

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

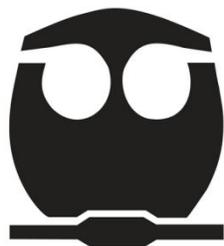
SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE BISMUTO
MEDIANTE LA TÉCNICA DE ROCÍO PIROLÍTICO Y SU
APLICACIÓN EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUIMICA

PRESENTA



KAREN BARRERA MOTA

México, D.F.

AÑO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Ramos Mejia Aurora de los Angeles

VOCAL: Profesor: Ortega Bernal María del Pilar Constanza

SECRETARIO: Profesor: Bizarro Sordo Monserrat

1er. SUPLENTE: Profesor: Flores de la Rosa Juvenal

2° SUPLENTE: Profesor: Durán Moreno Alfonso

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Monserrat Bizarro Sordo

SUSTENTANTE (S):

Karen Barrera Mota

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	4
Objetivos	6
Objetivos Particulares	6
1 ANTECEDENTES	6
1.1 Fotocatálisis.....	7
1.1.1 Fotocatálisis directa	9
1.1.2 Fotocatálisis Indirecta	10
1.2 Colorantes del tipo Azo.....	10
1.3 Semiconductores	11
1.3.1 Bi ₂ O ₃ como fotocatalizador.....	13
2 TÉCNICAS DE TRABAJO	15
2.1 Síntesis de Películas	15
2.1.1 Depósito de película mediante rocío pirolítico neumático	15
2.2 Pruebas de caracterización de películas	17
2.2.1 Perfilometría.....	17
2.2.2 Espectrofotometría Infrarroja	18
2.2.3 Difracción de Rayos X.....	19
2.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	20
2.2.5 Reflectancia difusa	21
2.3 Técnicas Analíticas para Seguimiento de la Degradación.....	23
2.3.1 Espectroscopía UV-Vis.....	23
2.3.2 HPLC	24
2.3.3 Carbono Orgánico Total (TOC).....	26
3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
3.1 Preparación de sustratos	27
3.2 Limpieza de sustratos	27
3.3 Preparación de la solución precursora	27
3.4 Depósitos por rocío pirolítico.....	28
3.5 Degradación de Colorantes.....	28
3.5.1 Reactor a escala de laboratorio	28

3.5.2	Reactor solar parabólico	29
4	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	31
4.1	Síntesis de películas.....	31
4.1.1	Preparación de la solución.	32
4.1.2	Temperatura óptima de depósito.....	32
4.1.3	Efecto del flujo de aire y del flujo de solución precursora.....	32
4.1.4	Efecto de la distancia entre boquilla del sistema - sustrato.....	33
4.2	Caracterización de las películas.....	38
4.2.1	Espesores.....	38
4.2.2	FTIR	39
4.2.3	DRX.....	43
4.2.4	Tamaño de Grano	46
4.2.5	MEB.....	47
4.2.6	EDS	49
4.2.7	Brecha óptica (reflectancia difusa)	50
4.3	Degradación de Colorantes.....	51
4.3.1	Degradación en reactor a escala de laboratorio.....	51
4.3.2	Degradación en el Reactor Solar Parabólico	66
5	CONCLUSIONES.....	70
	REFERENCIAS.....	72
	APÉNDICE 1.....	77
	APÉNDICE 2.....	79

INTRODUCCIÓN

El tema de las aguas residuales se ha constituido como uno de los más estudiados en la actualidad debido al impacto que tiene directamente en la población y por la continua demanda de los mismos para eliminar los contaminantes tóxicos, así como el establecer normas que regulen las concentraciones máximas permisibles.

Grandes volúmenes de colorantes son empleados en diferentes industrias, tales como la textil, de los cosméticos, papelera, de pieles, farmacéutica e incluso la industria alimentaria [1], lo cual genera toneladas de aguas residuales. Información del banco mundial estima que tan solo el 20% de las aguas residuales industriales son generadas por la industria textil debido al proceso de teñido de las telas [2], lo cual ha generado una gran preocupación dentro de la población, debido a que estas aguas residuales presentan colorantes en su composición que tienen un impacto no solo ambiental dentro de los cuerpos de agua y los mantos acuíferos en donde perturban la fotosíntesis y causan alteraciones dentro de los ecosistemas, sino también de daño a la salud debido a que algunos colorantes contienen compuestos cancerígenos [3]. Este tipo de aguas residuales son muy notorias y causan alerta ambiental debido a que con tan solo una concentración de colorante muy baja en algún efluente produce una coloración intensa.

La decoloración de las aguas residuales de las industrias es un proceso complicado, debido a la alta solubilidad que presentan y a la gran estabilidad de los enlaces en las estructuras de los colorantes lo que genera una dificultad al desear romper dichos enlaces [3]. Es indispensable tomar en cuenta la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de los efluentes a tratar [4]. La mayoría de los colorantes no pueden ser totalmente degradados por procesos biológicos como lodos activados, biopelículas –éstas se refieren a la inmovilización de ciertas algas y levaduras–, etc. [5]. Por lo cual se han realizado estudios con el fin de desarrollar métodos e impulsar tecnologías que puedan dar soluciones a dicha problemática. Otras alternativas son los tratamientos físicos, tales como la absorción, uso de carbón activado, o los métodos químicos como la ozonización y destrucción electroquímica, etc. sin embargo existen algunas desventajas de dichos métodos que han obstruido el logro de un proceso ideal, tal es el caso de la formación de lodos, incluso la obtención de compuestos tóxicos.

Al emplear el término de degradación nos referimos a la transformación de un sistema o sustancia compleja en otra de menor tamaño o complejidad. Ésta transformación puede deberse al empleo de oxidantes como los radicales

hidroxilos; en el caso de los POA's, éstos radicales reaccionan con el contaminante y generan compuestos con estructuras químicas simples e inocuas.

Existen métodos tales como los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) que se enfocan en cambiar la estructura química de los compuestos contaminantes y que en los últimos años han ido tomando importancia.

La fotocatalisis es una de las técnicas más efectivas dentro de los POAs, la cual ha sido tema de muchas investigaciones, debido a la gran variedad de materiales (principalmente semiconductores) que presentan dicha propiedad; asimismo al requerir luz para su funcionamiento, se ha pretendido emplear la luz solar y con ello minimizar costos.

Generalmente los semiconductores, tales como algunos óxidos y sulfuros son materiales con propiedades fotocatalíticas. El óxido de titanio y el óxido de zinc son materiales con los que ya se han realizado diversos trabajos [6]. Existen otros semiconductores, como el óxido de bismuto, en los que se ha encontrado que pueden ser fotocatalizadores cuando su superficie específica es alta y que posee potenciales del borde de las bandas adecuados para la oxidación del agua. Todos éstos materiales en polvo son buenos fotocatalizadores y al ofrecer una mayor área superficial generan una mayor eficiencia; sin embargo, surgió la necesidad de emplear algún método que permitiese remover el catalizador (polvo) empleando generalmente filtración y centrifugación, lo cual genera un aumento en los costos del tratamiento así como la pérdida de catalizador. Es por esto que se está desarrollando el empleo de películas delgadas del material catalizador, aunque ello represente menor superficie de contacto y por ende menor eficiencia. Las investigaciones actuales se centran en la obtención de materiales fotocatalíticos en película delgada con diferentes nanoestructuras para aumentar la superficie de contacto y con ello su rendimiento. En el trabajo que aquí se presenta, se emplearon películas de óxido de bismuto sintetizadas mediante la técnica de rocío pirolítico neumático, se presenta la caracterización de las mismas y su aplicación en la degradación de colorantes textiles. Adicionalmente se estudió su eficiencia mediante el empleo de las películas durante varios ciclos de degradación y posteriormente se empleó un prototipo de reactor solar parabólico compuesto para evaluar el desempeño de las películas a una mayor escala.

Objetivos

- ❖ Producir películas de óxido de bismuto que muestren actividad fotocatalítica para la degradación de colorantes orgánicos disueltos en agua.
- ❖ Estudiar las propiedades físicas del material sintetizado.

Objetivos Particulares

- ❖ Depositar películas de óxido de bismuto (Bi_2O_3) mediante la técnica de rocío pirolítico por transporte neumático.
- ❖ Establecer los parámetros óptimos de depósito para la obtención de películas delgadas con las mejores propiedades.
- ❖ Degradar colorantes a diferentes concentraciones mediante el empleo de las películas sintetizadas de óxido de bismuto (Bi_2O_3) y obtener la eficiencia de degradación.
- ❖ Conocer la eficiencia de degradación del óxido de bismuto (Bi_2O_3) empleando diferentes tipos de iluminación durante el proceso, tal como: luz ultravioleta, luz solar y luz blanca.
- ❖ Medir las propiedades físicas del material sintetizado.
- ❖ Evaluar la degradación de los colorantes mediante el empleo de las películas delgadas de óxido de bismuto (Bi_2O_3) en un reactor solar tipo colector parabólico compuesto.

1 ANTECEDENTES

Debido al avance científico-tecnológico, se han desarrollado diversas investigaciones acerca del tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes, con el fin de obtener mayores ventajas como el llegar a una mineralización completa de los colorantes, encontrar métodos económicos, que el proceso sea fácil de controlar, etc.

Los POAs son una fuente de diversas opciones que pueden ser aplicadas a la degradación de colorantes. Glaze y colaboradores definen a los POAs como procesos que involucran la generación de especies transitorias, principalmente el radical hidroxilo (OH^\cdot) el cual posee alta efectividad para oxidar materia orgánica [4]. Algunos de los POAs que se han empleado son: la fotólisis (empleo de luz UV), los procesos de oxidación química (empleo de peróxido de hidrogeno), el ozono (incluye ozonización, foto ozonización, etc.) y la fotocatalisis (incluye catálisis heterogénea y fotocatalisis) [6].

Dichos procesos muestran diferentes ventajas sobre los tratamientos convencionales [7], tales como:

- No transferir la contaminación a otro medio (no producen lodos)
- Destruir eficazmente la estructura química del compuesto tóxico.
- Se pueden emplear para tratar contaminantes a baja concentración (ppm)

Los POAs se pueden clasificar en procesos fotoquímicos y procesos no fotoquímicos, algunos de ellos se muestran en la tabla 1.1 [4].

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino	Fotocatálisis heterogénea
Ozonización con peróxido de hidrogeno	UV/peróxido de hidrógeno
Proceso Fenton	procesos foto-fenton
Oxidación electroquímica	UV/O ₃

Tabla1.1.- Lista de algunos POAs clasificados en procesos no fotoquímicos y fotoquímicos.

Los procesos fotoquímicos han tomado importancia debido a que pueden ser asistidos por la radiación solar ya que se hace uso de energía natural y ello torna el proceso más accesible en su aplicación a grandes escalas.

1.1 Fotocatálisis

La amplia gama de investigaciones dentro de la fotocatálisis ha sido una base fundamental para el desarrollo de materiales con propiedades fotocatalíticas y su empleo en la eliminación de contaminantes, no solo del agua, sino incluso del aire [8]. Además una ventaja notable de este proceso es que no es selectivo y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes, así como el generar radicales hidroxilo, el cual es capaz de reaccionar 10^6 veces más rápido que otros oxidantes como el O₃ [4].

La fotocatálisis se define como el proceso que emplea absorción directa o indirecta de energía radiante por un sólido [4]. En el aspecto de la energía radiante se ha deseado emplear la luz solar, lo cual de cierta manera hace más accesible el proceso, sin embargo, cada material es sensible a cierta longitud de onda, por lo cual en el presente trabajo se realiza una comparación en el empleo de diferentes tipos de iluminación. Un aspecto de crucial importancia es el fotocatalizador, el

cual normalmente es un semiconductor, debido a las propiedades que éstos presentan. La fotocatalisis se denomina heterogénea debido a la presencia de dos fases diferentes entre el catalizador y el sistema a tratar, es decir, al material sólido que funciona como catalizador y a la fase líquida del contaminante, que en nuestro caso específico se refiere a la solución de cierto colorante.

Inicialmente para que se genere el proceso de fotocatalisis, el fotocatalizador es irradiado por fotones, es decir, una partícula del semiconductor es excitada mediante luz, con lo cual se crean pares electrón-hueco debido a que se promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción (**Ec.1**), éstos pares tienen una vida media muy corta, del orden de nanosegundos. En este tiempo los pares deben migrar a la superficie del material y reaccionar con las especies absorbidas, donde los huecos fotogenerados dan lugar a reacciones de oxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción generan reacciones de reducción como se muestra en la figura 1.1. [4]

Posteriormente el hueco h_{vb}^+ reacciona con la molécula de agua produciendo radicales $OH\cdot$ (**Ec. 2**), al mismo tiempo, el electrón e_{cb}^- reacciona con el oxígeno disuelto y genera radicales superóxido (**Ec. 3**). Al generarse los radicales $OH\cdot$ y O_2^- suceden un conjunto de reacciones que generan la eliminación de la coloración en el efluente (Ec 4,5,6,7) [9].

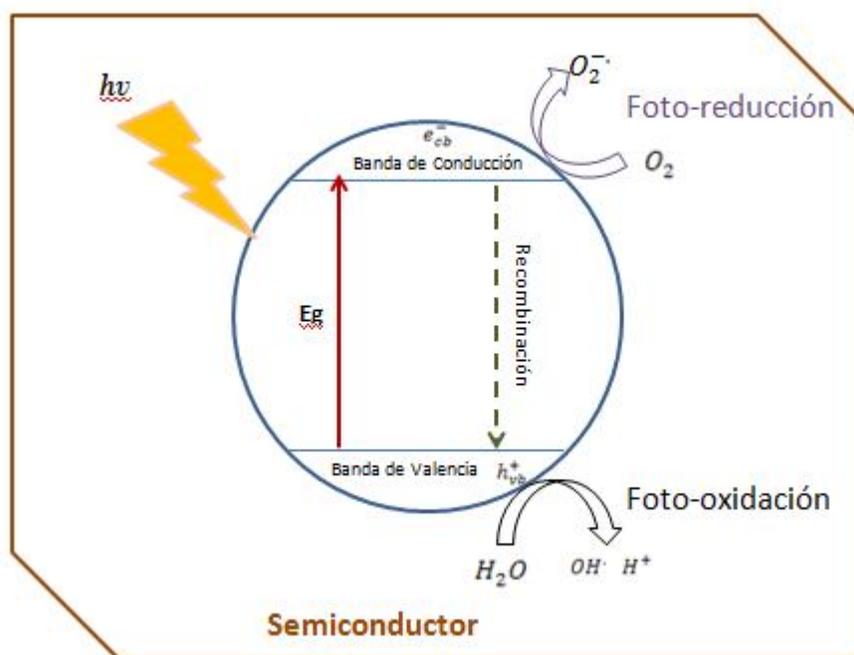
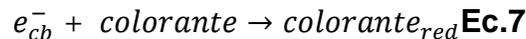
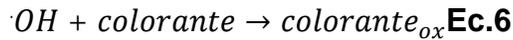
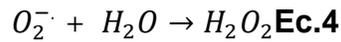
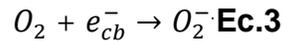
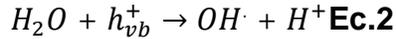
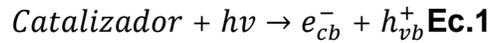


Figura 1.1.- Esquema que representa la excitación del electrón y las semirreacciones de la fotocatalisis.



La fotocatalisis se puede explicar mediante dos mecanismos ya establecidos, los cuales son la fotocatalisis directa e indirecta.

1.1.1 Fotocatalisis directa

Dentro de la fotocatalisis directa, existen dos aproximaciones: el proceso de Langmuir-Hinshelwood y el proceso de Eley-Rideal. El que ha tenido mayor aplicación es el proceso de Langmuir-Hinshelwood.

a) Proceso de Langmuir-Hinshelwood

Este proceso explica la producción del par electrón-hueco mediante la fotoexcitación del material catalizador y su posterior reacción con las moléculas en el efluente mediante la adsorción química que se da debido a la atracción de moléculas del contaminante a la superficie del fotocatalizador, seguida de la desorción de productos [10].

La ecuación que establece este modelo se expresa a continuación:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r \cdot K \cdot C} \text{Ec. 8}$$

Donde r es la velocidad de reacción de oxidación, k_r es la constante de oxidación del reactante, K es la constante de equilibrio del reactante y C es la concentración del colorante.

Se establece que cuando se trabaja a concentraciones bajas (del orden de partes por millón) la ecuación se puede simplificar a una ecuación de primer orden:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_r \cdot K = k_{app} \cdot t \text{Ec. 9}$$

De la cual al graficar $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ vs. Tiempo se obtiene una línea recta, y el valor de la pendiente corresponde a la constante cinética de primer orden aparente [10].

1.1.2 Fotocatálisis Indirecta

En este proceso los pares electrón-hueco son fotogenerados en la superficie del catalizador, el hueco es atrapado por moléculas de agua y generan radicales hidroxilo e iones H^+ , los electrones por el contrario permiten la formación de peróxido de hidrogeno que a su vez continúa generando radicales OH^- . Los radicales formados oxidan la molécula orgánica generando productos intermedios y finalizan en dióxido de carbono y agua [10].

1.2 Colorantes del tipo Azo

Los colorantes son compuestos orgánicos que contienen radicales cromóforos (generan la coloración), entre los que se encuentran: los radicales nitro ($-NO_2$) y azo ($-N=N-$). A mayor número de radicales cromóforos mayor será el poder colorante de la solución. En el presente trabajo los colorantes bajo estudio son el anaranjado de metilo y el azul ácido 113, ambos pertenecen al tipo azo y sus estructuras se muestran en la figura 1.2[53].

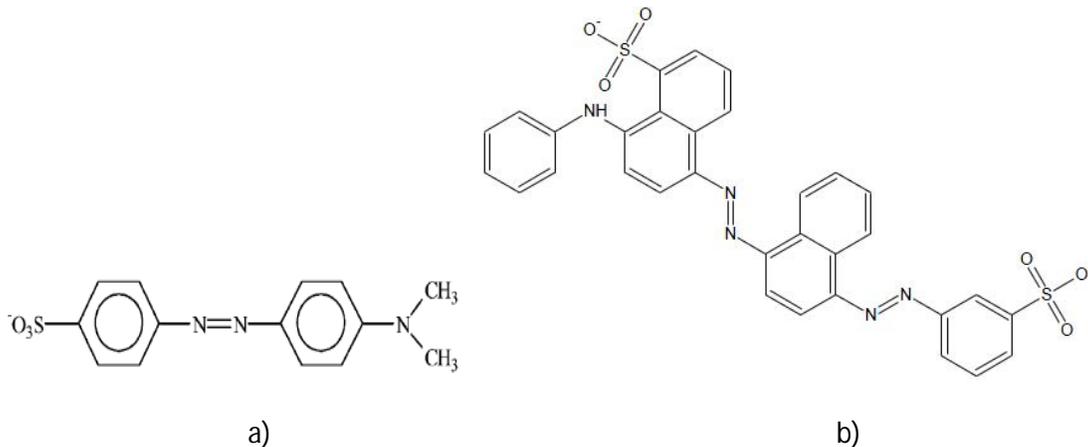


Fig. 1.2 .- Estructuras de colorantes: a) Anaranjado de Metilo b) Azul Ácido 113.

Dependiendo de la estructura físico-química de la molécula de los colorantes, ésta permanecerá en su forma más estable dependiendo de la acidez del medio en que se encuentre[24].

Baiocchi y Brussino determinaron mediante espectrometría de masas los posibles intermediarios y productos finales de la degradación fotocatalítica del colorante anaranjado de metilo (En el anexo 2 se presenta un esquema con dichos subproductos)[54]. Para el caso de la degradación del azul ácido 113, Fonseca propone la obtención de los productos de reacción que se presentan en la figura 1.3[5]. En el presente estudio únicamente se estudió la decoloración de dichos compuestos por acción del fotocatalizador Bi_2O_3 , sin embargo los subproductos no fueron determinados.

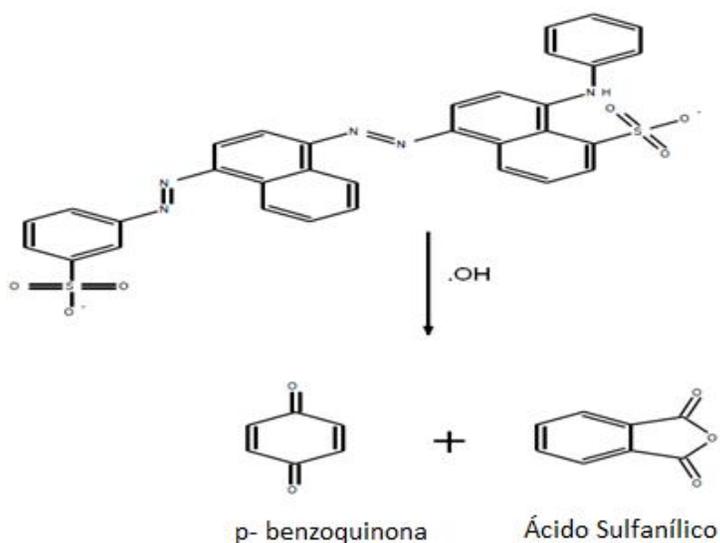


Fig. 1.3 Representación de degradación del colorante azul ácido 113 [5].

1.3 Semiconductores

Dentro de la fotocatálisis heterogénea se ha incursionado en la investigación de diferentes factores, tal es el caso de los materiales que se emplean para dicha función.

Una de las propiedades que diferencian al semiconductor de un metal es la vacancia que puede ser generada en el enlace covalente por un electrón liberado; dicha vacancia se comporta como si fuera una nueva partícula libre con una carga electrónica positiva y una masa comparable a la del electrón. Esta partícula “aparente” recibe en nombre de “huevo” [11]. Debido a que estos pares electrón-huevo son generados mediante la absorción de fotones es razón por la cual se han aplicado a la fotocatálisis. Generalmente los semiconductores que han sido funcionales dentro de la fotocatálisis son sólidos, óxidos en su mayoría [4].

Una de las teorías que toma importancia dentro del proceso fotocatalítico es la teoría de bandas, la cual establece que los electrones deslocalizados se mueven libremente a través de las “bandas” que se forman por el traslape de los orbitales moleculares [12]. El último orbital molecular lleno con pares de electrones (HOMO) y el primero vacío (LUMO) determinan las propiedades químicas de las moléculas [13]. La banda totalmente llena con electrones se le denomina banda de valencia y la que se encuentra parcialmente llena es la banda de conducción, en la Fig. 1.4 se muestra la posición de las bandas de valencia y conducción en un sólido [13].

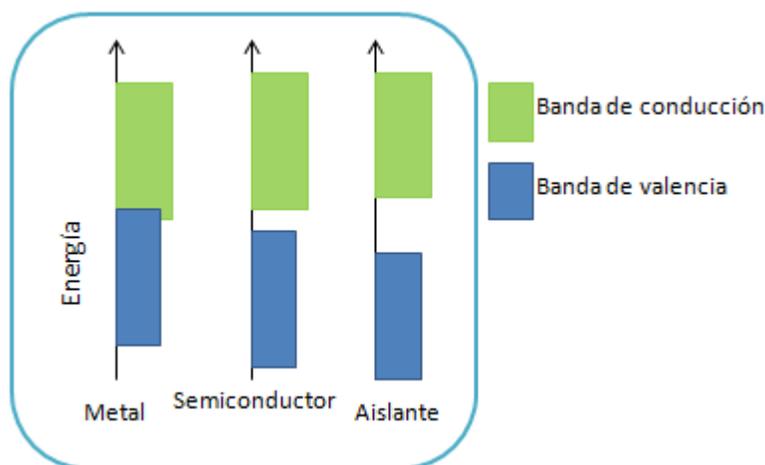


Fig. 1.4.- Esquema de la posición relativa de las bandas de valencia y conducción en un sólido.

La energía necesaria para pasar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción se le denomina banda de energía prohibida (gap), lo que es un parámetro importante dentro de la fotocatalisis, ambas bandas surgen al traslapar de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos. Por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia. Los pares e_{cb}^- , h_{vb}^+ fotogenerados son portadores libres con cargas opuestas que, en ausencia de campo eléctrico se recombinan liberando energía como calor y en ciertos casos como emisión de fotones [14]; en materiales conductores esta recombinación es más rápida que en los semiconductores, razón por la cual éstos últimos se han empleado en la fotocatalisis.

El óxido de titanio (TiO_2) y el óxido de zinc (ZnO) han sido de los materiales más estudiados para la fotocatalisis y que se han aplicado a la degradación de diferentes compuestos orgánicos.

1.3.1 Bi₂O₃ como fotocatalizador

El óxido de bismuto es un semiconductor que en los últimos años ha ido tomando importancia dentro de la fotocatálisis, debido a las propiedades que presenta, tal como una banda de energía prohibida (gap) de 2.8 eV, lo que permite ser excitado bajo luz visible de que se encuentra bajo las longitudes de onda de 400 nm a 750 nm[18], buena actividad óptica y eléctrica, alto índice de refracción, alta permitividad dieléctrica y presenta fotoconductividad y fotoluminiscencia [15] [16] [17], Además presenta diferentes fases cristalinas que son: α , β , γ , δ , ϵ y ω -Bi₂O₃ [19],[20] [21]. Es importante resaltar que el método y las condiciones de síntesis generan diferentes estructuras y fases del material [22,23], incluso se ha reportado la posibilidad de convertir de una fase a otra en ciertas condiciones. En la Fig 1.5 se muestran las condiciones de temperaturas a las que pueden transferirse las fases del óxido de bismuto[24].

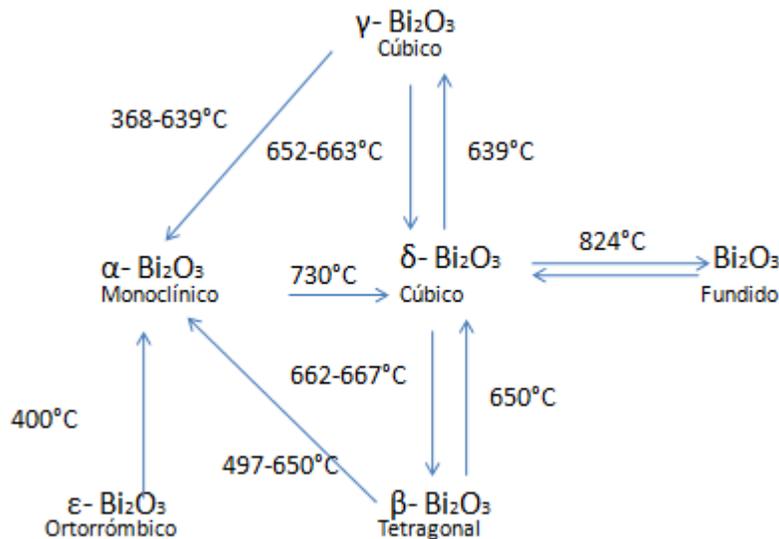


Fig. 1.5 .- Condiciones de temperatura para cambios de fases del óxido de bismuto[24].

Independientemente de la gran importancia que ha tomado el óxido de bismuto en los últimos años, nuestro afán de emplearlo como semiconductor para la fotocatálisis es debido a la importante producción de bismuto en nuestro país, colocándose en el año 2010 como el segundo productor a nivel mundial de bismuto después de China, lo cual hace que investigadores de diferentes áreas volteen a ver a este mineral con el propósito de poder emplearlo dentro de los avances científico-tecnológicos y así poder dar un valor agregado al material. Incluso, actualmente se desarrolla el proyecto denominado BisNano donde intervienen instituciones de la unión europea, Colombia y México, en el cual se pretende promover el empleo de bismuto dentro de las investigaciones científicas que se desarrollan. Dentro del Instituto de Investigaciones en Materiales de la

UNAM se estudian las propiedades mecánicas, energéticas y ópticas para posibles aplicaciones a escalas nanométricas.

Como tal, el óxido de bismuto se ha empleado en áreas como en la biomédica, principalmente como recubrimiento para las prótesis, debido a su resistencia a la corrosión; así como en tecnologías de sensores, pilas de combustible, fibras con alta calidad óptica, conmutadores, materiales fotoeléctricos, superconductores de alta temperatura y materiales cerámicos funcionales [17].

Los semiconductores comunes son el TiO_2 y ZnO , sin embargo presentan ciertas desventajas en su empleo como fotocatalizadores, y es que son fotoexcitados solamente con luz ultravioleta, y para poder sensibilizarlos en luz visible es necesario agregar ciertas impurezas o dopar con algún otro material [18], lo cual no es necesario en el óxido de bismuto, debido a que es fotosensible a la luz visible. Sin embargo ya se han presentado investigaciones en las cuales se ha dopado con algunas impurezas como: Ag, Co, Pb etc. [25], incluso se ha mezclado Bi_2O_3 con BiOCl el cual es otro fotocatalizador previamente estudiado, inclusive se han realizado modificaciones en la superficie de estos materiales para incrementar su actividad fotocatalítica bajo luz visible [26, 27]. La ambición del empleo de luz visible es debido a la posibilidad de uso del recurso energético más económico que es la luz solar, debido a que la mayor parte del espectro de emisión solar se encuentra en el visible y solamente el 5% es luz ultravioleta [6].

En el presente trabajo no se optó por dopar o emplear algún otro compuesto a las películas de Bi_2O_3 , simplemente se enfocó a conocer la eficiencia de dicho material en película delgada en la degradación de ciertos colorantes textiles.

2 TÉCNICAS DE TRABAJO

El presente capítulo está dedicado a la explicación de la técnica empleada para la síntesis de las películas, así como los principios de operación de las técnicas de caracterización empleadas, tales como perfilometría, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopía UV-Vis; las cuales permitirán conocer las propiedades e identificar los compuestos que se obtienen de cada película sintetizada.

2.1 Síntesis de Películas

2.1.1 Depósito de película mediante rocío pirolítico neumático

La creciente necesidad de obtener materiales en película delgada ha llevado al desarrollo de técnicas de depósito muy diversas. Se ha visto que en cierta medida, las características de las películas pueden variar según la técnica empleada para su crecimiento. Algunas de estas técnicas de depósito son: sputtering, CVD (chemical vapor deposition), ablación láser, sol-gel, rocío pirolítico, etc. El rocío pirolítico presenta varias ventajas sobre las demás técnicas tales como: a) es un proceso simple y económico tanto en el montaje como en la operación, b) se presenta una tasa alta de depósito, c) se tiene la capacidad para realizar depósitos en áreas relativamente grandes [28], d) no requiere de alta pureza en los sustratos o reactivos, e) puede producir películas porosas o densas [29]. Éstas han influido en que hoy en día el rocío pirolítico sea una de las técnicas más empleadas en la síntesis de películas delgadas en diversos trabajos [20].

La técnica de rocío pirolítico consiste en formar pequeñas gotas de la solución precursora que son conducidas a la superficie de un sustrato caliente en donde ocurren las reacciones químicas que llevan a la descomposición del compuesto. Posteriormente se lleva a cabo una recombinación de los componentes, para así generar el crecimiento y formación de una película delgada del material deseado. La formación de las gotas se obtiene al mezclar la solución con un gas portador preferentemente inerte a presión que sale a través de una boquilla. La fricción entre la solución líquida y el aire causan la atomización.

Los equipos son muy simples y fáciles de construir, tal es el caso del rociador que se empleó en el laboratorio y que se muestra en la Figura 2.1. El cual consta de un rociador, un baño de estaño como calentador de sustratos lo que nos permite trabajar desde una temperatura de 200°C, resistencias, rotámetros para medición de flujo de solución y de aire, un controlador de temperatura, un compresor de aire, mangueras.

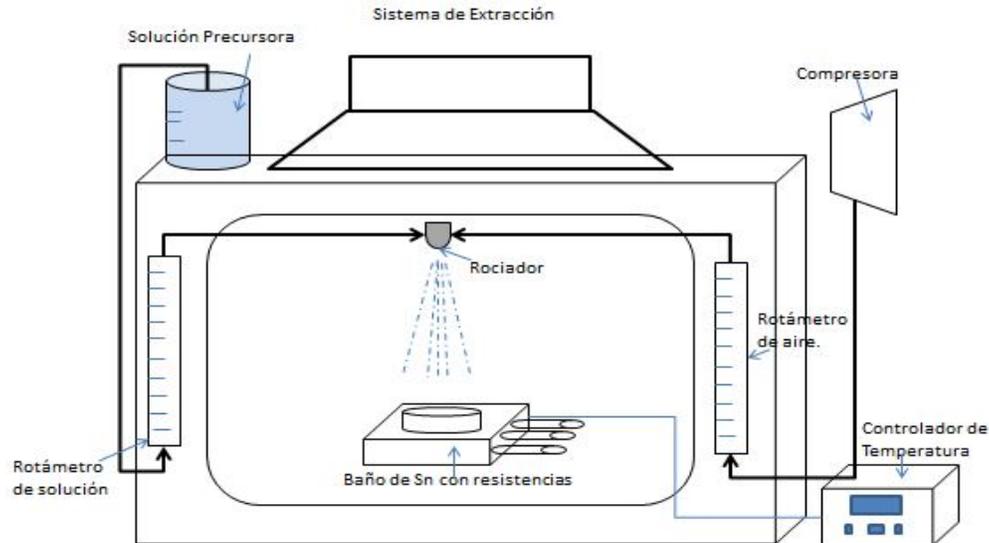


Fig 2.1.- Sistema de Rocío pirolítico.

Las propiedades de las películas, tales como la fase cristalina, morfología, espesor, etc. están fuertemente ligadas al método de síntesis y a las condiciones que se emplearon para ello. A continuación se explican brevemente algunos parámetros importantes que influyen en los depósitos mediante rocío pirolítico.

- **Solución precursora:** Esta solución debe ser completamente homogénea y estable en condiciones ambientales, de lo contrario, podría generarse que el material que se desea depositar se precipite a lo largo de las mangueras y no se obtenga película depositada en los sustratos, además el mecanismo emplea un atomizador, el cual puede ser obstruido en caso de que existan partículas suspendidas en la solución. La concentración de la solución es otro aspecto que debe cubrirse; si ésta es muy pequeña la cinética de reacción es muy lenta, además de que la cantidad de precursores que inciden sobre el sustrato es muy pequeña, generando así una película muy delgada; en contrapuesta, si la concentración es elevada, se complica el transporte a lo largo del sistema debido al aumento de su viscosidad y muy probablemente gran parte de los precursores no se logran descomponer para generar la pirólisis.
- **Temperatura:** La temperatura de depósito debe ser la suficiente para lograr la evaporación del solvente y la descomposición del precursor. Este parámetro es el más importante, debido a que está directamente relacionado con la morfología y las propiedades de la película sintetizada [29].
- **Flujo de solución precursora:** Determina la cantidad de solución que es enviada al sustrato. El flujo de la solución tiene que ver con la tasa de

depósito de la película, si el flujo es muy bajo la solución puede no llegar al sustrato o se deposita muy poco material; si el flujo es grande la reacción pirolítica puede quedar incompleta debido al exceso de material sobre el sustrato.

- Flujo de aire: Determina el tamaño de las gotas en el rociador. Si se establece un flujo bajo se generan gotas grandes; si el flujo es muy alto puede provocar que los sustratos se vuelen de la base de estaño.
- Distancia boquilla-sustrato: La distancia entre la boquilla y el flujo de la solución precursora tiene gran influencia en los depósitos, debido a que si existe una gran distancia entre ellos, puede provocar que la solución no alcance a llegar al sustrato y la película depositada sea mínima o nula. Por el contrario, si existe una distancia boquilla-sustrato muy corta, causaría que la reacción de pirólisis no se lleve a cabo debido a que no le da tiempo suficiente de reaccionar con el oxígeno.
- Tipo de sustrato: El sustrato a emplear debe tener un punto de fusión mucho mayor a la temperatura de depósito que se requiere. Ello varía para cada material. Asimismo, se debe verificar que el material a emplear no sea tóxico. El vidrio es el tipo de sustrato más común, debido a que tiene un punto de fusión cercano a los 600°C.
- Tiempo de depósito: Con este parámetro se puede variar el espesor de las películas, por lo que a tiempos cortos de depósito se obtienen películas más delgadas que a tiempos largos de depósito. El tiempo de depósito es un parámetro que se varía cuando los demás parámetros están fijos.

2.2 Pruebas de caracterización de películas

2.2.1 Perfilometría

La perfilometría es una técnica que permite medir espesores y rugosidades de una superficie.

Los equipos que se emplean para realizar las mediciones tienen una punta móvil que se pone en contacto con la muestra. La punta recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante permitiendo conocer los cambios de nivel. Al identificar un cambio brusco de nivel lo expresará como espesor y la rugosidad será un promedio de las variaciones de nivel posteriores. Generalmente estos equipos contienen un microscopio que permite observar el punto donde comenzará el barrido, así como el barrido a lo largo de la superficie.

En la medición de espesores y rugosidades de las películas depositadas sobre vidrio se utilizó el sustrato con escalón, el cual al tener un área sin depósito

es posible conocer el espesor y el Perfilómetro Dektak IIA. Se realizaron varias mediciones en diferentes zonas de la película y se obtuvo un promedio del espesor y la rugosidad.

2.2.2 Espectrofotometría Infrarroja

Esta técnica está basada en las vibraciones de los átomos en las moléculas. Un espectro de infrarrojo consiste en un espectro de absorción que implica transiciones entre niveles vibracionales. Para que una vibración de lugar a una absorción en el infrarrojo, debe causar una deformación en el momento dipolar de la molécula. La intensidad de una banda de infrarrojo será mayor cuanto mayor sea el cambio en el momento dipolar con la vibración [30].

Existen pocas excepciones a la regla general que establece que todas las moléculas diferentes generan espectros infrarrojos diferentes; el espectro infrarrojo es la “huella dactilar” de la molécula [31], por lo cual es posible identificar materiales mediante estos espectros.

Existen dos tipos de espectrómetros infrarrojos, los dispersivos y los de transformada de Fourier. Los espectrómetros dispersivos se emplean en el infrarrojo cercano y generalmente son para identificar compuestos orgánicos. Los de transformadas de Fourier efectúan mediciones en el infrarrojo medio y lejano; y debido a su confiabilidad y velocidad son los más utilizados en la actualidad.

Un espectrómetro por transformada de Fourier consta de tres elementos básicos:

- Fuente luminosa
- Interferómetro de Michelson
- Detector

En un espectrómetro por transformada de Fourier se hace pasar un haz proveniente de una fuente que emite en la región infrarroja el cual incide en un divisor de haz. El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de ellos incide sobre el espejo móvil y el otro sobre el espejo fijo. Los haces son reflejados en ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición del espejo móvil con respecto al fijo. El haz resultante pasa a través de la muestra. La muestra absorbe ciertas longitudes de onda de la luz. El interferograma contiene el espectro de la fuente menos el espectro de la muestra. En un inicio, se registra el interferograma del sustrato en el que está depositado el material, y genera su espectro. A continuación se registra el

interferograma de una muestra depositada sobre el sustrato antes medido y se obtiene su espectro. El cociente entre el segundo y el primer espectro es el espectro de transmisión de infrarrojos de la muestra [32]. La información de los interferogramas es manipulada mediante el software de la computadora para finalmente obtener el espectro de la muestra (Fig 2.2).

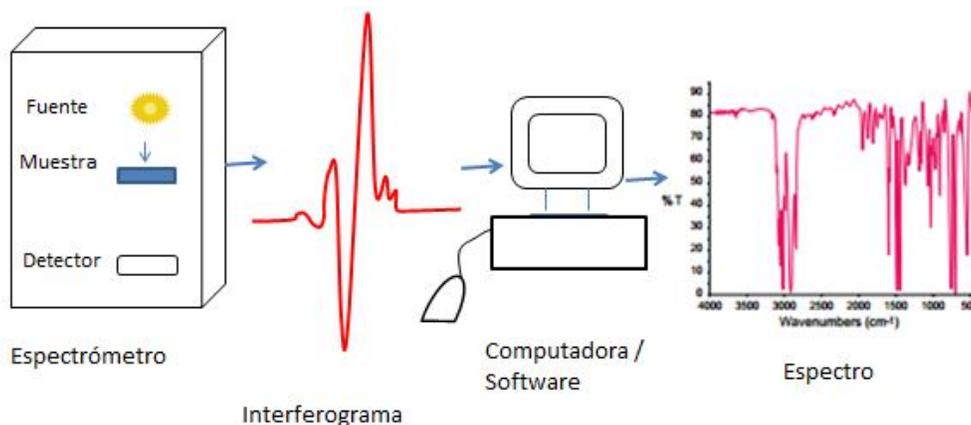


Fig 2.2.- Esquema del proceso de obtención del espectro de Infrarrojo de una muestra.

Para el análisis por infrarrojo se utiliza la muestra depositada en silicio y el espectrómetro FTIR Nicolet 210, el cual expresa los resultados mediante el software Omnic.

2.2.3 Difracción de Rayos X

Este análisis permite la determinación de las diferentes fases cristalinas del material, así como determinar el tamaño aproximado de los granos en el material.

En esta técnica se hace incidir un haz de rayos X sobre una muestra. Una parte de los fotones incidentes se desvían de su dirección original generando diferentes reflejos con diferente intensidad constituyendo así un perfil característico de la muestra. La dispersión de los rayos X se debe a la presencia de unidades de los sólidos cristalinos mediante el empleo de los patrones de dispersión o difracción es posible deducir el ordenamiento de las partículas en la red sólida [12].

La difracción de rayos X es el método más exacto para determinar las longitudes y los ángulos de enlace de las moléculas en estado sólido. A partir de los patrones de difracción se puede construir un mapa de contorno de densidad electrónica, en el cual se indican las densidades electrónicas relativas en distintas posiciones de la molécula, conociendo que las densidades son máximas cerca del

centro del átomo, es posible determinar las posiciones de los núcleos y, por tanto, los parámetros geométricos de la molécula [12].

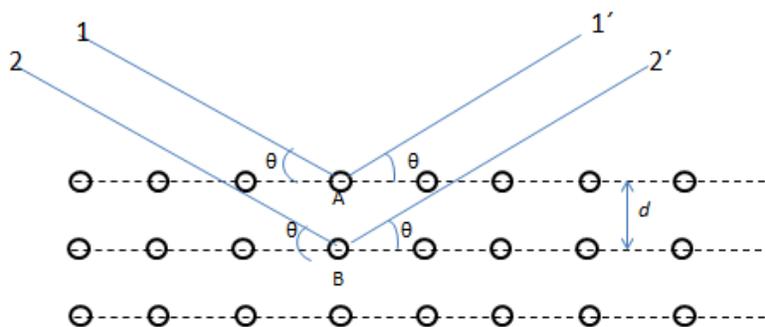


Fig 2.3.- Difracción de planos atómicos.

En la figura 2.3 se realiza la representación de dos planos paralelos de átomos separados por una distancia d . Un haz paralelo monocromático y coherente de rayos X de longitud de onda λ incide en los planos con cierto ángulo θ . Dos rayos de este haz señalados como 1 y 2, son dispersados por los átomos A y B, saliendo con un ángulo θ respecto a los planos. La diferencia de camino óptico entre los haces 1-1' y 2-2' produce una interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2' cuando se cumple la condición de que las diferencias de recorrido son un número entero. Esta condición es expresada mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

Donde λ es longitud de onda de los rayos X empleados, d es la distancia entre los planos reticulares en los que se produce la reflexión y θ es el ángulo de incidencia de la radiación [33], n es el orden de difracción y puede ser cualquier número entero. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de baja o nula intensidad [34].

Para realizar el análisis de difracción de rayos X, las muestras depositadas sobre vidrio fueron enviadas al laboratorio de “Rayos X” del IIM de la UNAM. El equipo empleado fue Bruker D8 Advance con monocromador primario de germanio y radiación $\text{Cu K}\alpha_1=1.5406 \text{ \AA}$.

2.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido permite estudiar las superficies de los sólidos. Dentro de la información que se puede conocer al realizar un análisis es la morfología del material con muy alta resolución. Su gran profundidad de campo le da apariencia tridimensional a las imágenes.

El principio de funcionamiento del SEM se basa en el bombardeo de un haz de electrones acelerados a gran velocidad (entre 1 y 50 keV) sobre la superficie de la muestra la cual se encuentra a bajo vacío. El vacío da una mejor estabilidad al haz de electrones debido a que estos serán dispersados por la atmósfera, además evita ionización de gases [35]. El haz de electrones se colima utilizando diferentes lentes y bobinas electromagnéticas hasta hacerlo incidir sobre la muestra, produciendo una serie de fenómenos, tal como la emisión de electrones secundarios con baja energía y la reflexión de los electrones primarios que dan lugar a un haz de electrones retrodispersados de alta energía. El ángulo de incidencia del haz de electrones sobre la muestra tiene una relación directa con la intensidad de la emisión de los haces. La imagen formada mediante la captación de datos recogidos mediante sensores es un mapa de las intensidades de emisión de los electrones de la misma superficie [36].

Una técnica acoplada al MEB es la espectrometría de energía dispersada (EDS). El EDS se emplea para el análisis químico cualitativo y cuantitativo de un material.

El análisis elemental de las muestras se basa en el fenómeno de generación de rayos X característicos. En esta técnica, un electrón del haz incidente (primario) colisiona con un electrón de una capa interna del átomo y lo excita dejando una vacante. El átomo queda en un estado excitado, para volverse a su estado de mínima energía desplaza a un electrón de un orbital más energético a la vacante dejada por el electrón expulsado. El electrón tiene que liberar una cantidad de energía, que es la diferencia entre los dos niveles electrónicos involucrados. La energía excedente permite la creación de rayos X, cuya energía de radiación indica el elemento químico del que proviene, ya que cada elemento presenta una emisión característica [35].

La morfología de las películas sintetizadas se determinó mediante el empleo de la microscopía electrónica de barrido, para lo cual se realizaron sesiones en laboratorio correspondiente dentro del IIM con el equipo de emisión de campo Jeol 7600F. Así mismo se empleó la técnica acoplada al MEB, que es la espectroscopía de energía dispersa (EDS), la cual permitió conocer la composición química de las muestras.

2.2.5 Reflectancia difusa

Podemos obtener información acerca de la estructura electrónica de sólidos a partir de la reflectancia en función de la longitud de onda. En el caso de fotocatalizadores en polvo o en película las cuales presentan opacidad, la luz incidente casi completamente difusa y es necesario el uso de reflectancia difusa en lugar de la espectroscopía de transmisión.

Hay dos formas de medir la reflectancia: especular y difusa. La reflectancia especular se presenta cuando el medio reflectante es una superficie uniformemente pulida y el ángulo de reflexión es idéntico al ángulo de incidencia de la radiación. La difusa consiste en medir la luz que ha sido difundida por la superficie del material en todas direcciones, por lo cual para determinarla es necesario el empleo de una esfera integradora con el fin de recoger y enviar al detector toda la luz que provenga de la muestra [37].

Para la descripción de las propiedades ópticas en las que se produce la dispersión múltiple es necesario utilizar una teoría que considere la absorción y la dispersión. El modelo de Kubelka-Munk-Schuster es ampliamente aceptado para describir superficies opacas. De acuerdo con la aproximación SKM, la reflectancia difusa de un espesor infinito está vinculada a los coeficientes de absorción (K) y dispersión (S) por la expresión de Kubelka-Munk-Schuster [38].

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

El coeficiente de dispersión es independiente de la longitud de onda sobre un rango ancho del espectro, por lo tanto, la función de SKM refleja la tendencia del coeficiente de absorción [39].

Utilizando los espectros de reflectancia, es posible determinar el ancho de la banda de energía prohibida (gap) en óxidos semiconductores [39]. La ecuación de SKM es una función de $\alpha(h\nu)$ donde α el coeficiente de absorción, la energía del fotón puede ser calculada mediante la ecuación de Planck; lo cual facilita la aplicabilidad del modelo de Tauc.

Donde la ecuación de Planck está dada por la siguiente expresión. Donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz.

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1243}{\lambda}$$

El modelo de Tauc supone que los bordes de las bandas de conducción y de valencia tienen forma parabólica. El tipo de transición interbandas es característica de cada material y puede ser directa o indirecta [40]. Se presenta una transición indirecta cuando el mínimo de la banda de conducción no coincide con el máximo de la banda de valencia y para llegar de uno a otro se requiere un cambio en el vector de onda. Una transición directa es aquella donde los bordes de las bandas se encuentran alineados, sin cambios en el vector de onda. En la figura 2.4 se ejemplifican los tipos de transiciones.

Para una transición directa se tiene la siguiente relación.

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

Donde A es una constante de proporcionalidad, $h\nu$ es la energía del fotón y E_g la brecha de energía (gap).

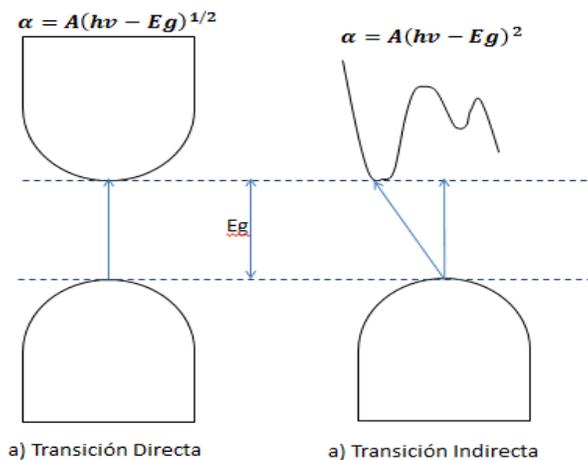


Fig 2.4.- Diagrama de tipos de transiciones en estructura de bandas con sus respectivas ecuaciones del modelo de Tauc.

La medición de la reflectancia difusa de las películas fue realizada en el espectrofotómetro UV/VIS Perkin Elmer, Lambda 35 y el empleo del software Lambda 35. Mediante el empleo de la esfera de integración para la captación de las señales.

2.3 Técnicas Analíticas para Seguimiento de la Degradación.

2.3.1 Espectroscopía UV-Vis

Los métodos espectroscópicos se basan en la capacidad de las sustancias de absorber o emitir radiación electromagnética.

Los orbitales más estables de las moléculas son ocupados por los electrones de valencia, pero si se les proporciona la energía adecuada, por ejemplo al hacer incidir luz, pueden saltar a otro orbital vacío de mayor nivel energético generando un electrón excitado. Esto ocurrirá solamente si la energía de los fotones incidentes es igual a la diferencia de energía entre dos orbitales atómicos o entre los orbitales moleculares. Estos fotones pueden ser absorbidos por la muestra. Por el contrario, los fotones con energía diferente pasan de largo y se dice que la materia es “transparente” a esa radiación [41].

La cantidad de energía absorbida o transmitida es proporcional a la concentración de la muestra analizada, por lo cual nos proporciona un

análisis cuantitativo. Es por esto que esta técnica es empleada para seguir la degradación de los colorantes por fotocatalisis.

En los equipos empleados se detecta la cantidad de luz transmitida o absorbida a través de la solución en la celda y la compara con la que se transmite o absorbe a través de una solución de referencia o “blanco”. En la figura 2.5 se muestra un diagrama de bloques de la estructura de un espectrofotómetro.

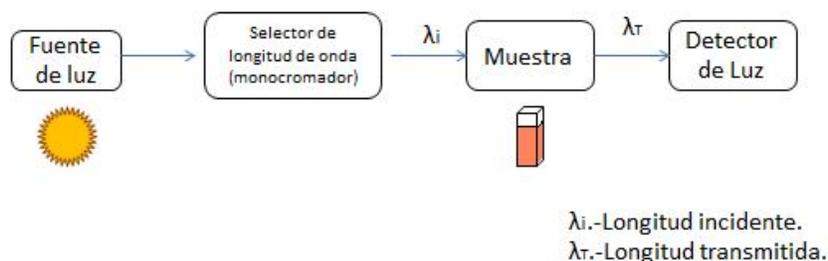


Fig 2.5.- Estructura de un espectrofotómetro.

El seguimiento de la degradación se realiza mediante la absorbancia de líquidos en un espectrofotómetro UV/VIS Perkin Elmer, Lambda 35.

Inicialmente se calibra con agua des-ionizada, posteriormente se mide la absorbancia del colorante a degradar a un tiempo 0 manteniendo agua des-ionizada como referencia. El proceso de degradación era interrumpido cada 30 min para medir la absorbancia de la muestra hasta cubrir un ciclo de 180 minutos. El volumen empleado para la medición fue retornado al reactor con el fin de que no se modificara el volumen de la degradación.

2.3.2 HPLC

La cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC) es una técnica de separación de componentes de una solución. Esta técnica involucra el empleo de una columna con una fase estacionaria y una fase móvil líquida [42]. Donde cada uno de los componentes de la mezcla interactúa de diferente manera con cada una de las fases, atravesando la fase móvil a diferentes velocidades y son separados.

Dentro de esta técnica una muestra en estado líquido es arrastrada por una corriente líquida (fase móvil). La fase estacionaria generalmente es un sólido finamente dividido. Según la retención de los componentes de la muestra por la fase estacionaria y de su solubilidad en la fase móvil se provocará su migración diferencial. Las moléculas fuertemente retenidas por la fase estacionaria se

moverán lentamente con el flujo de la fase móvil; mientras que aquellas que se unen débilmente a la fase estacionaria serán transportadas fácilmente con la fase móvil. Debido a esta separación los componentes de la muestra se dividen en zonas discretas que podrán ser analizadas cualitativa o cuantitativamente.

La detección se realiza inyectando inicialmente estándares y realizando la cuantificación por medio de una curva de calibración de área o altura de pico cromatográfico en función de la concentración. Posteriormente se inyectan las muestras a analizar y en base a la curva de calibración se puede obtener la concentración que se tiene en cada una de ellas.

Actualmente una de las cromatografías más empleadas es la cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) debido a que presenta gran sensibilidad, lo cual contribuye a la confiabilidad para realizar mediciones cuantitativas exactas además es posible aplicarla a diferentes tipos de sustancias e identificar sus componentes [43].

Las muestras fueron analizadas en el laboratorio de fotocatalisis y electroquímica ambiental de la Universidad Autónoma de Nuevo León empleando el equipo de HPLC de las siguientes características.

Características de HPLC	
Modelo	Perkin Elmer 600 series Link Chromatography Interface
Bomba	Perkin Elmer series 200
Columna	Huper Clone 5 μ ODS (C-18), 250 x 4.6 mm
Software	Total Chrom Navigator LC series 200
Fase Móvil	Acetato de Amonio/Acetonitrilo (70:30)
Flujo	1ml/min
Inyección	20 μ L

Inicialmente se identificó la banda del colorante anaranjado de metilo y se elaboró una curva de calibración a diferentes concentraciones determinando el valor del área de la curva obtenida. Posteriormente se inyectaron las muestras obtenidas de la degradación y mediante el valor del área arrojada se pudo conocer la variación de la concentración y con ello el porcentaje de degradación a lo largo del tiempo.

2.3.3 Carbono Orgánico Total (TOC)

El principio operativo de los analizadores de carbono orgánico total es la combustión de la materia orgánica para obtener dióxido de carbono y agua. Los gases de combustión se hacen pasar por un analizador infrarrojo sensibilizado para dióxido de carbono y la respuesta se detecta mediante un registrador. En esta medición se determina la cantidad de carbono total, el cual incluye el carbono de materias orgánicas y el carbono inorgánico disuelto en la muestra. Por lo cual el carbono inorgánico se debe determinar de manera separada para obtener el carbono orgánico total mediante una diferencia.

El realizar las mediciones de TOC nos proporciona información de la cantidad de materia orgánica que se encuentra presente en una muestra y con ello el grado de mineralización, lo cual es un aspecto de interés dentro de la fotocatalisis. Valores de TOC cercanos a cero garantizan que no se acumulen contaminantes tóxicos [4].

Para las determinaciones de TOC, las muestras fueron analizadas en el laboratorio de fotocatalisis y electroquímica ambiental de la Universidad Autónoma de Nuevo León, empleando el analizador de Carbón Orgánico total marca SHIMADZU modelo TOC-V CSH con un automuestreador modelo ASI-V.

Para conocer si existía mineralización en el proceso de degradación se realizó el análisis al colorante anaranjado de metilo antes de exponerlo a la degradación, así como la muestra que se obtenía al finalizar la degradación.

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de sustratos

Para cada depósito se emplearon: 2 sustratos de vidrio pyrex de aproximadamente 1.3x2.6 cm ó uno de 2.5x2.5 cm los cuales se destinaron para la degradación de colorantes y pruebas físicas; 1 sustrato de vidrio pyrex de 1x1.3 cm al cual se le formó un escalón para poder medir el espesor de la película, y 1 sustrato de silicio para la obtención de espectros de infrarrojo (FTIR). Las películas destinadas para la prueba en el reactor parabólico se depositaron en sustratos de vidrio de 2.5x2.5 cm.

3.2 Limpieza de sustratos

Los sustratos de vidrio se limpian empleando un recipiente diseñado para que los sustratos no obstruyan entre sí e impidan eliminar partículas contaminantes. El proceso de limpieza se efectúa en tres bloques, cada uno emplea un solvente diferente y se expone en un baño ultrasónico por 5 minutos. Los solventes empleados son: tricloroetileno, acetona y metanol respectivamente en orden del empleo. Finalmente se secan con nitrógeno a presión.

Los substratos de silicio de dimensiones de 0.5x0.5cm aproximadamente se vierten en solución P (300 ml de agua des-ionizada, 15 ml ácido nítrico, 10 ml ácido fluorhídrico) durante 5 minutos aproximadamente, ello para evitar o eliminar el óxido de silicio que se pudiese haber formado sobre el silicio. Posteriormente se enjuagan con agua des-ionizada y son secados con nitrógeno a presión.

3.3 Preparación de la solución precursora

Se preparó una solución de 0.01M de acetato de bismuto($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Bi}$) empleando como disolvente ácido acético, agua desionizada e Isopropanol en una relación de 25%, 37.5% y 37.5% v/v, respectivamente. Dicha solución fue llevada a una temperatura de 45°C para obtener una solución completamente homogénea.

Otra solución precursora se preparó con acetato de bismuto ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Bi}$) a una concentración de 0.05M, empleando como disolvente ácido acético y agua, en una proporción en volumen de 25% de ácido acético y 75% de agua llevada a una temperatura de 45°C para obtener solución homogénea.

3.4 Depósitos por rocío pirolítico

Inicialmente se hace pasar solución precursora en la manguera con el objeto de expulsar el agua que contienen. El baño de estaño es llevado a la temperatura de depósito mediante el empleo del controlador de temperatura y las resistencias. Una vez alcanzada la temperatura se colocan los sustratos en los que se depositará el Bi_2O_3 sobre el baño de estaño y se cronometra un minuto para que los sustratos alcancen la temperatura. Se establecen los flujos de solución y de aire mediante los rotámetros. Y se comienza el rociado.

En los depósitos realizados se estableció un volumen de 100 ml de solución para cada depósito, por lo cual el tiempo de depósito se obtuvo con el consumo total de la solución rociada. En caso de existir un volumen sobrante, éste se midió con el fin de conocer el volumen real consumido.

Al finalizar el depósito se eliminaba la capa de grafito y se proseguía con la caracterización de las películas y su empleo en la degradación de colorantes.

3.5 Degradación de Colorantes

3.5.1 Reactor a escala de laboratorio

Las pruebas de degradación de los colorantes mediante el empleo de las películas sintetizadas de óxido de bismuto Bi_2O_3 fueron realizadas en reactores a escala de laboratorio empleando el colorante anaranjado de metilo (AM) y azul ácido 113 en diferentes concentraciones.

Inicialmente se empleó un vial de borosilicato como reactor. En cada prueba de degradación se emplearon 2 sustratos de dimensiones 1x1.8 cm portadores del Bi_2O_3 , el volumen de solución coloreada empleado fue de 10 ml, la concentración fue variada entre 1×10^{-5} M y 1×10^{-6} M dependiendo de las condiciones que se establecían. Para las degradaciones del colorante anaranjado de metilo fue necesario bajar el pH a 3 para lo cual se empleó ácido clorhídrico HCl 38 % J.T. Baker como medio para reducir el pH.

Las películas fueron introducidas en el reactor, colocadas de manera que la cara de los sustratos donde se depositó la película estuviera en contacto con la solución coloreada y colocadas de manera que la luz incidiera sobre las muestras.

Se emplearon diferentes fuentes de luz para poder realizar una comparación de eficiencias del material depositado, los tipos de lámparas fueron: Luz UV de 7 watts, Luz Blanca de 7 watts y el simulador solar Oriel modelo 96000.

Debido a que al reactor debía llegarle solamente el tipo de luz establecido, se realizaron diseños de ciertas corazas que evitaran incidencias de alguna otra fuente de luz las cuales se pueden ver en la figura 3.1.

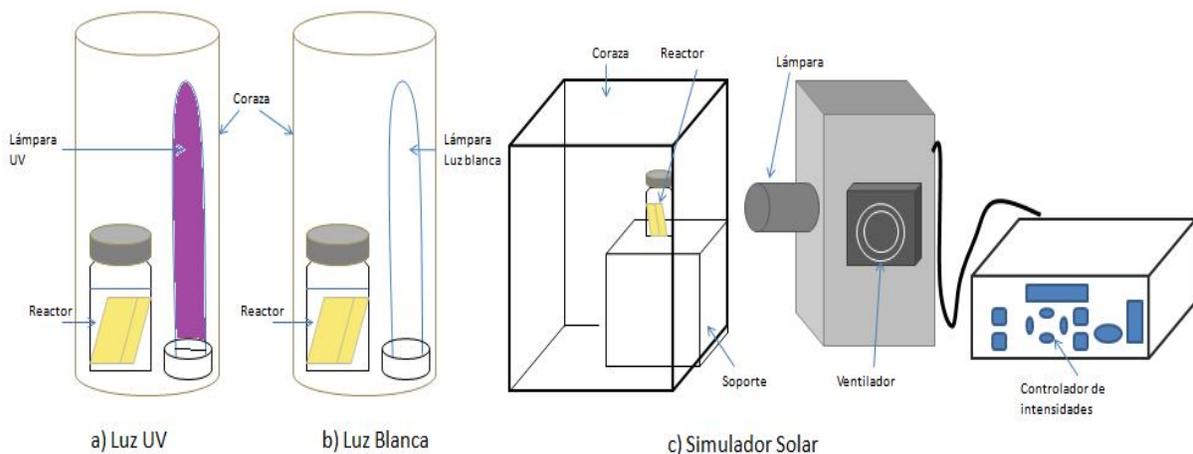


Fig 3.1.- Esquema de sistema de degradación para cada tipo de luz. a) Degradación con luz b) degradación con luz blanca c) degradación mediante el empleo de simulador solar.

Para conocer si la eficiencia de las películas de Bi_2O_3 se modificaba después de ser reutilizadas, se sometieron a varios ciclos de degradación, dependiendo de la respuesta de las películas se sometían a 3, 4 o 5 ciclos de degradación.

3.5.2 Reactor solar parabólico

Una vez obtenidas las mejores condiciones de degradación en el reactor a escala de laboratorio, se procedió a probar las películas en una escala mayor. Para ello se construyó en el laboratorio un reactor solar tipo Colector Parabólico Compuesto (CPC). Los datos de diseño fueron basados en referencias de trabajos reportados, tal es el caso del ángulo de aceptación en el colector solar, el cual se ha reportado que el óptimo es de 90° [44],[45]. Principalmente nos basamos en el reactor CPC elaborado en la Unidad Académica Juriquilla del Instituto de Ingeniería de la UNAM, para construir un reactor de recirculación (Ver Apéndice 1).

En la tabla se muestran las características del reactor y el colector solar construido:

Características del reactor		
Longitud Efectiva del tubo	12.7	cm
Volumen del Tubo pyrex	103	ml
Diámetro Interno	3.81	cm
Volumen Total	230	ml
Flujo	10	ml/s
Características del colector		
Área superficial del panel CPC	0.053105	m ²
Ángulo de aceptación	90	°

Las pruebas realizadas en el reactor se iniciaron aproximadamente a las 11 a.m. y se concluyeron a las 4:30 p.m., para tratar de captar la mayor radiación solar del día.

Se introdujeron 10 películas de óxido de bismuto depositadas sobre los sustratos de 2.5x2.5 cm en el reactor ocupando un área total de 62.5 cm². Mediante el empleo de un carril de madera se logró sostener las películas dentro del reactor, éstas fueron colocadas de manera que dos sustratos quedaran de espaldas poniendo en contacto las caras donde está depositado el material con la solución coloreada. En la Figura 3.2 se muestran las películas dentro del reactor solar así como el acomodo del colector. Y en la figura 3.3 se muestra la distribución de los equipos empleados para la degradación dentro del reactor solar.

Para ir siguiendo el decaimiento de la concentración del azul ácido 113 a lo largo de la reacción se empleó la absorbancia de líquidos en un espectrofotómetro (Ver apartado 3.7.1).



Fig 3.2.- Acomodo de las películas dentro del reactor.

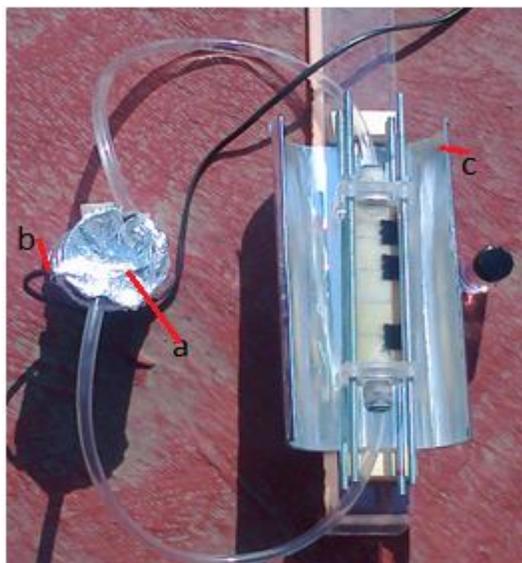


Fig 3.3.- Reactor solar. a) Tanque de Mezclado, b) Bomba, c) colector solar.

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el presente capítulo se expondrán los resultados obtenidos durante la experimentación. En primer lugar se presentarán las condiciones óptimas para la síntesis de las películas delgadas de óxido de bismuto, las propiedades físicas obtenidas y finalmente la respuesta fotocatalítica que presentaron en la degradación de colorantes.

4.1 Síntesis de películas

El laboratorio cuenta con dos sistemas de depósito por rocío pirolítico neumático. Estos sistemas son similares, pero las condiciones de depósito pueden variar ligeramente debido a la configuración del mismo. Dentro del desarrollo experimental se comenzó a trabajar en el sistema 1, pero en determinado momento presentó fallas por obstrucción en la boquilla de atomización, por lo que un lote de muestras (KB13 a KB16) se tuvo que depositar en el sistema 2. Cuando se reparó la falla, regresamos al sistema 1, pero debido al mantenimiento que se le hizo algunos parámetros se modificaron.

En la tabla 4.1 se muestran las condiciones de la solución precursora empleada para cada muestra, así como las condiciones de los depósitos realizados.

4.1.1 Preparación de la solución.

Las soluciones preparadas: 0.01 M de acetato de bismuto y 0.05 M de acetato de bismuto con sus respectivos disolventes, generaron una solución homogénea y estable. Como disolventes se optó por emplear solamente ácido acético y agua debido a que con ellos se presentó mayor facilidad de disolver el acetato de bismuto.

4.1.2 Temperatura óptima de depósito

Los depósitos de las muestras KB3 a KB7 se realizaron a diferentes temperaturas a partir de los 350°C hasta 455°C como se muestra en la tabla 4.1, con el fin de conocer las variaciones de algunas características físicas de las películas respecto a las temperaturas de depósito y su comportamiento en la degradación de colorantes. Mediante la experimentación realizada se determinó que la temperatura óptima es de 450°C; debido a que a esta temperatura los resultados de DRX mostraron solamente la presencia de la fase β -Bi₂O₃ (tabla 4.3).

Cabe mencionar que existe una excepción en las muestras KB13 y KB14, pues a pesar de haber sido depositadas a 450°C se obtuvieron otras fases. Esto puede deberse a que estas películas fueron depositadas en un equipo de rocío diferente (sistema 2), en el cual se tuvo un flujo de solución de 6 ml/min, lo que pudo influir en la formación de óxido de bismuto no estequiométrico.

4.1.3 Efecto del flujo de aire y del flujo de solución precursora

En las muestras KB1 y KB2 se vio el efecto del flujo del aire y del flujo de la solución precursora. En la muestra KB1 los flujos establecidos fueron de 80 ml/min y 1.49 ml/min para el aire y solución, respectivamente, y se observó un espesor muy pequeño (tabla 4.2), lo cual se vio reflejado en un bajo porcentaje de degradación del colorante.

Para el caso de la muestra KB2 donde se estableció un flujo de 100 ml/min y 3.9 ml/min para el aire y la solución respectivamente, se observó que estos flujos

eran tan altos que podían provocar que los sustratos se volaran de la base de estaño. Por otro lado, no se pudo observar la película sobre estos sustratos, por lo que no fue posible determinar su espesor. Posiblemente la fuerza del aire evitó que los precursores llegaran al sustrato para formar la película.

Finalmente se estableció que el flujo óptimo del aire y de la solución precursora es de 90 ml/min y 4 ml/min respectivamente, los cuales fueron empleados a partir de la muestra KB3, debido a que en esos flujos se observa un buen espesor de las películas (ver espesores en tabla 4.2).

Las muestras KB13 a la KB16 fueron depositadas en el sistema 2 de rocío pirolítico, así que se ajustó el flujo de la solución precursora para poder igualar las condiciones en que se estaba trabajando previamente.

Se pudo observar que en las muestras KB13 a KB16 el flujo de la solución se aumentó a 6 ml/min, en comparación al flujo de 4 ml/min que se había obtenido inicialmente; ello influyó mucho en los compuestos que se depositaron sobre el sustrato, que mediante DRX fueron identificados (tabla 4.3) notando la presencia de compuestos de óxidos de bismuto no estequiométricos y otras especies. Las muestras posteriores a la KB17 se sintetizaron en el equipo que se empleaba inicialmente (sistema 1), nuevamente se depositaron a un flujo entre 3.5 y 4 ml/min. Cabe mencionar que debido a los ajustes que se realizaron en dicho equipo, las características de las muestras depositadas tales como los espesores y rugosidades variaron con relación a los obtenidos previamente; sin embargo estas muestras igualmente funcionaron bien para la aplicación en fotocatalisis, por lo cual ya no se modificaron estos parámetros

4.1.4 Efecto de la distancia entre boquilla del sistema - sustrato

Se observó un efecto importante al variar la distancia de la boquilla de atomización al sustrato. Cuando se colocó el sustrato a una distancia de 22 cm la solución precursora no se alcanzó a evaporar y como consecuencia no se llevó a cabo completamente la reacción pirolítica (muestra KB1). Se aumentó la distancia a 29 cm y con ello se aseguró que la solución llegara al sustrato y que reaccionara adecuadamente para formar la película.

Los depósitos de las muestras KB13 a la KB16 que se realizaron en el sistema 2 de rocío pirolítico, tuvieron una distancia entre la boquilla del sistema y

el sustrato de 31cm. Las muestras KB18 a KB21 se depositaron nuevamente a una distancia de 29 cm aproximadamente, pero en esta ocasión se obtuvieron espesores muy pequeños (entre 0.1 μm a 0.25 μm). Este cambio de espesores tan drástico de las películas sintetizadas bajo las mismas condiciones que las muestras iniciales se debe a los arreglos realizados al equipo de rocío pirolítico, por lo que se decidió emplear una altura de 22 cm para los posteriores depósitos, donde se observó que se obtenían espesores mayores a 0.2 μm (tabla 4.2).

Tabla 4.1.- aCaracterísticas de la solución precursora y condiciones del rocío pirolítico para cada muestra.

Solución Precursora			Rocío Pirolítico					
Muestra	[CH ₃ COO Bi]o	Disolventes	Volumen de Solución	Temperatura de Depósito	Flujo Aire (ml/min)	Flujo Solución (ml/min)	Boquilla-sustrato (cm)	Tiempo Depósito
KB1	0.01	25% Acido Acético 37.5% Isopropanol 37.5%H ₂ O	100 ml	450°C	80	1.49	22	1hora 07min.
KB2	0.01	25% Acido Acético 37.5% Isopropanol 37.5%H ₂ O	94ml	450°C	100	3.9	29	24min 0s.
KB3	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	100 ml	350°C	90	4.1	29	24min 50s.
KB4	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	100 ml	380°C	90	4.1	29	24min 52s.
KB5	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	100 ml	400°C	90	4	29	25min 14s.
KB6	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	100 ml	425°C	90	4	29	25min 48.
KB7	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	100 ml	455°C	90	4.1	29	25min 51s.
KB8	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	97 ml	380°C	90	3.8	29	25min 48s.
KB9	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	99.1 ml	380°C	90	3.8	29	26min 05s.
KB10	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	99.5 ml	380°C	90	3.7	29	26min 50s.
KB11	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	100 ml	425°C	90	4	29	24min 58s.
KB12	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	100 ml	425°C	90	4	29	25min 8s.

KB13	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	100 ml	450°C	90	6.6	31	14min 50s.
KB14	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	100 ml	450°C	90	6	31	16min 23s.
KB15	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	100 ml	380°C	90	6.8	31	14min 43s.
KB16	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	100 ml	425°C	90	6.5	31	15min 22s.
KB17	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	100 ml	450°C	90	4.2	29	23min50s.
KB18	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	100 ml	450°C	90	4.5	29	21min38s.
KB19	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	100 ml	450°C	90	4.2	29	23min 48s.
KB20	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	100 ml	450°C	90	4	29	24min 11s.
KB21	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	103 ml	450°C	90	4.3	29	23min 40s.
KB22	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	100 ml	450°C	90	4.2	22	26min 0 s.
KB23	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	100 ml	450°C	90	3.8	22	26 min 36 s.
KB24	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	100 ml	450°C	90	3.7	22	26 min 45 s.
KB25	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	97.8 ml	450°C	90	3.7	22	26min 28 s.
KB26	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	98.3 ml	450°C	90	3.7	22	26min 58s.
KB27	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	99 ml	450°C	90	3.6	22	27min 25s.
KB28	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	99 ml	450°C	90	3.7	22	27min 0 s.
KB29	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	98.5 ml	450°C	90	3.6	22	27min 37s.

KB30	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	99 ml	450°C	90	3.7	22	26min 33 s.
KB31	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	99 ml	450°C	90	3.6	22	27min 40s.
KB32	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	99 ml	450°C	90	3.8	22	26min 18s.
KB33	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	98.7 ml	450°C	90	3.8	22	26min 05s.
KB34	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	98.8 ml	450°C	90	3.5	22	28min 27s.
KB35	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	99 ml	450°C	90	3.5	22	27min 58s.
KB36	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	100 ml	450°C	90	3.7	22	27min 0 s.
KB37	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	99 ml	450°C	90	3.5	22	28min 46s.
KB38	0.05	25%Acido Acético 75%H ₂ O	100 ml	450°C	90	3.7	22	27min 04s.

4.2 Caracterización de las películas

4.2.1 Espesores

Como se muestra en la tabla 4.2, los espesores no siguieron una tendencia clara respecto a la temperatura de depósito de las películas. Sin embargo cabe mencionar que el espesor teóricamente no es un factor trascendental para la aplicación de degradación del colorante anaranjado de metilo, no así la rugosidad de la película, debido a que al obtener una película rugosa se generan una mayor área de sitios activos en donde se puede llevar a cabo la reacción de degradación.

En la tabla 4.2 se muestra que los valores de espesores y rugosidades presentan una gran variación y en su gran mayoría son valores pequeños; ello podría explicarse debido a que en la técnica de rocío pirolítico se emplea una campana de extracción la cual hace variar la dirección del rociado. Otra posible causa es que tan centrado se encuentra el baño de estaño del cono que se forma al rociar la solución precursora. Además en algunos depósitos se percató de que al establecer el flujo de aire que se había empleado, en ocasiones el flujo se apreciaba menos intenso de lo que regularmente se manejaba.

Tabla 4.2.- Espesor y rugosidad promedio de todas las películas.

	Espesores	Rugosidad	Temperatura de depósito
Muestra	(μm)	(μm)	$^{\circ}\text{C}$
KB1	0.25	0.05	450
KB3	0.28	0.15	350
KB4	0.521	0.04	380
KB5	0.94	0.59	400
KB6	0.44	0.12	425
KB7	0.65	0.14	455
KB8	1.41	0.19	380
KB9	2.89	1.39	380
KB10	1.57	0.63	380
KB11	0.94	0.21	425
KB12	0.58	0.17	425
KB13	0.21	0.04	450
KB14	2.79	1.13	450
KB15	0.88	0.26	380
KB16	1.49	0.15	425
KB17	0.28	0.08	450
KB18	0.1	0.02	450
KB19	0.1	0	450
KB20	0.15	0.06	450
KB21	0.26	0.05	450
KB22	0.3	0.05	450
KB23	0.42	0.12	450

KB24	0.55	0.12	450
KB25	0.52	0.09	450
KB26	0.72	0.05	450
KB27	0.71	0.05	450
KB28	0.46	0.03	450
KB29	1.33	0.06	450
KB30	0.61	0.1	450
KB31	1.32	0.02	450
KB32	0.36	0.05	450
KB33	0.28	0.03	450
KB34	0.35	0.04	450
KB35	0.57	0.08	450
KB36	0.38	0.03	450
KB37	0.32	0.03	450
KB38	0.39	0.03	450

4.2.2 FTIR

En las pruebas de FTIR las muestras presentan bandas características de compuestos que se repiten en los espectros, donde se puede observar la presencia de Bi_2O_3 a un número de onda de 630 cm^{-1} [46, 47], aunque en algunos espectros este punto se desfasa; igualmente se puede apreciar otra banda centrada en 510 cm^{-1} perteneciente a la vibración de BiO_6 , asimismo para la banda localizada en 470 cm^{-1} que pertenece a la vibración de BiO_3 y finalmente en la banda 420 cm^{-1} caracteriza a las vibraciones Bi-O [48].

En la gráfica 4.1 se muestran los espectros de FTIR de las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas, en la cual observamos que en todas las muestras se identificó el Bi_2O_3 , de la misma manera el BiO_6 y BiO_3 . Asimismo se identificaron estas especies en las muestras KB8 a KB16, las cuales fueron sintetizadas en las mismas condiciones que KB4 y KB6 (gráfica 4.2 y 4.3).

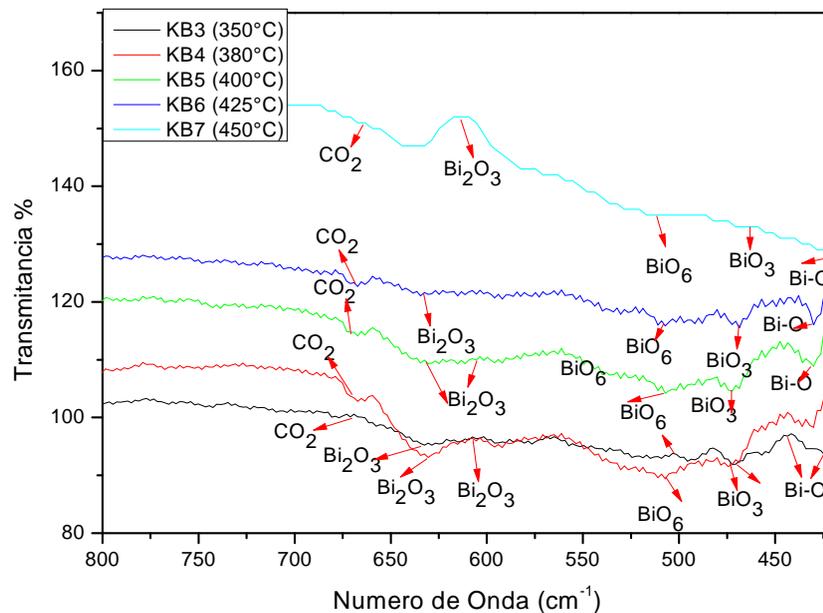
En la gráfica 4.3 se pueden comparar los espectros de FTIR de las muestras KB11 y KB12 que fueron sintetizadas en condiciones iguales, dando tratamiento térmico a la muestra KB12; de la misma manera las muestras KB13 y KB14 sintetizadas a iguales condiciones, donde KB13 se le aplicó tratamiento térmico; finalmente se le dio tratamiento térmico a la muestra KB15. Los tratamientos térmicos fueron realizados con el fin de conocer si ello ayudaba a obtener únicamente la presencia de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en las películas (condiciones de tratamientos tabla 4.10). En los resultados obtenidos (gráfica 4.3) se observa que no hay una diferencia notable entre las bandas de las muestras sin tratamiento térmico y con tratamientos.

Sin embargo en las muestras KB17 a KB21 se identificó solamente Bi_2O_3 , cabe mencionar que esta muestra fue sintetizada en las mismas

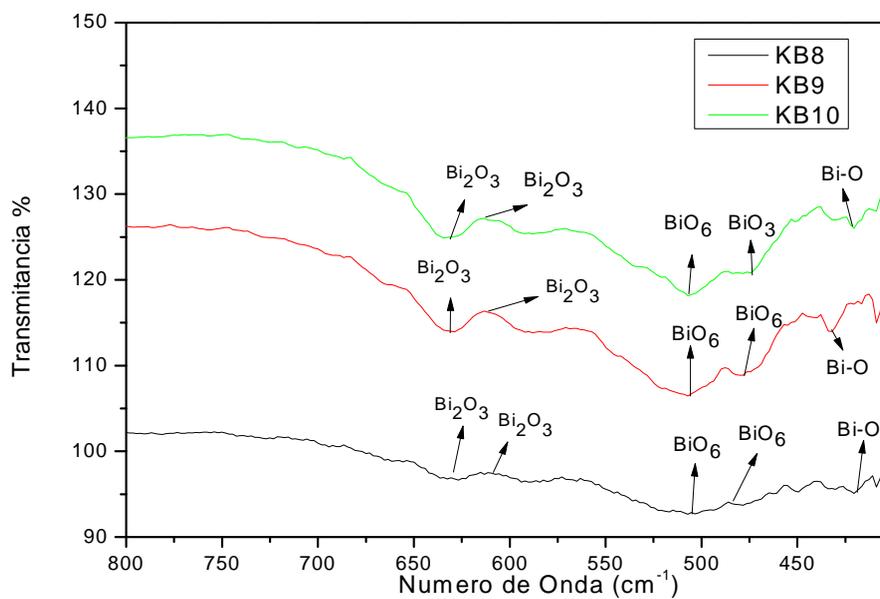
condiciones que la KB7, por lo cual se confirma que estas condiciones de depósito para estas muestras son las óptimas (gráfica 4.4).

Las muestras de la KB22 a la KB26 muestran la presencia de Bi_2O_3 además de BiO_6 (gráfica 4.5), posiblemente a que estas películas fueron depositadas a una distancia de 22 cm entre la boquilla del rociador y el sustrato (sistema 1 modificado), sin embargo esta decisión se había tomado para obtener películas con espesores mayores a $0.2 \mu\text{m}$, aún así se identifica la presencia de Bi_2O_3 . En los depósitos de las muestras posteriores a KB27 no se realizó depósito sobre silicio, por lo cual no se presentan resultados de FTIR para dichas muestras, sin embargo se establece que al haber sido depositadas en condiciones ya conocidas, se obtendrían espectros correspondientes al $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

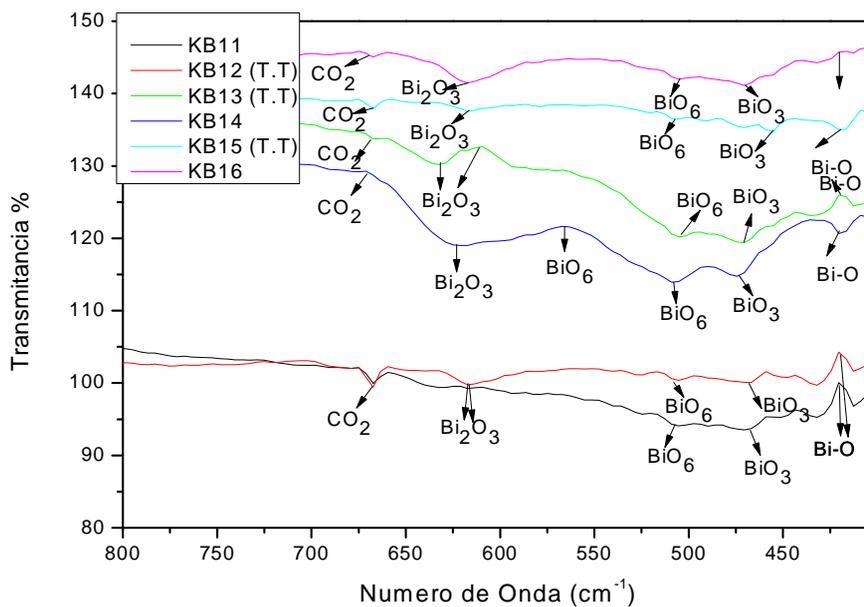
Los resultados de FTIR muestran la presencia del Bi_2O_3 y en algunos casos muestran la presencia de algunos otros compuestos, por lo cual estos datos fueron confirmados con el análisis por rayos X.



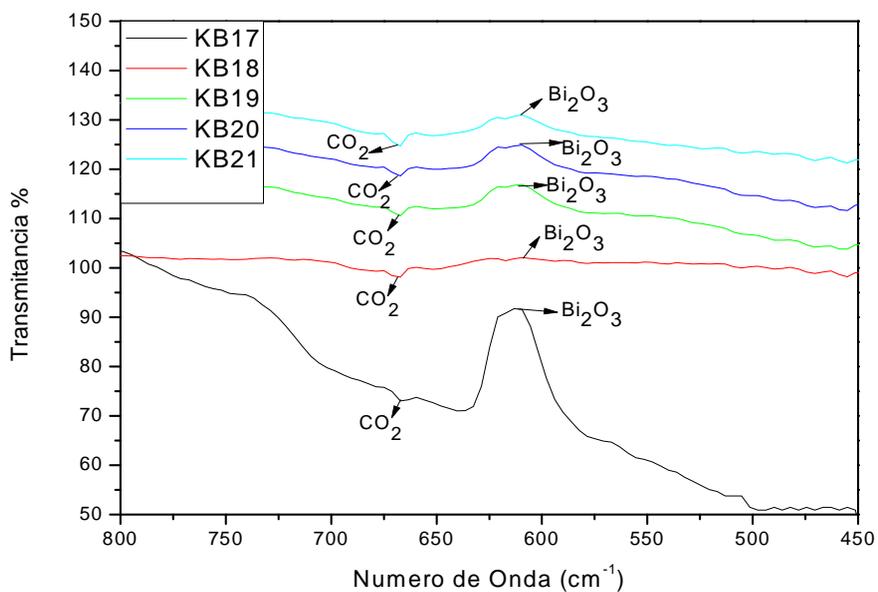
Grafica 4.1.- FTIR de las muestras KB3 a KB7



Grafica 4.2.- FTIR (muestras KB8-10) depositadas a las condiciones de la KB4.



Gráfica 4.3.- FTIR de muestras con y sin tratamiento térmico.



Gráfica 4.4.-FTIR de muestras KB17-KB21.

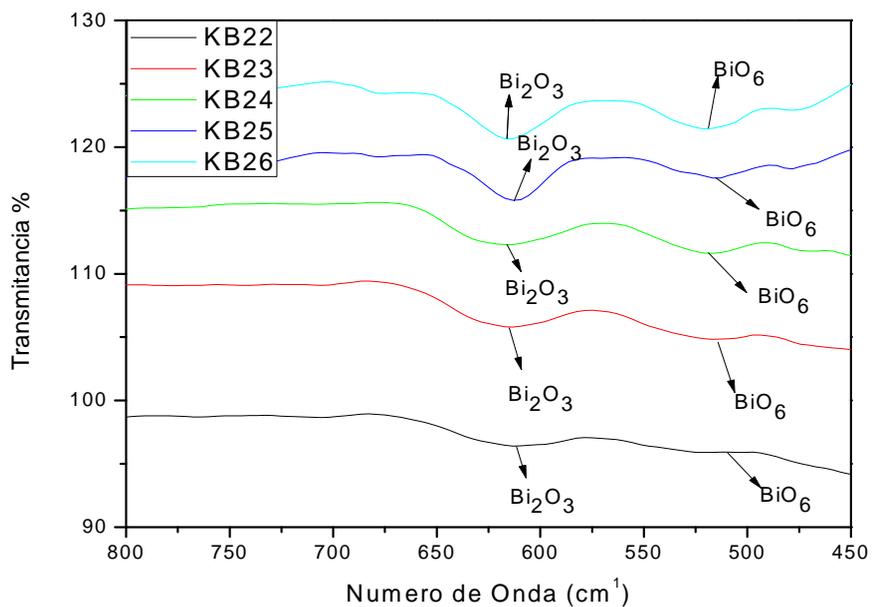


Fig 4.5.- FTIR de muestras KB22-KB26

4.2.3 DRX

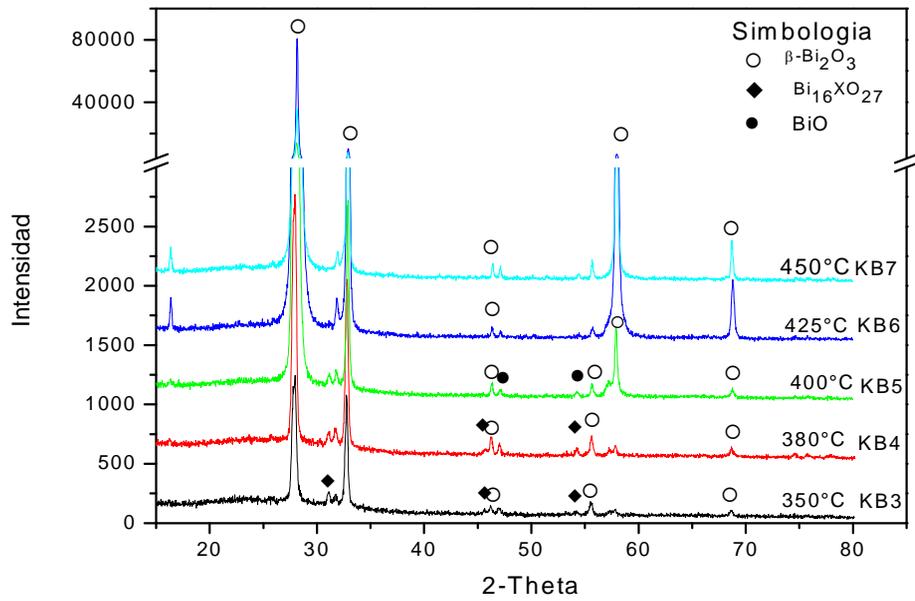
En la gráfica 4.6 se observan los espectros de DRX de las muestras depositadas a diferentes temperaturas y observamos que en las muestras KB6 y KB7 se presenta solamente la fase β -Bi₂O₃.

Se decidió depositar nuevas muestras con las condiciones de las películas nombradas como KB4, KB6 y KB7, las cuales mostraron buena actividad en la fotocatalisis, las nuevas películas fueron etiquetadas de la KB8 a KB16 (tabla 4.1), en cuyos espectros de DRX (gráfica 4.7, tabla 4.3) se obtuvo la presencia de óxidos de bismuto no estequiométricos; incluso en la muestra KB10 se observó la fase α - Bi₂O₃ (fase que no se desea sintetizar). Posiblemente a alguna variación en la temperatura durante el depósito generó la obtención de dicha fase. Además a las muestras KB12, KB13 y KB15 se les realizaron tratamientos térmicos antes de ser enviadas a DRX (condiciones de tratamientos térmicos en la tabla 4.10) lo cual podría explicar la presencia de los óxidos no estequiométricos en dichas muestras.

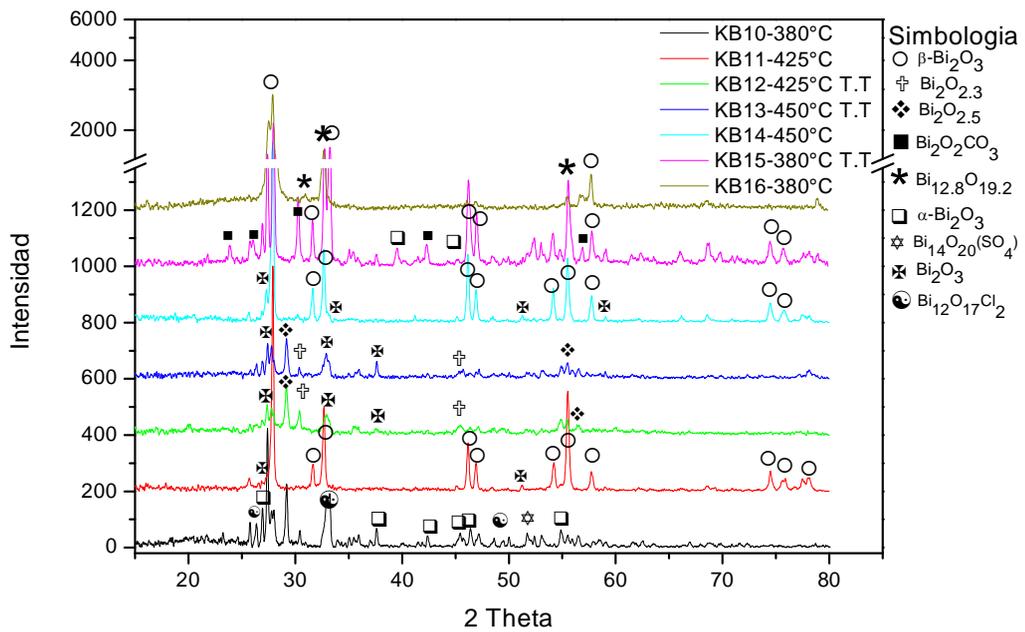
Debido a que la DRX es la técnica más confiable, se basó principalmente en dichos resultados para establecer las condiciones de síntesis de las películas que se emplearon en la degradación de colorantes. Debido a que en la muestra KB17 sintetizada en el sistema 1 que se utilizará para sintetizar las muestras restantes mostró la presencia de β -Bi₂O₃, se emplearon las condiciones a la que fue sintetizada (temperatura de depósito de 450°C, flujo de 4ml/min de la solución precursora, una distancia de 29 cm entre boquilla-sustrato distancia que posterior a la muestra KB22 fue corregida a 22 cm), las muestras KB18 a KB26 fueron depositadas a dichas condiciones y nuevamente se realizó DRX para algunas muestras (tabla 4.3) y en la gráfica 4.8 podemos observar el espectro de DRX para la muestra KB17, KB20 y KB26, en la cual efectivamente solo se obtuvo la fase β -Bi₂O₃. Las muestras posteriores a la KB26 ya no se les realizaron análisis por rayos X, pero se supone que al haber realizado los depósitos por rocío pirolítico a las condiciones óptimas que se establecieron, se logra depositar la fase β -Bi₂O₃.

Tabla 4.3.- Difracción de Rayos X

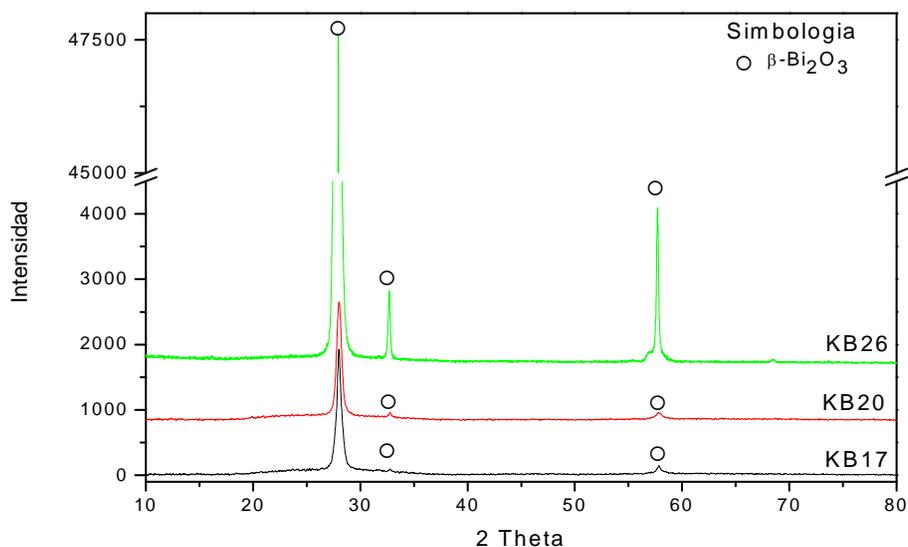
RAYOS X					
Muestra	T depósito (°C)	Componentes	Muestra	T depósito (°C)	Componentes
KB1	450	β -Bi ₂ O ₃ BiO	KB13	450	Bi ₂ O ₃ Bi ₂ O _{2.5} Bi ₂ O _{2.33}
KB3	350	β -Bi ₂ O ₃ Bi ₁₆ XO ₂₇	KB14	450	β -Bi ₂ O ₃ Bi ₂ O ₃
			KB15	380	β -Bi ₂ O ₃ α -Bi ₂ O ₃ Bi ₂ O ₂ CO ₃
KB4	380	β -Bi ₂ O ₃ Bi ₁₆ XO ₂₇	KB16	425	β -Bi ₂ O ₃ γ -Bi _{12.8} O _{19.2}
KB5	400	β -Bi ₂ O ₃ BiO	KB17	450	β -Bi ₂ O ₃
			KB18	450	β -Bi ₂ O ₃
KB6	425	β -Bi ₂ O ₃	KB19	450	β -Bi ₂ O ₃
KB7	455	β -Bi ₂ O ₃	KB20	450	β -Bi ₂ O ₃
KB8	380	β -Bi ₂ O ₃ Bi ₂ O _{2.33} Bi ₁₄ O ₂₀ (SO ₄) Bi ₁₂ O ₁₇ Cl ₂	KB21	450	β -Bi ₂ O ₃
			KB22	450	β -Bi ₂ O ₃
KB10	380	α -Bi ₂ O ₃ Bi ₁₄ O ₂₀ (SO ₄) Bi ₁₂ O ₁₇ Cl ₂	KB23	450	β -Bi ₂ O ₃
KB11	425	β -Bi ₂ O ₃ Bi ₂ O ₃	KB24	450	β -Bi ₂ O ₃
KB12	425	Bi ₂ O ₃ Bi ₂ O _{2.5} Bi ₂ O _{2.33}	KB25	450	β -Bi ₂ O ₃
			KB26	450	β -Bi ₂ O ₃



Gráfica 4.6.- DRX de muestras de Bi_2O_3 a diferentes temperaturas de depósito.



Gráfica 4.7.- DRX para comparación de tratamiento térmico.



Gráfica 4.8.- DRX de muestras KB17, KB20 y KB26 depositadas en condiciones óptimas.

4.2.4 Tamaño de Grano

Se determinaron los tamaños de grano para las muestras que presentaron solamente la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tabla 4.4) obteniendo tamaños de grano entre un intervalo de 29 a 84nm. Podemos observar en la tabla 4.4 una relación entre el espesor de la película y el tamaño de grano, lo cual era de esperarse, ya que al tener mayor espesor debería ser porque el depósito fue considerable o que los granos depositados son grandes. Aun con la diferencia de espesores y tamaños de grano, las películas presentaron una buena actividad en degradación fotocatalítica.

Tabla 4.4.- Diámetros de grano para películas sintetizadas.

Muestra	Espesores (μm)	T depósito ($^{\circ}\text{C}$)	d (nm)
KB18	0.10	450	29
KB19	0.10	450	29
KB20	0.15	450	29
KB17	0.28	450	32
KB24	0.55	450	77
KB25	0.52	450	50
KB7	0.65	455	74
KB26	0.72	450	84

4.2.5 MEB

La técnica de la Microscopía Electrónica de Barrido es una técnica de caracterización sofisticada para estudiar las superficies de las películas. A continuación se presentan las imágenes de MEB, en las cuales se muestra la morfología de algunas películas.

En la muestra KB7 (Fig 4.1a) se observan estructuras en el plano con bordes redondeados, a diferencia de las imágenes de las muestras KB11 (Fig 4.1b) y KB12 (Fig 4.1c) las cuales presentan una morfología de nanoplacas, que en algunas regiones se encuentran apiladas, especialmente en la muestra KB12 a la cual se le dio un tratamiento térmico a 500°C por una hora. Esto se observa también en las muestras KB13 (Fig 4.1d) y KB14 (Fig 4.1e) –sintetizadas en las mismas condiciones, donde la KB13 recibió un tratamiento térmico a 500°C por una hora. En el caso de las muestras KB17 a KB21 las cuales fueron depositadas en condiciones que se han mencionado como óptimas deberían presentar la misma morfología. En la Fig 4.1f se observa la imagen obtenida para la muestra KB21 en la cual se presentan cúmulos de estructuras redondeadas bien compactadas. Por lo cual podemos establecer una hipótesis acerca de que en éstos cúmulos pueden existir poros que permitan mayor área superficial y generen buena eficiencia en la degradación. Pero habría que estudiarlo con mayor detalle para confirmarlo.

A las muestras posteriores a la KB22 no se les realizó MEB, sin embargo al haber sido depositadas a las condiciones de la KB21 se consideran que presentan morfologías similares.

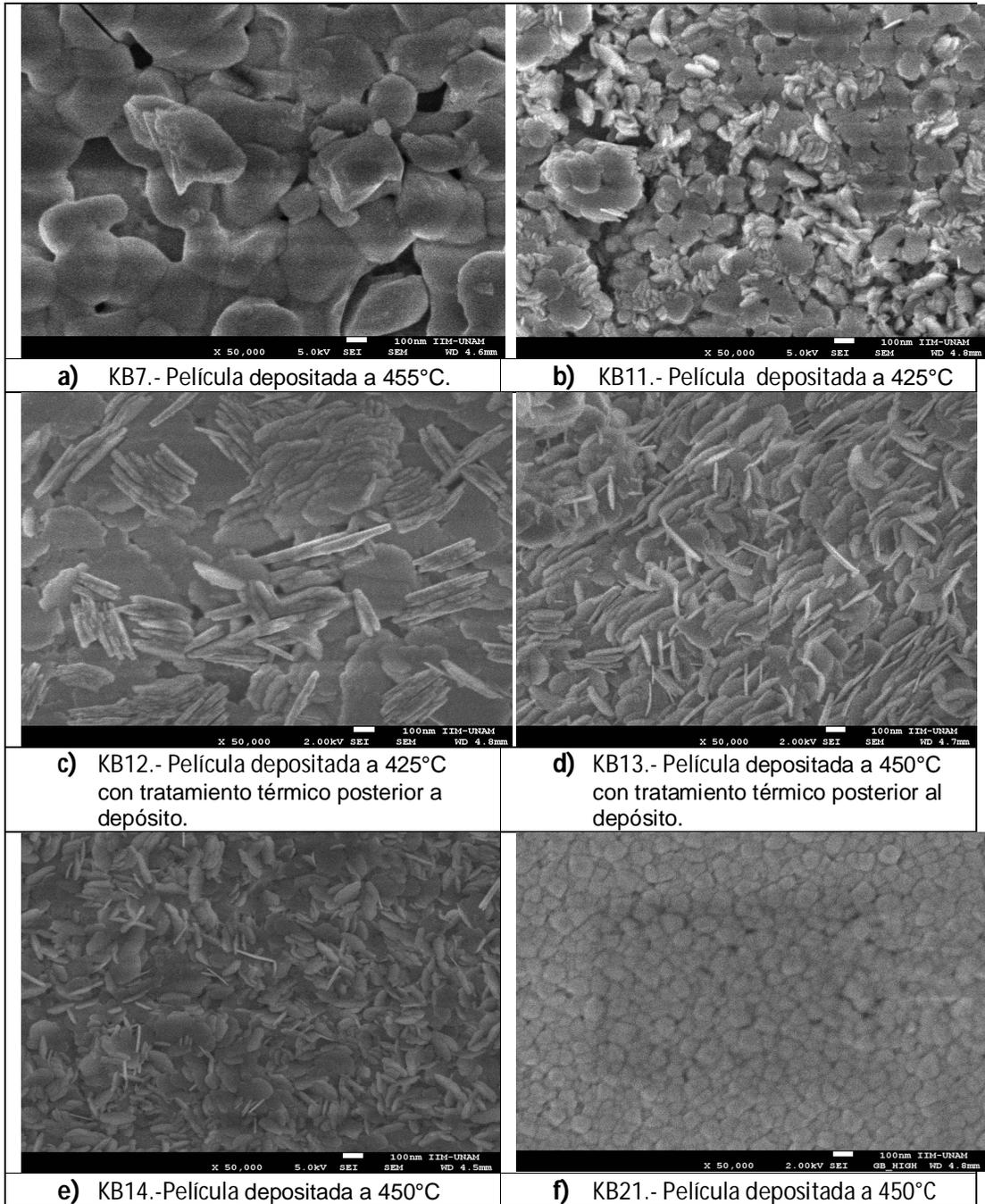


Fig 4.1.- Imágenes de SEM de películas de β -Bi₂O₃.

4.2.6 EDS

Se realizó un análisis de composición química por EDS para la muestra KB17 la cual se depositó en condiciones establecidas como óptimas. Por lo que el resto de las películas depositadas en estas condiciones deberían presentar resultados similares.

Los resultados que arroja el análisis químico son los porcentajes en peso de los elementos que se identificaron, no obstante, el software permite realizar los cálculos por estequiometría para arrojar los compuestos que forman. En la tabla 4.5 se muestran los porcentajes de cada uno de los componentes que fue identificado. Debido a que la película es muy delgada ocasiona que al incidir un haz de electrones penetre hasta el sustrato, generando la caracterización de los óxidos que pertenecen a la composición del vidrio, que es empleado como sustrato. Para contrarrestar este efecto podría variarse el voltaje del haz de electrones incidente, sin embargo, la limitante es la energía a la cual se excita el electrón más externo de los elementos a identificar, que para el bismuto es de 2.423 keV (una regla heurística sugiere que hay que hacer incidir el triple del valor de la energía), si se baja demasiado el voltaje no se podría identificar el bismuto y por ende el óxido de bismuto.

El poder eliminar la presencia del vidrio, es decir, hacer incidir el haz de electrones solamente en la película sintetizada hubiese ayudado a comprobar la presencia únicamente del óxido de bismuto, sin embargo, al percatarse de que no se identificó ningún otro compuesto fuera de los óxidos de la composición del vidrio y el óxido de bismuto, se puede considerar que se ha sintetizado nuestro material de estudio.

Tabla 4.5.- Resultados de EDS para la muestra KB17.

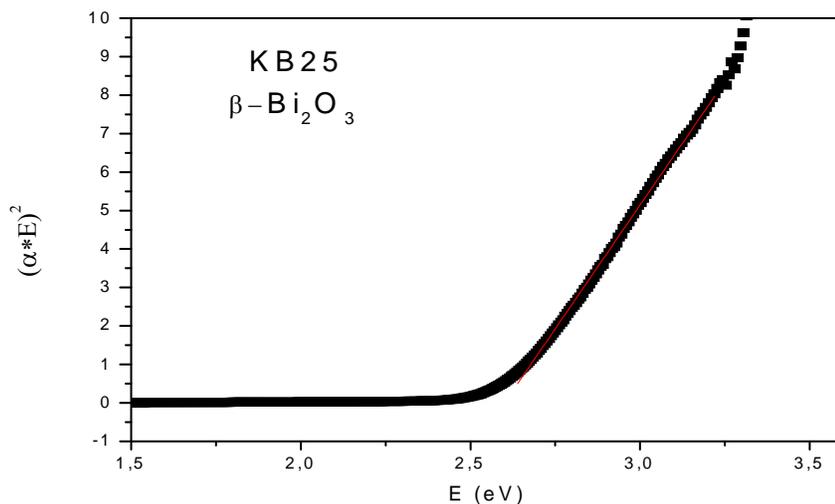
Formula	Composición (%)
CO ₂	26.66
Na ₂ O	10.15
MgO	3.66
Al ₂ O ₃	1.13
SiO ₂	42.09
CaO	1.92
Bi ₂ O ₃	14.4

4.2.7 Brecha óptica (reflectancia difusa)

Para conocer la banda de energía prohibida de las películas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se midió la reflectancia difusa de las películas en que se obtuvo dicha fase. A partir de los espectros de reflectancia se empleó el método de Kubelka-Munk para transformar los datos a una función de absorbancia, llamada función de Kubelka-Munk. Posteriormente se graficó $(\alpha \cdot E)^2$ vs. E (gráfica 4.9) donde α es el coeficiente de absorción y E la energía. Se hizo un ajuste en la parte lineal, la cual se extrapoló hasta su intersección con el eje de las abscisas, este punto corresponde al valor de la brecha de energía prohibida. La tabla 4.6 muestra los resultados obtenidos, los cuales se encuentran alrededor de un valor de 2.6 eV aproximadamente. Dado que el valor de la brecha prohibida del $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ resultó menor a 3.1 eV (energía que corresponde a radiación ultravioleta) se espera que este material pueda llevar a cabo reacciones fotocatalíticas utilizando luz visible. En algunos trabajos se ha reportado un valor de gap entre 2 eV y 3.96 eV[49].

Tabla 4.6.- Datos de gap para películas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Muestra	GAP (eV)
KB7	2.724
KB25	2.600
KB26	2.632
KB30	2.559
KB27	2.507
KB35	2.593
KB37	2.554



Gráfica 4.9.- Obtención del gap de la muestra KB25.

4.3 Degradación de Colorantes

La aplicación de las películas sintetizadas está enfocada a la degradación de colorantes textiles, en este trabajo se estudiaron específicamente el anaranjado de metilo (AM) y el azul ácido 113 (AA).

En las degradaciones realizadas se tomó la absorbancia de los colorantes a lo largo del tiempo como la concentración de los mismos. Asimismo, se empleó una cinética ajustada al modelo de Langmuir-Hinshelwood siguiendo un aparente primer orden de reacción. Por lo cual para conocer la constante de velocidad de reacción se empleó la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$$

Al graficar el logaritmo del cociente de la concentración inicial y la concentración a un tiempo "t" vs tiempo se obtiene la constante de velocidad de reacción. Y se observó que se tiene un coeficiente de correlación cercano a uno, por lo cual corroboramos que el proceso de degradación es de primer orden.

4.3.1 Degradación en reactor a escala de laboratorio

Empleando el reactor a escala de laboratorio se analizaron los efectos de diferentes parámetros que influyen en la degradación de colorantes mostrando los siguientes resultados.

4.3.1.1 Efecto del pH de la solución del colorante AM.

Para las muestras de la KB3 a KB7 el porcentaje de degradación en una solución de pH 6.5 del colorante AM 1×10^{-6} M bajo iluminación de luz UV 7w fue relativamente bajo (tabla 4.7). El máximo porcentaje de degradación en un tiempo de 150 minutos de exposición en luz UV lo alcanzó la muestra KB4 con un porcentaje de 7.28% y una constante cinética de 0.00058 min^{-1} ; debido a ello se decidió cambiar el pH de la solución del colorante a un pH de 3 (tabla 4.8) y se alcanzó un porcentaje de degradación de 57.9% en el mismo tiempo de exposición. Al realizar la degradación tanto en pH 6.5 y 3 bajo la misma iluminación se obtuvo una máxima degradación en las muestras KB4.

Tabla 4.7.- Degradación de AM a un pH 6 y constante cinética.

Degradación de AM 1×10^{-6} M				Cinética
Muestra	Tiempo (min)	pH AM	%Degradación	$k(\times 10^{-3} \text{min}^{-1})$
KB3	150	6.5	7.0	0.45
KB4	150	6.5	7.28	0.58
KB5	150	6.5	6.59	0.22
KB6	150	6.5	6.18	0.49
KB7	150	6.5	5.07	0.40

Tabla 4.8.- Degradación de AM a un pH 3 y constante cinética.

Degradación de AM 1×10^{-6} M				Cinética
Muestra	Tiempo (min)	pH AM	%Degradación	$k(\times 10^{-3} \text{min}^{-1})$
KB3	150	3	50.57	5.51
KB4	150	3	57.9	6.57
KB5	150	3	40.36	4.57
KB6	150	3	41.48	4.57
KB7	150	3	54.4	3.97

Para corroborar el efecto del pH se emplearon las muestras KB8 a KB10 y KB20 las cuales tienen las mismas condiciones de depósito de la muestra KB4. La muestra KB8 se empleó para degradar AM 1×10^{-6} M en pH de 4, la muestra KB9 se empleó para degradar AM 1×10^{-6} M en pH de 2, se empleó pH de 5 en la muestra KB10 y en la KB20 se realizó la degradación en pH 3; empleando luz UV como fuente de iluminación para éstos casos. De acuerdo a los datos obtenidos y que se muestran en la tabla 4.9, se puede confirmar que conforme disminuye el pH de la solución de AM se obtienen mejores porcentajes de degradación. Se aprecia claramente que a pH cercanos al neutro se tiene muy bajo porcentaje de degradación, sin embargo se observó que a un pH de 2 la película se desprendió del sustrato, posiblemente es un medio muy ácido por lo cual generó el desprendimiento. Por lo tanto, se estableció que el pH óptimo es de 3.

Tabla 4.9.-Degradación de AM a diferentes pH y sus constantes cinéticas respectivas.

Degradación de AM 1x10 ⁻⁶ M		Cinética		
Muestra	Tiempo (min)	pH AM	%Degradación	k(x10 ⁻³ min ⁻¹)
KB9	150	2	95.68	20.25
KB20	150	3	78,11	9.55
KB8	150	4	69.96	8.46
KB10	150	5	16.86	1.21

En la Fig 4.3.1 se muestra una tabla de especiación del colorante anaranjado de metilo con base en el pH, donde se muestra que la estructura del colorante a pH's ácidos debilita el doble enlace entre los nitrógenos y estabiliza la estructura con un enlace N-H, enlace que necesita una mayor energía para romperse, en comparación con la necesaria para romper un doble enlace. Lo cual explica los altos porcentajes de degradación a pH's ácidos[50].

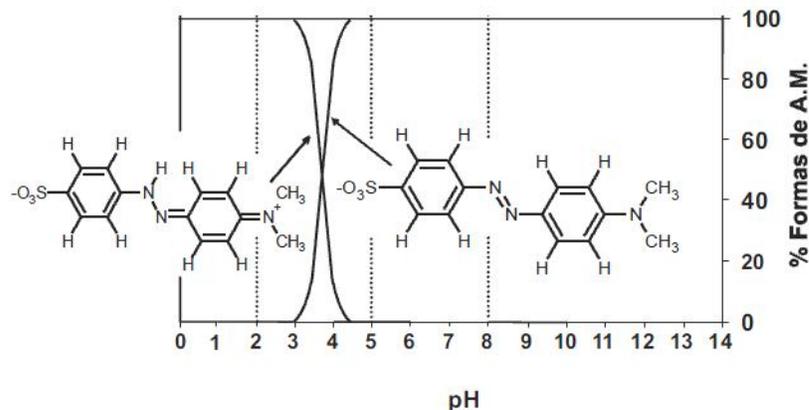


Fig. 4.3.1.- Estructura del anaranjado de Metilo a diferentes pH's [50].

4.3.1.2 Efecto del tratamiento térmico posterior al depósito

Debido a que en la muestra KB4 en el análisis por DRX mostró la presencia de cromobismita aparte de la fase β -Bi₂O₃, y en las muestras KB6 y KB7 solamente muestra la presencia de β -Bi₂O₃, se decidió sintetizar películas a condiciones de estas últimas. Debido a que se desea realizar la evaluación de la actividad fotocatalítica del β -Bi₂O₃.

Las muestras KB11 y KB12 fueron depositadas en las mismas condiciones (condiciones de KB6) y las muestras KB13 y KB14 depositadas a condiciones de la KB7, aunque estas dos últimas se depositaron en un sistema 2 de rocío pirolítico. Las muestras KB4 y KB6 se repitieron en el sistema 2, denominando dichas muestras como KB15 y KB16 respectivamente.

Se resolvió analizar si el realizar tratamientos térmicos permitían que los precursores alcanzaran a reaccionar completamente y formar únicamente la fase β -Bi₂O₃.

Para las muestras KB12, KB13 y KB15 se realizó tratamiento térmico posteriormente a su depósito, tanto a los sustratos grandes y a los escalones; los escalones fueron enviados a análisis de rayos X y los sustratos grandes se emplearon para la degradación del colorante AM. Las condiciones de los tratamientos térmicos se muestran en la tabla 4.10.

En la gráfica 4.7 de DRX se observa que en las muestras que se emplearon para los tratamientos térmicos presentaron varios picos que corresponden a óxidos de bismuto no estequiométricos, a diferencia de los espectros de DRX de las muestras que no se les realizó tratamiento térmico y que fueron sintetizadas a las mismas condiciones (KB11-KB12, KB13-KB14). Estas últimas presentan la fase β de óxido de bismuto y bismuto estequiométrico (tabla 4.3).

Tabla 4.10.- Condiciones de Tratamientos térmicos

MUESTRAS CON TRATAMIENTO TÉRMICO		
Muestra	Tiempo (hrs)	Temperatura tratamiento (°C)
KB12	1	500
KB13	1	500
KB15	1	400

Tabla 4.11.-Degradación de AM a pH 3 y sus constantes cinéticas respectivas, con y sin tratamiento térmico (T.T).

Degradación de AM 1x10⁻⁶ M					Cinética
Muestra	T.T.	Tiempo (min)	pH del AM	%Degradación	k(x10⁻³ min⁻¹)
KB11	-	120	3	75.32	11.5
KB12	✓	120	3	81.23	14.2
KB13	✓	120	3	91.27	14.03
KB14	-	120	3	90.48	12.73
KB15	✓	120	3	82.61	9.85
KB16	-	120	3	91.51	13.97

En la tabla 4.11 se muestran los resultados obtenidos de la degradación de las muestras KB11 a KB16. De acuerdo a los resultados de la degradación del colorante AM se puede apreciar que las muestras que recibieron tratamiento térmico posterior a su depósito presentaron una capacidad de degradar el colorante AM muy semejante a las que no se sometieron a tratamiento. Sin embargo al observar que en las muestras que sometidas a tratamientos térmicos presentan óxidos de bismuto no estequiométricos, se decidió no realizar los tratamientos térmicos posteriores a los depósitos.

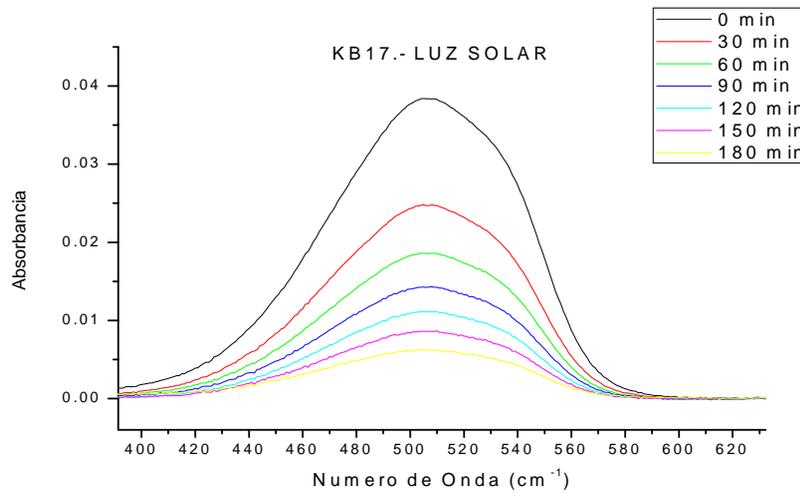
4.3.1.3 Degradación empleando diferentes longitudes de onda

Con el fin de conocer la eficiencia de las películas empleando diferentes longitudes de onda se depositaron muestras con las mismas condiciones de depósito nombradas de la KB17 a la KB21 (tabla 4.1). Los tipos de luz a analizar fueron: luz UV, luz blanca y luz solar mediante el empleo de un simulador solar.

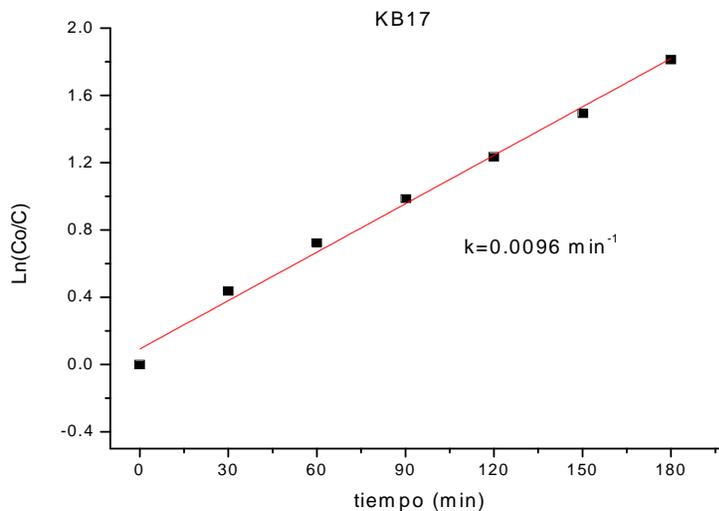
Para las degradaciones se empleó anaranjado de metilo $1 \times 10^{-6} \text{M}$ con pH 3. En la tabla 4.12 se muestran el tipo de luz empleada, así como los porcentajes y cinética obtenida en cada degradación.

La gráfica 4.10 presenta la degradación del AM a lo largo del tiempo de exposición en la luz solar, donde se plasma claramente como la concentración (Absorbancia) decae indicando la degradación del colorante. Asimismo en la gráfica 4.11 se muestra la gráfica $\ln(C_0/C)$ Vs tiempo, la cual nos permite conocer la velocidad de reacción considerando un primer orden de reacción. Ambas gráficas se obtuvieron para cada degradación realizada, ya que con ello conocemos la constante de reacción y el porcentaje de degradación obtenido.

En la gráfica 4.12 se logra comparar el porcentaje de degradación para cada una de las iluminaciones a un tiempo de 180 min, por lo que se observa que el empleo de la luz solar a una potencia de 150 watts fue la que generó un mayor porcentaje de degradación, seguida de la luz solar a 40 watts y luz UV, siendo la luz blanca la que tuvo menor actividad alcanzando un 58% de degradación. Sin embargo, se pudo comprobar que las películas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ son capaces de activarse con luz visible.



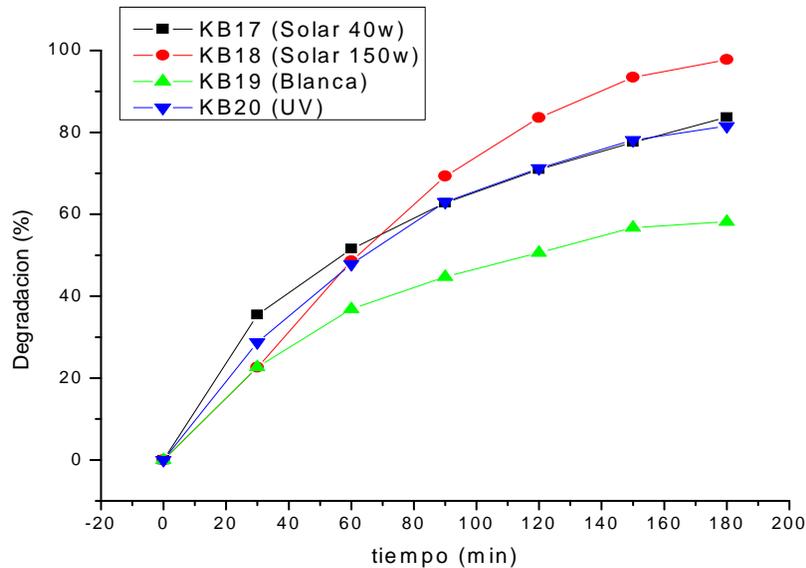
Gráfica 4.10.- Degradación de AM en luz solar



Gráfica 4.11.- Obtención de velocidad de reacción mediante gráfica de reacción de primer orden.

Tabla 4.12.- Degradación de AM a diferentes fuentes de iluminación.

Muestra	Tipo de luz	Degradación de AM 1×10^{-6} M			Cinética
		Tiempo (min)	pH del AM	%Degradación	$k(\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$
KB17	Solar (40w)	180	3	83.6	9.6
KB18	Solar (150w)	180	3	97.76	20.8
KB19	Blanca	180	3	58.1	4.79
KB20	UV	180	3	81.5	9.55



Gráfica 4.12.- Comparación de degradación con diferentes iluminaciones.

4.3.1.4 Ciclos de degradación

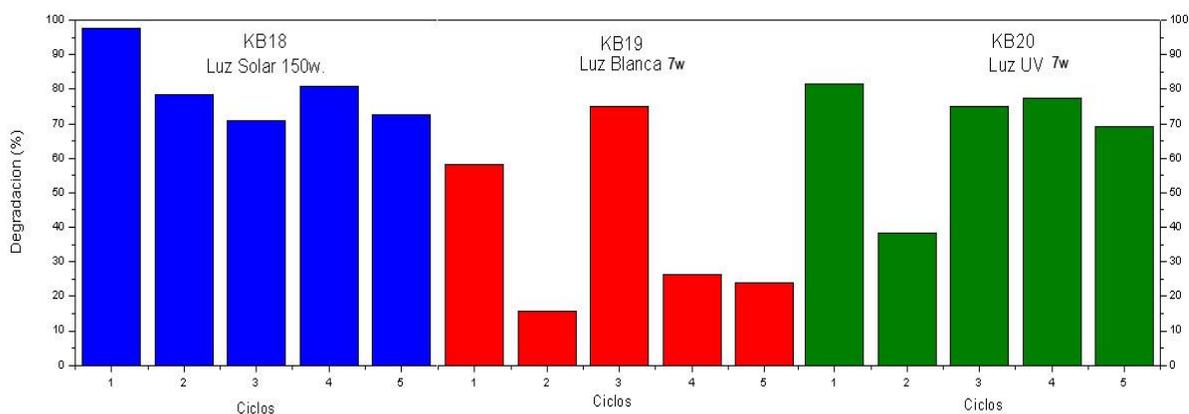
Con el fin de conocer la eficiencia de las películas a lo largo de varios ciclos de degradación se emplearon las muestras KB18, KB19 y KB20 para cinco ciclos empleando el tipo de luz ya establecido en la tabla 4.12 y de la misma manera se empleó una solución de anaranjado de metilo $1 \times 10^{-6} \text{M}$ con pH 3.

Es importante mencionar que debido al decaimiento en el porcentaje de degradación de cada una de las muestras del ciclo 1 al ciclo 2 (tabla 4.13), se decidió realizar un tratamiento térmico de 10 minutos, previo a cada degradación con el fin de eliminar partículas orgánicas del colorante que pudiesen haber causado un ensuciamiento de la película y por ende menos espacios activos para realizar la fotocatalisis. Dichos tratamientos fueron realizados previamente a la degradación del ciclo 3, 4 y 5, sometiendo a las películas a un tratamiento térmico de: 400°C por 10 minutos. Notando que en las muestras KB19 y KB20 el porcentaje de degradación del colorante aumentó del ciclo 2 al 3 lo cual de cierta manera confirma nuestra hipótesis, excepto en la luz solar a una potencia de 150 watts, la cual en el 3er ciclo presentó prácticamente el mismo porcentaje de degradación que en su ciclo anterior y fue hasta el 4to ciclo donde presentó un incremento en el porcentaje de degradación; sin embargo para los ciclos del 2 al 5 el porcentaje de degradación fue prácticamente igual (gráfica 4.13), lo cual indica que el tratamiento térmico no influyó considerablemente como lo fue para los otros tipos de luz.

Los resultados obtenidos muestran claramente que la eficiencia de la película baja a lo largo de los ciclos de degradación, lo cual indica el desgaste de las mismas a lo largo de su uso (gráfica 4.13). Para el caso de la luz blanca se observa que hay un notable desgaste de la película, debido a que el porcentaje de degradación del ciclo 1 al 5 decae de un 58% a 23% respectivamente. No siendo así para la muestra KB20 donde se empleó luz UV, la cual en general se mantuvo en un porcentaje de degradación de 75% en los ciclos 3 y 4, siendo 69.1% el porcentaje de degradación en el quinto ciclo, generando un 12% de decaimiento respecto al ciclo 1. Para el caso de la luz solar a una potencia de 150w, el porcentaje de degradación más bajo fue del 70%, sin embargo fue la única muestra que logró degradar casi un 100% en su primer ciclo de degradación.

Tabla 4.13.-Ciclos de degradación.

Ciclo	KB18 (Luz Solar 150w)		KB19 (Luz Blanca)		KB20 (Luz UV)	
	Degradación (%)	$k(\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	Degradación (%)	$k(\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	Degradación (%)	$k(\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$
1	97.76	20.8	58.1	4.79	81.5	9.55
2	78.47	8.93	15.65	0.848	38.13	2.69
3	70.768	7.03	75.14	0.007.92	75.1	0.63
4	80.755	9.35	26.289	0.128	77.35	0.47
5	72.488	7.15	23.86	0.265	69.133	0.341

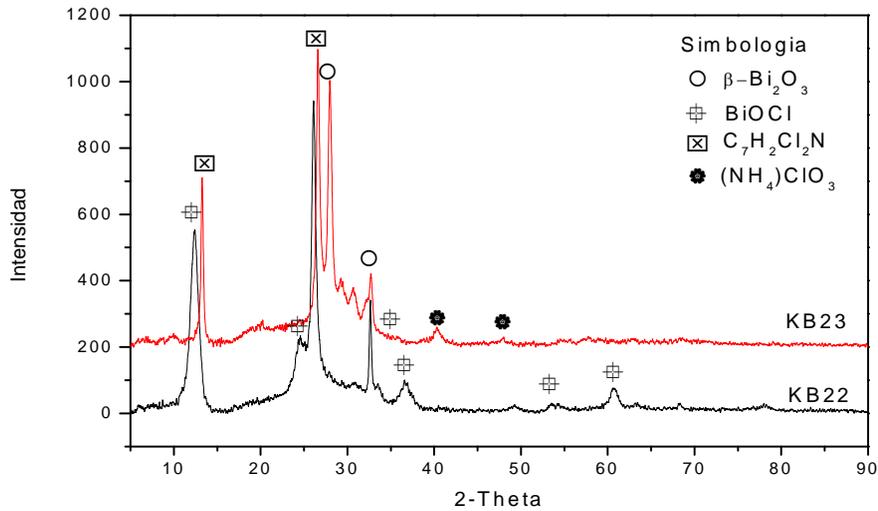


Gráfica 4.13.- Comparación entre los porcentajes de degradación obtenidos con las diferentes fuentes de iluminación en cada ciclo.

Posteriormente a los ciclos de degradación de las muestras KB18, KB19 y KB20 se observó un cambio en la coloración de las películas; como ya se había mencionado, las películas sintetizadas presentaban una coloración amarillenta; sin embargo posteriormente a los ciclos de degradación se observaron blancas, por lo cual se enviaron a rayos X para identificar si aún teníamos el $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Los resultados mostraron la presencia de BiOCl en todas las películas, lo cual quiere decir que el material se convirtió de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a BiOCl debido a la reacción con el HCl con el que fue bajado el pH de la solución coloreada. Por lo cual se decidió reproducir las condiciones de degradación de la muestra KB18 la cual presentó un mejor porcentaje de degradación en los ciclos, y hacer otros ciclos de degradación modificando el pH de la solución de anaranjado de metilo a 4. En la tabla 4.14 se muestran las condiciones de degradación de las nuevas películas denominadas KB22 y KB23. Previamente a cada ciclo ambas muestras se sometían a un tratamiento térmico de 400°C por 10 min para eliminar residuos de colorante que pudiesen perturbar la degradación. Al finalizar los ciclos se analizaron las películas mediante la técnica de DRX para observar si el material continúa convirtiéndose a BiOCl que en la literatura lo han reportado como un buen fotocatalizador [51], además ha sido aplicado para degradación de compuestos orgánicos [52], lo cual puede explicar la capacidad para degradar durante varios ciclos. Los resultados de DRX de las películas degradadas mostraron la presencia de BiOCl en la muestra KB22, la cual se convirtió a BiOCl completamente y en la KB23 se detectaron ambos compuestos BiOCl y Bi_2O_3 además de algunos otros compuestos (Gráfica 4.14).

Tabla 4.14.- Condiciones de degradación

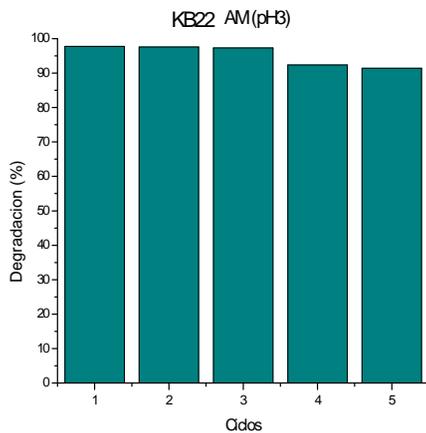
Muestra	Tipo de luz	Condiciones de Degradación		
		Tiempo (min)	pH del AM	[AM]
KB22	Solar (150w)	180	3	1×10^{-6} M
KB23	Solar (150w)	180	4	1×10^{-6} M



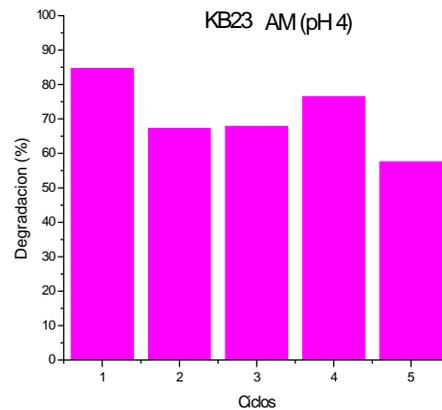
Gráfica 4.14.- DRX de muestras KB22 y KB23 posterior a su empleo en la degradación de colorantes.

Tabla 4.15.- Resultados de degradación de muestras KB22 y KB23..

Ciclo	KB22 (ph 3)		KB23 (ph 4)	
	Degradación (%)	$k(\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	Degradación (%)	$k(\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$
1	97.76	12.62	84.59	10.3
2	97.61	14.5	67.28	6.13
3	97.4	22.98	67.81	6.14
4	92.39	15.32	76.39	8.06
5	91.43	13.85	57.47	4.97



Gráfica 4.15.- Degradación de AM (ph 3) en varios ciclos.



Gráfica 4.16.- Degradación de AM (ph4) en varios ciclos.

En la tabla 4.15 se muestran los porcentajes de degradación de las películas KB22 y KB23 así como las constantes cinéticas obtenidas para cada uno de los ciclos. En la gráfica 4.15 podemos observar que la muestra KB22 no decreció tanto su actividad a lo largo de los ciclos de degradación del colorante como se vio en la degradación de la muestra KB18. Ambas muestras fueron degradadas en las mismas condiciones, sin embargo la diferencia es el espesor de las películas donde KB18 tiene solo 0.1 μm y KB22 0.6 μm , con lo cual se puede aludir la influencia del espesor para contrarrestar el desgaste que pueden tener las películas en los ciclos de degradación.

Comparando la secuencia de degradación de las películas KB22 y KB23 (gráfica 4.15 y 4.16) se puede observar que la muestra KB22 no decrece considerablemente su porcentaje de degradación a lo largo de los ciclos, por el contrario en la muestra KB23 se presenta una mayor variación en el porcentaje de degradación, incluso se nota un incremento en la degradación del ciclo 3 al ciclo 4, lo cual pudiera deberse a que al tener un pH de 4 el $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se convierta lentamente a BiOCl, y al tener cierto porcentaje de ambos materiales (fotocatalizadores) genere una mayor eficiencia para la degradación del colorante en comparación con el $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Es más, se reportan trabajos en los que emplean una mezcla de estos materiales para la degradación de compuesto orgánicos [26]. Incluso al finalizar el 5to ciclo de degradación el análisis de DRX muestra que aún hay presencia de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y del BiOCl.

Para tratar de evitar la transformación del material a BiOCl por efecto del HCl, se realizó una prueba de degradación con la película KB24, empleando ácido acético para bajar el pH a 3 de la solución del colorante, sin embargo después de transcurridos 60 minutos de reacción se observó que la película comenzó a desprenderse obteniendo hasta ese momento un porcentaje de degradación de 26%.

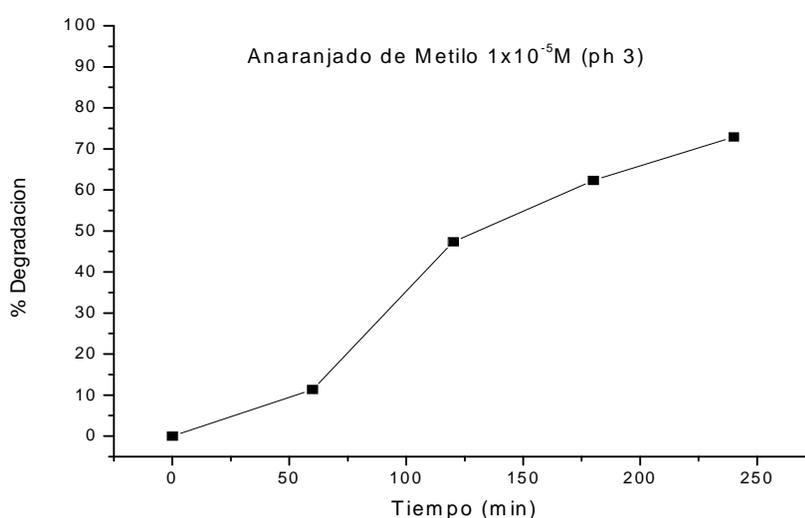
4.3.1.5 HPLC

El HPLC es una técnica más exacta en comparación con la absorbancia de líquidos para la determinación de la concentración de la solución del colorante y determinar el porcentaje de degradación que se logra realmente.

Esta prueba se empleó solamente con el colorante anaranjado de metilo empleando la muestra KB38, en una solución con concentración 1×10^{-5} M con un pH de 3 y un volumen de solución de 12.5 ml para dos películas de 1×1.8 de dimensiones, empleando luz solar como fuente luminosa. Como se muestra en la gráfica 4.17, se logró un 72% de degradación con una constante de reacción de 0.00606 min^{-1} .

No se habían realizado degradaciones previas con una concentración de 1×10^{-5} M de anaranjado de metilo; sin embargo las degradaciones que se realizaban con 1×10^{-6} M expresan una degradación de aproximadamente 97%.

Es importante mencionar es más lento el proceso de degradación cuando se aumenta la concentración, debido a que las partículas de colorantes que se encuentran en el seno de la reacción tienen que llegar al material para que puedan ser degradados y al haber más partículas de colorante en la solución, el transporte hacia el material es obstruido por otras partículas de colorante.; Por lo cual era de esperarse que se obtuviera un menor porcentaje de degradación al tener una mayor concentración. Así que con la técnica de HPLC se confirma la validez del empleo de la absorbancia de líquidos como parámetro para conocer la concentración de la solución a lo largo del tiempo y obtener los porcentajes de degradación.



Gráfica 4.17.- Seguimiento de degradación del Anaranjado de Metilo por HPLC.

4.3.1.6 TOC

Las mediciones del carbono orgánico total (TOC) se realizaron empleando la solución de anaranjado de metilo de la degradación seguida por HPLC.

Como ya se ha mencionado, el TOC nos proporciona información de la cantidad de mineralización que se logra durante la degradación del colorante.

Los resultados obtenidos para las pruebas del TOC fueron al contrario de lo esperado. Se esperaban valores iniciales altos de TOC y al finalizar la degradación se suponían valores menores. Sin embargo, los valores finales fueron mayores a los iniciales, como se indica en la tabla 4.16. Esto se explica debido a la posibilidad de que en la película depositada existieran algunas partículas del precursor. Como el precursor (acetato de bismuto) tiene un componente orgánico, al estar en contacto con el agua pudo disolverse y arrojar una lectura de TOC mayor al final de la reacción que lo medido inicialmente.

Para comprobar esta hipótesis se propuso simular el procesos de degradación pero sustituyendo la solución del colorante por agua destilada. La película en agua se expuso a las mismas condiciones en las que se realizó el experimento previo (pH del agua de 3, exposición a luz solar durante el mismo tiempo) y al finalizar se midió el TOC del agua. El valor de TOC al final fue distinto de cero, por lo tanto el carbono efectivamente proviene de la película. Para conocer el TOC real de la degradación se realizó la diferencia entre los valores del TOC del colorante y del TOC del agua al final, como se muestra en la tabla 4.16. Con esto se obtuvo una mineralización del 35%.

Tabla 4.16.- TOC (Carbono Orgánico Total), TC (Carbono Total), IC (Carbono Inorgánico)

	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)
AM_inicial	2.599	3.185	0.586
AM_final	3.809	4.432	0.623
Película_agua	5.489	5.88	0.391
TOC FINAL REAL	1.68 mg/L		
MINERALIZÓ	0.919 mg/L		

4.3.1.7 Degradaciones con azul ácido

Debido a que al bajar el pH de la solución del anaranjado de metilo el material se transforma a BiOCl , se optó por degradar otro colorante que a pH neutro permitiera obtener buenos resultados sin transformar el material en cuestión ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$), así que se empleó azul ácido 113 (AA).

La muestra KB25 se empleó para 1 ciclo de degradación obteniendo un porcentaje de 71.7% de colorante degradado, por lo cual se decidió aumentar la concentración del colorante a 1×10^{-5} M y emplear la muestra KB26 para la degradación. Los resultados de las degradaciones, así como las condiciones de la solución de AA, se muestran en la tabla 4.17.

Tabla 4.17.- Condiciones de degradación y porcentajes de degradación para azul ácido 113.

Muestra	Tipo de luz	Condiciones de Degradación		Resultados de Degradación	
		pH del AA	[AA]	Degradación (%)	$k(\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$
KB25	Luz Solar 150w	8	1×10^{-6} M	71.7	7.04
KB26	Luz Solar 150w	8	1×10^{-5} M	59.2	3.64

Los resultados de la degradación de la muestra KB26 mostraron un porcentaje de degradación menor en comparación con la KB25, por lo cual se logra distinguir que al aumentar la concentración se presenta una mayor dificultad para romper los enlaces azo de las moléculas orgánicas, que son los que dan la coloración, debido a que disminuye la velocidad de transporte.

Sin embargo, observando que se tiene un porcentaje razonable de degradación en ambas concentraciones se decidió continuar con ciclos de degradación para la muestra empleada con la concentración mayor correspondiente a la muestra KB26 (de 1×10^{-5} M). Cada ciclo de degradación fue de 240 min (4 horas) debido a que en ese tiempo se logró obtener un buen avance en la degradación del colorante.

Antes de poder realizar el cuarto ciclo de degradación se realizó tratamiento térmico a una temperatura de 400°C por 10 minutos. En la tabla 4.18 se observa que en el cuarto ciclo aumentó el porcentaje de degradación, por lo cual el tratamiento térmico de 10 minutos mejoró la actividad en la película, posiblemente por eliminar partículas de colorante que pudieron haberse adherido a la superficie de la película.

Tabla 4.18.- Resultados de degradación de AA mediante la muestra KB26.

Ciclo	KB26	
	Degradación (%)	$k(\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$
1	59.2	3.64
2	41.8	2.21
3	41.6	2.49
4	56.3	3.32

Al finalizar los ciclos de degradación la muestra KB26 fue enviada a DRX donde se identificó solamente la presencia de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Podemos asegurar que al emplear la solución de azul ácido 113 a un pH neutro el material depositado no se modifica después de emplearlo en varios ciclos de degradación. Incluso el realizar los tratamientos térmicos previos a cada ciclo de degradación no alteró el material.

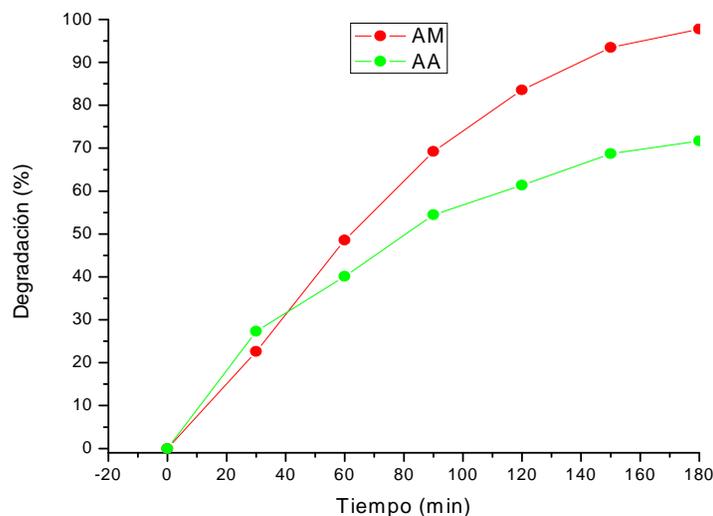
4.3.1.8 Comparación del porcentaje de degradación de ambos colorantes a la misma concentración.

En la gráfica 4.18 se aprecia una comparación entre la degradación del azul ácido 113 y el anaranjado de metilo en las condiciones que generaban mejores resultados en la degradación dentro del reactor a escala de

laboratorio. En la tabla 4.19 podemos observar que a igual concentración de ambos colorantes, expuestos a una misma intensidad de luz generan una notable diferencia en los resultados. Por lo cual podemos concluir que las películas de óxido de bismuto se podrían manejar mejor al emplearlas en soluciones en que no sea necesario modificar el pH, como fue el caso del azul ácido, que aunque generó aproximadamente 30 % menos de degradación del que se obtenía con el AM estamos seguros que ha sido la actividad del β -Bi₂O₃ la que ha generado la degradación.

Tabla 4.19.- Condiciones y resultados de degradación del AA y AM.

Colorante	[Colorante]	Muestra	Tipo de Luz	Tiempo Reacción	pH	Degradación (%)	k($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)
AA	$1 \times 10^{-6} \text{ M}$	KB25	Solar (150w)	180	8	71.7	7.04
AM	$1 \times 10^{-6} \text{ M}$	KB18	Solar (150w)	180	3	97.76	20.8



Gráfica 4.18.- Porcentaje de degradación de AA y AM en sus mejores condiciones.

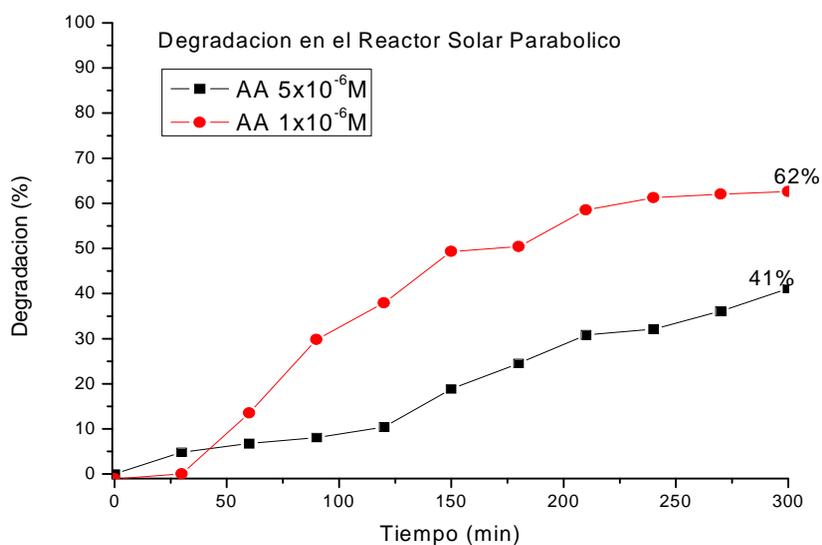
Analizando la estructura química del azul ácido 113, se puede percatar de que cuenta con dos enlaces azo, lo cual aumenta la energía necesaria para de degradar la molécula. Esto explica que hubiera menor eficiencia de degradación usando el azul ácido que con el anaranjado de metilo.

4.3.2 Degradación en el Reactor Solar Parabólico

Basándose en los resultados favorables obtenidos en la degradación del colorante azul ácido 113 (AA) se decidió emplear el reactor solar parabólico para realizar las pruebas y así poder observar la fiabilidad de emplear las películas a una escala mayor.

Inicialmente se realizó la degradación empleando una solución de 5×10^{-6} M de AA sin alterar el pH (pH 7.8) empleando las películas de la KB27 a KB37 (excepto KB30). El tiempo de reacción fue de 5 horas debido a que en el transcurso de las mediciones se observaba el poco decremento de la coloración. En la tabla 4.20 se observa que el porcentaje de degradación que se alcanzó fue de 41% en un tiempo de 5 horas. Este porcentaje es muy bajo en comparación de los porcentajes obtenidos de la degradación en el reactor a escala de laboratorio (de 60 a 70%) por lo cual la relación entre la cantidad de material y el volumen de la solución de azul ácido 113 ha tenido una notable influencia dentro de la actividad fotocatalítica. En la degradación en el reactor a escala de laboratorio teníamos una relación de un área de 3.6 cm^2 de material para degradar un volumen de 10 ml de solución coloreada y para las degradaciones en el reactor solar parabólico se empleó un área de 62.5 cm^2 para un volumen total de 230 ml de solución, lo cual representa un área de material menor al que correspondería emplear si se pretendiese utilizar la misma relación que en el reactor a escala de laboratorio (que requeriría de 83 cm^2 aproximadamente).

Se realizó una nueva degradación con las mismas películas empleadas en la degradación inicial del reactor solar, dando un tratamiento térmico de 400°C por 10 min previamente a su empleo. Se empleó una concentración de 1×10^{-6} M de AA para su degradación a pH neutro (pH 7.8). Los resultados se muestran en la tabla 4.20. Para esta degradación se logró un 62% de decoloración del AA, que como se esperaba debido a la concentración empleada, es un porcentaje de degradación mayor en comparación con la degradación realizada inicialmente en este tipo de reactor. En la gráfica 4.19 se muestra la comparación entre las dos degradaciones realizadas en el reactor solar parabólico.



Gráfica 4.19.- Porcentajes de degradación obtenidos en corridas realizadas en el reactor solar parabólico.

Tabla 4.20.- Resultados de la degradación de las dos pruebas realizadas en el reactor solar parabólico.

[AA]	%Degradación	k($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)
1.00E-06	62	3.17
5.00E-06	41	1.7

Tabla 4.21.- Comparación entre degradación realizada en el reactor solar parabólico y reactor a escala laboratorio.

Tipo de Reactor	[AA]	% Degradación	Tiempo de Reacción (min)	k($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)	Volumen de solución	Área de Material
Reactor Solar Parabólico	1x10 ⁻⁶ M	50.4	180	6.28	230ml	62.5 cm ²
Reactor Escala Laboratorio	1x10 ⁻⁶ M	71.7	180	7.04	10ml	3.6cm ²

En la tabla 4.21 se muestra la comparación entre la degradación en el reactor solar parabólico y en el de escala laboratorio para el tiempo de 180 min, donde en ambos casos se emplearon iguales condiciones y a exposición

directa al sol, excepto la relación entre el área del material con el volumen de la solución. Se observa que hay una diferencia de un 20% aproximadamente que se debe en parte a la diferencia en la relación que comentamos del área de material y volumen de la solución de colorante; y a la variación de la fuente de luz, que en ambos casos fue a exposición solar en diferentes días.

4.3.2.1 Comparación entre luz solar directa y simulador solar en una relación área de material-volumen de colorante similar a la del reactor solar.

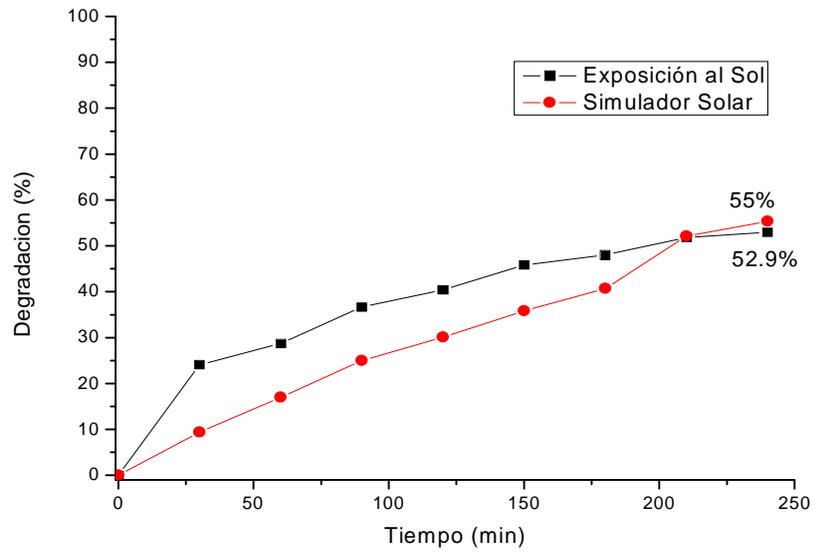
El simulador solar ha presentado un gran apoyo para realizar las pruebas de degradación, sin embargo es necesario saber si los resultados son similares a los que se obtiene realizando la degradación a exposición directa al sol y teniendo una relación de 1.8 cm² de material de β -Bi₂O₃ para degradar 10 ml de la solución de colorante, la cual es casi la mitad de la relación que se empleaba en el reactor a escala laboratorio.

Se empleó un sustrato de 1x1.8 cm de la muestra KB30 en un volumen de 10 ml de solución coloreada de una concentración de 5×10^{-6} M (concentración empleada en el reactor solar) y se degradó a exposición solar y la otra placa de 1x1.8 cm se degradó con las mismas condiciones excepto que se degradó empleando el simulador solar con una potencia de 150 watts (tabla 4.22).

Tabla 4.22.- Condiciones y resultados de la degradación de las muestras KB30_1 y KB30_2.

Muestra	[AA]	Tipo de Luz	%Degradación	k($\times 10^{-3}$ min⁻¹)
KB30_1	5.00E-06	Exposición Solar directa	52.94217	2.87
KB30_2	5.00E-06	Simulador a 150 watts	55.34791	3.32

En la tabla 4.22 se muestra una diferencia de un 3% aproximadamente entre la degradación en exposición a luz solar directa y la degradación empleando el simulador solar. Dicha diferencia se puede explicar a que en el simulador solar es una misma intensidad en todo el tiempo, por el contrario, al emplear luz solar directa se está a expensas de la variación de la radiación. En la gráfica 4.20 se muestra la comparación entre el porcentaje de degradación obtenido empleando exposición solar directa y el simulador solar.



Gráfica 4.20.- Comparación de porcentajes de degradación en luz solar directa y simulador solar.

5 CONCLUSIONES

- Se logró depositar películas delgadas de óxido de bismuto mediante la técnica de rocío pirolítico. Experimentalmente se determinaron las condiciones óptimas de depósito para asegurar la presencia de la fase β - Bi_2O_3 , las cuales se mencionan a continuación: al emplear acetato de bismuto 0.05 M como solución precursora la temperatura de depósito es de 450 °C, con flujo de aire y solución precursora de 90 ml/min y 4 ml/min respectivamente, una distancia de boquilla-sustrato de 22 cm.
- La presencia de la fase β - Bi_2O_3 se logró determinar mediante análisis por DRX y FTIR. Asimismo, el análisis químico por EDS reveló la presencia de bismuto en la película; sin embargo la cuantificación se dificultó debido a que las señales provenientes del vidrio fueron intensas y apantallaron a las de la película. Por medio del análisis por MEB se observó la presencia de estructuras en forma de placas con bordes redondeados y bien compactados.
- La banda de energía prohibida de las películas sintetizadas fue de 2.6 eV, lo cual asegura la actividad fotocatalítica del material incluso con luz visible.
- La degradación del anaranjado de metilo es favorecida a pH ácidos, con un pH óptimo de 3, que permite mantener la película sin daño alguno a lo largo de la reacción fotocatalítica.
- La degradación del colorante anaranjado de metilo a una concentración de 1×10^{-6} M, mediante el empleo de las películas sintetizadas de β - Bi_2O_3 presentó su mayor porcentaje de degradación (97.7%) a condiciones de pH 3, empleando simulador solar con una potencia de 150 watts como fuente de luz, decreciendo la actividad fotocatalítica en el empleo del simulador a 40 watts, luz UV y luz blanca.
- Se observó que los tratamientos térmicos no proporcionan mejoras considerables en la actividad fotocatalítica del β - Bi_2O_3 , incluso favorecen la formación de otros compuestos o fases diferentes al material bajo estudio.
- El β - Bi_2O_3 se convierte en BiOCl –que también es un fotocatalizador–, debido a que el óxido de bismuto reacciona con el HCl que fue con lo que se disminuyó el pH, lo cual impidió conocer con certeza si la reacción de degradación fue originada por el β - Bi_2O_3 o BiOCl o en qué proporción actuó cada uno de ellos.
- No se logró mineralizar completamente el anaranjado de metilo, sin embargo se observó un cambio muy notable en la coloración de la solución degradada, lo cual es un avance significativo en el tratamiento de este tipo de contaminantes pues en primera instancia estaría disminuyendo el daño en la fotosíntesis de plantas acuáticas.

- El nivel de degradación alcanzado para el colorante azul ácido 113 (1×10^{-6} M) a pH= 7.8 fue menor que para el anaranjado de metilo, alcanzando sólo un 71.7% de degradación empleando el simulador solar a 150 watts como fuente de luz. Sin embargo, los análisis de DRX indicaron que no hubo transformación del material, conservándose exclusivamente la fase β - Bi_2O_3 . La eficiencia de degradación del β - Bi_2O_3 decrece a lo largo de varios ciclos, lo que indica un desgaste en las películas o bien adsorción de moléculas del colorante en la superficie del material que bloquean la absorción de luz. Este efecto puede minimizarse con un tratamiento térmico de 10 min a 400 °C, que permite eliminar residuos del colorante que puedan estar contaminando la superficie del material.
- El empleo de la luz solar directa y el simulador solar a 150 watts como fuente de luz en la degradación de colorantes, generan porcentajes de degradación similares.
- La reacción de degradación de la solución coloreada, dentro del reactor solar parabólico generó un bajo porcentaje de degradación en relación a lo obtenido en el reactor a escala de laboratorio. Esta respuesta se atribuye a la disminución de la relación entre el área de la película y el volumen de la solución.
- La concentración de la solución coloreada en el reactor solar parabólico afecta el porcentaje de degradación. En el reactor se logró un 62% y un 41% de degradación empleando una concentración de 1×10^{-6} M y 5×10^{-6} M respectivamente.

Finalmente el β - Bi_2O_3 es un semiconductor con actividad fotocatalítica, que presenta buena respuesta en la degradación de colorantes orgánicos, por lo que podría ser una posible alternativa en el tratamiento de efluentes con residuos orgánicos de éste tipo. Presentando una gran ventaja al poder activarse con exposición directa al sol.

REFERENCIAS

- [1] N.D. Lourenco, J.M. Novais, H.M. Pinheiro, "Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor", *Journal of Biotechnology*, **89**, 2001, p. 163-174.
- [2] S. H. S. Chan, T. Y. Wu , C. J. Joon, C. Y. The, "Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dry waste-water", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **86**, 2011, 1130-1158.
- [3] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", *Bioresource Technology*, **77**, 2001, p. 247-255.
- [4] M. A. Blesa, "Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", Red CYTED VIII-G, Argentina, 2001. p. 89.
- [5] G. A. Fonseca Hernández, "Degradación de colorantes tipo Azo con ZnO nanoestructurado soportado", México DF., Instituto de Ingeniería, UNAM, 2012, p. 1-4.
- [6] M. Bizarro, "Materiales para combatir la contaminación del agua" *Materiales Avanzados*, **16**, 2011, p. 15-21.
- [7] X. E. Castells, "Tratamiento y Valoración energética de residuos", Editorial Díaz de Santos, España, 2005, p. 1118.
- [8] A. A. Aal., S.A. Mahmoud, A.K. Aboul-Gheit, "Nanocrystalline ZnO thin films for photocatalytic of water", *Materials Science and Engineering C*, **29**, 2009, p. 831-835.
- [9] M. A. Rauf, S. S. Ashraf, "Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution", *Journal Chemical Engineering*, **151**, 2009, p. 10-18.
- [10] S. M. Walas., "Chemical Reaction Engineering Handbook of Solved Problems", Publicaciones Gordony Breach, EUA 1995, p. 640.
- [11] R. B. Adler, A. C. Smith, R. L. Longini, "Introducción a la física de los semiconductores", Reverte, Argentina 1974 p. 9-12.
- [12] R. Chang, "Química", Mc Graw Hill, México 2007, p. 469-471, 876-878.
- [13] J. Casabó i Gispert, "Estructura atómica y enlace químico", Reverte, España 2007, p. 292-294.

- [14] U. Corona de la Cruz, "Efectos del confinamiento cuántico en las propiedades electrónicas de nanoalambres de germanio", México, DF., IPN, 2005, p. 23-26.
- [15] Y. Lu, X. He, J. Zhong, J. Li, W. Hu. "Photocatalytic activity of Bi₂O₃ prepared by different pH values" *Advanced Materials Research*, **418-420**, 2012, p. 554-557.
- [16] A. J. Salazar-Pérez, M. A. Camacho-López, R. A. Morales-Luckie, V. Sánchez-Mendieta "Structural evolution of Bi₂O₃ prepared by thermal oxidation of bismuth nano-particles", *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Mteriale*, **18**, 2005, p. 4-8.
- [17] C. M. Bedoya, M.J Pinzón Cárdenas., "Physical-chemical properties of bismuth and bismuth oxides: synthesis, characterization and applications", *Scientific Electronic Library Online*, **79**, 2012, p.139-148. <http://www.redalyc.org>.
- [18] A. Di Paola, E. García López, G. Marcí, L. Palmasano, "A survey of photocatalytic materials for environmental remediation", *Journal of Hazardous Materials*, **211-212**, 2011, p. 3-29.
- [19] X. Jing-jing, Ch. Min-dong, FU De-gang, "Preparation of bismuth oxide/titania composite particles and their photocatalytic activity to degradation of 4-chlorophenol", *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, **21**, 2011, p. 340-345.
- [20] O. Rico-Fuentes, E. Sánchez-Aguilera, C. Velásquez, R. Ortega-Alvarado, J.C. Alonso, A. Ortiz. "Characterization of spray deposited bismuth oxide thin films and their thermal conversion to bismuth silicate". *Thin Solid Films*, **478**, 2005, p. 96-102.
- [21] L. Leontie., M. Caraman, M. Alexe, C. Harnagea, "Structural and Optical characteristics of bismuth oxide thin films", *Surface Science*, **507-510**, 2002, p. 480-485.
- [22] M. Bizarro, "High photocatalytic activity of ZnO and ZnO:Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis" *Applied Catalysis B: Environmental*, **97**, 2010, p. 198-203.
- [23] R. B. Patil, R. K. Puri, Vijaya Puri, "Mechanical properties of bismuth oxide thin films" *Archives of Physics Research*, **2**, 2011, p. 31-38. <http://scholarsresearchlibrary.com/archive.html>
- [24] M. Mehring, "From molecules to bismuth oxide based materials: Potential homo- and heterometallic precursors and model compounds", *Coordination chemistry reviews*, **251**, 2006, p. 974-1006.

- [25] J. Xie, X. Lü, M. Chen, G. Zhao, Y. Song, S. Lu, "The synthesis, characterization and photocatalytic activity of V(V), Pb (II), Ag(I), and Co(II)-doped Bi₂O₃", *Dyes and pigments*, **77**, 2008, p. 43-47.
- [26] S. Y. Chai, Y. J. Kim, M. H. Jung, A.K. Chakraborty, D. Jung, W. I. Lee, "Heterojunctiones BiOCl/Bi₂O₃, a new visible light photocatalyst", *Journal of Catalysis*, **262**, 2009, p. 144-149.
- [27] A. K. Chakraborty, S. B. Rawal, S. Y. Han, S. Y. Chai, W. I. Lee, "Enhancement of visible-light photocatalytic efficiency of BiOCl/Bi₂O₃ by surface modification with WO₃", *Applied Catalysis A: General*, **407**, 2011, p. 217-223.
- [28] R. Chora Corella, M. García Hipólito, O. Álvarez Fragoso, M.A. Álvarez Pérez, C. Falcony, "Caracterización de películas luminiscentes de óxido de hafnio activadas con Eu³⁺ depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico", *Revista Mexicana de física*, **55**, 2009, p. 226-231.
- [29] D. Perednis, L. J. Gauckler, "Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis"; *Journal of Electroceramics*, **14**, 2005, p. 103-111.
- [30] Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, "Absorción de Infrarrojo", http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/josem/static/infrarojo.pdf, 21-Diciembre 2000.
- [31] W. F. Pickering, "Química Analítica Moderna", Reverté, Barcelona España 1980, p. 299-301.
- [32] D. C. Harris, "Análisis químico cuantitativo", Reverté, Barcelona España 2006, p.485-487.
- [33] R. Vázquez Arreguín, "Fabricación y caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas de óxido de hafnio depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico", México: Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y tecnología Avanzada, IPN, 2006, p 25-27.
- [34] W. D. Callister Jr., "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Wiley, New Jersey, 2010, p. 55-59.
- [35] R. Martínez Bautista, "Síntesis y caracterización de películas delgadas a base de ceria, obtenidas por el método de rocío pirolítico, como electrolitos para celdas de combustible de óxidos sólidos", México D.F., UNAM, 2013, p. 35-39 .
- [36] R. González, R. Pareja, C. Ballesteros, "Microscopía electrónica", Editorial EUDEMA, Madrid España, 1991, p. 71

- [37] J. M. Albella, A.M. Cintas, T. Miranda, J.M. Serratosa; "Introducción a la ciencia de materiales, Técnicas de preparación y caracterización"; CSIC, España, 1993, p. 360-361.
- [38] C. Pérez Conde, "Sensores ópticos", Universidad de Valencia, Valencia España 1996, p. 78-82.
- [39] S. D. Jackson, J. S.J. Hargreaves, "Metal Oxide Catalysis", Wiley-VCH, Alemania, 2009, p. 59-62.
- [40] M. Schiavello, "Heterogeneous photocatalysis", Wiley, New York EUA, 1997. p. 16.
- [41] S. Aldabe, P. Aramendía, C. Bonazzola, L. Lacreu, "Química 2: química en acción", ediciones Colihue, Argentina, 2004, p. 312- 322.
- [42] R. W. A. Olivier; "HPLC Of macromolecules a practical approach", Universidad de Oxfors, Inglaterra, 1989, p. 43.
- [43] Ma. C. Alfonso Méndez, "Desarrollo de métodos para el aislamiento y la detección de toxinas marinas en productos de la pesca y la acuicultura", España, Universidad de Santiago de Compostela, 2008,p. 43.
- [44] S. Malato, J. Blanco, M.I Maldonado, P. Fernández, D.Alarcón, M. Collares, J. Farinha., J. Correia de Oliveira; "Engineering of solar photocatalytic collectors", *Solar Energy*, **77**, 2004, p. 513-524.
- [45] D. Prato-García, G. Buitrón; "Solar photoassisted advanced oxidation process of azo dyes"; *Water Science and Technology*, **59.5**, 2009, p. 965-972.
- [46] O. Rico Fuentes, "Preparación de películas de óxido de bismuto por rocío pirolítico y su conversión a silicato de bismuto"; MéxicoD.F., UNAM, 2004, p. 55-56 .
- [47] I. Ardelean, D. Rusu; "Structural investigations of some Bi₂O₃ based glasses"; *Journal of Optoelectronics and advanced materials*, **10**, 2008, p. 66-73.
- [48] M. A. Gondal, T.A. Saleh, Q. Drmosh; "Optical Properties of Bismuth Oxide nanoparticles Synthesized by pulsed Laser Ablation in Liquids"; *Science of Advanced Materials*, **4**, 2012, p. 507-510.
- [49] L. Leontie, "Optical properties of bismuth oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering", *Journal Of Optoelectronics and Advanced materials*, **8**, 2006, p. 1221 – 1224.

- [50] A. La Rosa Toro, M. Ponce Vargas; "Evaluación de electrodos de espinela de cobalto y de dióxido de plomo en la oxidación electroquímica de colorantes azo"; *Sociedad Química Perú*,**73**, 2007, p. 183-196.
- [51] S. Zhi-qing, W. Yan, F. Cai-mei, W. Yun-fang, D. Guang-yue; "Preparation and photocatalytic activity of BiOCl catalyst"; *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*,**21**, 2011, p. 2254-2258.
- [52] B. Pare, B. Sarwan, S. B. Jonnalagadda, "Photocatalytic mineralization study of malachite green on the surface of Mn-doped BiOCl activated by visible light under ambient condition", *Applied Surface science*,**258**, 2011, p. 247-253.
- [53] R. Granados Pérez, Ma. C. Villaverde Peris, "Microbiología" Tomo 1, Editorial Thomson, 1ª Edición, España 2003, p. 226.
- [54] C. Baiocchi, Ma. C. Brussino, E. Pramauro, A. Bianco Prevot, L. Palmisano, G. Marcí; "Characterization of methyl orange and its photocatalytic degradation products by HPLC/UV-VIS diode array and atmospheric pressure ionization quadrupole ion trap mass spectrometry"; *Journal of Mass Spectrometry*,**214**, 2002, p. 247-256.

APÉNDICE 1

Construcción del reactor solar parabólico

Con ayuda del software Sketchup se realizaron diseños siguiendo el modelo del reactor construido en la Unidad Académica Juriquilla del Instituto de Ingeniería de la UNAM, para construir un reactor de recirculación.

La base del reactor es un tubo pyrex de 3.81 cm de diámetro con una altura efectiva de 12.7cm (A1). Las tapas de acrílico son ajustadas por cuatro espigas, para los cuales se adaptaron barrenos a los extremos de la tapas, además de contar con un sello tipo o-ring para evitar fugas. De igual manera se adaptaron las uniones para las mangueras (de 0.5in) las cuales permiten el paso del flujo sin fugas, además se ajustó un palito de madera del largo del reactor con una canaleta de 2mm para fijar los sustratos en que fueron depositadas las películas (Fig A2).

El colector es de una base de metal la cual se curvó para tener un ángulo de aproximadamente 90° entre la incidencia solar y el tubo (Fig A3) y fue recubierto con aluminio para repujado.

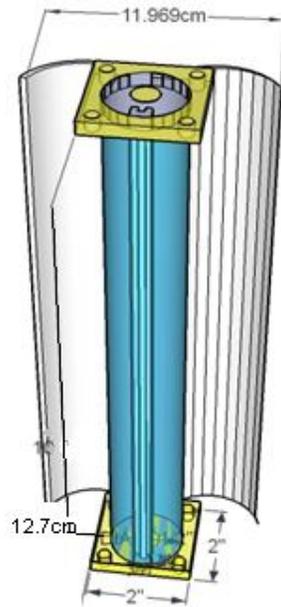


Fig A1.- Vista frontal del reactor solar parabólico.

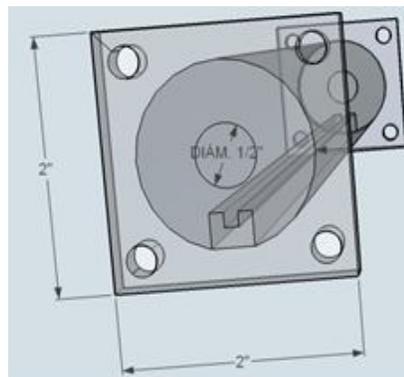


Fig A2.- Esquema de tapas y vista del carril de madera.

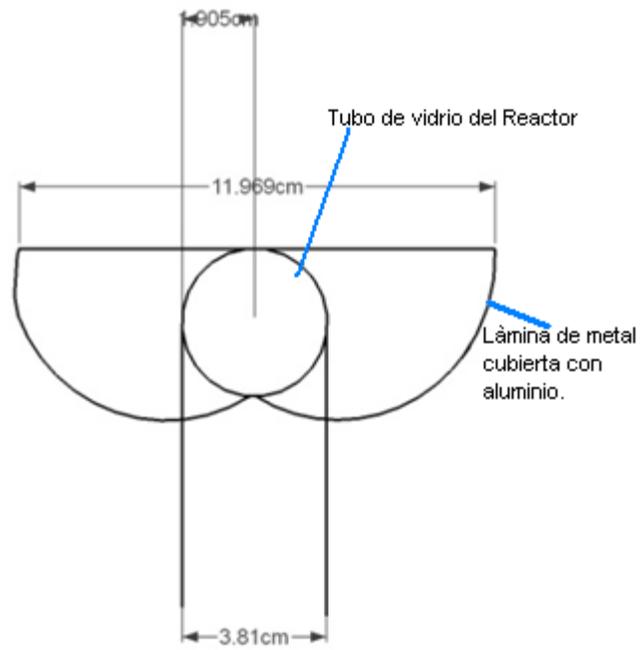


Fig A3.- Diseño del colector solar.

APÉNDICE 2

Productos de la degradación del Anaranjado de Metilo

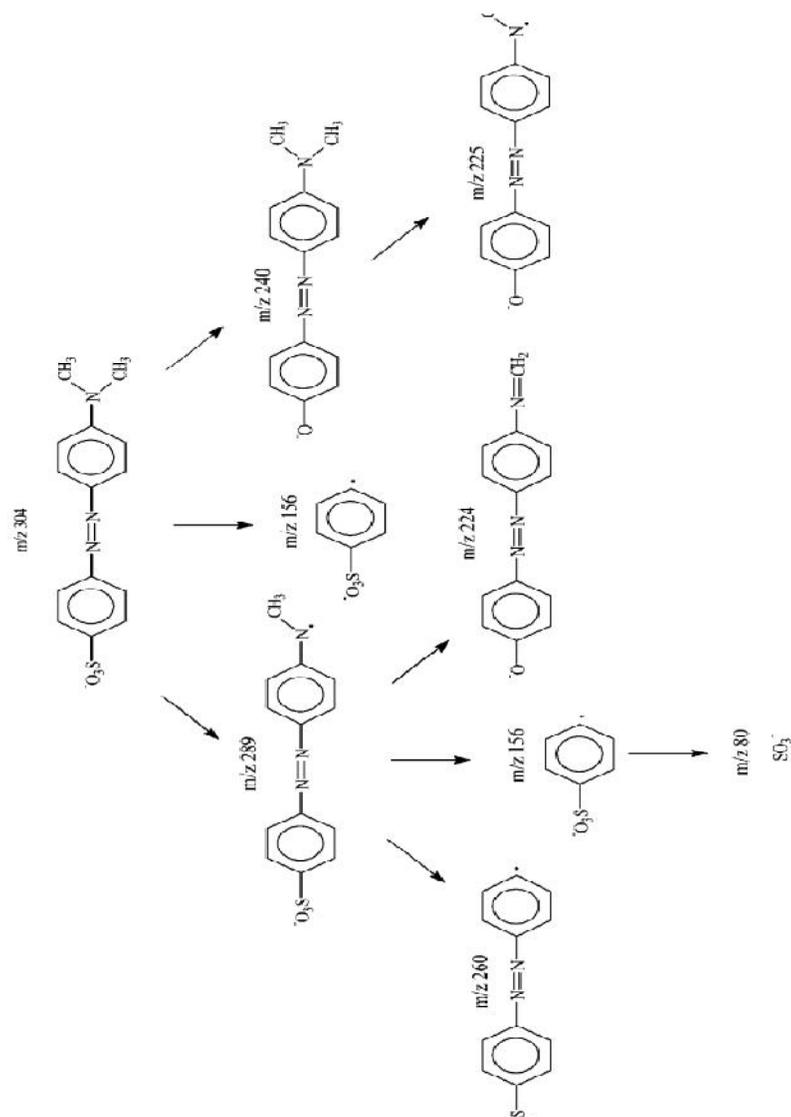


Fig. 1. Fragmentation scheme in MS⁺, MS²⁺ of methyl orange molecule.

Fig. A4 Análisis de la fragmentación de la molécula de anaranjado de metilo durante la fotocatalisis, realizado mediante HPLC/UV [54].