

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**EFFECTO DE LA L-LISINA EN LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS Y  
FOTOCATALÍTICAS DEL  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  SINTETIZADO VÍA PRECIPITACIÓN  
ASISTIDA CON ULTRASONIDO**

**Por**

**ISIDRO DANIEL DE LEÓN ABARTE**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRÍA en CIENCIAS con orientación en INGENIERÍA AMBIENTAL**

**Abril 2014**

**RESUMEN****Isidro Daniel de León Abarte****Fecha de Graduación: Abril 2014****Universidad Autónoma de Nuevo León****Facultad de Ingeniería Civil****Título del Estudio: Efecto de la L-lisina en las Propiedades Físicoquímicas y Fotocatalíticas del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sintetizado vía Precipitación asistida con Ultrasonido.****Número de páginas: 111      Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental****Área de Estudio: Ingeniería Ambiental**

**Propósito y Método del Estudio:** En este trabajo se estudio la influencia que ejerce la adición del aminoácido L-Lisina en la síntesis de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  vía precipitación asistida con ultrasonido (P-US). Para ello, se preparó  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a partir de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  disuelto primeramente en medio ácido, para luego llevar a pH 11 con NaOH y con ello favorecer la formación de  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ . El precursor fue sometido a US variando el tiempo de 1, 2 y 3 h y se trató térmicamente a 500 y 600 °C. La caracterización del óxido fue llevada a cabo por Difracción de rayos-X en polvos (**DRX**), Espectroscopia de reflectancia difusa (**ERD**), determinación de área superficial por el método BET (**S<sub>BET</sub>**), Microscopia electrónica de barrido (**MEB**) e Espectroscopia de infrarrojo (**FT-IR**) para determinar tipo de fase, Eg, área superficial, morfología y presencia de orgánicos, respectivamente. Una vez caracterizado el óxido, se evaluaron sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de los colorantes rodamina B (**rhB**) e indigo carmín (**IC**) y el antibiótico tetraciclina (**TC**), encontrando que los materiales preparados a 2 h de US y tratados térmicamente a 500 °C presentaron las mejores eficiencias fotocatalíticas

Con la finalidad de incrementar la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos, se adicionó L-lisina a 3 diferentes relaciones molares (1:0.1, 1:0.5 y 1:1) a la síntesis del material preparado a 2h de US. Todos los precursores obtenidos fueron tratados térmicamente a 500 y 600 °C, para posteriormente caracterizarlos fisicoquímica y evaluar sus propiedades fotocatalíticas.

Finalmente, los materiales que presentaron el mejor comportamiento fotocatalítico fueron utilizados para determinar el grado de mineralización de los colorantes rhB, IC y el antibiótico TC por COT; así como determinar el grado de reproducibilidad del material, ante ciclos sucesivos de fotocatalisis.

**Contribuciones y Conclusiones:** Los materiales obtenidos presentan fotoactividad frente a los colorantes rhB e IC y el antibiótico TC. El tamaño de partícula es determinante para la eficiencia fotocatalítica de los materiales y la adición de L-lisina

favorece la dispersión de las partículas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mejorando con ello su área de contacto, sitios activos y respuesta fotocatalítica.

FIRMA DEL ASESOR: \_\_\_\_\_

**Dr. Daniel Sánchez Martínez**

## AGRADECIMIENTOS

Son tantos, que el espacio que tengo es tan reducido para expresarme con amplitud y, aunado a ello, las palabras no alcanzarían a expresar lo que mi corazón alcanza a sentir. Principalmente, quiero agradecer:



### A Dios

Porque a pesar de las pruebas y tribulaciones por las que pase durante la realización de mi trabajo de tesis, su presencia poderosa siempre estuvo alentandome a seguir. Cuando la oscuridad se quiso apoderar de mí, su Espíritu Santo vino con Fuego y con Poder para hacerla retroceder. Y hoy en día, su Fuego sigue ardiendo a mi alrededor y a cada momento me recuerda “No temas porque yo estoy contigo, No desmayes porque yo soy tu Dios que te esfuerzo; Siempre te ayudaré, siempre te sustentaré con la diestra de mi Justicia” (Isaías 41:10) Amén.



### A mi Familia

Agradezco a Dios por sus vidas y a cada uno (a), desde mi Abuelita, mis Padres y mis hermanas, hasta mis tías (os) y primas (os), agradezco que hayan estado ahí presentes para bendecirme siendo el principal motivante y motor que me impulso a concluir con esta meta de vida llamada “Es difícil, pero no Imposible”. A cada paso, en los diferentes momentos y etapas de mi vida han contribuido no solo a mi crecimiento profesional, sino también personal, ya que son testimonio vivo de Amor, Perseverancia, Esfuerzo, Lucha y Trabajo. Sin duda es una bendición de Dios poder atesorar tan valuable regalo.



### A mis Amigos

“El amigo siempre es amigo, y en los tiempos difíciles es más que un hermano” (Prov. 17:17). Bendecido soy de contar con muchos amigos, tanto en lo secular como en la fe, que siempre están al pendiente de mi progreso personal y esta etapa de mi desarrollo académico no fue la excepción. Agradezco todos los momentos que hemos pasado juntos: los tintes de tristeza, crisis de ansiedad, cenits de presión, nerviosismo comunal; así como risas y sonrisas que alimentan nuestra diversión y la bendición que tomamos en la oración y el servicio que ofrecemos a Dios. Mi gratitud absoluta a todos ellos, ya que sin nombrarles ya se saben aludidos; así como bendiciones infinitas por sus atenciones.



A la Facultad de Ingeniería Civil por todo el apoyo que me brindaron, tanto en lo económico como en lo académico. Principalmente, al Dr. Pedro Valdez Tamez y al Dr. César Juárez Alvarado por su confianza y atenciones durante mi estancia en la institución.

 Al Depto. de Ecomateriales y Energía por darme el espacio, las herramientas y el conocimiento para poder desarrollar este proyecto. Primeramente, agradezco a Dios por la vida de mi Director de Tesis, el Dr. Daniel Sánchez por toda su comprensión, su paciencia, sus consejos, su apoyo y su disposición; a los Dres. Isaías Juárez y Elvira Zarazúa por su dirección, sus consejos, su sabiduría y conocimientos compartidos; a la Dra. Leticia Torres y demás catedráticos porque con su ejemplo de esfuerzo y trabajo diario nos motivan a seguir adelante. Finalmente, a mis compañeros y amigos de trabajo LQI Ali Huerta, QFB Jazmín García, LQI Magda Hernández, LQI Omar Carrasco, IM Claudia Compeán e IQ Rubén Ahumada por ser copartícipes míos durante el transcurso de este proceso llamado “El sufrimiento es temporal, cuando Conquistar nuestros sueños es el Objetivo”.

 Al CONACYT por el apoyo otorgado a mi persona a través de la beca No. 446683, así como el apoyo a los proyectos CONACYT-FON.INST./75/2012, CONACYT-CNP MÉXICO-BRASIL 2012 Clave 174247, CONACYT-PROYECTO DE REDES Clave 194451, y CONACYT-CIENCIA BÁSICA Clave 178630.

 A la UANL por el apoyo a los proyectos PAICYT 2011-2012 y PTC-744.

 A la SEP por el apoyo a través del proyecto PIFI 2011-2012 al CA-UANL-244 y PROMEP/103.5/13/6644.

## DEDICATORIA

*A mis Padres*

*Fernando de León Martínez y Rafaela Abarte Martínez*

*A mi Abuela*

*Apolonia Martínez Líguez*

*A mis Hermanas*

*Nidia de León, Dulce de León y Deyanira de León*

*A mis tías y Familia*

*Consuelo de León, Felix de León y Flor Esthela Zapata*

*“Es verdad que ninguna disciplina al presente parece ser causa de gozo,  
sino de tristeza; pero después da fruto apacible de justicia a los que en  
ella han sido ejercitados”  
Hebreos 12:11*

## TABLA DE CONTENIDO

CONTENIDO	PÁGINA
<b>RESUMEN</b> .....	<b>I</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>X</b>
<b>NOMENCLATURA</b> .....	<b>XII</b>
<b>CAPÍTULO 1.INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>13</b>
1.1 CONTAMINACIÓN AMBIENTAL .....	13
1.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA .....	20
1.3 SEMICONDUCTORES FOTOCATÁLITICOS.....	24
1.4 ÓXIDO DE BISMUTO ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ).....	28
1.5 HIPÓTESIS .....	31
1.6 OBJETIVOS .....	31
<b>CAPÍTULO 2.PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>33</b>
2.1. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE BISMUTO ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) .....	33
2.2. CARACTERIZACIÓN DE $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	35
2.3. PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS .....	40
2.4. DETERMINACIÓN DEL GRADO DE MINERALIZACIÓN POR ANÁLISIS DE CARBÓN ORGÁNICO TOTAL .....	44
2.5. CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD APARENTE ( $K'$ ) Y TIEMPO DE VIDA MEDIA ( $T_{1/2}$ ) .....	46
2.6. PRUEBAS DE REPRODUCIBILIDAD .....	47
<b>CAPÍTULO 3.RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>48</b>
3.1. SINTESIS DE $\text{Bi}_2\text{O}_3$ VÍA PRECIPITACIÓN ASISTIDA CON ULTRASONIDO.....	48
3.2. SINTESIS DE $\text{Bi}_2\text{O}_3$ VÍA PRECIPITACIÓN CON ADICIÓN DE L-LISINA Y ASISTENCIA DE ULTRASONIDO .....	68
3.3. DETERMINACIÓN DEL GRADO DE MINERALIZACIÓN DE RHB, IC Y TC POR ANÁLISIS DE CARBÓN ORGÁNICO TOTAL (COT).....	87
3.4. PRUEBAS DE REPRODUCIBILIDAD .....	89
<b>CAPÍTULO 4.CONCLUSIONES</b> .....	<b>92</b>
<b>APÉNDICES</b> .....	<b>96</b>
<b>APÉNDICE A</b> .....	<b>97</b>
<b>PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS DEL MATERIAL BCOM Y TARJETA JCPDS 01-071-0465 PARA <math>\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3</math></b> .....	<b>97</b>
<b>APÉNDICE B</b> .....	<b>99</b>
<b>MECANISMO DE FORMACIÓN Y COMPORTAMIENTO TERMICO DE LOS MATERIALES DE ÓXIDO DE BISMUTO (<math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math>)</b> .....	<b>99</b>
<b>APÉNDICE C</b> .....	<b>101</b>

---

<b>ESPECTROS DE IR DE LOS MATERIALES DE PARTIDA PARA LA OBTENCIÓN DE <math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math> .....</b>	<b>101</b>
<b>APÉNDICE D.....</b>	<b>103</b>
<b>CALCULO DEL VALOR DE ANCHO DE BANDA PROHÍBIDA (<math>E_g</math>).....</b>	<b>103</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>106</b>

## LISTA DE TABLAS

Nº Tabla	Página
Tabla 1.- Descarga de aguas residuales municipales y no municipales en México	14
Tabla 2.- Tipos de Contaminantes Emergentes	16
Tabla 3.- Procesos Avanzados de Oxidación	19
Tabla 4.- Valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las muestras de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ obtenidas a diferentes tiempos de ultrasonido y tratadas térmicamente a 500 y 600 °C.	61
Tabla 5.- Valores de área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) para las muestras de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ obtenidas a diferentes tiempos de ultrasonido y tratadas térmicamente a 500 y 600 °C.	62
Tabla 6.- Constantes de velocidad aparente ( $k'$ ) y Tiempos de vida media ( $t_{1/2}$ ) para la degradación de rhB, IC y TC por parte de las muestras de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ obtenidas a diferentes tiempos de ultrasonido y tratadas térmicamente a 500 y 600 °C.	67
Tabla 7.- Valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) para las muestras de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:L-Lisina}$ preparados a 2 h de ultrasonido.	78
Tabla 8.- Valores de área superficial BET ( $S_{\text{BET}}$ ) para las muestras de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:L-Lis}$ preparados a 2 h de ultrasonido.	79
Tabla 9.- Constantes de velocidad aparentes ( $k'$ ) y tiempos de vida media ( $t_{1/2}$ ) para la degradación de rhB, IC y TC por parte de las muestras de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ obtenidas a un tiempo de 2h de ultrasonido.	86
Tabla 10.- Porcentajes de mineralización de los colorantes rhB e IC y el antibiótico TC obtenidos por fotocatalisis con B0.5L500.	88

## LISTA DE FIGURAS

Nº Figura	Página
Figura 1.- Esquema que muestra la formación de pares hueco-electrón ( $h^+$ - $e^-$ ) en una partícula de semiconductor. Fenómeno involucrado en el proceso de fotocatalisis [24].	20
Figura 2.- Esquema que muestra los procesos de transformación térmica de los polimorfos de $Bi_2O_3$ [82].	29
Figura 3.- Estructura molecular de los colorantes a) rodamina B (rhB), b) índigo carmín (IC) y c) el antibiótico tetraciclina (TC).	30
Figura 4.- Esquema de las partes que integran el reactor fotocatalítico “tipo Batch” empleado durante las pruebas de fotocatalisis.	41
Figura 5.- Metodología Experimental para las pruebas de fotocatalisis.	43
Figura 6.- Patrones de Difracción de rayos-X (DRX) en polvos de los materiales de $Bi_2O_3$ preparados por ultrasonido bajo diferentes condiciones de síntesis y la tarjeta de referencia JCPDS 01-071-0465.	49
Figura 7.- Micrografías tomadas por MEB de $Bi_2O_3$ comercial.	50
Figura 8.- Micrografías tomadas por MEB de las muestras de $Bi_2O_3$ asistidas por ultrasonido a 1 ,2 y 3 h tratadas térmicamente a 500 °C: a-b) B1U500, c-d) B2U500 y e-f) B3U500.	52
Figura 9.- Micrografías tomadas por MEB de las muestras de $Bi_2O_3$ asistidas por ultrasonido a 1 ,2 y 3 h tratadas térmicamente a 600 °C.: a-b) B1U600, c-d) B2U600 y e-f) B3U600.	53
Figura 10.- Termograma que muestra el comportamiento térmico obtenido por ATG-TD del $Bi_2O_3$ preparado a 2h de ultrasonido (B2U).	56
Figura 11.- Espectros de IR de las muestras de $Bi_2O_3$ preparados a diferentes tiempos de ultrasonido y tratados térmicamente a 500 y 600 °C.	58
Figura 12.- Espectros de reflectancia difusa de las muestras de $Bi_2O_3$ preparadas a varios tiempos de ultrasonido y tratadas térmicamente a 500 y 600 °C.	60
Figura 13.- Degradación de rhB (200 mL solución, 5 ppm) con $Bi_2O_3$ (200 mg) bajo irradiación de luz UV y visible.	64
Figura 14.- Degradación de IC (200 mL solución, 30 ppm) con $Bi_2O_3$ (200 mg) bajo irradiación de luz UV y visible.	65
Figura 15.- Degradación de TC (200 mL solución, 20 ppm) con $Bi_2O_3$ (200 mg) bajo irradiación de luz UV y visible.	66
Figura 16.- Patrones de Difracción de rayos-X (DRX) en polvos de los materiales de $Bi_2O_3$ :L-Lisina asistidos por US tratados térmicamente a 500 y 600 °C.	69
Figura 17.- Micrografías tomadas por MEB de las muestras de $Bi_2O_3$ :L-Lisina asistidas a 2 h de US. Todas fueron calcinadas a 500 °C: a-b) B0.1L500, c-d) B0.5L500 y e-f) B1L500.	71
Figura 18.- Micrografías tomadas por MEB de las muestras de $Bi_2O_3$ :L-Lisina asistidas a 2 h de US. Todas fueron calcinadas a 600 °C.: a-b) B0.1L600, c-d) B0.5L600 y e-f) B1L600.	72

<b>Figura 19.- Termograma que muestra el comportamiento térmico obtenido por ATG-TD del óxido de bismuto B0.5L.</b>	<b>74</b>
<b>Figura 20.- Espectros de IR obtenidos de las muestras de <math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math> preparados con adición de L-Lisina a un tiempo de ultrasonido de 2 h tratados térmicamente a 500 y 600 °C.</b>	<b>76</b>
<b>Figura 21.- Espectros de reflectancia difusa de las muestras de <math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math> preparadas con adición de L-Lisina a 2 h de ultrasonido y tratadas térmicamente a 500 y 600 °C.</b>	<b>78</b>
<b>Figura 22.- Degradación de rhB (200 mL solución, 5 ppm) con <math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math> (200 mg) bajo irradiación de luz UV y visible.</b>	<b>81</b>
<b>Figura 23.- Degradación de IC (200 mL solución, 30 ppm) con <math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math> (200 mg) bajo irradiación de luz UV y visible.</b>	<b>82</b>
<b>Figura 24.- Degradación de TC (200 mL solución, 20 ppm) con <math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math> (200 mg) bajo irradiación de luz UV y visible.</b>	<b>84</b>
<b>Figura 25.- Grado de mineralización de las pruebas fotocatalíticas utilizando como material B0.5L500 en la degradación de a) rhB, b) IC y c) TC.</b>	<b>87</b>
<b>Figura 26.- Degradación fotocatalítica de IC con B1L500 ante ciclos sucesivos de fotocatalisis del material: a) calcinado a 500 °C, b) calentado a sequedad, c) calcinado a 100 °C, d) calcinado a 300 °C y e) calcinado a 500 °C.</b>	<b>90</b>
<b>Figura 27. Patrones de Difracción de Rayos X (DRX) en polvos del <math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math> comercial (BCOM) y la tarjeta de referencia JCPDS 01-071-0465 para <math>\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3</math>.</b>	<b>98</b>
<b>Figura 28.- Patrones de Difracción de Rayos X (DRX) en polvos de la muestra B3U500 y las tarjetas de referencia JCPDS 00-051-0525 para <math>\text{Bi}_5\text{O}_7\cdot\text{NO}_3</math> y JCPDS 01-071-0465 para <math>\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3</math> empleadas para la identificación de las fases presentes en el material.</b>	<b>98</b>
<b>Figura 29.- Posible mecanismo de formación de las partículas de <math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math> preparadas vía precipitación en presencia y ausencia de L-Lisina y asistida con ultrasonido.</b>	<b>100</b>
<b>Figura 30.- Esquema que presenta el mecanismo de acción de las moléculas de L-Lisina sobre las partículas del precursor hasta la formación del <math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math>. Este efecto causa una mayor dispersión de las partículas y un crecimiento longitudinal de las mismas.</b>	<b>100</b>
<b>Figura 31. Espectros de IR de los materiales de referencia utilizados para descartar la presencia de orgánicos en los óxidos preparados.</b>	<b>102</b>

## NOMENCLATURA

$\text{Bi}_2\text{O}_3$	Óxido de bismuto
ATD	Análisis térmico diferencial
ATG	Análisis termogravimétrico
B0.1L	Precursor preparado con 0.1M L-lis y 2h de asistencia ultrasonica
B0.5L	Precursor preparado con 0.5M L-lis y 2h de asistencia ultrasonica
B1L	Precursor preparado con 1M L-lis y 2h de asistencia ultrasonica
B1U	Precursor preparado a 1h de asistencia ultrasonica
B2U	Precursor preparado a 2h de asistencia ultrasonica
B3U	Precursor preparado a 3h de asistencia ultrasonica
BCC	Cúbica centrada en el cuerpo
BCOM	Óxido de bismuto comercial
c	Velocidad de la luz
COT	Análisis por Carbón Orgánico Total
CTAB	Bromuro de cetiltrimetilamonio
DRX	Difracción de Rayos-X
EDTA	Ácido etilendiaminotetracético
$E_g$	Ancho de banda prohibida
EIR	Espectroscopia de Infrarrojo
ERD	Espectroscopia de Reflectancia Difusa
FCC	Cúbica centrada en las caras
h	Constante de Planck
$\text{HNO}_3$	Ácido nítrico
IC	Indigo Carmín
$\lambda$	Longitud de onda
L-lis:	L-Lisina
Luz UV	Luz ultravioleta
Luz Vis	Luz visible
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
PAO's	Procesos Avanzados de Oxidación
P-US	Precipitación-Ultrasonido
PVP	Polivinil pirrolidina
rhB	Rodamina B
$S_{\text{BET}}$	Análisis superficial por el método Brunauer-Emmet-Teller
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
TC	Tetraciclina
$\text{TiO}_2$ :	Óxido de titanio
UVA	Ultravioleta cercano
UVV	Ultravioleta vacío
ZnO:	Óxido de Zinc

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

## Contaminación Ambiental

Actualmente, los problemas ambientales debidos a contaminantes orgánicos (colorantes, solventes, medicamentos, metales pesados, plaguicidas, etc.) presentes en aguas residuales, generados ya sea por fuentes antropogénicas o industriales, causan graves consecuencias en la salud humana y alteran las características naturales de los ecosistemas en los que entran en contacto [1]. Según la Organización de las Naciones Unidas, cada día 2 millones de toneladas de aguas residuales y otros efluentes desembocan en las aguas del mundo y la fuente más importante de contaminación del agua es la falta de gestión y tratamientos adecuados de los residuos humanos, industriales y agrícolas [2,3].

Se estima que del 100% de las aguas residuales que se vertieron, en 2008, al alcantarillado público en México, 208 m<sup>3</sup>/s se recolectaron de aguas residuales provenientes de las zonas urbanas; de estas aguas el 40.2 % recibió tratamiento y del caudal generado por la industria se trataron 33.7 m<sup>3</sup>/seg. Por tanto, es de esperarse que una gran cantidad de agua sea vertida a ríos, lagos o lagunas sin ningún tratamiento previo, ocasionando la contaminación y reducción del agua disponible para consumo y actividades humanas por los altos valores de demanda bioquímica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>) y sólidos suspendidos totales (SST) presentes en las mismas (Véase Tabla 1) [4,5].

**Tabla 1.- Descarga de aguas residuales municipales y no municipales en México**

<b>Descargas Municipales (Centros urbanos)</b>	<b>Volumen/tiempo, Km<sup>3</sup>/año (m<sup>3</sup>/segundo)</b>
Aguas residuales	7.44 (253.8)
Se recolectan en alcantarillado	6.56 (208.0)
Se tratan	2.64 (83.64)
Se generan	2.01 millones de toneladas de DBO <sub>5</sub> al año
Se recolectan en alcantarillado	1.77 millones de toneladas de DBO <sub>5</sub> al año
Se remueven en los sistemas de tratamiento	0.58 millones de toneladas de DBO <sub>5</sub> al año

<b>Descargas No Municipales (Industria)</b>	<b>Volumen/tiempo, km<sup>3</sup>/año (m<sup>3</sup>/segundo)</b>
Aguas residuales	6.01 (190.4)
Se tratan	1.07 (33.7)
Se generan	7.00 millones de toneladas de DBO <sub>5</sub> al año
Se remueven en los sistemas de tratamiento	1.15 millones de toneladas de DBO <sub>5</sub> al año

Hoy en día, diversas instituciones gubernamentales en el mundo como la Agencia para la protección al Ambiente (EPA, por sus siglas en inglés) en E.U.A., la Comisión Europea (EC, por sus siglas en inglés) y la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) en México; por mencionar algunas, han desarrollado estrictas legislaciones medioambientales en base a criterios normativos (ISO 14000, NOM, NMX) para la detección, control y tratamiento de contaminantes en agua. La búsqueda de la eliminación segura de los contaminantes ha conducido a la comunidad científica a desarrollar procesos más limpios y verdes para evitar que sean emitidos a la atmósfera y cuerpos de agua [4,6,7].

En la actualidad, el desarrollo industrial en el mundo ha abierto el catálogo existente de materiales y sustancias químicas empleadas en la elaboración de gran variedad de productos de innovación científica y tecnológica para la mejora de aspectos como la salud, estética, limpieza, vestido, seguridad y para la conservación de alimento. En particular, los colorantes representan un factor común en la elaboración de productos que pueden ser utilizados para conferirles una apariencia más estética que impacta directamente sobre las tácticas de mercadotecnia para su venta [8]. Generalmente, los

colorantes pueden ser clasificados de acuerdo al tipo de grupos funcionales que contienen, su función o ambas. Con base en tales categorías, entonces pueden ser antraquinónicos, ftalocianicos, tiamínicos, xantánicos, indigoides y compuestos azo [9].

Los problemas ambientales causados por el uso de colorantes, son debidos en gran parte a que son compuestos muy recalcitrantes [10]. La contaminación causada por éstos, en su mayoría, es debida a las industrias textiles del mundo; ya que hacen uso de casi un 80% de los aproximadamente 10,000 colorantes sintéticos conocidos. Además, de un 15-20% de las aguas utilizadas durante el proceso de fijación a las telas es descargado en cuerpos de agua sin tratamiento previo [11].

Por otra parte, en los últimos años, el desarrollo de nuevos y más sensibles métodos de análisis ha permitido alertar de la presencia de otros contaminantes, potencialmente peligrosos, denominados globalmente como emergentes. Los contaminantes emergentes se definen como contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos como tales cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma. Son compuestos de los cuales se sabe relativamente poco o nada sobre su presencia e impacto en los distintos compartimentos ambientales, razón por la cual no han sido regulados, y la disponibilidad de métodos para su análisis es nula o limitada. Otra particularidad de estos compuestos, es que debido a su elevada producción, consumo y su continua introducción en el medio ambiente, no necesitan ser persistentes para ocasionar efectos negativos [12].

La Tabla 2 muestra distintas clases de contaminantes emergentes, estudiados a nivel internacional, con los ejemplos de sustancias específicas para cada una de las clases definidas [13].

**Tabla 2.- Tipos de Contaminantes Emergentes**

<b>Contaminantes</b>	<b>Ejemplo</b>
<b>Productos farmacéuticos</b>	
<b>Antibióticos de uso veterinario y médico</b>	Trimetoprima, eritromicina, lincomicina, sulfametoxazol, tetraciclina
<b>Medicamentos analgésicos y anti-inflamatorios</b>	Codeína, ibuprofeno, acetaminofeno, ácido acetilsalicílico, diclofenaco, fenoprofeno
<b>Medicamentos psiquiátricos</b>	Diazepam, fluoxetina, carbamazepina
<b>Reguladores de lípidos</b>	Bezafibrato, ácido clofibrico, ácido fenofibrico. atorvastatina
<b>Betabloqueadores</b>	Metoprolol, propanolol, timolol, atenolol
<b>Medios de contraste de Rayos X</b>	Iopromide, iopamidol, diatracoato
<b>Esteroides y hormonas (anticonceptivos)</b>	Estradiol, estrona, estriol, dietilbestrol
<b>Productos de cuidado personal</b>	
<b>Perfumes</b>	Fragancias, policíclicos y macrocíclicos
<b>Agentes de protección solar</b>	Benzofenona, metilbenziliden cambio
<b>Repelentes de insectos</b>	N,N-dietiltoluamida
<b>Productos de uso doméstico</b>	
<b>Antisépticos</b>	Triclosan, clorofeno
<b>Detergentes tensioactivos y sus metabolitos</b>	Alquilfenoles etoxilados, alquilfenoles (nonilfenol y octilfenol), alquilfenol carboxilatos
<b>Retardadores de llama</b>	Difenil éteres policromados (PBDEs), tetrabromo bisfenol A, tris(2-cloroetil)fosfato
<b>Aditivos y agentes industriales</b>	Agentes quelantes (EDTA), sulfonados aromáticos
<b>Aditivos de la gasolina</b>	Dialquil éteres. Metil-t-butil éter (MTBE)
<b>Subproductos de desinfección</b>	Yodo-THMs, bromoácidos, bromoacetnitrilos, bromoaldehídos, cianoformaldehído, bromato, NDMA

Dentro de la clasificación de los llamados contaminantes emergentes, los compuestos que han llamado más la atención en fechas recientes respecto a la contaminación del agua, son los farmacéuticos; los cuales suelen ser no biodegradables ya que han sido diseñados para ser lipofílicos y biológicamente persistentes, con objeto de mantener su actividad terapéutica hasta que su función específica se haya desarrollado. Estas características hacen que la preocupación sobre este tipo de contaminantes sea aún mayor [14]. Se ha encontrado que la cantidad de dichos fármacos es considerada de pequeñas trazas ( $\mu\text{g/L}$  o incluso,  $\text{ng/L}$ ) y se requieren equipos de

análisis muy precisos para su detección y cuantificación. Los principales efectos que pueden producir los fármacos liberados en el medio ambiente son [15]:

- Los antibióticos pueden generar cambios irreversibles en el genoma de los microorganismos.
- La presencia de fármacos reguladores de lípidos en las aguas, puede producir cambios en el sistema endocrino de los humanos.
- La existencia de estos metabolitos en los efluentes de depuradoras que, generalmente son vertidos a ríos, puede provocar alteraciones en el ecosistema acuático, afectando tanto a la fauna y flora en contacto con esta agua.

Por las razones anteriores, a lo largo de los últimos años se han desarrollado diferentes tecnologías para el tratamiento de contaminantes ambientales tales como: remoción por tratamiento físico (Tratamiento primario: procesos fisicoquímicos que llevan a cabo separación o la eventual destrucción de los contaminantes en agua), remoción por tratamiento biológico (Tratamiento secundario: donde se emplean microorganismos para la degradación de los contaminantes en agua) y remoción por tratamiento químico (Tratamiento terciario: Procesos avanzados de oxidación, PAO's, que favorecen la disminución de la toxicidad y/o la separación de los efluentes contaminados, y en algunos casos, hasta su gradual mineralización) [16].

Por lo tanto, las aguas contaminadas pueden ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, etc.) [17]. Sin embargo, en contaminantes como colorantes y medicamentos, estos

procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior del efluente tratado, recurriendo a los procesos avanzados de oxidación; que aunque su costo de aplicación es elevado, puede lograrse la potabilización del agua [18, 19].

Los PAO's han cobrado mucho auge y aceptación en los últimos años, siendo en su mayoría los de mayor aplicación en países industrializados para el tratamiento, purificación, desinfección y potabilización de aguas en el mundo. La mayoría de los PAO's pueden aplicarse a la remediación y detoxificación de aguas contaminadas, generalmente a pequeña o mediana escala y una de las características más notables de estos métodos consiste en que pueden usarse solos, combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos [20]. Además, mediante el uso de estos procesos es posible conseguir la completa mineralización de colorantes y medicamentos, a diferencia de las tecnologías convencionales, las cuales no emplean especies fuertemente oxidantes (como el radical  $\text{OH}^\bullet$ ) y por lo tanto no alcanzan a eliminarlos completamente [21].

Los PAO's se dividen en dos grandes grupos: Procesos NO fotoquímicos: los cuales originan especies reactivas muy potentes, en su mayoría radicales  $\text{OH}^\bullet$ , a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, con excepción de la irradiación luminosa, y Procesos fotoquímicos: como su nombre lo indica, requieren presencia de luz para ser activados; esta característica permite a este grupo optimizar los tiempos de aplicación al aumentar su velocidad de reacción, disponibilidad para el uso de una amplia gama de oxidantes, condiciones de

reacción más amigables, ya que se evitan cambios bruscos de pH y finalmente, la disminución de costos. La Tabla 3 muestra los Procesos Avanzados de Oxidación más utilizados en la industria [21,22].

**Tabla 3.- Procesos Avanzados de Oxidación**

Procesos No Fotoquímicos	Procesos Fotoquímicos
Ozonización en Medio Alcalino ( $O_3/OH^-$ )	Oxidación en Agua Sub/ y Supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ )	Procesos Fotoquímicos
Procesos Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) y relacionados	Fotólisis del Agua en el UV Vacío (UVV)
Oxidación Electroquímica	UV/ $H_2O_2$
Radiólisis $\gamma$ y Tratamiento con haces de $e^-$	UV/ $O_3$
Plasma No Térmico	Foto-fenton y relacionados
Descarga Electrohidráulica – Ultrasonido	Fotocatálisis Heterogénea

Dentro de los procesos fotoquímicos se encuentra la fotocatalisis heterogénea, la cual ha destacado en la comunidad científica como una tecnología verde y sustentable, que resulta atractiva para la descontaminación de aguas contaminadas con sustancias orgánicas tóxicas. La técnica se basa principalmente en el uso de materiales semiconductores (fotocatalizadores), entre los cuales se puede mencionar al  $TiO_2$ ,  $WO_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$  [23,24], así como óxidos bimetalicos de éstos que mejoran su eficiencia fotocatalítica [25-28].



solución; sin que el catalizador (el sólido) sufra cambios químicos. Esto se ha convertido en parte integral del método, ya que tiene como característica común la generación de radicales hidroxilo reactivos ( $\text{OH}^\bullet$ ). Estas especies hidroxilo poseen un potencial de oxidación (2.80 V) más alto, comparado con otros oxidantes comunes tales como  $\text{O}$  (2.42 V),  $\text{O}_3$  (2.07 V),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1.78 V) y  $\text{ClO}_2$  (1.70 V) que favorece el proceso de fotodegradación de contaminantes orgánicos [30].

Como en todo proceso, existen diferentes parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso redox y que, como consecuencia, determinan la eficiencia global de la fotocatalisis [31]. Tales parámetros son:

- pH

El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador [32].

- Características del catalizador

En general, para que un catalizador presente una eficiencia fotocatalítica apreciable, debe contar con una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos [33].

- Masa del catalizador

Tanto en reactores de flujo continuo como en reactores *tipo Batch*, se suele encontrar que las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la masa

“m” del catalizador. Sin embargo, por encima de cierto valor de m, la velocidad de reacción se nivela y se independiza de “m”. Este límite depende de la geometría y de las condiciones de funcionamiento del reactor [33].

- Temperatura

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón.

- Intensidad de la radiación

La velocidad de reacción es proporcional a la intensidad de la luz hasta cierta intensidad específica para cada proceso. A partir de esta intensidad característica, la velocidad de reacción se hace proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de la luz debido a una mayor recombinación electrón-hueco [34].

- Diseño del reactor

Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc. van a influir sobre el rendimiento final del mismo [35-37].

- Concentración del contaminante

Las cinéticas de degradación fotocatalítica siguen generalmente el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood donde la velocidad de reacción varía proporcionalmente a la fracción de superficie cubierta por el sustrato (Ecuación 1).

$$(dC/dt) = - k K C / (1 + K C) \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $k$  es la constante de velocidad de reacción y  $K$  es la constante de adsorción del compuesto. Estos valores son influenciados por el pH, la temperatura, el catalizador y la intensidad de la radiación, además de las propiedades de los compuestos involucrados [21].

- Aditivos

La adición de aditivos puede incidir de forma importante a la eficacia del proceso de fotocatalisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas si tienen influencia sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción de dichos iones sobre el catalizador, que compite con la adsorción del contaminante, especialmente cuando favorezcan la recombinación de pares  $e^-_{bc} - h^+_{bv}$ . Por su parte, los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación del contaminante, ya que participan en la reacción de oxidación; cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso [38].

Por lo tanto, un sistema fotocatalítico consiste de partículas de un material semiconductor suspendidas en un disolvente, normalmente agua, que bajo ciertas condiciones de operación y al ser iluminadas por la radiación solar o luz artificial se fotoactivan provocando una serie de reacciones primarias de reducción y oxidación sobre las especies químicas con las que interactúan.

## Semiconductores Fotocatalíticos

Hoy en día, existen muchos materiales semiconductores que pueden ser utilizados como un fotocatalizador. Semiconductores tales como los calcogenuros  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (óxidos sencillos [14]) y  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$  (sulfuros) hasta mezclas de óxidos  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{BiTaO}_4$ ,  $\text{AgVO}_3$  son materiales aptos para iniciar un proceso fotocatalítico [9,39]; pero definitivamente para que un material semiconductor sea considerado como un fotocatalizador ideal, debe cumplir con ciertos atributos tales como [40]:

- Estabilidad fotocatalítica y durabilidad
- Ser biológica y químicamente inerte, no toxico
- Ser activo por radiación visible o ultravioleta cercano (UVA)
- Una alta eficiencia de conversión y rendimiento cuántico
- Reactivo a un amplio intervalo de sustancias (orgánicas e inorgánicas)
- Adaptable a cualquier medio de aplicación; ya sea en agua o aire.
- Buena adsorción de luz por parte del espectro solar
- Bajo costo

Sin embargo, la característica más importante de un fotocatalizador, la cual definirá la manera en que será activo, es el proceso de excitación del semiconductor. Este fenómeno se puede llevar a cabo de dos formas [8]:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.

- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador (fotosensibilizadores) las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

De los fotocatalizadores mayormente conocidos, el más utilizado es el  $\text{TiO}_2$  [41] ya que ha probado ser altamente eficiente para el proceso de degradación de contaminantes orgánicos tales como: hidrocarburos [42-45], colorantes [46-49] medicamentos [50-52], bacterias [53,54], por mencionar algunos. Además, es fácilmente asequible debido a su bajo costo y su relativa abundancia. No obstante, el  $\text{TiO}_2$  requiere de aplicación de luz UV para que se favorezca la generación de los pares electrón-hueco ( $e^-h^+$ ), responsables de llevar a cabo la oxidación, y gradual mineralización, de la materia orgánica contaminante en aguas, pero ocasiona como consecuencia la elevación de sus costos de aplicación; lo anterior debido a su alto valor de  $E_g$  (3.2 eV) [36]. Estas características limitan la utilidad del  $\text{TiO}_2$  al solo ser activado bajo radiación de luz UV, la cual ocupa solo un 4% de todo el espectro electromagnético. Ante ello, se hace evidente y necesario el desarrollar nuevos materiales que puedan presentar mejores eficiencias que el  $\text{TiO}_2$  y/o que aprovechen mayormente el espectro de la luz solar [14].

Actualmente, diversos métodos de síntesis son utilizados para la preparación de materiales semiconductores; todos bajo diversas condiciones y materia prima empleada para su obtención, los cuales impactan directamente en las propiedades fisicoquímicas (área superficial, morfología, tamaño de partícula, cristalinidad, defectos estructurales,  $E_g$ ) y fotocatalíticas de éstos al hacerlos potencialmente aplicables para fotocátalisis. Se ha podido mostrar que el entendimiento de las propiedades fisicoquímicas de cualquier

material es resultado de su microestructura o sea de la manera ordenada o desordenada en la que se acomodan los átomos que lo constituyen. Así mismo, se ha fundamentado que las propiedades que se observan y se aprovechan son el resultado del efecto conjunto de los átomos y no de las propiedades aisladas de los mismos. Por lo tanto, la ciencia de materiales trata de controlar esos parámetros de la manera más precisa y reproducible posible, lo cual se ha logrado exitosamente en muchos materiales [55].

Técnicas de síntesis de materiales como precipitación [56], microondas [57] y ultrasonido [58,59] ofrecen la ventaja de obtener materiales en tiempos de reacción relativamente cortos variando parámetros como el pH, energía aplicada y frecuencia, respectivamente. Los tamaños de partícula y morfología tienden a ser variables por precipitación, pero pueden ser controlados mediante microondas y ultrasonido. Generalmente, en éstas últimas, la temperatura que se alcanza es la que el mismo sistema genera por causa de las irradiaciones y frecuencias administradas; o como es usual en precipitación, las temperaturas que se requieren son menores a 100 °C para llevar a cabo la formación de un precursor [55,59-60].

Por otra parte, técnicas como sol-gel, hidrotermal, y estado sólido [55,61] requieren condiciones de síntesis que generalmente emplean materia prima poco asequible, tiempos largos de reacción y, en el caso de estado sólido, tratamientos térmicos a temperaturas elevadas para la obtención de los materiales de interés. No obstante, a pesar de ello, la ventaja de estos métodos es el control que se tiene sobre las propiedades superficiales y estructurales de las partículas obtenidas, lo cual les permite

ser de utilidad en una amplia gama de aplicaciones en la industria de la medicina, electrónica, remediación ambiental etc.[55, 61].

Desde hace tiempo, es frecuente encontrar información sobre el uso de aditivos como sales orgánicas correspondientes a la úrea [62], ácido etilendiaminotetracético (EDTA) [11,23] y el ácido cítrico [63], pasando por aminoácidos como la L-lisina [64-66] y la glicina [67], hasta macromoléculas orgánicas [68] y surfactantes como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) [69] y la polivinil pirrolidina (PVP) [70], empleados para optimizar la síntesis de materiales semiconductores y lograr con ello modificar sus propiedades fisicoquímicas e incrementar sus propiedades fotocatalíticas; los autores reportan que existe una interacción molécula-partícula que modifica las propiedades superficiales de los materiales, impactando directamente sobre su área superficial, el tamaño de partícula, la morfología e incluso el tipo de fases cristalinas que se forman. También con ese mismo objetivo, es cada vez más común observar que el uso de la combinación de técnicas de síntesis (Hidrotermal-Ultrasonido, Hidrotermal-Microondas), potencializa la gama de resultados que se obtienen para la preparación de materiales; ya que, es posible aprovechar las bondades de ambos métodos para lograr una sinergia que minimice las desventajas que presentan individualmente, y con ello alcanzar el mismo objetivo, obtener materiales con propiedades únicas e incrementar su eficiencia fotocatalítica [71,72].

## Óxido de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )

Actualmente se desarrollan materiales que presenten energías de banda prohibida ( $E_g < 3 \text{ eV}$ ) que puedan aprovechar la luz visible de la radiación de luz solar, tales como óxidos simples  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [73],  $\text{CuO}$  [23],  $\text{ZnO}$  [9] y  $\text{WO}_3$  [74] y óxidos mixtos como el  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  [75],  $\text{BiVO}_4$  [76],  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  [77]; todos son empleados para lograr con ello procesos sustentables para la remediación de aguas contaminadas. Éstos materiales presentan la ventaja de ser económica y ambientalmente viables [9,23]. Todos estos materiales han probado ser eficientes fotocatalíticamente para la degradación de moléculas orgánicas como los colorantes: rodamina B, azul de metileno, naranja de metilo, indigo carmín [9]; los hidrocarburos: tolueno, fenol, p-nitrofenol, acetaldehído; incluso presentan fotoactividad frente a bacterias [39,78-79].

Particularmente, el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es un material activo bajo irradiación de luz visible debido a su  $E_g$  de 2.7-2.8 eV [23,80]. Este óxido presenta el fenómeno de polimorfismo, en función de la temperatura de calcinación a la que sea tratado térmicamente [81]. La Figura 2 nos muestra que a 400 °C es posible obtener  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Cuando la temperatura se incrementa a 730 °C, el material se transforma a la fase  $\delta$ . A 824 °C,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  funde y al ser enfriado a una temperatura de aproximadamente 639 a 650 °C también es posible obtener la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , que también podría someterse a una transformación adicional a  $\gamma$  o  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . De todos los polimorfos, la fase  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  con estructura laminar representa la fase más estable a temperatura ambiente [81]. Desafortunadamente, este proceso es difícil de controlar y depende en gran medida de impurezas metálicas y el montaje del material [82].

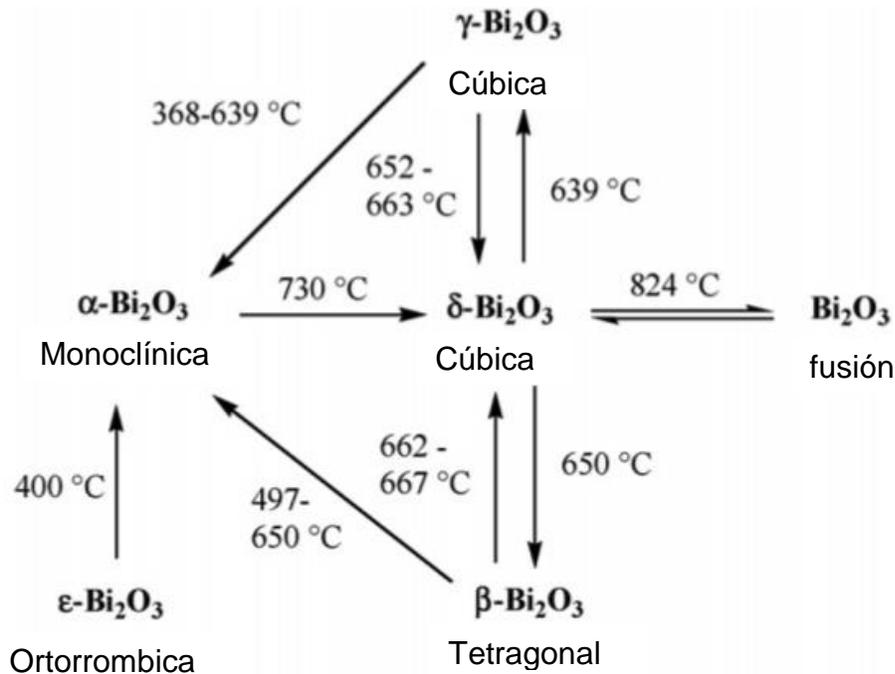


Figura 2.- Esquema que muestra los procesos de transformación térmica de los polimorfos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [82].

Existen pocas investigaciones sobre el uso del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  utilizado como fotocatalizador en la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso. Regularmente es utilizado dopado o combinado con otros óxidos. Algunos trabajos donde se ha utilizado el óxido de bismuto encuentran lo siguiente: Lin *et al.* [83] degradaron IC por fotocatalisis con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sintetizado mediante la técnica de abrasión láser; Chen *et al.* probaron  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sintetizado mediante hidrotérmal y adición de L-lisina para fotodegradar rhB [64]; Xiao *et al.* a través del método de hidrotérmal y adición de CTAB como modificador morfológico del precursor obtenido, prepararon  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para degradar fotocatalíticamente NM [84], todos ellos fungen como colorantes ampliamente utilizados principalmente en la industria textil. Además, muestra una potencial actividad frente a procesos de degradación de contaminantes emergentes como el antibiótico

tetraciclina, donde Niu *et al.* prepararon Sr-  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mediante solvotermal (Ácido acético-Pluronic F127) para fotodegradar TC [85].

Las eficiencias fotocatalíticas obtenidas hasta ahora, varían ampliamente y en algunos casos, para lograr buenos resultados se emplean lámparas de elevada intensidad que comprenden grandes contenidos energéticos de la radiación UV. Por tal motivo, nos encontramos ante el reto de desarrollar nuevos y mejores materiales que permitan optimizar los sistemas fotocatalíticos, para que puedan ser empleados de manera masiva y con ello contribuir a la limpieza del medio ambiente para tener una mejor calidad de vida. En la Figura 3, podemos apreciar las estructuras moleculares de los colorantes rhB, IC y el antibiótico TC.

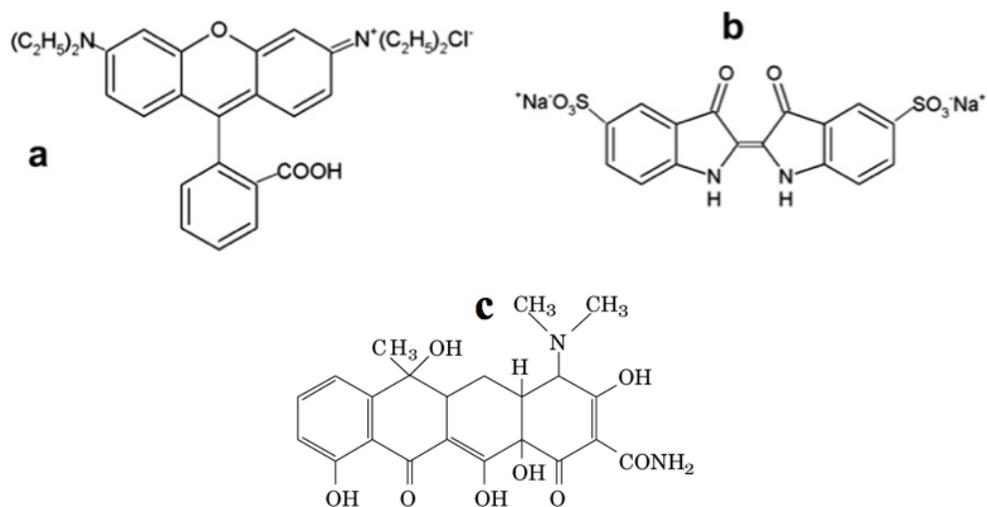


Figura 3.- Estructura molecular de los colorantes a) rodamina B (rhB), b) índigo carmín (IC) y c) el antibiótico tetraciclina (TC).

Por lo tanto, en este trabajo se busca obtener el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a partir del método de precipitación asistida con ultrasonido y el efecto de la adición de L-Lisina en el óxido, para obtener un material semiconductor que tenga la capacidad de absorber radiación electromagnética en la región del visible; para poder utilizarlos en la degradación de diferentes contaminantes: dos colorantes (rhB e IC) y un antibiótico (TC), el utilizarlo en sistemas fotocatalíticos para la degradación de contaminantes de naturaleza orgánica en medio acuoso.

## **Hipótesis**

La combinación de los métodos de precipitación y ultrasonido en conjunto con la adición de L-Lisina, establece una interacción constructiva que permite modificar las propiedades fisicoquímicas y mejorar fotocatalíticamente al  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

## **Objetivos**

### **1.6.1. Objetivo General**

Desarrollar y caracterizar materiales de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  vía precipitación asistida con ultrasonido, con énfasis en la evaluación del efecto sinérgico que ejerce la L-Lisina en la síntesis y evaluar su actividad fotocatalítica en el proceso de degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso, bajo irradiación de luz solar simulada.

### 1.6.2. Objetivos Específicos

1. Preparación de polvos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  por el método de precipitación con asistencia de ultrasonido.
2. Caracterización de las propiedades estructurales por Difracción de Rayos-X en polvos (DRX), morfológicas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), térmicas mediante los análisis termogravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD), ópticas mediante las técnicas de Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD) y Espectroscopia de Infrarrojo (IR), así como superficiales por análisis de área superficial mediante el método BET.
3. Evaluación del efecto que ejerce la adición de L-Lisina sobre las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .
4. Evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados en el proceso de degradación de contaminantes orgánicos, bajo irradiación de luz solar simulada, por espectroscopia UV-Visible.
5. Determinación del grado de mineralización de los contaminantes orgánicos por Carbón Orgánico Total (COT).
6. Evaluación de la estabilidad del material más eficiente ante ciclos sucesivos de irradiación.

## CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

### Síntesis de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )

El óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) es un material que presenta polimorfismo y en función del tratamiento térmico a que se sometan sus precursores, es posible obtener diferentes estructuras cristalinas, tales como: monoclinica ( $\alpha$ ), tetragonal ( $\beta$ ), FCC ( $\delta$ ), BCC ( $\gamma$ ) y ortorrómbica ( $\omega$ ); siendo la estructura monoclinica ( $\alpha$ ) la más estable a temperatura ambiente.

La síntesis de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en este trabajo se llevo a cabo a partir de los métodos de precipitación asistida con ultrasonido y precipitación con adición de L-Lisina y asistencia de ultrasonido. Para su obtención los materiales de partida fueron nitrato de bismuto pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich), L-Lisina ( $\geq 98\%$  TLC,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  Sigma-Aldrich) e hidróxido de sodio (NaOH, J.T. Baker) todos grado reactivo.

#### 2.1.1. Método de precipitación asistido con ultrasonido

La síntesis del óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) se llevo a cabo disolviendo 0.0129 moles de nitrato de bismuto pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) en 100 mL de una solución de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) bajo agitación continua y temperatura de 75-80 °C. Una vez disuelto el  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , se ajustó el pH de la mezcla de reacción a 11 mediante la adición de aproximadamente 105 mL de una solución de NaOH 2M para favorecer la formación de un precipitado blanco en la mezcla de reacción.

Una vez formado el precipitado blanco, la mezcla de reacción es sometida a un proceso de ultrasonido a tres diferentes tiempos 1, 2 y 3 horas en un baño de ultrasonido y agitación mecánica, utilizando un equipo de ultrasonido Branson 2510R-MTH (Potencia 100 W y  $42 \pm 6$  kHz de frecuencia). Finalmente, el material obtenido se lavo con agua destilada y se calentó a sequedad para posteriormente ser calcinado a una temperatura de 500 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

### **2.1.2. Método de precipitación con adición de L-Lisina y asistencia de ultrasonido**

El procedimiento para la preparación de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  por el método de precipitación asistida con ultrasonido y adición de L-Lisina es el resultado de la optimización del método visto en el punto 2.1.1. Este procedimiento fue llevado a cabo mediante 3 diferentes relaciones: 1:0.1, 1:0.5 y 1:1 con respecto al  $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ :L-Lisina. Esta adición se realiza antes de la alcalinización de la mezcla de reacción ácida, para favorecer su disolución y finalmente se ajusta la solución a pH 11 para favorecer la formación del precursor.

## **Caracterización de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

### **Caracterización estructural: Difracción de rayos-X (DRX) en polvos**

La técnica de Difracción de rayos-X en polvo, involucra el estudio de las características cristaloquímicas estructurales que nos permiten identificar la presencia de fases y tipo de estructura de un determinado compuesto, ya sea éste cristalino o amorfo. En este trabajo, la caracterización estructural de los óxidos de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) preparados fueron analizados por DRX en un difractómetro BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS D8 con radiación de Cu k<sub>α</sub> ( $\lambda_{RX} = 1.5418 \text{ \AA}$ ), equipado con un detector Vantec de alta velocidad y filtros de Ni.

El análisis se realizó utilizando un portamuestras de acrílico donde fue depositada la muestra y las mediciones se hicieron en un intervalo  $2\theta$  de 10 a 70° con un tamaño de paso de 0.05° y un tiempo de 0.05 segundos por cada paso.

### **Caracterización morfológica por Microscopia electrónica de barrido (MEB)**

La Microscopia Electrónica de Barrido es una técnica de caracterización que nos permite conocer la morfología y tamaño de las partículas de los materiales. Esta técnica nos permite determinar el tipo de influencia que ejerce el método de síntesis sobre sus propiedades fotocatalíticas y, así, entender el comportamiento que presentan los materiales. Para el desarrollo de este estudio, se utilizó un microscopio FEI Nova 200 NanoSEM. Las muestras de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron preparadas colocando el material en polvo

sobre una cinta de grafito, con el objetivo de obtener micrografías más limpias y claras de los materiales a observar.

### **Propiedades térmicas: Análisis termogravimétrico (ATG) y Análisis termico-diferencial (ATD)**

El estudio de las propiedades térmicas de los materiales preparados en este trabajo, se llevo a cabo empleando de forma simultanea análisis termogravimétrico (ATG) y termodiferencial (ATD); esto, con el fin de conocer el comportamiento térmico de los óxidos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para, con ello, determinar las temperaturas de calcinación que serían empleadas para su tratamiento. Para el desarrollo de este estudio, se utilizó un equipo TA Instruments modelo SDT Q600. Dichos análisis se realizaron bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  con un flujo de 100 mL/min a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min partiendo de la temperatura ambiente hasta alcanzar 800 °C.

### **Propiedades ópticas**

El empleo de técnicas espectroscópicas de análisis como UV-Vis, FT-IR, ERD, etc. representa un arma poderosa para la caracterización, no solo de sustancias orgánicas propiamente; sino también, en el desarrollo de nuevos materiales que hacen uso de sustancias orgánicas para su obtención. Por tanto, de ahí la importancia de su incorporación en el desarrollo de este trabajo de investigación.

### 2.2.4.1. Cálculo de $E_g$ por Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD)

La determinación de este parámetro juega un rol muy importante en la caracterización de las propiedades ópticas de un material, ya que determinará el tipo de absorción en el espectro electromagnético a utilizar para la activación de los materiales; ya sea en el intervalo comprendido por el visible o el ultravioleta. Para ello, se midió la banda de energía prohibida ( $E_g$ ) mediante un Espectrofotómetro Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR equipado con esfera de integración.

Los óxidos a estudiar fueron colocados en un portamuestras cilíndrico con cavidad especial para mantener los materiales durante la medición, el cuál, cuenta con un sistema de “cierre hermético” para evitar así la pérdida de éstos. El cilindro, en un extremo, está provisto de una cara de vidrio de sílice especial que no absorbe radiación del espectro UV-Vis la cual permite que el haz de luz interactúe con la muestra (interacción energía-materia), sin causar interferencias. La medición de las muestras, se llevó a cabo en el intervalo de longitud de onda ( $\lambda$ ) de 200 a 700 nm en la modalidad de absorbancia (A) [86].

Durante la interacción energía-materia ocurre el fenómeno de reflexión difusa, el cual provoca la formación de haces de energía en todas direcciones los cuales son dirigidos a formar un solo haz mediante la esfera de integración; dicho haz pasa por un monocromador, el cual se encarga de filtrar la energía a diferentes longitudes de onda. Por último, los haces de cada longitud de onda pasan por un detector que registra la señal convirtiéndola en valores de absorbancia; de esta manera, se genera un barrido espectral en el intervalo de longitud de onda especificado.

Una vez obtenidos los espectros de absorbancia por ERD de los materiales, se determina la longitud de onda de mayor absorbancia de las muestras mediante la extrapolación de la pendiente del gráfico de absorbancia (A) contra longitud de onda ( $\lambda$ ), para finalmente obtener el valor de  $E_g$  mediante la ecuación de la energía.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda}$$

Ecuación 1

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.

#### 2.2.4.2. Espectroscopia de infrarrojo

Actualmente, la mayoría de las síntesis para la preparación de materiales requieren el uso de sales orgánicas para llegar al producto de interés. Esto implica que, una vez obtenido el material precursor, este se encuentre contaminado por pequeñas trazas de materia orgánica. Aunque frecuentemente el precursor es tratado térmicamente para llegar al producto final, muchas veces, en función de las temperaturas de calcinación empleadas, no es posible obtener el material libre de interferencias. Para ello, la espectroscopia de IR es una técnica que, empleada para la caracterización de un material, nos ofrece la oportunidad de determinar la presencia o ausencia de señales características a vibraciones moleculares átomo-átomo (N-O, C-O, C-C, etc.) en grupos moleculares específicos.

Para el desarrollo de este estudio, todas las muestras fueron analizadas mediante un equipo Thermo Electrón Corporation Nicolet 380 FT-IR Spectrometer con un barrido

espectral de 400 a 4000 números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) y operando en porcentaje de transmitancia (%T). Las condiciones de medición se llevaron a cabo por medio de reflectancia atenuada total (ATR, por sus siglas en inglés); con un número de barridos por muestra de 32, una resolución de 4 y un espaciado de  $1.929 \text{ cm}^{-1}$ .

### **Propiedades superficiales: Análisis de área superficial por el método BET**

Determinar el área superficial de un material semiconductor juega un rol muy importante, porque en función del tamaño de área, puede ser útil o incluso indispensable para alcanzar una velocidad de reacción significativa. La determinación del área superficial de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se llevó a cabo mediante la técnica de BET (Brunauer Emmett Teller) utilizando un analizador de área superficial y distribución de tamaño de poro BEL-Sorp mini II, en el cual el análisis se realizó mediante la fisisorción de  $\text{N}_2$  a 77 K, con un tiempo de desgasificación de 16 horas a  $150^\circ\text{C}$ .

## Propiedades fotocatalíticas

### 2.3.1. Reactor de Fotocatálisis

El tipo de reactor empleado para la evaluación fotocatalítica de los polvos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , fue de tipo Batch. Este tipo de reactor nos ofrece la posibilidad de mantener el material en suspensión para aprovechar así sus propiedades (morfológicas, superficiales y estructurales). Esta disposición nos permite usar en su totalidad el área superficial y, por ende, los sitios activos de las partículas del semiconductor al establecer un mayor contacto con las especies contaminantes a degradar durante el proceso de degradación fotocatalítica.

El reactor tipo Batch (Figura 4) que se utilizó para evaluar la actividad fotocatalítica del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , bajo irradiación de luz visible, en el proceso de degradación oxidativa de índigo Carmín (IC), rodamina B (rhB) y tetraciclina, consta de 3 secciones que se describen a continuación:

#### 1) Reactor fotocatalítico tipo Batch (S1)

Es el dispositivo utilizado para mantener la suspensión (200 mL solución:200 mg material; soluciones de 30 ppm IC, 5 ppm rhB y 20 ppm TC) bajo agitación continua a través de un agitador magnético.

#### 2) Tapa del reactor (S2)

Esta pieza está provista de una cavidad, la cual permite introducir la lámpara de Xe (Fuente de emisión fotónica), y dos orificios en la parte superior de la misma, para la toma de muestras.



3. Una vez concluido lo anterior, el material en conjunto con un agitador magnético y la solución a tratar, fueron transferidos al reactor tipo Batch; además,; y con el fin de favorecer una mejor dispersión del material en solución, el reactor fotocatalítico, previo a ser irradiado, fue colocado en un baño de ultrasonido por un tiempo de aproximadamente 1 min.
4. El reactor se colocó sobre una plancha de agitación, para mantener el material en suspensión con ayuda de un agitador magnético; se conecto al sistema de enfriamiento para mantener la  $T \approx 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  y se introdujo, en la cavidad interior de la tapa del reactor, la lámpara de Xenón para la irradiación del material durante la prueba de fotocatalisis.
5. El reactor, ya listo, primeramente fue puesto bajo oscuridad para iniciar con el proceso de adsorción-desorción por un tiempo de una hora y ,luego de tomar la muestra inicial, se encendió la lámpara de Xenón para continuar con la prueba fotocatalítica.
6. Las alícuotas, con aproximadamente 10 mL por muestra, fueron tomadas cada 30 minutos por un tiempo de 3 h.
7. Posteriormente, las muestras tomadas fueron centrifugadas por 15 min a 3500 rpm para separar la solución acuosa de los compuestos orgánicos (rhB, IC y TC) del material fotocatalizador ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ).

8. Por último, las muestras en solución fueron analizadas por espectroscopía de UV-Vis a la longitud de onda de máxima absorción de los compuestos orgánicos probados.

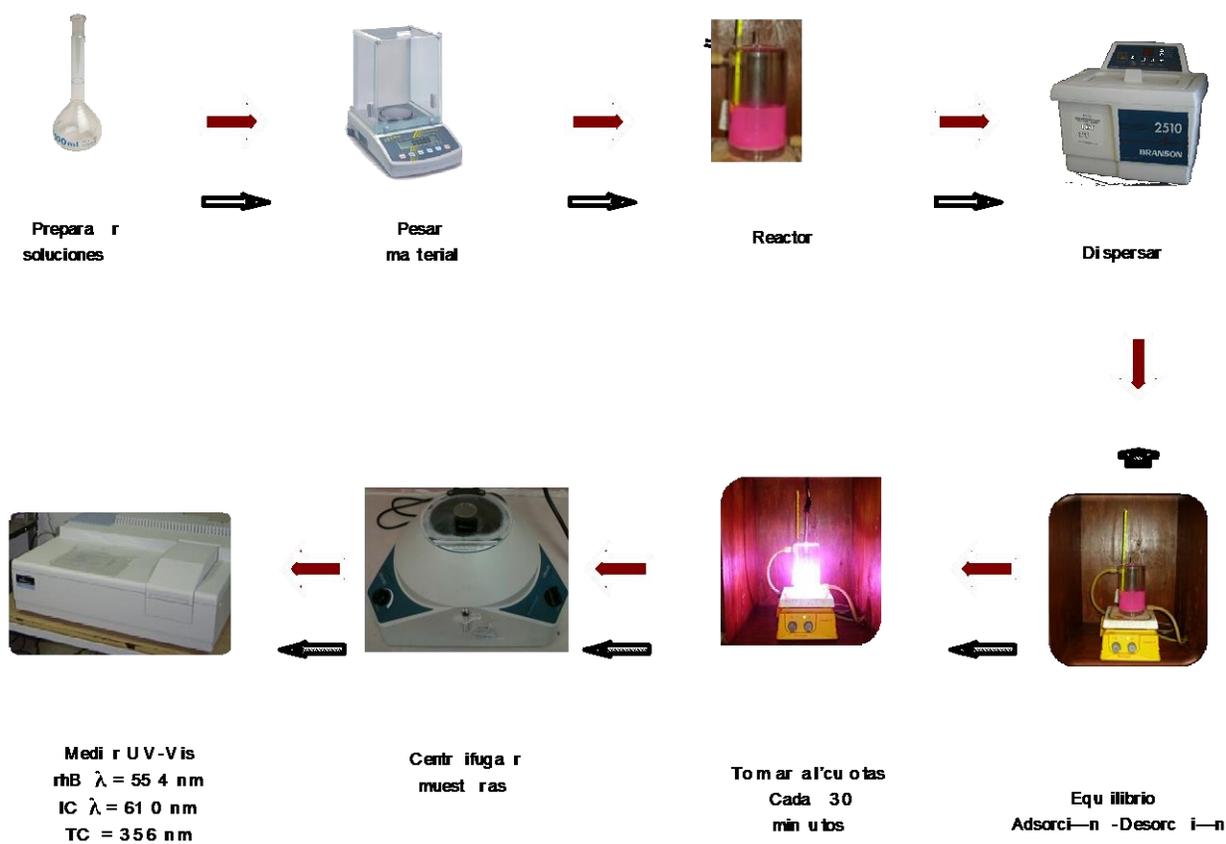


Figura 5.- Metodología Experimental para las pruebas de fotocatalisis.

## Determinación del Grado de Mineralización por Análisis de Carbón Orgánico Total

El análisis de Carbon Orgánico Total (COT) es una técnica empleada para la determinación de la cantidad de carbono presente en una muestra líquida de reacción, en función de las especies orgánicas que se encuentran en la solución. Así, para los procesos de fotocatalisis que se establecen entre las partículas del óxido de bismuto y las moléculas (A) de rhB, IC y TC, entendemos que al paso del tiempo las reacciones redox que intervienen favorecen la mineralización de las moléculas orgánicas a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , tal como se muestra en la ecuación 2.



Para el desarrollo de estas pruebas se empleo una relación de 200 mg de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : 200 mL de solución a las concentraciones de 100 ppm para el IC y 50 ppm para la rhB y la TC; la elevada concentración de las soluciones se utiliza para minimizar errores experimentales. La medición de COT se llevo a cabo con ayuda de un equipo Shimadzu Total Organic Carbon Analyzer (TOC). Las condiciones de trabajo del equipo fueron: 1) flujos de entrada de aire de 150 mL/min, 2) una presión interna de 200 kPa, y 3) un volumen mínimo de 8 mL de muestra líquida para una buena operación.

### **2.4.1. Procedimiento para la determinación de Carbón Orgánico Total (COT) de las muestras**

1. Para el análisis de COT, se siguieron los primeros 5 puntos del procedimiento 2.2.6.1 “Metodología experimental para el desarrollo de las Pruebas Fotocatalíticas” para la preparación del reactor de fotocatalisis.
2. Una vez habilitado el reactor para las pruebas fotocatalíticas, encendida la lámpara de Xenon y tomada la alicuota inicial a 0 h (aprox. 20 mL), se tomaron 4 muestras más; siendo tomada una muestra cada 24 horas por un tiempo de 96 horas.
3. Posteriormente, las muestras tomadas fueron centrifugadas por 15 min a 3500 rpm para separar la solución acuosa de los compuestos orgánicos (rhB, IC y TC) del material fotocatalizador ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ).
4. Por último, las muestras en solución acuosa fueron analizadas mediante el equipo de COT. Para ello, previo a la medición de las muestras, se lavó el equipo con agua destilada y soluciones ácidas de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para mantener la concentración de carbono menor a 1 ppm ( $[\text{C}]_{\text{org}} < 1 \text{ ppm}$ ).

## **Cálculo de las constantes de velocidad aparente ( $k'$ ) y tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ )**

Para evaluar la eficiencia fotocatalítica de los materiales de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  preparados frente a los colorantes rhB e IC y el antibiótico TC (todos representados por A en la ecuación 2), fue necesario dar tratamiento a los datos de  $C/C_0$  A vs t al aplicar el modelo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción de primer orden [21]. De acuerdo a este modelo, se tiene que:

$$-dC/dt = k'C \quad \text{Ecuación 3}$$

donde  $k'$  es la constante de descomposición aparente y C en la concentración A. Al integrar la ecuación 3, se obtiene lo siguiente:

$$\ln C = \ln C_0 - k't \quad \text{Ecuación 4}$$

donde  $C_0$  es la concentración inicial a tiempo (t) igual a 0 y C la concentración a n tiempo  $t > 0$ . Entonces, tomando como base la ecuación 4, se construyó una gráfica a partir de los datos de  $\ln C/C_0$  A vs t; y al ser la pendiente “m” igual a  $k'$  ( $m = k'$ ) se determinó el valor de la constante de velocidad aparente de cada una de las pruebas fotocatalíticas realizadas.

Una vez graficados los datos, se corrobora si la reacción es aplicable al modelo de Langmuir-Hinshelwood correspondiente a un orden de reacción 1; lo cual se confirma con el establecimiento de una relación lineal de los datos en la gráfica.

Finalmente, para determinar el tiempo de vida media de cada una de las pruebas fotocatalíticas realizadas, se sustituyó el valor de  $k'$  previamente obtenido en la ecuación 5:

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

## Pruebas de Reproducibilidad

Con el fin de determinar la estabilidad del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ante ciclos sucesivos de fotocatalisis, se realizaron experimentos utilizando el material B1L500 frente a una solución de IC de 30 ppm de concentración bajo una lámpara de Xe (35 W). Para el desarrollo de estas pruebas, el material fue reciclado y fue sometido a diferentes procesos de tratamiento para su activación y adecuación.

### 2.6.1. Procedimiento para la adecuación y activación del óxido de bismuto (B1L500) ante ciclos sucesivos de fotocatalisis

- 1) Todas las pruebas fotocatalíticas realizadas para evaluar la estabilidad del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ante ciclos sucesivos de fotocatalisis, siguieron el procedimiento 2.3.2 “Metodología experimental para el desarrollo de las Pruebas Fotocatalíticas”.
- 2) El material reciclado, se lavó con agua destilada de 3 a 5 veces y se calentó a sequedad. Una vez hecho esto, el material recuperado se pesó con el objetivo de mantener la relación 1:1 respecto a la solución del colorante IC.
- 3) En función de la eficiencia fotocatalítica del material, este fue sometido a tratamiento térmico variando la temperatura de calcinación de 100, 300 y 500 °C con el objetivo de activar al  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Síntesis de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ vía precipitación asistida con ultrasonido

La preparación del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se llevó a cabo mediante la técnica de ultrasonido bajo las condiciones previamente mencionadas en la sección experimental 2.1.1. El material obtenido después del ultrasonido presenta una coloración blanca, mientras que el polvo calcinado a  $500^\circ\text{C}$  es de color amarillo pálido. Este polvo fue almacenado herméticamente para su posterior caracterización y análisis.

#### Difracción de Rayos-X en polvos (DRX)

Todos los materiales preparados bajo los diferentes tiempos de ultrasonido (1, 2 y 3 h) fueron caracterizados por Difracción de rayos-X (DRX) en polvos, para determinar el tipo de fase formada según el proceso de síntesis que se llevo a cabo.

En la Figura 6 se muestra el patrón de Difracción de Rayos-X de los óxidos  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  obtenidos por la técnica de ultrasonido. Se puede observar que la mayoría de las reflexiones corresponden perfectamente con el patrón de difracción del  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (fase termodinámicamente más estable) de acuerdo a la tarjeta JCPDS 01-071-0465, e incluso coinciden con el patrón del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  comercial el cual se muestra también en esta figura. Sin embargo, en algunas muestras (B1U500 y B3U500) fue detectada la presencia de reflexiones adicionales, las cuales corresponden a impurezas debidas al método de preparación. De acuerdo al análisis por DRX, estas impurezas corresponden al

compuesto  $\text{Bi}_5\text{O}_7 \cdot (\text{NO}_3)$  (\*), del cual su presencia se podría justificar considerando que estamos partiendo de nitrato de bismuto disuelto en una solución ácida de ácido nítrico y que aún y cuando el material fue calcinado, los nitratos no lograron eliminarse por completo.

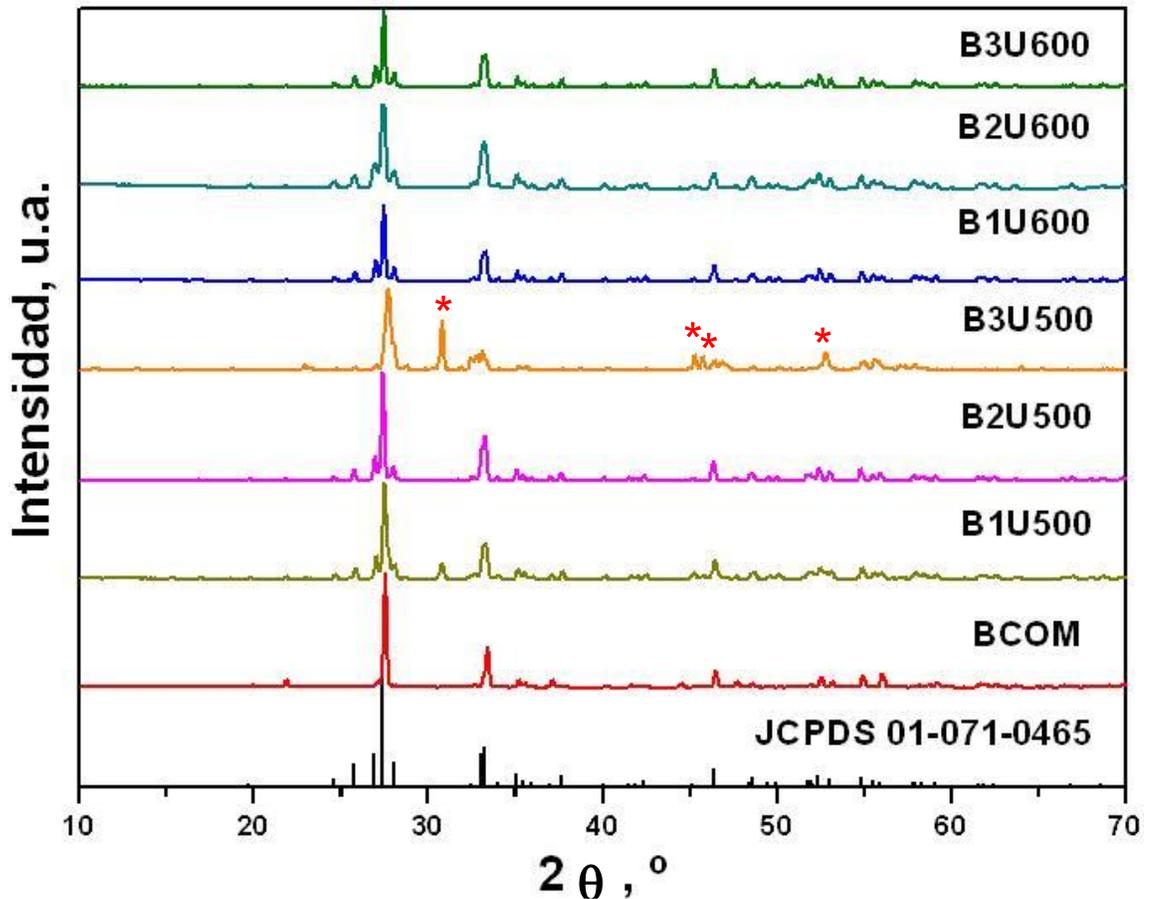


Figura 6.- Patrones de Difracción de rayos-X (DRX) en polvos de los materiales de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  preparados por ultrasonido bajo diferentes condiciones de síntesis y la tarjeta de referencia JCPDS 01-071-0465.

Además, para el patrón de DRX de la muestra B3U500, se puede observar 1) la desaparición de algunas líneas de difracción correspondientes a la tarjeta JCPDS 01-071-0465, 2) la aparición de intensidades adicionales al  $\text{Bi}_5\text{O}_7 \cdot (\text{NO}_3)$  (\*) lo cual es probablemente debido a la formación de una solución sólida entre el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y el

$\text{Bi}_5\text{O}_7 \cdot (\text{NO}_3)$ . El apéndice A muestra en la Figura 27 la correlación existente entre la tarjeta JCPDS 01-071-0465 para el  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  y el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  comercial (BCOM), como también la Figura 28, la cual nos confirma la presencia de  $\text{Bi}_5\text{O}_7 \cdot \text{NO}_3$  (JCPDS 00-051-0525) en las muestras B1U5 y B3U5.

### Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , tanto comercial como aquellas preparadas por ultrasonido, fueron observadas mediante MEB para determinar el tipo de morfología y los tamaños estimados de las partículas. La Figura 7 muestra 2 micrográficas tomadas de la muestra BCOM, en estas imágenes podemos observar que el material presenta una morfología de barras alargadas con tamaños de partícula que van desde los 10  $\mu\text{m}$  hasta los 50  $\mu\text{m}$  de longitud.

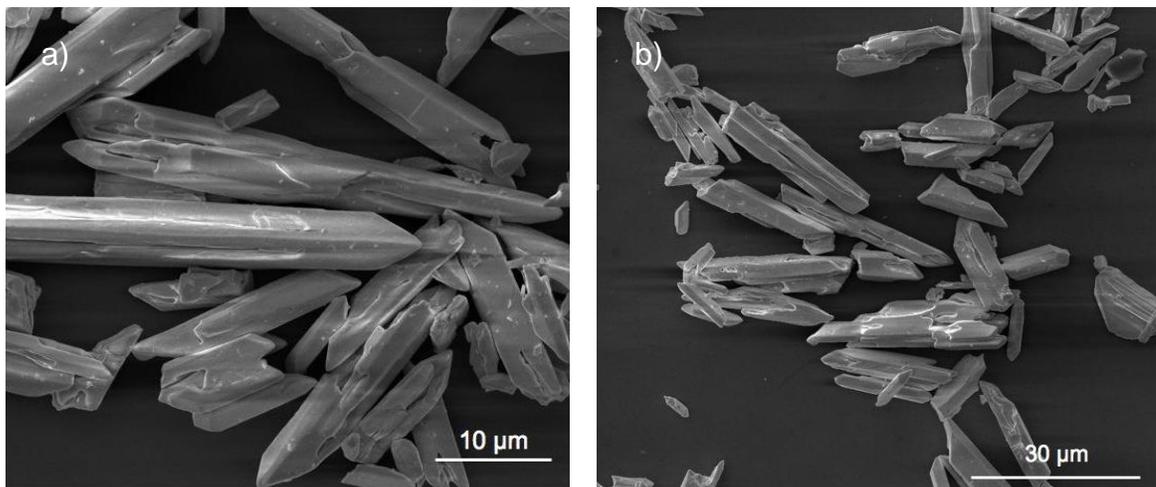


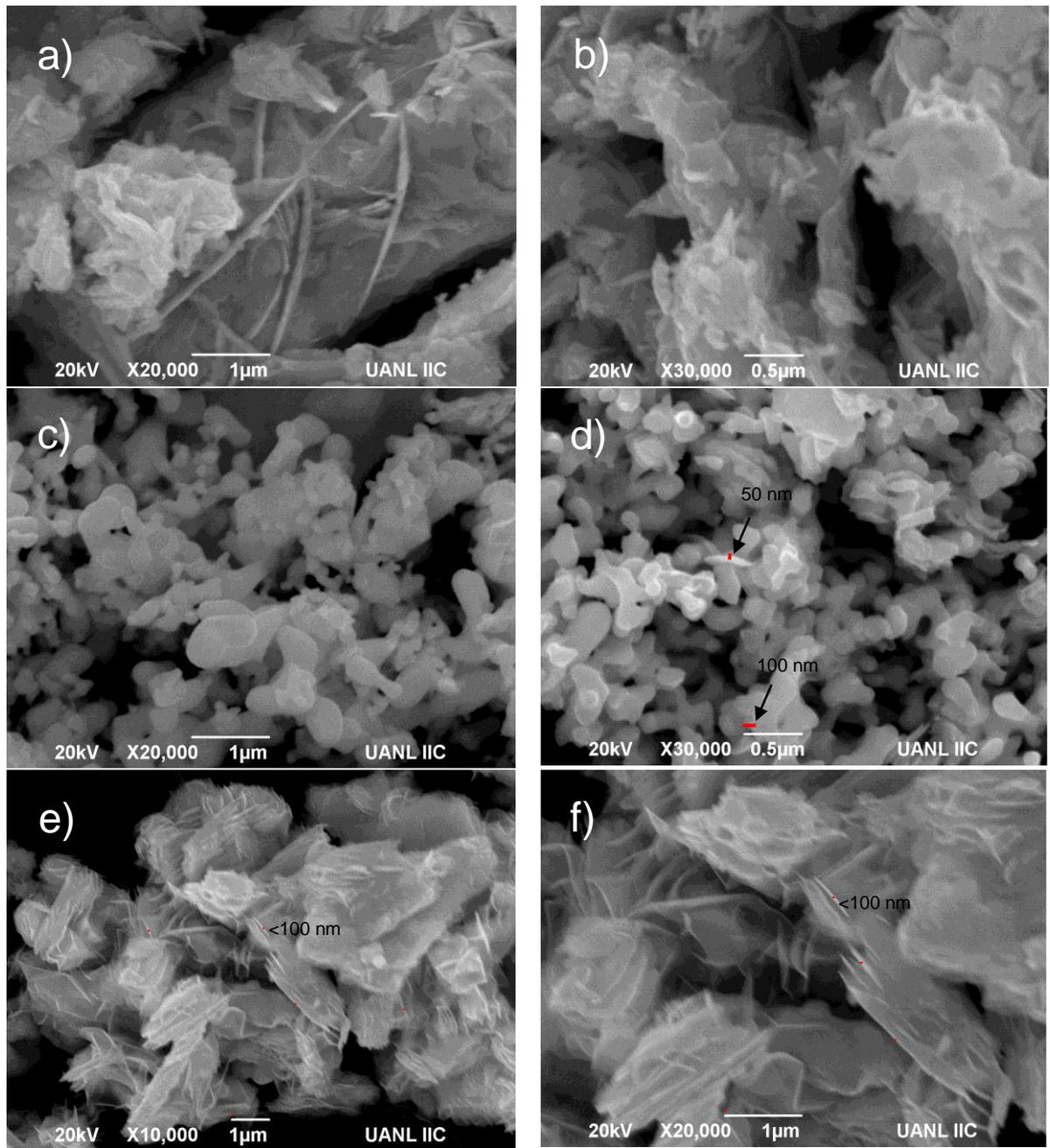
Figura 7.- Micrográficas tomadas por MEB de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  comercial.

En la Figura 8 se muestran las imágenes tomadas por MEB de las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  preparadas a 1, 2 y 3 h de ultrasonido, calcinadas a 500  $^{\circ}\text{C}$ . Podemos observar

claramente que a 1 h de ultrasonido (Figuras a y b), las muestras presentan tamaños de partícula que oscilan entre 1 – 10  $\mu\text{m}$  y una morfología irregular con relieves estríados. Es evidente que las cavitaciones formadas por causa de las ondas de ultrasonido ejercen su efecto sobre las partículas del material, ya que comienzan a sufrir los efectos causados por las ondas ultrasonicas; éstos efectos favorecen la fragmentación de las partículas mayores como se muestra en las figuras c y d, dando lugar a menores tamaños de partícula de aprox. 1 – 2  $\mu\text{m}$  con una morfología de nanopellets tipo hojuela (Apéndice B).

Cuando el tiempo de ultrasonido se mantiene por 3 h, es posible apreciar en las figuras e y f que, a diferencia de los nanopellets obtenidos con asistencia de 2 h de US, las ondas ultrasonicas favorecen el crecimiento de nanoláminas con espesores de aproximadamente 80 nm y tamaños de alrededor de 2 – 10  $\mu\text{m}$ ; además, es evidente que las nanoláminas presentan tendencia a formar aglomerados. Este efecto es debido a que, 1) así como las cavitaciones erosionan las partículas y por ende las fragmentan, con el paso del tiempo las colisiones también son capaces de fusionarlas favoreciendo el crecimiento de los aglomerados y 2) por efectos del tratamiento térmico (Apéndice B) [87].

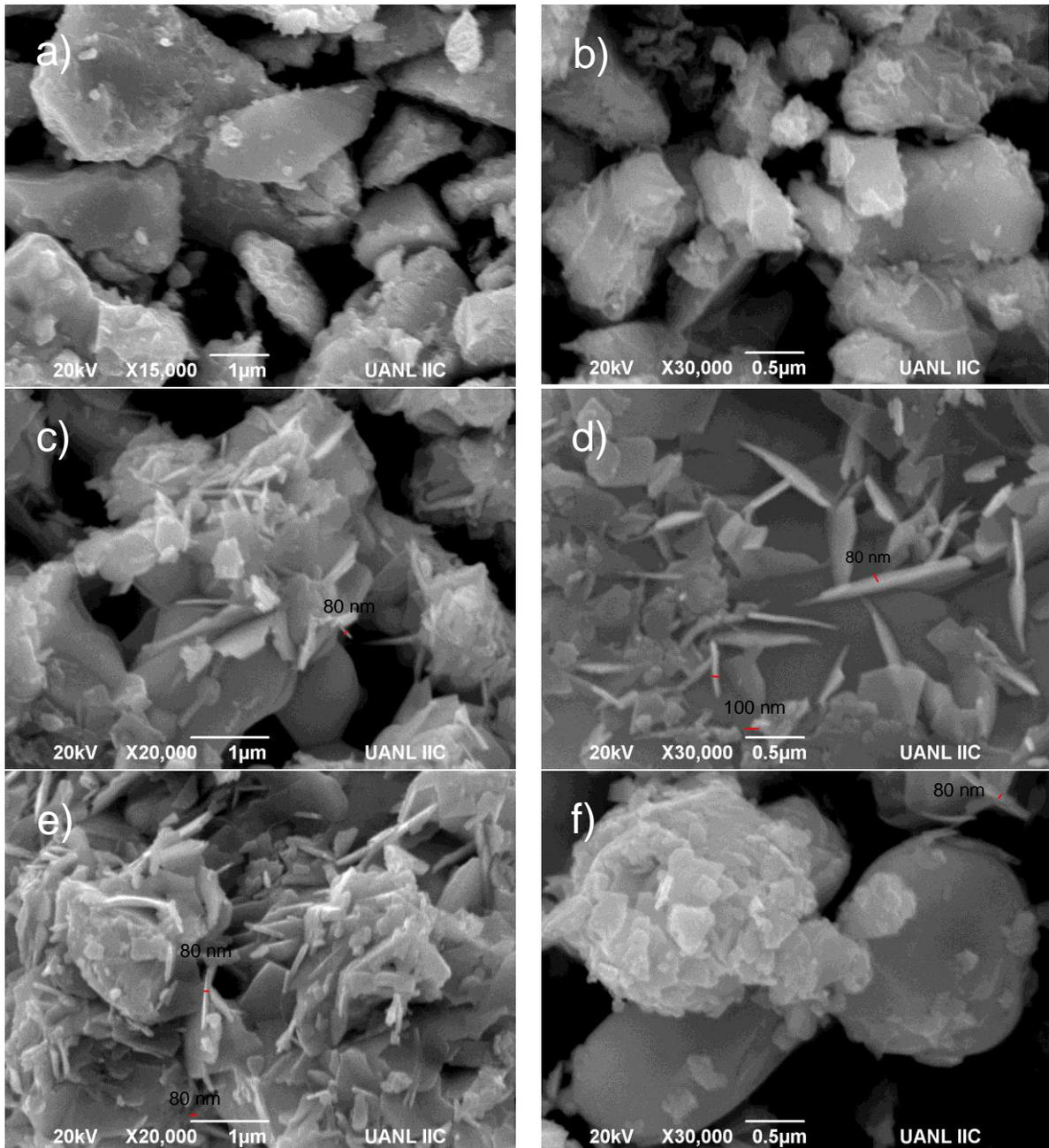
En base a lo anterior, podemos establecer que el tiempo de ultrasonido favorece a 1h la fragmentación de las partículas, a 2 h permite la formación de nanopellets para finalmente a 3h se dé el crecimiento y formación de nanoláminas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Los nanopellets y nanoláminas presentan espesores de aproximadamente 50 y 80 nm como longitudes de 0.5 – 1 y 2 – 10  $\mu\text{m}$ , respectivamente.



**Figura 8.-** Micrografías tomadas por MEB de las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  asistidas por ultrasonido a 1 ,2 y 3 h tratadas térmicamente a 500 °C: a-b) B1U500, c-d) B2U500 y e-f) B3U500.

En la figura 9 se aprecian las micrografías por MEB de las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  asistidas por ultrasonido a 1, 2 y 3 h tratadas térmicamente a 600 °C. Podemos observar que en general todas presentan una morfología irregular y todavía es evidente la

influencia que ejerce el efecto ultrasonico sobre las partículas; aún y cuando la sinterización causada por la temperatura provoca que éstas aumenten su tamaño de partícula [88].



**Figura 9.-** Micrografías tomadas por MEB de las muestras de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> asistidas por ultrasonido a 1 ,2 y 3 h tratadas térmicamente a 600 °C.: a-b) B1U600, c-d) B2U600 y e-f) B3U600.

Primeramente, las partículas asistidas a 1 h de ultrasonido tienden a presentar una morfología de partículas irregulares con aglomerados del orden de 1 - 5  $\mu\text{m}$  aproximadamente, como se observa en las Figuras 9 a y b. Cuando el tiempo de asistencia de ultrasonido aumentó a 2 h, fue observado un cambio en la morfología con tendencia a formar nanoláminas de aproximadamente 80 nm de espesor y tamaños de partícula de 500 nm (Figuras 9 c y d). Al aumentar la asistencia de ultrasonido a 3 h, observamos en las micrografías de las Figuras 9 e y f, que la morfología sigue la tendencia hacia la formación de placas o nanoláminas vista en las muestras calcinadas a 2 h de ultrasonido pero alcanzan tamaños de partícula de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ . Entonces, es posible establecer que las partículas obtenidas a 600 °C tienden a formar nanoláminas y esto es debido a que, generalmente, a mayores temperaturas los efectos causados por sinterización provocan que los tamaños de partícula se incrementen debido a efectos de cohesión y, por otra parte, de asociación que causan su aglomeración.

Al comparar las micrografías de las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a los diferentes tiempos de ultrasonido, apreciamos que existe una diferencia muy marcada respecto a los tamaños de partícula entre aquellas que fueron calcinadas a 500 °C y aquellas obtenidas a 600 °C. Entonces, el comportamiento observado para los materiales obtenidos se explica de tal manera que, las partículas tienden a crecer de manera longitudinal. Esto es debido, en primera instancia, a los aumentos en los tiempos de ultrasonido como también a la temperatura ( $50 \pm 2$  °C) a la que se mantuvieron las partículas en el medio de reacción y en segunda instancia a la temperatura de calcinación.

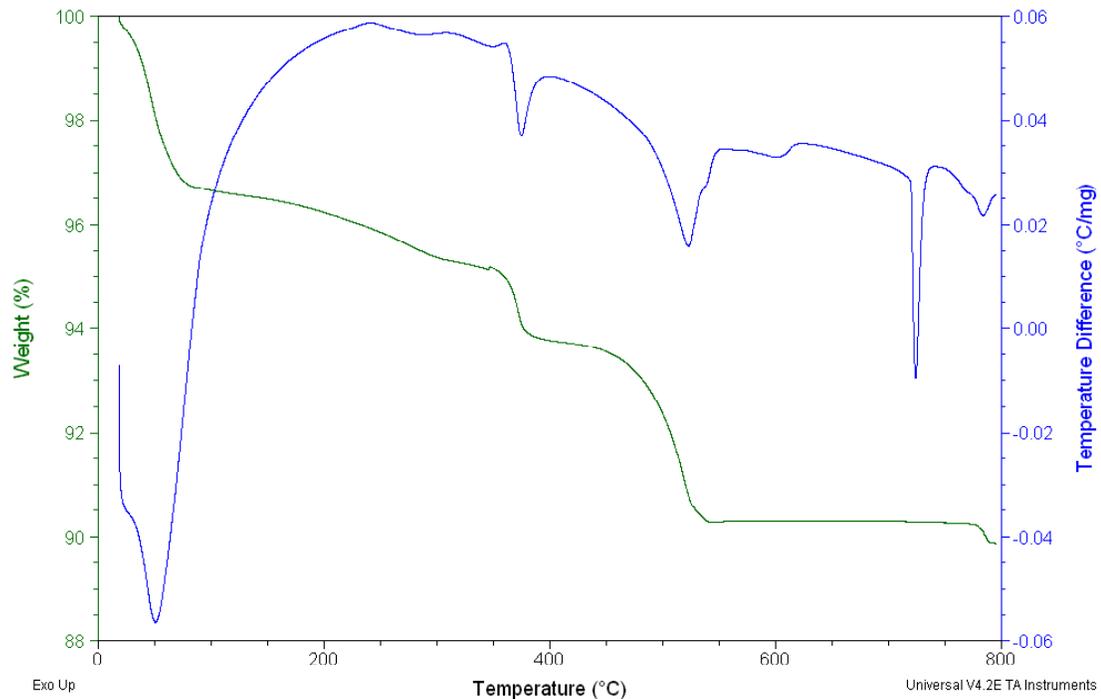
## Comportamiento Térmico de Precursores

El comportamiento térmico de las muestras analizadas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , a los tiempos de ultrasonido de 1, 2 y 3 h, fue determinado mediante análisis termogravimétrico y térmico diferencial (ATG-TD). En general, los termogramas presentan un comportamiento muy similar al ser analizados desde el punto de vista termico-diferencial. Las principales variaciones son aquellas referentes a la magnitud de la pérdida porcentual de peso (% P) determinadas por ATG. Para efectos de análisis del comportamiento, se explicará a continuación la Figura 10 correspondiente al termograma obtenido para el material asistido a un tiempo de 2 horas de ultrasonido (B2U).

Podemos observar que, por efectos de la temperatura, hay una pérdida total de aproximadamente un 9 % en masa del precursor; debida en su mayoría a procesos de deshidratación, descomposición y pérdida de gases  $\text{NO}_x$  [89]. Primeramente, vemos que un 3% en masa se pierde por deshidratación de moléculas de agua adsorbidas en la superficie del material, las cuales se liberan alrededor de los 100 °C.

A medida que la temperatura se incrementa de 100 °C hasta 350 °C, el material sufre un reacomodo interno que da paso a la liberación de moléculas de agua (proceso de deshidroxilación), que representa aprox. un 3 % en masa; las cuales se forman a partir de la cohesión de iones  $\text{H}^+$ -OH presentes dentro de la estructura del material precursor. Este reacomodo, primeramente representado en el termograma como un pico exotérmico, permite que, aún conteniendo impurezas de  $\text{NO}_3^-$ , a una temperatura de 360°C se de lugar a la formación de la fase monoclinica  $\alpha$  del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; posteriormente, el

proceso de deshidroxilación se representa mediante un pico endotérmico a una temperatura alrededor de 370 °C [90].



**Figura 10.- Termograma que muestra el comportamiento térmico obtenido por ATG-TD del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  preparado a 2h de ultrasonido (B2U).**

Cuando la temperatura se aproxima a los 500 °C, se observa en la curva de ATG que el material comienza a perder peso correspondiente al 4 % en masa de la muestra; este comportamiento es debido a la descomposición de  $\text{NO}_3^-$  para formar gases de NO y  $\text{NO}_2$ . La reacción endotérmica termina a una temperatura de 530 °C, donde finalmente concluye la desnitración [89, 91].

A temperaturas mayores a 600 °C, ya no hay más decrementos en masa (ATG); sin embargo, se observa por ATD un primer pico endotérmico en el rango de temperaturas de entre 620°C - 640°C el cual representa transformaciones de fase

metaestables  $\alpha - \gamma$  y, probablemente enmascarada por el mismo pico, la transformación  $\alpha - \beta$ . Finalmente, a una temperatura de  $730^{\circ}\text{C}$  se observa un pico endotérmico el cual es atribuido a la transformación de fase  $\alpha - \delta$  [90].

## Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

La espectroscopia de IR nos permitió corroborar la presencia de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) en la estructura de los materiales. Para realizar este objetivo, se tomaron como referencia los materiales de partida  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  comercial (BCOM) los cuales se muestran en el *Ápndice B*. Esta comparación fue de utilidad para la observación de algunas semejanzas entre el tipo de enlaces N-O, C-N y Bi-O [92]; en cada uno de los compuestos obtenidos por ultrasonido calcinados a  $500$  y  $600^{\circ}\text{C}$ .

En la figura 11 se pueden apreciar los espectros de IR de los materiales preparados por ultrasonido a 1, 2 y 3 h tratados térmicamente a  $500$  y  $600^{\circ}\text{C}$ . Claramente se aprecia que las muestras de 1 y 3 h de US calcinadas a  $500^{\circ}\text{C}$  presentan bandas características a  $1340$  y  $1390\text{ cm}^{-1}$  debidas a la presencia de vibraciones N-O, las cuales son atribuidas al ion  $\text{NO}_3^-$ . Es posible que este comportamiento sea debido a que, cuando el material aún no está expuesto a ultrasonido contiene trazas de  $\text{NO}_3^-$  provenientes de la alta concentración de este ion en el medio. A medida que el tiempo de exposición aumenta, el efecto ultrasonico a un tiempo de 2h favorece el desprendimiento de los nitratos en la estructura (sección 2.1.1); estableciendo así, una concentración mínima de este ion. Sin embargo, cuando el tiempo de ultrasonido llega a 3 h esa

“estabilidad” termina por romperse, y el mismo efecto ultrasonico permite la difusión del  $\text{NO}_3^-$  a las capas interiores del material.

Por otro lado, en esta misma figura se puede apreciar que los materiales calcinados a  $600^\circ\text{C}$  presentan solo señales características de materiales inorgánicos a valores cercanos a  $700\text{ nm}^{-1}$ , las cuales pertenecen a vibraciones de tipo Bi-O [93].

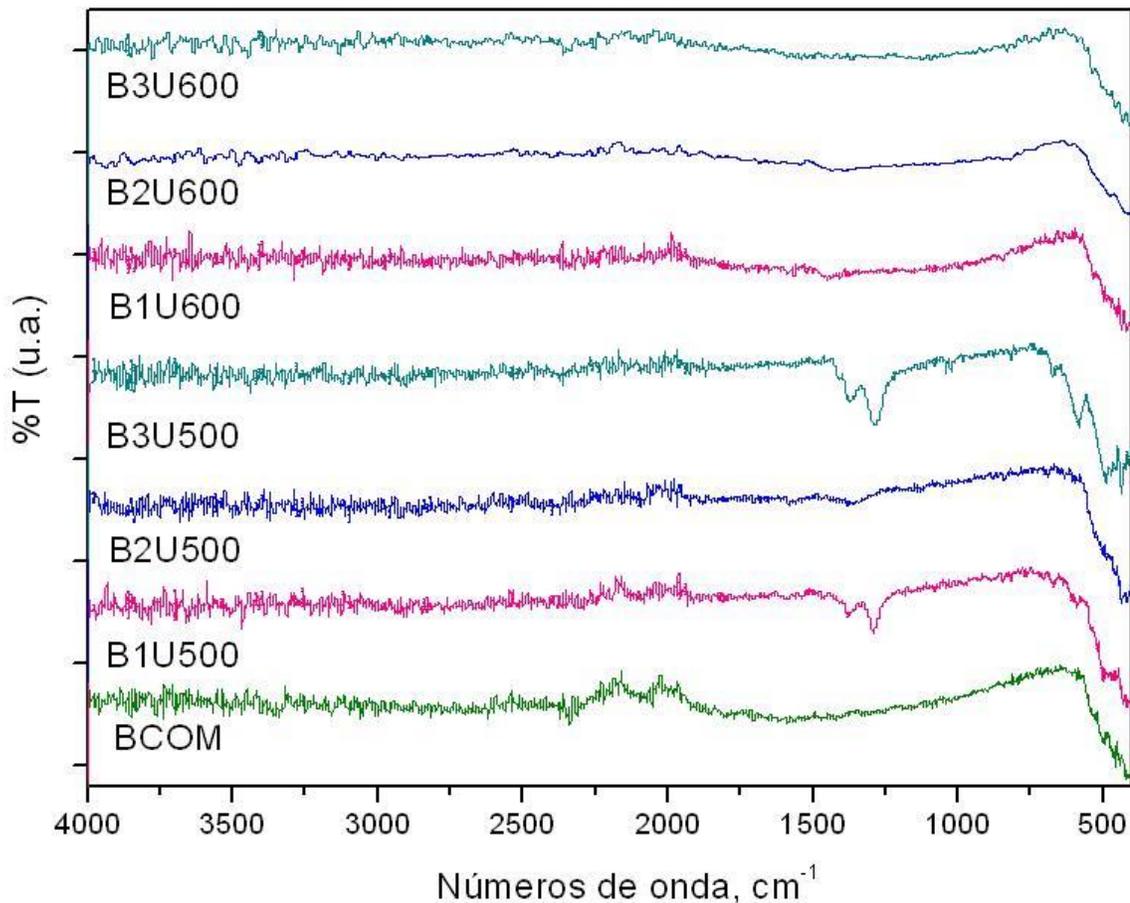


Figura 11.- Espectros de IR de las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  preparados a diferentes tiempos de ultrasonido y tratados térmicamente a  $500$  y  $600^\circ\text{C}$ .

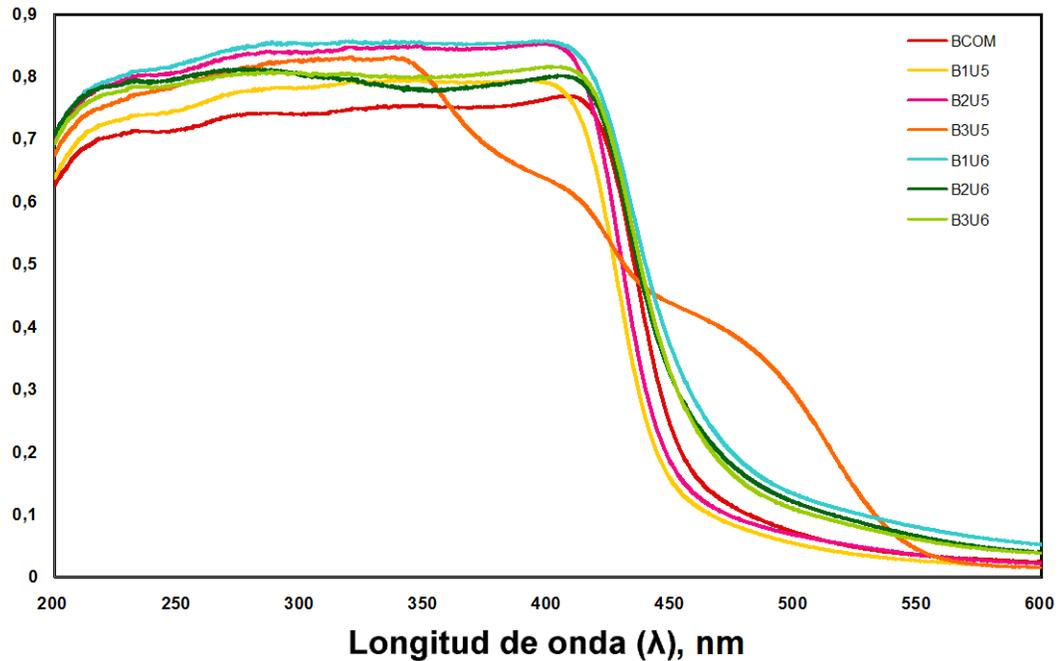
En base a estos resultado, podemos concluir que aún después de llevar a cabo la calcinación del material a  $500^\circ\text{C}$ , se siguen presentando restos del material precursor. Además, tal y como había sido detectado previamente en el análisis por rayos-X y como se determino por ATG, a  $600^\circ\text{C}$  el material deja de presentar señales de enlaces tipo N-

O indicando la formación de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Este comportamiento es debido a que la liberación de nitratos se favorece a temperaturas mayores a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  [89-92].

### **Determinación de Energía de Banda Prohibida ( $E_g$ )**

Los valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , tanto comercial como el de aquellas preparadas con asistencia de ultrasonido, fueron determinados por espectroscopia de reflectancia difusa (ERD). Para determinar el valor de  $E_g$  de las muestras, se siguió el procedimiento descrito en el punto 2.2.4 “Cálculo de  $E_g$  por ERD” [86].

Como se observa en la Figura 12, las muestras en general, ya sea tratadas térmicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , absorben a longitudes de onda de 400 a 500 nm. Este comportamiento aporta un indicativo fuerte sobre su aplicación, ya que las partículas pueden ser potencialmente activadas bajo condiciones de luz visible en procesos de fotocatalisis.



**Figura 12.- Espectros de reflectancia difusa de las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  preparadas a varios tiempos de ultrasonido y tratadas térmicamente a 500 y 600 °C.**

Por otra parte, se aprecia también en la figura 12, que el espectro de UV-Vis obtenido para la muestra B3U500 se comporta de manera diferente a las demás muestras. Esto es debido a que, en concordancia con los resultados encontrados por DRX, IR y ATG-TD, el material contiene en su estructura nitratos, los cuales afectan la composición fisicoquímica y estructural del material; lo anterior provoca que el óxido absorba energía a longitudes de onda que van desde 350 nm hasta 550 nm.

Para obtener el valor de  $E_g$  de las muestras preparadas, se determino la longitud de onda de mayor absorbancia de cada uno de los espectros mostrados en la Figura 12. El valor de longitud de onda obtenido, posteriormente es sustituido en la ecuación 1 para así calcular el valor de  $E_g$  de cada uno de los materiales. Los valores determinados son mostrados en la Tabla 4, donde podemos observar que BCOM presenta un valor de 2.7 eV y, en general, los valores de  $E_g$  para las muestras sintetizadas son de 2.6-2.7 eV [94-

96]. La muestra B3U500 presenta un valor de  $E_g$  de 2.3 eV, el cual es menor debido a la cantidad de nitrógeno presente en la estructura como se explico anteriormente.

**Tabla 4.- Valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  obtenidas a diferentes tiempos de ultrasonido y tratadas térmicamente a 500 y 600 °C.**

Muestra	$E_g$ , eV
BCOM	2.7
B1U500	2.7
B2U500	2.7
B3U500	2.3
B1U600	2.6
B2U600	2.7
B3U600	2.7

### Caracterización de Área Superficial

Los datos encontrados para los valores determinados de área superficial, fueron realizados mediante el método BET (Brunauer-Emmet-Teller) según lo descrito en el punto 2.2.5 “Propiedades Superficiales: Análisis de Área Superficial por el Método BET”.

Los resultados obtenidos se encuentran concentrados en la Tabla 5, en la cual se observa que los valores de  $S_{\text{BET}}$  son todos menores a  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ; esta cualidad está en concordancia con valores reportados en literatura para el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [82], ya que por causa de su naturaleza tienden a ser materiales totalmente sólidos, lo que los hace tener una baja porosidad. Por otra parte, destaca el hecho de que el área superficial de los materiales preparados por ultrasonido, presentan un área mayor que la obtenida para el óxido de bismuto comercial (BCOM).

**Tabla 5.- Valores de área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) para las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  obtenidas a diferentes tiempos de ultrasonido y tratadas térmicamente a 500 y 600 °C.**

Muestra	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$
BCOM	0.17
B1U500	1.12
B2U500	0.40
B3U500	1.59
B1U600	2.09
B2U600	0.96
B3U600	0.86

De manera general, y en función del comportamiento térmico de éstos materiales, la morfología observada y la presencia de nitratos en la estructura; los resultados sugieren que cuando las muestras son calcinadas a 500 °C, su área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) mantiene una correlación muy estrecha con respecto a la morfología observada mediante MEB, ya que tiende a aumentar a medida que se incrementó el tiempo de ultrasonido. Esta tendencia indica que las partículas, por efecto ultrasonico, sufren rupturas que las hacen volverse más pequeñas.

Por otra parte, cuando la temperatura de calcinación aumenta a 600 °C, el área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) decrece; siendo ahora los materiales preparados a menor tiempo de ultrasonido aquellos que presentan mayores áreas. Como vimos en el termograma de la figura 10, a 500 °C los óxidos aún contienen trazas de nitratos que al alcanzar los 600 °C son liberados. Este efecto causa que las partículas preparadas a 1 h de ultrasonido, en conjunto con la morfología que presentan Figuras 7 y 8, se vuelvan más porosas; provocando con ello el aumento del área superficial.

La disminución del área superficial de las partículas a medida que el tiempo de ultrasonido aumenta a 2 y 3 h, ahora es debido a que su morfología aporta un mayor efecto; ya que a 500 °C las partículas son más pequeñas y tienden a formar láminas irregulares que, por efectos de sinterización, provocan que el material se aglomere, disminuyendo así el área superficial de las mismas.

### **Pruebas Fotocatalíticas**

Para el desarrollo de este objetivo se siguió la metodología descrita para la toma de muestras de las pruebas fotocatalíticas, la cual está ubicada en la parte experimental “Propiedades Fotocatalíticas”. Los contaminantes empleados para evaluar la eficiencia del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , fueron los colorantes rodamina B (rhB) e índigo carmín (IC) empleados en la industria de alimentos e industria textilera respectivamente, así como la tetraciclina (TC), un antibiótico considerado como contaminante emergente. El pH de las muestras se mantuvo en  $7 \pm 1$ .

La Figura 13 muestra el seguimiento para la fotodegradación del colorante rhB con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  preparado a diferentes tiempos de ultrasonido y calcinado a 500 °C y 600 °C. Como observamos en los resultados obtenidos para la degradación de rhB, solo la

muestra B2U500 fue capaz de superar la eficiencia fotocatalítica observada por BCOM; esto nos sugiere que debido a la naturaleza catiónica del colorante y las condiciones del medio, las partículas de los materiales se cargan electrostáticamente, dificultando así su interacción con las moléculas del colorante.

Por otra parte, podemos resaltar que la muestra B2U500 mostró la mejor actividad fotocatalítica. Esto puede ser debido a que si tomamos como referencia las imágenes tomadas de estos materiales, destaca el hecho de que presentan el menor tamaño de partícula con una morfología de láminas ovoidales y a comparación de B1U500 y B3U500, a 500 °C ya se encuentra libre de impurezas de nitratos en su estructura. Todos los factores mencionados juegan un rol crucial en el establecimiento de los procesos fotoinducidos responsables de la degradación del colorante rhB por parte de B2U500.

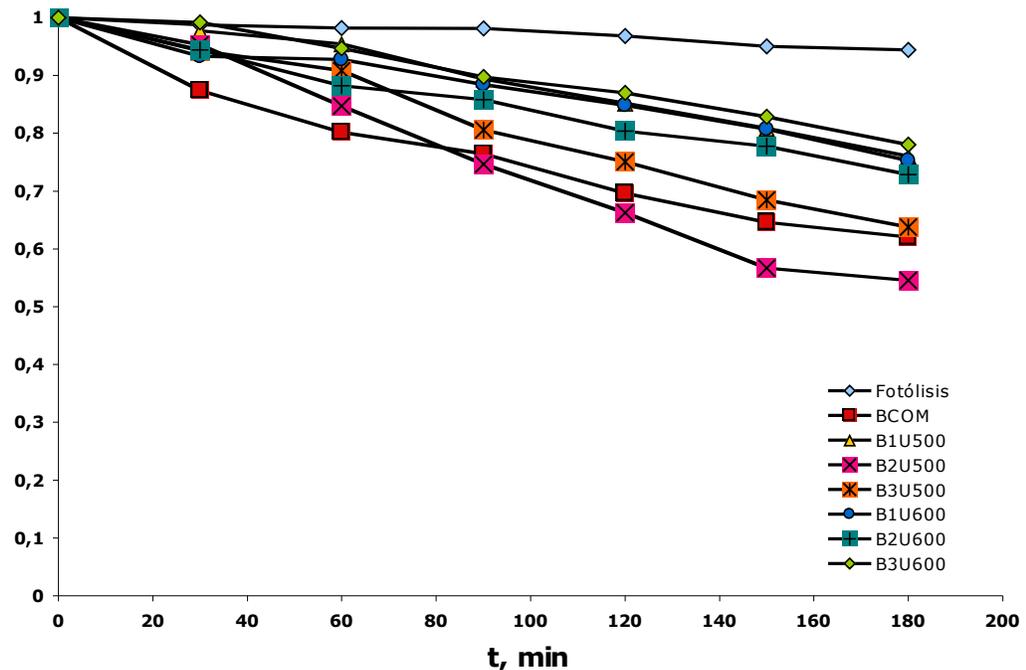


Figura 13.- Degradación de rhB (200 mL solución, 5 ppm) con Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (200 mg) bajo irradiación de luz UV y visible.

En la Figura 14, observamos el seguimiento fotocatalítico para la degradación de IC con las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  asistidas con ultrasonido y calcinadas a 500 y 600 °C. Apreciamos en las curvas que a un tiempo de 90 minutos, todas las muestras han superado la actividad fotocatalítica del BCOM; en comparación con los resultados obtenidos con rhB, encontramos que hay una mayor interacción partícula-molécula durante el proceso de fotocatalisis, que seguramente favorece una mayor producción de pares  $\text{h}^+ \text{-e}^-$  que aumentan la fotodegradación de este colorante por procesos de óxido-reducción.

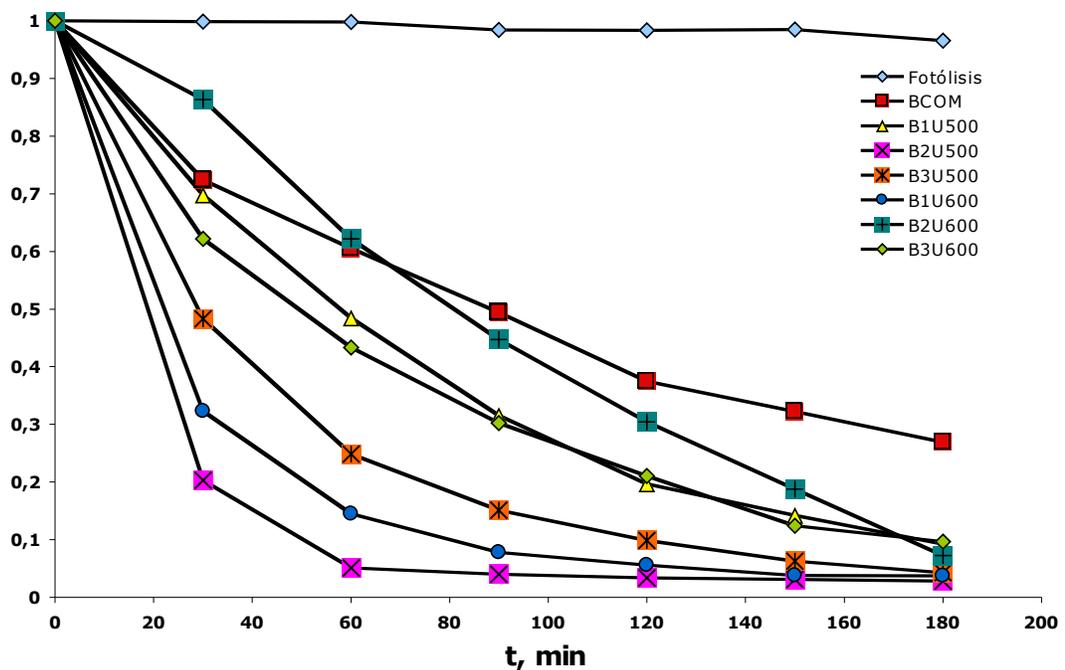


Figura 14.- Degradación de IC (200 mL solución, 30 ppm) con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (200 mg) bajo irradiación de luz UV y visible.

Finalmente, la Figura 15 nos presenta el seguimiento fotocatalítico para la degradación de TC utilizando como fotocatalizador el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  asistido con ultrasonido y calcinado a 500 y 600 °C. Primeramente, es posible apreciar que después de 70 minutos de irradiación todos las muestras superan la actividad del material comercial BCOM;

pero, en general, los materiales que muestran mayor actividad fotocatalítica fueron los asistidos a 2 y 3 h de ultrasonido, tratados térmicamente a 600 °C (B2U600 y B3U600). Esta particularidad es debida a que a esta temperatura, 1) los materiales se encuentran libres de impurezas, como se explicó en función de su comportamiento térmico ( $\text{NO}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) y 2) al efecto que ejerce la cristalinidad, ya que esto disminuye los defectos en la estructura cristalina del material y por ende, minimiza la recombinación de los pares  $\text{h}^+$ - $\text{e}^-$  [88].

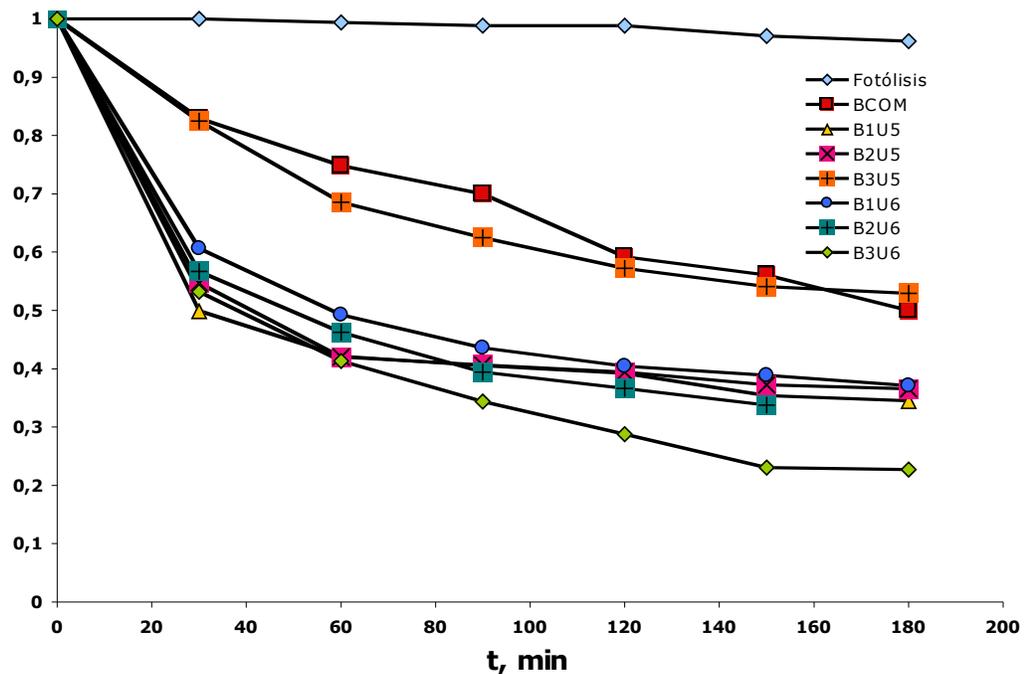


Figura 15.- Degradación de TC (200 mL solución, 20 ppm) con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (200 mg) bajo irradiación de luz UV y visible.

En base a los resultados obtenidos, podemos concluir que a 500 °C, el tamaño de partícula, la morfología de nanopellets y la pureza de los materiales preparados a 2 h de ultrasonido favorece su activación frente a los colorantes, rhB e IC, haciéndolos susceptibles a ser degradados por fotocatalisis. En contraste, observamos que los materiales que fotodegradan la TC, son aquellos que han sido tratados a las más altas

condiciones de preparación (asistencia de ultrasonido de 2 y 3 h) y tratamiento térmico (temperatura de calcinación de 600 °C), lo cual nos indica que la cristalinidad y la pureza de las muestras establecen un rol determinante para la degradación fotocatalítica de la tetraciclina.

### Evaluación de las Constantes de Velocidad Aparente ( $k'$ ) y Tiempos de Vida Media ( $t_{1/2}$ )

Para la determinación de las constantes de velocidad aparente ( $k'$ ) se asumieron cinéticas para una reacción de primer orden siguiendo la ecuación de Langmuir-Hinshelwood:

$$-\ln(C_0/C) = k't \quad \text{Ecuación 4}$$

**Tabla 6.- Constantes de velocidad aparente ( $k'$ ) y Tiempos de vida media ( $t_{1/2}$ ) para la degradación de rhB, IC y TC por parte de las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  obtenidas a diferentes tiempos de ultrasonido y tratadas térmicamente a 500 y 600 °C.**

Muestra	Rodamina B		Indigo carmín		Tetraciclina	
	$k'$ , $\text{min}^{-1}$	$t_{1/2}$ , min	$k'$ , $\text{min}^{-1}$	$t_{1/2}$ , min	$k'$ , $\text{min}^{-1}$	$t_{1/2}$ , min
BCOM	0,0026	266,6	0,0072	96,3	0,0037	187,3
B1U500	0,0016	433,2	0,0134	51,7	0,0052	133,3
B2U500	0,0037	187,3	0,0367	18,9	0,0092	75,3
B3U500	0,0026	266,6	0,0172	40,3	0,0035	198,0
B1U600	0,0015	462,1	0,0212	32,7	0,0090	77,0
B2U600	0,0017	407,7	0,0139	49,9	0,0100	69,3
B3U600	0,0014	495,1	0,0130	53,3	0,0115	60,3

La Tabla 6 concentra las Constantes de velocidad aparente ( $k'$ ) y tiempos de vida media ( $t_{1/2}$ ) determinados para las muestras sintetizadas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , a partir del seguimiento fotocatalítico en la degradación de rhB, IC y TC. Estos resultados corroboran que la muestra B2U500 presenta la mayor eficiencia fotocatalítica

encontrada para los colorantes rhB e IC; ya que presentan los menores tiempos de vida media de 187.3 min y 18.9 min respectivamente; y para la TC se confirma también que B3U600, en concordancia con los datos observados en la gráfica de la Figura 15, presenta un tiempo de vida media de 60.3 min.

### **3.2. Síntesis de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ vía precipitación con adición de L-Lisina y asistencia de ultrasonido**

Los materiales preparados por este método incluyen la adición del aminoácido L-Lisina en tres diferentes relaciones molares (0.1, 0.5 y 1) con respecto al  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; su síntesis siguió el procedimiento descrito en la sección 2.1.2. Esta modificación del método original se realizó para mejorar sus propiedades fisicoquímicas del material asistido a 2 h de ultrasonido, debido a que en términos generales, fue uno de los materiales que presento los mejores resultados fotocatalíticos en la degradación de rhB, IC y TC bajo irradiación con una lámpara de Xenon.

#### **Difracción de rayos-X en polvos (DRX)**

Así como se determino para los materiales sin L-Lisina, todos los óxidos  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  preparados con adición del aminoácido durante su síntesis y calcinados a 500 y 600 °C, fueron caracterizados por DRX en polvos. En la figura 16 se puede observar que en todos los difractogramas obtenidos de las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , las intensidades correspondientes a las líneas de difracción de la tarjeta JCPDS 01-071-0465 para  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  coinciden perfectamente con las difracciones de BCOM y las intensidades de los materiales sintetizados (Ver Apéndice A).

Estos resultados indican que, contrario a los patrones de DRX obtenidos para las muestras preparadas en ausencia de L-Lisina, la adición del aminoácido favorece la formación del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ya sin impurezas desde la temperatura de calcinación de 500 °C. Además, como se explica en el punto 3.2.3 “Comportamiento Térmico de Precursores (ATG-TD)”, se corrobora también que a una temperatura de 500 °C ya es posible obtener  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  estable.

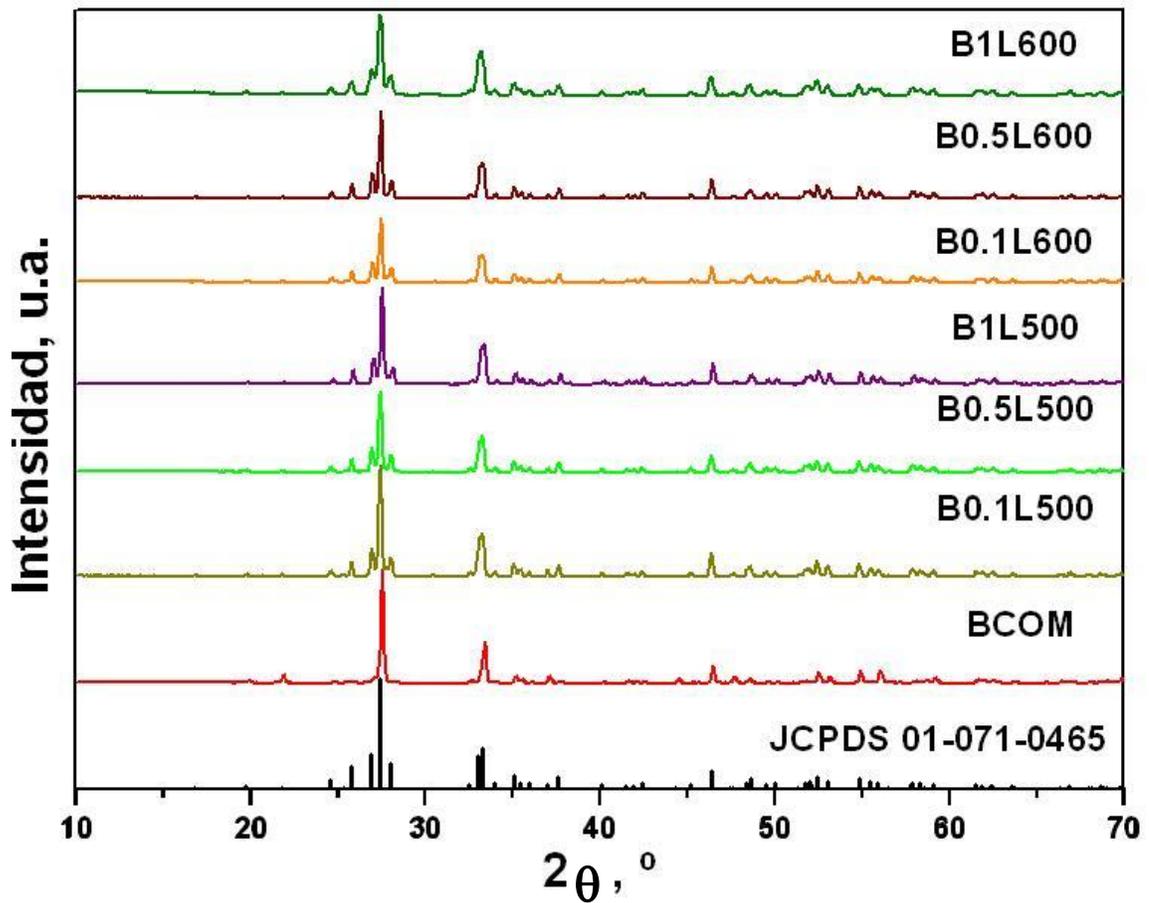


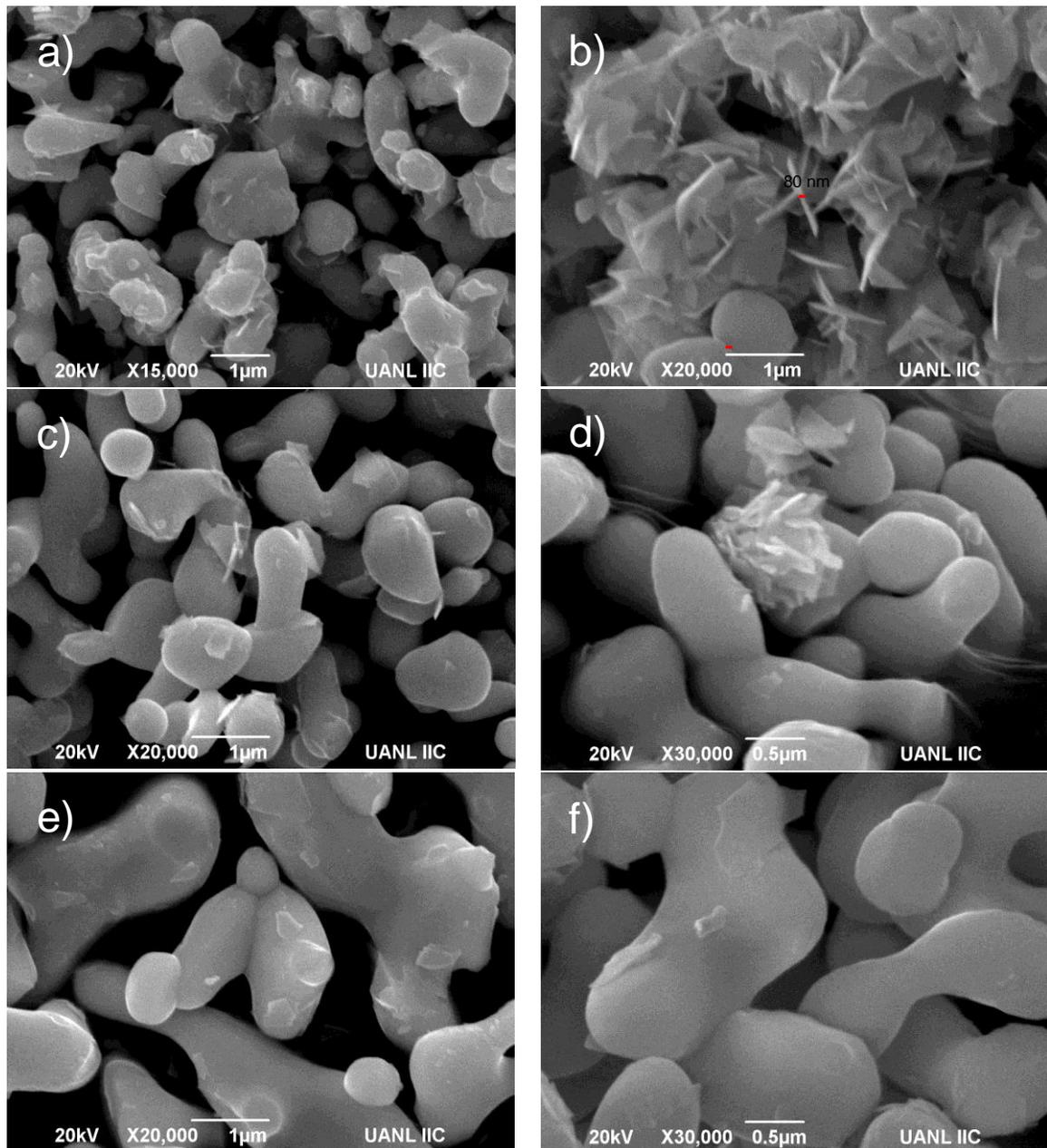
Figura 16.- Patrones de Difracción de rayos-X (DRX) en polvos de los materiales de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :L-Lisina asistidos por US tratados térmicamente a 500 y 600 °C.

La adición de L-Lisina a la síntesis del óxido de bismuto permitio obtener materiales libres de impurezas de nitratos después del tratamiento térmico que recibieron tanto a 500 como 600 °C. Como se muestra en el Apéndice B “Mecanismo de formación y Comportamiento térmico de los materiales de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )” durante la formación del precursor ( $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ), la L-Lisina rodea las partículas del material impidiendo que, por efecto de fuerzas electrostáticas, los nitratos en el medio establezcan interacción con el material en formación; siendo también esta característica, la que favorece su dispersión.

### **Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)**

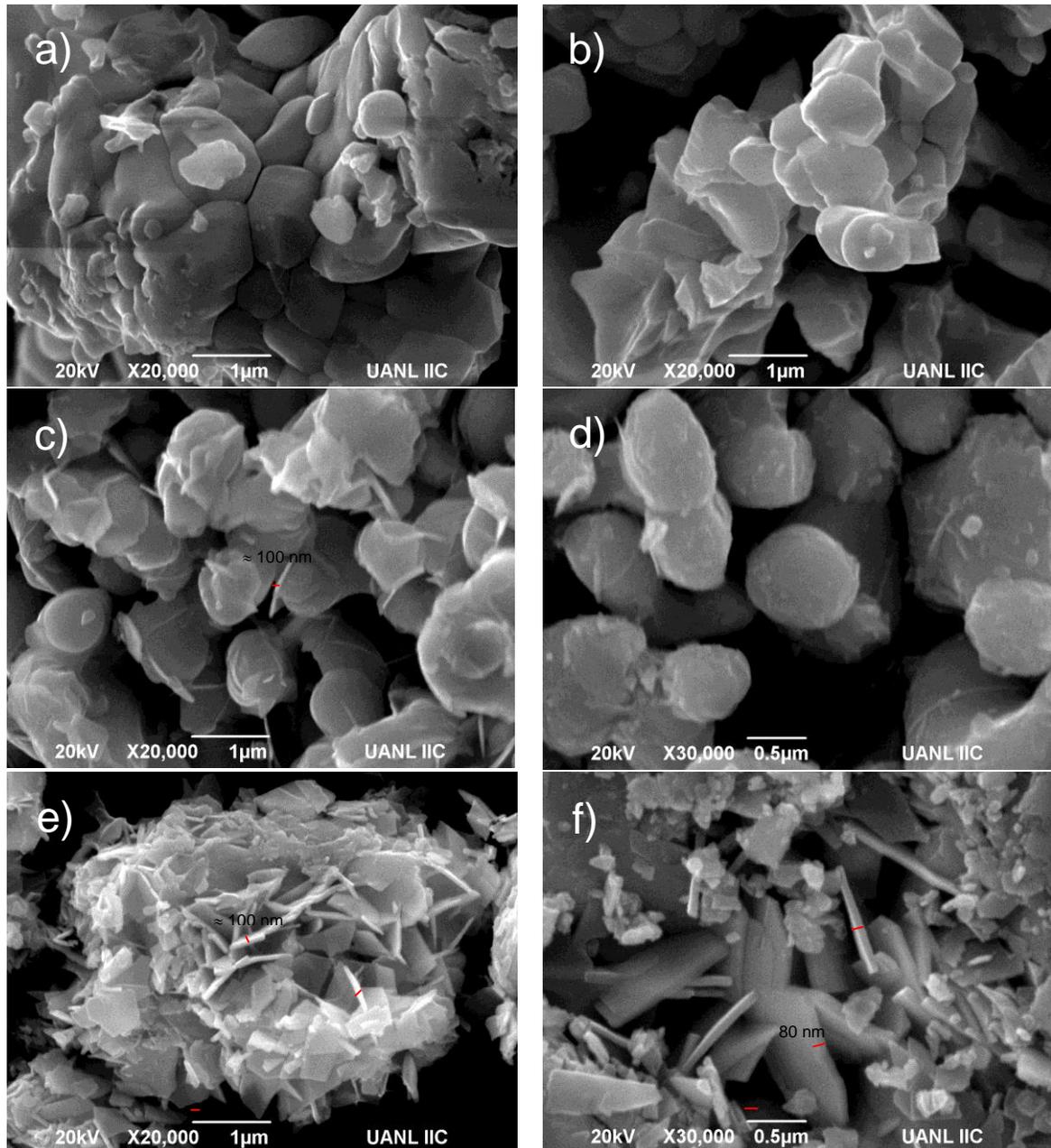
La Figura 17 presenta las micrografías de MEB tomadas para las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  asistidas a 2 h de ultrasonido, las cuales fueron preparadas con adición de L-Lisina a diferentes proporciones (1:0.1, 1:0.5 y 1:1 de aquí en adelante identificadas como B0.1L, B0.5L y B1L) con respecto al  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , para finalmente ser tratadas térmicamente a 500 [64].

A medida que la concentración de L-Lisina aumenta, aunada a los efectos de la temperatura de la reacción y el efecto ultrasonico, claramente se observa una mejor dispersión de las partículas y un crecimiento longitudinal de las mismas. Para las Figuras 17 a y b como c y d, preparadas a las relaciones de 0.1 y 0.5 molar de L-Lisina, se aprecia la formación de hojuelas con espesores de aproximadamente 80 nm y tamaños de partícula de 1 – 2  $\mu\text{m}$ . Cuando la adición de L-Lisina se incrementó a 1 molar, la morfología cambio para dar paso a la formación de láminas con tamaños de la partícula de 2 – 3  $\mu\text{m}$ .



**Figura 17.-** Micrografías tomadas por MEB de las muestras de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:L-Lisina asistidas a 2 h de US. Todas fueron calcinadas a 500 °C: a-b) B0.1L500, c-d) B0.5L500 y e-f) B1L500.

La Figura 18 muestra las micrografías tomadas por MEB para las muestras de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> asistidas a 2 h de ultrasonido y tratadas térmicamente a 600 °C, las cuales fueron sintetizadas con adición de L-Lisina a diferentes proporciones (B0.1L600, B0.5L600 y B1L600).



**Figura 18.-** Micrografías tomadas por MEB de las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:L-Lisina}$  asistidas a 2 h de US. Todas fueron calcinadas a 600 °C.: a-b) B0.1L600, c-d) B0.5L600 y e-f) B1L600.

Las micrografías de la Figura 18 a y b muestran que la morfología de hojuelas, observada a 500 °C, para los materiales preparados a 0.1 molar de L-Lisina se mantiene aún y cuando a 600 °C la sinterización promueve su cohesión. Como se observa en las micrografías c-d, al aumentar la cantidad de L-Lisina a 0.5 molar se aprecia que la morfología de los materiales está compuesta por partículas individuales con forma

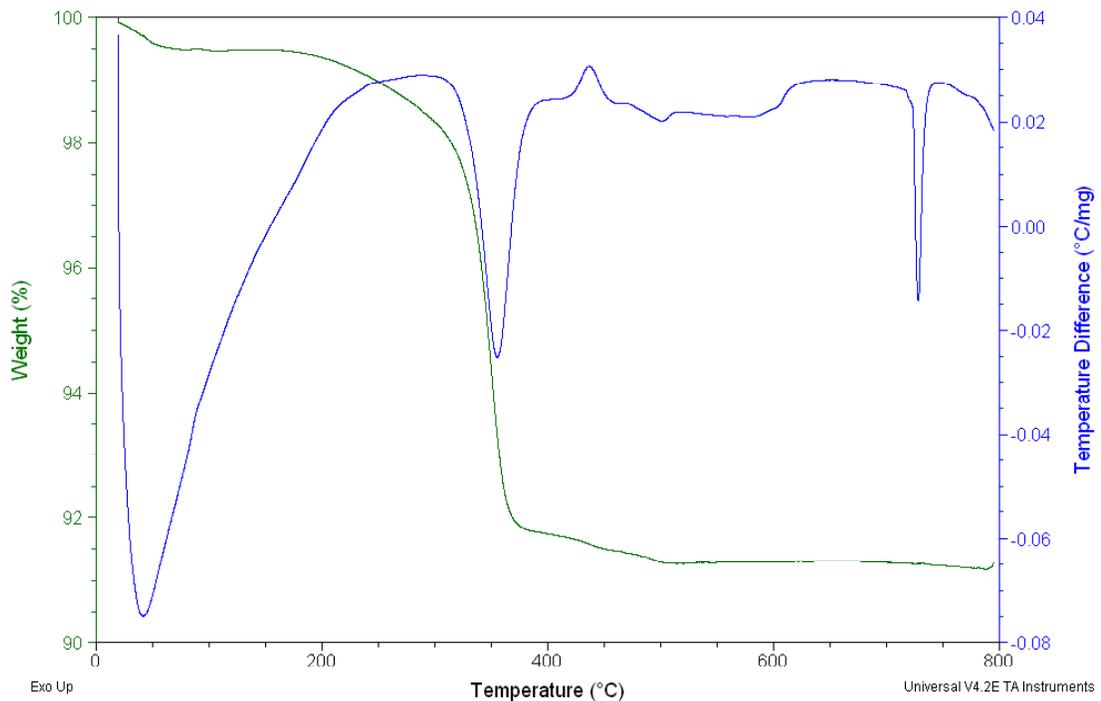
ovoidal que se definen de manera homogénea. Finalmente, en las micrográficas e y f se muestran las partículas obtenidas a una relación molar de 1:1 L-Lisina; es posible apreciar que los materiales pierden su forma ovoidal y ahora adoptan una morfología irregular de nanoláminas de aproximadamente 80 nm de espesor con tamaños que van desde 0.1  $\mu\text{m}$  a 2  $\mu\text{m}$  de longitud.

El análisis de las micrográficas de los materiales preparados con L-Lisina asistidos a 2 h de US y tratados térmicamente a 500 y 600 °C, nos indican que la cantidad del aminoácido que se agrega a la síntesis ejerce un efecto directo sobre la morfología y el tamaño de las partículas obtenidas. En general se observa una morfología irregular de láminas ovoidales con un espesor de 80 nm y tamaños de partícula que van de 1 – 3  $\mu\text{m}$  de longitud. Además, se observa claramente que la dispersión de las partículas durante la síntesis del material; favorecida por el efecto estérico que el aminoácido ejerce durante la reacción en asistencia de ultrasonido, provoca una separación entre partícula-partícula que impide su aglomeración y a su vez contribuye al crecimiento de las láminas cuando la relación de L-Lisina aumenta (Ver Apéndice B).

### **Comportamiento térmico de Precursores (ATG-TD)**

El análisis térmico, tanto gravimétrico como diferencial, de los materiales preparados con adición de L-Lisina, muestra grandes diferencias respecto a los termogramas obtenidos para aquellos en ausencia del aminoácido. Sin embargo, en similitud a éstos, el comportamiento térmico de los precursores B0.1L, B0.5L y B1L presenta muchas semejanzas, todas ellas respecto a los cambios observados en las curvas obtenidas por ATG y ATD.

De la Figura 19 observamos en primer lugar que, a una temperatura de 45 °C, un pico endotérmico nos indica que el material sufre deshidratación, proceso que se refleja en una pérdida de masa del precursor de aprox. 0.6 % H<sub>2</sub>O. En segundo lugar, en el intervalo de temperaturas de 200 °C a 355 °C, se tiene una pérdida en peso del 8 % en masa correspondiente al proceso de descarbonatación de la muestra. Este porcentaje relativamente alto, nos sugiere que, a pesar de la elevada concentración de nitratos presentes en la solución durante la formación del precursor, la L-Lisina impide a estos nitratos interactuar con el precursor por acción de efecto estérico y, provocando así, que sea el aminoácido el responsable de la liberación de CO<sub>x</sub> debido a la presencia de L-Lisina ocluída dentro del material.



**Figura 19.- Termograma que muestra el comportamiento térmico obtenido por ATG-TD del óxido de bismuto B0.5L.**

En tercer lugar, observamos que entre 355 °C y 500 °C se pierde 1.4 % en masa del precursor por desprendimiento de gases NO<sub>x</sub> [89-91]; el pico exotérmico en la curva de ATD a 440 °C, nos muestra que el material sufre una transformación que le permite cristalizar a la fase monoclinica  $\alpha$ . En comparación con los materiales preparados en ausencia de L-Lisina, la cristalización del material ocurre aún en presencia de nitratos; pero, a diferencia de éstos la temperatura a la que ocurre esta transformación es mayor. Esta diferencia es debida a la presencia de C dentro de la estructura del material, el cual impide la cristalización del mismo; sin embargo, una vez liberado favorece la transformación.

Cuando la temperatura alcanza los 500 °C, observamos en la curva de ATG que el Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adquiere estabilidad y se encuentra en su fase monoclinica. Finalmente, a 730 °C el Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sufre un cambio estructural de  $\alpha$  -  $\delta$  corroborando así los datos reportados en literatura [82].

Al comparar los termogramas de los materiales con adición y ausencia de L-Lisina, observamos que existe una diferencia de 100 °C entre la temperatura mínima a la que los óxidos sin L-Lisina alcanzan la estabilidad (aprox. 500 ± 50 °C) y aquellos con adición de L-Lisina (aprox. 450 ± 50 °C). Por lo tanto, es obvio que la adición del aminoácido favorece la obtención del material a temperaturas más bajas; lo cual se ve reflejado a corto plazo en tiempos de calcinación más cortos.

## Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

Las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :L-Lisina calcinadas a 500 y 600 °C, se analizaron por espectroscopia IR para determinar si, después del tratamiento térmico dado a los óxidos, hay presencia de vibraciones asociadas a los grupos L-Lisina y  $\text{NO}_3^-$ .

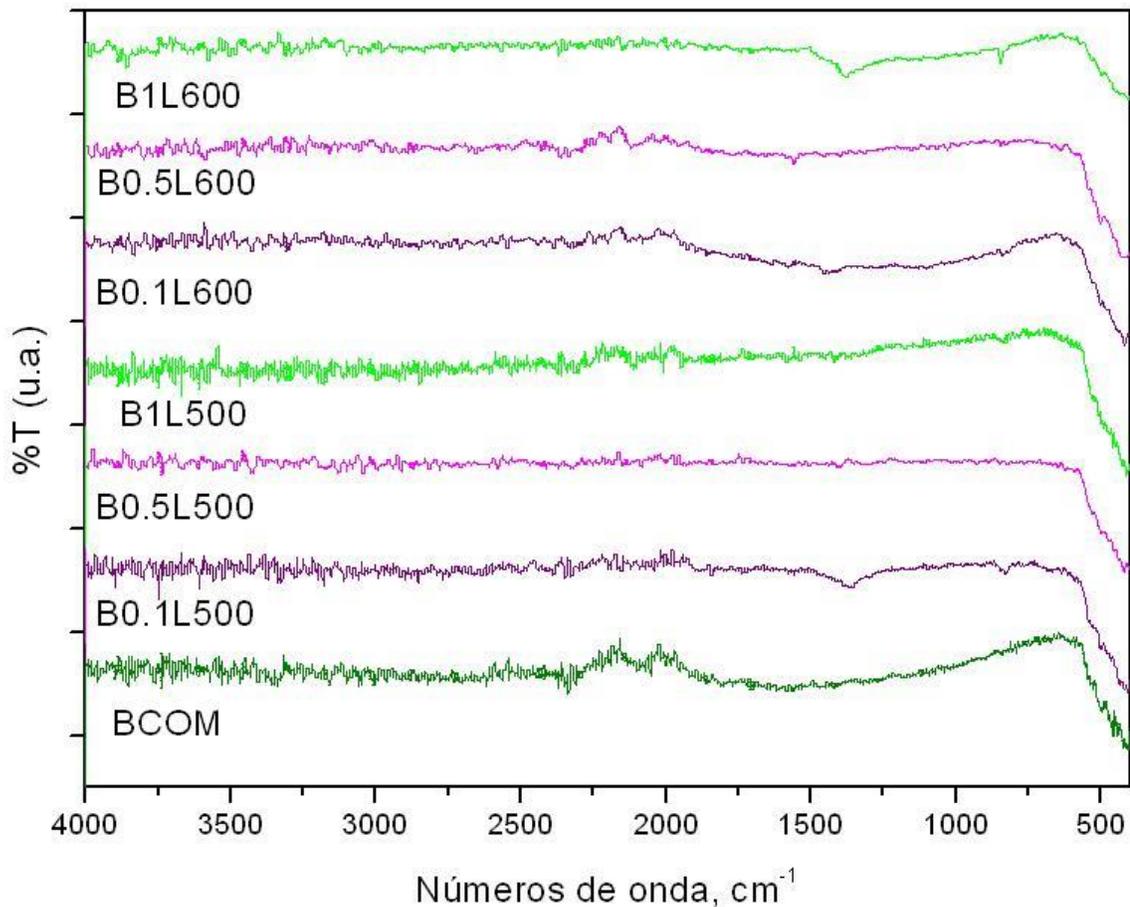


Figura 20.- Espectros de IR obtenidos de las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  preparados con adición de L-Lisina a un tiempo de ultrasonido de 2 h tratados térmicamente a 500 y 600 °C.

La Figura 20 muestra que los espectros obtenidos, en su mayoría, indican que todos los materiales presentan solo las señales características del óxido BCOM a los números de onda mayores a 700  $\text{cm}^{-1}$ . Por otra parte, solo las muestras preparadas a las relaciones  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :L-Lisina de 1:0.1 y 1:1; calcinadas a 500 y 600 °C respectivamente,

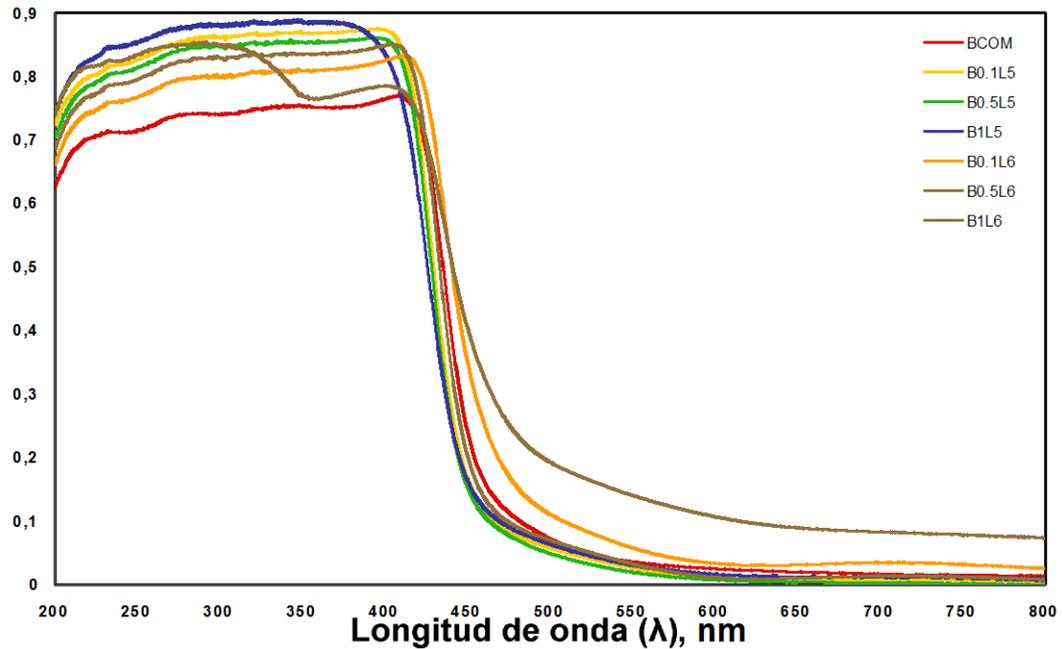
presentan señales débiles asociadas a vibraciones del tipo N-O a los valores de 1290 y 800  $\text{nm}^{-1}$ , lo que nos indica que aún después del tratamiento térmico dado a las muestras sigue habiendo trazas del ion  $\text{NO}_3^-$  [92, 93].

Las vibraciones débiles N-O en los espectros de IR de las muestras con L-Lisina, se reflejan en ausencia de difracciones debidas a impurezas con contenido de  $\text{NO}_3^-$ , en los difractogramas obtenidos por DRX en polvos (sección 3.2.2). Esta ausencia es explicada, en principio, al límite de detección de compuestos que tienen los equipos de DRX y que gracias a la elevada sensibilidad de IR si puede ser observada.

### **Determinación de Energía de Banda Prohibida ( $E_g$ )**

La determinación de  $E_g$  de las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  preparadas con adición de L-Lisina y asistidas con ultrasonido; igual que con óxidos sintetizados en ausencia del aminoácido, también fue determinado por espectroscopia de reflectancia difusa (ERD). Para determinar el valor de  $E_g$  de las muestras, se siguió el procedimiento descrito en el punto 2.2.4 “Cálculo de  $E_g$  por ERD” [86].

En la Figura 21 se aprecia que todas las muestras, ya sea calcinadas a 500 °C y/o 600 °C, absorben energía a valores menores de 500 nm y en concordancia con los resultados encontrados para los materiales preparados sin L-Lisina, éstos óxidos tienen la capacidad potencial para ser activados por luz visible para su aplicación en procesos de fotocatalisis.



**Figura 21.- Espectros de reflectancia difusa de las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  preparadas con adición de L-Lisina a 2 h de ultrasonido y tratadas térmicamente a 500 y 600 °C.**

La Tabla 7 muestra los valores de  $E_g$  para las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :L-Lisina, los cuales se encuentran en concordancia con los valores reportados en literatura [94-96] de 2.6 – 2.8 eV y aquellos evaluados para los óxidos preparados sin aminoácido en este trabajo, siendo en este caso 2.7 eV el valor de  $E_g$  promedio.

**Tabla 7.- Valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) para las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :L-Lisina preparados a 2 h de ultrasonido.**

Muestra	$E_g$ , eV
BCOM	2.7
B0.1L500	2.8
B0.5L500	2.7
B1L500	2.8
B0.1L600	2.7
B0.5L600	2.7
B1L600	2.6

## Caracterización de Área Superficial

Los valores de  $S_{\text{BET}}$  para las muestras sintetizadas con adición de L-Lisina y tratadas térmicamente a 500 y 600 °C, fueron determinados en función de las condiciones descritas en el punto 2.2.5 “Propiedades Superficiales: Análisis de Área Superficial por el Método BET”. En la Tabla 8 podemos apreciar que a pesar de que todos los valores de áreas superficial son menores a 2 m<sup>2</sup>/g [82], en comparación con las muestras B2U500 (0.40 m<sup>2</sup>/g) y B2U600 (0.96 m<sup>2</sup>/g) preparadas a las mismas condiciones de síntesis pero sin adición del aminoácido, se observó que incrementó el área superficial de las muestras a las que se añadió L-Lisina. Además, es importante mencionar que todas las muestras con y sin L-Lisina presentan un área mayor que la del óxido comercial (BCOM).

**Tabla 8.- Valores de área superficial BET ( $S_{\text{BET}}$ ) para las muestras de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:L-Lis preparados a 2 h de ultrasonido.**

Muestra	$S_{\text{BET}}$ , m <sup>2</sup> /g
BCOM	0.17
B0.1L500	1.29
B0.5L500	1.78
B1L500	0.69
B0.1L600	0.80
B0.5L600	1.14
B1L600	1.69

Las partículas, en términos generales, tanto calcinadas a 500 como a 600 °C, presentan un incremento en su magnitud de área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) a medida que la relación Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:L-Lisina aumenta. Este hecho puede explicarse de tal manera que, a diferencia de los materiales preparados sin aminoácido, la L-Lisina puede cargarse

electrostáticamente en el seno de la reacción causando dispersión de las partículas por efecto estérico; lo cual se corrobora mediante las micrografías observadas por MEB de éstos óxidos. Finalmente, el efecto dispersante favorece el incremento del área superficial de los materiales, al disminuir su aglomeración durante el proceso de precipitación del precursor.

Por otra parte, la disminución de las magnitudes de  $S_{\text{BET}}$  de los materiales calcinados de 500 °C a 600 °C, se explica de la misma manera que para los óxidos sintetizados en ausencia de L-Lisina; ya que a medida que la temperatura aumenta, las partículas tienden a incrementar su tamaño por efectos de sinterización y disminuyen con ello su área superficial.

### **Pruebas Fotocatalíticas**

Las pruebas fotocatalíticas para los materiales preparados con adición de L-Lisina y tratados térmicamente a 500 y 600 °C, se llevo a cabo mediante la metodología descrita en en el punto 2.2.6.1 “Propiedades Fotocatalíticas” de la parte experimental. Las moléculas orgánicas empleadas para evaluar la actividad fotocatalítica del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , fueron los colorantes rodamina B (rhB) e índigo carmín (IC), así como el antibiótico tetraciclina (TC). El pH de las muestras se mantuvo en  $7 \pm 1$ .

La Figura 22 nos presenta el seguimiento fotocatalítico para la degradación de rhB a partir de los materiales de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  preparados con adición de L-Lisina donde podemos apreciar que la cantidad de aminoácido juega un rol muy importante en el buen desempeño de los materiales. Las muestras de este conjunto que presentan las mejores

eficiencias fotocatalíticas frente al colorante rhB son B0.5L500 y B1L500, que incluso superan el desempeño fotocatalítico del óxido comercial. Sin embargo, tomando como referencia los resultados obtenidos por B2U500 (preparado sin L-Lisina), se observa que la adición de pequeñas cantidades del aminoácido (relación molar 0.1 L-Lisina) a la síntesis del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  genera como consecuencia una baja apreciable en los resultados obtenidos y a medida que la relación molar de L-Lisina aumentó, los resultados llegaron a ser equiparables.

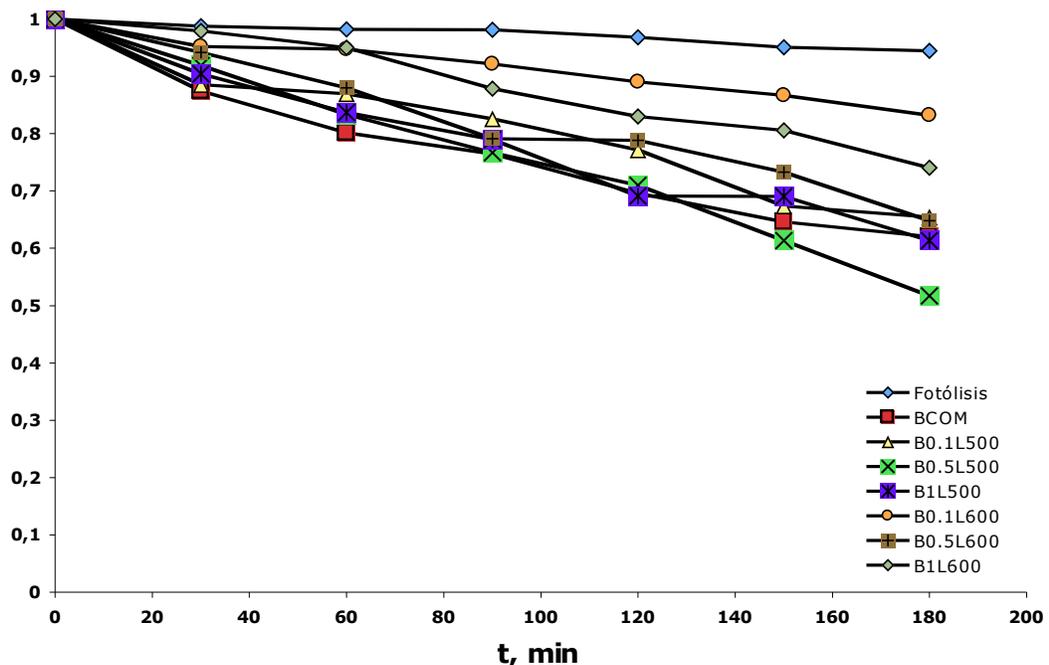


Figura 22.- Degradación de rhB (200 mL solución, 5 ppm) con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (200 mg) bajo irradiación de luz UV y visible.

Ahora bien, la baja en la eficiencia fotocatalítica del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  preparado con adición de L-Lisina puede ser debida a, como se explicó anteriormente, que éstos materiales pueden estar cargados en su superficie por especies químicas de naturaleza catiónica que dificultan su interacción con las moléculas del colorante rhB (de naturaleza catiónica) a degradar [64].

La gráfica de la Figura 23 muestra los resultados obtenidos para la degradación fotocatalítica del colorante IC, por parte de los materiales de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  que fueron sintetizados con adición de L-Lisina y fueron calcinados a 500 y 600 °C. A semejanza del comportamiento observado para el seguimiento fotocatalítico del colorante rhB por parte del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , la eficiencia en la fotodegradación del colorante IC muestra una considerable variabilidad en función de la cantidad de L-Lisina agregada durante su síntesis; siendo las muestras más eficientes, aquellas que necesitan pocas cantidades de aminoácido durante su preparación y una temperatura de calcinación de 500 °C. A pesar de la pequeña variación en área superficial de las partículas de los materiales, la aglomeración que se origina por efectos de sinterización afecta las características individuales de las mismas, causando como consecuencia que los materiales calcinados a 500 °C sean más eficientes, que aquellos calcinados a 600 °C.

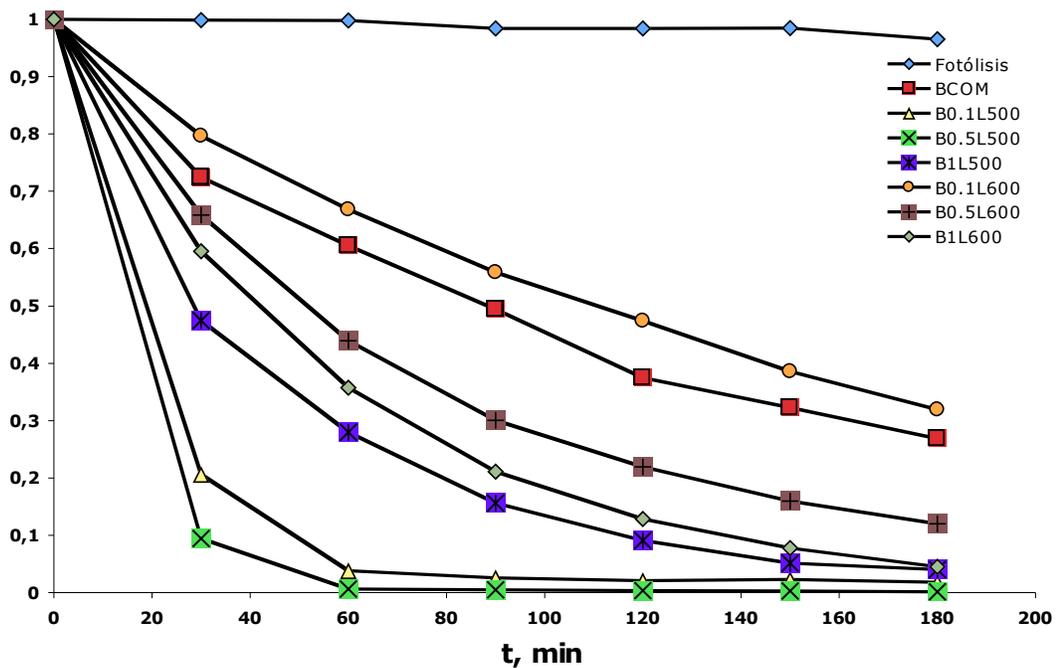


Figura 23.- Degradación de IC (200 mL solución, 30 ppm) con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (200 mg) bajo irradiación de luz UV y visible.

Podemos apreciar a partir de los resultados obtenidos para la fotodegradación de IC, que todos los materiales, con excepción de B0.1L600, presentan mayor actividad fotocatalítica que BCOM (óxido comercial) al superar la decoloración del IC a un tiempo de 30 minutos de irradiación. Es de resaltar que la actividad fotocatalítica para B0.5L500 (Figura 23) es, de todo el conjunto, incluso también respecto a B2U500, la muestra más eficiente. Los materiales sintetizados con adición de L-Lisina se distinguen por presentar mejor dispersión de las partículas, mayor área superficial y esto, aunado a su morfología de nanoláminas, es determinante para un mejor control de los procesos de formación de pares  $h^+ - e^-$  que contribuyen a la degradación del colorante IC.

La Figura 24 muestra los resultados obtenidos para el seguimiento fotodegradativo del antibiótico TC. Éstos resultados se obtienen a partir de la modificación del material B2U5 con el aminoácido L-Lisina, por razones que ya han sido explicadas previamente. Es posible apreciar que todas las muestras mejoran la eficiencia fotocatalítica obtenida para el material comercial (BCOM), siendo las muestras calcinadas a 500 °C quienes presentan los mejores resultados y es B0.1L500 la muestra con mayor actividad fotocatalítica para la degradación del antibiótico.

Tomando en cuenta que de las muestras de  $Bi_2O_3$  sintetizadas sin L-Lisina, las que presentaron mayor actividad fotocatalítica frente a la TC fueron tratadas térmicamente a 600 °C y de éstas, la muestra más eficiente fue B3U600 asistida a 3h de ultrasonido. En el caso de los materiales preparados con L-Lisina, las muestras más activas fotocatalíticamente fueron tratadas térmicamente a 500 °C y de ellas, B0.1L500 mostró la mayor eficiencia; entonces, a comparación de B3U600, requiere condiciones

de preparación que representan 1) una disminución de 100 °C en cuanto a su temperatura de calcinación y 2) una disminución del tiempo de asistencia de ultrasonido de 3 a 2h. A partir de la información anterior, se concluye que en la cristalinidad y la morfología de nanoláminas representan los factores más importantes para el establecimiento de los procesos de fotodegradación de la TC.

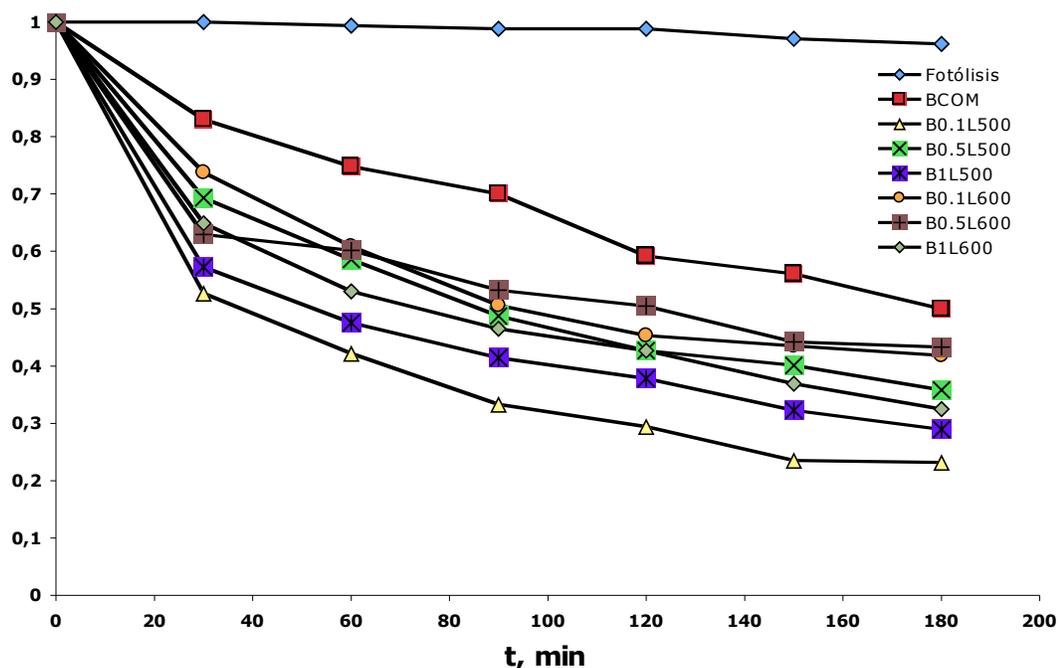


Figura 24.- Degradación de TC (200 mL solución, 20 ppm) con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (200 mg) bajo irradiación de luz UV y visible.

El comportamiento fotocatalítico de la tetraciclina (TC), al ser un antibiótico y en comparación con los colorantes rhB e IC, muestra diferencias significativas respecto a su interacción con los materiales de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  preparados con o sin L-Lisina. Estos resultados son debidos a la naturaleza de las moléculas orgánicas y a las propiedades superficiales de los materiales, tales como: la morfología de nanoláminas que adoptan las partículas y sobretodo la cristalinidad que alcanzan los materiales, ya que establecen una sinergia

que juega un papel crucial en los procesos que determinarán la degradación de la TC vía fotocátalisis heterogénea.

Por otra parte, así como fue establecido anteriormente que, aunque existe poca variabilidad entre los valores de área superficial que se obtienen ( $S_{\text{BET}} < 2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) debido a que son altamente sólidos, la confiabilidad y exactitud del método de medición indican que aún pequeñas variaciones representan una ventaja para los materiales de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  preparados y el establecimiento de los procesos fotocatalíticos que se llevan a cabo en la superficie de los mismos para la degradación de los colorantes IC y rhB. Además, los resultados de las pruebas fotocatalíticas muestran que la morfología de nanopellets y nanoláminas de las partículas vista por MEB, tanto calcinadas a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  como a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , en conjunto con la mejor dispersión de las mismas y su área superficial contribuyen al establecimiento de un mayor número de sitios activos donde se lleve a cabo la interacción material-molécula de colorante.

## Evaluación de Constantes de velocidad aparente ( $k'$ ) y Tiempos de vida media ( $t_{1/2}$ )

La evaluación de las constantes de velocidad aparente y tiempos de vida media se llevo a cabo asumiendo cinéticas de primer orden siguiendo la ecuación 4, mediante el método Langmuir-Hinshelwood.

La Tabla 9 concentra las Constantes de velocidad aparente ( $k'$ ) y tiempos de vida media ( $t_{1/2}$ ) determinados para el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , preparado con adición de L-Lisina y asistencia de 2 h de ultrasonido. A partir del seguimiento fotocatalítico en la degradación de rhB, IC y TC, los resultados corroboran que la muestra B0.5L500 presenta la mayor eficiencia fotocatalítica encontrada para los colorantes rhB e IC; ya que presentan los menores tiempos de vida media de 198.0 min y 15.90 min respectivamente; y para la TC se confirma también que B0.1L500, en concordancia con los datos observados en la gráfica 9, presenta un tiempo de vida media de 60.27 min.

**Tabla 9.- Constantes de velocidad aparentes ( $k'$ ) y tiempos de vida media ( $t_{1/2}$ ) para la degradación de rhB, IC y TC por parte de las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  obtenidas a un tiempo de 2h de ultrasonido.**

Muestra	Rodamina B		Indigo carmín		Tetraciclina	
	$k'$ , $\text{min}^{-1}$	$t_{1/2}$ , min	$k'$ , $\text{min}^{-1}$	$t_{1/2}$ , min	$k'$ , $\text{min}^{-1}$	$t_{1/2}$ , min
BCOM	0.0026	266.6	0.0072	96.3	0.0037	187.3
B0.1L500	0.0023	301.4	0.0421	23.8	0.0094	59.2
B0.5L500	0.0035	198.0	0.0629	15.9	0.0059	90.0
B1L500	0.0027	256.7	0.0181	38.3	0.0065	73.7
B0.1L600	0.0010	693.1	0.0062	111.8	0.0055	92.4
B0.5L600	0.0023	301.4	0.0118	58.7	0.0053	117.5
B1L600	0.0017	407.7	0.0171	40.5	0.0059	83.5

### 3.3. Determinación del grado de mineralización de rhB, IC y TC por análisis de Carbón Orgánico Total (COT)

El desarrollo de las pruebas fotocatalíticas para determinar el grado de mineralización de las moléculas orgánicas rhB, IC y TC, se llevo a cabo siguiendo el procedimiento “Determinación de Grado de Mineralización por Análisis de Carbón Orgánico Total” del Capítulo 2 Parte Experimental. Esta prueba requirió un tiempo de 96 horas para su evaluación y concentración de los colorantes rhB e IC de 50 ppm y 100 ppm, respectivamente; así como una concentración de 50 ppm para el antibiótico TC. La amplitud temporal y elevada concentración de las pruebas, tienen como objeto minimizar errores experimentales que puedan repercutir en la precisión de los resultados obtenidos.

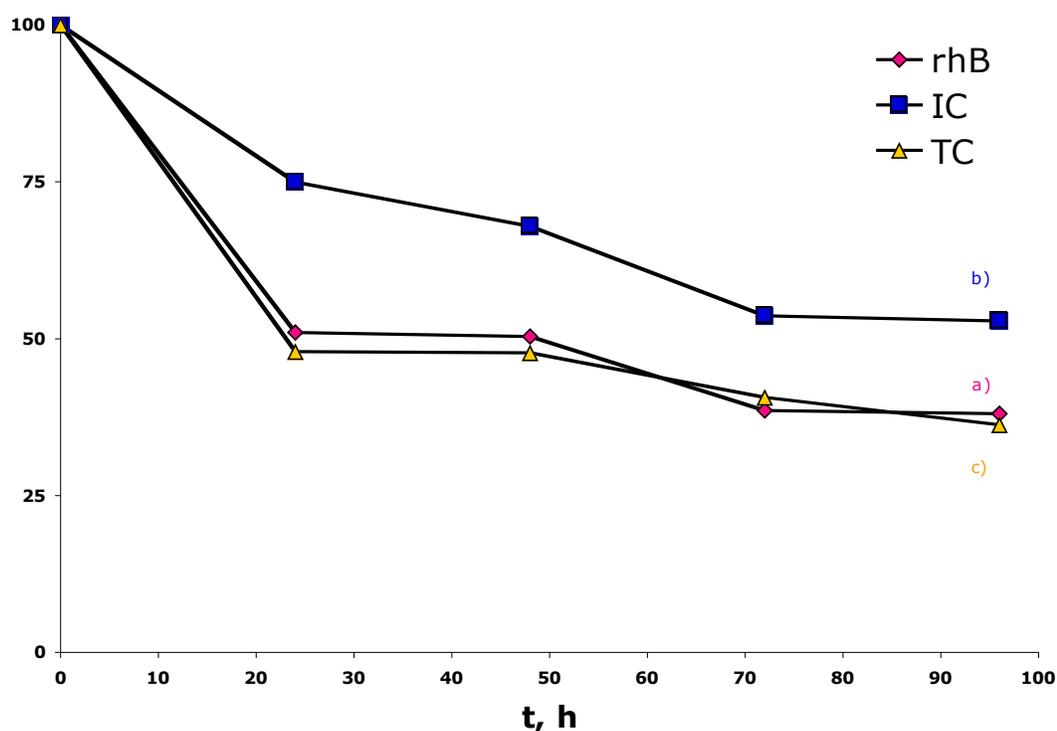


Figura 25.- Grado de mineralización de las pruebas fotocatalíticas utilizando como material B0.5L500 en la degradación de a) rhB, b) IC y c) TC.

Estas pruebas se realizaron utilizando como fotocatalizador la muestra B0.5L500 que, en términos generales, presentó el mejor desempeño fotocatalítico. En la Figura 25, se aprecia el desempeño fotocatalítico del material B0.5L500 en el proceso de mineralización de los colorantes rhB e IC y el antibiótico TC, en los cuales observamos que todas las especies químicas presentan el avance más notable a las primeras 24 horas de irradiación de luz (Lámpara de Xe 35 W), con caídas de aproximadamente 50 % para rhB y TC, así como de 25 % para el IC. El avance en el tiempo restante tiende a ser progresivo, pero de manera más lenta para rhB y TC; ya que en las próximas 72 horas alcanzan una mineralización del 12 % adicional, lo cual es debido a la formación de especies químicas recalcitrantes que disminuyen la velocidad de fotodegradación de las moléculas. Por otra parte, observamos que a 96 horas el IC alcanza un 48 % de mineralización menor que los porcentajes para la rhB y la TC de 62 y 64 % respectivamente. Este avance se caracteriza por ser gradual y consecutivo; sin embargo, indica la preeminencia de especies muy recalcitrantes que hacen más lento el proceso.

**Tabla 10.- Porcetajes de mineralización de los colorantes rhB e IC y el antibiótico TC obtenidos por fotocátalisis con B0.5L500.**

Colorante	Material	% Mineralización
rhB	B0.5L500	62
IC		48
TC		64

La Tabla 10 muestra los porcentajes de mineralización de los colorantes rhB e IC y el antibiótico TC, durante las pruebas fotocatalíticas realizadas con los polvos de B0.5L500 e irradiación de luz solar simulada (lámpara de Xe de 35 W). Estos resultados demuestran la efectividad del material para mineralizar especies orgánicas contaminantes en solución acuosa.

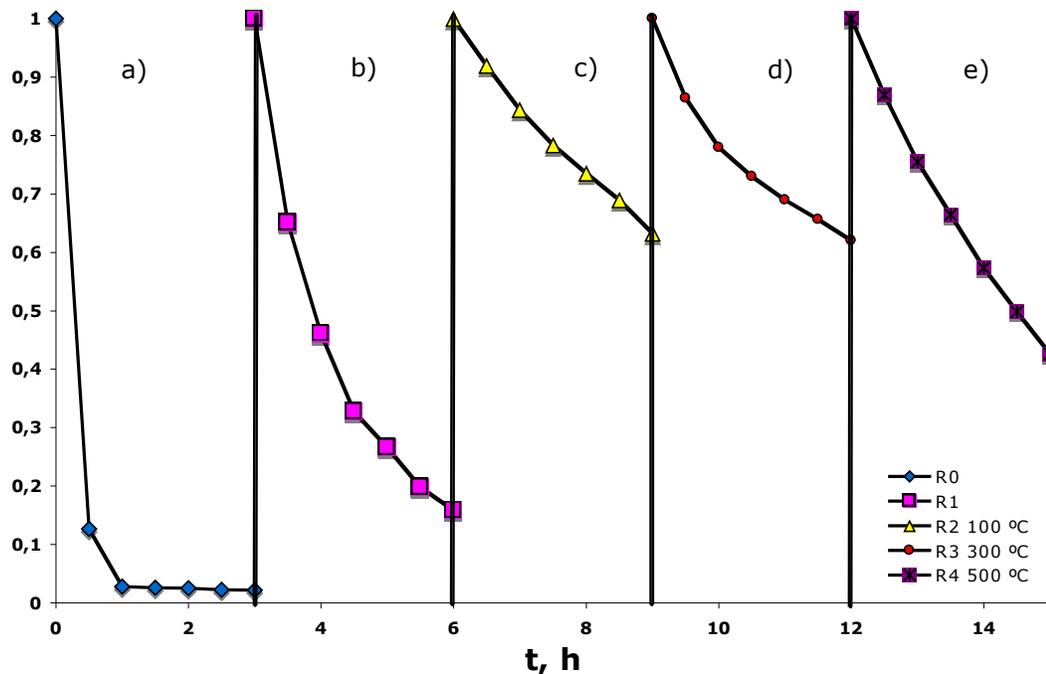
### 3.4. Pruebas de Reproducibilidad

La determinación del grado de reproducibilidad del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se llevo a cabo mediante la selección de un solo compuesto orgánico, el colorante IC y uno de los materiales que, en general, mostraron buena actividad fotocatalítica, el B1L500. La Figura 26 muestra el desarrollo fotocatalítico de las pruebas de reproducibilidad ante ciclos sucesivos de fotocatalisis, utilizando para ello una solución estándar de 30 ppm de IC.

Los ciclos sucesivos constan de varias etapas, las cuales varían en función del tratamiento que recibió el material para su adecuación, reutilización y posterior aplicación en las pruebas fotocatalíticas. La primera prueba, R0, fue realizada utilizando B1L500, el cual parte de la calcinación directa del precursor de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Podemos observar que en las condiciones iniciales de la evaluación, los resultados obtenidos presentan concordancia con aquellos que se muestran en la Figura 23 obtenidos para la misma muestra, ya que a un tiempo de 3 horas logran tener una eficiencia fotocatalítica del 98 %. Posteriormente, para el correcto desarrollo de las demás pruebas, el material se recuperó, se lavo con agua destilada de 3 a 5 veces y se calentó a sequedad. Una vez hecho esto, el material recuperado se pesó con el objetivo de mantener la relación 1:1 con respecto a la solución del colorante IC.

Las pruebas siguientes muestran una clara disminución en cuanto a la efectividad del material utilizado, evidenciando con ello que este material sigue presentando actividad fotocatalítica, pero su reproducibilidad va disminuyendo con su uso. Este decremento fotocatalítico se encuentra reportado en literatura como resultado de la

fotocorrosión que el material presenta al formarse  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$  [97]; tal formación es posible que se lleve a cabo en la superficie de las partículas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y, este proceso probablemente se establece durante la interacción que existe entre las moléculas orgánicas y los sitios activos presentes en la superficie del material.



**Figura 26.- Degradación fotocatalítica de IC con B1L500 ante ciclos sucesivos de fotocatalisis del material: a) calcinado a 500 °C, b) calentado a sequedad, c) calcinado a 100 °C, d) calcinado a 300 °C y e) calcinado a 500 °C.**

Por otra parte, podemos observar la influencia que existe para la activación del material en función del tiempo y el tratamiento térmico que recibe para ello. La prueba R1 requirió que se dejará el material calentando a sequedad a una temperatura de aproximadamente 75 °C durante una noche (15 h). Observamos que existe una disminución gradual en la señal que observamos por UV-Vis para el IC con una eficiencia de fotodegradación del 84 %. R2, R3 y R4 recibieron una modificación en cuanto al tiempo de sequedad y el material fue sometido a calcinación a 100 °C, 300 °C

y 500 °C durante un tiempo de 2 h obteniendo eficiencias fotocatalíticas de 37, 38 y 57 % de degradación, respectivamente.

Podemos apreciar que, en primera instancia, el tiempo de calentamiento y el tratamiento térmico que recibe el material juegan un rol muy importante para su activación y a medida que la temperatura se incrementa, las eficiencias fotocatalíticas suben; sin embargo, no llegan a alcanzar la eficiencia inicial ya que existe una diferencia del 41 % entre el primer ciclo (R0) y el material en el cuarto ciclo (R4). Otro factor a tomar en cuenta para explicar la disminución de estos resultados, también puede ser debido a que aunque la relación material: solución IC se mantuvo en 1:1, la pérdida de muestra en el material recuperado impactó directamente sobre su actividad fotocatalítica.

## CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

- 3.1. Se obtienen materiales de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (fase  $\alpha$ ) preparados, con ausencia y presencia de L-Lisina, por el método de precipitación asistida con ultrasonido a las temperaturas de 500 ° y 600 °C. La formación de la fase monoclinica “ $\alpha$ ” se determina por medio de DRX en polvos.
- 3.2. La morfología vista por SEM de los materiales preparados y calcinados a 500 °C, revela la tendencia de estos a formar nanoláminas ovoidales de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de aprox. 100 nm de espesor; esta cualidad es debida al tiempo de exposición de las muestras a las ondas de ultrasonido. En presencia de L-Lisina, se aprecia que las partículas tienden a dispersarse mejor evitando así su aglomeración. Los tamaños de partícula son de aprox. 0.5 -1  $\mu\text{m}$ , siendo menores a las partículas en forma de barras alargadas del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  comercial (50  $\mu\text{m}$ ). A 600 °C, se observa claramente el efecto de sinterización del material, ya que éstos comienzan a aglomerarse; no obstante, las partículas individuales conservan la forma de láminas ovoidales vista a 500 °C.
- 3.3. Los datos obtenidos de los termogramas de ATG-TD de los materiales de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  preparados, nos indican que en ausencia de L-Lisina obtenemos al  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en su fase  $\alpha$  a una temperatura de aprox. 360 °C pero no es hasta una temperatura de alrededor de  $500 \pm 50$  °C que alcanza la estabilidad y pureza deseados. Por otra parte, la adición del aminoácido favorece la obtención del material en pureza y estabilidad, a una temperatura de  $450 \pm 50$  °C. Esta diferencia de temperaturas es

debida a las impurezas presentes de  $\text{NO}^{3-}$  en la estructura, las cuales permanecen aún después de la formación de la estructura monoclinica  $\alpha$  del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

- 3.4.** Los espectros de IR demuestran que cuando los materiales son preparados en ausencia de L-Lisina, a 500 °C aún es posible detectar señales a  $1250 \text{ nm}^{-1}$  y  $1400 \text{ nm}^{-1}$  atribuidas al enlace N-O del grupo nitrato; lo cual corrobora lo observado en DRX y ATG-DT. Las señales desaparecen cuando los materiales son calcinados a 600 °C. Por otra parte, la adición de L-Lisina favorece la obtención de  $\alpha$ -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sin presencia de las señales debidas a impurezas de nitrato, tanto a 500 °C como a 600 °C.
- 3.5.** Todos los materiales resultaron activos en la región de luz visible del espectro electromagnético, ya que presentan valores de  $E_g$  de 2.6 - 2.7 eV. Por otra parte, los resultados de área superficial indican que todos presentan valores de  $S_{\text{BET}} \leq 2 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- 3.6.** Los materiales más eficientes en la degradación de los colorantes rhB e IC, son aquellos que se obtienen al aplicar un tiempo de ultrasonido de 2h, una relación molar de L-Lisina de 1:0.5 y una temperatura de calcinación de 500 °C, tales muestras son B2U500 y B0.5L500.

Las caracterizaciones por DRX, ATG-DT e IR nos permiten entender que en ausencia y presencia de L-Lisina, las muestras B2U500 y B0.5L500 presentan poca o nula señal referente a nitratos; que en la síntesis de materiales con adición

de L-Lisina, el aminoácido rodea las partículas del precursor de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , minimizando la interacción de los nitratos con el material. Lo anterior, sugiere que éstas impurezas afectan al material causando mayores defectos en su estructura, que a su vez, repercute en mayor cantidad de sitios de recombinación de pares  $\text{h}^+\text{-e}^-$  y finalmente termina por disminuir el efecto fotocatalítico de los materiales.

- 3.7.** Los resultados del seguimiento fotocatalítico para la degradación del antibiótico TC, nos muestran que en ausencia de L-Lisina los materiales calcinados a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  presentaron mejores eficiencias fotocatalíticas; siendo el material asistido a 3h de ultrasonido quien degradó al antibiótico en un 77 %. Estos resultados son debidos a la mayor cristalinidad que adquieren los materiales al ser calcinados a altas temperaturas y que, a su vez, las moléculas de tetraciclina aprovechan para establecer sitios de interacción en la superficie de las partículas donde se lleva a cabo el fenómeno de fotocátalisis.

Por otra parte, la adición de L-Lisina a los materiales preparados a 2h de ultrasonido, muestran que B0.1L500 con la relación molar de Lisina más pequeña y a la temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , iguala los resultados obtenidos por B3U6. Sin embargo, esta mejoría nos permite optimizar 1) los tiempos de preparación de 3 a 2 h de US y 2) la energía requerida para la calcinación de los materiales de  $600$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Ahora vemos que el efecto de dispersión de partículas que favorece la L-Lisina sobre los materiales juega un rol importante en la fotocátalisis del antibiótico TC.

- 3.8.** Los análisis por COT de los procesos de fotomineralización de los colorantes IC, rhB y el antibiótico TC, demuestran que a un tiempo de 96 horas y a las concentraciones de 100 ppm y 50 ppm para los dos últimos respectivamente, se comprueba que el material B0.5L500 mineraliza satisfactoriamente las moléculas orgánicas.
- 3.9.** Las pruebas de reproducibilidad realizadas para el sistema B1L500: solución 30 ppm IC, nos indican que el material presenta actividad fotocatalítica ante ciclos sucesivos de fotocátalisis; sin embargo, su eficiencia disminuye debido a la desactivación que sufre por la formación de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . La activación del material esta en función de las condiciones a que se someta durante el tratamiento térmico, siendo necesarias una temperatura alta y tiempos de calcinación moderadamente largos para lograrlo.

## **APÉNDICES**

## **APÉNDICE A**

**PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS DEL MATERIAL**

**BCOM Y TARJETA JCPDS 01-071-0465 PARA  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

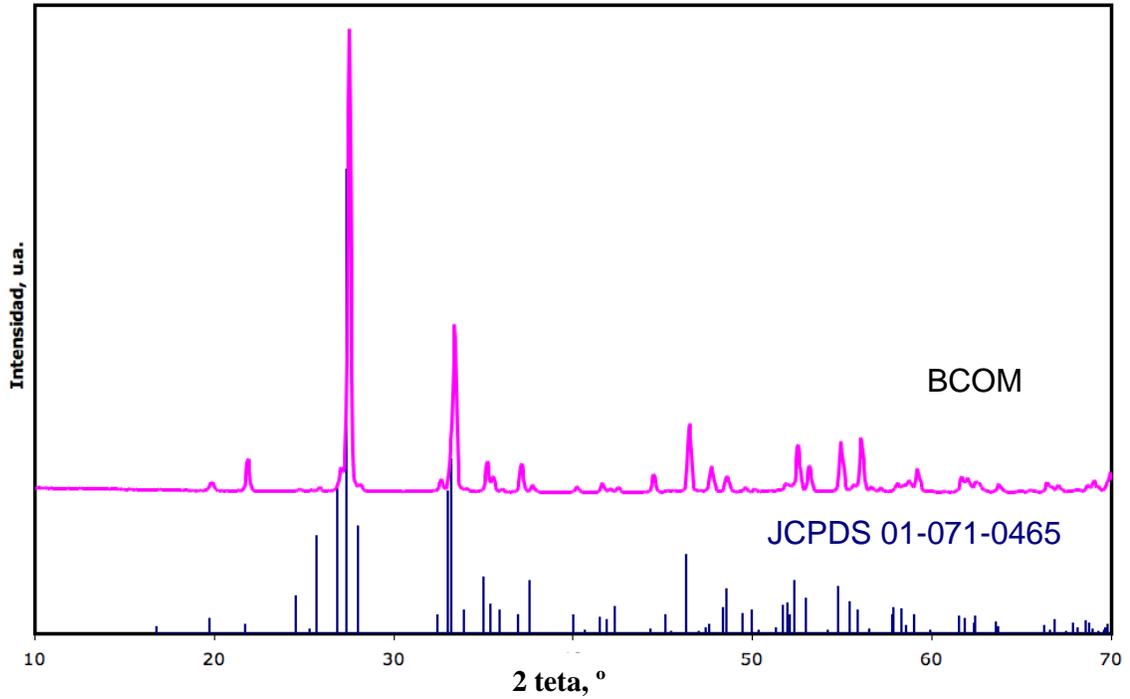


Figura 27. Patrones de Difracción de Rayos X (DRX) en polvos del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial (BCOM) y la tarjeta de referencia JCPDS 01-071-0465 para α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

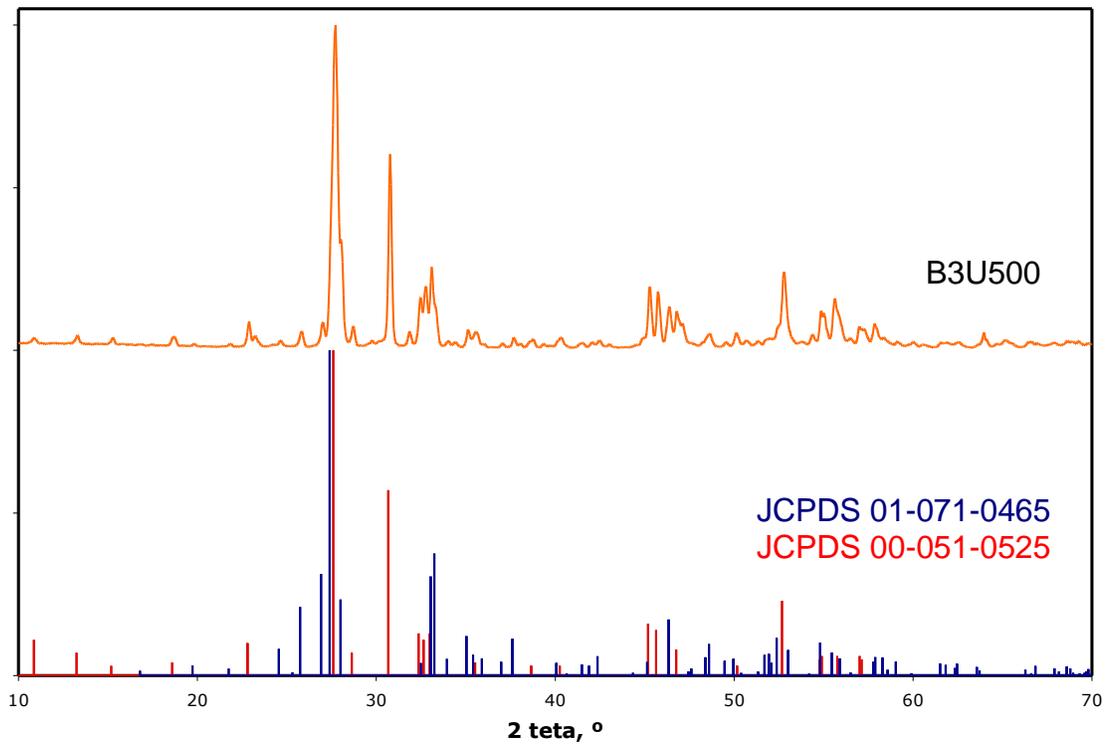


Figura 28.- Patrones de Difracción de Rayos X (DRX) en polvos de la muestra B3U500 y las tarjetas de referencia JCPDS 00-051-0525 para Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·NO<sub>3</sub> y JCPDS 01-071-0465 para α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleadas para la identificación de las fases presentes en el material.

## **APÉNDICE B**

### **MECANISMO DE FORMACIÓN Y COMPORTAMIENTO TERMICO DE LOS MATERIALES DE ÓXIDO DE BISMUTO ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )**

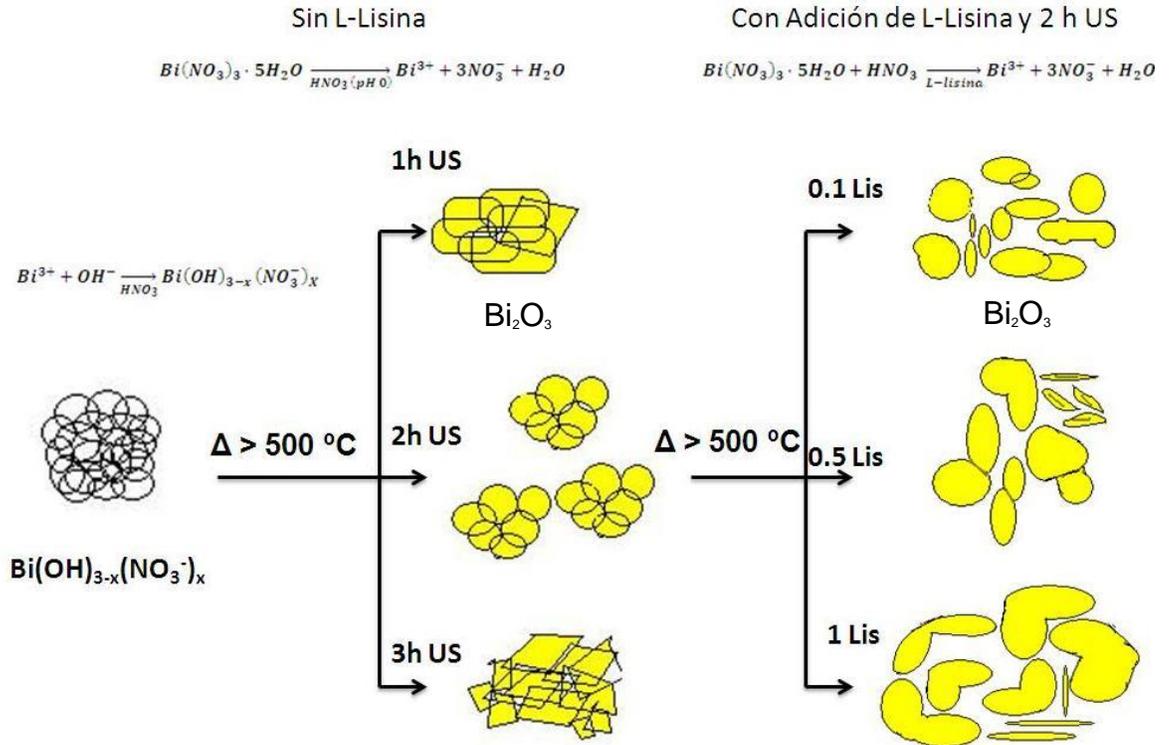


Figura 29.- Posible mecanismo de formación de las partículas de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparadas vía precipitación en presencia y ausencia de L-Lisina y asistida con ultrasonido.

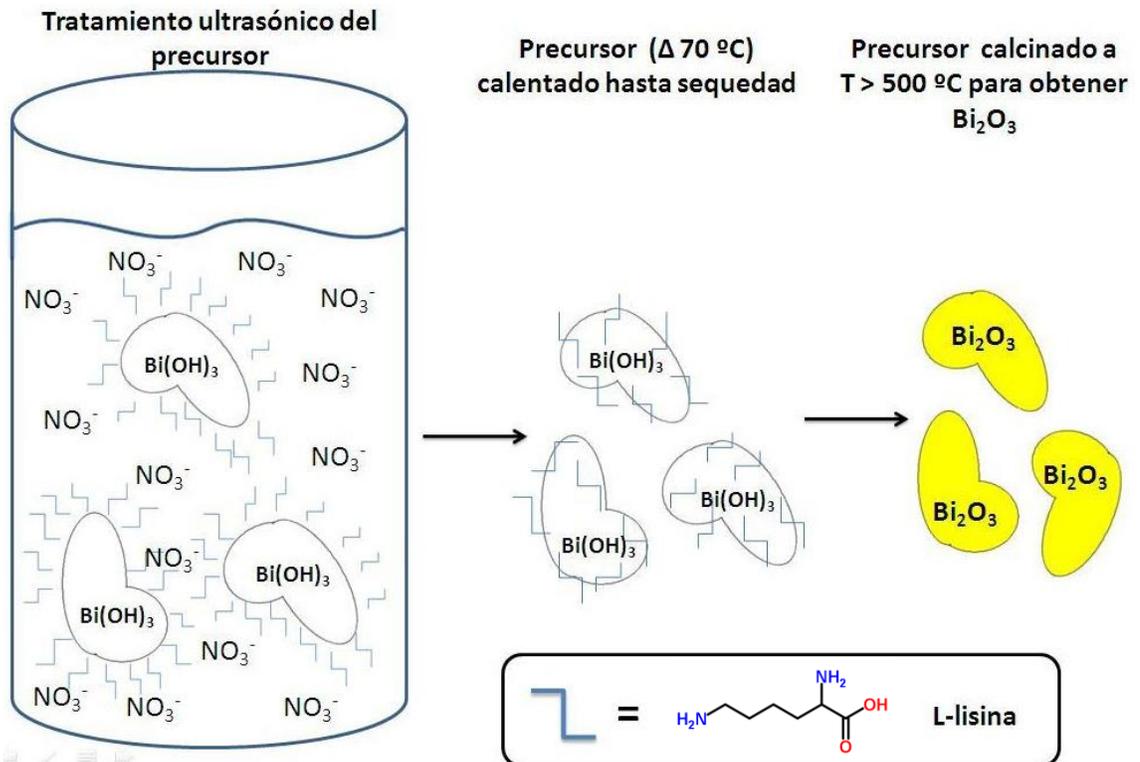
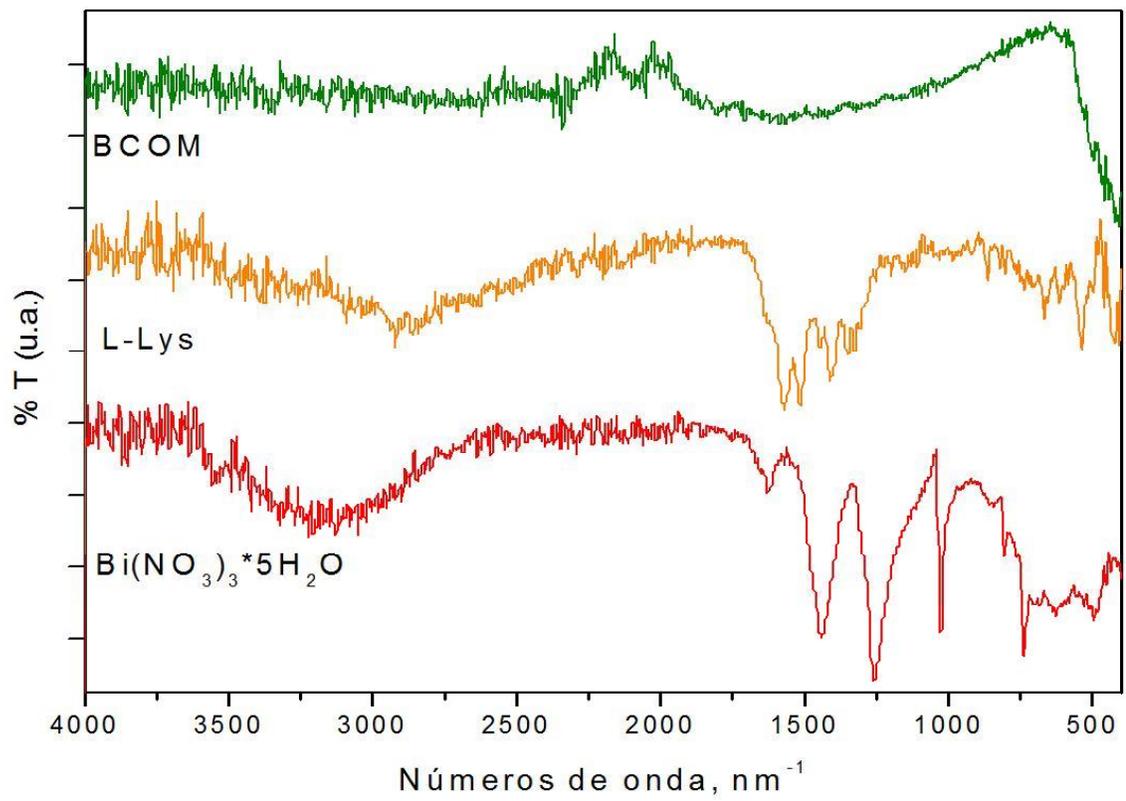


Figura 30.- Esquema que presenta el mecanismo de acción de las moléculas de L-Lisina sobre las partículas del precursor hasta la formación del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este efecto causa una mayor dispersión de las partículas y un crecimiento longitudinal de las mismas.

## **APÉNDICE C**

### **ESPECTROS DE IR DE LOS MATERIALES DE PARTIDA PARA LA OBTENCIÓN DE $\text{Bi}_2\text{O}_3$**



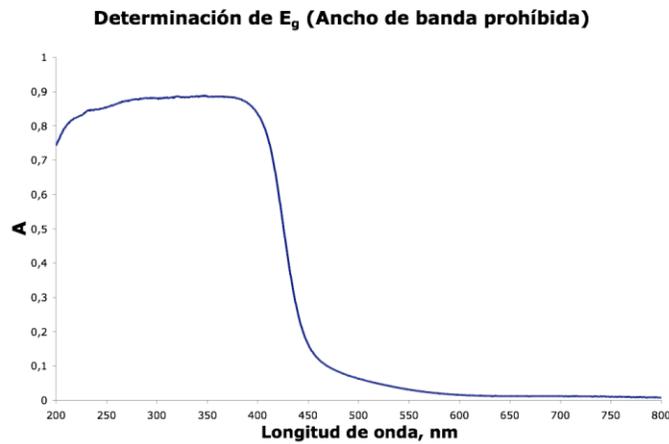
**Figura 31. Espectros de IR de los materiales de referencia utilizados para descartar la presencia de orgánicos en los óxidos preparados.**

## **APÉNDICE D**

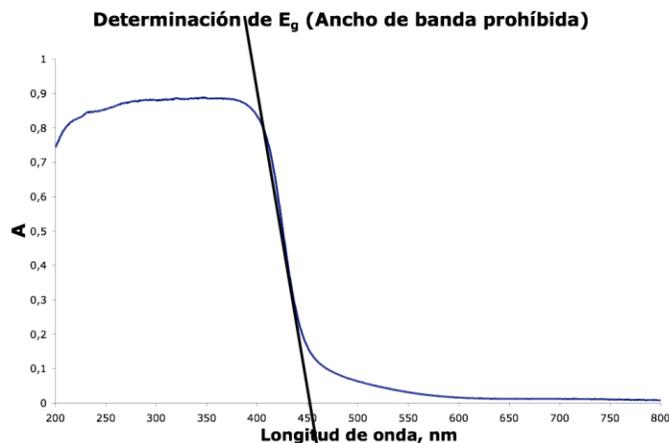
### **CALCULO DEL VALOR DE ANCHO DE BANDA PROHÍBIDA ( $E_g$ )**

## Procedimiento para determinar el ancho de banda prohibida por Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD) [66]

a) Primeramente, se obtiene el espectro de absorbancia vs Longitud de onda del material por ERD.

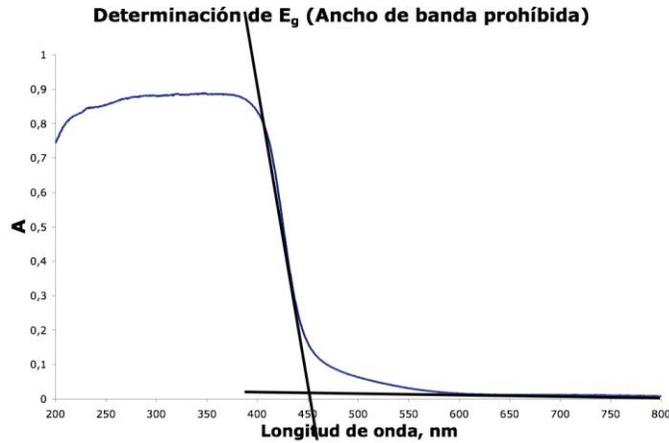


b) A continuación, se traza una línea recta con el mismo ángulo de inclinación de la pendiente (salto energético), como se muestra a continuación.

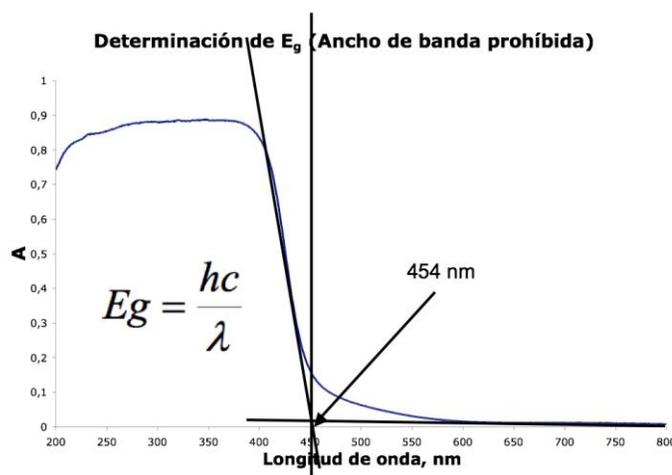


c) Subsecuentemente, se traza una línea recta a lo largo del barrido energético del espectro electromagnético de UV-Vis que realiza el equipo, de 800 a 200

nm; siguiendo este rastro hasta antes del salto que marca un cambio en la absorción del material.



d) Finalmente, en el punto donde intersectan las dos líneas ya trazadas previamente, se determina la longitud de onda de máxima absorción del material. Para determinar el ancho de banda prohibida, este dato se sustituye en la ecuación de  $E_g$ , considerando además los valores de la constante de Planck y velocidad de la luz para ello.



## REFERENCIAS

1. L. F. Garcés, E. A. Mejía, J. Santamaría. “La Fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales” *Revista Lasallista de Investigación* 1 (2004) 83-92.
2. Organización de las Naciones Unidas (ONU), <http://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/quality.shtml>, Consultada el 21 de Febrero de 2014.
3. Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura, <http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/wwap/facts-and-figures/all-facts-wwdr3/fact-15-water-pollution/>, Consultada el 21 de Febrero de 2014.
4. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), [http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe\\_resumen/07\\_agua/cap7.html](http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_resumen/07_agua/cap7.html), Consultada el 21 de Febrero de 2014.
5. Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), <http://www.inegi.org.mx/inegi/contenidos/espanol/prensa/contenidos/estadisticas/2010/ambiente10.asp?s=inegi&c=2761&ep=36>, Consultada el 21 de Febrero de 2014.
6. Comisión Europea (EC), [ec.europa.eu/environment/water/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/water/index_en.htm)
7. Environmental Protection Agency (EPA), <http://water.epa.gov/polwaste/>, Consultada el 21 de Febrero de 2014.
8. A. Alinsafi, F. Evenou, E.M. Abdulkarim, M.N. Pons, O. Zahraa, A. Benhammou, A. Yaacoubi, A. Nejmeddine. “Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis” *Dyes and Pigments* 74 (2007) 439-445.
9. S. Chan, T. Wu, J. Juan, C. Teh. “Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water” *J Chem Technol Biotechnol* (2011).
10. W. Z. Tang, H. An. “UV/TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Oxidation of Commercial Dyes in Aqueous Solutions” *Chemosphere* (31) 9 (1995) 4157-4170.
11. R. Vinu, G. Madras. “Environmental remediation by photocatalysis” *Journal of the Indian Institute of Science* 90:2 (2010) 189-230.
12. L. D. Barceló, M. J. López. “Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes” Panel Científico-Técnico De Seguimiento De La Política De Aguas (2008) 1-24.
13. D. Henríquez. Presencia de Contaminantes Emergentes en Aguas y su Impacto en el Ecosistema. Estudio de Caso: Productos Farmacéuticos en la Cuenca del Río Biobío, Región del Biobío, Chile” Tesis para optar al grado de Magister en Ciencias de la Ingeniería Mención Recursos Y Medio Ambiente Hidrico (2012).
14. L. Pérez. “Degradación Fotoquímica de Contaminantes Emergentes mediante Procesos Solares. Evaluación Analítica” Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas (2008).
15. E. M. Manzano. “Eliminación de Fármacos presentes en Aguas Residuales Urbanas mediante Procesos Tipo Fenton Heterogéneos” Tesis de Licenciatura para optar al grado de Ingeniero Químico (2009).
16. M. Templeton, D. Butler. “An Introduction to Wastewater Treatment” *bookboon.com*, Septiembre 2011.
17. S. E. Manahan. “Introducción a la Química Ambiental. Cap. 4: Contaminación del Agua” *Reverte Ediciones* (2006) 145-200.

18. X. Domènech, W. F. Jardim, M. I. Litter. "Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes" *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Blesa M. Editor, CYTED (2001) 3-26.
19. L. Acosta. "Proceso Fotofenton de Oxidación Química para el Tratamiento de Aguas Industriales" *Tesis de Licenciatura en Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química*, Universidad Carlos III De Madrid, (2009).
20. A. Zapata. "Descontaminación de aguas biorrecalcitrantes mediante foto-fenton solar y oxidación biológica a escala industrial. Efecto de las variables del proceso fotocatalítico sobre la eficiencia del tratamiento combinado" *Tesis para obtener el grado de Doctor en Ingeniería Química* (2011).
21. E. G. Pavas. "Fotocatálisis: Una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos" *Revista Universidad Eafit* 127 (2002) 59-64.
22. D. Li, J. Qu. "The Progress of Catalytic Technologies in Water Purification: A review" *Journal of Environmental Sciences* 21(2009) 713-719.
23. A. Di Paola, E. García-López, G. Marci, L. Palmisano. "A survey of photocatalytic materials for environmental remediation" *Journal of Hazardous Materials* 211-212 (2012) 3- 29.
24. J. M. Herrmann. "Destrucción de Contaminantes Orgánicos por Fotocatálisis Heterogénea" *Solar Safe Water* M. Blesa, J. Blanco, Escuela de Posgrados, UNSAM, (2005) 153-170.
25. J. Zhang, M. Matsuoka, J. S. Lee, S. Chen. "Development of Visible Light-Responsive Photocatalysts" *Internacional Journal of Photoenergy* 2012 (2011) 1-4.
26. Z. M. El-Bahy, A. A. Ismail, R. M. Mohamed. "Enhancement of titania by doping rare Herat for photodegradation of organic dye (Direct Blue)" *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 138-143.
27. J. Choi, H. Park, M. R. Hoffmann. "Combinatorial Doping of TiO<sub>2</sub> with Platinum (Pt), Chromium (Cr), Vanadium (V), and Nickel (Ni) to Achieve Enhanced Photocatalytic Activity with Visible Light Irradiation" *Journal of Materials Research* (2009).
28. T. Welderfael, O. P. Yadav, A. M. Taddesse, J. Causal. "Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activities of Ag-N Codoped ZnO Nanoparticles for Degradation of Methyl Red" *Bull. Chem. Soc.* 27-2 (2013) 221-232.
29. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann. "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis" *Chemistry Review* 95 (1995) 69-96.
30. C. A. Jaramillo-Páez, G. Tabora-Ocampo. "La Fotocatálisis: Aspectos Fundamentales para una buena remoción de Contaminantes" *Revista Universidad de Caldas* (2006) 71-88.
31. J. Blanco, S. Malato, C. A. Estrada, E. R. Bandala, S. Gelover, T. Leal. "Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte" *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Blesa M. Editor, CYTED (2001) 57-62.
32. R. J. Candal, S. A. Bilmes, M. A. Blesa. "Semiconductores con Actividad Fotocatalítica" *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Blesa M. Editor, CYTED (2001) 79-101.
33. R. J. Candal, J. Rodríguez, G. Colón, S. Gelover, E. Vigil, A. Jiménez, M. A. Blesa. "Materiales para Fotocatálisis y Electrofotocatálisis" *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Blesa M. Editor, CYTED (2001) 143-161.

34. M. Grela, B. Loeb, G. Restrepo, M. Lagorio, E. San Roman. “Los Mecanismos de Destrucción de Contaminantes Orgánicos” *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Blesa M. Editor, CYTED (2001) 104-117.
35. J. Jiménez, D. Curcó. “Modelos Cinéticos y de Radiación en Sistemas Fotocatalíticos” *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Blesa M. Editor, CYTED (2001) 189-199.
36. A. E. Cassano, O. M. Alfano, R. J. Brandi, C. A. Martín. “Diseño de Reactores para Fotocatálisis: Conceptos Fundamentales” *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Blesa M. Editor, CYTED (2001) 201-245.
37. J. Gálvez, S. Malato, J. Peral, B. Sánchez, A. I. Cardona. “Diseño de reactores para Fotocatálisis: Evaluación Comparativa de las distintas Opciones” *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Blesa M. Editor, CYTED (2001) 165-187.
38. S. Bilmes, R. J. Candal, A. Arancibia, B. Loeb, J. Rodríguez. “Fotocatálisis asistida por Potencial” *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Blesa M. Editor, CYTED (2001) 243-266.
39. R. Ullah, H. Sun, H. Ang, M. O. Tadé, S. Wang. “Visible light photocatalytic degradation of organics on nanoparticles of bi-metallic oxides” *Separation and Purification Technology* 89 (2012) 98–106.
40. C. Kaan, A. Aziz, S. Ibrahim, M. Matheswaran, P. Saravanan. “Heterogeneous Photocatalytic Oxidation an Effective Tool for Wastewater Treatment – A Review, *Studies on Water Management Issues*, Dr. Muthukrishnavellaisamy Kumarasamy (Ed.), ISBN: 978-953-307-961-5, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/studies-on-water-management-issues/heterogeneous-photocatalytic-oxidation-an-effective-tool-for-wastewater-treatment-a-review>, (2012).
41. Plataforma Solar de Almería “Aplicación de la energía solar ultravioleta al tratamiento de la contaminación por compuestos no biodegradables” Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (2002).
42. A. Villegas, J. F. Serna. “Proceso de Degradación del Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético por medio de Fotocatálisis” *Tesis en Ingeniería de Procesos*, Departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad Eafit, (2005).
43. S. A. Cabello. “Degradación Fotocatalítica de Fenol mediante TiO<sub>2</sub> modificado con Metales de Transición y Sulfato” *Tesis para optar al grado de Doctor* (2000).
44. D. López, W. Lozada, S. Blanco, G. Durán, L. Madriz, R. Vargas. “Fotocatálisis de p-nitrofenol sobre películas de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado” *Avances en Ciencias e Ingeniería* Vol 2 (4) (2011) 47-58.
45. T. López, R. Gómez. “Photocatalytic Activity in the 2,4-dinitroaniline decomposition over TiO<sub>2</sub> sol-gel derived catalysts” *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 22, (2001) 99–107.
46. W. Tang, H. An. “UV/TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Oxidation of Comercial Dyes in Aqueous Solutions” *Chemosphere*, (9) Vol. 31 (1995) 4157-4170.
47. A. Alinsafi, F. Evenou, E. M. Abdulkarim, M. N. Pons, O. Zahraa, A. Benhammou, A. Yaacoubi, A. Nejmeddine. “Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis” *Dyes and Pigments* 74 (2007) 439-445.
48. D. Zhao, C. Chen, Y. Wang, W. Ma, J. Zhao, T. Rajh, L. Zang. Enhanced Photocatalytic Degradation of Dye Pollutants Under Visible Irradiation on Al (III)-Modified TiO<sub>2</sub>: Structure, Interaction and Interfacial Electron Transfer” *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 308–314.

49. F. Han, V. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam, R. Naidu. "Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review" *Applied Catalysis A: General* 359 (2009) 25–40.
50. M. Papamija, V. Sarria. "Degradación fotocatalítica del ibuprofeno empleando dióxido de titanio" *Revista de Ingeniería, Universidad de los Andes* Vol. 31 (2010) 47-53.
51. V. M. Mboula, V. Héquet, Y. Gru, R. Colin, Y. Andres. "Assessment of the efficiency of photocatalysis on tetracycline biodegradation" *Journal of Hazardous Materials* 209–210 (2012) 355–364.
52. E. Moctezuma, E. Leyva, C. A. Aguilar, R. A. Luna, C. Montalvo. "Photocatalytic Degradation of Paracetamol: Intermediates and Total Reaction Mechanism" *Journal of Hazardous Materials* 243 (2012) 130–138.
53. M. Lanao, M. P. Ormad, R. Mosteo, J. L. Ovelleiro. "Inactivación of *Enterococcus* sp. by Photolysis and TiO<sub>2</sub> Photocatalysis with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Natural Water" *Solar Energy* 86 (2012) 619–625.
54. M. A. Vargas-Reus, K. Memarzadeh, J. Huang, G. G. Ren, R. P. Allaker. "Antimicrobial Activity of Nanoparticulate Metal Oxides against Peri-implantitis Pathogens" *International Journal of Antimicrobial Agents* (2012).
55. L. A. Palacio. "Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición" *Revista Facultad de Ingeniería* N.º 32. (2004) 51-61.
56. A. Martínez-de la Cruz, D. Sánchez-Martínez, E. López-Cuéllar. "Síntesis 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.
57. Leonellia C., Mason T. "Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry" *Chemical Engineering and Processing* 49 (2010) 885-900.
58. J. Bang, K. Suslick. "Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials" *Advanced Materials* 22 (2010) 1039-1059.
59. H. Santos, C. Lodeiro, J. Capelo-Martínez. "The Power of Ultrasound" *Ultrasound in Chemistry: Analytical Applications*. (2009) 1-16.
60. B. Li, Y. Zhao, X. Xu, H. Zhou, B. He, Z. Wu, Z. Zhang. "A Simple Method for the Preparation of Containing Sb Nano- and Microcrystallines via an Ultrasound Agitation" *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 557-562.
61. J. Alarcón. "Métodos de preparación de materiales cerámicos" *Química de Materiales Cerámicos* 1-16.
62. D. Sánchez-Martínez, A. Martínez de la Cruz, E. López Cuéllar. "Photocatalytic properties of WO<sub>3</sub> nanoparticles obtained by precipitation in presence of urea as complexing agent" *Applied Catalysis A: General* 398 (2011) 179–186.
63. D. Sánchez-Martínez, A. Martínez de la Cruz, E. López Cuéllar. "Synthesis of WO<sub>3</sub> nanoparticles by citric acid assisted precipitation and evaluation of their photocatalytic properties" *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 691–697.
64. R. Chen, Z. Shen, W. Hu, H. Zhou, Y. Liu, D. Ding, T. Chen. "Fabrication of Mesh-like Bismuth Oxide Single Crystalline Nanoflakes and their Visible Light Photocatalytic Activity" *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 2588–2596.
65. H. Zheng, K. Liu, H. Cao, X. Zhang. "L-Lysine-assisted Síntesis of ZrO<sub>2</sub> nanocrystals and their application in photocatalysis" *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 18259–18263.

66. H. Yan, J. Wang, S. Li, W. Yang, z. Gao, Q. Liu, R. Gao, Z. Li, M. Zhang, L. Liu. "L-Lysine assisted síntesis of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> hierarchical hollow microspheres and their enhanced electrochemical capacitance performance" *Electrochimica Acta* 87 (2013) 880– 888.
67. Y. Tao, Y. Xu, J. Pan, H. Gu, C. Qin, P. Zhou. "Glycine assisted síntesis of flower-like TiO<sub>2</sub> hierarchical spheres and its application in photocatalysis" *Materials Science and Engineering B* 177 (2012) 1664– 1671.
68. N. Soltanzadeh, A. Morsali. Sonochemical Synthesis of a New Nano-structures Bismuth(III) Supramolecular Compound: New Precursor for the Preparation of Bismuth(III) Oxide Nano-rods and Bismuth(III) Iodide Nano-wires" *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 139–144.
69. S. Anas, R. Metz, M. A. Sanoj, R. V. Mangalaraja, S. Ananthakumar. "Sintering of surfactant modified ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistor nanopowders" *Ceramics International* 36 (2010) 2351–2358.
70. H. Jiang, H. Dai, X. Meng, L. Zhang, J. Deng, Y. Liu, C. T. Au. "Hidrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic properties of bismuth vanadate with multiple morphologies and/or porous structures for methyl orange degradation" *Journal of Environmental Sciences* (24) 3 (2012) 449–457.
71. M. Zawadzki. "Microwave-assisted síntesis and characterization of ultrafine neodymium oxide particles" *Journal of Alloys and Compounds* 451 (2008) 297–300
72. Q. Hang, X. Zhu, J. Zhu, Z. Liu. "Sillenite-type bismuth ferric nanocrystals: microwave hidrothermal synthesis, structural characterization, and visible-light photocatalytic properties" *Procedia Engineering* 27 (2012) 616 – 624.
73. M. Mehring. "From molecules to bismuth oxide-based materials: Potencial homo- and heterometallic precursors and model compounds" *Coordination Chemistry Reviews* 251 (2007) 974–1006.
74. G. Bamwenda, H. Arakawa. "The visible Light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powder" *Applied Catalysis A: General* 210 (2001) 181–191.
75. E. Luévano-Hipólito Síntesis por Coprecipitación asistida con Ultrasonido de  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, Caracterización y Evaluación de su Actividad Fotocatalítica; Tesis para obtener el Grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales (2011).
76. M. Shang, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, W. Yin. "Nanosized BiVO<sub>4</sub> with high visible-light-induced photocatalytic activity: Ultrasonic-assisted synthesis and protective effect of surfactant" *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 338–344.
77. L. Wu, J. Bi, Z. Li, X. Wang, X. Fu. "Rapid preparation of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> photocatalyst with nanosheet morphology via microwave-assisted solvothermal synthesis" *Catalysis Today* 131 (2008) 15–20.
78. H. Jiang, X. Meng, H. Dai, J. Deng, Y. Liu, L. Zhang, Z. Zhao, R. Zhang. "High-performance porous spherical or octapod-like single-crystalline BiVO<sub>4</sub> photocatalysts for the removal of phenol and methylene blue under visible-light illumination" *Journal of Hazardous Materials* 217– 218 (2012) 92– 99.
79. P. Malathy, K. Vignesh, M. Rajarajan, A. Suganthi. "Enhanced photocatalytic performance of transition metal doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles under visible light irradiation" *Ceramics Internacional* (2013).
80. J. Herrmann. "Photocatalysis" *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology John Wiley & Sons* Vol. 19 (2006) 1-39.

81. G. Guenther. "Size-dependent high-temperature behavior of Bismuth Oxide nanoparticles" Tesis para optar al grado Doktors der Naturwissenschaften (2013).
82. J. Eberl. "Visible light photo-oxidations in the presence of Bismuth Oxides" Tesis para optar al grado Doktors der Naturwissenschaften (2008).
83. G. Lin, D. Tan, F. Luo, D. Chen, Q. Zhao, J. Qiud, Z. Xu. "Fabrication and Photocatalytic Property of  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Nanoparticles by Femtosecond Laser Ablation in Liquid" *Journal of Alloys and Compounds* 507 (2010) L43–L46.
84. P. Xiao, L. Zhu, Y. Zhu, Y. Qian. "Selective hidrothermal synthesis of BiOBr microflowers and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  shuttles with concave surfaces" *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011) 1459–1464.
85. J. Niu, S. Ding, L. Zhang, J. Zhao, C. Feng. "Visible-light-mediated Sr- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  photocatalysis of tetracycline: Kinetics, mechanisms and toxicity assessment" *Chemosphere* 93 (2013) 1–8.
86. J. Ibañez, O. Solorza, E. Gomez-del-Campo. "Production of CdS thin films and estimation of their band gap energy" *Journal of Chemical Education* (68) 10 (1991) 872-875.
87. B. Torok. "Ultrasound Assisted Organic Synthesis (Sonochemistry)" Advanced Organic Chemistry/ Organic Synthesis Department of Chemistry, University of Massachusetts Boston (2010).
88. Z. Cui, D. Zeng, T. Tang, J. Liu, C. Xieb. "Processing structure property relationships of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanostructures as visible light driven photocatalyst" *Journal of Hazardous Materials* 183 (2010) 211–217.
89. A. G. Leyva. "Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición" Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Física (2007).
90. F. Schröder, N. Bagdassarov, F. Ritter, L. Bayarjargal. "Temperature dependence of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  structural parameters close to the  $\alpha$  -  $\delta$  phase transition" *Phase Transitions* (5) 83 (2010) 311–325.
91. L. Klinkova, V. Nikolaichik, N. Barkovskii, V. Fedotov. "Thermal Sability of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ " *Russian Journal of Inorganic Chemistry* Vol. 52, No. 12 (2007) 1822–1829.
92. I. Ardelean, S. Cora, V. Ioncu. "Structural investigation of  $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glasses by FT-IR, Raman and UV-VIS spectroscopies" *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* (8) 5 (2006) 1843 – 1847.
93. F. A. Miller, C. H. Wilkins. "Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions" *Analytical Chemistry* (24) 8 (1952).
94. S. Anandan, J.J. Wu. "Microwave assisted rapid synthesis of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  short nanorods" *Materials Letters* 63 (2009) 2387–2389.
95. J. Hou, C. Yang, Z. Wang, W. Zhou, S. Jiao, H. Zhu "In situ synthesis of  $\alpha$ - $\beta$  phase heterojunction on  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanowires with exceptional visible-light photocatalytic performance" *Applied Catalysis B: Environmental* 142–143 (2013) 504–511.
96. Y. Wu, Y. Chaing, C. Huang, S. Wang, H. Yang. "Morphology-controllable  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  crystals through an aqueous precipitation method and their photocatalytic performance" *Dyes and Pigments* 98 (2013) 25-30.
97. M. Schlesinger, M. Weber, S. Schulze, M. Hietschold, M. Mehring. "Metastable  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanoparticles with potential for photocatalytic water purification using visible light irradiation" *ChemistryOpen* 2 (2013) 146 – 155.