científica que discute la obtención de dicho compuesto, tanto por Estado Sólido como por Sol-Gel.

A continuación se presenta un resumen de los resultados obtenidos por XRD de la familia de pirocloros con fórmula general Bi_2MTaO_7 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$ o In), preparados por Estado Sólido y Sol-Gel (Tabla 3.1).

De la Tabla 3.1 y las figuras antes observadas, se pudo concluir que los pirocloros $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ y $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ fueron obtenidos puros por el método de Estado Sólido. En el caso de las síntesis del $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ y $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ se observó la presencia de impurezas de los óxidos de hierro e indio, respectivamente con este método de síntesis. Por Sol-Gel, todas las composiciones fueron obtenidas a partir de los 600°C al calcinar los materiales por 6 h. Adicionalmente, en la muestra con aluminio se encontró, además del compuesto $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$, la fase binaria Bi_3TaO_7 . Los compuestos conteniendo hierro e indio preparados por este método tenían una pequeña cantidad de Fe_2O_3 e In_2O_3 , respectivamente.

Tabla 3.1. Resumen de resultados de la caracterización por XRD, de los pirocloros con fórmula general Bi_2MTaO_7 ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$ o In).

Material	Método de Síntesis	T (°C)	Fases encontradas
$\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$	Sol-Gel	400	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlTaO}_4$
		600	$\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7 + \text{Bi}_3\text{TaO}_7$
		800	$\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7 + \text{Bi}_3\text{TaO}_7$
	Estado Sólido	750	$\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$
$\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$	Sol-Gel	400	Amorfo
		600	$\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$
		800	$\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7 + \text{FeTaO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
	Estado Sólido	1080	$\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$	Sol-Gel	400	Amorfo
		600	$\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$
		800	$\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$
	Estado Sólido	1080	$\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$
$\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$	Sol-Gel	400	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{In}_2\text{O}_3$
		600	$\text{Bi}_2\text{InTaO}_7 + \text{In}_2\text{O}_3$
		800	$\text{Bi}_2\text{InTaO}_7 + \text{In}_2\text{O}_3$
	Estado Sólido	950	$\text{Bi}_2\text{InTaO}_7 + \text{In}_2\text{O}_3$

Figura 3.8. Micrografías del $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ sintetizado por Sol-Gel y Estado Sólido.

3. 1. 2. Micrografías obtenidas por SEM y análisis EDS.

Con la finalidad de observar la morfología de cada una de las muestras sintetizadas, se decidió realizar el análisis por SEM. En la Figura 3.5 se muestran las micrografías correspondientes al compuesto $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$, preparado por Estado Sólido (950°C) y Sol-Gel (400 , 600 y 800°C).

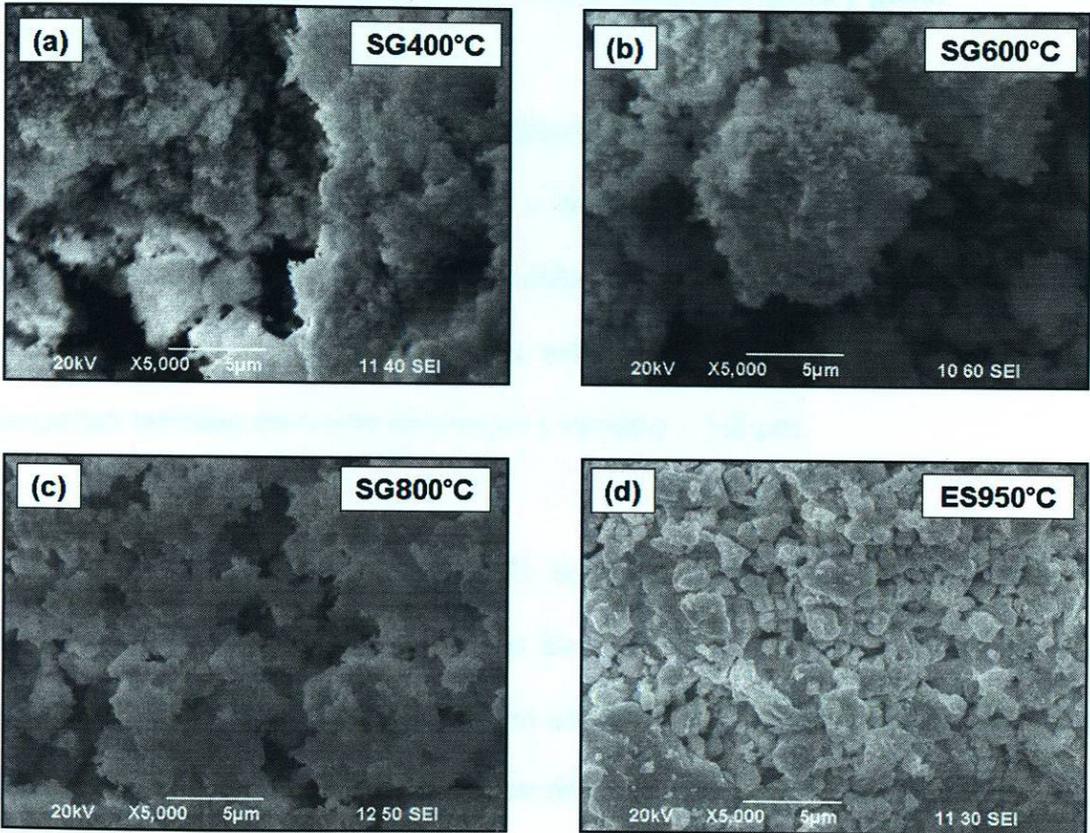


Figura 3.5. Micrografías del $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ sintetizado por Sol-Gel y Estado Sólido.

Se puede observar en la figura 3.5.a, que la muestra de Sol-Gel que contiene indio y fue tratada a 400°C presentó una morfología heterogénea, donde se pueden apreciar granos de diferentes formas y tamaños, que van desde 1-15 μm , los cuales parecen estar esponjados.

Este efecto visual fue asociado con la presencia de trazas de materia orgánica provenientes de la síntesis por Sol-Gel. Un comportamiento similar fue observado en los compuestos que contienen aluminio, hierro y galio.

Por otro lado, la muestra de Sol-Gel calcinada a 600°C (Figura 3.5.b) presentó partículas más definidas y homogéneas, destacando una forma esferoidal de superficie porosa. Al realizar un acercamiento a una de estas partículas se observó que, en realidad, estaban conformadas por partículas más pequeñas también de forma esferoidal y tamaño $\sim 1\text{-}2 \mu\text{m}$.

En la muestra tratada a 800°C se observó que los granos presentes parecen estar sinterizados y que su tamaño es de $\sim 1 \mu\text{m}$, tal y como se muestra en la Figura 3.5.c. Este hecho confirma que, efectivamente, los granos observados a 600°C eran aglomerados de partículas pequeñas.

Por otra parte, al analizar la morfología de la muestra preparada por Estado Sólido, (Figura 3.5.d) se encontró la presencia de partículas de mayor

tamaño, en comparación con las observadas en las muestras obtenidas por Sol-Gel. Estas partículas de tamaño 3-5 μm , están totalmente sinterizadas y presentan una geometría homogénea de superficie plana.

Aunque al parecer se tiene la presencia de partículas menores que 0.5 μm , éstas en realidad están unidas entre sí, debido al proceso de sinterización, tal como se muestra en la Figura 3.6, donde incluso se observa la formación de un cuello entre dos partículas.



Figura 3.6. Micrografía de dos partículas unidas entre sí por efecto de la sinterización del material.

Cabe destacar que dicho comportamiento fue observado en los otros tres compuestos sintetizados por este método, en especial los calentados por encima de los 1000°C (fierro y galio).

Por otro lado, la muestra del pirocloro de aluminio preparada por Sol-Gel y tratada a 600°C presentó una morfología distinta a las demás (Figura 3.7).

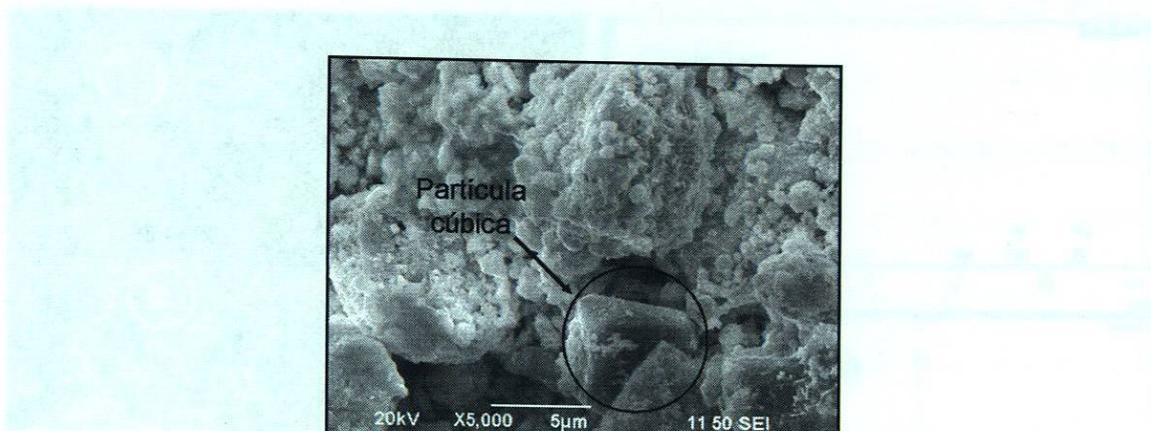


Figura 3.7. Micrografía del $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ sintetizado por Sol-Gel y calcinado a 600°C.

En este caso, se identificaron dos tipos de partículas: unas esferoidales con superficie porosa y unas cúbicas con superficie plana, estando las primeras relacionadas con la fase tipo pirocloro y las segundas con una fase secundaria, la cual, de acuerdo con los resultados de XRD, corresponde al Bi_3TaO_7 .

Como se mencionó anteriormente, una de las características reportadas para este compuesto es su morfología plana ^[129], por lo que este resultado puede confirmar la presencia de la fase en el polvo que contiene aluminio, sintetizado por Sol-Gel y tratado a 600°C.

Con la finalidad de corroborar que se tiene la composición correspondiente al pirocloro de aluminio en las partículas esferoidales y la composición del

Bi_3TaO_7 en las cúbicas, se decidió llevar a cabo el análisis por EDS puntual, encontrando los siguientes resultados, que se muestran en la Figura 3.8.

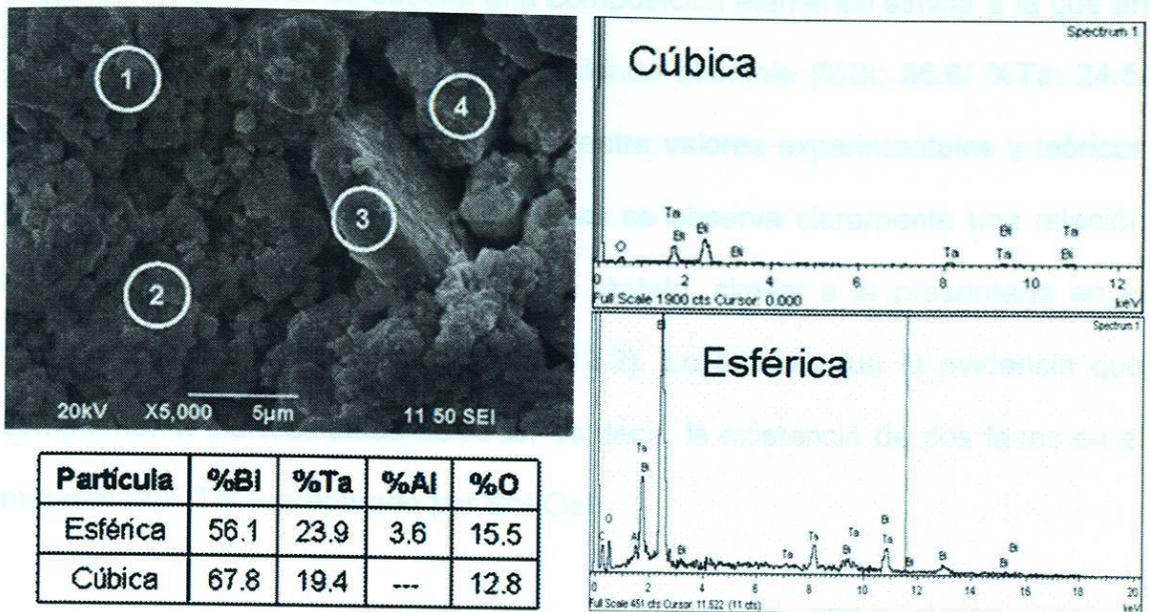


Figura 3.8. Resultados del análisis EDS hecho a las partículas del $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ preparado por Sol-Gel y tratado térmicamente a 600°C .

En dicha figura se puede apreciar, en el lado superior izquierdo, la micrografía usada durante el análisis. Los círculos con números representan los puntos o zonas analizadas de las partículas. Los puntos 1 y 2 corresponden a las partículas esferoidales, mientras que la 3 y 4 a las cúbicas (o planas). Debajo de esta micrografía se encuentran los resultados del análisis, de manera promediada y expresados en porcentajes en peso. En la parte derecha de la Figura 3.2 se muestran los espectros EDS de las partículas analizadas.

Los resultados obtenidos del análisis por EDS permiten verificar la diferencia de composiciones entre las partículas esféricas y cúbicas, debido a que en las primeras se obtiene una composición elemental similar a la que en teoría debería tener el pirocloro conteniendo aluminio (%Bi: 56.6/ %Ta: 24.5/ %Al:3.6/ %O: 15.2), con una diferencia entre valores experimentales y teóricos de $\sim \pm 0.5$; mientras que en las segundas se observa claramente una relación elemental de 3:1 entre el bismuto y el tántalo, similar a la presentada en el Bi_3TaO_7 (%Bi: 68.2/ %Ta: 19.6/ %O: 12.2). Lo anterior fue la evidencia que complementó los resultados de XRD, es decir, la existencia de dos fases en el material $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ preparado por Sol-Gel.

Como complemento a esta caracterización, en el **Anexo 1** se incluye una galería de micrografías, de los materiales preparados, en tres magnificaciones distintas: X1,000, X10,000 y X20,000.

3. 1. 3. Análisis térmico simultáneo (DTA/TGA).

Con la finalidad de complementar la caracterización de los materiales sintetizados por Sol-Gel, se realizó el análisis DTA/TGA. En la Figura 3.9 se observa el termograma obtenido del fresco de la composición $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ asociada a la evaporación de solventes volátiles y agua adsorbida físicamente (Inmediat). Para este proceso se observa un pico endotérmico $\sim 70^\circ\text{C}$ (A).

preparado por Sol-Gel. La línea punteada corresponde al análisis termogravimétrico (TGA) y la línea sólida al análisis térmico diferencial (DTA).

En la curva del TGA se detectaron cinco eventos correspondientes a procesos de pérdida en peso en la muestra fresca, al aumentar la temperatura. Estos eventos también se aprecian en la curva del DTA.

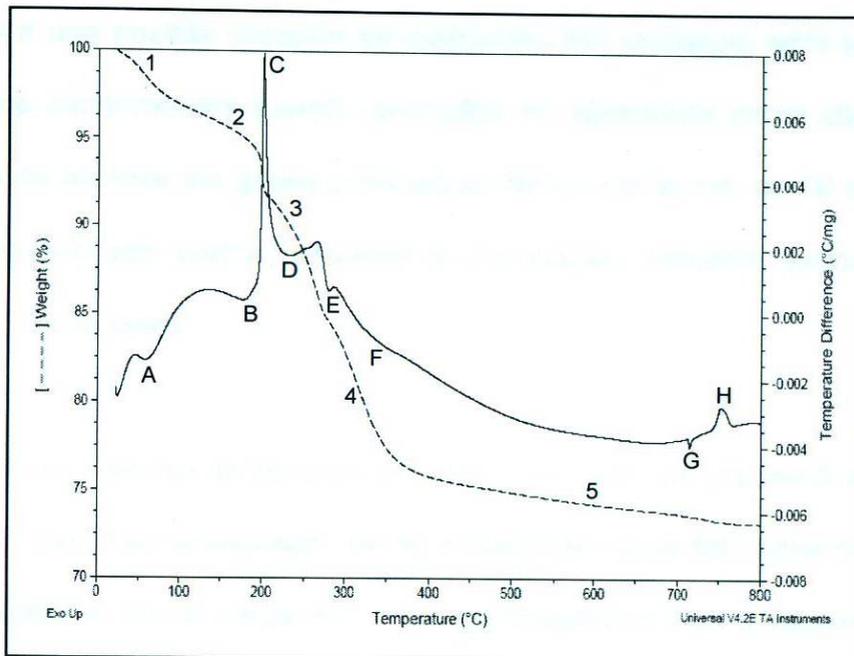


Figura 3.9. Termograma del fresco del compuesto $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ obtenido por Sol-Gel.

La primer pérdida en peso (1) se registró en el intervalo de temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) hasta los $100\text{ }^\circ\text{C}$, con una pérdida de $\sim 4\%$ en peso, la cual fue asociada a la eliminación de solventes volátiles y agua adsorbida físicamente (humedad). Para este proceso se observa un pico endotérmico $\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ (A).

El segundo proceso de pérdida en peso, de ~ 5%, ocurre entre 100-200°C (2). Este corresponde a la eliminación de materia orgánica volátil remanente del proceso de síntesis. En la curva de DTA se detectó un pico endotérmico a 180°C (B) que está asociado al proceso (2).

Entre la segunda y la tercera pérdida en peso se observó un pico exotérmico (C), a una temperatura de 190°C, el cual, en principio, podría atribuirse a una posible reacción de oxidación. Sin embargo, esto se descartó, ya que los experimentos fueron realizados en atmósfera inerte de nitrógeno, con el fin de eliminar los gases producidos dentro del horno, de tal manera que este fenómeno sólo podría atribuirse a una posible reacción química y/o a la cristalización de fases.

El tercer proceso de pérdida en peso, de ~ 5%, se presentó entre 200 – 260°C (3). Éste fue relacionado con la pérdida de agua del cristal (hidratación) de las muestras. En la curva de DTA se presentó un pico endotérmico a una temperatura de 230°C (D) correspondiente a este proceso.

El penúltimo proceso de pérdida en peso, que fue de ~ 10%, apareció entre 260 a 400°C (4). Esta pérdida correspondió a la descomposición de materia orgánica presente en el material. Aunado a ello, en la curva del DTA se

detectaron dos picos endotérmicos a 280°C (E) y a 350°C (F), respectivamente, lo que corrobora lo anterior.

Adicionalmente, se apreció una quinta y última pérdida en peso gradual, de ~ 2% (5) entre 400 y 750°C, la cual fue asociada a la deshidroxilación del xerogel (compuestos inorgánicos). En la curva del DTA no se detecta un pico endotérmico correspondiente a este proceso. A 730°C se observó un pequeño pico endotérmico (G) que podría estar relacionado con una transición estructural o fusión parcial de una fase.

A partir de 750°C, el peso permanece casi constante, y a 760°C se observó un pico exotérmico (H), el cual correspondió a la cristalización de la fase de interés.

Así pues, quedó registrada una pérdida de peso total del 26% en el material de indio sintetizado por Sol-Gel. Es decir, que de la cantidad obtenida por la síntesis por Sol-Gel, este último porcentaje de materia corresponde a los compuestos orgánicos, los solventes y el agua procedentes, los que, como ya se ha mencionado, provienen del método de síntesis, y esto es un factor que debe considerarse si se desea, en un futuro, producir cantidades mayores de este compuesto.

En la Tabla 3.2 se presenta un resumen de los eventos registrados durante el análisis de la muestra fresca del compuesto $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ preparado por Sol-Gel por DTATGA.

Tabla 3.2. Eventos detectados durante el análisis DTATGA del xerogel del material $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ sintetizado por Sol-Gel.

DTA			TGA			Asociado a eliminación y/o a un proceso de:
Evento	T (°C)	Tipo de evento	Pérdida	T (°C)	% Pérdida en peso	
A	70	Endo	1	25-100	4	H ₂ O, solventes
B	180	Endo	2	100-200	5	Materia orgánica
C	190	Exo	---	---	---	Rx. química
D	230	Endo	3	200-260	5	H ₂ O de cristal
E	280	Endo	4	260-400	10	Materia orgánica
F	350	Endo	---	---	---	Materia orgánica
---	---	---	5	400-750	2	Deshidroxilación
G	730	Endo	---	---	---	Fusión
H	760	Exo	---	---	---	Cristalización

Un comportamiento similar fue observado en cada uno de los otros materiales tipo pirocloro, sintetizados por sol-gel. En el **Anexo 2** se presentan los termogramas de cada uno de ellos. En dicho anexo se encuentran también tablas donde se resumen con las interpretaciones de dichas gráficas.

3. 1. 4. Espectroscopía de Infrarrojo con transformadas de Fourier con Reflectancia Total Atenuada acoplada (FTIR/ATR).

En la Figura 3.10 se muestran los espectros de FTIR obtenidos para la muestra fresca (xerogel) y las calcinadas a 400, 600 y 800°C del $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ preparadas por Sol-Gel, los cuales se interpretaron siguiendo las correlaciones en espectroscopía infrarroja propuestas en la bibliografía ^[131].

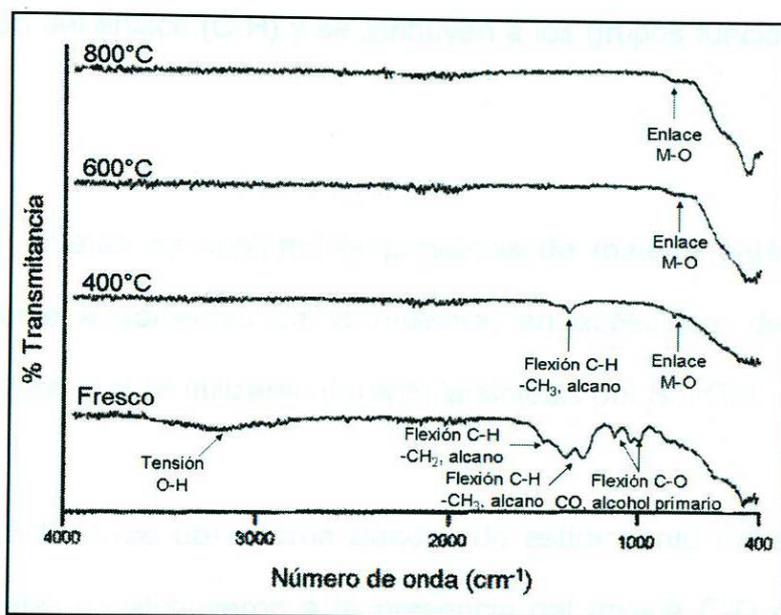


Figura 3.10. Espectros de FTIR obtenidos del fotocatalizador $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ obtenido por Sol-Gel y tratado térmicamente a distintas temperaturas.

Se puede apreciar que en el espectro del material fresco se detectaron distintas bandas de absorción, correspondientes a los grupos funcionales orgánicos de los solventes y alcóxidos precursores con los que se sintetizaron los compuestos por Sol-Gel.

Primeramente, se detectó una banda ancha, a $\sim 3,500 \text{ cm}^{-1}$, que fue relacionada con el tensionamiento provocado por la presencia de enlaces O-H, los cuales están presentes en el material fresco, por la existencia de pequeñas cantidades de agua y alcohol ocluidos.

Cerca de los $1,500 \text{ cm}^{-1}$ se observó una banda de flexión correspondiente a enlaces C-H. Dicha banda está formada por una serie de picos, en el intervalo de $1,400$ hasta $1,250 \text{ cm}^{-1}$ del espectro, los cuales están asociados con la misma flexión del enlace (C-H) y se atribuyen a los grupos funcionales $-\text{CH}_2$, y $-\text{CH}_3$.

Con lo anterior se confirmó la presencia de materia orgánica residual, correspondiente a solventes en la muestra, en específico, del etanol y el monoetilenglicol, que se utilizaron durante la síntesis por Sol-Gel.

Por otro lado, se observaron bandas de estiramiento entre $1,100$ - $1,000 \text{ cm}^{-1}$, las cuales se atribuyeron a la presencia del enlace C-O de un alcohol primario. Esta banda fue asociada con la presencia de solventes.

A medida que aumentó la temperatura, la mayoría de las bandas desaparecen por desorción de las moléculas de agua, solventes (alcoholes) y descomposición de precursores de síntesis del compuesto de indio. A partir de

600°C y hasta 800°C sólo aparece una banda a $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$, correspondiente al enlace metal-oxígeno.

Esto es indicativo de que toda la materia orgánica ha sido eliminada, al calcinar las muestras a temperaturas superiores a los 600°C, sugiriendo la existencia de un material libre de sustancias orgánicas y agua, a estas temperaturas. Con base en lo anterior, se puede afirmar que los resultados de la caracterización por FTIR son congruentes con los obtenidos en el análisis por DTA-TGA.

En este apartado solamente se incluyó el análisis de los espectros FTIR correspondientes a la caracterización del compuesto $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ preparado por Sol-Gel debido a que los demás materiales presentan un comportamiento similar.

3. 1. 5. Análisis textural para obtención de S_{BET} .

El área superficial específica (S_{BET}) de cada material fue analizada utilizando la fisorción de nitrógeno a 77 K. En la Tabla 3.3 se muestran los valores de S_{BET} obtenidos a partir de las isothermas de adsorción, usando para ello el modelo matemático propuesto por Brunauer-Emmet-Teller (método BET)

[132]. Para mayor conocimiento de la técnica, en el **Apéndice C** se presenta información relevante de la misma.

Tabla 3.3. Resultados del análisis textural realizado a los compuestos con fórmula $\text{Bi}_2\text{MaTaO}_7$ (M = Al, Fe, Ga o In), sintetizados por Sol-Gel y Estado Sólido.

Material	Método de síntesis/ T (°C)	S_{BET} (m^2/g)
$\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$	SG-400	31
	SG-600	16
	SG-800	7
	Estado Sólido	< 5
$\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$	SG-400	58
	SG-600	17
	SG-800	8
	Estado Sólido	< 5
$\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$	SG-400	27
	SG-600	11
	SG-800	< 5
	Estado Sólido	< 5
$\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$	SG-400	55
	SG-600	17
	SG-800	9
	Estado Sólido	< 5

Se puede ver claramente como las S_{BET} de los materiales disminuyen conforme se incrementa la temperatura de calcinación de las muestras. Esto se debe a que, al aumentar la temperatura de calentamiento, ocurre una mayor sinterización en los compuestos, lo que provoca una compactación de las partículas del "bulk" y, por consecuencia, una disminución de su superficie.

Cabe destacar que los fotocatalizadores preparados por Sol-Gel presentaron valores de S_{BET} mayores que los de Estado Sólido, debido a que con esta técnica de síntesis se utilizan condiciones de tratamiento térmico mucho más bajas, lo que contribuye a evitar el efecto que tiene la sinterización sobre los materiales, antes comentado.

3. 1. 6. Determinación del valor de E_g .

En la Figura 3.11 se presentan los espectros de absorción de UV-Visible correspondientes a los polvos preparados por Estado Sólido.

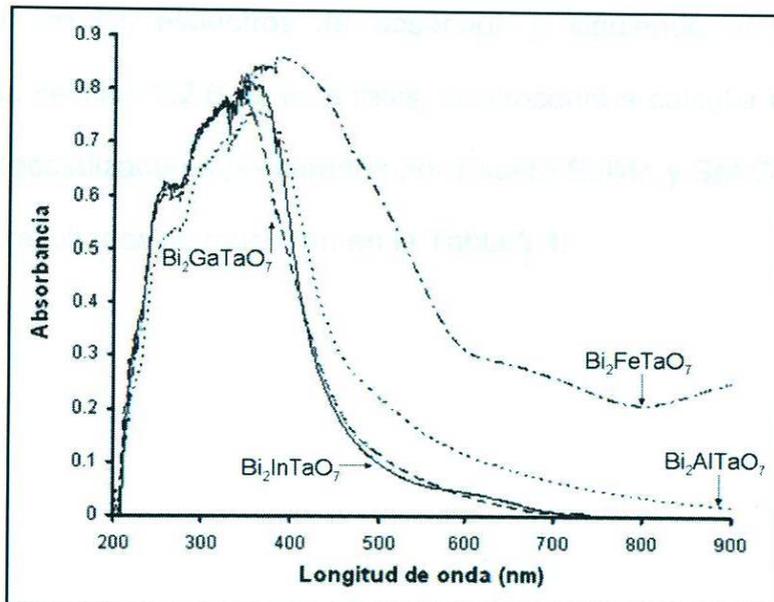


Figura 3.11. Espectros de absorción de UV-Vis de los fotocatalizadores preparados por Estado Sólido.

De acuerdo con lo observado en los espectros ilustrados en la figura anterior, los compuestos muestran foto-absorción a partir de la región de la luz visible (> 400 nm). Adicionalmente, se puede apreciar cómo existe una diferencia entre los espectros de los pirocloros que contienen aluminio, galio e indio, con el de hierro, ya que este último presenta dos pendientes: una entre 800-600 nm y otra entre 600-360 nm.

Esto se debe a que el $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ presenta dos bandas de conducción en su estructura electrónica, al contener orbitales Ta_{5d} y orbitales Fe_{3d} [81]. Por tal motivo, el espectro del pirocloro que contiene hierro sugiere que el material puede presentar dos valores de E_g .

A partir de los espectros de absorción y siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.2.6 de esta tesis, se procedió a calcular los valores de E_g de los fotocatalizadores preparados por Estado Sólido y Sol-Gel (400, 600 y 800°C). Los resultados se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Valores de E_g calculados para los pirocloros obtenidos por Sol-Gel (expresados en eV).

Material	Método de síntesis/ T (°C)	E_g (eV)
$\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$	SG-400	2.4
	SG-600	2.1
	SG-800	2.0
	Estado Sólido	2.5
$\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$	SG-400	1.5
	SG-600	1.4
	SG-800	1.3 / 2.1
	Estado Sólido	1.8 / 2.4
$\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$	SG-400	2.8
	SG-600	2.6
	SG-800	2.5
	Estado Sólido	2.5
$\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$	SG-400	2.3
	SG-600	2.2
	SG-800	2.1
	Estado Sólido	2.7

Los valores de E_g de las muestras de Sol-Gel mostraron una tendencia a disminuir conforme aumentaba la temperatura de tratamiento térmico. Por otro lado, las E_g de los compuestos sintetizados por éste método fueron menores a las de los materiales obtenidos por Estado Sólido. En general, éstos presentaron la tendencia: $\text{Ga} > \text{Al} > \text{In} > \text{Fe}$.

En el caso de los compuestos de hierro, las muestras preparadas por Estado Sólido y la de Sol-Gel tratada a 800°C presentaron dos pendientes en

sus espectros, lo que derivó en el cálculo de dos valores de E_g . El efecto de este fenómeno se estudiará en las pruebas fotocatalíticas que se les realicen a los pirocloros.

Los compuestos con fórmula general $B_iM_jTaO_7$ ($M = Al, Fe, Ga$ o Sn) preparados por Estado Sólido y Sol-Gel (400, 500 y 800°C) fueron probados como fotocatalizadores en las reacciones de degradación de sustancias orgánicas tales como rojo alizarín S (RAS), naranja de metilo (NM) y fenol. A continuación se presentan los resultados obtenidos de este trabajo.

3.2.1. Degradación de las colorantes.

De acuerdo al experimento de degradación de colorantes, se preparó un estándar de colorante rojo alizarín S (RAS) con una concentración inicial de 10^{-5} mol/L. Se prepararon tres soluciones con una concentración de 10^{-5} mol/L de RAS, se agregó un volumen de 20 mL de agua destilada y se fue agregando lentamente el reactivo de inyección a temperatura ambiente hasta llegar a 10^{-3} mol/L.

Al realizar espectroscopia de UV-Visible se determinó que la C_{λ} del RAS no cambia en forma significativa, tal como se muestra en la Figura 3.12a, por lo que se concluyó que este colorante no presenta fotólisis a las condiciones experimentales establecidas. Por otro lado, como se aprecia en la Figura

3. 2. Evaluación de la funcionalidad de los materiales con fórmula general

Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In) como fotocatalizadores.

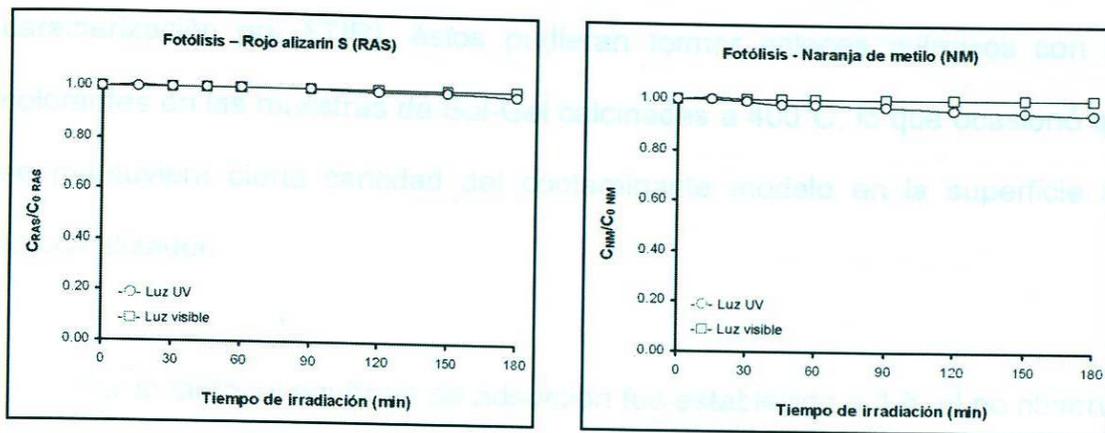
Los compuestos con fórmula general Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In) preparados por Estado Sólido y Sol-Gel (400, 600 y 800°C) fueron probados como fotocatalizadores en las reacciones de degradación de sustancias orgánicas, tales como: rojo alizarín S (RAS), naranja de metilo (NM) y fenol. A continuación se presentan los resultados obtenidos de este trabajo.

3. 2. 1. Degradación de los colorantes.

Se realizaron experimentos preliminares con el fin de conocer el efecto de la fotólisis sobre la concentración inicial (C_0) del RAS y del NM. Se prepararon disoluciones estándar de 30 ppm de los colorantes y se irradió un volumen de 200 mL con luz UV y/o luz visible durante 3 h, siguiendo la metodología reportada por Meza-de la Rosa ^[125].

Mediante espectroscopía de UV-Visible, se determinó que la C_0 del RAS no cambia en forma significativa, tal como se muestra en la Figura 3.12.a, por lo que se concluyó que este colorante no presenta fotólisis a las condiciones experimentales establecidas. Por otro lado, como se aprecia en la Figura

3.12.b, en el caso del NM se presentó una disminución de ~ 5% en 3 h por efecto de la lámpara de UV.



(a) – Rojo alizarín S

(b) – Naranja de metilo

Figura 3.12. Curvas de fotólisis del rojo alizarín S.

Por otra parte, con el fin de determinar el tiempo necesario para establecer el equilibrio de adsorción entre los contaminantes modelo y los materiales tipo pirocloro, cada fotocatalizador se mantuvo en contacto con 200 mL de disoluciones de RAS y NM, por separado, ambos con concentración de 30 ppm, en ausencia de cualquier tipo de luz, durante 2 h. El resultado obtenido indicó que hubo una disminución de la C_0 de 2-3% en las pruebas con RAS y de 1-2% con NM, en ~ 1 h, siendo los materiales preparados por Sol-Gel tratados a 400°C los que lograron adsorber la mayor cantidad de los colorantes.

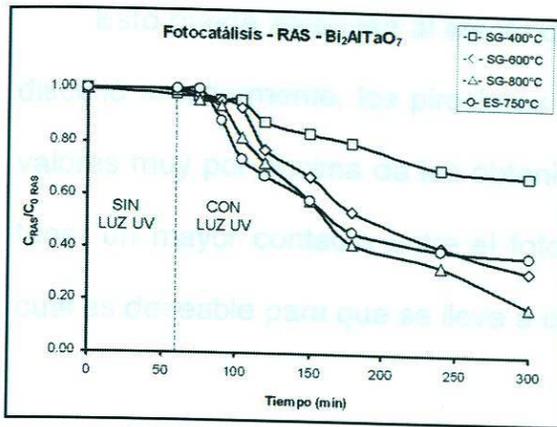
Este comportamiento fue asociado principalmente con el área superficial (S_{BET}) que poseían estos polvos, al ser mayor en comparación con la de sus

similares obtenidos en diferentes condiciones de tratamiento térmico o distinto método de síntesis. Adicionalmente, existe la posibilidad de que, al contener trazas de residuos orgánicos provenientes de la síntesis de Sol-Gel (según la caracterización por FTIR), éstos pudieran formar enlaces químicos con los colorantes en las muestras de Sol-Gel calcinadas a 400°C, lo que ocasionó que se mantuviera cierta cantidad del contaminante modelo en la superficie del fotocatalizador.

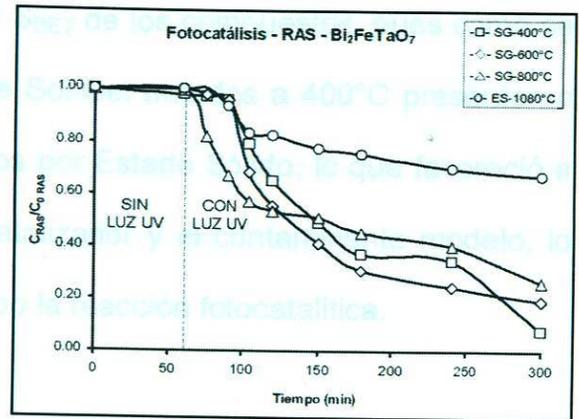
Por lo tanto, el equilibrio de adsorción fue establecido a 1 h, al no observar cambio en la concentración del RAS y del NM después de transcurrido ese tiempo.

3. 2. 1. 1. Degradación de colorantes con luz UV.

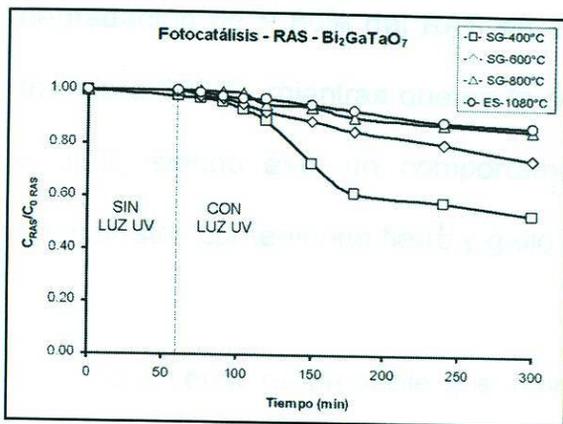
En la Figura 3.13 se muestran las gráficas de degradación fotocatalítica del colorante RAS con luz UV usando como fotocatalizadores los compuestos sintetizados por los métodos de Estado Sólido y Sol-Gel. En ellas se pueden apreciar que todas las curvas presentan una tendencia de disminución de la C_0 del colorante con respecto al tiempo, lo cual es asociado a la evolución de la reacción de degradación del mismo.



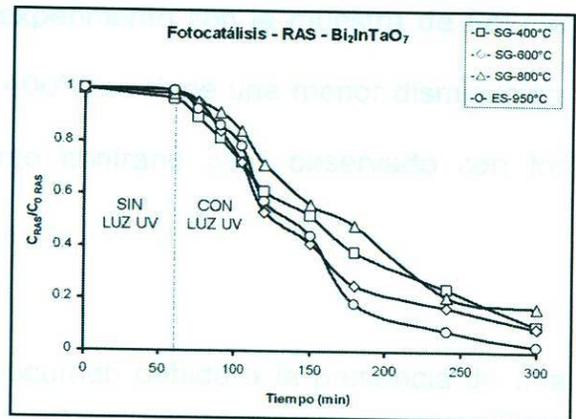
(a) $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$



(b) $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$



(c) $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$



(d) $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$

Figura 3.13. Curvas de degradación del RAS con luz UV usando los materiales con fórmula general Bi_2MTaO_7 ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$ o In) como fotocatalizadores.

En las composiciones $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ (Figura 3.13.b) y $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ (Figura 3.13.c) los materiales de Sol-Gel calentados a 400°C fueron los que presentaron una mayor actividad fotocatalítica, degradando ~ 80-90% del RAS, mientras que los correspondientes de Estado Sólido fueron los que registraron los menores porcentajes de degradación del colorante.

Esto puede atribuirse al efecto del S_{BET} de los compuestos, pues como se discutió anteriormente, los pirocloros de Sol-Gel tratados a 400°C presentaron valores muy por encima de los obtenidos por Estado Sólido, lo que favoreció a tener un mayor contacto entre el fotocatalizador y el contaminante modelo, lo cual es deseable para que se lleve a cabo la reacción fotocatalítica.

Por otra parte, con el $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ (Figura 3.13.a), se logra un porcentaje de degradación de $\sim 80\%$ del RAS en el experimento con la muestra de Sol-Gel tratada a 800°C , mientras que en la de 400°C se tiene una menor disminución, $\sim 30\%$, siendo éste un comportamiento contrario a lo observado con los compuestos conteniendo hierro y galio.

Lo anterior es probable que haya ocurrido debido a la presencia de una segunda fase en el material de aluminio preparado por Sol-Gel y calentado a 800°C . Como se recordará, por XRD se logró identificar la presencia de una mezcla de fases en las composiciones de aluminio preparadas por Sol-Gel y tratadas térmicamente a partir de 600°C , constituida por $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ y Bi_3TaO_7 .

Por consiguiente, se considera que la presencia del compuesto Bi_3TaO_7 contribuyó a lograr una mayor degradación del colorante, al ejercer la función, aparentemente, como un co-catalizador en la reacciones llevadas a cabo en el proceso fotocatalítico.

En el caso del $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ (Figura 3.13.d), se obtuvieron altos porcentajes de degradación del RAS, tanto en los materiales preparados por Sol-Gel como en la muestra por Estado Sólido. En particular, este último presentó la más alta disminución de la concentración de toda la familia de pirocloros a estudiar, al degradar ~ 100% del contaminante modelo.

La alta actividad fotocatalítica observada en los materiales que contienen indio puede explicarse tomando en consideración tanto los reportes de Zou y col. [78, 80-81], relacionados con el estudio de compuestos con estructuras tipo pirocloro con fórmula general Bi_2MTaO_7 ($M = \text{Fe}, \text{Ga}$ o In), los cuales fueron preparados por Estado Sólido, como los reportes de Kato [63-64]. Este último menciona que, a medida que el ángulo de los enlaces M-O-M de los octaedros MO_6 que conforman una estructura cristalina se aproxime a 180° , la migración de los electrones excitados en el semiconductor se puede llevar a cabo de una manera más eficiente, lo cual da como resultado una mayor actividad fotocatalítica.

En este sentido, de acuerdo con los datos reportados en bibliografía (ver Tabla 3.5), es el $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ el fotocatalizador que posee el ángulo más cercano a 180° (143°), debido a que posee un $r_{\text{iónico}}$ de 0.92 \AA . Lo anterior provoca una mayor distorsión de los octaedros MO_6 de la estructura y, por consecuencia, se favorece la reacción de conversión del agua [80-81]. Este hecho permite

considerar que esa condición es la que contribuye a que se llevaran a cabo de manera más eficaz las reacciones redox para lograr la degradación del RAS.

Tabla 3.5. Ángulos de los enlaces M-O-M de los octaedros MO_6 (M = Ta, Fe, Ga o In) ^[81].

Material	Ángulo M-O-M (°)	$r_{\text{iónico}}$ (Å)
Bi_2FeTaO_7	128.3	0.65
Bi_2GaTaO_7	134.6	0.62
Bi_2InTaO_7	143.4	0.92

En la Figura 3.14 se muestran los porcentajes de degradación del RAS con luz UV, donde en general, la tendencia de la actividad fotocatalítica presentada en la reacción de degradación del colorante modelo RAS es la siguiente: In > Fe > Al > Ga.

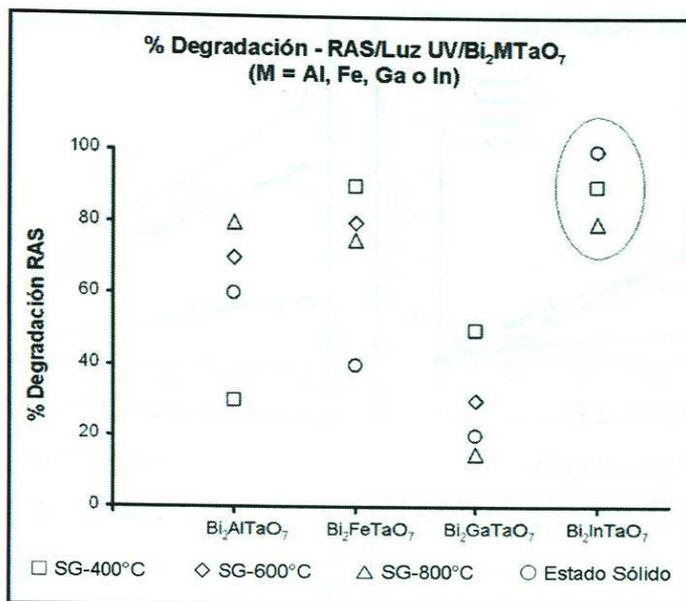


Figura 3.14. Porcentajes de degradación del RAS con luz UV obtenidos al usar los materiales Bi₂MTaO₇ (M = Al, Fe, Ga o In) como fotocatalizadores.

Una vez realizadas las pruebas fotocatalíticas, se calcularon los parámetros cinéticos, tales como el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) y la constante aparente de reacción (k), con el fin de conocer la eficiencia de cada fotocatalizador evaluado.

Para ello, como se ha comentado en la sección 2.3.3 del Capítulo 2 de esta tesis, se ajustaron los datos obtenidos del estudio fotocatalítico al modelo cinético de una reacción de primer orden, encontrándose que la reacción de degradación del colorante RAS sigue dicho modelo, al observarse en ellos un comportamiento lineal, tal como se observa en la Figura 3.15.

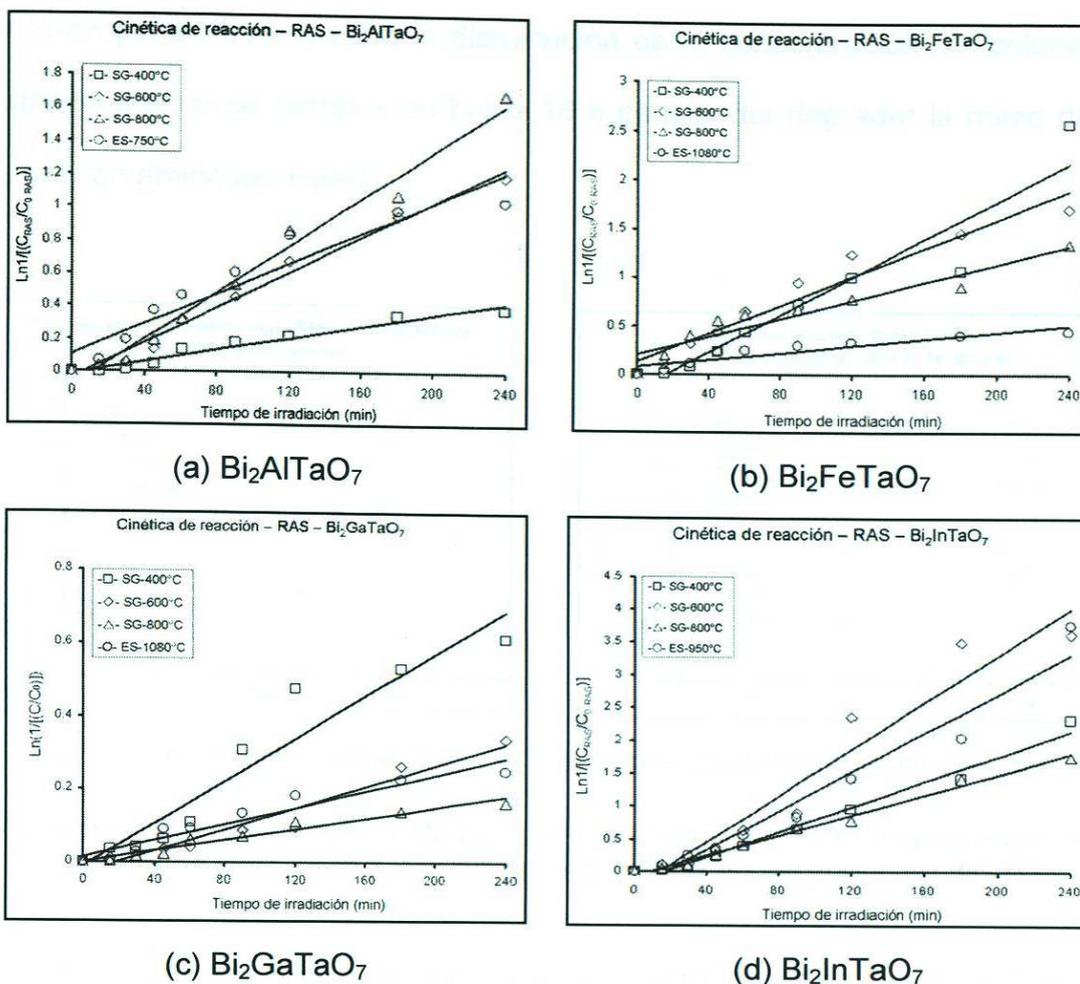


Figura 3.15. Cinética de reacción de primer orden para la degradación del RAS con luz UV, usando los fotocatalizadores con fórmula general $\text{Bi}_2\text{M}\text{TaO}_7$ (M = Al, Fe, Ga o In).

Los parámetros cinéticos calculados a partir de esta información se muestran en la Figura 3.16, donde se observa que los materiales con fórmula $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ fueron los que degradaron el RAS en un menor tiempo, ($t_{1/2} = 0.5$ h con SG-600°C, Figura 3.16.a, puntos en círculo). Por otro lado, el pirocloro de aluminio y el de hierro tuvieron eficiencias similares entre sí, al degradar el RAS en un tiempo de 2-6 h, mientras que el $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ fue el compuesto que más se

tardó en poder llevar a cabo la disminución de la concentración del colorante, llegando a alcanzar tiempos de hasta 16 h para poder degradar la mitad de la C_0 del contaminante modelo.

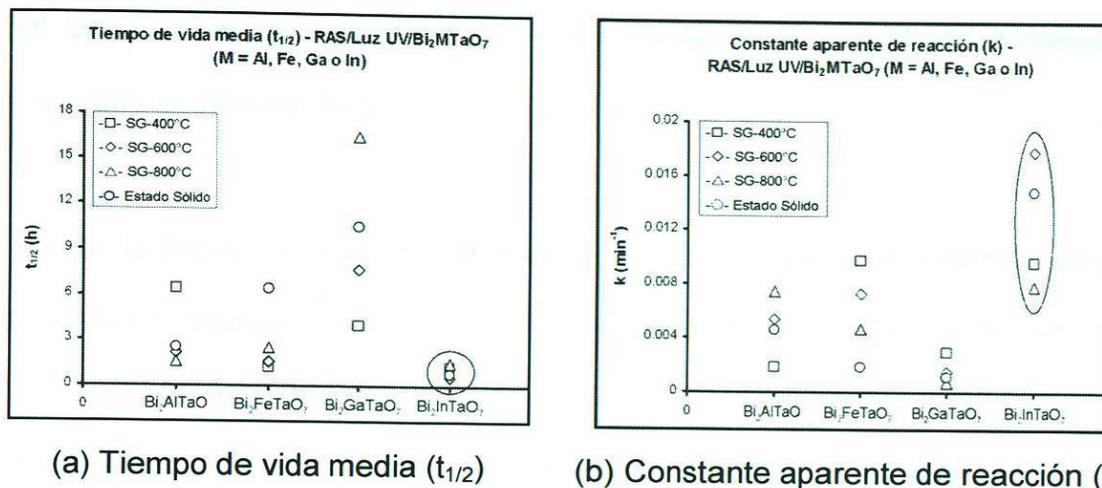


Figura 3.16. Parámetros cinéticos, $t_{1/2}$ y k , obtenidos a partir de la evaluación fotocatalítica de los pirocloros en las reacciones de degradación del RAS.

Por otra parte, con los valores de k mostrados en la Figura 3.16.b, se corrobora la alta eficiencia de los compuestos que contienen indio (puntos en círculo). En general, la tendencia observada en la evaluación de la actividad fotocatalítica es la siguiente: $\text{In} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Ga}$.

Adicionalmente, el estudio cinético reveló que el pirocloro que contienen indio, preparado por Sol-Gel y calcinado a 600°C, fue el más eficiente, pues disminuyó el 50% de la C_0 del colorante en tan sólo 0.5 h. Si se considera que su eficacia fue de ~ 96%, se podría afirmar que es el material más prometedor

para ser utilizado como fotocatalizador en las reacción de degradación del colorante RAS.

Lo anterior se atribuyó al S_{BET} del fotocatalizador ($17 \text{ m}^2/\text{g}$) preparado por Sol Gel, el cual es 3 veces mayor, en comparación con el del compuesto preparado por Estado Sólido ($< 5 \text{ m}^2/\text{g}$).

En la Tabla 3.6 se presenta un resumen de los resultados obtenidos en las pruebas fotocatalíticas (porcentaje de degradación y $t_{1/2}$) de los pirocloros con fórmula Bi_2MTaO_7 ($\text{M} = \text{Al, Fe, Ga o In}$), usando el RAS como contaminante modelo y luz UV como fuente de irradiación.

Tabla 3.6. Resumen de resultados obtenidos del estudio fotocatalítico a los compuestos con fórmula Bi_2MTaO_7 ($\text{M} = \text{Al, Fe, Ga o In}$), usando la reacción de degradación del RAS con luz UV.

Síntesis / T (°C)	$\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$		$\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$		$\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$		$\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$	
	% D*	$t_{1/2}$ (h)						
SG-400	30	6.5	90	1.0	50	4.0	90	1.0
SG-600	70	2.0	80	1.5	30	8.0	100	0.5
SG-800	80	1.5	75	2.5	15	16.5	80	1.5
Estado Sólido	60	2.5	40	6.5	20	10.5	100	1.0

* Porcentaje de degradación: % D

Por otra parte, la evaluación fotocatalítica de los materiales usando el NM en presencia de luz UV, reveló resultados muy similares a los obtenidos para la degradación del RAS.

Debido a lo anterior, aquí sólo se presentan a manera de resumen los porcentajes de degradación de NM obtenidos de las pruebas, así como los valores de k calculados a partir del estudio cinético realizado con la información de dichas pruebas (Figura 3.17). Cabe destacar que, al igual que el RAS, la degradación del NM siguió una cinética de primer orden.

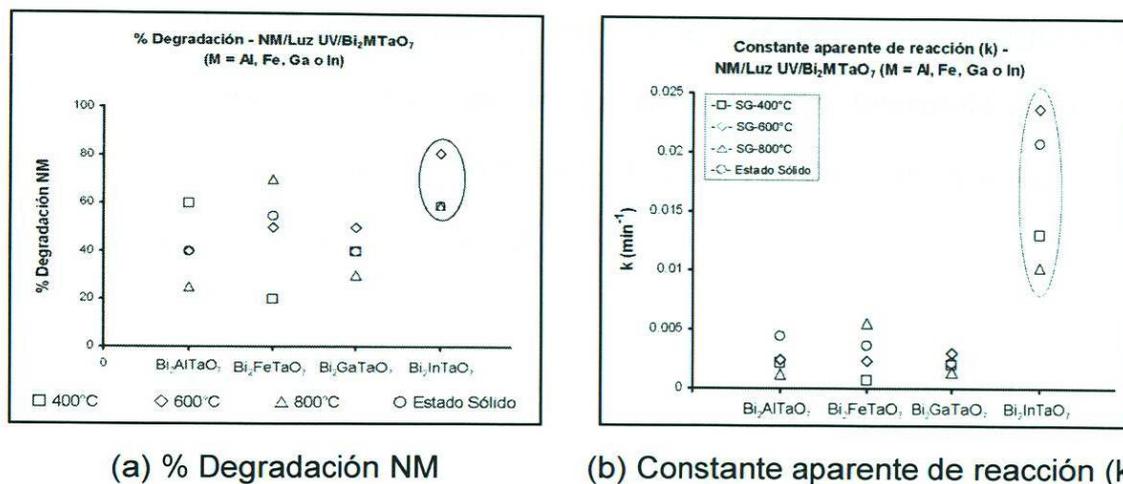


Figura 3.17. Porcentajes de degradación y valores de k obtenidos de las pruebas fotocatalíticas con NM y luz UV, usando a los pirocloros estudiados como fotocatalizadores.

En ambas gráficas se puede observar cómo con el material que contienen indio (puntos en círculos) se lograron los mejores porcentajes de degradación (Figura 3.16.a) y la más alta eficiencia de degradación (Figura 3.16.b).

Cabe destacar que la muestra de Sol-Gel calcinada a 600°C, fue con la que se obtuvo tanto una mayor disminución de la C_0 del NM (~ 80%), como la mejor eficiencia ($t_{1/2} = 0.5$ h), coincidiendo con los resultados de las pruebas hechas con RAS. La tendencia de la actividad fotocatalítica presentada en estas pruebas es: $\text{In} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Ga}$.

Debido a la similitud de los resultados, es muy probable que también en este caso se tenga el mismo efecto mencionado y discutido anteriormente para la degradación de RAS.

En la Tabla 3.7 se muestran los tiempos de vida media, $t_{1/2}$, acompañados por los porcentajes de degradación de la evaluación fotocatalítica de los pirocloros con fórmula general Bi_2MTaO_7 ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$ o In), usando el NM como contaminante modelo y luz UV.

Tabla 3.7. Resumen de resultados obtenidos de la evaluación fotocatalítica de los pirocloros con fórmula Bi_2MTaO_7 ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$ o In), usando la reacción de degradación del NM con luz UV.

Síntesis / T (°C)	$\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$		$\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$		$\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$		$\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$	
	% D*	$t_{1/2}$ (h)						
SG-400	60	5.5	20	16.5	40	6.0	60	1.0
SG-600	40	5.0	50	5.0	50	4.0	60	0.5
SG-800	25	9.5	70	2.0	30	8.5	80	1.0
Estado Sólido	40	2.5	55	3.0	40	5.5	60	0.5

* Porcentaje de degradación: % D

3. 2. 1. 2. Degradación de colorantes con luz visible.

Debido a que algunos de los semiconductores sintetizados presentaron valores de E_g que sugieren su posible activación mediante luz visible, se decidió probarlos en reacciones de degradación de colorantes bajo esta irradiación.

Después de realizadas las pruebas bajo las mismas condiciones experimentales que con luz UV, únicamente cambiando esta última radiación, se encontró que, desafortunadamente, los resultados no fueron favorables.

En la Tabla 3.8 se muestran los porcentajes de degradación de RAS y NM usando luz visible y los pirocloros con fórmula general Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In) como fotocatalizadores.

Tabla 3.8. Porcentajes de degradación obtenidos de las pruebas fotocatalíticas con RAS y NM, usando luz visible y los materiales con fórmula Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe Ga o In) como fotocatalizadores.

Síntesis / T (°C)	$\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$		$\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$		$\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$		$\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$	
	% D* RAS	% D* NM						
SG-400	1	1	1	1	1	1	5	5
SG-600	10	5	20	25	5	5	10	5
SG-800	1	1	5	1	1	1	1	1
Estado Sólido	5	10	10	5	1	1	5	5

* Porcentaje de degradación: % D

Como se puede apreciar en esta tabla, los valores de degradación de los colorantes están muy por debajo de los obtenidos con luz UV. En el caso del RAS, el mayor porcentaje de degradación se obtiene con el $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$, al disminuir ~ 20% de la C_0 del contaminante modelo.

Por otro lado, es también el pirocloro que contiene fierro el que logra degradar en mayor medida el NM. En particular, con la muestra de Sol-Gel tratada a 600°C se presenta una degradación del 25%.

Por lo anterior, se puede concluir que el material $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ preparado por Sol-Gel y tratado térmicamente a 600°C fue aquel que presentó la mayor actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes con luz visible. A su vez, fue con el que se obtuvo un $t_{1/2}$ menor, 12 h. La tendencia de la actividad fotocatalítica con luz visible, tanto en RAS como en NM es la siguiente: Fe > In > Al > Ga.

Estos resultados corroboran lo propuesto para los materiales que contienen fierro, esto es, que pueden ser activados mediante luz visible, de acuerdo con sus valores de E_g .

Adicionalmente, se asocia al área superficial del material de Sol-Gel calcinado a 600°C ($17 \text{ m}^2/\text{g}$) con un mayor contacto con los contaminantes modelo, lo cual favorece a que el proceso fotocatalítico se lleve a cabo de una manera más eficaz y eficiente, en comparación con los demás materiales estudiados.

De manera general, con los resultados de las pruebas fotocatalíticas realizadas en este trabajo, se puede afirmar que, aunque la Eg sugiera que los compuestos pueden ser activados bajo luz visible, generalmente se requiere una mayor energía para poder mantener dicha activación y que ocurran los fenómenos de transporte de cargas a la superficie de los fotocatalizadores ^[81]. Es por eso que, a las condiciones de reacción propuestas, con luz UV se logró una mayor eficiencia del proceso fotocatalítico en la degradación del RAS y NM.

3. 3. 2. Degradación de fenol.

Por otro lado, con la finalidad de evaluar la capacidad fotocatalítica de los materiales preparados en otro sistema fotocatalítico, se llevaron a cabo pruebas para la degradación de Fenol. Éstas fueron realizadas siguiendo el método establecido por Aguilar-Ezguézabal y col. ^[126], en la cual se utiliza un reactor de flujo continuo (Figura 2.4, capítulo 2) y como fuente de radiación, luz UV.

Al igual que con los colorantes, se realizaron pruebas preliminares, a fin de conocer el efecto de la adsorción de los compuestos y la fotólisis sobre la C_0 de fenol, la cual fue de 100 ppm, encontrándose que los materiales adsorben de 1-3% del compuesto orgánico, siendo los compuestos preparados por Sol-Gel a 400°C los que logran una mayor adsorción, debido a su alta área superficial.

En la Figura 3.18 se presenta la curva de fotólisis del fenol con la lámpara de UV usada en el sistema de reacción.

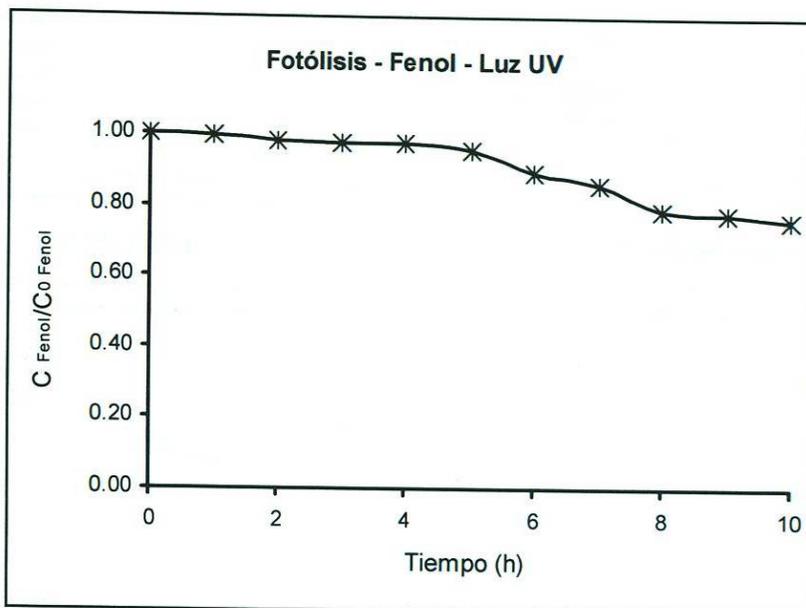


Figura 3.18. Curva de la reacción de fotólisis del fenol con luz UV.

En dicha figura se logra apreciar una disminución de la C_0 del fenol por efecto de la irradiación con luz UV, la cual fue de ~ 25% después de 10 horas.

Las gráficas resultantes de las pruebas fotocatalíticas realizadas sobre la degradación de Fenol, utilizando los materiales preparados por sol gel y estado sólido, bajo luz UV, se presentan a continuación en la Figura 3.19. Se puede observar claramente la disminución de la C_0 del fenol al transcurrir el tiempo de reacción.

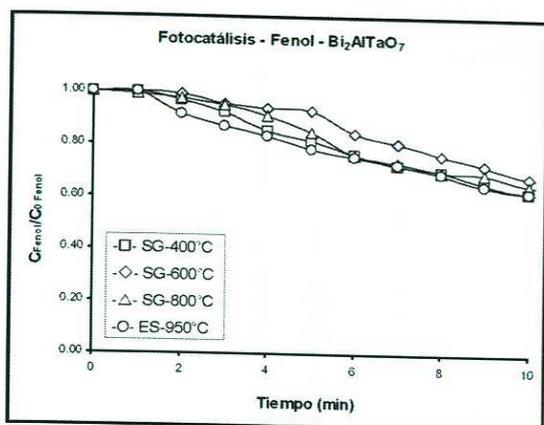
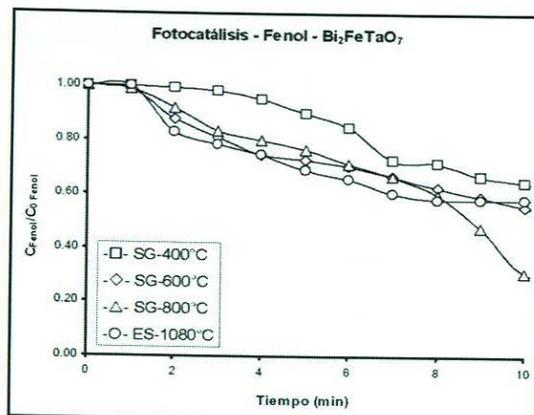
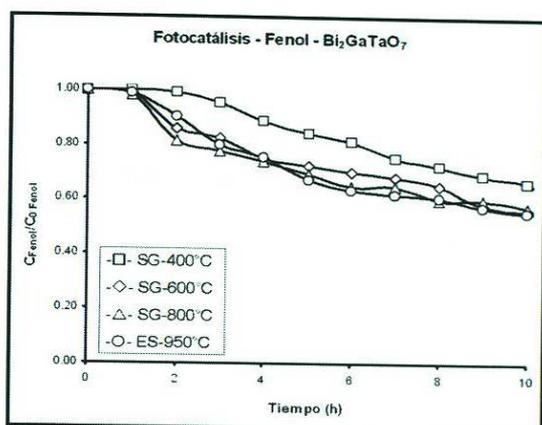
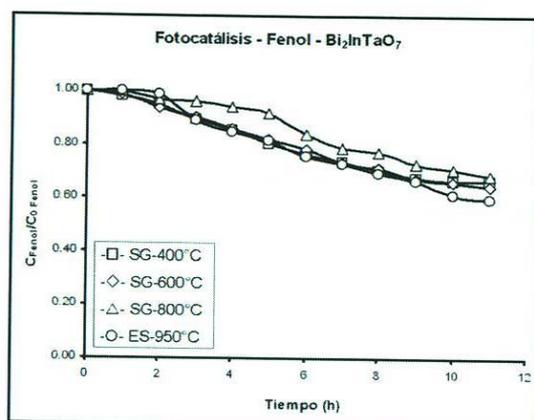
(a) $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ (b) $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ (c) $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ (d) $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$

Tabla 3.19. Curvas de degradación fotocatalítica del fenol, usando luz UV y los compuestos con fórmula general Bi_2MTaO_7 ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$ o In) como fotocatalizadores.

En este caso, el $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ (Sol-Gel tratado a 800°C), fue el que mostró la mayor actividad fotocatalítica ($> 50\%$ de degradación), mientras que los fotocatalizadores probados, que contenían aluminio, galio e indio, presentan eficacias de $\sim 15\text{-}25\%$. En la Figura 3.20 se muestra una comparación de los porcentajes de degradación obtenidos en las pruebas con fenol y luz UV.

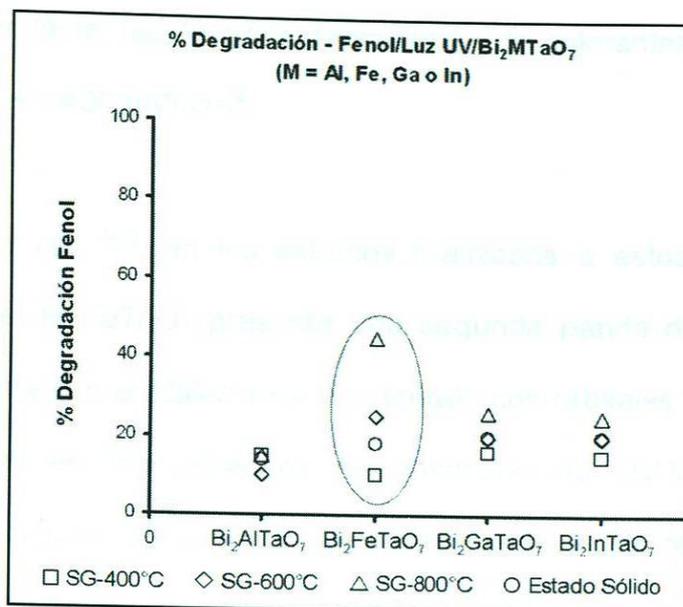


Figura 3.20. Porcentajes de degradación de fenol obtenidos a partir de la evaluación, con luz UV, de los compuestos los pirocloros con fórmula Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In).

La alta actividad fotocatalítica del $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ en la degradación del fenol puede estar relacionada con que estos materiales, a diferencia de los demás, pueden ser activados usando poca energía.

La intensidad de la lámpara del reactor de flujo continuo fue de $\sim 1,600 \text{ mW/cm}^2$, lo cual, probablemente, fue suficiente para que el material conteniendo fierro obtenido por Sol-Gel y calentado a 800°C , en el cual estaba ya la fase tipo pirocloro formada, tuviera una superficie activa para poder llevar a cabo el proceso fotocatalítico, a diferencia de los demás materiales, debido a que éstos sí requerían una mayor cantidad de energía, similar a la suministrada

por la lámpara tipo lápiz, usada en la degradación de colorantes, la cual tenía una intensidad de $\sim 4,400 \text{ mW/cm}^2$.

Según Zou y col. ^[81], en los estudios realizados a estos compuestos, encontraron que el $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ presenta una segunda banda de conducción, pues el hierro cuenta con orbitales Fe_{3d} y el tántalo con orbitales Ta_{5d} . Esto fue observado también en los espectros de absorción de UV-Visible de los compuestos sintetizados en esta tesis, donde también se obtuvieron dos valores de E_g , específicamente para el $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ preparado por Estado Sólido y el sintetizado por Sol-Gel y tratado a 800°C (Tabla 3.4). Lo anterior contribuyó a que los pares hueco-electrón se generaran con mayor facilidad, sin que se requiera una gran cantidad de energía.

A fin de completar la evaluación fotocatalítica de los materiales preparados, se realizó el estudio cinético de las reacciones de degradación del fenol, usando para ello la información obtenida de las pruebas fotocatalíticas con fenol y luz UV, en el reactor de flujo continuo.

En la Tabla 3.9 se presentan los valores de $t_{1/2}$ y k calculados a partir de ajustar los datos a un modelo cinético de primer orden.

Tabla 3.9. Parámetros cinéticos obtenidos del estudio fotocatalítico de los materiales con fórmula Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In).

Síntesis / T (°C)	$\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$		$\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$		$\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$		$\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$	
	$t_{1/2}$ (h)	k (min^{-1})						
SG-400	14	0.0008	14	0.0008	13	0.0009	14	0.0008
SG-600	17	0.0011	11	0.0011	10	0.0011	14	0.0008
SG-800	12	0.0015	8	0.0015	10	0.0018	17	0.0006
Estado Sólido	15	0.0011	10	0.0011	12	0.0011	14	0.0006

Se puede observar que el material más eficiente en la degradación del fenol con luz UV es el $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$, preparado por Sol-Gel tratado a 800°C, a las condiciones de trabajo establecidas, al obtener un $t_{1/2} = 8$ h.

Como se ha mencionado anteriormente, la estructura de bandas de los materiales pudo tener una influencia significativa en el comportamiento de los pirocloros de hierro como fotocatalizadores. Adicionalmente, el S_{BET} del pirocloro de hierro preparado por Sol-Gel, pudo haber contribuido a que el material fuera más eficiente, marcando la diferencia entre éste y el material de Estado Sólido, el cual presentaba características similares (con relación a los dos valores de E_g que presentó el compuesto).

Finalmente, en la Tabla 3.10 se muestra un resumen de resultados de las pruebas realizadas a los materiales, usando como reacción modelo la degradación del fenol con luz UV, en un reactor de flujo continuo.

Tabla 3.10. Resumen de resultados obtenidos de la evaluación fotocatalítica de los pirocloros con fórmula Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In), usando la reacción de degradación del fenol con luz UV.

Síntesis / T (°C)	$\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$		$\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$		$\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$		$\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$	
	% D*	$t_{1/2}$ (h)						
SG-400	15	14	10	14	15	15	15	14
SG-600	10	17	25	11	20	10	15	14
SG-800	15	12	45	8	25	10	10	17
Estado Sólido	15	15	20	10	20	12	20	14

* Porcentaje de degradación: % D

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

4. 1. Conclusiones.

1. Se logró preparar, por primera vez mediante el método de Sol-Gel, a la familia de compuestos con estructura tipo pirocloro y fórmula general Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In), los cuales se pueden obtener por esta ruta de síntesis, a partir de 600°C.
2. Se obtuvo, por primera vez, el material $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ de forma pura por Estado Sólido, al calcinarlo a 750°C durante 24 h.
3. Se establecieron las nuevas condiciones de reacción para la preparación por Estado Sólido del compuesto $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ (950°C, 12 h), con las cuales se logró una disminución en la temperatura de síntesis de aproximadamente 100°C en comparación con lo reportado en bibliografía.
4. A través del método Sol-Gel, se logró mejorar las propiedades texturales de los compuestos tipo pirocloro, presentando áreas superficiales mayores. Así

mismo, con esta técnica se lograron valores de E_g menores a los obtenidos por Estado Sólido.

5. Se logró la aplicación, en el laboratorio, de los compuestos con fórmula general: Bi_2MTaO_7 (M= Al, Fe, Ga o In) como fotocatalizadores en las reacciones de fotodegradación de colorantes orgánicos.
6. La composición $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$, preparada por Sol-Gel y tratada térmicamente a 600°C , mostró la mejor actividad fotocatalítica en la degradación de los colorantes rojo alizarín S y naranja de metilo con luz UV.
7. El compuesto $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$, preparado por Sol-Gel y tratado térmicamente a 600°C presentó la mejor actividad fotocatalítica, al degradar los colorantes rojo alizarín S y naranja de metilo con luz visible.
8. En la degradación del fenol con luz UV, se observó que con el $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ se presentaron los mayores porcentajes de degradación.

4. 2. Recomendaciones.

1. Se recomienda un estudio más detallado sobre las propiedades estructurales y eléctricas del $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$, pues al ser material nuevo, no se cuenta con suficiente información que ayude a destacar la funcionalidad del mismo, en distintas aplicaciones.

2. Se sugiere la aplicación de estos materiales para futuras investigaciones, buscando mejorar la actividad fotocatalítica en la degradación de los compuestos y los colorantes orgánicos probados; variando las condiciones de reacción como:
 - La cantidad de catalizador.

 - La intensidad de la radiación aplicada.

 - La variación del pH del medio de reacción.

 - La adición de oxígeno al sistema, mediante un burbujeo con aire.

3. Se recomienda mejorar las propiedades morfológicas de los materiales, procurando obtener partículas de forma definida y pequeñas, a fin de

promover el área superficial en éstos y mejorar los mecanismos de adsorción.

4. Por último, se sugiere probar a los materiales con fórmula general Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In) y estructura tipo pirocloro, preparados por Sol-Gel, en las reacciones de conversión del agua, pues según sus características: estructurales, ópticas y texturales, se perfilan como fotocatalizadores promisorios en este proceso.

REFERENCIAS

1. ...

REFERENCIAS

REFERENCIAS

1. Díaz López, M. A.; (2004); **“Desarrollo sustentable: pasado, presente y futuro”**; *Ingenierías*; Vol. VII; No. 25; pp. 17-23.
2. González Fernández, S., Lejarza Portilla, C., Rodríguez Marcos, M.; (2001); **“La contaminación industrial del agua”**; Organización de Estados Iberoamericanos. Disponible en:
<<http://www.oei.es/salactsi/lejarza.htm>>; Fecha de consulta: 14 de abril del 2008.
3. Ambroggi, Robert P.; (2001); **“El agua”**; *Investigación y Ciencia*; Vol. 2; No. 4; pp. 16-27.
4. Hinrichsen, D., Robey, B., Upadhyay, U. D.; (2000); **“Soluciones para un mundo con escasez de agua (Population Reports)”**; *Johns Hopkins School of Public Health, Population Information Program*; Serie M; No. 14.
5. Sandoval de Escurdia, J. M.; (2003); **“Compendio sobre el agua: un análisis temático para la introducción del quehacer legislativo”**;

-
- Servicio de Investigación y Análisis; División de Política Social; Cámara de Diputados; México.
6. Vázquez Rossainz, D.; (2003); **“Estudio de factibilidad para la construcción de una planta de tratamiento de aguas residuales en la UDLA-P”**; *Tesis para obtener el grado de Licenciatura en Ingeniería Civil*; Departamento de Ingeniería Civil; Universidad de las Américas Puebla; México.
7. de la Cruz Sánchez, I. J.; (2004); **“Desinfección de agua potable con radiación solar”**; *Tesis para obtener el grado de Licenciatura en Ingeniería Civil*; Departamento de Ingeniería Civil; Universidad de las Américas Puebla; México; pp. 14-19.
8. Vázquez Rossainz, D.; (2003); **“Estudio de factibilidad para la construcción de una planta de tratamiento de aguas residuales en la UDLA-P”**; *Tesis para obtener el grado de Licenciatura en Ingeniería Civil*; Departamento de Ingeniería Civil; Universidad de las Américas Puebla; México.

-
9. Instituto Nacional de Ecología; (2000); **“La evaluación del impacto ambiental”**; 1ª Ed.; Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca; México.
 10. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Información; (2000); **“Primer censo de capacitación, tratamiento y suministro de agua”**; Dirección General de Difusión; México.
 11. Comisión Nacional del Agua; (2007); **“Estadísticas del agua en México”**; Sistema Unificado de Información Básica del Agua (SUIBA); CONAGUA; México.
 12. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca; (1996); **“Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996”**; publicada el 30 de octubre de 1996 en el Diario Oficial de la Federación; México.
 13. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca; (1996); **“Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996”**; publicada el 03 de junio de 1998 en el Diario Oficial de la Federación; México.
 14. Metcalf & Eddy Inc.; (1998); **“Ingeniería de aguas residuales, tratamiento, vertido y utilización”**; 3ª Ed.; Editorial Mc Graw Hill; España.

-
15. American Water Works Association; (2002); **“Manual de calidad y tratamiento de aguas”**; 1ª Ed.; *Editorial Mc Graw Hill*; España.
 16. Estrany Coda, F., Ciruela García, S., Oliver Pujol, R.; (2005); **“Tratamiento terciario de aguas residuales”**; *Alimentación, Equipos y Tecnología*; Vol. 198; No. 24; pp. 63-68.
 17. Reynolds, K. A.; (2002); **“Tratamiento de aguas residuales en Latinoamérica: Identificación del problema”**; *Agua Latinoamérica*.
 18. Riva, M. C., Ribó, J.; (2004); **“Técnicas analíticas para la determinación de la toxicidad en aguas”**; Workshop internacional: Gestión sostenible del agua; Barcelona.
 19. Moreno, M.; (2003); **“Toxicología ambiental: Evaluación de riesgo para la salud humana”**; 1ª Ed.; *Editorial Mc Graw Hill*; México.
 20. Rodríguez Fernández-Alba, A., Letón García, P., Rosal García, R., Dorado Valiño, M., Villar Fernández, S., Sanz García, J. M.; (2007); **“Tratamientos avanzados de aguas residuales”**; 1ª Ed.; *Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Tecnología*; España.

-
21. Blesa, M. A.; (2001); **“Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea”**; 1ª Ed.; Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo – CYTED; Argentina.
22. Augugliaro, V., Litter, M., Palmisano, L., Soria, J.; (2006); **“The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance”**; *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*; No. 7; pp. 127–144.
23. Rifkin, J.; (2002); **“La economía del hidrógeno”**; Editorial Paidós; España.
24. Zou, Z. Ye, J., Sayama, K., Arakawa, H.; (2001); **“Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst”**; *Nature*; No. 414; pp. 625-627.
25. Linkous C. L., Slattery D. K., Fowler J. R.; (2003); **“Solar photocatalytic hydrogen production from water using a dual bed photosystem”**; United States Department of Energy.
26. Valdés Do Campo, C.; (2000); **“Estudio comparativo de la eficiencia de procesos avanzados de oxidación fotocatalítica para la mineralización**
-

- de contaminantes orgánicos y la eliminación de bacterias fecales en agua**"; *Tesis para obtener el grado de Químico*; Departamento de Química; Universidad de Las Palmas de Gran Canaria; España.
27. Peiró Muñoz, A. M.; (2003); "**Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en Química Verde**"; *Tesis para obtener el grado de Doctora en Ciencias*; Departamento de Química; Universidad Autónoma de Barcelona; pp. 28-33.
28. Kraeutler, B., Reiche, H., Bard, A. J., Hocker, R. J.; (2003); "**Initiation of free radical polymerization by Heterogeneous Photocatalysis at semiconductor powders**"; *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*; Vol. 17; No. 8; pp. 535 – 538.
29. Gaya, U. I., Abdullah, A. H.; (2008); "**Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems**"; *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*; Vol. 9; No. 1; pp. 1-12.
30. Fujishima, A., Honda, K.; (1972); "**Electrochemical Photolysis of water at a semiconductor electrode**"; *Nature*; No. 238; pp. 37-38.

-
31. Caliman, A. F., Teodosiu, C., Balasanian, I.; (2002); **“Applications of Heterogeneous Photocatalysis for industrial wastewater treatment”**; *Environmental Engineering and Management Journal*; Vol. 1; No. 2; pp. 157-195.
32. Bosco, M.; (2007); **“Seguimiento cuantitativo de procesos de degradación de contaminantes orgánicos fotosensibles mediante fluorescencia molecular y métodos de análisis de datos de múltiples vías”**; *Tesis para obtener el grado de Doctor en Química*; Departamento de Química Analítica y Química Orgánica; Universitat Rovira i Virgili; España.
33. Sun, B., Reddy, E. P., Smirniotis, P. G.; (2005); **“Visible light Cr (VI) reduction and organic chemical oxidation by TiO₂ Photocatalysis”**; *Environmental Science Technology*; No. 39; pp. 6251-6259.
34. Hermann, J. M.; (2005); **“Heterogeneous Photocatalysis: State of art and present applications”**; *Topics in Catalysis*; Vol. 34; No. 1-4.
35. Braslavsky, S. E., Houk, K.N.; (2003); **“Glossary of terms used in Photochemistry”**; *Photochromism*; pp. 976 – 1032.

36. Parmon, V.; Emeline, A. V., Serpone, N.; (2002); **“Glossary of terms in Photocatalysis and Radiocatalysis”**; *International Journal of Photoenergy*; Vol. 4; pp. 91-131.
37. Augugliaro, V., Kisch, H., Loddo, V., López-Muñoz, M. J., Márquez-Álvarez, M., Palmisano, G., Palmisano, L., Parrino, F., Yurdakal, S.; (2008); **“Photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in aqueous suspension of home prepared titanium dioxide: 2. Intrinsic and surface features of catalysts”**; *Applied Catalysis A: General*; Vol. 82; No. 1; pp. 15-24.
38. Wang, H., Li, J., Quan, X., Huijuan, Y. W., Wang, J. L., Quan, X., Wu, Y.; (2008); **“Enhanced generation of oxidative species and phenol degradation in a discharge plasma system coupled with TiO₂ Photocatalysis”**; *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 83, No. 1-2; pp. 72-77.
39. Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J. M.; (2002); **“Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania”**; *Applied Catalysis B: Environmental*; Vol. 39; No. 8; pp. 75-90.

-
40. Alvarez, Lemus, M., López, T., Recillas, S., Frías, D. M., Montes, M., Delgado, J. J., Centeno, M. A., Odriozola, J. A.; (2008); **“Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid using nanocrystalline cryptomelane composite catalysts”**; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; Vol. 281; No. 1-2; pp. 107-112.
41. Oyama, T., Aoshima, A., Horikoshi, S., Hidaka, H., Zhao, J., Serpone, N.; (2008); **“Solar Photocatalysis, photodegradation of a commercial detergent in aqueous TiO₂ dispersions under sunlight irradiation”**; *Fuel and Energy Abstracts*; Vol. 46; pp. 338.
42. Sze Tung, W., Daoud, W. A.; (2008); **“Photocatalytic formulations for protein fibers: Experimental analysis of the effect of preparation on compatibility and photocatalytic activities”**; *Journal of Colloid and Interface Science*; Vol. 326, No. 1; pp. 283-288.
43. Kajitvichyanukul, P., Ananpattarachai, J., Pongpom, S.; (2005); **“Sol–Gel preparation and properties study of TiO₂ thin film for photocatalytic reduction of chromium (VI) in Photocatalysis process”**; *Science and Technology of Advanced Materials*; Vol. 6; No. 3-4; pp. 352-358.

44. Benabbou, A. K., Derriche, Z., Felix, C., Lejeune, P., Guillard, C.; (2007); **“Photocatalytic inactivation of Escherichia coli: Effect of concentration of TiO₂ and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation”**; *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 76, No. 3-4; pp. 257-263.
45. Sobczyński, A., Dobosz, A.; (2001); **“Water purification by Photocatalysis on semiconductors”**; *Polish Journal of Environmental Studies*; Vol. 10; No. 4; pp. 195-205.
46. Ding, Z., Lu, G. Q., Greenfield, P. F.; (2000); **“Role of the crystallite phase of TiO₂ in Heterogeneous Photocatalysis for phenol oxidation in water”**; *Journal of Physics and Chemistry B*; No. 104; pp. 4815-4820.
47. Garcés Giraldo, L. F., Peñuela Mesa G. A.; (2006); **“Fotocatálisis de aguas residuales de la industria textil utilizando colectores solares”**; *Revista Lasallista de Investigación*; Vol. 1; No. 1; pp. 7-14.
48. Kako, T., Kikugawa N., Ye, J.; (2008); **“Photocatalytic activities of AgSbO₃ under visible light irradiation”**; *Catalysis Today*; No. 131; pp. 197-202.

-
49. Patsoura, A., Kondarides, D. I., Verykios, X. E.; (2007); **“Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen”**; *Catalysis Today*; No. 124; pp. 94–102.
50. Peng, F., Cai, L., Huang, L., Yu, H., Wang, H.; (2008); **“Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method”**; *Journal of Physical and Chemistry of Solids*; Vol. 69; No. 7; pp. 1657-1666.
51. Marques, F. C., Canela, M. C., Stumbo, A. M.; (2008); **“Use of TiO₂/Cr-MCM-41 molecular sieve irradiated with visible light for the degradation of tiophene in the gas phase”**; *Catalysis Today*; No. 133-135; pp. 594-599.
52. L. Guo, G. Gao, X. Liu, F. Liu; (2008); **“Preparation and characterization of TiO₂ nanosponge”**; *Materials Chemistry and Physics*; Vol. 111; No. 2-3; pp. 322-325.
53. Lu, N., Zhao, H., Li, J., Quan, X., Chen, S.; (2008); **“Characterization of boron-doped TiO₂ nanotube arrays prepared by electrochemical method and its visible light activity”**; *Separation and Purification Technology*; Vol. 62; No. 3; pp. 668-673.

54. Uzunova-Bujnova, M., Dimitrov, D., Radev, D., Bojinova, A., Todorovsky, D.; (2008); **“Effect of the mechanical activation on the structure, sorption and photocatalytic properties of TiO₂”**; *Materials Chemistry and Physics*; Vol. 110; No. 2-3; pp 291-298.
55. Liu, Y., Wang, X., Yang, F., Yang, X.; (2008); **“Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO₂ and Ag/TiO₂ composite films”**; *Microporous and Mesoporous Materials*; Vol. 114; No. 1-3; pp. 431-435.
56. Kudo, A., Kato, H., Nakagawa, S.; (2000); **“Water splitting into H₂ and O₂ on new Sr₂M₂O₇ (M = Nb and Ta) photocatalysts with layered perovskite structures: Factors affecting the photocatalytic activity”**; *Journal of Physical and Chemistry B*; Vol. 104; No. 3; pp. 571-575.
57. Luna Urzúa, J. C.; (2005); **“Descomposición fotocatalítica del agua mediante el uso de materiales cerámicos”**; *Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Ingeniería Cerámica*; Facultad de Ciencias Químicas; Universidad Autónoma de Nuevo León; (México).
58. Kohno M., Kaneko T., Ogura S., Sato K., Inoue Y.; (1998); **“Dispersion of ruthenium oxide on barium titanates (Ba₆Ti₁₇O₄₀, Ba₄Ti₁₃O₃₀, BaTi₄O₉,**

53. **Ba₂Ti₉O₂₀) and photocatalytic activity for water decomposition”**; *Journal of Chemical Society*; Vol. 94; No. 1; pp. 89-94.
59. Ogura, S., Kohno, M., Sato, K., Inoue, Y.; (1999); **“Photocatalytic properties of M₂Ti₆O₁₃ (M = Na, K, Rb, Cs) with rectangular tunnel and layer structures: Behavior of a surface radical produced by UV irradiation and photocatalytic activity for water decomposition”**; *Physical Chemistry Chemical Physics*; No. 1; pp. 179-183.
60. Inoue, Y., Kubokawa, T., Sato, K.; (1991); **“Photocatalytic activity of alkali-metal titanates combined with Ru in the decomposition of water”**, *Journal of Physics and Chemistry*; Vol. 95; pp. 4059-4063.
61. Yoshino, M., Kakihana, M., Cho, W. S., Kato, H., Kudo A.; (2002); **“Polymerizable complex synthesis of pure Sr₂Nb_xTa_{2-x}O₇ solid solutions with high photocatalytic activities for water decomposition into H₂ and O₂”**; *Chemistry of Materials*; Vol. 14; pp. 3369-3376.
62. Kudo, A.; (2006); **“Development of photocatalyst materials for water splitting”**; *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 31; No. 2; pp. 197 – 202.

63. Kato, H., Kudo, A.; (2001); **“Water splitting into H₂ and O₂ on alkali tantalate photocatalysts ATaO₃ (A = Li, Na, and K)”**; *Journal of Physical Chemistry B*; Vol. 105; pp. 4285-4292.
64. Kato, H., Kudo, A.; (2003); **“Photocatalytic water splitting into H₂ and O₂ over various tantalate photocatalysts”**, *Catalysis Today*; Vol. 78, No. 1; pp. 561-568.
65. Zou, Z., Ye, J., Arakawa, H.; (2001); **“Growth, photophysical and structural properties of Bi₂InNbO₇”**; *Journal of Crystal Growth*; Vol. 299; No. 1; pp. 462 – 466.
66. Teixeira, Z.; (2005); **“Preparação e caracterização de pós e filmes finos de óxidos mistos Bi₂MNbO₇ (M = In, Al, Mn, e Mn_{0.5}Fe_{0.5}) pela técnica de decomposição de precursores metalorgânicos (MOD)”**; *Tesis para obtener el grado de Maestro en Química*; Instituto de Química; Universidade Estadual de Campinas; (Brasil).
67. Xiangfeng, C.; (2004); **“H₂S-sensing characteristics of Cd₂Sb₂O₇ thick film sensor prepared by co-precipitation method”**; *Materials Science and Engineering*; Vol. 110; No. 1; pp. 103-106.

68. Ronconi, C.; (2002); **“Obtenção de filmes finos de óxidos semicondutores ternários de banda larga pelo processo de decomposição de precursores metalorgânicos”**; *Tesis para obtener el grado de Maestro en Química*; Instituto de Química; Universidade Estadual de Campinas; (Brasil).
69. Reading, J., Weller, M. T.; (2001); **“The structure of $Cd_2Os_2O_7$ through the metal-semiconductor transition by powder neutron diffraction”**; *Journal of Material Chemistry*; Vol. 11; No. 9; pp. 2373-2377.
70. Reading, J., Knee, C.S., Weller, M. T.; (2002); **“Syntheses, structures and properties of some osmates (IV, V) adopting the pyrochlore and weberite structures”**; *Journal of Materials Chemistry*; Vol. 12; No. 8; pp. 2376-2382.
71. Ikeda, S., Fubuki, M., Takahara, Y. K., Matsumura, M.; (2006); **“Photocatalytic activity of hydrothermally synthesized tantalate pyrochlores for overall water splitting”**; *Applied Catalysis A: General*; Vol. 300; No. 2; pp. 186-190.
72. Scaife, D. E.; (1980); **“Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy”**; *Solar Energy*; Vol. 25; No. 1; pp. 41-54.

73. Zou, Z., Ye, J., Arakawa, H.; (2000); "**Photocatalytic decomposition of water with $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$** "; *Catalysis Letters*; Vol. 68; No. 3-4; pp. 235-239.
74. Zou, Z., Ye, J., Arakawa, H.; (2001); "**Preparation, structural and optical properties of a new class of compounds $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M= Al, Ga, In)**"; *Materials Science and Engineering B*; Vol. 79; No. 1; pp. 83-85.
75. Zou, Z., Ye, J., Arakawa, H.; (2001); "**Photocatalytic and photophysical properties of a novel series of solid photocatalysts $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M = Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+})**"; *Chemical Physics Letters*; Vol. 333; No. 1-2; pp. 57-62.
76. Zou, Z., Ye, J., Arakawa, H.; (2001); "**Optical and structural properties of solid oxide photocatalyst $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$** "; *Journal of Materials Research*; No. 16; pp. 35-37.
77. Zou, Z., Ye, J., Arakawa, H.; (2001); "**Substitution effects of In^{3+} by Fe^{3+} on photocatalytic and structural properties of $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ photocatalysts**"; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; No. 168; pp. 289-297.

-
78. Zou Z., Ye J., Arakawa H.; (2002); **“Role of R in Bi_2RNbO_7 (R = Y, Rare Earth): Effect on band structure and photocatalytic properties”**; *Journal of Physical Chemistry*; Vol. 106; No. 3.
79. Wang, J., Zou, Z., Ye, J.; (2005); **“Synthesis, structure and photocatalytic property of a new hydrogen evolving photocatalysts $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ ”**; *Functionally Graded Materials VII*; pp. 485–490.
80. Luan, J., Zou, Z., Lu, M., Zheng, S., Chen, Y.; (2004); **“Growth, structural and photophysical properties of $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ ”**; *Journal of Crystal Growth*; Vol. 273; pp. 241–247.
81. Wang, J., Zou, Z., Jinhua, Y., (2005); **“Surface modification and photocatalytic activity of distorted pyrochlore-type Bi_2M (M= In, Ga and Fe) TaO_7 photocatalysts”**; *Journal of Physics and Chemistry of Solids*; No. 66; pp. 349–355.
82. Ye, J., Zou, Z., Arakawa, H., Oshikiri, M., Shimoda, M., Matsushita, A., Shishido, T.; (2000); **“Correlation of crystal and electronic structures with photophysical properties of water splitting photocatalysts InMO_4 (M= V^{+5} , Nb^{+5} , Ta^{+5})”**; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; Vol. 148; No. 1-3; pp. 79-83.

83. Oshikiri, M., Boero, M., Ye, J., Aryasetiawan, F., Kido, G.; (2002) **“The electronic structures of the thin films of InVO_4 and TiO_2 by first principles calculations”**; *Thin Solid Films*; Vol. 445; No. 2; pp. 168-174.
84. Bernal-Rodríguez, D.; (1999); **“Preparación de la familia de compuestos $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) y estudio de sus propiedades catalíticas y fotocatalíticas”**; *Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Cerámica*; Facultad de Ciencias Químicas; Universidad Autónoma de Nuevo León; (2005).
85. Garza-Tovar, L. L., Torres-Martínez, L. M., Bernal-Rodríguez, D., Treviño, N. N.; (2005); **“Sol-Gel synthesis and photocatalytic properties of $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Sm}$)”**; *Materials Science Forum*; Vol. 486/487; pp. 85 - 88.
86. Garza-Tovar, L. L., Torres-Martínez, L. M., Bernal-Rodríguez, D., Gómez, R., del Ángel, G.; (2006); **“Photocatalytic degradation of methylene blue on $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Sm}$) Sol-Gel catalysts”**; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; Vol. 247; pp. 283-290.

87. Cerveau, G., Corriu, R., Framery, E.; (2001); **“Nanostructured organic-inorganic hybrid materials: Kinetic control of the texture”**; *Chemistry Materials*; Vol. 13; No. 10; (2001); pp. 3373-3388.
88. Universidad de Sevilla; (2001); **“Síntesis y caracterización microestructural de materiales con propiedades tecnológicas por vía húmeda y cerámica”**; Disponible en:
<http://area.us.es/dinorganica/index_archivos/Page1055.htm>; Fecha de consulta: 25 de julio del 2008.
89. Cardellach, E., Correig, T. M., Cuevas Diarte, M. A., Font-Altaba, M.; (2004); **“Síntesis por reacción en Estado Sólido del clorapatito de plomo”**; *Acta Geológica Hispánica*; Vol. 10; No. 4.
90. Acevedo, R., Pobrete, V.; (1995); **“Synthesis, structural characterization, and spectroscopy of luminescent materials”**; *Powder Diffraction*; Vol. 10; No. 4; pp. 294-299.
91. Hernández, A., Maya, L., Sánchez-Mora, E., Sánchez, E. M.; (2007); **“Sol-Gel synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed oxide ZnO-Fe₂O₃”**; *Journal of Sol-Gel Science and Technology*; Vol. 42; No. 1; pp. 71-78.

92. Gao, Y., Yu, W., Li, M. K., Li, H. L.; (2002); **“Sol-Gel template synthesis and photocatalytic activity of TiO₂ nanofibrils loaded on Al₂O₃ template”**; *Chinese Chemical Letters*; Vol. 13; No. 11; pp. 1115–1118.
93. Julbe, A., Rouessac, V., Durand, J., Ayrál, A.; (2008); **“New approaches in the design of ceramic and hybrid membranes”**; *Journal of Membrane Science*; Vol. 316; No. 1-2; pp. 176-185.
94. Ballard, C. P., Fanelli, A. J.; (1993); **“Chemistry of advanced materials”**; 1^a Ed.; *Blackwell Scientific Publications*; London.
95. Fondo para la comunicación y la educación ambiental, A. C.; **“Aguas residuales en la industria”**; Disponible en: http://www.imacmexico.org/ev_es.php?ID=17380_208&ID2=DO_TOPIC; Fecha de consulta: 24 de octubre del 2008.
96. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades; (1998); **“Reseña toxicológica del fenol”**; Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE.UU.; Servicio de Salud Pública.
97. Zazo, J. A., Casas, A. F., Mohedano, A. F., Rodríguez, J. J.; (2006); **“Tratamiento de aguas contaminadas por fenol mediante el**

107. **proceso Fenton heterogéneo**"; *Applied Catalysis B: Environmental*; No. 65; pp. 261.
98. Servicio Agrícola Ganadero; (2002); **"Identificación de contaminantes en residuos líquidos vitivinícolas"**; Ministerio de Agricultura; (Chile).
99. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades; (1999); **"Reseña toxicológica de los clorofenoles"**; Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU.; Servicio de Salud Pública.
100. Pino-Alea, J.; (1991); **"Contaminación de alimentos por clorofenoles y cloroanisoles: origen, detección y prevención"**; *Revista de Tecnología e Higiene de los Alimentos*; No. 226; pp. 63-66
101. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca; (2001); **"Norma Oficial Mexicana NMX-AA-050-SCFI-2001"**; publicada el 17 de julio de 2001 en el Diario Oficial de la Federación; México.
102. Environmental Protection Agency; (2000); **"Proposes to eliminate phenol resistance as part of antimicrobial efficacy testing"**; Disponible en: <http://www.khlaw.com/showpublication.aspx?Show=696>; Fecha de consulta: 15 de abril del 2008.

-
103. Tanaka, K., Padermpole, K., Hisanaga, T.; (2000); **“Photocatalytic degradation of comercial azo-dyes”**; *Water Research*; Vol. 34; No. 1; pp. 327-333.
104. Zhao, J., Xie, Y., Chen, F., He, J., Wang, H.; (2000); **“Photo-assisted degradation of dyes in the presence of Fe⁺³ and H₂O₂ under visible irradiation”**; *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; Vol. 136; pp. 235-240.
105. Morenilla, J. J.; Benacér, I., Basiero, J. A., Lloret, S., Amores Blasco, S.; (2006); **“Eliminación del color en los efluentes de EDAR urbanas con aportes de aguas residuales de la industria textil”**; *Tecnología del Agua*; Vol. 26; No. 277; pp. 60-66.
106. Rodríguez-Jeréz, J. J.; (2007); **“Los problemas sanitarios del colorante Sudán I”**; Disponible en: <<http://www.consumer.es/seguridad-alimentaria/ciencia-y-tecnologia/2005/02/23/16864.php>>; Fecha de consulta: 24 de junio del 2008.
107. Chacón, J. M., Leal, M. T., Sánchez, M., Bandala, E.; (2002); **“Tratamiento de agua residual proveniente de la industria textil mediante fotocátalisis heterogénea”**; *Memorias del XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*.
-

108. Wang, H., Niu, J., Xingxing, L, He, Y.; (2008); **“Sonophotocatalytic degradation of methyl orange by nano-sized Ag/TiO₂ particles in aqueous solutions”**; *Ultrasonics Sonochemistry*; Vol. 15; pp. 386–392.
109. Milano, J., Gonçalves Cardoso, S.; (2005); **“Spectrophotometric determination of oxiconazole in topical lotion using methyl orange”**; *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*; Vol. 37; No. 4; pp. 639-642.
110. Dos Santos, A. B., Cervantes, F. J., Van Lier, J. B. (2007); **“Review paper on current technologies for decolourisation of wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology”**; *Bioresource Technology*; Vol. 98; No. 12; pp. 2368-2385.
111. Brown, T. L., LeMay, H. E., Bursten, B. E.; (1998); **“Química, la ciencia central”**; 7^a Ed.; *Editorial Prentice Hall*.
112. (2008); **“Alizarín”**; *Natural Standard, The Authority on Integrative Medicine*; [en línea]; (2008); <<http://www.naturalstandard.com/index-abstract.asp?create-abstract=/monographs/herbssupplements/alizarin.asp>>; Fecha de consulta: 24 de febrero del 2008.

113. **“Antraquinonas”**; (2003); Disponible en: <<http://sisbib.unmsm.edu.pe/BibVirtualData/Libros/Quimica/pigmentos/archivo%20PDF/antraquinonas.pdf>>; Fecha de consulta: 14 de abril del 2008.
114. Gallop, S.; (2007); **“How to dye cloth”**; Disponible en: <<http://yale.edu/ynhti/curriculum/units/1987/6/87.06.06.x.html>>; Fecha de consulta: 24 de abril del 2008.
115. Antczak, S., Antczak, G.; (2008); **“Cosmetics unmasked”**; 1^a Ed.; Editorial Harper Collins; England.
116. Guillard, C., Lachheb, H., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Herrmann, J. M.; (2003); **“Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂”**; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; Vol. 158; pp. 27–36.
117. Riva, M. C.; (2000); **“Toxicidad, acumulación y efectos fisiológicos de colorantes en la trucha arcoiris”**; *Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias*; Departamento de Química; Universitat Politècnica de Catalunya.

118. Winkler; (2007); **“Ficha de seguridad Winkler del rojo alizarín S”**; 1ª Versión. G. (2005). “Photocatalytic behavior of $\text{Na}_2\text{ZrTi}_2\text{O}_7$ Sol-Gel”, *Materials Science Forum*, No. 486-487, pp. 57-60.
119. Winkler; (2007); **“Ficha de seguridad Winkler del naranja de metilo, indicador al 1%”**; 1ª Versión. E. (2008). “Degradación fotocatalítica de colorantes orgánicos presentes en agua residual usando materiales”, *Revista de Ingeniería Química*, Vol. 1, No. 1, pp. 1-10.
120. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca; (2001); **“Norma Oficial Mexicana NMX-AA-045-SCFI-2001”**; publicada el 17 de julio de 2001 en el Diario Oficial de la Federación; México.
121. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca; (2001); **“Norma Oficial Mexicana NMX-AA-127-SCFI-2001”**; publicada el 30 de mayo de 2001 en el Diario Oficial de la Federación; México. 3ª Versión de la Norma Oficial Mexicana NMX-AA-127-SCFI-2001, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 15 de mayo de 2003. Dirección General de Normas, Centro de Investigación en Materiales Avanzados.
122. Pankove, J. I.; (1971); **“Optical processes in semiconductors”**; Dover Publications Inc.; (Nueva York); pp. 34.
123. Sears, Zemansky, Young, Freedman; (1998); **Física universitaria, Vol. 2**; 11ª Ed.; Editorial Addison Wesley Longman.
124. Jasper-Torres, B., Muhl-Buschbaum, H. (1983). “Synthesis and structure of AlTaO_4 ”, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol. 504, pp. 113-118.

124. Garza-Tovar, L. L., Torres-Martinez, L. M., Ramos-Garza, J. S., Castillo-Torres, L. G.; (2005); **“Photocatalytic behavior of $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ Sol-Gel”**; *Materials Science Forum*; No. 486-487; pp. 57-60.
125. Meza de la Rosa, M. E.; (2008); **“Degradación fotoasistida de colorantes orgánicos presentes en agua residual usando materiales cerámicos avanzados”**; *Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental*; Facultad de Ingeniería Civil; Universidad Autónoma de Nuevo León; (2008).
126. Díaz, O., Aguilar-Ezquezabal, A., de la Cruz-Romero, D.; (2007); **“Medición de la actividad fotocatalítica del TiO_2 dopado con tierras raras, Ce, La, Pr, y Nd en la degradación del fenol”**; 3^{er} Verano de Investigación Científica; Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.
127. Tamura, S.; (1973); **“A new polymorphic transition of FeTaO_4 under high pressure”**; *Solid State Communications*; Vol. 12; No. 7; pp. 597-598.
128. Jasper-Tonnies, B., Muller-Buschbaum, H.; (1983); **“Synthesis and structure of AlTaO_4 ”**; *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*; Vol. 504; pp. 113-116.

-
129. Osaka, T., Yohie, T., Hoshika, T., Koiwa, I., Sawada, Y., Hashimoto, A.; (2000); **“Control of crystal orientation of ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin films with multi-seeding layers”**; *Japan Journal of Applied Physic*; Vol. 39; No. 9B; pp. 5476-5480.
130. Abrahams, I., Krok, F., Struzik, M., Dygas, J. R.; (2008); **“Defect structure and electrical conductivity in Bi₃TaO₇”**, *Solid State Ionics*; Vol. 179; pp. 1013-1017.
131. Wade, L. G.; (2004); **Química Orgánica**; 5^a Ed.; *Editorial Pearson Education*.
132. Condon, J. B.; (2006); **“Surface area and porosity determinations by physisorption, measurements and theory”**; 1^a Ed.; *Editorial Elsevier's Science & Technology*.

APÉNDICES

APÉNDICE A

SEMICONDUCTORES.

Existen materiales capaces de conducir la corriente eléctrica mejor que otros. En general, se dice que aquellos que presentan poca resistencia al paso de ésta son conductores. De manera similar, los que ofrecen mucha resistencia a su paso son llamados aislantes.

Por otro lado, existe un tercer grupo de materiales denominados semiconductores que, como su nombre lo indica, conducen la corriente eléctrica bajo ciertas condiciones, así como evitan el paso de ella en otras.

La diferencia entre cada grupo es su estructura atómica. La estructura atómica de los semiconductores presenta una característica particular: está formada por átomos tetravalentes (es decir, con cuatro electrones en su última capa), por lo que les es fácil ganar cuatro electrones o perder cuatro de éstos.

Si esta estructura se encuentra a una temperatura muy baja o en el cero absoluto, el cristal tendrá tan poca energía que no hará posible la conducción eléctrica. Al aumentar la temperatura (a temperatura ambiente, por ejemplo),

ciertos electrones adquieren suficiente energía para romper el enlace del que forman parte y "saltar" al siguiente orbital. Esto provoca la formación de un espacio vacío que, por carencia de electrones, posee carga positiva. A este espacio se lo denomina hueco.

Al nivel de energía donde se halla el electrón excitado se lo denomina banda de conducción mientras que al nivel donde se encuentran el hueco y el resto de los electrones se le denomina banda de valencia. El espacio entre estas dos bandas es conocido como banda prohibida, debido a que en esta región no pueden existir cargas.

Este proceso no es realizado por un sólo electrón, sino que se produce simultáneamente con miles de electrones a temperatura ambiente. Es decir que continuamente se está formando pares electrón-hueco (así son llamados porque siempre que se desprende un electrón se genera el hueco correspondiente), pero también frecuentemente se están recombinando, es decir los electrones vuelven a ocupar su lugar, desapareciendo de esta forma el par electrón-hueco. Se llega así a un equilibrio dinámico en el que el número de electrones y huecos es igual y fijo, siempre y cuando la temperatura no se modifique.

Si en estas condiciones se conecta a dicho cristal a una fuente externa de tensión, los electrones irán hacia el polo positivo de la pila, mientras que los huecos fluirán hacia el otro polo de la misma, tal y como se muestra en la Figura A.1.1. De esta forma se establecerá una corriente eléctrica a través del cristal. Dado que la cantidad de portadores de carga (huecos y electrones) aumenta con la temperatura, también lo hace la corriente por el cristal.

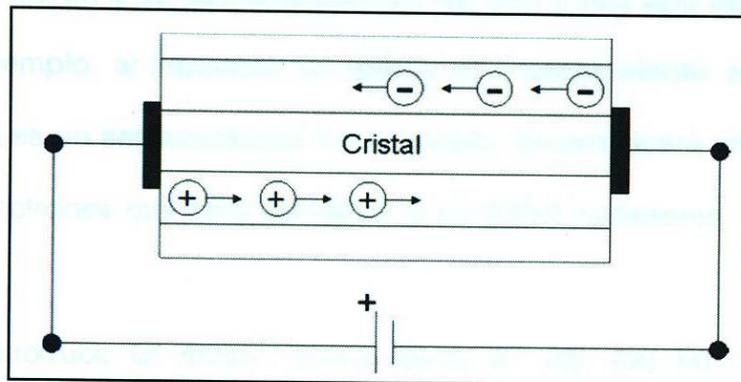


Figura A.1.1. Conducción en un cristal intrínseco

Estas corrientes que se desarrollan en un cristal de este tipo, llamado intrínseco, por que no fueron agregados elementos exteriores, son del orden de micro o nano Amperios. Un semiconductor intrínseco puede ser considerado como un asilador.

Para aumentar la conducción de cualquier semiconductor se recurre a un proceso denominado "dopado" o "envenenamiento". El objetivo del mencionado proceso es el del aumentar la cantidad de portadores de carga libres en el

crystal, provocando un aumento en la conductividad del mismo (recordar que la corriente es el flujo de portadores de carga).

El dopado del cristal es realizado con átomos trivalentes (con tres electrones en su última capa) o pentavalentes (con cinco electrones). Esta elección no es resultado de un proceso azaroso sino que uno u otro tipo de átomos aumentarán a su vez la presencia de uno u otro tipo de portadores de carga. Por ejemplo, al introducir un átomo tri o pentavalente en un cristal de silicio (el cual es un semiconductor muy común), se provocará un aumento o un defecto de electrones que hará aumentar la cantidad portadores.

Si se introduce un átomo pentavalente (P, Sb, As) en un cristal puro, cuatro de sus electrones se unirán a cuatro electrones de los átomos de silicio vecinos, pero el quinto quedará libre, sin formar parte de ninguna unión, por lo que estará débilmente ligado al átomo (ver Figura A.1.2).

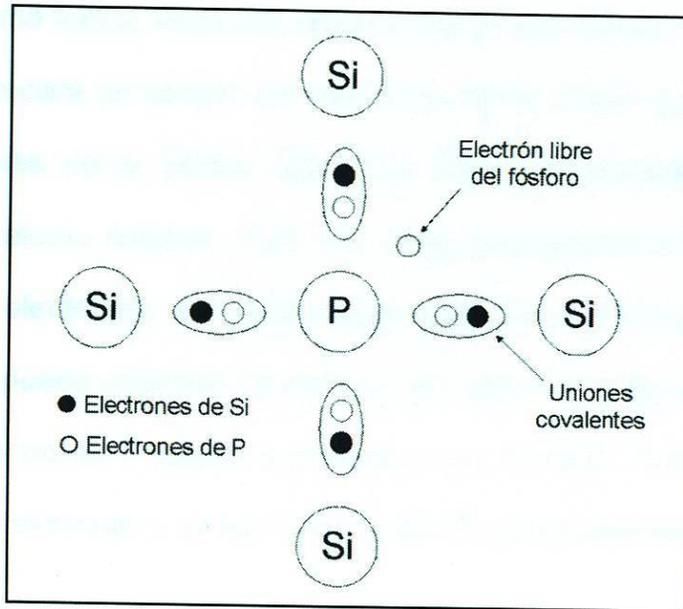


Figura A.1.2. Silicio dopado.

Este electrón libre, requerirá muy poca energía para "saltar" a la banda de conducción. De hecho, la energía térmica del ambiente basta para provocar este salto. De esta forma al agregar átomos pentavalentes se adicionan electrones en la banda de conducción, es decir, portadores de carga.

Cabe mencionar que los mencionados átomos pentavalentes se ubican en un nivel de energía mucho más cercano a la banda de conducción que la banda de valencia, denominado "nivel donador". Este nivel se ubica a una distancia, energéticamente hablando, de 0.05 eV, mientras que la distancia entre las bandas de un semiconductor es de 0.7 eV.

De la misma forma, se puede dopar al cristal con átomos trivalentes (B, Al, Ga). Esto provocará un exceso de electrones en el cristal, ya que tres de los cuatro electrones de la última órbita del silicio se combinan con los tres electrones del átomo dopante. Esto trae como consecuencia la generación de un espacio sin electrones, que tendrá carga positiva, es decir, esto generará un hueco. Así, se puede controlar de manera casi definida, a través del dopado, la cantidad de electrones o huecos que existen en un cristal. A este tipo de cristal se le denomina extrínseco, ya que fue modificado por elementos exteriores.

Si a un cristal extrínseco se le conecta una fuente externa de tensión, al existir mayor cantidad de portadores (no importa de qué tipo), circulará por éste una corriente mucho mayor que en el no dopado. El valor de esta corriente dependerá de que tan contaminado esté el material.

Si el cristal es de tipo "n" la corriente se deberá casi en su totalidad a los electrones en la banda de conducción, aunque siempre existe una pequeña corriente producida por los huecos generados térmicamente. Análogamente, si el cristal es del tipo "p" la corriente estará regida por huecos mayormente, existiendo, sin embargo, una pequeña corriente de electrones.

APÉNDICE B

MÉTODO DE SOL-GEL.

La síntesis por Sol-Gel es una técnica de química suave, la cual permite la preparación de materiales con propiedades específicas, confiriéndole a éstos un alto valor agregado. El nombre del proceso se debe al rápido incremento en la viscosidad, lo cual que ocurre en un punto particular de la reacción ^[1].

Éste método ha sido utilizado para producir un amplio número de compuestos, generalmente óxidos, en varias formas, incluyendo polvos (en el intervalo de nanopartículas) ^[2], fibras ^[3], recubrimientos ^[4] y monolitos ^[5].

Existen dos vías básicas para obtener los geles: los sistemas acuosos y los sistemas orgánicos. En los primeros se utilizan como precursores óxidos coloidales, hidróxidos y sales tanto orgánicas (acetatos), como inorgánicas (nitratos). Estos compuestos se dispersan o se disuelven en agua. En los sistemas orgánicos, los productos se obtienen a partir de compuestos metal-orgánicos (principalmente alcóxidos) disueltos en un disolvente orgánico, que generalmente es un alcohol ^[1, 6].

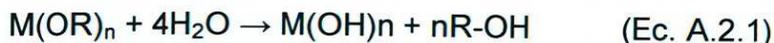
La síntesis por Sol-Gel se lleva a cabo por medio de dos mecanismos de reacción: la hidrólisis y la condensación. A continuación se describen las etapas del proceso.

- **Hidrólisis.**

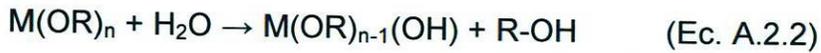
El proceso inicia con una mezcla del alcóxido metálico y agua en un disolvente, generalmente alcohol, a temperatura ambiente o temperatura ligeramente elevada. Algunos ácidos son comúnmente usados como catalizadores de reacción. Éstos sirven para protonar los grupos alcóxido cargados negativamente, mejorando la cinética de la reacción mediante la producción de buenos grupos salientes.

La reacción de hidrólisis sucede porque un ión hidroxilo se une al átomo metálico cuando el alcóxido reacciona con el agua. Dependiendo de la cantidad de agua y del catalizador presente, la hidrólisis puede ser completa (donde los grupos $-OR$ son remplazados por $-OH$, ecuación A.2.1) o detenerse mientras el metal es sólo parcialmente hidrolizado (pre-hidrólisis, ecuación A.2.2).

Reacción de hidrólisis:



Pre-hidrólisis: $M(OR)_n + H_2O \rightarrow M(OR)_{n-1}(OH) + R-OH$ (Ec. A.2.2)



• **Condensación.**

Reacciones de polimerización ocurren entre las moléculas adyacentes en las cuales H_2O y $R-OH$ son eliminados y enlaces metal-óxido son formados. Las cadenas de polímeros crecen en dimensiones coloidales en el líquido dando lugar a la formación del sol. Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse en una reacción de condensación de la siguiente manera:



Este tipo de reacción es catalizada por bases. Las condiciones alcalinas producen fuertes nucleófilos vía desprotonación de los hidroxilandos. Se puede continuar con el proceso de polimerización dando lugar a la formación de un polímero inorgánico cuya estructura es una cadena del óxido correspondiente. Las reacciones de condensación y polimerización

generalmente comienzan antes de que el alcóxido metálico este completamente hidrolizado.

Cabe destacar que, en ausencia de un catalizador, tanto la hidrólisis como la condensación ocurren por medio de sustitución nucleofílica (S_N) involucrando adición nucleofílica (A_N) seguida por transferencia de protón de la molécula atacante a un alcoxi o hidroxilo ligando dentro del estado de transición; y remoción de las especies protonadas como el alcohol y el agua.

- **Gelación.**

Las cadenas de polímeros se unen para formar series en tres dimensiones a través del líquido. El sistema se vuelve rígido, característico de un gel. El solvente y los productos de la reacción de condensación, agua y alcohol, permanecen en los poros del gel. La agregación de pequeñas unidades poliméricas hacia la cadena principal continúa progresivamente si el gel se deja "envejecer".

- **Envejecimiento.**

Según pasa el tiempo tras la gelificación, la red sólida inmersa en el líquido continúa su evolución. El proceso de envejecimiento consta de tres pasos: continuación de la polimerización, sinéresis y maduración.

La polimerización de los grupos hidroxilo que no habían reaccionado aumenta la conectividad de la red; este proceso sucede a la par de un cierto encogimiento.

La sinéresis es el encogimiento espontáneo e irreversible de la red gelificada, es el resultado de la expulsión del líquido de los poros. Este proceso depende mucho del catalizador correspondiendo el mínimo al punto isoeléctrico cuando las partículas no están cargadas.

Finalmente, la maduración se refiere al proceso de disolución y reprecipitación debido a las diferencias de solubilidad que hay entre superficies con distintas curvaturas. Este proceso no produce encogimiento alguno de la red pero influye en el fortalecimiento del gel, y depende de factores que afectan a la solubilidad como la temperatura, el pH, la concentración y el tipo de disolvente.

- **Secado.**

El agua y alcohol son removidos del sistema a temperaturas moderadas ($<100^{\circ}\text{C}$), dejando un óxido metálico altamente hidroxilado con algún contenido residual de orgánicos.

- **Deshidratación.**

Temperaturas entre 400° a 800° C son necesarias para eliminar los orgánicos residuales y el agua químicamente enlazada, permitiendo obtener un óxido metálico cristalino con una microporosidad aproximada del 20 al 30%.

- **Densificación.**

Temperaturas típicamente alrededor de los 1000°C ocasionan la eliminación de la porosidad y la formación de un óxido metálico denso. Esto No es recomendable, pues se pierde la esencia del método Sol-Gel [1, 4, 6-8].

Mucha química está involucrada en el control de los pasos de la gelación y el secado para lograr la porosidad y la microestructura deseada del producto. Por ejemplo, la elección del catalizador para el paso de la hidrólisis en la ruta polimérica puede influenciar enormemente la cantidad de agua evaporada incorporada dentro del gel. Esto afecta subsecuentemente al secado y la densificación, así como también la naturaleza del producto final.

Los materiales obtenidos por el método de Sol-Gel generalmente poseen un área superficial grande, en comparación con los materiales sintetizados por estado sólido, y un tamaño de partícula muy pequeño (en algunos casos

menores a 1 nm) que dan como resultado mejor reactividad para estos compuestos.

Bibliografía.

1. Ballard, C. P., Fanelli, A. J.; (1993); **“Chemistry of advanced materials”**; 1ª Ed.; *Blackwell Scientific Publications*; London.
2. Rani, S., Suri, P., Shishodia, P. K., Mehra, R. M.; (2008); **“Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via Sol-Gel route for dye-sensitized solar cells”**; *Solar Energy Materials and Solar Cells*; Vol. 95; No. 12; pp. 1639-1645.
3. Gu, Y., Jian, F., Wang, X.; (2008); **“Synthesis and characterization of nanostructured Co₃O₄ fibers used as anode materials for lithium ion batteries”**; *Thin Solid Films*; Vol. 517; No. 2; pp. 652-655.
4. Cueto, L. F., Sánchez Mora, E., Torres-Martínez, L. M., Hirata, G. A.M; (2005); **“On the optical, structural, and morphological properties of ZrO₂ and TiO₂ dip-coated thin films supported on glass substrates”**; *Materials Characterization*; Vol. 55; No. 4-5; pp. 263-271.

5. Julbe, A., Rouessac, V., Durand, J., Ayral, A.; (2008); **“New approaches in the design of ceramic and hybrid membranes”**; *Journal of Membrane Science*; Vol. 316; No. 1-2; pp. 176-185.

6. Casado, C.; (2004); **“Comportamiento de membranas cerámicas de pervaporación en la deshidratación de disolventes orgánicos industriales”**; Tesis para obtener el grado de Doctor en Ingeniería Química; Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica; Universidad de Cantabria; (España).

7. Brinker, C. J., Scherer, G.; (1990); **“Sol-Gel science: The physics and chemistry of Sol-Gel processing”**; 1ª Ed.; *Academic Press*; (EUA).

8. Lebeau, B., Sánchez, C; (1999); **“Sol-Gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics”**; *Current Opinion in Solid State and Materials Science*; Vol. 4; No. 1; pp. 11-23.

APÉNDICE C

ANÁLISIS TEXTURAL POR FISORCIÓN

La caracterización textural de un sólido por fisorción considera dos aspectos relacionados entre sí, el área superficial específica y la porosidad ^[1].

El área superficial específica de un sólido es aquella que comprende la superficie de cada gramo de éste, incluyendo sus imperfecciones, y generalmente se expresa en unidades de m^2/g . La existencia de poros o cavidades en cierto tipo de materiales sólidos les confiere a estos grandes valores de área superficial específica ^[2].

La fisorción parte del hecho de que todos los gases, por debajo de sus temperaturas críticas, tienden a adsorberse por fuerzas de van der Waals entre las moléculas del gas y la superficie del sólido. En términos generales, la fisorción ocurre porque el gas y la superficie del sólido no están en equilibrio.

Dicho equilibrio se alcanza por la acumulación del gas en la superficie del sólido. Como resultado de éste fenómeno, se forma una capa de gas adsorbido

sobre el sólido. Este proceso continúa hasta que la capa está en equilibrio termodinámico con el gas en contacto con dicha capa [3].

La medición de la fisisorción se da al variar la presión relativa (P/P_0) del gas a una temperatura constante y registrando la cantidad (volumen) de gas adsorbido en el sólido. A presiones relativas bajas se forma la primera capa, o monocapa, de gas adsorbido sobre la superficie del sólido. A medida que aumenta la presión relativa, se van formando otras capas sobre la existente (multicapas), y la posterior condensación capilar. En la Figura A.D.1. se describe este proceso.

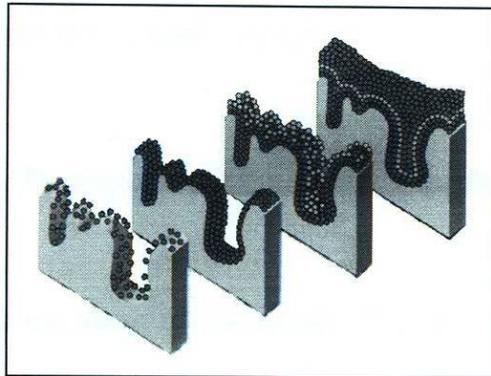


Figura A.D.1. Mecanismo de la adsorción de un gas sobre un sólido poroso [2].

Brunauer, Emmett y Teller mostraron que es posible usar la adsorción de gases para la determinación del área superficial específica, proporcionando así un medio muy útil de considerable uso actual [4]. El método B-E-T permite estimar experimentalmente el número de moléculas requeridas para formar una

monocapa de gas, a pesar del hecho de que ésta aún no se ha formado completamente. Esta estimación esta dada por la Ecuación A.D.1:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{(V_m C)} + \left[\frac{(C - 1)}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad \text{(Ecuación A.D.1)}$$

donde V es el volumen de nitrógeno adsorbido en cm³/g, V_m es el volumen de la monocapa con iguales unidades, P es la presión de trabajo y P₀ es la presión de saturación, ambas expresadas en mmHg y C es una constante relacionada con la entalpía de adsorción (constante BET). Los parámetros C y n_m se obtienen representando 1/[n(P₀/P - 1)] versus P/P₀. Así el área superficial específica se calcula con la Ecuación A.D.2:

$$S_{BET} = [n_m * N_A * a_m / 22414] * 10^{-20} \quad \text{(Ecuación A.D.2)}$$

donde N_A es el número de Avogadro (6.022X10²³ mol⁻¹) y a_m es el área ocupada por la molécula de nitrógeno (16.2 Å) expresada en Å². Normalmente, para determinar el área superficial específica se trabaja en el intervalo en que se cumple la linealidad de la Ecuación A.D.2, en función de la relación P/P₀, que suele ser entre 0.025 a 0.3 [3].

Bibliografía.

1. Calatayud i Antonino, M.; (2000); **“Adsorción de moléculas en una superficie sólida”**; *Tesis para obtener el grado de Licenciatura en Química*; Departament de Ciències Experimentals; Universitat Jaume I de Castelló; España.
2. Sánchez, L.; **“Adsorción de gases por sólidos”**; (2008); Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química; Universidad de Córdoba; Disponible en: <<http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspAdsGases.pdf>>; Fecha de consulta: 27 de agosto del 2008.
3. Condon, J. B.; (2006); **“Surface area and porosity determinations by physisorption, measurements and theory”**; 1ª Ed.; *Editorial Elsevier's Science & Technology*.
4. Brunauer, S., Emmett, P., Teller, E.; (1938); **“Adsorption of gases in multimolecular layers”**; *Journal of American Chemical Society*; Vol. 60, No. 309; pp. 309-320.

ANEXOS

ANEXO 1

GALERÍA DE MICROGRAFÍAS DE LOS MATERIALES Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In) SINTETIZADOS POR SOL-GEL Y ESTADO SÓLIDO.



Figura AN 1.1. Micrografías de los materiales Bi_2MTaO_7 (M = Al, Fe, Ga o In) sintetizados por sol-gel y estado sólido.

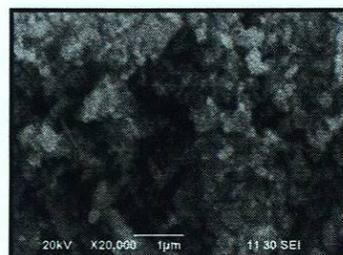
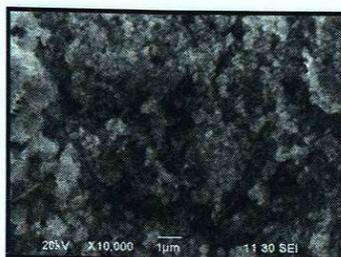
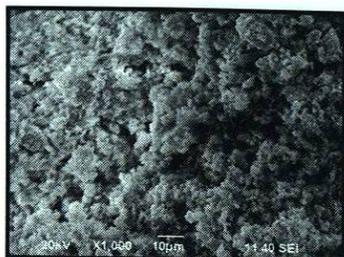
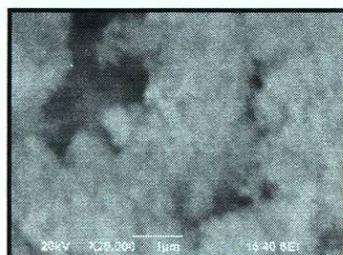
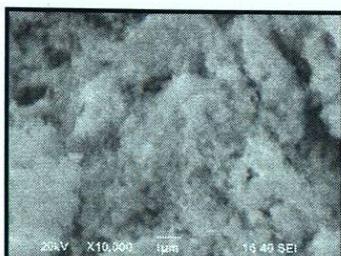
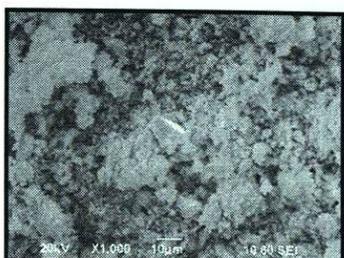
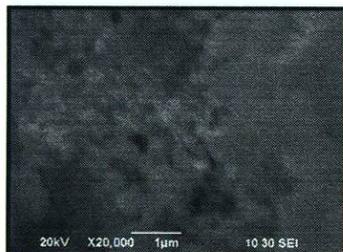
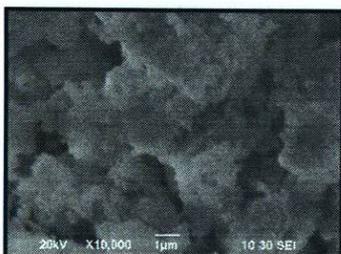
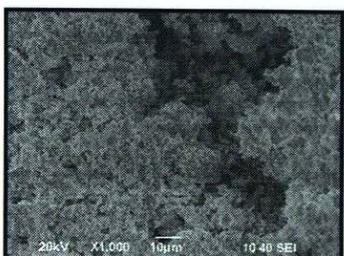
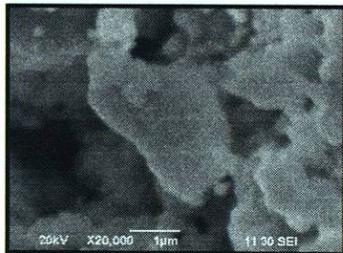
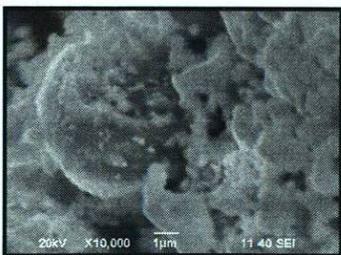
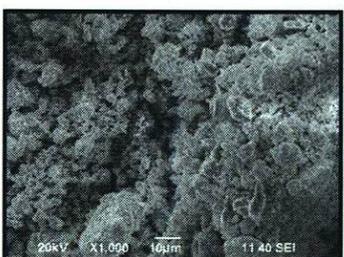
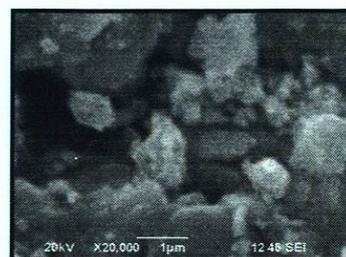
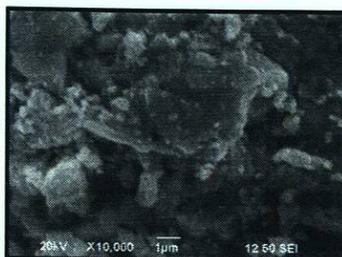
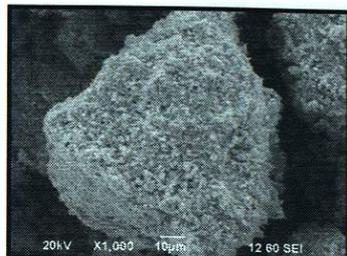
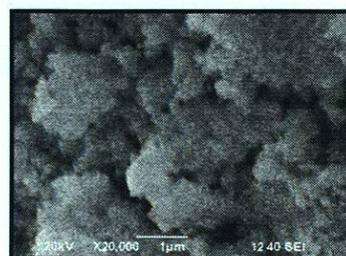
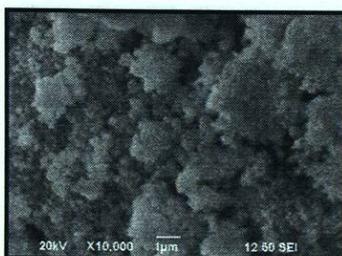
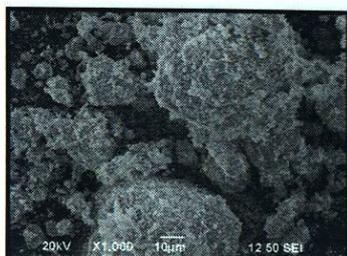
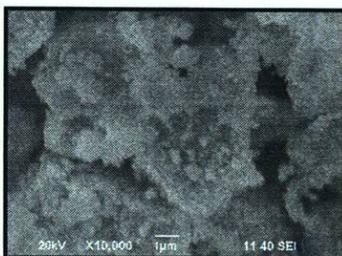
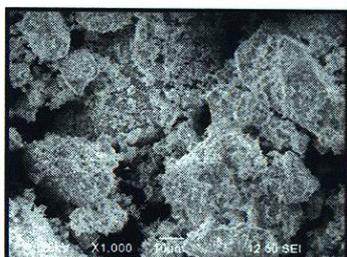
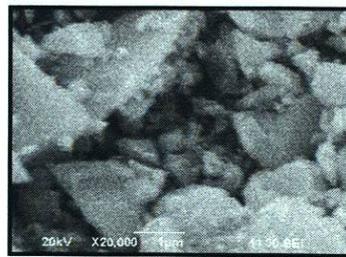
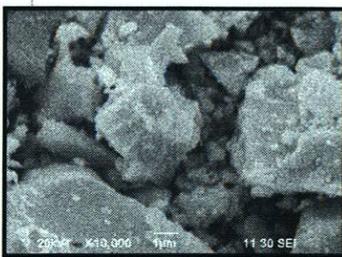
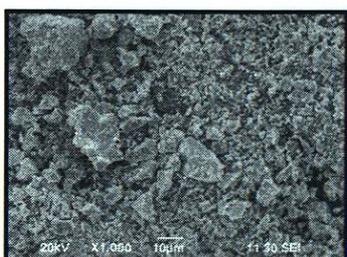
$\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ Sol-Gel 400 °C, 6h $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ Sol-Gel 600 °C, 6h $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ Sol-Gel 800 °C, 6h $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ Estado Sólido 950 °C, 12 h

Figura AN.1.1. Micrografías del $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$ – Sol-Gel.

$\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ Sol-Gel 400 °C, 6 h $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ Sol-Gel 600 °C, 6 h $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ Sol-Gel 800 °C, 6 h $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ Estado Sólido 1080 °C, 30 h**Figura AN.1.2. Micrografías del $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ – Sol-Gel.**

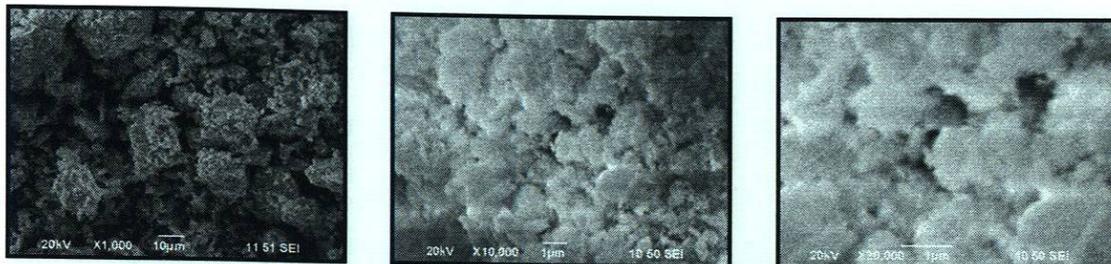
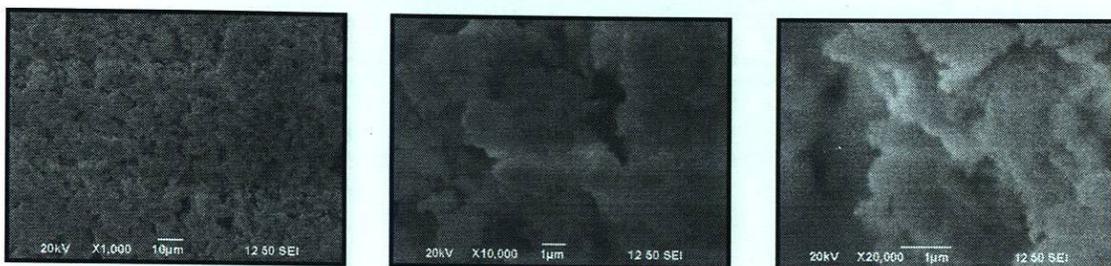
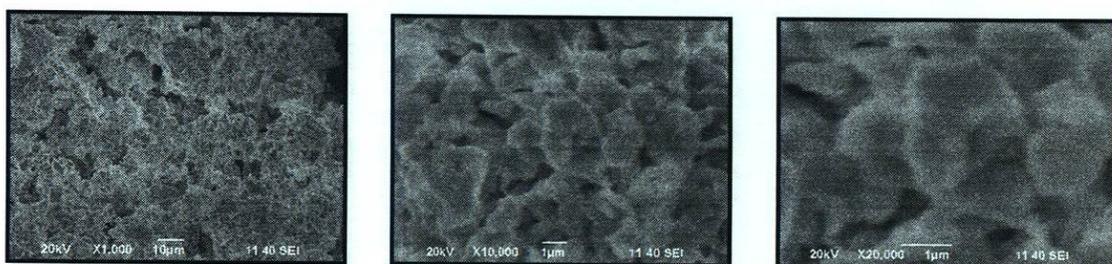
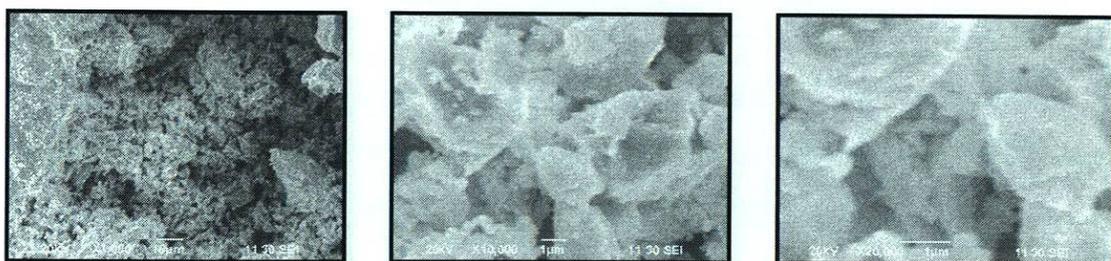
$\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ Sol-Gel 400 °C, 6h $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ Sol-Gel 600 °C, 6h $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ Sol-Gel 800 °C, 6h $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ Estado Sólido 1080 °C, 30 h

Figura AN.1.3. Difractogramas del $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ – Sol-Gel.

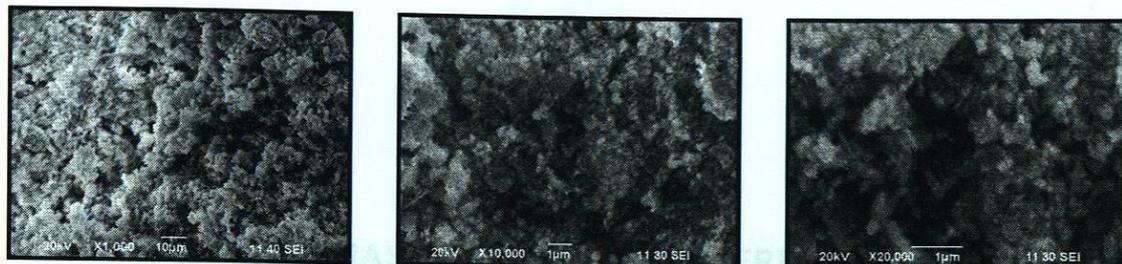
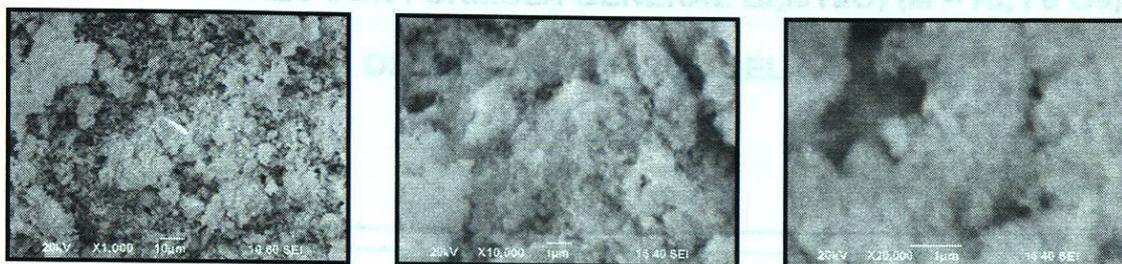
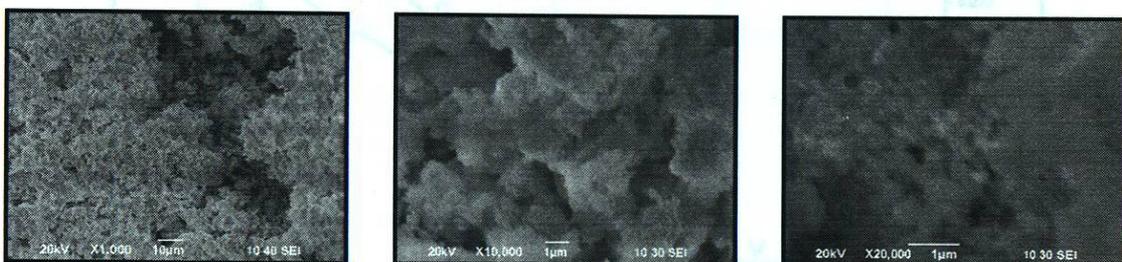
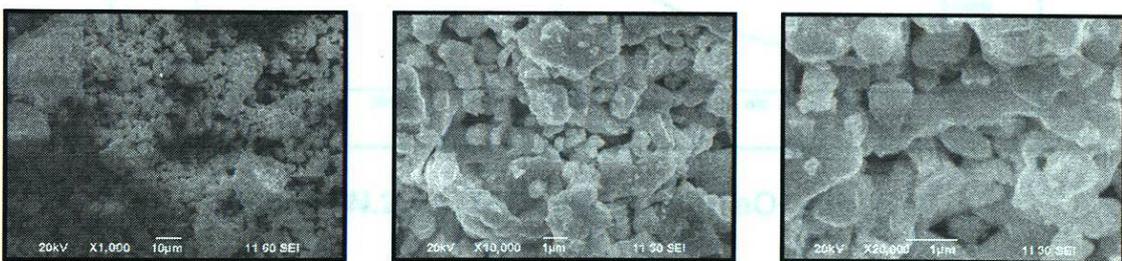
$\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ Sol-Gel 400 °C, 6h $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ Sol-Gel 600 °C, 6h $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ Sol-Gel 800 °C, 6h $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ Estado Sólido 950 °C, 12 h

Figura AN.1.4. Micrografías del $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ – Sol-Gel.

Tabla AN.2.1. Eventos de los datos de DTA/TGA de las muestras de los compuestos de Bi₂MTaO₇ (M = Al, Fe, Ga)

ANEXO 2

**TERMOGRAMAS DE LAS MUESTRAS FRESCAS DE LAS
COMPOSICIONES CON FÓRMULA GENERAL Bi₂MTaO₇ (M = Al, Fe Ga)**

OBTENIDAS POR SOL-GEL.

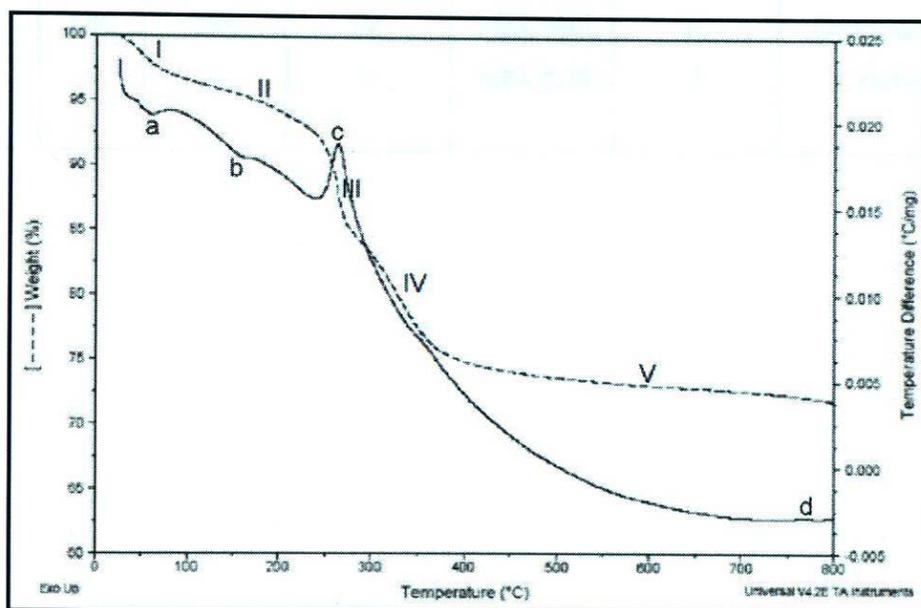


Figura AN.2.1. DTA/TGA del Bi₂AlTaO₇ - Sol-Gel.

Tabla AN.2.1. Eventos del análisis térmico simultáneo del xerogel del $\text{Bi}_2\text{AlTaO}_7$.

DTA			TGA			Asociado a eliminación y/o a un proceso de:
Evento	T (°C)	Tipo de evento	Pérdida	T (°C)	% Pérdida en peso	
A	60	Endo	I	25-100	3	H ₂ O y solventes
B	170	Endo	II	100-250	5	Materia orgánica
C	270	Exo	III	250-280	8	Reacción química
D	780	Exo	IV	280-380	10	Deshidroxilación
---	---	---	V	380-800	3	Cristalización

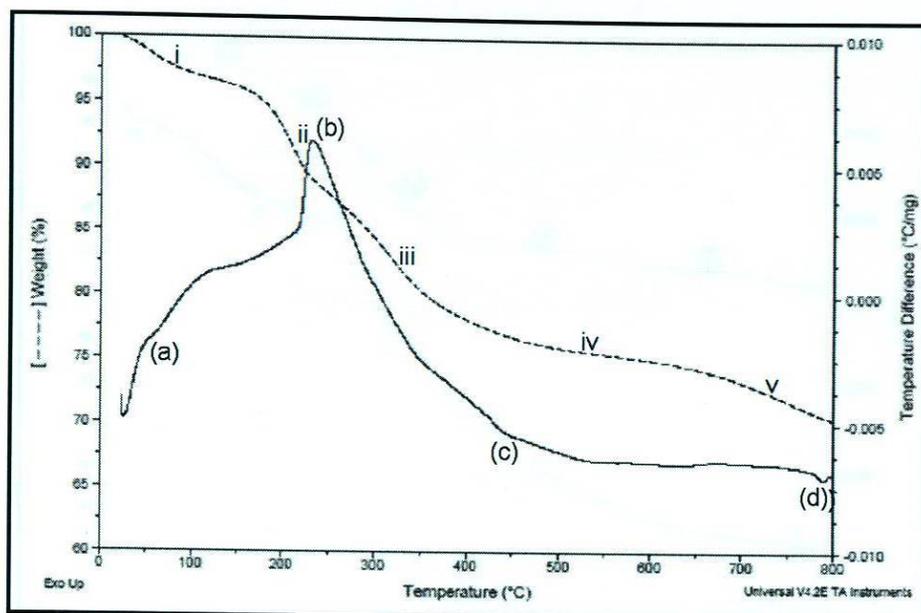


Figura AN.2.2. DTA/TGA del $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ - Sol-Gel.

Tabla AN.2.2. Eventos del análisis térmico simultáneo del fresco del $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$.

DTA			TGA			Asociado a eliminación y/o a un proceso de:
Evento	T (°C)	Tipo de evento	Pérdida	T (°C)	% Pérdida en peso	
(a)	100	Endo	i	25-150	5	H_2O y solventes
(b)	250	Exo	ii	150-250	7	Reacción química
(c)	450	Endo	iii	250-400	10	Materia orgánica
(d)	790	Exo	iv	400-650	4	Deshidroxilación
			v	650-800	3	Cristalización

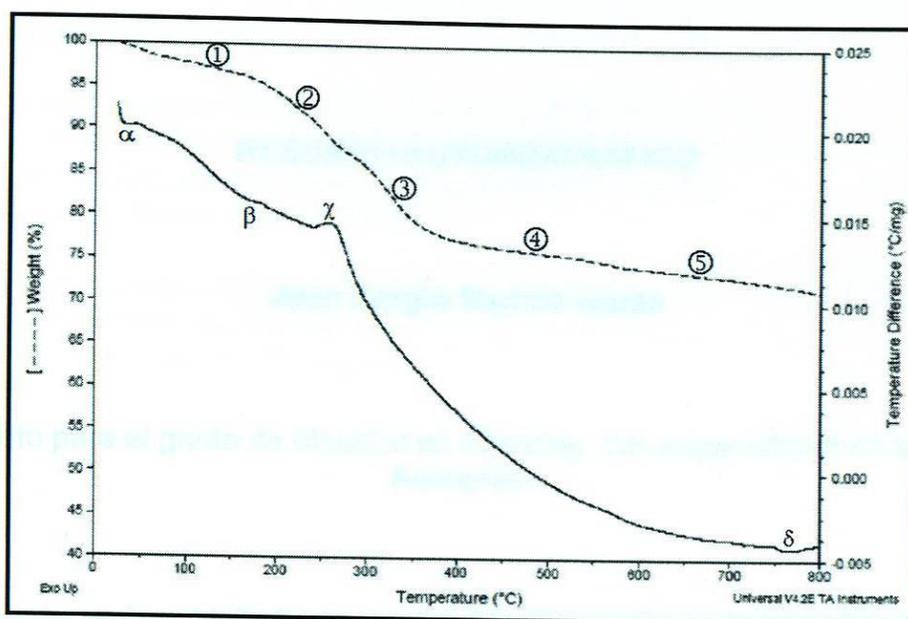


Figura AN.2.3. DTA/TGA del $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ - Sol-Gel.

Tabla AN.2.3. Eventos del análisis térmico simultáneo del xerogel del $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$.

DTA			TGA			Asociado a eliminación y/o a un proceso de:
Evento	T (°C)	Tipo de evento	Pérdida	T (°C)	% Pérdida en peso	
α	45	Endo	①	25-150	3	H_2O y solventes
β	180	Exo	②	150-250	5	Materia orgánica
γ	280	Endo	③	250-400	5	Reacción química
---	---	---	④	400-650	3	Deshidroxilación
δ	780	Exo	⑤	650-800	3	Cristalización

Experiencia profesional:

Asistente de Investigación (Septiembre 2005 a la fecha)

Departamento de Ecología y Medio Ambiente, Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Autónoma de Nuevo León.
Jefe director: Dr. Ismael Juárez Ramírez.

Calidad y Desarrollo / Jefe de Proyecto (Septiembre 2008)

Proyectos La Sultana, S. A. de C. V.
Jefe directo: Lic. Jankcio Rodríguez.

Juan Sergio Ramos Garza

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias, con especialidad en Ingeniería Ambiental.

Jefe directo: James K. Hill, P. E.

Servicio Social y Trabajo (Junio 2002 – Junio 2004)

Título de la tesis: “DESARROLLO DE MATERIALES AVANZADOS PARA SU APLICACIÓN EN NUEVAS TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO DE AGUA”.

Jefe de Área: Lic. Gabriela Garza Tovar

Química, Monterrey (Abril 2003 – Mayo 2004)

Campo o ramo profesional: Química/Ingeniería Ambiental.

Jefe de Área: Lic. Gabriela Garza Tovar

Lugar y fecha de nacimiento: Monterrey, N. L., 08 de Noviembre de 1982.

Artículos publicados:

Nombre de los padres: Juan Sergio Ramos Alvarado y Ma. Juana Garza Rodríguez.

Estudios:

1999-2004 Licenciado en Química Industrial, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León. Titulado.
Participación en el XVII International Materials Research Congress (2008)

Experiencia profesional:

Asistente de Investigación/Becario, (Octubre 2005-a la fecha)

Departamento de Ecomateriales y Energía, Instituto de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Autónoma de Nuevo León.

Jefe directo: Dr. Isaías Juárez Ramírez.

Calidad y Desarrollo / Jefe de Producción, (Febrero – Septiembre 2005)

Pinturas La Sultana, S. A. de C. V.

Jefe directo: Lic. Janitzio Rodríguez.

Auxiliar de Laboratorio, (Julio – Agosto 2004)

Mineral Resource Technologies-CEMEX-SIPSA

Jefe directo: James K. Hicks, P. E.

Servicio Social y Becario-Tesista, (Junio 2002 – Junio 2004)

Lab. de Investigación y Desarrollo de Materiales Cerámicos, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León.

Jefe directo: Dra. Lorena L. Garza Tovar.

Auxiliar Becario, (Agosto 2001 – Mayo 2004)

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León.

Jefe directo: QI. Blanca E. Neri.

Artículos publicados:

Garza-Tovar, L. L., Torres-Martinez, L. M., Ramos-Garza, J. S., Castillo-Torres, L. G.; (2005); **“Photocatalytic behavior of $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ Sol-Gel”**; *Materials Science Forum*; No. 486-487; pp. 57-60.

Trabajos presentados en congresos:

New Sol-Gel photocatalysts, Bi_2MTaO_7 (M = Al, Ga, Fe or In), tested in the degradation of organic compounds with visible light; Ramos-Garza, J. S. Garza-Tovar, L. L., Torres-Martínez, L. M.; XVII International Materials Research Congress; (2008).

“Effect of surface area on the 2,4-D photodecomposition using titania-alumina mixed oxides”; Cedillo-González, E. I., Ramos-Garza, J. S., Gómez, R., Torres-Martínez, L. M., Rodríguez-González, V.; XVII International Materials Research Congress; (2008).

“Synthesis of $\text{Na}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{13}$ ($x = 0.1, 0.5$ and 1) by sol-gel and evaluation in photocatalytic degradation of organic dyes under UV-Visible radiation”; Ramos-Garza J. S., Torres-Martínez Leticia M., Garza-Tovar L. L., Juárez Ramírez First International Workshop for R&D Clustering among Mexico and Korea in Eco-materials Processing; (2007).

“Stabilization of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ prepared by sol-gel using zirconium as dopant agent and its photocatalytic activity on the degradation of organic dyes”; Ramos-Garza J. S., Torres-Martínez Leticia M., Garza-Tovar L. L., Juárez Ramírez Isaías; 3th Symposium Japan-Mexico on Hybridized Materials with Super-Functions; (2006).

“Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades fotocatalíticas de materiales cerámicos semiconductores”; Ramos Garza J. S., Garza-Tovar Lorena L., Torres-Martínez Leticia M.; V Congreso Internacional de Química; (2004). Mención honorífica.

