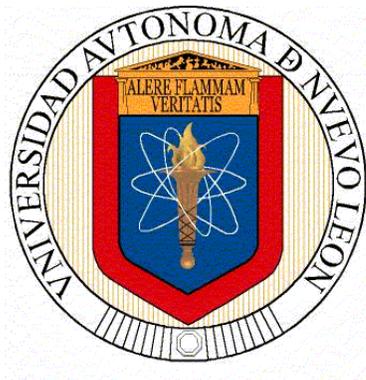


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**SÍNTESIS POR COPRECIPITACIÓN ASISTIDA CON ULTRASONIDO  
DE  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN  
DE SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA**

**PRESENTA:**

**I.Q. EDITH LUÉVANO HIPÓLITO**

**TESIS**

**EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE  
LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**CD. UNIVERSITARIA, SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N. L., NOVIEMBRE 2011**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**SÍNTESIS POR COPRECIPITACIÓN ASISTIDA CON ULTRASONIDO  
DE  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN  
DE SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA**

**PRESENTA:**

**I.Q. EDITH LUÉVANO HIPÓLITO**

**TESIS**

**EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE  
LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**CD. UNIVERSITARIA, SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N. L., NOVIEMBRE 2011**

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

## FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

### DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “**Síntesis por coprecipitación asistida con ultrasonido de  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, caracterización y evaluación de su actividad fotocatalítica**”, realizada por la alumna EDITH LUÉVANO HIPÓLITO, matrícula 1262107, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

#### *El Comité de Tesis*

---

Dr. Azael Martínez de la Cruz

Director de Tesis

---

Dr. Marco Antonio Garza Navarro

Revisor

---

Dr. Isaías Juárez Ramírez

Revisor

Vo. Bo.

---

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. Noviembre 2011

# DEDICATORIA

*A mi amado esposo **Guillermo González Campos** y a mi hija **Luna González Luévano** por su amor, apoyo y por ser mi fuente de inspiración.*

*A mi mamá **Bertha Alicia Hipólito Sánchez** por su gran amor y apoyo incondicional.*

*A **mi familia** por el cariño y apoyo que me han brindado a lo largo de mi vida.*

# AGRADECIMIENTOS

A **DIOS** por haberme permitido realizar este trabajo.

Al **Dr. Azael Martínez de la Cruz** por su paciencia, por sus valiosas enseñanzas y por brindarme su apoyo durante este trabajo.

Al **Dr. Enrique López Cuellar** por su ayuda en la parte de caracterización morfológica de este trabajo.

Al **Departamento de Ecomateriales y Energía** de la Facultad de Ingeniería Civil (U.A.N.L.) por su ayuda en la caracterización estructural de las muestras.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por el apoyo económico en la realización de este trabajo.

A mis compañeros del grupo de investigación **Cecilia, Diana, Daniel y Edgar** por su apoyo y enseñanzas durante la realización de este trabajo.

# ÍNDICE GENERAL

<b>Resumen</b>	1
<b>Capítulo 1.</b>	
<b>Introducción</b>	3
1.1. Antecedentes	3
1.2. Procesos avanzados de oxidación	5
1.3. Fotocatálisis heterogénea	7
1.3.1. Parámetros que influyen en la fotocatálisis heterogénea	9
1.3.2. Molibdato de bismuto $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ como fotocatalizador	10
1.4. Síntesis por ultrasonido	15
1.5. Hipótesis	18
1.6. Objetivos	19
1.6.1. Objetivo general	19
1.6.2. Objetivos específicos	19
<b>Capítulo 2.</b>	
<b>Experimentación</b>	20
2.1. Síntesis de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$	20
2.1.1. Método cerámico tradicional	20
2.1.2. Método de coprecipitación asistida con ultrasonido	20
2.2. Caracterización estructural de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$	22
2.2.1. Difracción de rayos-X en polvo	22
2.3. Propiedades térmicas de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$	22
2.3.1. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial	22
2.4. Caracterización morfológica de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$	22
2.4.1. Microscopía electrónica de barrido	22
2.5. Propiedades ópticas de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$	23
2.5.1. Determinación de la banda de energía prohibida	23
2.6. Propiedades superficiales de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$	23
2.6.1. Determinación del área superficial	23
2.7. Pruebas fotocatalíticas	24
2.7.1. Reactor fotocatalítico	24
2.7.2. Fotodegradación bajo luz solar simulada	25
2.7.3. Determinación del grado de mineralización del colorante	26
2.7.4. Determinación de la participación de radicales $\cdot\text{OH}$ en la reacción fotocatalítica	27
2.7.5. Determinación del efecto de inhibidores de huecos fotogenerados durante el proceso de fotocatálisis	27

**Capítulo 3.**

<b>Resultados y discusión</b>	28
3.1. Síntesis de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	28
3.1.1. Método cerámico tradicional	28
3.1.2. Método de coprecipitación asistida con ultrasonido	28
3.2. Identificación de la fase $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ por difracción de rayos-X en polvo	29
3.2.1. Método cerámico tradicional	30
3.2.2. Método de coprecipitación asistida con ultrasonido	30
3.3. Propiedades térmicas de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	34
3.3.1. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial	34
3.4. Caracterización morfológica de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	39
3.4.1. Microscopía electrónica de barrido	39
3.5. Propiedades ópticas de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	46
3.5.1. Determinación de la banda de energía prohibida	46
3.6. Propiedades superficiales de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	50
3.6.1. Determinación del área superficial BET	50
3.7. Proceso de formación de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ por coprecipitación asistida con ultrasonido	54
3.8. Pruebas fotocatalíticas	55
3.8.1. Fotólisis de rodamina B en disolución acuosa	56
Degradación fotocatalítica de rodamina B en disolución acuosa en presencia de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ sintetizado por el método cerámico tradicional	57
3.8.2. Degradación fotocatalítica de rodamina B en disolución acuosa en presencia de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ sintetizado por coprecipitación asistida con ultrasonido	59
3.8.3.1. Evaluación de la actividad fotocatalítica de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ a diferentes valores de pH	63
3.8.3.2. Efecto del oxígeno disuelto en la reacción fotocatalítica	66
3.8.3.3. Generación de radicales $\cdot\text{OH}$ por $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	71
3.8.3.4. Determinación de la participación de huecos fotogenerados durante el proceso de fotocatalisis en presencia de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	72
3.8.3.5. Efecto de la fuente de radiación en la velocidad de reacción fotocatalítica	74
3.8.3.6. Cambios en los espectros de absorción de rodamina B en el curso de su degradación fotocatalítica	76
3.8.4. Mineralización de rodamina B en presencia de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	81

<b>Capítulo 4. Conclusiones</b>	83
<b>Referencias</b>	85
<b>Apéndice A</b>	89
<b>Apéndice B</b>	90
<b>Apéndice C</b>	92

---

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Clasificación de los procesos avanzados de oxidación.	5
Tabla 2.	Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.	6
Tabla 3.	Métodos de síntesis empleados en la preparación de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ y evaluación de su actividad fotocatalítica.	15
Tabla 4.	Condiciones experimentales de la síntesis de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ vía coprecipitación asistida con ultrasonido.	29
Tabla 5.	Valores de la banda de energía prohibida de la fase $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ sintetizada por el método cerámico tradicional y coprecipitación asistida con ultrasonido.	50
Tabla 6.	Área superficial de las muestras obtenidas por el método cerámico tradicional y coprecipitación asistida con ultrasonido.	52
Tabla 7.	Datos cinéticos de la reacción fotocatalítica de rodamina B bajo radiación tipo solar en presencia de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ sintetizado por coprecipitación asistida con diferentes tiempos de ultrasonido.	62
Tabla 8.	Datos cinéticos de la reacción fotocatalítica de rodamina B bajo radiación tipo solar en presencia de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ a diferentes valores de pH.	65
Tabla 9.	Datos cinéticos de la reacción fotocatalítica de rodamina B bajo radiación tipo solar y flujo constante de oxígeno en presencia de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ obtenido por tratamiento térmico de precursores formados con distintos tiempos de radiación ultrasónica.	69
Tabla 10.	Intermediarios N-deetilados de la molécula inicial de rodamina B.	78

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Variación de la disponibilidad de agua en México durante los últimos años.	4
Figura 2.	Procesos que experimenta una partícula del sólido semiconductor tras una fotoexcitación con energía igual o superior a la de su banda de energía prohibida.	8
Figura 3.	Espectro solar que irradia la Tierra en función de su longitud de onda.	11
Figura 4.	Diagrama de fases del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ .	12
Figura 5.	Estructura tipo Aurivillius de la fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ .	13
Figura 6.	Coordinación de átomos metálicos en la estructura cristalina tipo Aurivillius de la fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ : a) bismuto y b) molibdeno.	13
Figura 7.	Fuentes de energía para reacciones químicas en función del tiempo, presión y energía.	16
Figura 8.	Estructura molecular de la rodamina B.	18
Figura 9.	Esquema experimental de la síntesis de por coprecipitación asistida con ultrasonido.	21
Figura 10.	Reactor utilizado en la degradación de rodamina B.	25
Figura 11.	Diagrama de difracción de rayos-X en polvo del material preparado por el método cerámico tradicional.	30
Figura 12.	Diagramas de difracción de rayos-X en polvo obtenidos durante la síntesis de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ partiendo del precursor formado con 1 hora de radiación ultrasónica.	32
Figura 13.	Diagramas de difracción de rayos-X en polvo obtenidos durante la síntesis de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ partiendo del precursor formado con 2 horas de radiación ultrasónica.	33

---

Figura 14.	Diagramas de difracción de rayos-X en polvo obtenidos durante la síntesis de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ partiendo del precursor formado con 3 horas de radiación ultrasónica.	34
Figura 15.	Análisis térmico simultáneo (TGA/DTA) del precursor formado por radiación ultrasónica de la mezcla de reacción por espacio de 1 hora.	36
Figura 16.	Análisis térmico simultáneo (TGA/DTA) del precursor formado por radiación ultrasónica de la mezcla de reacción por espacio de 2 horas.	36
Figura 17.	Análisis térmico simultáneo (TGA/DTA) del precursor formado por radiación ultrasónica de la mezcla de reacción por espacio de 3 horas.	37
Figura 18.	Imágenes de SEM de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ sintetizado por: a-c) el método cerámico tradicional y d) coprecipitación.	39
Figura 19.	Imágenes de SEM de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ sintetizado por coprecipitación asistida partiendo del precursor formado con 1 hora de ultrasonido a diferentes temperaturas de calcinación; a) 300°C, b) 400°C, c) 450°C y d) 500°C.	40
Figura 20.	Imágenes de SEM de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ sintetizado por coprecipitación asistida partiendo del precursor formado con 2 horas de ultrasonido a diferentes temperaturas; a) 300°C, b) 350°C, c) 400°C, d) 450°C y e) 500°C.	42
Figura 21.	Imágenes de SEM de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ sintetizado por coprecipitación asistida partiendo del precursor formado con 3 horas de ultrasonido a diferentes temperaturas; a) 100°C, b) 450°C y c) 500°C.	43
Figura 22.	Representación esquemática del crecimiento de las partículas de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ sintetizadas por coprecipitación asistida con ultrasonido.	44
Figura 23.	Representación esquemática del daño a la superficie producida por el ultrasonido.	45
Figura 24.	Daño a la superficie del material durante su formación por efecto de radiación ultrasónica durante 1 hora en muestras	46

tratadas térmicamente; a) 400°C, b) 450°C.

Figura 25.	Espectro de absorción UV-Vis de la fase $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ sintetizada por el método cerámico tradicional.	47
Figura 26.	Espectro de absorción UV-Vis de la fase $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ sintetizada por coprecipitación asistida con 1 hora de ultrasonido.	48
Figura 27.	Espectro de absorción UV-Vis de la fase $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ sintetizada por coprecipitación asistida con 2 horas de ultrasonido.	48
Figura 28.	Espectros de absorción UV-Vis de la fase $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ sintetizada por coprecipitación asistida con 3 horas de ultrasonido.	49
Figura 29.	Curvas de adsorción-desorción de la fase $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ obtenida a 450°C a partir del precursor formado por radiación ultrasónica por: a) 1 hora, b) 2 horas, c) 3 horas y d) método cerámico tradicional (550°C).	51
Figura 30.	Espectro de absorción UV-Vis para una disolución acuosa de rodamina B a 5 ppm.	55
Figura 31.	Estabilidad de una solución acuosa de rodamina B a 5 ppm bajo la radiación de una lámpara de Xe de 5600 K.	56
Figura 32.	Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación bajo radiación tipo solar utilizando $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ obtenido por el método cerámico tradicional.	57
Figura 33.	Logaritmo natural de $(C/C_0)$ versus tiempo de reacción utilizando el fotocatalizador $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ obtenido por el método cerámico tradicional.	58
Figura 34.	Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación fotocatalítica en presencia de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ sintetizado por tratamiento térmico del precursor formado con 1 hora de ultrasonido.	60
Figura 35.	Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación fotocatalítica en presencia de $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ sintetizado por tratamiento térmico del precursor formado con 2	60

horas de ultrasonido.

- Figura 36. Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación fotocatalítica en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado por tratamiento térmico del precursor formado con 3 horas de ultrasonido. 61
- Figura 37. Estabilidad de la molécula de rodamina B en disolución acuosa a diferentes valores de pH. 63
- Figura 38. Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación fotocatalítica bajo radiación tipo solar en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado por coprecipitación asistida con ultrasonido (2h) a diferentes valores de pH. 64
- Figura 39. Cambio en la concentración de rodamina B bajo radiación tipo solar suministrando un flujo constante de oxígeno. 67
- Figura 40. Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación fotocatalítica en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado a partir del precursor formado con 1 hora de ultrasonido; a) sin  $\text{O}_2$  y b) con un flujo constante de  $\text{O}_2$ . 67
- Figura 41. Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación fotocatalítica en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado a partir del precursor formado con 2 horas de ultrasonido; a) sin  $\text{O}_2$  y b) con un flujo constante de  $\text{O}_2$ . 68
- Figura 42. Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación fotocatalítica en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado a partir del precursor formado con 3 horas de ultrasonido; a) sin  $\text{O}_2$  y b) con un flujo constante de  $\text{O}_2$ . 68
- Figura 43. Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación fotocatalítica en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado a partir del precursor formado con 2 horas de ultrasonido, con y sin flujo constante de  $\text{N}_2$ . 70
- Figura 44. Cambios en el espectro de fluorescencia observados durante la radiación de la lámpara de Xe sobre una dispersión de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  en medio básico y en presencia de ácido tereftálico. 71

---

Figura 45.	Efecto de la adición del ion yoduro en el proceso de degradación fotocatalítica de rodamina B en presencia de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ .	73
Figura 46.	Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación fotocatalítica con diferentes fuentes de radiación en presencia de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ obtenido por coprecipitación asistida con ultrasonido.	75
Figura 47.	Cambios en el espectro de absorción de la disolución de rodamina B a diferentes tiempos de exposición a radiación tipo solar en presencia de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ obtenido a partir del precursor formado con 2 horas ultrasonido.	77
Figura 48.	Identificación de intermediarios de reacción durante la degradación fotocatalítica de rodamina B en presencia de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ bajo radiación tipo solar.	79
Figura 49.	Mecanismo de degradación de rodamina B mediante el proceso de de-etilación.	80
Figura 50.	Mineralización de rodamina B en presencia de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ obtenido por coprecipitación asistida con ultrasonido	81

## RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolló un nuevo método de síntesis del óxido semiconductor  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  por coprecipitación asistida con ultrasonido. Durante el seguimiento de la ruta de síntesis se observó el efecto de variables como el tiempo de radiación ultrasónica y la temperatura de calcinación en las propiedades finales del óxido.

El  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado bajo diferentes condiciones experimentales fue caracterizado estructuralmente por difracción de rayos-X en polvo (DRX), térmicamente mediante un análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA-DTA), morfológicamente por microscopía electrónica de barrido (SEM) y ópticamente a través de espectroscopía de reflectancia difusa (DRS). Asimismo, las propiedades texturales se caracterizaron mediante fisisorción de nitrógeno por el método BET.

La actividad fotocatalítica de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado bajo diferentes condiciones experimentales se determinó en la reacción de degradación fotocatalítica de rodamina B en disolución acuosa bajo radiación tipo solar. La mayor actividad fotocatalítica de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  se presentó en el material que partió del precursor formado con 2 horas de ultrasonido y con un tratamiento térmico de 350°C. Los resultados obtenidos indican que la velocidad de fotodegradación fue incrementada 21 veces respecto a la del mismo óxido sintetizado por el método cerámico tradicional.

Se estudió la influencia de variables en la velocidad de reacción fotocatalítica como el pH de la dispersión y el suministro de oxígeno. Adicionalmente se determinó la participación de huecos ( $h^+$ ) y radicales

hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) en el curso de la reacción fotocatalítica, con la finalidad de proponer un mecanismo de degradación del colorante orgánico. En este sentido, dos posibles mecanismos de la degradación de rodamina B son propuestos, un proceso fotocatalítico convencional mediante la formación del par hueco-electrón en el semiconductor y un proceso de fotosensitización de la molécula del colorante. Asimismo, el análisis de carbón orgánico total reveló que fue posible llevar a cabo la mineralización del colorante orgánico a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  por la acción fotocatalítica de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ .

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. ANTECEDENTES

En las últimas décadas la actividad humana ha limitado la disponibilidad de agua en el planeta. Actualmente, más de la mitad de los países del mundo tiene una baja disponibilidad del recurso hídrico y una tercera parte padece escasez. México se encuentra entre los países con una baja disponibilidad de agua, la cual ha ido disminuyendo drásticamente desde hace más de 50 años como se muestra en la figura 1 [1].

Los efluentes industriales y domésticos, la disposición inadecuada de desechos sólidos y la aplicación de pesticidas y plaguicidas en la agricultura son fuentes permanentes de contaminación del agua. Debido a lo anterior, muchos de los compuestos orgánicos e inorgánicos que se han identificado en aguas residuales han sido objeto de regulación debido a su toxicidad o efectos biológicos a corto y largo plazo.

El tratamiento de aguas residuales resulta un problema muy complejo debido a la gran variedad de sustancias químicas presentes así como sus niveles de concentración. Entre los métodos usados para el tratamiento de aguas residuales se encuentran los procesos físicos (no destructivos) tales como adsorción, desorción, extracción en fase líquida con disolventes, así como

la tecnología de membranas (ultrafiltración y nanofiltración). Sin embargo, la eficiencia de estos procesos es baja además que sólo transfieren los contaminantes a otro estado físico o medio [2].

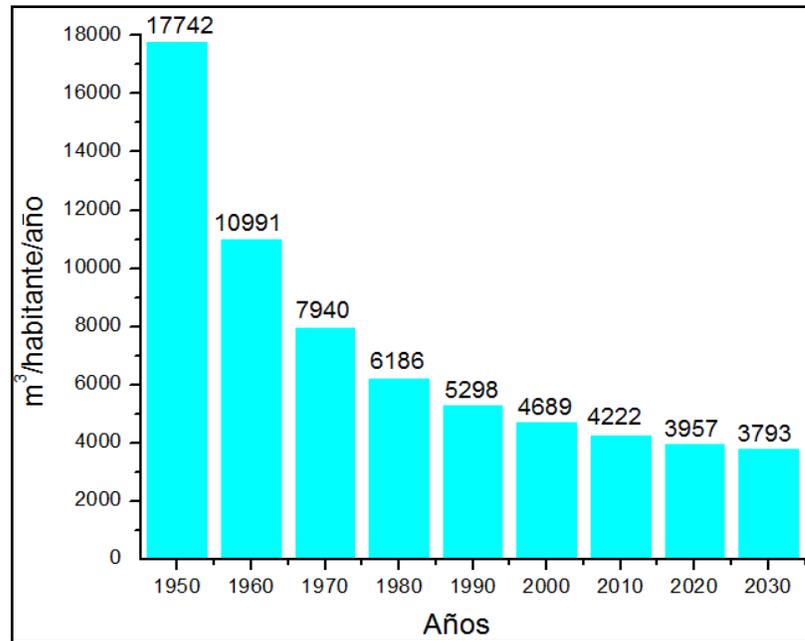


Figura 1. Variación de la disponibilidad de agua en México durante los últimos años [1].

Existen tratamientos alternos a los procesos físicos tales como tratamientos biológicos y oxidaciones químicas (incineración, oxidación catalítica y procesos avanzados de oxidación) dependiendo de la concentración y caudal del efluente. En el caso de la técnica de incineración, el carácter oxidable de la materia orgánica presente en aguas residuales hace que la transformación en compuestos no tóxicos consista, en último extremo, en la mineralización a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  [2]. No obstante, durante la incineración hay productos secundarios de reacción como los óxidos de nitrógeno que son altamente contaminantes del aire. En los últimos años se está recurriendo a procesos avanzados de oxidación con la finalidad de alcanzar una mayor

conversión de los contaminantes presentes en aguas residuales y así alcanzar las concentraciones mínimas requeridas por las legislaciones medioambientales.

## 1.2. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes mediante la producción de radicales  $\cdot\text{OH}$  [3]. La tabla 1 muestra la clasificación de los PAOs como procesos homogéneos y heterogéneos, dependiendo de cómo se generen los radicales  $\cdot\text{OH}$ .

Tabla 1. Clasificación de los procesos avanzados de oxidación.

Procesos homogéneos	
Sin aporte externo de energía	Ozonización en medio alcalino
	Ozonización con $\text{H}_2\text{O}_2$
	Proceso Fentón ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )
Con aporte externo de energía	Ozonización y radiación UV
	$\text{H}_2\text{O}_2$ y radiación UV
	$\text{O}_3$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ y radiación UV
	Foto-Fentón ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )
	Fotólisis en el UV a vacío
Energía procedente de Ultrasonido (US)	Ozonización y US
	$\text{H}_2\text{O}_2$ y US
Electroquímica	Oxidación electroquímica
	Oxidación anódica
	Electro-Fenton
Procesos heterogéneos	
Ozonización catalítica	
Ozonización fotocatalítica	
Fotocatálisis heterogénea	

Los radicales  $\cdot\text{OH}$  son especies extraordinariamente reactivas que atacan a la mayor parte de los compuestos orgánicos con constantes de velocidad del orden de  $1 \times 10^6 - 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [4]. Como se muestra en la tabla 2, el radical  $\cdot\text{OH}$  tiene un potencial de oxidación de 2.8 V a 25°C, el cual se encuentra sólo por debajo del correspondiente al flúor, entre los de las especies con mayor poder oxidante. La elevada reactividad del radical  $\cdot\text{OH}$  deriva en una baja selectividad, lo cual es una característica deseable para su aplicación en la eliminación de contaminantes de aguas residuales dada la diversidad de especies químicas presentes.

Tabla 2. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes [5].

Especie	$E^0$ (V, 25°C) Vs NHE
Flúor	3.03
<b>Radical hidroxilo (<math>\cdot\text{OH}</math>)</b>	<b>2.80</b>
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Existen numerosas ventajas de los PAOs sobre los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales, como por ejemplo que: (a) transforman los contaminantes químicamente; (b) el grado de mineralización alcanzado es muy alto respecto a los métodos tradicionales; (c) eliminan una mayor cantidad de contaminantes resistentes a otros métodos de tratamiento; (d) son muy eficientes al trabajar con contaminantes a bajas concentraciones

(ppb); (e) son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos como la desinfección; (f) mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada; (g) consumen menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración) y por último; (h) eliminan posibles efectos dañinos sobre la salud de las personas y los seres vivos que habitan los ecosistemas al consumir agua contaminada. Debido a ello, los procesos homogéneos sin y con aporte externo de energía, así como la fotocatalisis heterogénea, están en algunos casos total o parcialmente comercializados. En virtud del interés del presente trabajo de investigación, a continuación se describirá el PAO denominado fotocatalisis heterogénea.

### 1.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es un proceso avanzado de oxidación que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante, visible o ultravioleta (UV) por un sólido, que generalmente es un óxido semiconductor de banda ancha. Si el sólido semiconductor es excitado con una energía que iguale o supere su energía de banda prohibida ( $E_g$ ), se promoverá un electrón ( $e^-$ ) de su banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco ( $h^+$ ) en su BV. El par hueco-electrón generado puede migrar separadamente a la superficie del sólido y reaccionar por separado con especies ahí adsorbidas. Sin embargo, las cargas fotogeneradas pueden experimentar, paralelamente, un proceso de recombinación, que da lugar a la disipación de la energía previamente adsorbida en forma de calor. Este proceso puede ocurrir tanto en la superficie como en el interior de la partícula. La figura 2 esquematiza el proceso de excitación de un semiconductor por acción de radiación electromagnética con energía superior a la de su energía de banda prohibida y las reacciones redox que pueden ocurrir en su superficie.

Los electrones fotogenerados en la banda de conducción pueden reaccionar con el oxígeno adsorbido en la superficie del sólido como lo muestra la ecuación 1. Asimismo, los huecos presentes en la banda de valencia pueden reaccionar con las moléculas del agua o iones hidroxilo adsorbidos, generando radicales  $\cdot\text{OH}$  y protones de acuerdo a la ecuación 2.

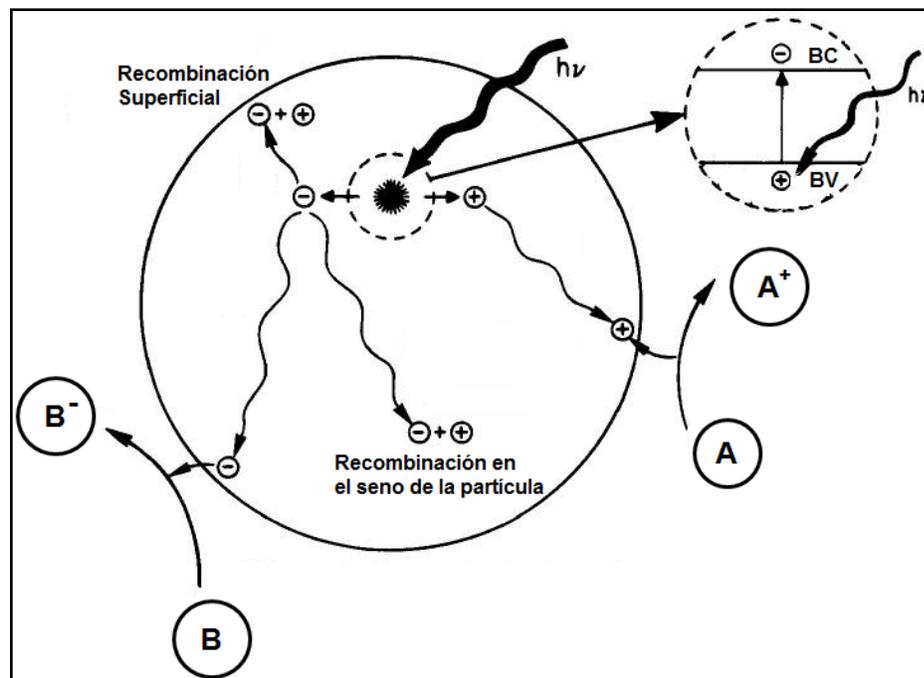


Figura 2. Procesos que experimenta una partícula del sólido semiconductor tras una fotoexcitación con energía igual o superior a la de su banda de energía prohibida ( $E_g$ ) [6].

### 1.3.1. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Con la finalidad de lograr un mayor grado de mineralización de compuestos orgánicos es importante considerar parámetros que afecten positiva o negativamente al proceso de fotocatalisis. Como se explicó en la sección anterior, el proceso de recombinación de especies fotogeneradas ( $h^+$ ,  $e^-$ ) no es deseable ya que disminuye el número de electrones ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ) que pueden reaccionar con las especies adsorbidas en la superficie del sólido. Para reducir el proceso de recombinación es importante considerar las siguientes propiedades:

- **Tamaño de partícula.** Al tener un menor tamaño de partícula se disminuye la probabilidad de que el proceso de recombinación de cargas ( $h^+$ ,  $e^-$ ) tenga lugar, en virtud de la reducción en el camino a recorrer por el par hueco-electrón, desde la zona de su generación hasta la superficie de la partícula.
- **Área superficial.** Una característica deseable del material sólido semiconductor es una alta área superficial, lo cual favorece la adsorción de una mayor cantidad de moléculas del contaminante a degradar en su superficie, luego de que éstas reaccionen con las especies fotogeneradas ( $h^+$ ,  $e^-$ ).
- **Cristalinidad.** El aumentar la cristalinidad del sólido semiconductor proporciona una menor concentración de defectos, lo cual aumenta la eficacia en el proceso de separación de cargas, debido a que los

defectos pueden actuar como centros de recombinación de pares hueco-electrón.

Cabe destacar que cuando el fotocatalizador se utiliza en dispersión, su actividad óptima es alcanzada a una concentración donde las partículas estén iluminadas eficientemente. Asimismo, características de diseño del reactor utilizado, como la geometría, el régimen de flujo, mezclado e interacción entre reactivos y fotocatalizador, juegan un papel crucial en el proceso fotocatalítico.

### 1.3.2. MOLIBDATO DE BISMUTO $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ COMO FOTOCATALIZADOR

El material utilizado por excelencia como fotocatalizador es el  $\text{TiO}_2$  en su forma cristalina de anatasa debido a su fotoestabilidad, alta inercia ante la corrosión química, baja toxicidad y bajo costo [7]. Sin embargo, el valor de su banda de energía prohibida de 3.2 eV limita su aplicación al poder ser activado sólo con radiación UV, la cual constituye menos del 4% del espectro solar (véase figura 3). Diversos trabajos han sido realizados con el fin de sintetizar fotocatalizadores activos en la región visible del espectro solar, como ejemplo basta mencionar a los óxidos  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CaIn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaCo}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  [7-14].

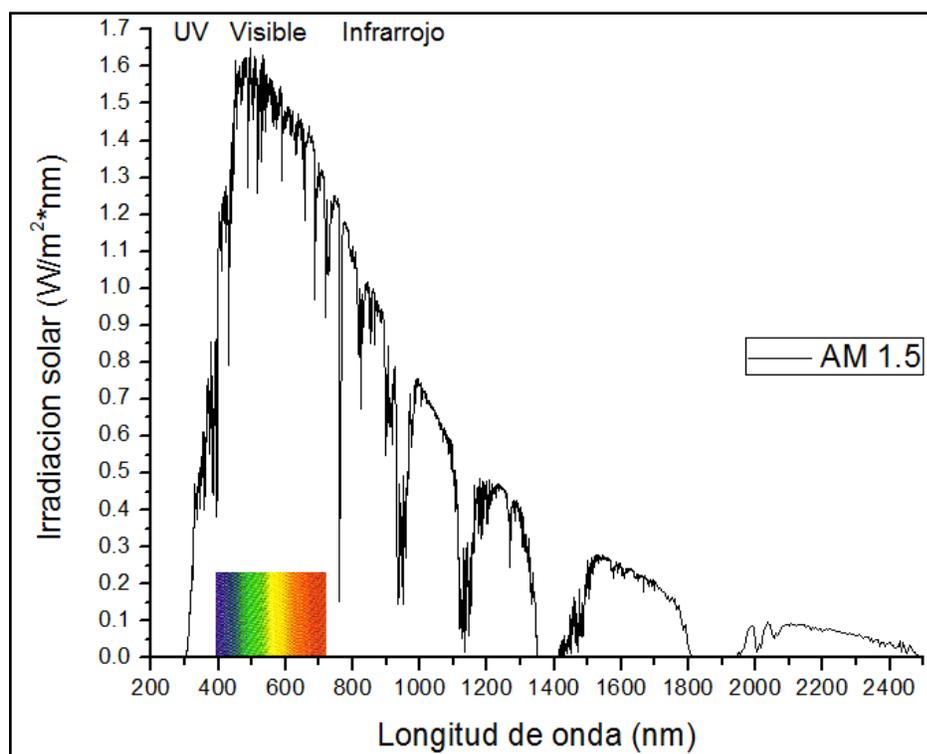


Figura 3. Espectro solar que irradia la Tierra en función de la longitud de onda.

De entre los óxidos reportados en el diagrama de fases  $Bi_2O_3$ - $MoO_3$ , los óxidos de estequiometría  $\alpha$ - $Bi_2Mo_3O_{12}$ ,  $\beta$ - $Bi_2Mo_2O_9$  y  $\gamma$ - $Bi_2MoO_6$  han recibido especial atención debido a la aplicación que tienen en catálisis heterogénea como catalizadores en la reacción de oxidación de olefinas para la producción de aldehídos o nitruros insaturados (véase figura 4) [15]. A pesar de sus rendimientos catalíticos similares, las fases  $\alpha$  y  $\beta$  difieren sustancialmente en estructura cristalina respecto a la fase  $\gamma$ . La estructura cristalina que poseen las fases  $\alpha$  y  $\beta$  puede ser descrita como una tipo fluorita con deficiencias en las posiciones de oxígeno, mientras que la fase  $\gamma$  cristaliza en una estructura tipo Aurivillius [16].

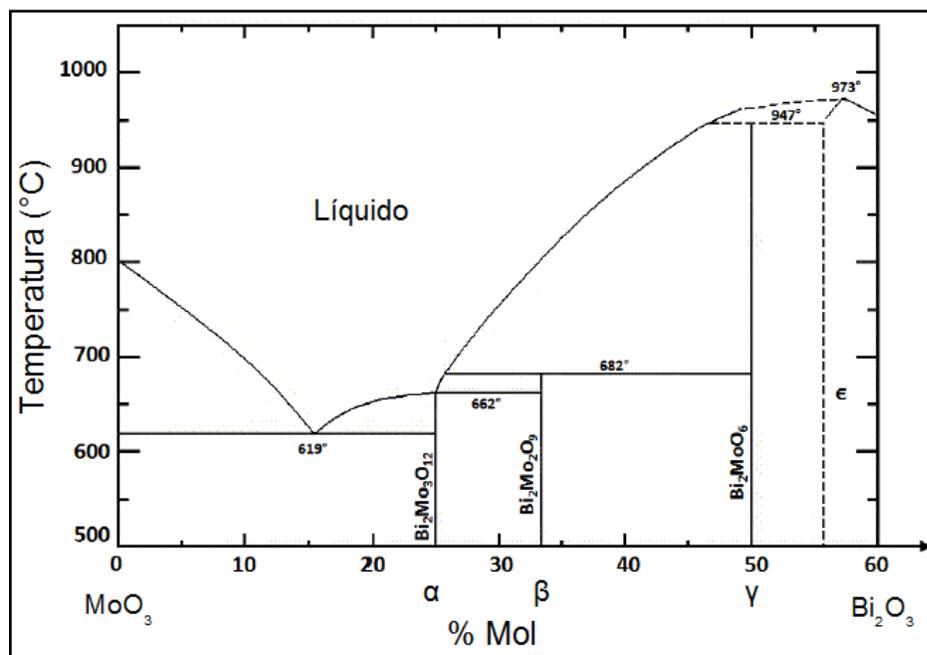


Figura 4. Diagrama de fases del sistema Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> [17].

En particular, la fase  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> presenta tres polimorfos:  $\gamma$ (L),  $\gamma$ (H) y  $\gamma$ (I) [18]. Los polimorfos de más baja y alta temperatura,  $\gamma$ (L)-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> y  $\gamma$ (H)-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, respectivamente, son estables, mientras que  $\gamma$ (I)-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> es un polimorfo metaestable y un intermediario entre  $\gamma$ (L) y  $\gamma$ (H) [19]. Kodama y Watanabe estudiaron la transformación de los polimorfos  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> y concluyeron que ocurre una transformación reversible a 570°C de  $\gamma$ (L)  $\rightleftharpoons$   $\gamma$ (I) y a 604°C se presenta una transformación irreversible de  $\gamma$ (I)  $\rightarrow$   $\gamma$ (H) [20].

El  $\gamma$ (L)-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> cristaliza en una estructura tipo Aurivillius, la cual está compuesta por láminas (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> que separan a capas de octaedros tipo perovskita de composición (MoO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> (véase figura 5). La coordinación de los átomos de bismuto se muestra en la figura 6a, donde los átomos de oxígeno están asimétricamente dispuestos debido a la presencia del par de electrones libres del átomo de bismuto. Por otro lado, la coordinación del átomo de

molibdeno se muestra en la figura 6b, la cual está formada por seis átomos de oxígeno formando un octaedro (tipo perovskita) [21].



Figura 5. Estructura cristalina tipo Aurivillius de la fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  [22].

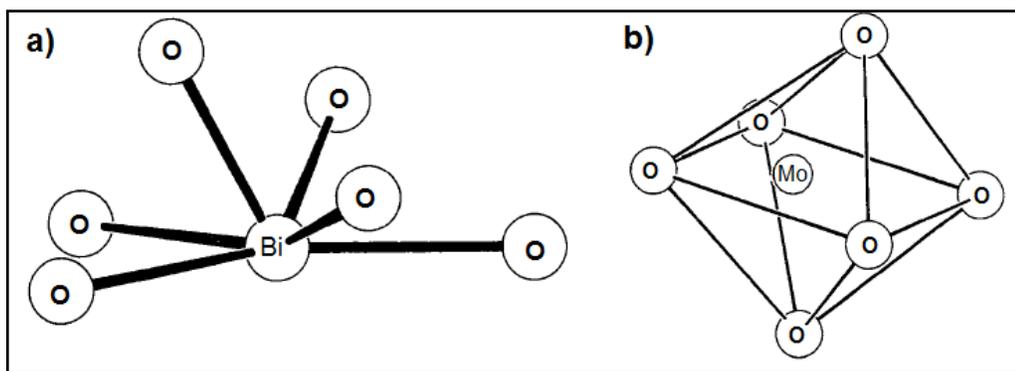


Figura 6. Coordinación de átomos metálicos en la estructura cristalina tipo Aurivillius de la fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ : a) bismuto y b) molibdeno [21].

Diversos autores han reportado la actividad fotocatalítica en el visible del polimorfo  $\gamma$ (L)- $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  debido a su banda de energía prohibida  $< 3$  eV. Por lo anterior, en la literatura es posible encontrar diversos métodos propuestos para la síntesis de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ , en los cuales se destaca su potencial aplicación como fotocatalizador alternativo al  $\text{TiO}_2$  en reacciones de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso. Asimismo, se han propuesto diferentes métodos de síntesis de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  para la mejora de sus propiedades morfológicas y texturales. De entre los métodos de síntesis en medio acuoso, se puede hacer énfasis en el método de coprecipitación de sales inorgánicas, el cual es un método sencillo y relativamente barato. Sin embargo, este método provee materiales con área superficiales relativamente pequeñas y tamaños de partícula superior a los 500 nm, debido a que la fase se obtiene a partir de un tratamiento térmico adicional de  $450^\circ\text{C}$  favoreciendo el proceso de sinterización de las partículas [23]. Por lo anterior, es importante desarrollar un método de síntesis novedoso para la obtención de la fase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  a más bajas temperaturas, y así obtener una mayor área superficial y un menor tamaño de partícula, en aras de disminuir la probabilidad de que el proceso de recombinación del par hueco-electrón tenga lugar ( $h^+$ ,  $e^-$ ).

La tabla 3 recopila los antecedentes más relevantes sobre la preparación de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  por diferentes rutas de síntesis, sus propiedades texturales y su aplicación en fotocatalisis heterogénea.

Tabla 3. Métodos de síntesis empleados en la preparación de  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> y evaluación de su actividad fotocatalítica.

Método de síntesis	T (°C)	E <sub>g</sub> (eV)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Actividad fotocatalítica	Referencia
Precursor complejo amorfo	450	2.53	4.5	rhB	[14]
Sales fundidas	350	2.60	-	rhB	[24]
Hidrotermal	140	2.70	3.5	O <sub>2</sub> /AgNO <sub>3</sub>	[25]
	180	2.59	-	rhB y MB	[26]
Solvotermal/Microondas	160	2.53	32.3	rhB	[22]
Hidrotermal/Microondas	550	-	10.8	MB	[27]
Combustión	500	2.51	<1	rhB, MB, MV, CR y OG	[28]
Coprecipitación	450	2.44	2.3	rhB, IC	[23]

rhB, rodamina B, MB, azul de metileno, MV, metil violeta, CR, rojo congo, OG naranja G e IC, indigo carmín.

#### 1.4. SÍNTESIS POR ULTRASONIDO

La síntesis asistida con irradiación ultrasónica es un método eficiente para la preparación de nanopartículas, debido a los efectos proporcionados por la cavitación sobre las reacciones químicas. La cavitación es un proceso físico de formación, crecimiento e implosión de burbujas (cavidades gaseosas) en el líquido irradiado. Este proceso induce temperaturas y presiones locales muy altas que favorecen los cambios químicos (~5000 K, ~1000 bar) al incrementar la interacción entre energía y materia. Comparada con los métodos tradicionales, la irradiación ultrasónica proporciona condiciones de reacción inusuales (temperaturas y presiones altas por intervalos cortos de tiempo en líquidos) que no pueden ser alcanzadas por otras fuentes de energía (véase figura 7) [29].

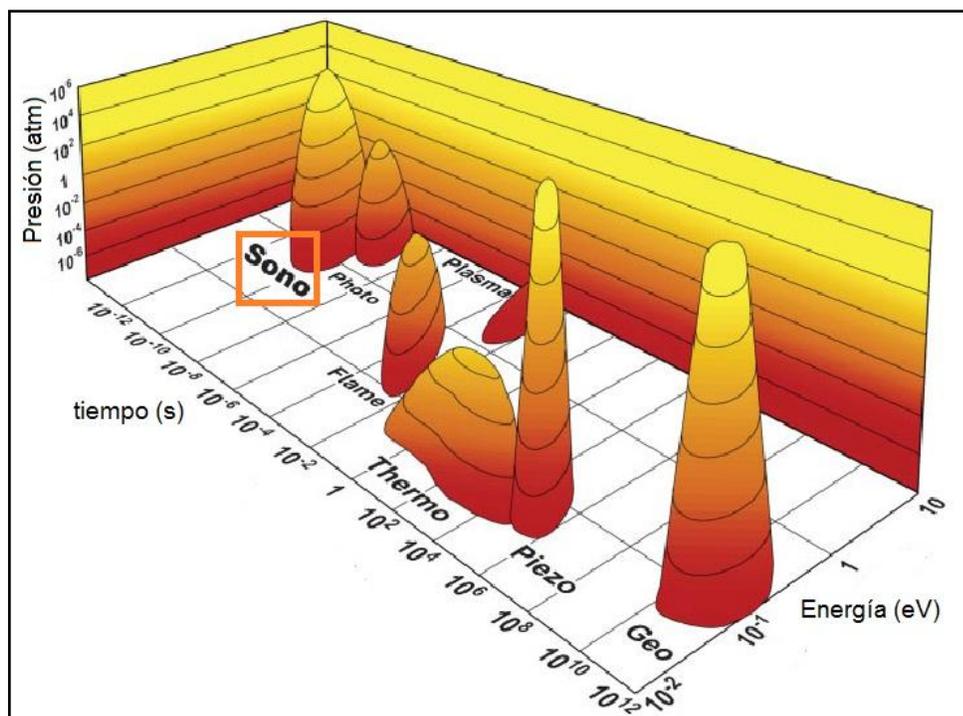


Figura 7. Fuentes de energía para reacciones químicas en función de tiempo, presión y energía [30].

Se han desarrollado diversas teorías para explicar el rompimiento de enlaces químicos bajo condiciones de radiación ultrasónica en un intervalo entre 20 KHz y 10 MHz. Una de estas teorías sugiere un mecanismo de alta temperatura focal para explicar el rompimiento de enlaces químicos durante el colapso de una burbuja. Esta teoría postula que, bajo radiación ultrasónica, es posible alcanzar temperaturas en intervalos de entre 5000 y 25000 K durante el colapso de una burbuja [31], lo cual, considerando que dicho colapso ocurre a tiempos de inferiores a 1 ns, implica tasas de enfriamiento sumamente altas ( $1 \times 10^{11}$  K/s) [32,33]. Esta condición impide la organización cristalina del material, conduciendo a la obtención de nanopartículas de materiales amorfos, cuando son utilizados como precursores de la reacción compuestos volátiles. No obstante, aunque la razón por la que se obtienen materiales amorfos por

este método es hasta cierto punto clara, el por qué éstos muestran tamaños en escala nanométrica ( $< 100$  nm) no es del todo comprendido. Sin embargo, una posible explicación de este fenómeno podría estar asociada a la cinética de la formación de nanopartículas en la disolución bajo radiación ultrasónica, toda vez que su nucleación y posterior crecimiento se encuentra limitado por el tiempo de duración entre los eventos de colapsos de burbujas. En consideración de ello, es seguro decir que, si el precursor del producto es un material no volátil, la reacción ocurrirá en un radio de aproximadamente de 200 nm alrededor del punto en donde el evento de colapso de una burbuja tuvo lugar [34]. Así, la reacción sonoquímica producirá nanopartículas amorfas o cristalinas dependiendo de la temperatura alcanzada en la región circundante al punto de colapso de la burbuja. Es importante hacer notar que las reacciones sonoquímicas para la formación de sólidos inorgánicos conducen normalmente a la formación de nanomateriales.

En el presente trabajo se desarrolló un nuevo método de síntesis para la obtención de la fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  por coprecipitación asistida con ultrasonido, con el objetivo de proporcionar energía adicional al medio de reacción durante el proceso de nucleación de las partículas. Lo anterior deriva en la posibilidad de obtener al molibdato a más bajas temperaturas que la reportada ( $450^\circ\text{C}$ ) y buscar una mejora en sus propiedades morfológicas y texturales. También a manera de comparación, se llevó a cabo la síntesis de la fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  mediante el método cerámico tradicional.

La actividad fotocatalítica del óxido  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  fue evaluada bajo radiación tipo solar y se eligió la rodamina B ( $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ ) como molécula modelo a degradar. El colorante orgánico es usado como colorante en la industria textil y cosmética, es altamente soluble en agua, poco fotosensible y

resistente a la degradación bacteriana. Cabe destacar su toxicidad en el sistema nervioso y reproductivo, así como su cancerogenicidad [35]. La figura 8 muestra la estructura molecular de la molécula del colorante.

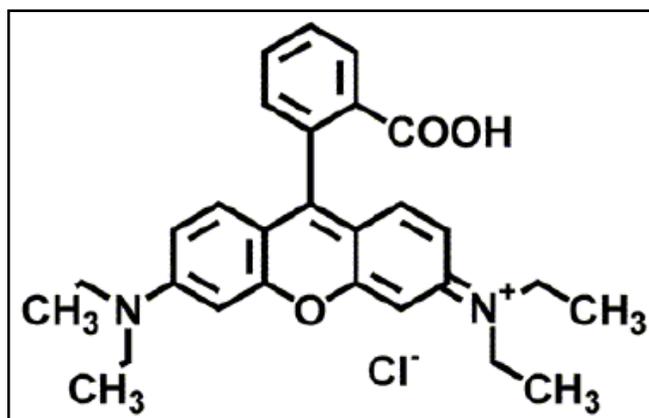


Figura 8. Estructura molecular de la rodamina B.

## 1.5. HIPÓTESIS

La síntesis por coprecipitación asistida con ultrasonido permitirá la obtención del óxido cristalino  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  con propiedades morfológicas y texturales que potencien su actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B en disolución acuosa en condiciones de radiación solar simulada.

## 1.6. OBJETIVOS

### 1.6.1. OBJETIVO GENERAL

- Sintetizar y caracterizar la fase cristalina  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  por coprecipitación asistida con ultrasonido y evaluar sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de rodamina B bajo radiación tipo solar.

### 1.6.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Sintetizar  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  por coprecipitación asistida con ultrasonido, evaluando el efecto del tiempo de radiación ultrasónica en el proceso de formación del óxido.
2. Caracterizar las propiedades estructurales (difracción de rayos-X en polvo, térmicas (análisis termogravimétrico y térmico diferencial), morfológicas (microscopía electrónica de barrido), ópticas (espectroscopía de reflectancia difusa) y superficiales (método BET) de los materiales sintetizados.
3. Evaluar la actividad fotocatalítica de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  obtenido a diferentes tiempos de exposición a irradiación ultrasónica mediante la reacción de degradación de un colorante orgánico (rodamina B) en disolución acuosa bajo radiación solar simulada y bajo diferentes variables experimentales (pH y suministro de  $\text{O}_2$ ).
4. Determinar la participación de especies altamente reactivas ( $\cdot\text{OH}$  y  $\text{h}^+$ ) durante la degradación de rodamina B en disolución acuosa en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  bajo radiación tipo solar.

## CAPÍTULO 2. EXPERIMENTACIÓN

### 2.1. SÍNTESIS DE $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

#### 2.1.1. MÉTODO CERÁMICO TRADICIONAL

Para la síntesis de la fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  por el método cerámico tradicional se pesaron cantidades estequiométricas de los óxidos  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99%) y  $\text{MoO}_3$  (Aldrich, 99%), posteriormente se colocaron en un mortero de ágata donde fueron homogeneizados con ayuda de acetona. La mezcla se colocó en un crisol de porcelana y se calcinó en un horno eléctrico a  $550^\circ\text{C}$  durante 96 horas [36]. A continuación, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se transfirió a un mortero de ágata donde el producto en forma de polvo policristalino fue homogeneizado.

#### 2.1.2. MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN ASISTIDA CON ULTRASONIDO

Para la preparación de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  por el método de coprecipitación se utilizaron como reactivos de partida  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99%) y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99%). A partir de dichas sales se prepararon dos soluciones acuosas por separado:

- a)  $1.968 \times 10^{-2}$  moles de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  fueron disueltos en 100 mL de una solución acuosa de  $\text{HNO}_3$  al 10% (V/V).
- b)  $1.405 \times 10^{-3}$  moles de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  fueron disueltos en 100 mL de agua destilada.

La solución de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  fue añadida lentamente (5 mL/min) en la solución de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  con agitación vigorosa produciendo una suspensión amarillenta. Durante la preparación del material, el pH de la solución resultante fue ajustado a 3.0 utilizando una solución 2 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  [23].

Posteriormente, la solución fue expuesta a radiación ultrasónica (70W, 40 kHz) en un baño de ultrasonido convencional a  $60^\circ\text{C}$  por 1, 2 y 3 horas, respectivamente, bajo atmósfera de aire (Figura 9). Terminado el tratamiento ultrasónico, la mezcla resultante fue calentada a  $100^\circ\text{C}$  en una plancha eléctrica favoreciendo la lenta evaporación del solvente, hasta la formación de un sólido amarillo pálido que fue utilizado como precursor de la fase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ . Con el fin de eliminar subproductos de reacción y favorecer la cristalización de la fase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ , el material precursor fue tratado térmicamente en aire a 300, 350, 400, 450 y  $500^\circ\text{C}$  durante 96 horas con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

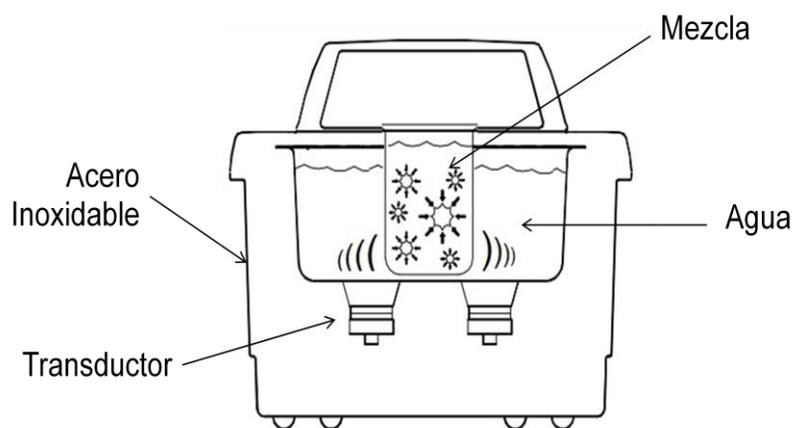


Figura 9. Esquema experimental de la síntesis de por coprecipitación asistida con ultrasonido.

## **2.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>**

### **2.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO**

La caracterización estructural de las muestras preparadas se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo, utilizando un difractómetro BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS D8 con radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), con detector de centelleo y filtros de níquel. Las mediciones se hicieron en un intervalo  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $70^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.05^\circ$  y un tiempo de 0.5 segundos por cada paso, utilizando un portamuestras de acrílico para la deposición de la muestra.

## **2.3. PROPIEDADES TÉRMICAS DE $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>**

### **2.3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL**

Con la finalidad de conocer el mecanismo de descomposición térmica del precursor de la fase  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, así como los cambios asociados a ella, se realizó de manera simultánea el análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA). Para lo anterior se utilizó un equipo Perkin Elmer Precisely modelo STA 6000. El análisis se realizó en una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 20 mL/min y una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## **2.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>**

### **2.4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

La caracterización morfológica de las muestras se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo NOVA NanoSEM 200 marca FEI. El modo de trabajo para las muestras

semiconductoras fue a bajo vacío con un voltaje máximo de 30 kV. Las muestras fueron preparadas colocando el polvo sobre una cinta conductora de grafito.

## **2.5. PROPIEDADES ÓPTICAS DE $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>**

### **2.5.1. DETERMINACIÓN DE LA BANDA DE ENERGÍA PROHIBIDA**

El valor de la banda de energía prohibida ( $E_g$ ) de la fase  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> se determinó de manera indirecta en un espectrofotómetro Perkin Elmer Precisely Lambda 35 UV/Vis con esfera de integración. La muestra fue colocada en bolsas de polietileno de 1 cm x 1 cm para su medición, excepto en el blanco en donde se utilizó la bolsa vacía. Posteriormente se realizó un barrido de 200 a 700 nm.

## **2.6. PROPIEDADES SUPERFICIALES DE $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>**

### **2.6.1. DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL**

La determinación del área superficial de las muestras obtenidas se llevó a cabo mediante la técnica Brunauer Emmett Teller (BET) utilizando un equipo Minisorp II, Bel-Japan. Las muestras fueron desgasificadas previamente mediante un tratamiento térmico de 100°C a vacío por 24 horas. Posteriormente, fueron realizadas isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> gas sobre las muestras a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C).

## 2.7. PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS

### 2.7.1. REACTOR FOTOCATALÍTICO

Las reacciones de degradación de rodamina B fueron hechas en un reactor fotocatalítico tipo Batch (Figura 10), el cual fue desarrollado por nuestro grupo de investigación y descrito previamente en literatura [37]. Tal reactor consta de 3 secciones:

- a) Reactor.- Recipiente en forma cilíndrica, en el cual ocurren las reacciones de fotodegradación. Durante toda la reacción se mantiene la agitación ( $V=500$  mL).
- b) Sistema de enfriamiento.- Dentro de esta sección circula agua a  $20^{\circ}\text{C}$  con un flujo de  $15$  L/min con el objetivo de mantener a  $25\pm 1^{\circ}\text{C}$  la temperatura de la dispersión fotocatalizador-solución del colorante.
- c) Tapa del reactor.- Es aquí donde se coloca la lámpara de Xenón utilizada. Además cuenta con dos orificios, uno de ellos se utiliza para tomar alícuotas a diferentes tiempos durante la reacción y en el segundo orificio se coloca un termómetro para monitorizar la temperatura dentro del reactor, o bien, una manguera conectada a un tanque de oxígeno para inyectar el gas al sistema.

Se trabajó con un volumen inicial de  $250$  mL de una disolución de rodamina B con una concentración de  $5$  ppm en cada una de las pruebas fotocatalíticas. Como fuente de irradiación de luz visible se eligió una lámpara de Xenón de  $5,600$  K, debido a que es la lámpara que reproduce más fielmente la irradiación proveniente del sol en un día soleado y representa un balance equivalente de energía ultravioleta-visible entre la lámpara y el espectro solar. La lámpara emite un flujo luminoso de  $85,000$  luxes y radiación

heterocromática. Cabe mencionar que una porción de la radiación UV se redució con el empleo de vidrio borosilicato que actuó como un filtro natural, mientras que la porción de radiación infrarroja se eliminó con el empleo del sistema de recirculación de agua a  $25\pm 1^\circ\text{C}$ .



Figura 10. Reactor utilizado en la degradación de rodamina B.

### 2.7.2. FOTODEGRADACIÓN BAJO LUZ SOLAR SIMULADA

Para cada experimento realizado se pesaron 250 mg del fotocatalizador, el cual fue transferido a un matraz de aforación que contenía 250 mL de una solución acuosa de rodamina B de concentración 5 mg/mL. Posteriormente, el matraz se colocó en un baño de ultrasonido durante 10 minutos con el fin de eliminar agregados. Después de esto, la dispersión fue transferida al reactor fotocatalítico y puesta en agitación magnética en la oscuridad durante 60 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción del colorante en la superficie del catalizador. Transcurrido este tiempo, la lámpara fue encendida y se tomaron alícuotas de 4 mL a diferentes intervalos de tiempo, las cuales fueron centrifugadas a 2500 rpm durante 10 minutos para precipitar el fotocatalizador. La solución obtenida fue analizada mediante un espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 35) a la longitud de onda de

máxima absorción de la rodamina B (554 nm) para determinar su concentración.

Con el fin de estudiar el efecto de diversos parámetros en las reacciones fotocatalíticas se modificaron condiciones experimentales como el método de síntesis, el contenido de oxígeno disuelto en la solución y el pH. El contenido de oxígeno disuelto en la solución se modificó conectando una manguera proveniente de un tanque de oxígeno comprimido a la tapa del reactor fotocatalítico. El flujo de oxígeno se mantuvo en 120 mL/min durante el transcurso de la reacción fotocatalítica. El pH natural de la dispersión fue de 5.5. Se llevaron a cabo dos experimentos adicionales bajo condiciones ácidas y básicas a pH = 4 y 10 mediante la adición de HNO<sub>3</sub> y NH<sub>4</sub>OH, respectivamente.

### **2.7.3. DETERMINACIÓN DEL GRADO DE MINERALIZACIÓN DEL COLORANTE**

La cuantificación de la mineralización de rodamina B, utilizando el Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> sintetizado por coprecipitación asistida con ultrasonido como fotocatalizador, se llevó a cabo determinando el carbón orgánico total (TOC) de la disolución del colorante irradiada a diferentes tiempos, utilizando un equipo VSCN Shimadzu.

Para realizar este experimento se pesaron 250 mg del fotocatalizador, el cual fue transferido a un matraz de aforación que contenía 250 mL de una disolución acuosa de rodamina B de concentración 50 mg/mL en agua desionizada. La mezcla resultante se colocó en un baño de ultrasonido durante 10 minutos. Posteriormente, la dispersión fue transferida al reactor fotocatalítico y puesta en agitación magnética en la oscuridad durante 60 minutos. Transcurrido ese lapso, la lámpara fue encendida proporcionando una radiación tipo solar a la dispersión durante 96 horas. Se tomaron alícuotas de 10 mL a 0,

24, 48, 72 y 96 horas, las cuales fueron centrifugadas a 2500 rpm durante 30 minutos para precipitar el fotocatalizador. Posteriormente, las muestras fueron analizadas para la cuantificación del carbón orgánico total a los distintos tiempos de irradiación.

#### **2.7.4. DETERMINACIÓN DE LA PARTICIPACIÓN DE RADICALES $\cdot\text{OH}$ EN LA REACCIÓN FOTOCATALÍTICA**

La generación de radicales  $\cdot\text{OH}$  durante la reacción fotocatalítica se investigó mediante el método de fotoluminiscencia bajo radiación tipo solar usando ácido tereftálico. El ácido orgánico reacciona rápidamente con los radicales  $\cdot\text{OH}$  formados para formar ácido 2-hidroxitereftálico, un producto altamente fluorescente, el cual puede ser detectado mediante un espectro de fluorescencia (longitud de onda: 312 nm, pico de fluorescencia: 426 nm) [38]. Para este propósito, se añadieron 250 mg de fotocatalizador a una solución de ácido tereftálico ( $5 \times 10^{-4}$  M) y NaOH ( $2 \times 10^{-3}$  M). Posteriormente, se tomaron alícuotas a diferentes tiempos de irradiación. La cantidad de  $\cdot\text{OH}$  producidos se monitorizó utilizando un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS 55.

#### **2.7.5. DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE INHIBIDORES DE HUECOS FOTOGENERADOS DURANTE EL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS**

Con la finalidad de determinar la participación de los huecos ( $h^+$ ) en la reacción fotocatalítica, se añadieron cantidades diferentes de KI (DEQ) a la dispersión del colorante con el fotocatalizador [39]. La concentración de KI en la solución fue de 100 y 1000 veces la concentración de la rodamina B. En seguida, las muestras fueron irradiadas durante 240 minutos tomando alícuotas cada 30 minutos para analizar la concentración de rodamina B en función del tiempo.

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. SÍNTESIS DE $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

#### 3.1.1. MÉTODO CERÁMICO TRADICIONAL

El molibdato de bismuto  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  fue preparado mediante el método cerámico tradicional. Como producto de reacción se obtuvo un polvo de color amarillo intenso.

#### 3.1.2. MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN ASISTIDA CON ULTRASONIDO

El molibdato de bismuto  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  se sintetizó vía coprecipitación asistida con ultrasonido con la finalidad de mejorar las propiedades morfológicas y texturales del óxido con respecto al preparado por el método cerámico tradicional. La síntesis del óxido se llevó a cabo modificando el tiempo de exposición a la radiación ultrasónica de la solución conteniendo las sales de Bi y Mo, buscando con esto abatir la temperatura de formación del óxido con respecto a la empleada en el método tradicional de síntesis. Como producto de reacción se obtuvo un polvo que presentó distintas tonalidades de amarillo cuando fue tratado térmicamente para la formación del óxido cristalino. En este sentido, la muestra tratada térmicamente a 300°C presentó un color amarillo pálido mientras que la obtenida a 500°C presentó un color amarillo intenso. La tabla 4 resume las condiciones experimentales empleadas para la síntesis de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  por coprecipitación asistida con ultrasonido. Posterior a la radiación

con ultrasonido, las muestras fueron calcinadas por 96 horas a la temperatura correspondiente.

Tabla 4. Condiciones experimentales de la síntesis de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  vía coprecipitación asistida con ultrasonido.

Método de síntesis	Tiempo de exposición al US (h)	Temperatura de calcinación del precursor (°C)
Coprecipitación asistida con ultrasonido	1	300
		350
		400
		450
		500
	2	300
		350
		400
		450
		500
	3	100*
		450
		500

US, ultrasonido, \*tratada térmicamente por 24 horas.

### 3.2. IDENTIFICACIÓN DE LA FASE $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO

Para corroborar la formación de la fase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  se realizó un análisis de difracción de rayos-X en polvo. Se compararon los diagramas de difracción obtenidos con la tarjeta 84-0787 de la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

### 3.2.1. MÉTODO CERÁMICO TRADICIONAL

La figura 11 muestra el difractograma obtenido del polvo sintetizado a partir del método cerámico tradicional, así como también las reflexiones reportadas para la fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (véase JCPDS 84-0787). Como se observa, las reflexiones del polvo sintetizado concuerdan con las de la fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , además de que se presentan de manera bien definida, lo cual sugiere una alta cristalinidad en la muestra.

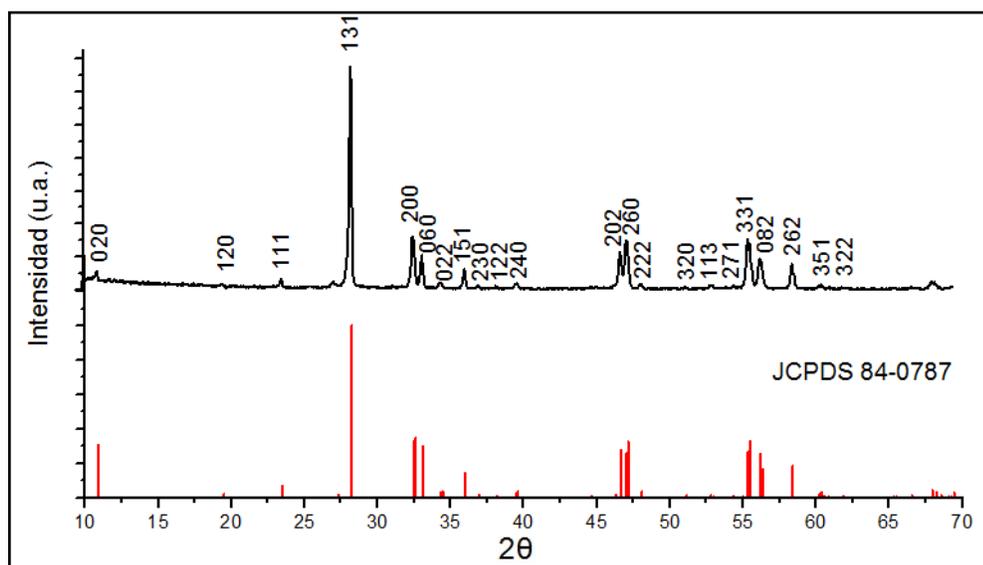


Figura 11. Diagrama de difracción de rayos-X en polvo del material preparado por el método cerámico tradicional.

### 3.2.2 MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN ASISTIDA CON ULTRASONIDO

En el método de coprecipitación asistida con ultrasonido se obtuvieron 3 precursores después de la exposición de la mezcla acuosa de reacción a la radiación ultrasónica por 1, 2 y 3 horas, respectivamente. Los precipitados

formados en cada caso, luego de ser secados recibieron un tratamiento térmico en un horno eléctrico a 300, 350, 400, 450 y 500°C por 96 horas, tal y como se describió en la tabla 4.

En la figura 12 se muestran los diagramas de difracción de rayos-X de los materiales obtenidos a diferentes tratamientos térmicos partiendo del precursor formado con 1 hora de radiación ultrasónica. Como se observa, la energía proporcionada por las ondas de ultrasonido durante 1 hora fue suficiente para la ruptura de los enlaces químicos de los reactivos y la subsecuente formación del óxido simple  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , pero insuficiente para promover la formación de la fase cristalina de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ . De acuerdo a los resultados por difracción de rayos-X en polvo, el precursor obtenido resultó ser un material formado por una mezcla de las fases cristalinas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (JCPDS 65-1209 y 47-0867, respectivamente) además de presentar líneas de difracción de impurezas no identificadas. La presencia de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en el precursor se explicará a detalle en la sección 3.3.1.

Posteriormente, el precursor se sometió a un tratamiento térmico de 300°C durante 96 horas, con el fin de promover la formación de la fase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ . En el difractograma correspondiente a 300°C se observaron reflexiones asociadas a la fase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  y la presencia persistente de las líneas de difracción de las impurezas no identificadas en el material. El tratamiento térmico a 350°C, por el mismo periodo de tiempo, mostró nuevamente la existencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  cristalino y de líneas de difracción asociadas a impurezas. Finalmente, tratamientos térmicos posteriores del precursor a 400, 450 y 500°C condujeron a la obtención de la fase cristalina  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  libre de impurezas.

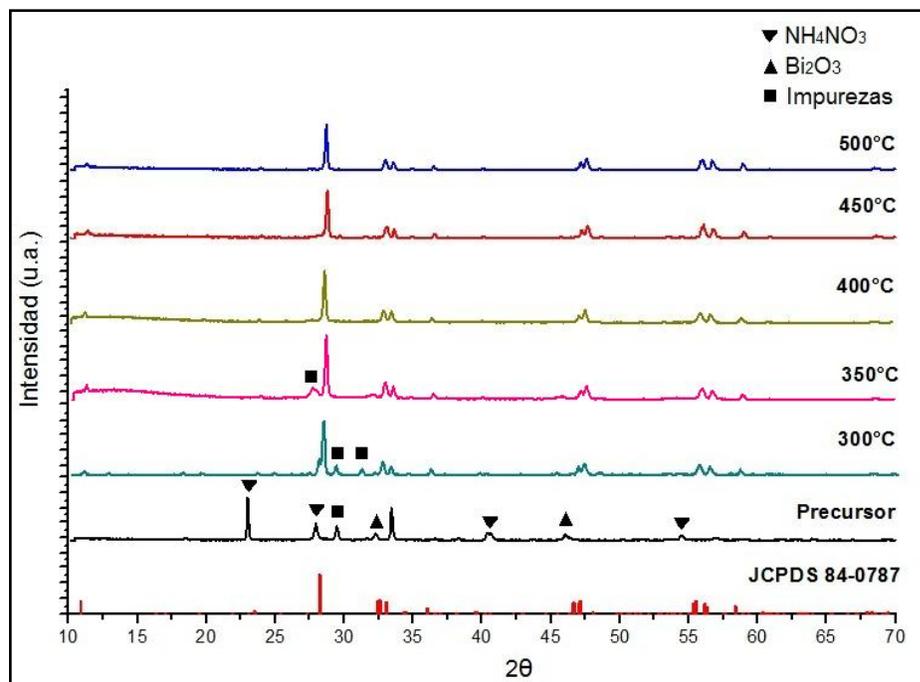


Figura 12. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo obtenidos durante la síntesis de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  partiendo del precursor formado con 1 hora de radiación ultrasónica.

En el caso del precursor obtenido después de irradiar la mezcla acuosa de reacción con ultrasonido durante 2 horas, la difracción por rayos-X en polvo reveló la presencia de las líneas de difracción correspondientes a  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  (JCPDS 48-399) y líneas de difracción adicionales de una fase cristalina no identificada, como se observa en la figura 13. Cuando el precursor fue tratado térmicamente por espacio de 96 horas, en cada caso, se observó la formación de la fase cristalina de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  libre de impurezas a 300, 350, 400, 450 y 500°C.

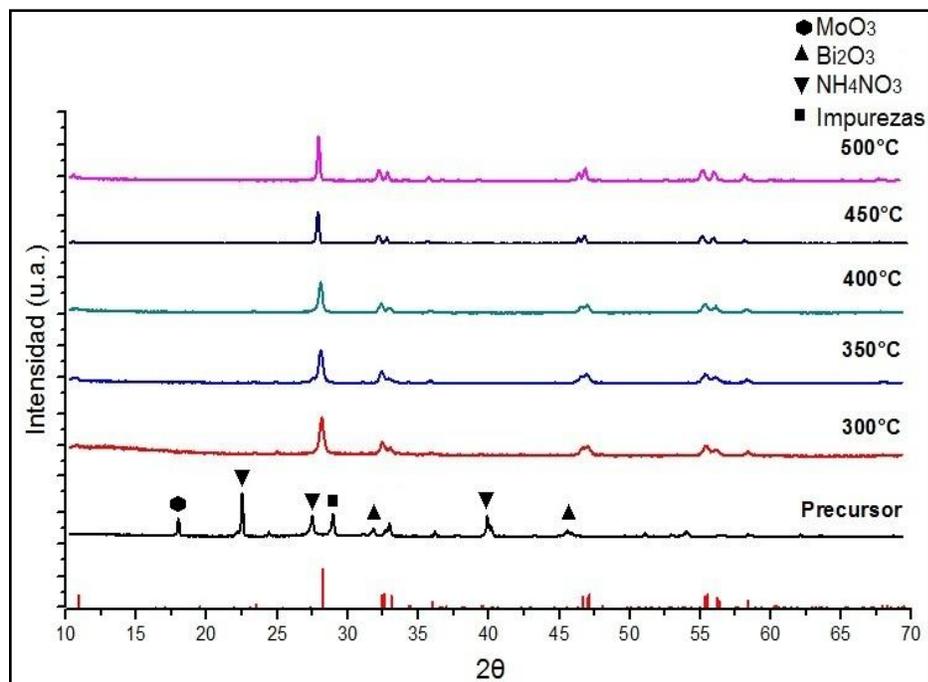


Figura 13. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo obtenidos durante la síntesis de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  partiendo del precursor formado con 2 horas de radiación ultrasónica.

En la figura 14 se muestran los diagramas de difracción obtenidos de las muestras cuyo precursor se irradió durante 3 horas. A diferencia de lo obtenido en los experimentos donde fueron empleados menores tiempos de radiación, el diagrama de difracción de rayos-X del precursor mostró la formación de la estructura cristalina de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sin necesidad de un tratamiento térmico posterior. No obstante, la formación del óxido fue acompañada de una fase cristalina no identificada como lo indicó la existencia de líneas de difracción adicionales. Como se observa en el patrón de difracción de la figura 14, por debajo de 450°C, el material presentó impurezas no identificadas. Por el contrario, a temperaturas por encima de ésta, la fase se obtuvo de forma pura y con un alto grado de cristalinidad.

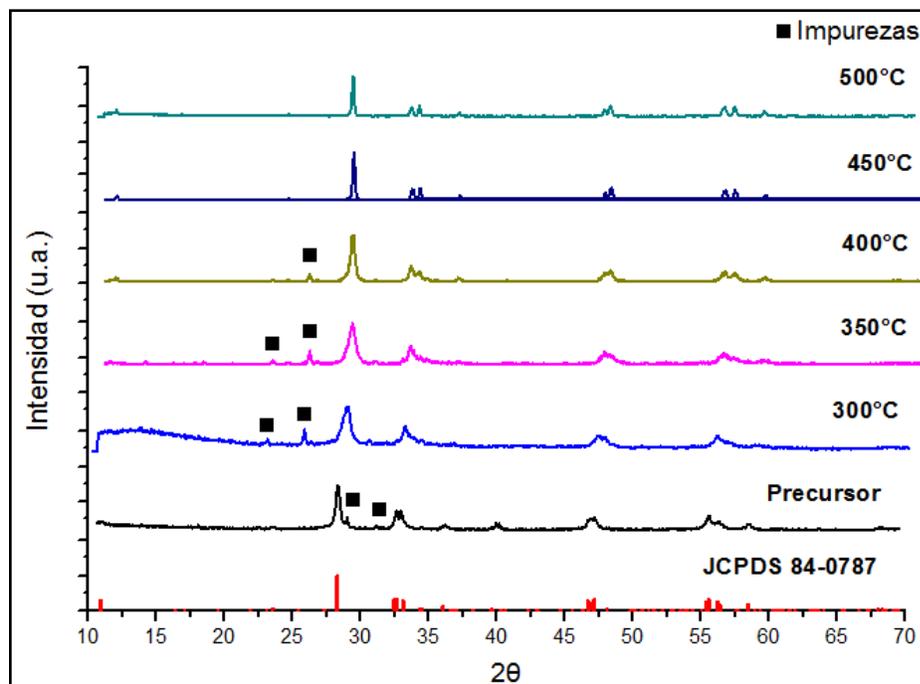


Figura 14. Diagramas de difracción de rayos-X en polvo obtenidos durante la síntesis de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  partiendo del precursor formado con 3 horas de radiación ultrasónica.

### 3.3. PROPIEDADES TÉRMICAS DE $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$

#### 3.3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL

Se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) con el objetivo de determinar el mecanismo de descomposición térmica de los precursores obtenidos durante la síntesis de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  por coprecipitación asistida con ultrasonido.

La figura 15 muestra el termograma del precursor formado a partir de la exposición a la radiación ultrasónica de la mezcla acuosa de reacción por 1

hora. En éste se observa una pérdida en peso del 5% a temperaturas por debajo de 210°C, lo cual se puede asociar a la evaporación de agua adsorbida en el material. A partir de 210°C, se presentó una pérdida en peso del 35%, la cual se atribuye a la pérdida de H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> y O<sub>2</sub> como se explica más adelante. Por su parte, en el termograma diferencial se observan cuatro picos endotérmicos a 70, 105, 140 y 270°C. Un análisis térmico de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> previamente realizado mostró la presencia de tres picos endotérmicos alrededor de 49, 87 y 127°C antes de su punto de fusión a 170°C, y posterior descomposición a 245°C [20]. En virtud de ello, se puede decir que los picos endotérmicos presentes en el termograma corresponden a transiciones de estructuras polimórficas del NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, previamente reportadas [23].

El termograma obtenido del análisis termogravimétrico y térmico diferencial para el precursor obtenido por radiación de la mezcla acuosa de reacción durante 2 horas con ultrasonido se muestra en la figura 16. A temperaturas inferiores de 220°C se observó una pérdida en peso del 4% asociada al agua adsorbida en el precursor. La principal pérdida en peso se registró entre 220 y 300°C con un porcentaje de pérdida de peso del 72%. En el termograma diferencial se observan cuatro picos endotérmicos a 100, 140, 176 y 290°C, cuyo origen puede explicarse en los mismos términos en que fue descrito para el caso anterior.

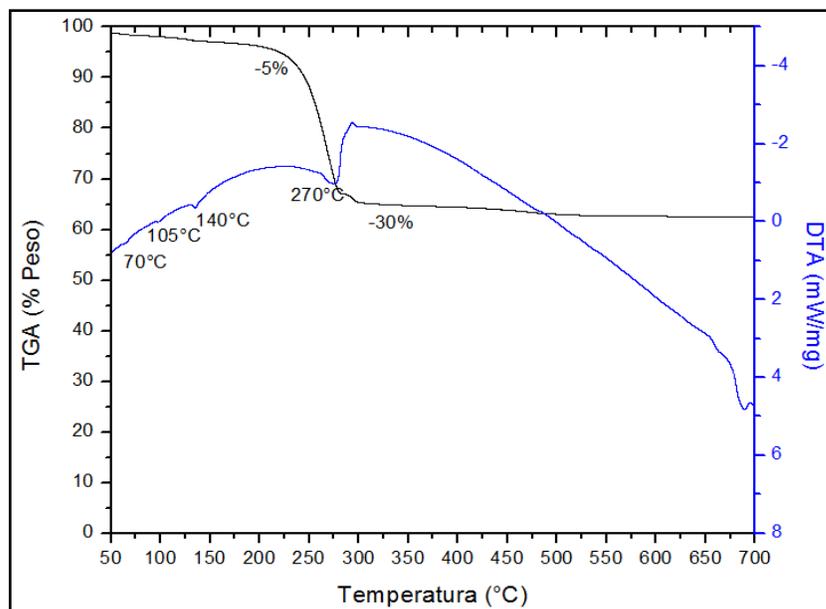


Figura 15. Análisis térmico simultáneo (TGA/DTA) del precursor formado por radiación ultrasónica de la mezcla acuosa de reacción por espacio de 1 hora.

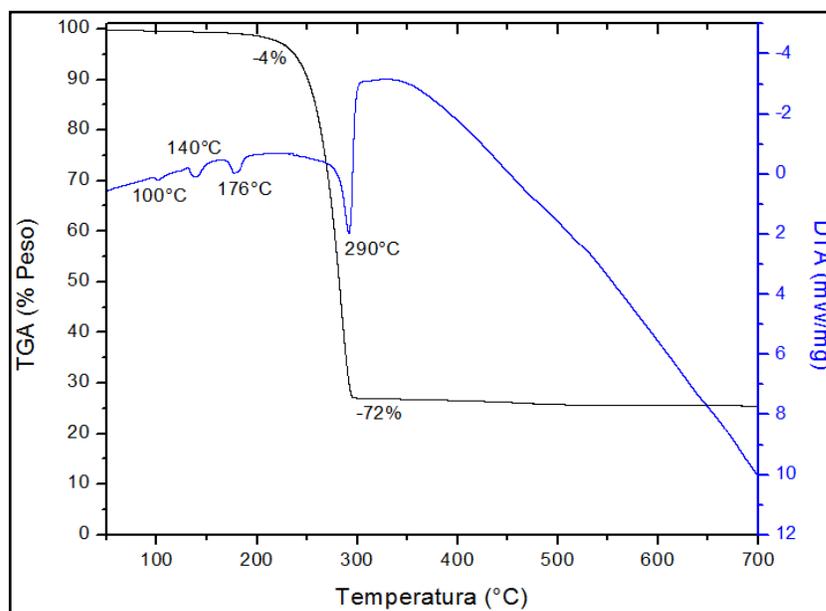


Figura 16. Análisis térmico simultáneo (TGA/DTA) del precursor formado por radiación ultrasónica de la mezcla acuosa de reacción por espacio de 2 horas.

El termograma TGA/DTA del precursor formado del tratamiento de la mezcla acuosa de reacción con radiación ultrasónica por 3 horas se muestra en la figura 17. Del mismo modo que los precursores anteriores, el proceso de descomposición térmica del precursor presentó cuatro picos endotérmicos en 100, 140, 180 y 285°C, asociados a las transiciones de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Con respecto a la pérdida en peso, se observó que ésta ocurre entre 220 y 295°C, con una disminución del 70% del peso inicial del precursor.

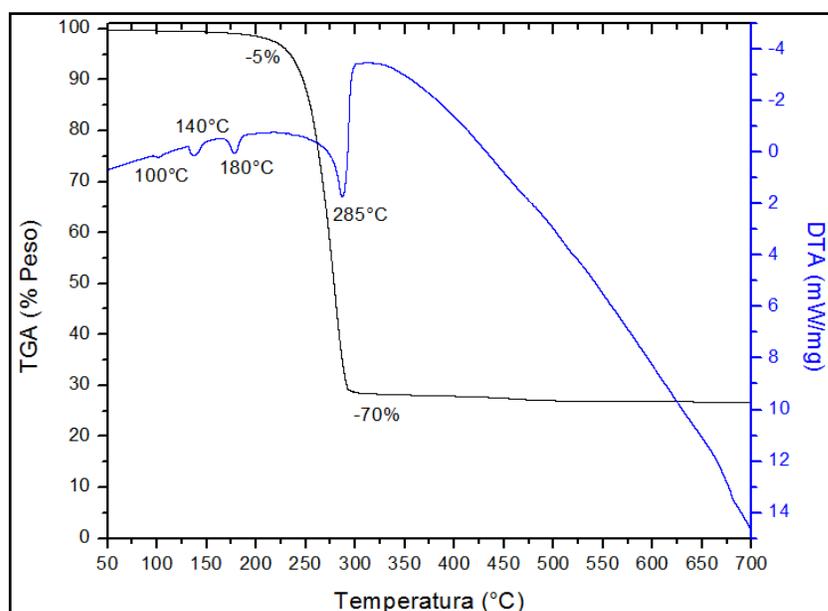
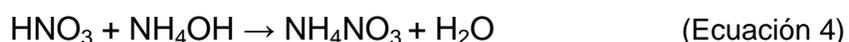


Figura 17. Análisis térmico simultáneo (TGA/DTA) del precursor formado por radiación ultrasónica de la mezcla de reacción por espacio de 3 horas.

De acuerdo a los reactivos involucrados, la reacción química global que describe el proceso de formación de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  puede describirse mediante la ecuación 3:



De acuerdo con el balance estequiométrico de la ecuación química, se espera una pérdida en peso teórica del 64% debido a la formación de productos gaseosos. Como se observó en los diagramas de difracción, de manera recurrente se detectó la presencia de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , fase que se encuentra ausente en los productos de reacción de la ecuación 3. La presencia de la sal amoniacal es debida a que durante el proceso de síntesis de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  se utilizó  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  diluido en una solución de  $\text{HNO}_3$  al 10% (V/V) y posteriormente el pH de la reacción final fue ajustado con  $\text{NH}_4\text{OH}$ . A partir de esto, se puede indicar que el origen de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  se relaciona a la reacción de neutralización entre el ácido nítrico y el hidróxido de amonio. La ecuación 4 describe este proceso:



Considerando el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  como subproducto de reacción, la pérdida en peso teórica global del precursor es 70.6%, lo que coincide con los resultados experimentales obtenidos para los precursores formados con 2 y 3 horas de ultrasonido, respectivamente. Para el caso particular del precursor formado con 1 hora de radiación ultrasónica, la pérdida en peso fue significativamente menor de la teórica, observándose sólo una pérdida del 30%. No obstante, como se observó en la figura 15, el peso del material permaneció constante en el intervalo de 280-700°C indicando la ausencia de material volátil adicional. Lo anterior sugiere que parte del material volátil fue perdido durante el proceso de radiación ultrasónica de la mezcla de reacción.

### 3.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$

#### 3.4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El análisis morfológico de las muestras sintetizadas fue realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Para fines comparativos, se observaron las imágenes de SEM de una muestra sintetizada por el método cerámico tradicional y por coprecipitación en ausencia de radiación ultrasónica (Figura 18). En términos generales, la muestra proveniente del método tradicional presentó una morfología homogénea en forma de barras con longitud de 20  $\mu\text{m}$  y ancho de 5  $\mu\text{m}$ . En la muestra obtenida por coprecipitación a 450°C se observaron agregados de partículas del material así como partículas sinterizadas de tamaños superiores a 2  $\mu\text{m}$  [23].

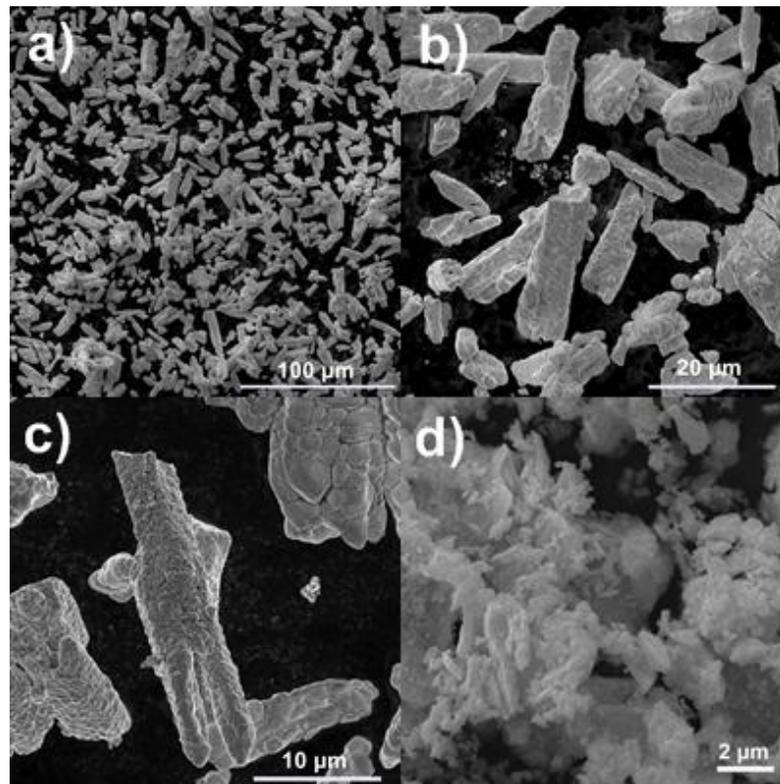


Figura 18. Imágenes de SEM de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado por: a-c) el método cerámico tradicional y d) coprecipitación [23].

Las imágenes de las muestras obtenidas a diferentes tratamientos térmicos del precursor formado por radiación ultrasónica por 1 hora se muestran en la figura 19.

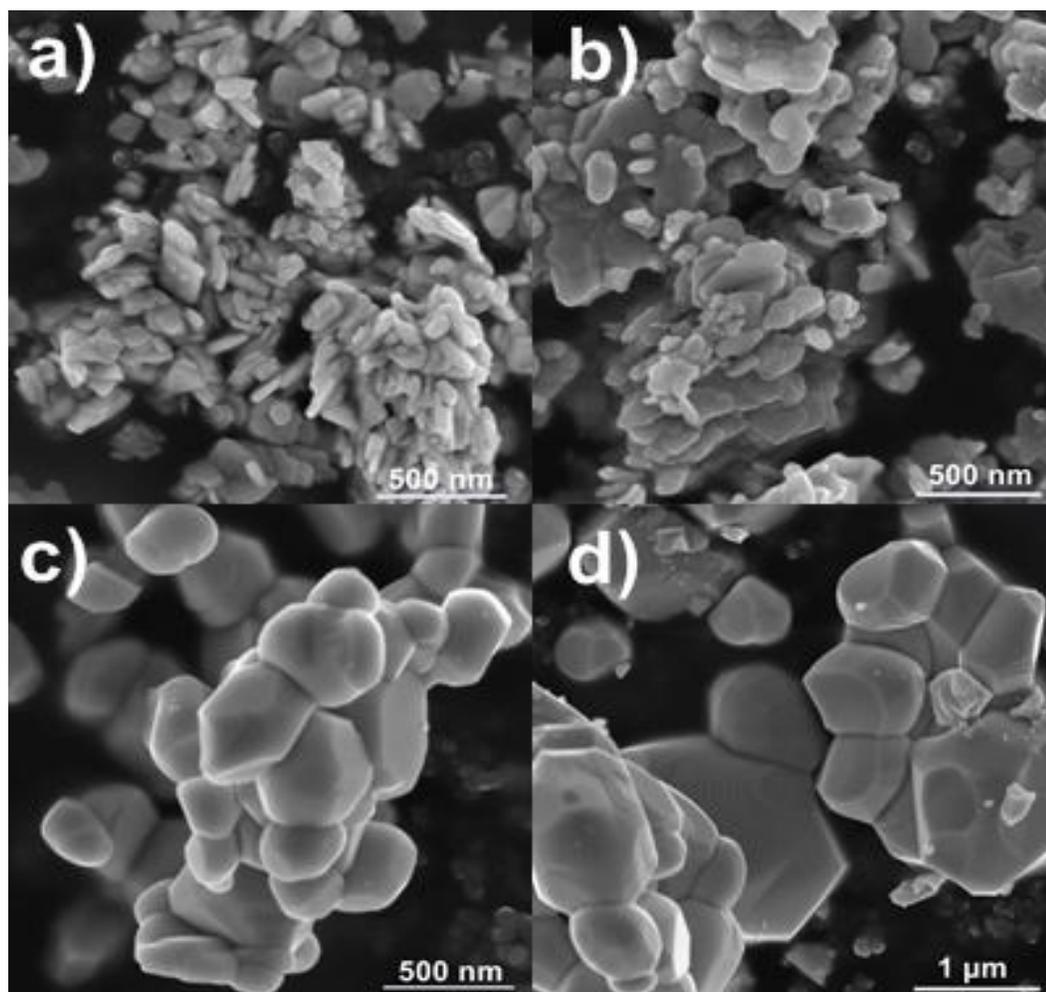


Figura 19. Imágenes de SEM de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado por coprecipitación asistida partiendo del precursor formado con 1 hora de ultrasonido a diferentes temperaturas de calcinación; a) 300°C\*, b) 400°C, c) 450°C y d) 500°C. \*Impurezas presentes en la muestra.

Como se observa en la figura 19a, a 300°C el material presentó una alta heterogeneidad en la morfología de sus partículas, aunque es importante

destacar, en este caso, la existencia de partículas en forma de placas con un tamaño menor a 100 nm. Por su parte, la imagen de la muestra obtenida a 400°C reveló la formación de placas de mayor tamaño, probablemente formadas a expensas de las observadas a menor temperatura, además de una notable heterogeneidad en la forma y tamaño de las partículas. Asimismo, en las imágenes obtenidas de las muestras tratadas a 450 y 500°C se observa un cambio significativo en la morfología de las partículas, caracterizado por el desarrollo de caras bien definidas, así como por el aumento en su tamaño a valores cercanos a los 300 y 500 nm, respectivamente.

La figura 20 muestra la sucesión de imágenes en el curso de la formación de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  por tratamientos térmicos del precursor obtenido por exposición ultrasónica de la mezcla acuosa durante 2 horas. A 300°C se observó una heterogeneidad en la forma y tamaño de las partículas, destacando la formación de placas de una longitud de 200 nm así como partículas de tamaño inferior a 50 nm (véase figura 20a). Cuando la temperatura fue incrementada a 350°C, la morfología predominante de la muestra fue en forma de placas con espesores cercanos a los 20 nm, como lo muestra la figura 20b. A 400°C la imagen obtenida reveló el cambio a una morfología análoga a la observada luego del tratamiento térmico a 300°C debido, probablemente al proceso de aglomeración de las placas formadas a 350°C. El proceso de sinterización continuó a 450°C (20d) y a 500°C (20e) donde a esta última temperatura se observaron partículas en formas de racimos, con tamaños de 500 nm.

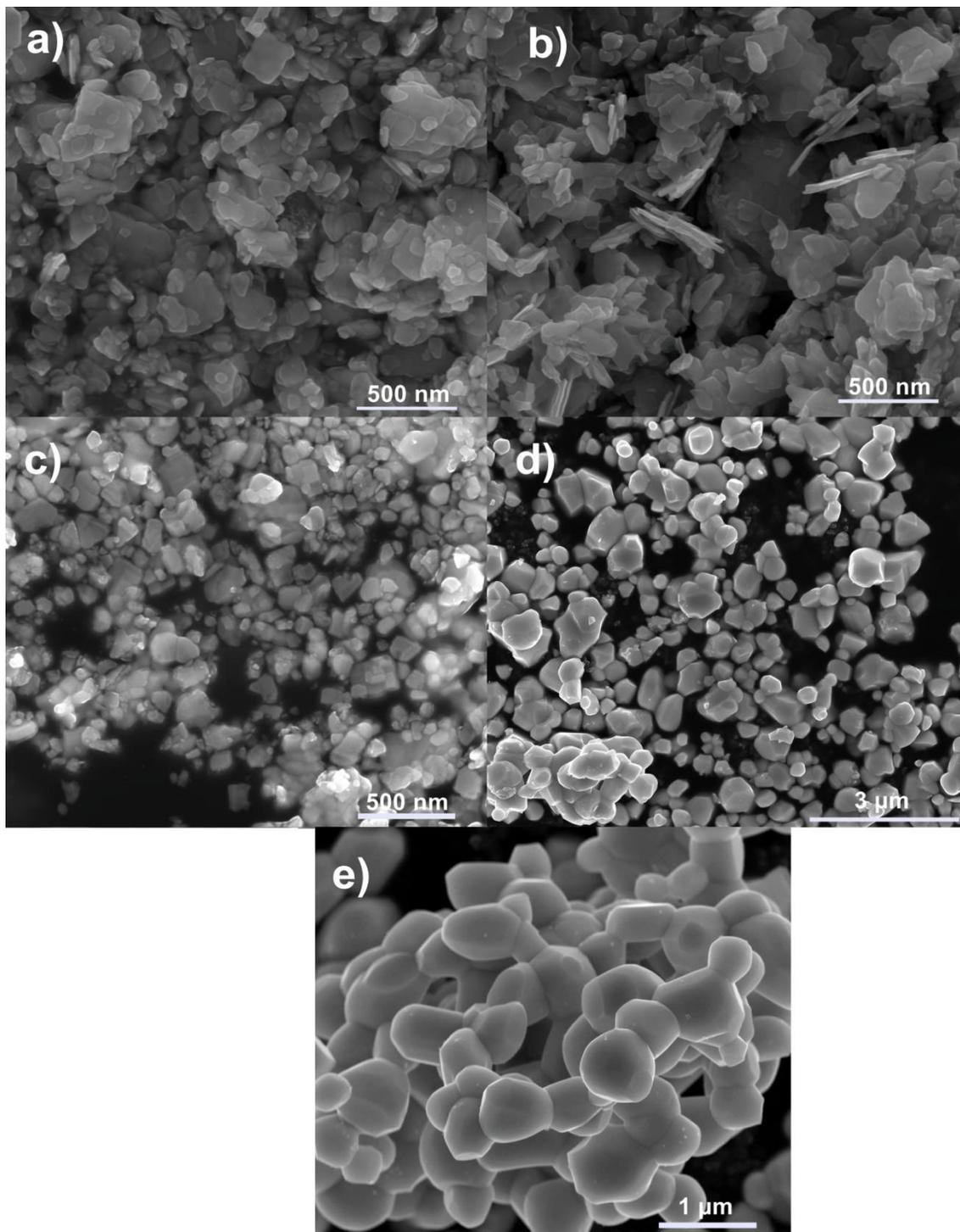


Figura 20. Imágenes de SEM de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado por coprecipitación asistida partiendo del precursor formado con 2 horas de ultrasonido a diferentes temperaturas; a) 300°C, b) 350°C, c) 400°C, d) 450°C y e) 500°C.

La figura 21 presenta imágenes de SEM de las muestras obtenidas a diferentes tratamientos térmicos del precursor formado por radiación ultrasónica por 3 horas. La figura 21a muestra la morfología del precursor obtenido sin tratamiento térmico adicional, en donde se observa una morfología en forma de placas con longitudes de 100 nm y grosores menores de 20 nm. Al incrementar la temperatura a 450°C, se observaron aglomerados de partículas de tamaño superior a los 500 nm (véase figura 21b). A 500°C continuó el proceso de aglomeración de partículas dando lugar a la formación de partículas de 1 μm con morfología elipsoidal y caras bien definidas. Cabe destacar que entre 100 y 450°C las muestras obtenidas presentaron una importante concentración de impurezas por lo que no fue analizada su morfología.

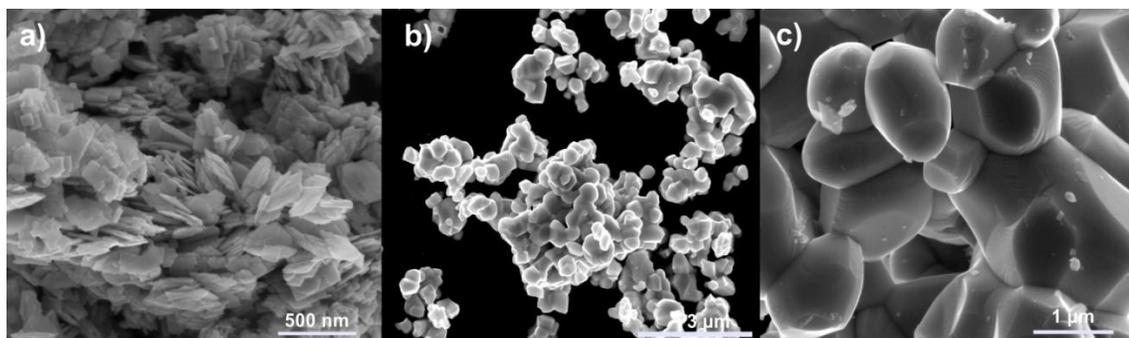


Figura 21. Imágenes de SEM de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado por coprecipitación asistida partiendo del precursor formado con 3 horas de ultrasonido a diferentes temperaturas; a) 100°C\*<sup>1</sup>, b) 450°C y c) 500°C. \*Impurezas presentes en la muestra.

De acuerdo con las imágenes de SEM, la evolución en la morfología de las partículas de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  obtenidas por coprecipitación asistida con ultrasonido se puede explicar con un mecanismo de crecimiento tipo Ostwald ripening como se esquematiza en la figura 22 [29].

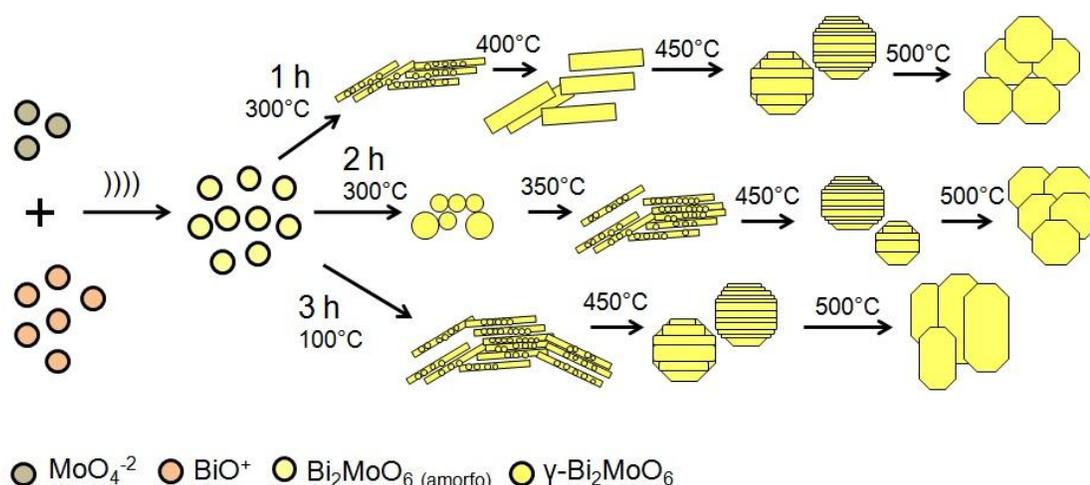


Figura 22. Representación esquemática del crecimiento de las partículas de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizadas por coprecipitación asistida con ultrasonido.

Las imágenes de SEM evidenciaron el efecto de la temperatura de calcinación en el crecimiento de las partículas y la obtención de una morfología final. Se observó que las partículas tienden a unirse formando partículas más grandes, compuestas, por placas en respuesta a la necesidad de disminuir la energía de Gibbs del sistema.

Otro aspecto a considerar son los efectos físicos del ultrasonido más dominantes a bajas frecuencias (emulsificación y daño a la superficie), debido al dispositivo ultrasónico utilizado. Cabe mencionar que el calentamiento cavitacional producido por el colapso de las burbujas ocurre en todo el rango de frecuencias. En las reacciones líquido-sólido en presencia de ultrasonido (a bajas frecuencias), el líquido puede fluir a través de una región donde la presión es menor que su presión de vapor provocando que el líquido ebulle y forme burbujas de vapor. Luego, las burbujas son transportadas por el líquido encontrándose regiones de mayor presión donde el vapor regresará al estado líquido de manera súbita acompañado de una implosión de burbujas

provocando daño en la superficie de las partículas más cercanas, como se esquematiza en la figura 23.

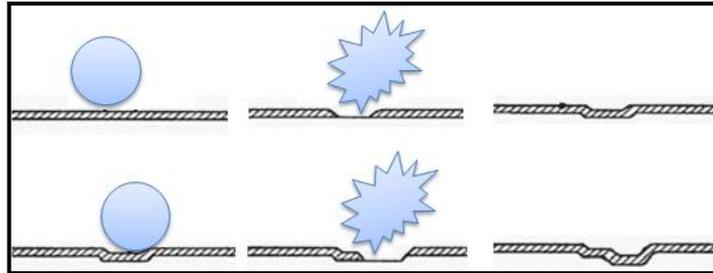


Figura 23. Representación esquemática del daño a la superficie producida por el ultrasonido.

En términos generales, el daño a la superficie se observó en las muestras provenientes de la calcinación a 400 y 450°C del precursor formado cuando la mezcla reactiva fue expuesta a 1 hora de ultrasonido. En la superficie de las partículas se observaron huecos producto del efecto físico del ultrasonido, como se observa en la figura 24. También se observó que al incrementar la temperatura de calcinación a 500°C, los huecos no fueron apreciables en la superficie, probablemente debido a que las partículas crecieron a expensas de la unión de un gran número de placas mediante un proceso de sinterización.

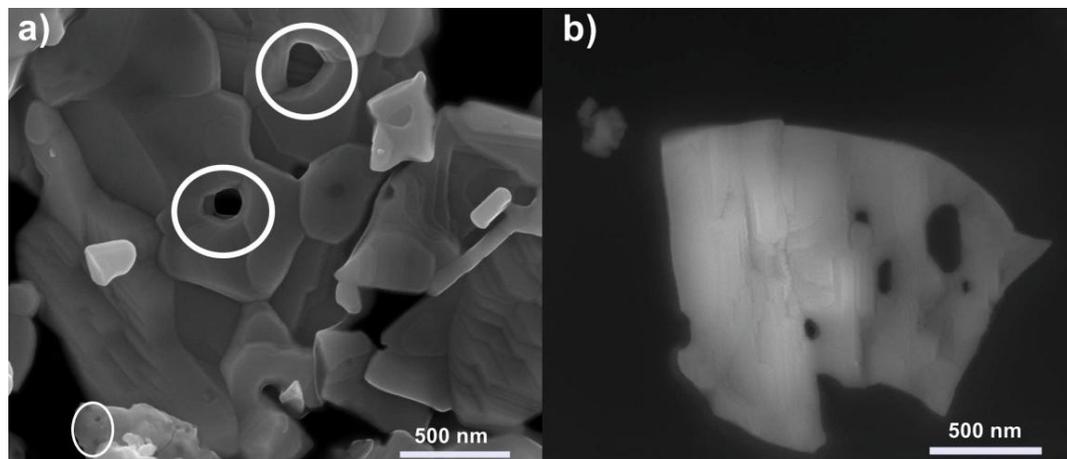


Figura 24. Daño a la superficie del material durante su formación por efecto de radiación ultrasónica durante 1 hora en muestras tratadas térmicamente; a) 400°C y b) 450°C.

### 3.5. PROPIEDADES ÓPTICAS DE $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>

#### 3.5.1. DETERMINACIÓN DE LA BANDA DE ENERGÍA PROHIBIDA

La determinación de la banda de energía prohibida ( $E_g$ ) de los óxidos sintetizados se llevó a cabo a partir de espectros de absorción UV-Vis obtenidos por reflectancia difusa. Una vez obtenido el espectro de absorción UV-Vis, se determinó la sección de máxima absorción y se trazó una tangente a la curva en la sección recta, extrapolándola al eje de las abscisas ( $\alpha=0$ ). En el apéndice A se describe más a detalle la metodología seguida para el cálculo de la banda de energía prohibida.

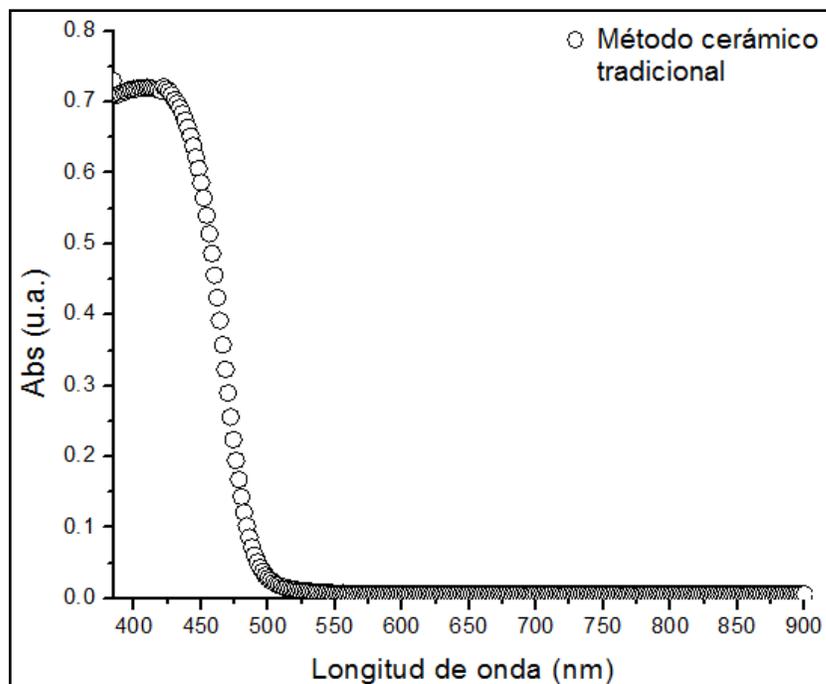


Figura 25. Espectro de absorción UV-Vis de la fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizada por el método cerámico tradicional.

La figura 25 muestra el espectro de absorción UV-Vis de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado por el método cerámico tradicional. Como se aprecia en el gráfico, el material absorbe en la región visible del espectro. Por otro lado, las figuras 26, 27 y 28 muestran los espectros de absorción de reflectancia difusa obtenidos de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado por coprecipitación asistida con 1, 2 y 3 horas de ultrasonido, respectivamente, con diferentes tratamientos térmicos posteriores. Como se observa en las figuras, las muestras absorben por debajo de 550 nm, lo cual sugiere que pueden presentar actividad fotocatalítica principalmente bajo radiación visible. Los valores de los  $E_g$  de las muestras se resumen en la tabla 5. Los valores de  $E_g$  obtenidos son muy similares a los reportados en la literatura, los cuales fluctúan de 2.44 a 2.70 eV como se reporta en la tabla 3 [14,23,24-28].

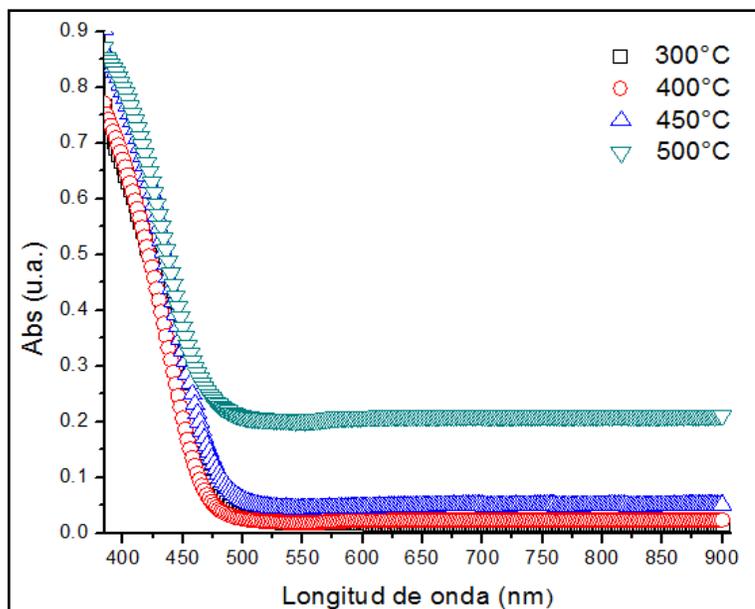


Figura 26. Espectro de absorción UV-Vis de la fase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizada por coprecipitación asistida con 1 hora de ultrasonido.

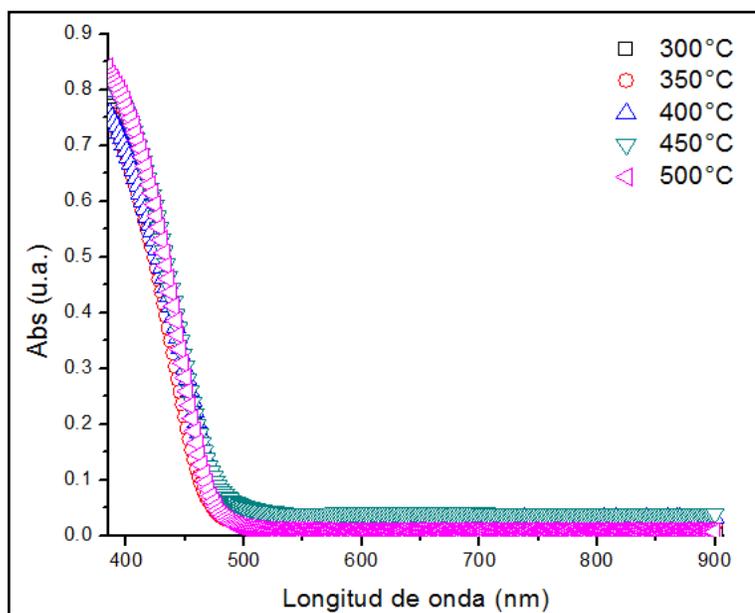


Figura 27. Espectros de absorción UV-Vis de la fase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizada por coprecipitación asistida con 2 horas de ultrasonido.

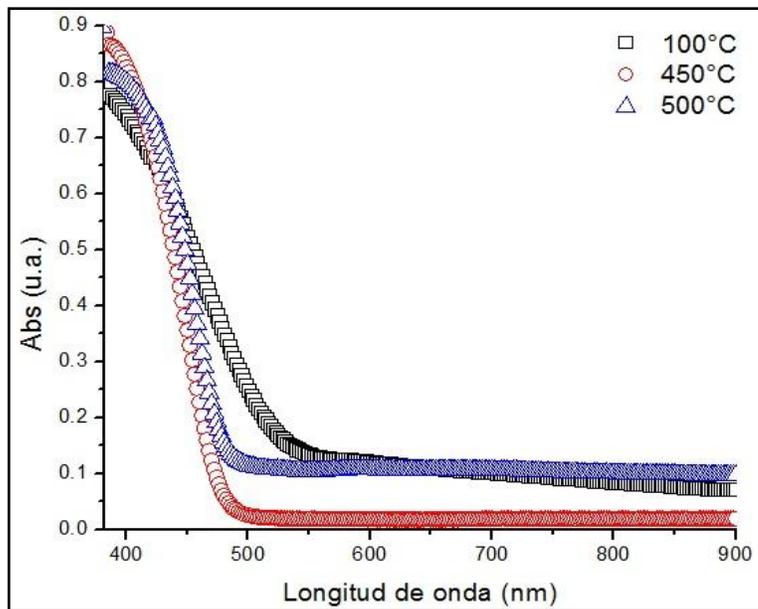


Figura 28. Espectros de absorción UV-Vis de la fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizada por coprecipitación asistida con 3 horas de ultrasonido.

Tabla 5. Valores de la banda de energía prohibida de la fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizada por el método cerámico tradicional y coprecipitación asistida con ultrasonido.

Método de síntesis	Tiempo de ultrasonido (h)	Temperatura (°C)	Energía de banda prohibida (eV)
Método cerámico tradicional		550	2.53
Coprecipitación [20]		450	2.44
Coprecipitación asistida con ultrasonido	1	300*	2.58
		400	2.63
		450	2.58
		500	2.55
	2	300	2.58
		350	2.62
		400	2.55
		450	2.57
		500	2.63
	3	100*	2.28
		450	2.58
		500	2.54

\*Impurezas presentes en la muestra.

### 3.6. PROPIEDADES SUPERFICIALES DE $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

#### 3.6.1. DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL BET

En la figura 29 se presentan, a manera de ejemplo, las isotermas de adsorción-desorción de las muestras sintetizadas por coprecipitación asistida con ultrasonido (1, 2 y 3 horas) y el método cerámico tradicional tratadas térmicamente a 450°C y 550, respectivamente. De acuerdo a la clasificación de las isotermas de adsorción, el perfil de las curvas de adsorción-desorción para

todas las muestras sintetizadas correspondieron con el tipo II que tiene como característica una débil interacción entre la superficie de la muestra y el adsorbato ( $N_2$ ), es decir, el material no es poroso y denota una alta energía de adsorción [40]. Cabe destacar la diferencia en el volumen adsorbido por muestras obtenidas por los diferentes métodos, siendo la muestra irradiada con 1 hora de ultrasonido la que mayor volumen adsorbido del gas presentó, seguida de la muestra irradiada con 2 y 3 horas de ultrasonido, respectivamente. La muestra obtenida por el método cerámico tradicional fue la que menor volumen de adsorción presentó.

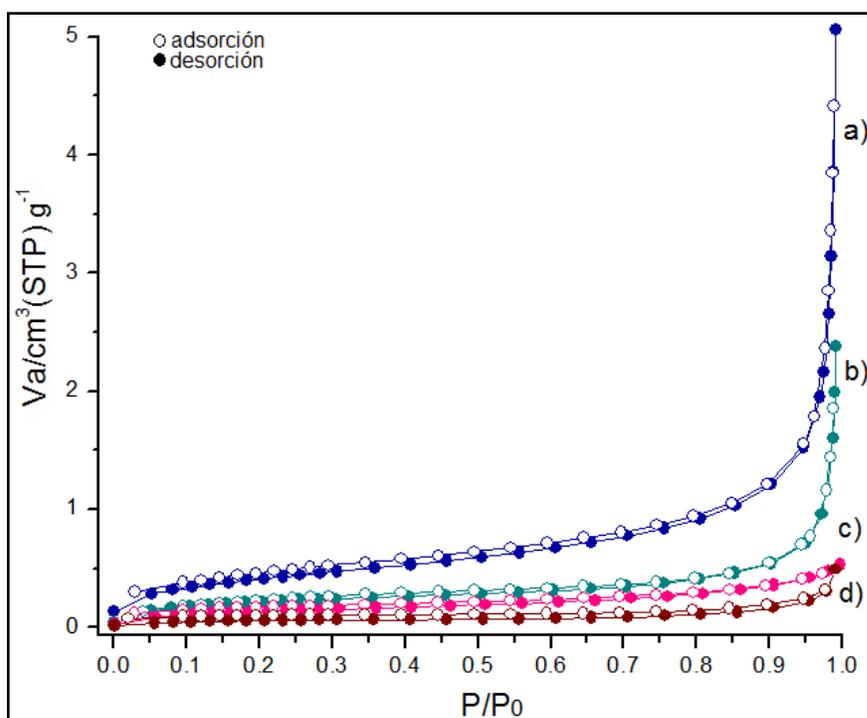


Figura 29. Curvas de adsorción-desorción de la fase  $\gamma$ - $Bi_2MoO_6$  obtenida a  $450^\circ$ a partir del precursor formado por radiación ultrasónica por: a) 1 hora, b) 2 horas, c) 3 horas y por d) método cerámico tradicional ( $550^\circ C$ ).

Los valores de área superficial BET de las muestras obtenidas por el método cerámico tradicional y coprecipitación asistida con ultrasonido se resumen en la tabla 6.

Tabla 6. Área superficial de las muestras obtenidas por el método cerámico tradicional y coprecipitación asistida con ultrasonido.

Método de síntesis	Tiempo de ultrasonido (h)	Temperatura (°C)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
Método cerámico tradicional		550	0.16
Coprecipitación [20]		50	2.30
Coprecipitación asistida con ultrasonido	1	300*	9.94
		400	4.23
		450	1.36
		500	1.41
	2	300	1.83
		350	9.15
		400	1.99
		450	0.66
		500	1.52
	3	100*	10.89
		450	0.43
		500	0.02

\*Impurezas presentes en la muestra

Como se observa en la tabla 6, el área superficial alcanzada por el método cerámico tradicional es muy baja (0.16 m<sup>2</sup>/g) debido a la temperatura de síntesis empleada (550°C), a la cual se promueve un proceso de sinterización de las partículas y, en consecuencia, el valor del área superficial obtenida. Por su parte, se observó un incremento de hasta 2 órdenes de magnitud en algunas muestras obtenidas por el método de coprecipitación asistida con ultrasonido. La mayor área superficial obtenida fue de 10.89 m<sup>2</sup>/g la cual es 68 veces más alta que la del método cerámico tradicional. Cabe destacar que el valor reportado de área superficial para el  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> por el método de

coprecipitación a 450°C es de 2.3 m<sup>2</sup>/g [23], menor al obtenido por la coprecipitación asistida con ultrasonido.

De acuerdo a los datos obtenidos de área superficial, se observó el efecto negativo que tiene la temperatura del tratamiento térmico sobre el área superficial del material. A medida que la temperatura del tratamiento térmico se incrementó, el valor del área superficial disminuyó considerablemente, debido a un proceso natural de crecimiento de las partículas por un mecanismo de sinterización. Lo anterior, concuerda con el hecho de que la mayor área superficial haya sido obtenida con el precursor irradiado con 3 horas de ultrasonido, el cual no requirió de un tratamiento térmico adicional para favorecer la formación de la fase  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.

Otro punto a considerar en el área superficial es la morfología de la muestra. En la sección 3.4 se mostraron las imágenes de SEM de las muestras obtenidas por la coprecipitación asistida con ultrasonido. Específicamente, las muestras de 300°C con 1 hora de ultrasonido, 350°C con 2 horas de ultrasonido y el precursor obtenido con 3 horas de ultrasonido presentan las mayores áreas superficiales con 9.94, 9.15 y 10.89 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Las muestras anteriores presentan una morfología similar en forma de placas delgadas cuya forma explica las áreas superficiales altas. Cabe mencionar que los valores de áreas superficiales que presentan las muestras con impurezas posiblemente son menores a los de éstas cuando se encuentran en forma pura.

### 3.7. PROCESO DE FORMACIÓN DE $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ POR COPRECIPITACIÓN ASISTIDA CON ULTRASONIDO

El seguimiento del proceso de formación de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  a través de DRX mostró una correlación entre el tiempo de exposición a la radiación ultrasónica de la mezcla de reacción y la temperatura de cristalización del óxido. Con 1 y 2 horas de radiación ultrasónica de la mezcla acuosa de reacción fue necesario un tratamiento térmico del precursor a  $300^\circ\text{C}$  para alcanzar la cristalización del óxido. No obstante, el óxido fue obtenido en forma pura a esta temperatura sólo en el caso del material derivado del precursor formado a partir de 2 horas de radiación ultrasónica de la mezcla de reacción. En el caso de menor tiempo de exposición a la radiación ultrasónica (1 hora) fue necesario tratar térmicamente al precursor hasta los  $400^\circ\text{C}$  para eliminar las impurezas que acompañaron al  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  formado. Lo anterior puede ser explicado si se considera que a tiempos largos de exposición a la radiación ultrasónica se promueve la formación de un mayor número de centros de nucleación, en virtud de que existe un mayor número de colapsos de las burbujas. Lo anterior lleva a la obtención de un material precursor con un menor tamaño de partícula y por ende, altamente reactivo para su conversión total al óxido a una menor temperatura. Este efecto se acentúa cuando la mezcla acuosa de reacción es tratada con 3 horas de ultrasonido, donde el precursor obtenido luego de secar el material a  $100^\circ\text{C}$  presentó la estructura cristalina del óxido deseado.

A bajas temperaturas de tratamiento térmico del precursor, la morfología observada en los materiales resultantes fue en forma de placas. Lo anterior fue más evidente en la muestra tratada a  $100^\circ\text{C}$  partiendo del precursor obtenido con 3 horas de radiación. Esto sugiere un crecimiento preferencial de la estructura cristalina a lo largo de alguno de sus ejes, lo cual concuerda con la forma de capas de la estructura cristalina de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (véase figura 5).

### 3.8. PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS

La actividad fotocatalítica del óxido  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado por el método cerámico tradicional y por coprecipitación asistida con ultrasonido fue evaluada en la reacción de degradación de rodamina B en disolución acuosa a 5 ppm bajo radiación tipo solar.

Para la cuantificación de la rodamina B a distintos tiempos de reacción se utilizó un método colorimétrico. Como se observa en la figura 30, la longitud de onda de máxima absorción de la molécula del colorante se presenta a 554 nm. Conociendo este dato, se realizó una curva de calibración a esta longitud de onda para determinar la concentración de rodamina B en disolución mediante métodos espectrofotométricos como se describe en el apéndice B.

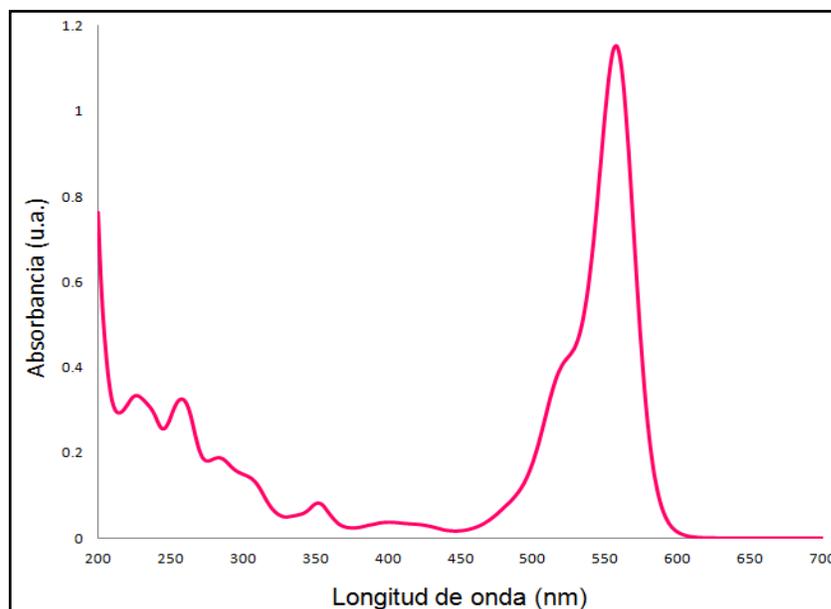


Figura 30. Espectro de absorción UV-Vis para una disolución acuosa de rodamina B a 5 ppm.

### 3.8.1. FOTÓLISIS DE RODAMINA B EN DISOLUCIÓN ACUOSA

Para estudiar el efecto en la molécula de rodamina B de la radiación emitida por la lámpara de Xenón utilizada para simular radiación solar, se realizó un experimento exponiendo a la radiación de la lámpara una solución acuosa del colorante orgánico en ausencia del catalizador. En la figura 31 se muestra la estabilidad de la solución de rodamina B con una concentración inicial de 5 ppm después de ser irradiada durante 240 minutos. Considerando lo anterior, se concluye que la rodamina B no presenta fotólisis, es decir, degradación debida a la radiación de la lámpara.

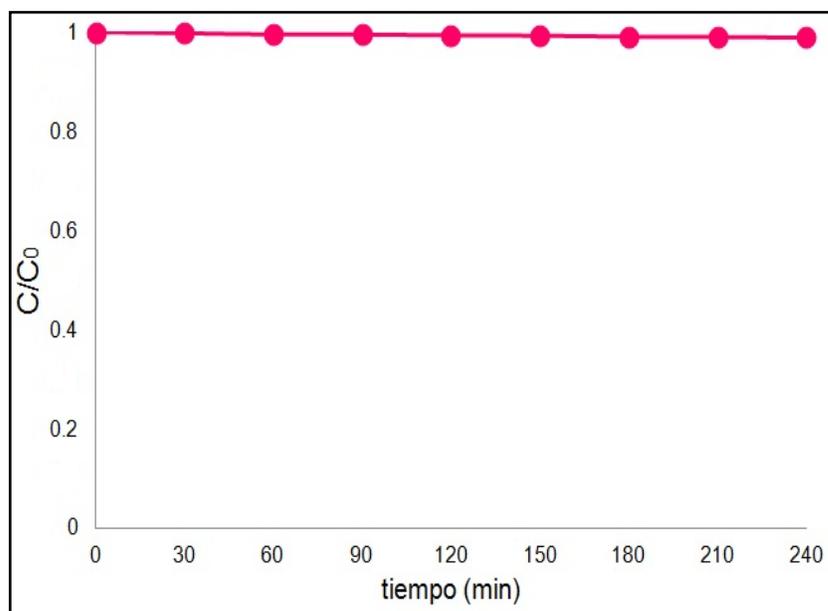


Figura 31. Estabilidad de una solución acuosa de rodamina B a 5 ppm bajo la radiación de una lámpara de Xe de 5600 K.

### 3.8.2. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE RODAMINA B EN DISOLUCIÓN ACUOSA EN PRESENCIA DE $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ SINTETIZADO POR EL MÉTODO CERÁMICO TRADICIONAL

En la figura 32 se muestra el cambio en la concentración de rodamina B en función del tiempo de irradiación con la lámpara utilizando como fotocatalizador la muestra obtenida por el método cerámico tradicional. Luego de 240 minutos de irradiación, la solución de rodamina B fue decolorada sólo en un 18.5%, situación que indicó una incipiente actividad fotocatalítica como era de esperarse para un material sintetizado a alta temperatura, dada su baja área superficial.

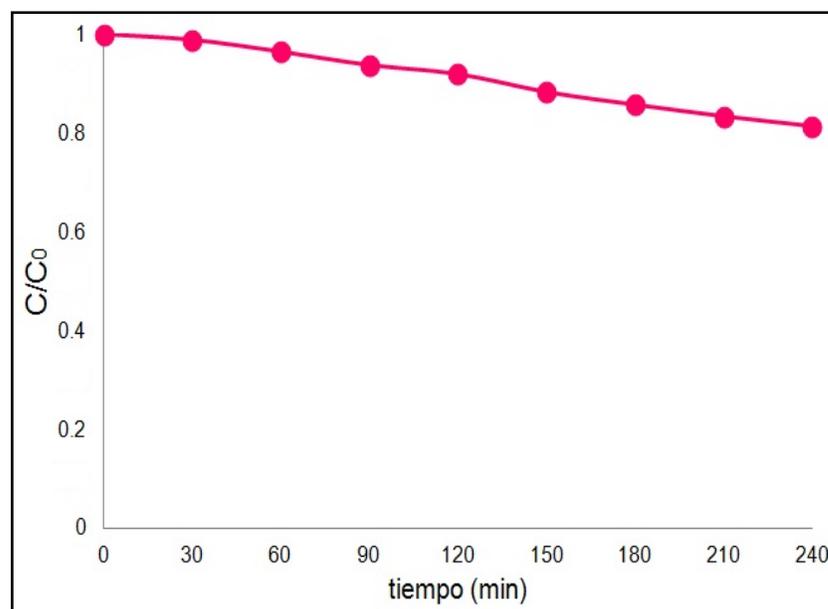


Figura 32. Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación bajo radiación tipo solar utilizando  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  obtenido por el método cerámico tradicional.

Los datos cinéticos obtenidos fueron ajustados de acuerdo a una reacción de primer orden siguiendo el modelo de Langmuir-Hinshelwood. Aplicando este modelo, el gráfico de  $-\ln(C/C_0)$  vs tiempo de reacción es una

línea recta cuya pendiente es la constante de velocidad aparente de la reacción fotocatalítica, véase figura 33. Para el  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  obtenido por el método cerámico tradicional, la constante de velocidad aparente para la degradación fotocatalítica de rodamina B fue de  $8.26 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ .

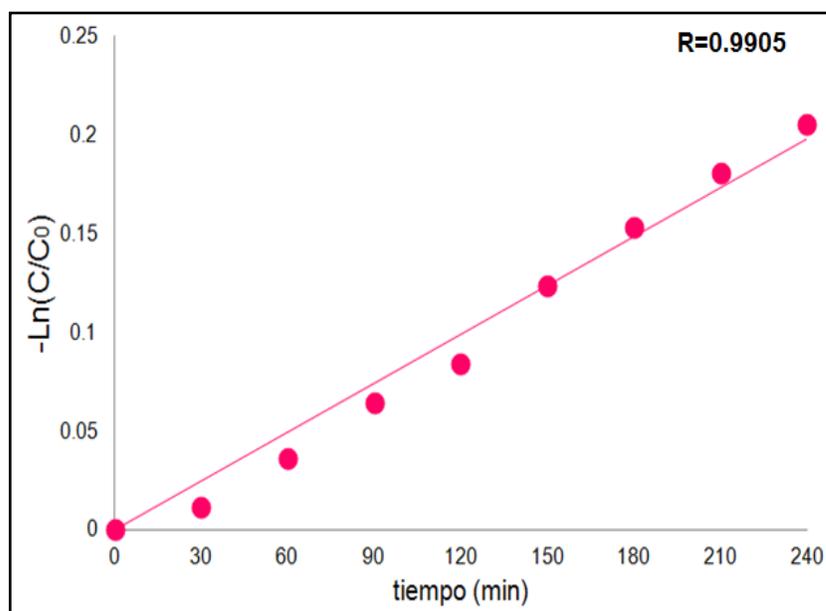


Figura 33. Logaritmo natural de  $(C/C_0)$  versus tiempo de reacción utilizando el fotocatalizador  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  obtenido por el método cerámico tradicional.

El tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ), es decir, el tiempo en el cual la concentración del colorante disminuye a la mitad de su valor inicial, se obtuvo de la ecuación 5 y fue de 838 minutos.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} \quad (\text{Ecuación 5})$$

### 3.8.3. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE RODAMINA B EN DISOLUCIÓN ACUOSA EN PRESENCIA DE $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ SINTETIZADO POR COPRECIPITACIÓN ASISTIDA CON ULTRASONIDO

La actividad fotocatalítica de las muestras sintetizadas por el método de coprecipitación asistida con ultrasonido se evaluó mediante la reacción de degradación de rodamina B en disolución acuosa a 5 ppm bajo radiación tipo solar. Las figuras 34, 35 y 36, muestran el cambio en la concentración del colorante orgánico en presencia de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  derivado de la descomposición térmica de los precursores formados por coprecipitación asistida con 1, 2 y 3 horas de ultrasonido, respectivamente.

En primera instancia, en todos los casos se observó un aumento considerable en la actividad fotocatalítica de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  con respecto al material sintetizado por el método cerámico tradicional. En particular, las muestras derivadas de los precursores formados con 1 y 2 horas de tratamiento ultrasónico, y calcinadas a bajas temperaturas, presentaron una actividad que permitió la decoloración de la solución al 100% entre 150 y 180 minutos. Como se aprecia en las figuras 34, 35 y 36, como tendencia general del sistema, la actividad fotocatalítica disminuyó al incrementar la temperatura del tratamiento térmico. Lo anterior puede estar asociado a la morfología del material y al impacto de esta propiedad en el valor del área específica del catalizador. En este sentido, se observó que las muestras con mayor área superficial de cada sistema (1, 2 y 3 horas de tratamiento ultrasónico) presentaron la mayor actividad fotocatalítica, aún en el caso de aquellas que presentaron impurezas.

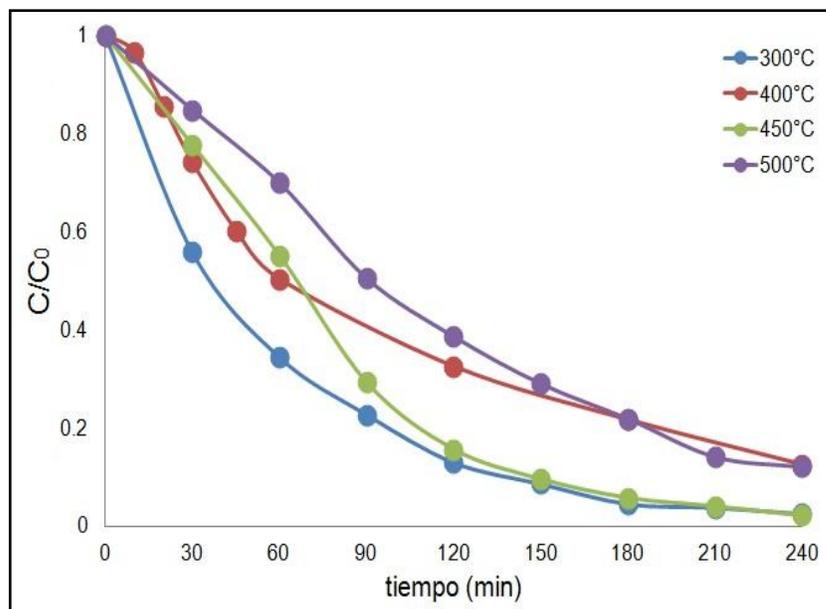


Figura 34. Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación fotocatalítica en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado por tratamiento térmico del precursor formado con 1 hora de ultrasonido.

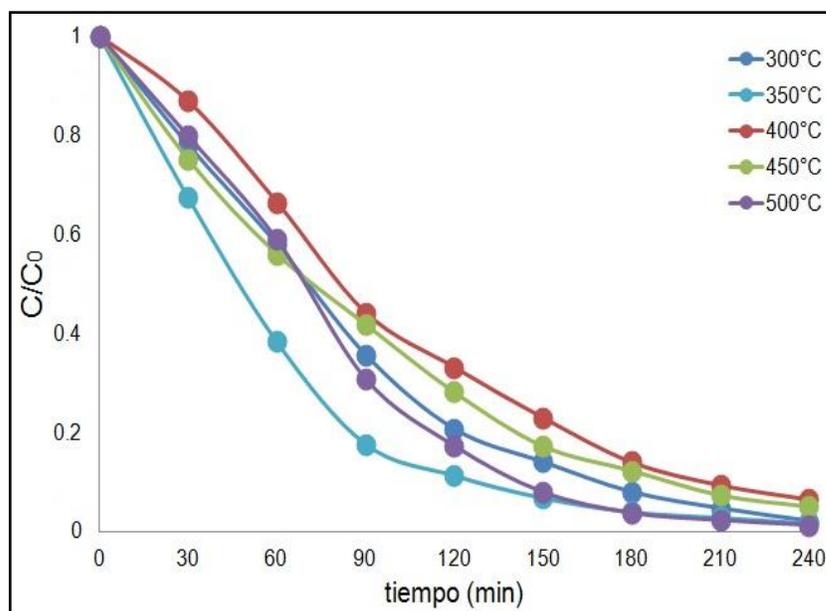


Figura 35. Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación fotocatalítica en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado por tratamiento térmico del precursor formado con 2 horas de ultrasonido.

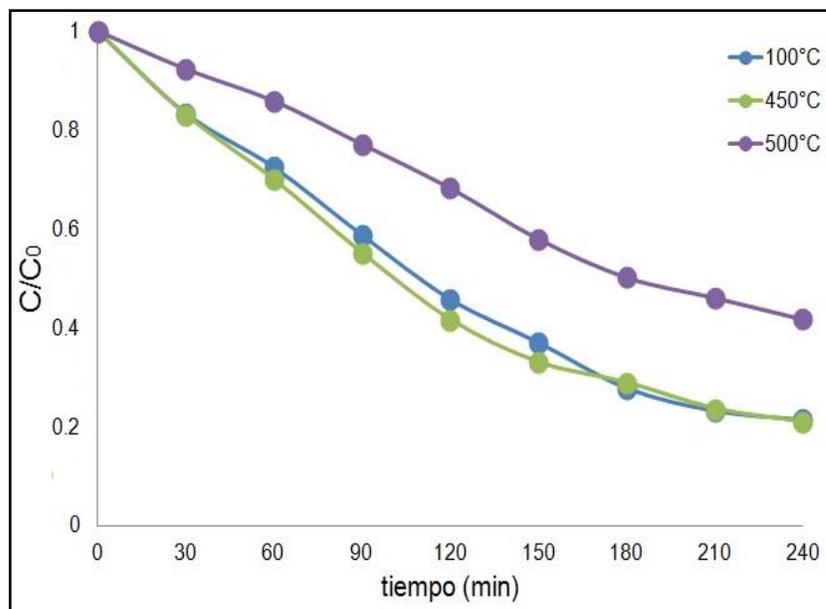


Figura 36. Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación fotocatalítica en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado por tratamiento térmico del precursor formado con 3 horas de ultrasonido.

Los datos cinéticos de la reacción de degradación fotocatalítica de rodamina B en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ , sintetizado por coprecipitación asistida con ultrasonido, se resumen en la tabla 7. Los materiales con mayor actividad fotocatalítica correspondieron con aquellos fotocatalizadores sintetizados a partir de los precursores formados con períodos cortos de radiación ultrasónica (1 y 2 horas) y bajas temperaturas de calcinación. Aunque esta última condición se cumplió también entre los materiales sintetizados a partir del precursor tratado con 3 horas de radiación ultrasónica, la actividad fotocatalítica del material con la mayor área superficial ( $10.89 \text{ m}^2/\text{g}$ ) fue considerablemente menor a la de sus homólogos sintetizados con 1 y 2 horas de radiación ultrasónica. Lo anterior puede deberse a la presencia de impurezas (detectadas por difracción de rayos-X), posiblemente debido a la baja temperatura empleada para su formación ( $100^\circ\text{C}$ ) e incluso a la presencia de material amorfo.

En los materiales libres de impurezas, el efecto de la morfología y área superficial sobre la actividad fotocatalítica se ejemplifica bien en las muestras tratadas térmicamente a 300 y 350°C provenientes del polimorfo formado con 2 horas de radiación ultrasónica. A menor temperatura, el crecimiento de la estructura cristalina de manera unidireccional aún no ocurre, su área superficial es pequeña y su actividad fotocatalítica no es la más alta del sistema. A 350°C la morfología de las partículas analizadas por SEM sugiere el crecimiento a lo largo de una dirección de la estructura cristalina y la subsecuente formación de placas, lo cual provoca un considerable aumento en el valor de su área superficial y, en consecuencia, el incremento de su actividad fotocatalítica. Por otro lado, en el caso de la muestra obtenida a 100°C por el precursor formado con 3 horas de ultrasonido, la baja actividad fotocatalítica de la muestra puede atribuirse a la posible existencia de material amorfo con un gran contenido de defectos.

Tabla 7. Datos cinéticos de la reacción fotocatalítica de rodamina B bajo radiación tipo solar en presencia de  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> sintetizado por tratamiento térmico de precursores formados con distintos tiempos de radiación ultrasónica.

Temperatura (°C)	Tiempo de ultrasonido (h)	Constante de velocidad aparente, $k'$ (min <sup>-1</sup> )	Tiempo de vida media, $t_{1/2}$ (min)	Coefficiente de correlación, R
300*	1	0.01703	40.7	0.9979
400		0.00903	76.8	0.9888
450		0.01392	49.8	0.9733
500		0.00808	85.8	0.9923
300	2	0.01193	58.1	0.9795
350		0.01791	38.7	0.9855
400		0.00920	75.3	0.9855
450		0.01086	63.8	0.9913
500		0.01316	52.6	0.9687
100*	3	0.00666	104.1	0.9952
450		0.00683	101.4	0.9960
500		0.00359	193.1	0.9915

\*Impurezas presentes en la muestra

### 3.8.3.1. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ A DIFERENTES VALORES DE pH

El efecto del pH en la actividad fotocatalítica de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  se evaluó en la reacción de degradación rodamina B en disolución acuosa a 5 ppm. El pH natural de la dispersión fue de 5.5, y adicionalmente se realizaron 2 experimentos ajustando el pH de la dispersión a 4 y 10.

Para corroborar la estabilidad de la molécula de rodamina B en disolución acuosa a los valores de pH empleados, se analizó el espectro de absorción UV-Vis del colorante en ausencia del fotocatalizador a los 3 valores de pH antes mencionados. La figura 37 muestra que la variación del pH no afectó la estabilidad de la rodamina B en disolución acuosa.

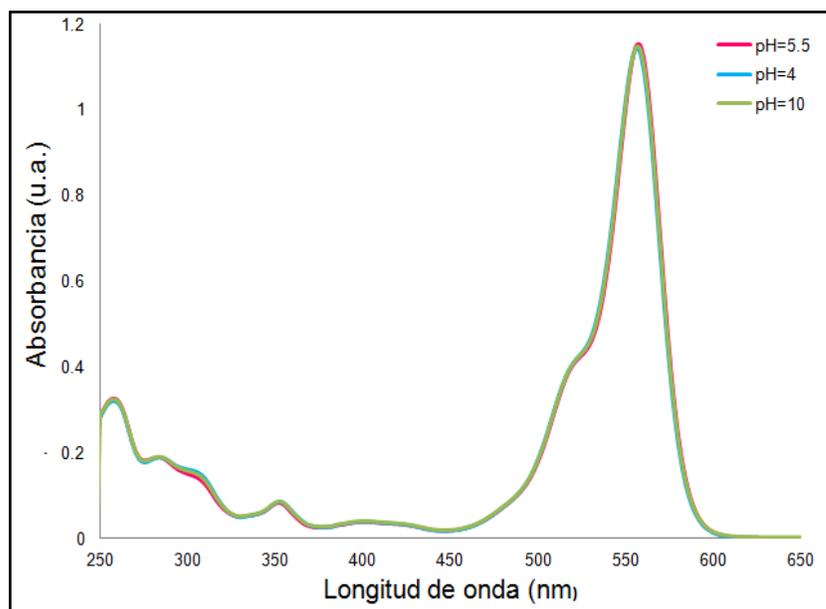


Figura 37. Estabilidad de la molécula de rodamina B en disolución acuosa a diferentes valores de pH.

Para la siguiente serie de experimentos se utilizó como fotocatalizador la muestra con mayor actividad fotocatalítica, con la condición adicional de que no presentará impurezas por difracción de rayos-X. Por este motivo fue seleccionada la muestra sintetizada a partir del precursor formado con 2 horas de radiación ultrasónica y posteriormente tratada térmicamente a 350°C durante 96 horas, véase figura 38.

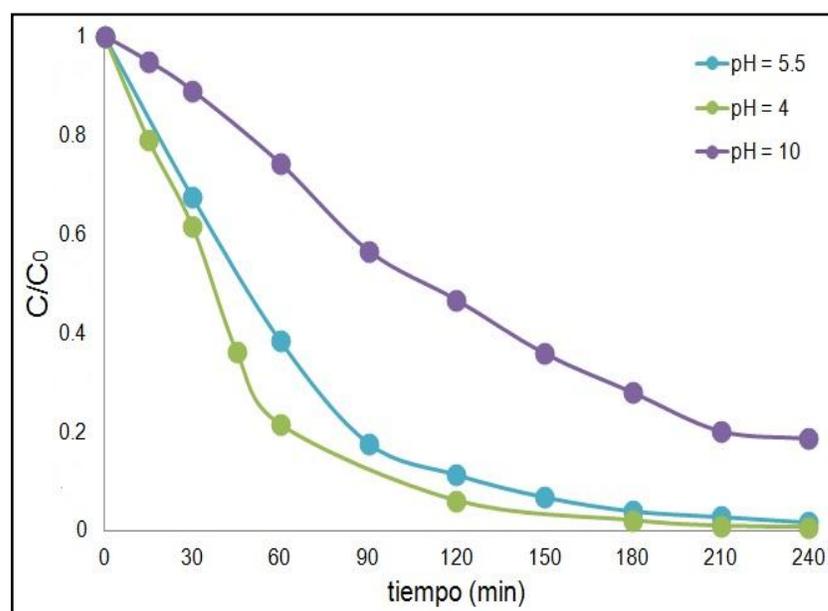


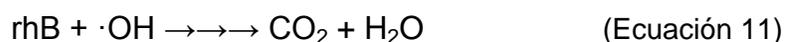
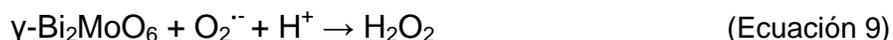
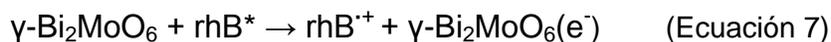
Figura 38. Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación fotocatalítica bajo radiación tipo solar en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado por coprecipitación asistida con ultrasonido (2h) a diferentes valores de pH.

Como se observa en la figura, el  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  presentó una mayor actividad fotocatalítica a pH ácido. Los resultados de la constante de velocidad aparente de cada reacción y el tiempo de vida media se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Datos cinéticos de la reacción fotocatalítica de rodamina B bajo radiación tipo solar en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  a diferentes valores de pH.

Método de síntesis	Tiempo de ultrasonido (h)	T (°C)	pH	Constante de velocidad aparente, $k'$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Tiempo de vida media, $t_{1/2}$ (min)	Coefficiente de correlación, R
Coprecipitación asistida con ultrasonido	2	350	5.5	0.01791	38.7	0.9855
			4.0	0.02317	29.9	0.9738
			10.0	0.00667	103.9	0.9910

Una de las causas de la influencia positiva del pH ácido en la velocidad de reacción fotocatalítica puede ser la existencia de un proceso de fotosensitización del colorante, en el cual la rodamina B absorbe el flujo de fotones incidentes provocando que los electrones que se encuentran en los orbitales  $\pi$  de su estructura pasen a un estado excitado  $\pi^*$ . Posteriormente, esos electrones son inyectados a la banda de conducción de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  para ser luego capturados por el  $\text{O}_2$  disuelto en el medio y así formar especies altamente oxidantes como el radical  $\cdot\text{OH}$ , dando inicio al proceso de degradación de la molécula orgánica eventualmente a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . El siguiente mecanismo de reacción explica lo anterior:



De acuerdo al mecanismo de fotosensitización, la ecuación 9 requiere la presencia de iones  $H^+$ , por lo que una mayor concentración de estos favorece la reacción como se observó experimentalmente. El mecanismo propuesto explica igualmente el hecho de que la actividad fotocatalítica a pH básico descienda de acuerdo a la ecuación 10.

### 3.8.3.2. EFECTO DEL OXÍGENO DISUELTO EN LA REACCIÓN FOTOCATALÍTICA

Como se observa en el mecanismo de fotosensitización, la degradación fotocatalítica de rodamina B está favorecida por el oxígeno disuelto en el medio (ecuación 8). Según el mecanismo propuesto, el oxígeno disuelto en el medio promueve la formación de especies reactivas promotoras de radicales superóxido e hidroxilo (EROS) participantes en la mineralización del colorante. Por lo anterior, se realizó el estudio de la degradación fotocatalítica de rodamina B inyectando un flujo constante de oxígeno (120 mL/min) en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  preparado a distintas condiciones experimentales.

Primeramente, para evaluar el efecto del oxígeno en el proceso de degradación de rodamina B por oxidación directa, se llevó a cabo un experimento en ausencia del catalizador agregando un flujo constante de oxígeno al reactor. En la figura 39 se muestra que la adición de oxígeno produjo una oxidación parcial de rodamina B en ausencia del catalizador del 9% después de 240 minutos de exposición a la radiación de la lámpara de Xe.

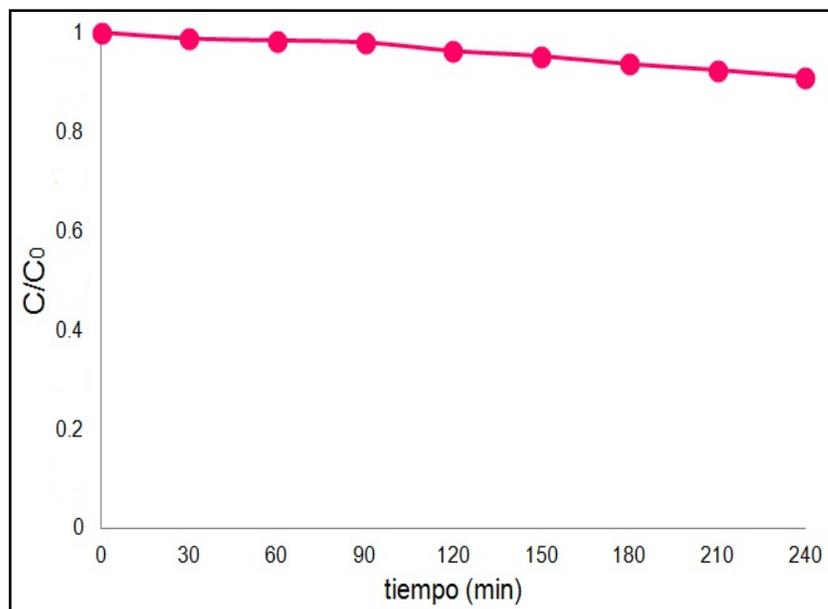


Figura 39. Cambio en la concentración de rodamina B bajo radiación tipo solar suministrando un flujo constante de oxígeno.

Las figuras 40, 41 y 42 muestran el efecto de la presencia de oxígeno en la velocidad de reacción de degradación de rodamina B. La tabla 9 resume los datos cinéticos obtenidos.

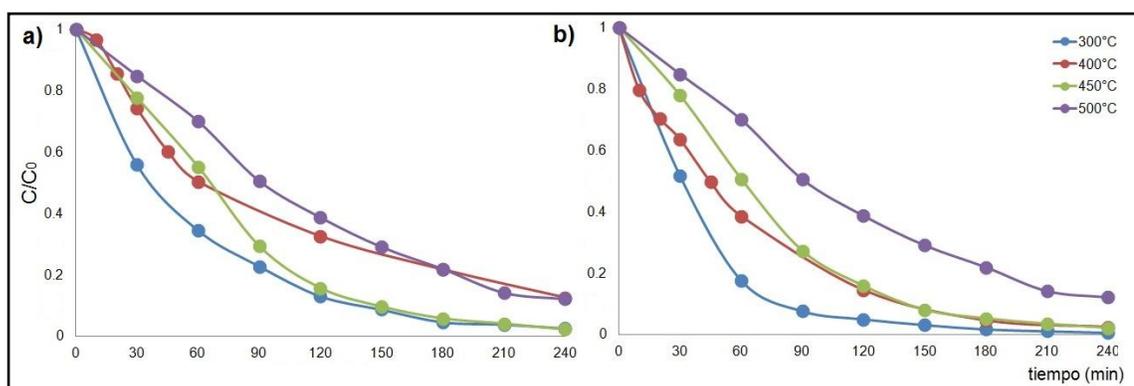


Figura 40. Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación fotocatalítica en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado a partir del precursor formado con 1 hora de ultrasonido; a) sin  $\text{O}_2$  y b) con un flujo constante de  $\text{O}_2$ .

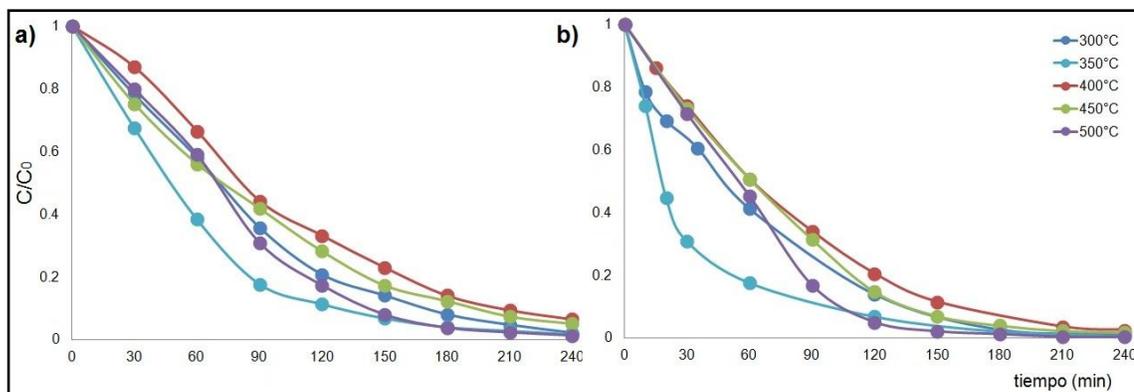


Figura 41. Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación fotocatalítica en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado a partir del precursor formado con 2 horas de ultrasonido; a) sin  $\text{O}_2$  y b) con un flujo constante de  $\text{O}_2$ .

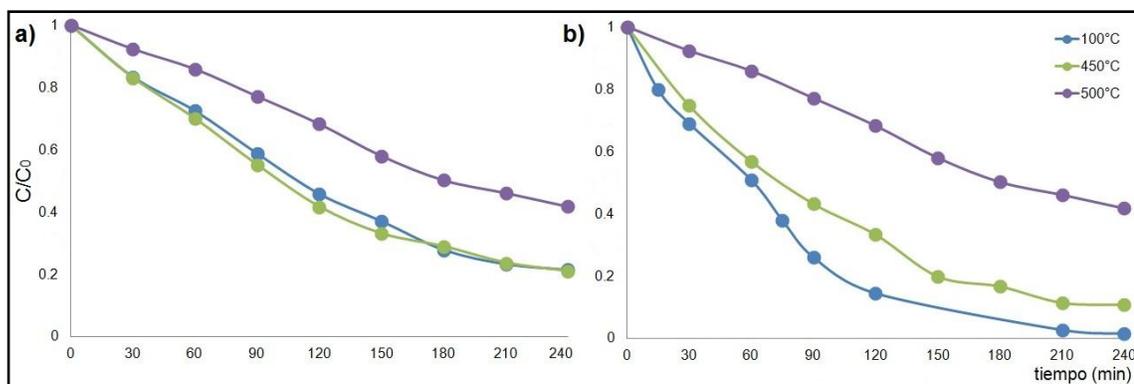


Figura 42. Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación fotocatalítica en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado a partir del precursor formado con 3 horas de ultrasonido; a) sin  $\text{O}_2$  y b) con un flujo constante de  $\text{O}_2$ .

Tabla 9. Datos cinéticos de la reacción fotocatalítica de rodamina B bajo radiación tipo solar y flujo constante de oxígeno en presencia de  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> obtenido por tratamiento térmico de precursores formados con distintos tiempos de radiación ultrasónica.

Temperatura (°C)	Tiempo de ultrasonido (h)	Constante de velocidad aparente, $k'$ (min <sup>-1</sup> )	Tiempo de vida media, $t_{1/2}$ (min)	Coefficiente de correlación, R
300*	1	0.02827	24.5	0.9950
400		0.01606	43.1	0.9985
450		0.01436	48.2	0.9822
500		0.01119	61.9	0.9881
300	2	0.01610	43.0	0.9958
350		0.03185	21.7	0.9713
400		0.01249	55.5	0.9942
450		0.01426	48.6	0.9771
500	3	0.01738	39.8	0.9586
100*		0.01466	47.2	0.9829
450		0.00995	69.6	0.9917
500		0.00473	146.5	0.9965

\*Impurezas presentes en la muestra.

Como se observa en la tabla 9, el suministrar un flujo constante de oxígeno a la reacción fotocatalítica de rodamina B en presencia de  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> promovió, en términos generales, un incremento en la actividad fotocatalítica. Lo anterior, puede ser explicado partiendo del hecho de que el oxígeno captura los electrones de la banda de conducción del óxido conduciendo a la generación del radical superóxido (O<sup>-</sup>) y, por lo tanto, reduciendo la recombinación de las especies fotogeneradas (e<sup>-</sup>, h<sup>+</sup>) de acuerdo al mecanismo anteriormente planteado (véase ecuaciones 6-11).

Con la finalidad de sustentar de manera adicional el mecanismo propuesto, se decidió realizar un experimento similar a los anteriormente descritos, pero ahora con inyección constante de  $N_2$  al reactor para inducir la eliminación por desplazamiento de  $O_2$  disuelto en el medio acuoso. En la figura 43 se observa que al purgar el oxígeno disuelto en la dispersión, la actividad fotocatalítica disminuyó al favorecer el proceso de recombinación de cargas fotogeneradas ( $e^-$ ,  $h^+$ ) en la superficie de las partículas debido a la ausencia del secuestrador de electrones ( $O_2$ ) de la banda de conducción del semiconductor.

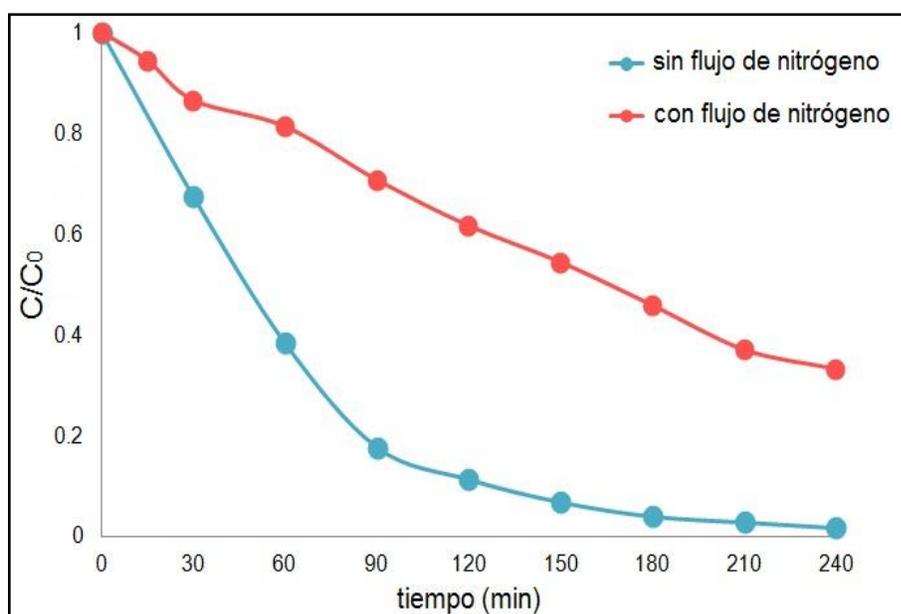


Figura 43. Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación fotocatalítica en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado a partir del precursor formado con 2 horas de ultrasonido, con y sin flujo constante de  $N_2$ .

La constante de velocidad aparente y el tiempo de vida media para la degradación fotocatalítica de rodamina B con un flujo constante de  $N_2$  disminuyeron hasta  $0.00443 \text{ min}^{-1}$  y 156 min, respectivamente.

### 3.8.3.3. GENERACIÓN DE RADICALES $\cdot\text{OH}$ POR $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$

Para determinar la capacidad de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  para formar radicales  $\cdot\text{OH}$  por exposición del óxido a la radiación de la lámpara de Xe, se realizó la prueba del ácido tereftálico. En medio alcalino, los radicales  $\cdot\text{OH}$  formados in situ reaccionan rápidamente con el ácido tereftálico para formar el ácido 2-hidroxitereftálico, el cual presenta la característica de ser fotoluminiscente. La figura 44 muestra una serie de espectros de fluorescencia de dispersiones del catalizador en medio acuoso alcalino que fueron expuestas a la radiación de la lámpara de Xe por distintos tiempos y en ausencia del colorante.

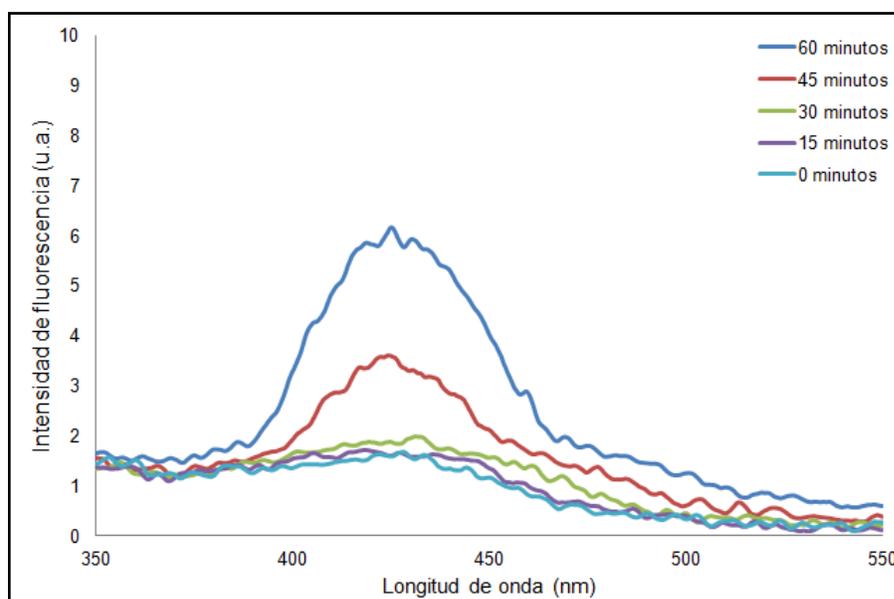


Figura 44. Cambios en el espectro de fluorescencia observados durante la radiación de la lámpara de Xe sobre una dispersión de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  en medio básico y en presencia de ácido tereftálico.

Como se mencionó en la sección 3.7.1.1, el mecanismo de degradación de rodamina B en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  puede ocurrir por un proceso de

fotosensitización, o bien, mediante las especies fotogeneradas en la superficie del óxido semiconductor ( $e^-$ ,  $h^+$ ). En ambos mecanismos de degradación se forma el radical  $\cdot OH$ , el cual puede actuar como oxidante de compuestos orgánicos [42, 43]. Como se mostró en la figura 44, el incremento en la intensidad de fluorescencia a 425nm es despreciable. Por lo tanto, el  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  no tiene la capacidad de generar, de manera apreciable, radicales  $\cdot OH$  por medio de la oxidación directa del ion hidroxilo por parte de los huecos ( $h^+$ ). Lo anterior puede atribuirse a la ineficiencia del proceso de separación de cargas, o bien, por el insuficiente potencial proporcionado por los huecos generados en la banda de valencia ( $h^+$ ) para oxidar a la molécula de  $H_2O$  y así formar radicales  $\cdot OH$ , de acuerdo al proceso de fotosensitización detallado en la sección 3.8.3.1.

#### *3.8.3.4. DETERMINACIÓN DE LA PARTICIPACIÓN DE HUECOS FOTOGENERADOS DURANTE EL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS EN PRESENCIA DE $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$*

Los resultados presentados en la sección anterior evidenciaron un mecanismo de fotodegradación regulado por la fotosensitización del colorante, más que por un proceso efectivo de separación de cargas. En este contexto, la participación de huecos fotogenerados ( $h^+$ ), tanto por la oxidación de iones hidroxilo, como para la oxidación directa de rodamina B parece ser poco significativa.

Con la finalidad de determinar la participación de los huecos fotogenerados ( $h^+$ ) en un proceso fotocatalítico se han usado diversos compuestos para modificar la velocidad de las reacciones fotocatalíticas tales como el 2-propanol, benzoquinona y el ion yoduro [39]. En el presente trabajo

se utilizó el ion yoduro ( $I^-$ ) para evaluar el rol de los huecos ( $h^+$ ) en la degradación de rodamina B y sustentar con evidencia experimental adicional el mecanismo de reacción propuesto. La prueba del ion yoduro se basa en la eficiente formación de yodo ( $I_2$ ) con los huecos fotogenerados ( $h^+$ ) por medio de las siguientes reacciones [39]:

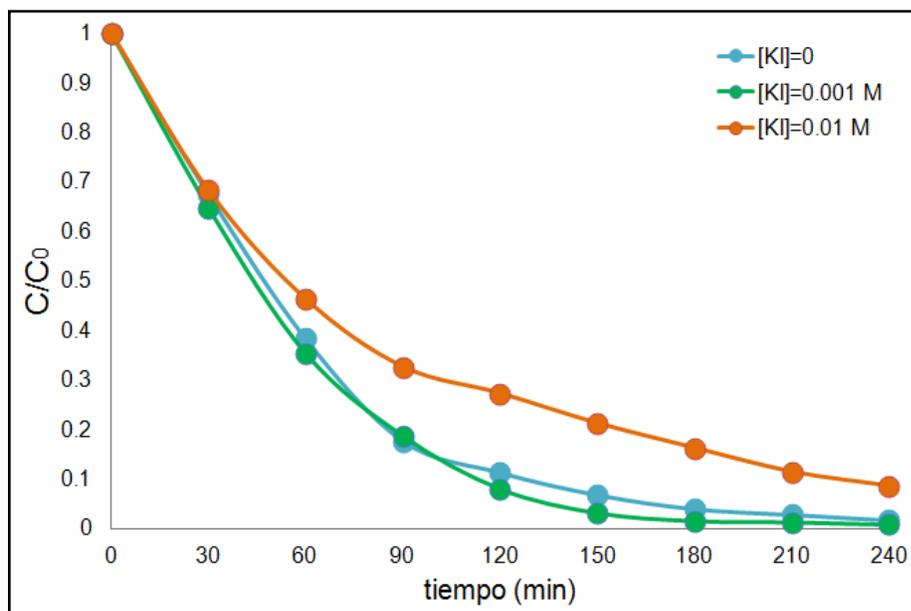


Figura 45. Efecto de la adición del ion yoduro en el proceso de degradación fotocatalítica de rodamina B en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ .

Como se observa en la figura 45, cuando se agregó el ion yoduro a la disolución de rodamina B con una concentración 100 veces más que la molécula del colorante (0.001 M) no hubo un cambio significativo en la actividad fotocatalítica, lo cual confirmó la baja o nula participación de los huecos como

se mencionó en la sección 3.8.3.3. Sin embargo, al incrementar la concentración del ion yoduro 1000 veces más que la molécula de rodamina B en la disolución (0.01 M), se observó un ligero descenso en la actividad fotocatalítica. Lo anterior sugiere que la excesiva concentración del ion yoduro atrapa la poca cantidad de huecos fotogenerados restando así, aunque de manera poco apreciable, la actividad del material debido al proceso convencional de fotocátalisis.

Anteriormente se ha reportado un experimento con 2-propanol como secuestrador de radicales  $\cdot\text{OH}$  con una concentración 10 veces más que la concentración de rodamina B en disolución acuosa, observándose que no existe un cambio aparente en la actividad fotocatalítica de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  [23]. Dicho resultado indicó que los radicales libres  $\cdot\text{OH}$  no son la especie principalmente activa en la reacción fotocatalítica de rodamina B y se concluyó que la degradación de rodamina B se debió principalmente a un proceso de fotosensitización, lo cual corrobora el mecanismo antes propuesto (ecuaciones 6-11).

#### *3.8.3.5. EFECTO DE LA FUENTE DE RADIACIÓN EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN FOTOCATALÍTICA*

Con el objetivo de aportar evidencias experimentales al mecanismo de fotosensitización, se llevó a cabo un experimento de fotodegradación de rodamina B utilizando una fuente de luz ultravioleta con una longitud de onda de 365 nm, para evitar así la fotosensitización del colorante orgánico. En la figura 46 se muestran los resultados experimentales de la degradación fotocatalítica de rodamina B en disolución acuosa en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  como fotocatalizador bajo irradiación de las lámparas de UV y Xenón,

respectivamente. Cabe mencionar que la intensidad de la lámpara de UV es similar a la lámpara de Xenón con valores de 1250 y 1380  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ , para cada caso.

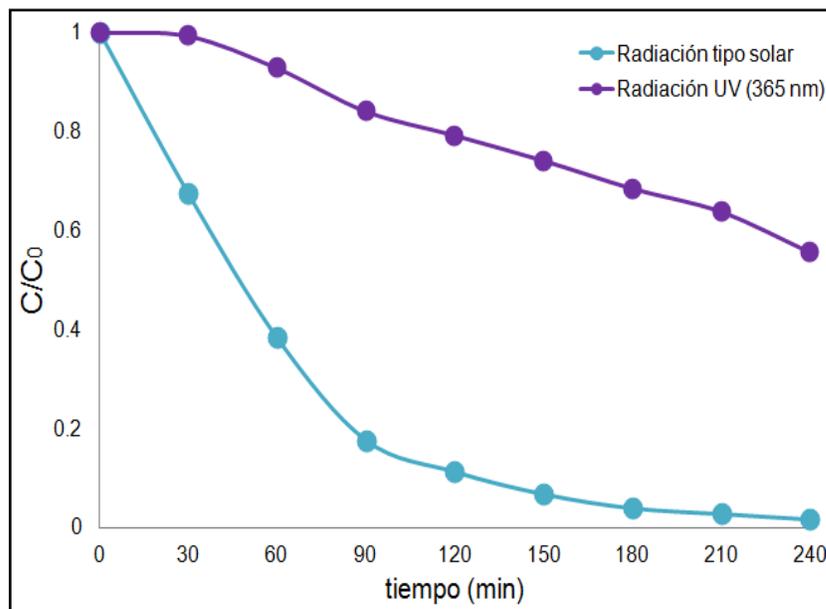


Figura 46. Cambio en la concentración de rodamina B durante su degradación fotocatalítica con diferentes fuentes de radiación en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  obtenido por coprecipitación asistida con ultrasonido.

Como se muestra en la figura 46, la actividad fotocatalítica disminuyó al eliminar la porción de radiación visible que induce la fotosensitización de la molécula de rodamina B. Para la reacción irradiada con luz UV se obtuvo un tiempo de vida media de 277 minutos, es decir, 7 veces mayor que el tiempo obtenido en el experimento con luz tipo solar (39 min). Sin embargo, al irradiar la dispersión con luz UV, se observa un proceso de degradación de rodamina B, lo que indica que el mecanismo de fotocatalisis convencional se lleva a cabo simultáneamente, aunque en menor proporción al proceso de fotosensitización.

### 3.8.3.6. CAMBIOS EN LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE RODAMINA B EN EL CURSO DE SU DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

El seguimiento de la evolución del espectro de absorción de rodamina B en presencia del fotocatalizador a distintos tiempos de exposición a la lámpara de Xe es mostrado en la figura 47. Para fines ilustrativos del comportamiento general observado en todas las muestras sintetizadas, se presenta sólo el seguimiento de los espectros de absorción cuando fue utilizado como fotocatalizador la muestra sintetizada por coprecipitación asistida partiendo del precursor formado con 2 horas de ultrasonido y posteriormente tratada térmicamente a 350°C.

La banda más intensa que se observa en el espectro de absorción de rodamina B se encuentra en 554 nm y se debe a la presencia de sus grupos dietilaminos ( $-\text{NC}_2\text{H}_5$ ) unidos a un conjunto de anillos heterocíclicos. Como se observa en la figura 49, es evidente la disminución en la absorbancia durante el transcurso de la reacción de fotodegradación. Asimismo, se observa un corrimiento a longitudes de onda menores a los 554 nm conforme transcurrió el tiempo de reacción bajo la radiación de la lámpara.

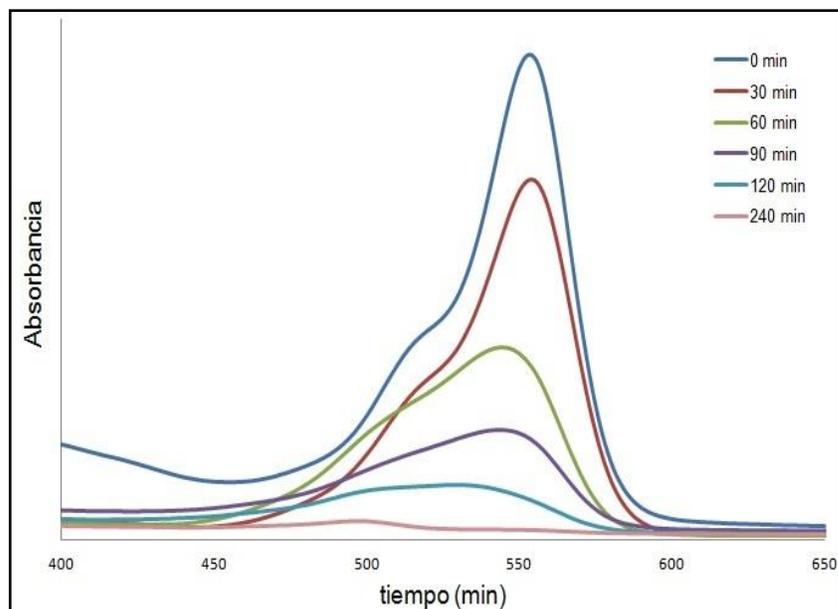


Figura 47. Cambios en el espectro de absorción de la disolución de rodamina B a diferentes tiempos de exposición a radiación tipo solar en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  obtenido a partir del precursor formado con 2 horas ultrasonido.

El seguimiento del espectro de absorción del colorante orgánico durante su proceso de degradación fotocatalítica aporta información relevante del mecanismo mediante el cual está ocurriendo la degradación de la molécula de rodamina B. En la literatura se han reportado dos posibles mecanismos de reacción para la degradación fotocatalítica de rodamina B:

1. Mediante una sucesiva de-etilación de los anillos aromáticos presentes en la molécula de rodamina B. En este mecanismo el máximo de absorción de la molécula presenta un gradual desplazamiento hipsocromico (554-498 nm), el cual se debe a la formación de una serie de intermediarios N-deetilados, provocando la pérdida gradual del color característico de la rodamina B [44].

2. Mediante la apertura directa de los anillos aromáticos de la molécula de rodamina B, conduciendo a la degradación del colorante [45]. Cabe mencionar que en este mecanismo no existe un corrimiento a menores longitudes de onda del máximo de absorción. Los intermediarios que han sido identificados en este mecanismo son rodamina, ciclohexano, 1,3-diciclohexilurea y piperidina antes de la mineralización total a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

De acuerdo a los espectros de absorción obtenidos se concluye que la fotodegradación de rodamina B sigue el mecanismo de la formación de intermediarios N-deetilados (véase figura 48). Dichos intermediarios se forman sucesivamente presentando, en sus respectivos espectros, diferentes máximos de absorción cuyos valores son mostrados en la tabla 10.

Tabla 10. Intermediarios N-deetilados de la molécula inicial de rodamina B.

Intermediario	$\lambda_{\text{máx}}$ absorción
N,N,N'-trietil rodamina	539
N,N'-dietil rodamina	522
N-etil rodamina	510
rodamina	498

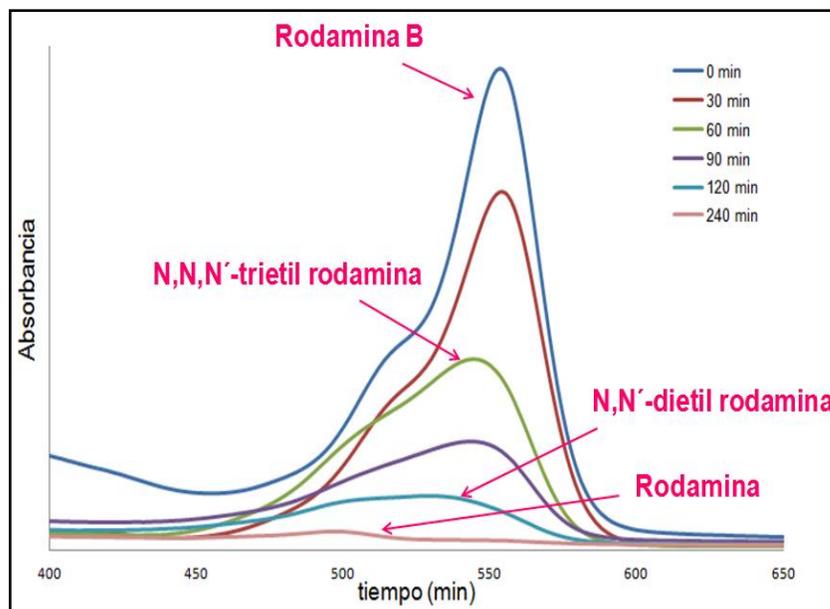


Figura 48. Identificación de intermediarios de reacción durante la degradación fotocatalítica de rodamina B en presencia de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  bajo radiación tipo solar.

La figura 49 esquematiza el mecanismo de degradación de rodamina B mediante el proceso de formación de intermediarios N-deetilados.

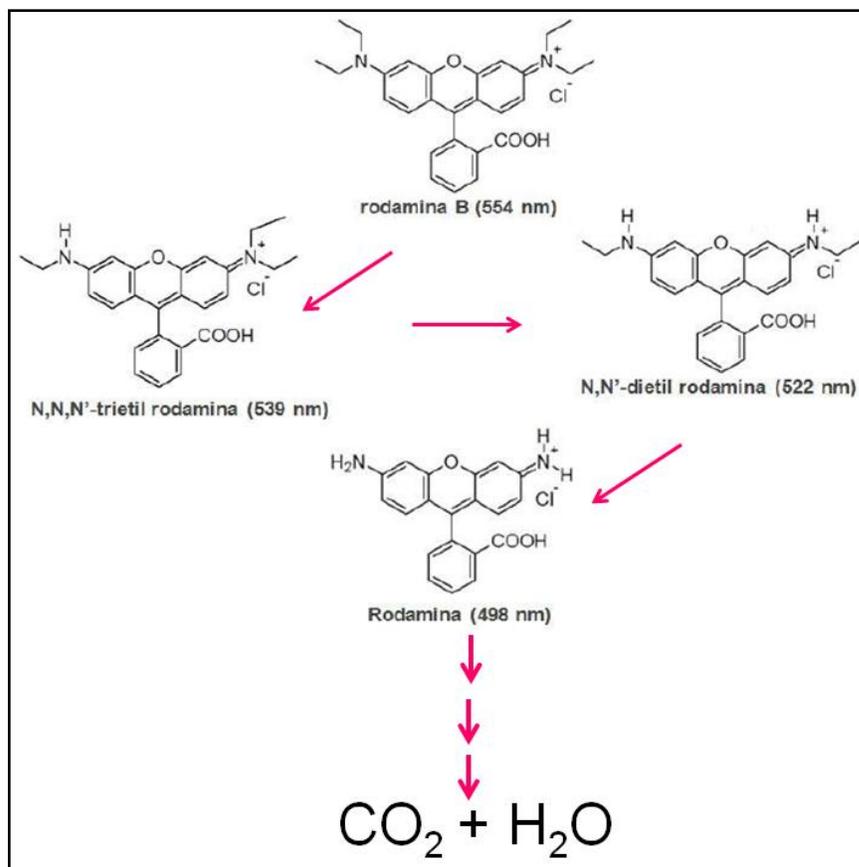


Figura 49. Mecanismo de degradación de rodamina B mediante el proceso de de-etilación.

Como se mencionó anteriormente, el mecanismo de de-etilación conduce a una pérdida gradual del color característico de la rodamina B, es decir, es posible la total decoloración del colorante sin alcanzar un alto grado en la mineralización. Por lo anterior, se realizó un experimento para determinar el grado de mineralización de la molécula del colorante.

### 3.8.4. MINERALIZACIÓN DE RODAMINA B EN PRESENCIA DE $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

Con la finalidad de cuantificar la mineralización en la reacción de degradación de rodamina B bajo radiación tipo solar, en presencia de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  obtenido a partir del precursor formado con 2 horas de ultrasonido, se realizó la determinación del carbón orgánico total (TOC).

Para la determinación del TOC se realizó un experimento con 250 mg del fotocatalizador en una disolución acuosa de 50 ppm de rodamina B bajo radiación tipo solar. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 50.

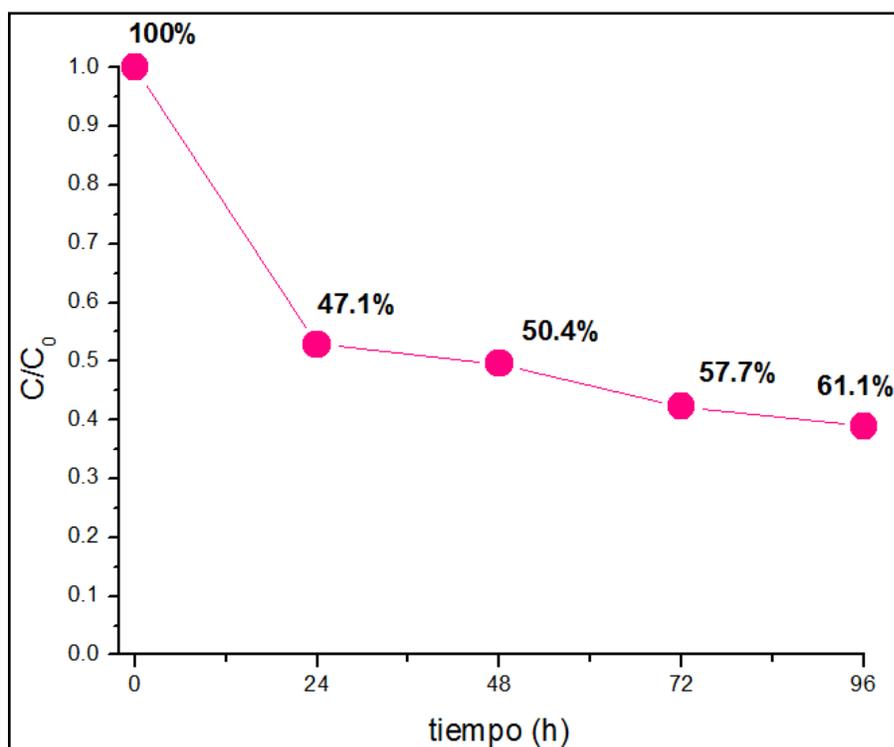


Figura 50. Mineralización de rodamina B en presencia de  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  obtenido por coprecipitación asistida con ultrasonido.

Como se observa en la figura 50, el grado de mineralización de la rodamina B después de 96 horas fue de 61.1%. Lo anterior corrobora la habilidad de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  para mineralizar la molécula de rodamina B, así como la presencia de intermediarios de reacción no mineralizados. Cabe destacar que la mayor mineralización ocurrió en las primeras 24 horas de reacción, cuando la solución fue coloreada, confirmando el mecanismo de fotosensitización que opera en el sistema. Después transcurridas 24 horas, la solución perdió completamente el color y mineralizó apenas un 14% adicional mediante el mecanismo de fotocatalisis convencional.

## CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

- Se desarrolló un nuevo método de síntesis del óxido semiconductor  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  basado en la coprecipitación asistida con ultrasonido. La radiación ultrasónica proveyó al sistema de la energía necesaria para el rompimiento de enlaces químicos de los reactivos produciendo precursores a escala nanométrica con alta reactividad para la formación de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  a temperaturas de calcinación de 300°C.
- Largos tiempos de exposición a la radiación ultrasónica de la mezcla reactiva condujo a la obtención del óxido a 100°C, dada la energía aplicada al sistema y al uso de materiales no volátiles en el proceso. De acuerdo con los resultados obtenidos, la morfología y el tamaño de partícula de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  fueron influenciadas por el tiempo de exposición a la irradiación ultrasónica y la temperatura del posterior tratamiento térmico. Solo el material obtenido con 3 horas de radiación ultrasónica presentó la estructura cristalina de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sin un tratamiento térmico posterior. En términos generales, el tratamiento térmico en el intervalo de 300-400°C de los precursores condujo a materiales con morfología en forma de placas con dimensiones nanométricas. A partir de 400°C se observó una transición en la morfología de las partículas, posiblemente mediante un proceso de apilamiento de las placas que llevó a la formación de partículas de mayores dimensiones con caras bien definidas.
- Una mayor actividad fotocatalítica fue observada en todas las muestras obtenidas por coprecipitación asistida con diferentes tiempos de irradiación ultrasónica, respecto a la muestra obtenida por el método

cerámico tradicional, lo anterior debido al aumento en el área superficial y a la disminución del tamaño de partícula.

- El óxido semiconductor  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  presentó actividad fotocatalítica sobre la rodamina B en disolución acuosa bajo radiación tipo solar a 25°C. Se observó que parámetros como el pH y la inyección de gases ( $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$ ) afectan significativamente la velocidad de degradación fotocatalítica de rodamina B en disolución acuosa.
- El suministro de  $\text{O}_2$  tiene un efecto positivo en la reacción fotocatalítica de rodamina B debido a que actúa como un secuestrador de electrones en la banda de conducción del semiconductor, lo que favorece una mayor eficiencia en el proceso de separación de cargas ( $\text{h}^+$ ,  $\text{e}^-$ ).
- Se propusieron dos mecanismos de la degradación de rodamina B, un proceso fotocatalítico convencional mediante la formación del par hueco-electrón en el semiconductor y un proceso de fotosensitización del colorante orgánico, el cual inyecta electrones a la banda de conducción del material favoreciendo la degradación de la molécula de rodamina B. Particularmente, el mecanismo de reacción para la degradación del colorante ocurrió mediante una N-deetilación.
- El análisis del carbón orgánico total (TOC) confirmó que el  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  como fotocatalizador tiene la capacidad de mineralizar a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  la molécula de rodamina B.

---

## REFERENCIAS

- [1] Comisión Nacional del Agua. Estadísticas del Agua en México. (2011). CONAGUA.
- [2] R. R. García, P. L. García, R. R. García, M.D. Valiño, S. V. Fernández y J. M. Sáenz. Tratamientos residuales de aguas residuales industriales, informe de vigilancia tecnológica. España (2005).
- [3] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola y R. Marotta. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53 (1999) 51–59.
- [4] Farhataziz y A. B. Ross. Selective specific rates of reactions of transients in water and aqueous solutions. Part III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions. *Natl. Stand. Ref. Data Ser.* (1977), 59.
- [5] Legrini, E. Oliveros y A. M. Braun. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews* 93 (1993) 671-698.
- [6] A. L. Linsebigler, G. Lu y J. T. Yates. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews* 95 (1995) 735-758.
- [7] A. Martínez-de la Cruz, D. Sánchez, y E. López. Synthesis and characterization of WO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by the precipitation method: Evaluation of photocatalytic activity under vis-irradiation. *Solid State Sciences* 12 (2010) 88–94.
- [8] J. Ding, S. Sun, J. Bao, Z. Luo y C. Gao. Synthesis of CaIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> rods and its photocatalytic performance under visible-light irradiation. *Catalysis Letters* 130 (2009) 147–153.
- [9] C. Lu, C. Hu y Chung-Hsien. Preparation and characterization of new visible-light-driven BaCo<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst. *Materials Letters* 61 (2007) 3959–3962.
- [10] H. Su, L. Jing, K. Shi, C. Yao y H. Fu. Synthesis of large surface area LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles by SBA-16 template method as high active visible photocatalysts. *Nanoparticle Research* 12 (2010) 967-974.
- [11] A. Martínez-de la Cruz, S. Obregón, L. M. Torres-Martínez e I. Juárez. Synthesis of Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> from an amorphous complex precursor: characterization and evaluation of its photocatalytical properties. *Ceramic Processing Research* 9 (2008)490-494.

- [12] A. Martínez-de la Cruz y U.M. García. Photocatalytic properties of  $\text{BiVO}_4$  prepared by the co-precipitation method: Degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible. *Materials Research* 45 (2010) 135–141.
- [13] A. Martínez-de la Cruz, S.M.G. Marcos, L. M. Torres-Martínez, E. López y U. Ortiz. Photoassisted degradation of rhodamine B by nanoparticles of  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  prepared by an amorphous complex precursor. *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 679–685.
- [14] A. Martínez-de la Cruz, S. Obregón, E. López y U. Ortiz. Photocatalytic properties of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  nanoparticles prepared by an amorphous complex precursor. *Catalysis Today* 129 (2007) 194–199.
- [15] E. Vila, J.M. Rojo, J.E. Iglesias y A. Castro. Polymorphism and electrical properties in the new oxide  $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$ . *Chemistry of Materials* 16 (2004) 1732.
- [16] L. M. Reilly, G. Sankar y C. R. A. Catlow. Following the formation of phase  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  catalyst by in situ XRD/XAS and thermogravimetric techniques. *Solid State Chemistry* 148 (1999) 178-185.
- [17] T. Chen y G. S. Smith. The compounds and the phase diagram of  $\text{MoO}_3$ -Rich  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$  system. *Solid state chemistry* 13 (1975) 288-297.
- [18] A. Watanabe y H. Kodama. Polymorphic transformations of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ . *Solid State Chemistry* 35 (1980) 240-245.
- [19] G. Sankar, M. A. Roberts y J. Meurig. Probing the structural changes in the phase transitions of a  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , Catalyst: The Nature of the Intermediate-Temperature Phase. *Solid state chemistry* 119 (1995) 210-215.
- [20] H. Kodama y A. Watanabe. The Relative of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  polymorphs. *Solid state chemistry* 56 (1985) 225-229.
- [21] R. G. Teller, J. F. Brazdil y Robert K. Grasselli. The structure of  $\gamma$ -Bismuth molybdate,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , by powder neutron diffraction. *Acta Crystallographica* 40 (1984) 2001-2005.
- [22] J. Bi, L. Wu, J. Li, Z. Li, X. Wang y X. Fu. Simple solvothermal routes to synthesize nanocrystalline  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  photocatalysts with different morphologies. *Materialia* 55 (2007) 4699-4705.

- [23] A. Martínez-de la Cruz y S. Obregón. Synthesis and characterization of  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  prepared by co-precipitation: Photoassisted degradation of organic dyes under vis-irradiation. *Molecular Catalysis A: Chemical* 320 (2010) 85–91.
- [24] L. Xie, J. Ma y G. Xu. Preparation of a novel  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  flake-like nanophotocatalyst by molten salt method and evaluation for photocatalytic decomposition of rhodamine B. *Materials Chemistry and Physics* 110 (2008) 197–200.
- [25] J. Yu y A. Kudo. Hydrothermal synthesis and photocatalytic property of 2-dimensional bismuth molybdate nanoplates. *Chemistry Letters* 34 (2005) 1528-1529.
- [26] X. Zhao, T. Xu, W. Yao y Y. Zhu. Photodegradation of dye pollutants catalyzed by  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  nanoplate under visible light irradiation. *Applied Surface Science* 255 (2009) 8036–8040.
- [27] H. Xie, D. Shen, X. Wang y G. Shen. Microwave hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic activity of  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  nanoplates. *Materials Chemistry and Physics* 110 (2008) 332-336.
- [28] D. Saha, G. Madras y T. N. G. Row. Solution combustion synthesis of  $\gamma(\text{L})$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  and photocatalytic activity under solar radiation. *Materials Research* 46 (2011) 1252–1256.
- [29] J. H. Bang y K. S. Suslick. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Advance Materials* (2010), 22, 1039–1059.
- [30] K. S. Suslick. The chemical effects of ultrasound. *Scientific American* 260 (1989) 80-86.
- [31] K. S. Suslick, S. Choe, A. C. Cichowlas y M. W. Grinstaff. Sonochemical synthesis of amorphous iron. *Nature* 353 (1991) 414-416.
- [32] R. Hiller, S. J. Putterman y B. P. Barber. Spectrum of synchronous picoseconds sonoluminescence. *Physical Review Letters* 69 (1992) 1182.
- [33] B.P. Barber y S.J. Putterman. Observation of synchronous picoseconds sonoluminescence. *Nature* 325 (1991) 318-320.
- [34] K. S. Suslick, D. A. Hammerton y R. E. Cline, Jr. The sonochemical hot spot. *American Chemical Society* 108 (1986) 5641-5642.

- [35] R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar y A. Mittal. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. *Environmental Management* 85 (2007) 956-964.
- [36] Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi y A. Kudo. Photophysical properties and photocatalytic activities of bismuth molybdates under visible light irradiation. *Physical Chemistry, B* 110 (2006) 17790.
- [37] D. Sánchez, A. Martínez-de la Cruz, E. López y U. Ortiz Méndez. Actividad fotocatalítica de  $L\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $H\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  en la degradación de rodamina B por acción de luz visible. *Ingenierías, UANL* 11 (2008) 36.
- [38] Q. Xiao, Z.C. Si, J. Zhang, C. Xiao y X.K. Tan. Photoinduced hydroxyl radical and photocatalytic activity of samarium-doped  $\text{TiO}_2$  nanocrystalline. *Hazardous Materials* 150 (2008) 62–67.
- [39] R. Palominos, J. Freer, M.A. Mondaca y H.D. Mansilla. Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine. *Photochemistry and photobiology* 193 (2008) 139-145.
- [40] J. B. Condon. Porosity determinations by physisorption measurements and theor. Elsevier (2006).
- [42] M.A. Rauf, M.A. Meetani y S. Hisaindee. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of  $\text{TiO}_2$  doped with selective transition metals. *Desalination* 276 (2011) 13–27.
- [43] J. Yang, J. Dai, C. Chen y J.i Zhao. Effects of hydroxyl radicals and oxygen species on the 4-chlorophenol degradation by photoelectrocatalytic reactions with  $\text{TiO}_2$  film electrodes. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 208 (2009) 66–77.
- [44] Z. He, C. Sun, S. Yang, Y. Ding, H. Hea y Z. Wang. Photocatalytic degradation of rhodamine B by  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  with electron accepting agent under microwave irradiation: Mechanism and pathway. *Hazardous Materials* 162 (2009) 1477–1486.
- [45] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, S. Bavili Tabrizi y S. Molanee. Ultrasonic degradation of rhodamine B in aqueous solution: Influence of operational parameters. *Hazardous Materials* 152 (2008) 381–386.
- [46] S. H. Marom y C. F. Prutton. *Fundamentos de Fisicoquímica*. Limusa (2001) 558-560.

# APÉNDICE A

## CÁLCULO DE LA BANDA DE ENERGÍA PROHIBIDA

La banda de energía prohibida ( $E_g$ ) de las muestras obtenidas fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Ecuación 15})$$

Donde  $h$ , representa la constante de Planck ( $6.63 \times 10^{-34}$  J-s),  $c$  la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8$  m/s<sup>2</sup>) y  $\lambda$ , la longitud de onda a la cual absorbe el fotocatalizador.

Una vez obtenidos los espectros de absorción de las muestras, se trazó una tangente a la sección recta del espectro, extrapoliándose al eje de las abscisas ( $\alpha=0$ ). Una vez obtenida la longitud de onda cuando el coeficiente de absorción es 0, se procedió a calcular el  $E_g$  con la ecuación 15.

# APÉNDICE B

## CURVA DE CALIBRACIÓN DE RODAMINA B

Para la determinación de la concentración de rodamina B durante las reacciones fotocatalíticas, se obtuvo el espectro de absorción UV-Vis de una disolución acuosa de 5 ppm de rodamina B.

Una vez conocida la longitud de onda de máxima absorción de la disolución (554 nm), se prepararon estándares de concentraciones conocidas de rodamina B. Posteriormente, se graficó la absorbancia obtenida a 554 nm (eje *y*) y la concentración de cada estándar sobre el eje horizontal (eje *x*). El coeficiente de correlación obtenido en la curva de calibración fue de 0.9998 en el intervalo de concentraciones de 0 a 10 ppm de rodamina B. Posteriormente, se trazó la línea de tendencia para obtener una ecuación que nos permita calcular la concentración de rodamina B en función de la absorbancia obtenida a 554 nm (véase figura 47). Cabe destacar la alta absorbancia de la disolución acuosa de 10 ppm (Absorbancia=2.2), lo que dificulta el trabajar a concentraciones superiores sin la utilización de diluciones sucesivas.

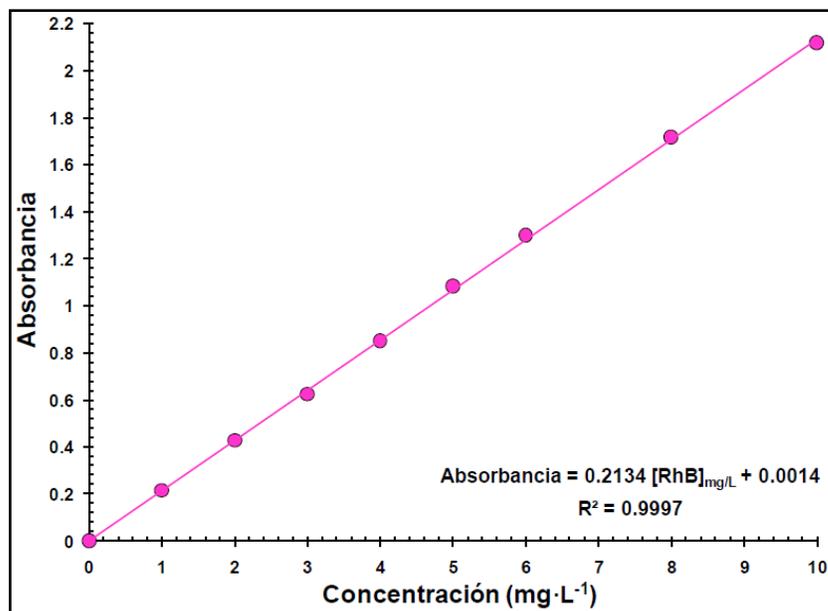


Figura 47. Curva de calibración de rodamina B a una longitud de onda de 554 nm [23].

# APÉNDICE C

## CÁLCULO DEL ORDEN DE REACCIÓN Y CONSTANTE DE VELOCIDAD

Para el análisis de los datos cinéticos obtenidos de las reacciones de degradación de rodamina B con las diferentes muestras, se aplicó el modelo de Langmuir-Hinshelwood para reacciones que ocurren en una interface sólido-líquido:

$$\frac{-dC}{dt} = kC \quad (\text{Ecuación 16})$$

Donde  $k$  es la constante de velocidad aparente y  $C$  es la concentración [46]. Integrando la ecuación 16, se obtiene:

$$\ln(C) = \ln(C_0) - kt \quad (\text{Ecuación 17})$$

Donde  $C_0$  es la concentración inicial. Para corroborar que la reacción es aplicable al modelo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción de primer orden, se graficó el logaritmo natural de la relación de concentración inicial/concentración a un determinado tiempo contra el tiempo transcurrido durante la reacción de degradación. Una vez obtenida línea recta se trazó una línea de tendencia para obtener la ecuación y por lo tanto su pendiente para conocer la constante de velocidad aparente ( $k$ ).