



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**“EVALUACIÓN DE OXICLORUROS DE BISMUTO  
COMO FOTOCATALIZADORES EN LA  
DEGRADACIÓN DE RODAMINA B Y FENOL”**

Tesis que presenta

**I.A. Dalia Verónica Sánchez Rodríguez**

Para obtener el grado de

**Maestra en Ciencias Ambientales**

Director de Tesis:

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

Co-directora de Tesis:

Dra. Ma. Del Rosario Enríquez Rosado

San Luis Potosí, S.L.P., Diciembre de 2015



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "*Evaluación de oxiclорuros de bismuto como fotocatalizadores en la degradación de Rodamina b y Fenol*" presentada para obtener el Grado de Maestra en Ciencias Ambientales fue elaborada **Dalia Verónica Sánchez Rodríguez** y aprobada el **cuatro de diciembre del dos mil quince** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

**Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios**  
Codirector de la tesis

**Dra. María del Rosario Enríquez Rosado**  
Codirectora de la tesis

**Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz**  
Miembro del Comité Tutoral

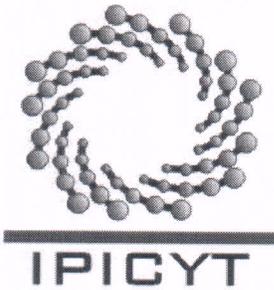


## Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en la división de Ciencias Ambientales bajo la dirección de Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios y codirección de la Dra. María del Rosario Enríquez Rosado.

Los experimentos expuestos en esta tesis fueron realizados el Laboratorio de Polímeros de la División de Materiales Avanzados y en el Laboratorio Análisis Instrumental de Ciencias Ambientales ubicados en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. en San Luis Potosí; así como la participación del Laboratorio Nacional de Investigaciones de Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del mismo Instituto, el Laboratorio de Ingeniería Ambiental en la Universidad de Mar en Puerto Ángel, Oaxaca y el Laboratoire de Chemie Physique (LCP) de l'Université Paris-Sud en Paris Francia,

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **296719** y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 028 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 4 días del mes de diciembre del año 2015, se reunió a las 10:15 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

**Dra. Fátima Pérez Rodríguez**

**Presidenta**

**IPICYT**

**Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios**

**Secretario**

**IPICYT**

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

sustentó la C.

**Dalia Verónica Sánchez Rodríguez**

sobre la Tesis intitulada:

*Evaluación de oxiclорuros de bismuto como fotocatalizadores en la degradación de Rodamina B y Fenol*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios**

**Dra. María del Rosario Enríquez Rosado (UMAR)**

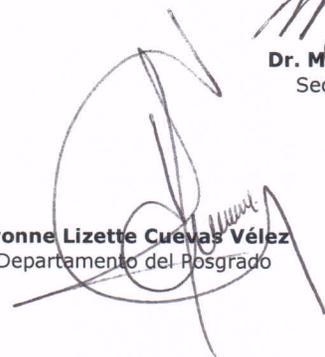
El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLA**

Dándose por terminado el acto a las 13:18 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 4 días del mes de diciembre de 2015.

  
**Dr. Marcial Bonilla Marín**  
Secretario Académico

  
**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado



## Dedicatorias

A mi Familia; mis padres José Sánchez y Tomasa Rodríguez, mis hermanos Alberto, Sergio y Arturo por su apoyo y cariño incondicional durante estos años de trabajo lejos de casa.

Al doc. Vladimir por darme la oportunidad de ser parte de su equipo de trabajo, por su apoyo y valioso tiempo dedicado a mi trabajo, por ser aparte de mi director de tesis ser un amigo durante estos dos años y medio en el IPICYT.

A la Dra. Rosario Enríquez gracias por brindarme sus conocimientos en el mundo fotocatalítico al que ahora quiero formar parte, gracias por su amistad y sus consejos brindados durante tantos años.

Gracias a mis compañeras y amigas del Laboratorio de Polimeros a Mariana Gutiérrez, Magaly, Elzy, Nancy, Almita, Yareni, Ara, Miriam, Karen Mariana, Olga, Miriam Escobar, por las porras tanto en tiempos complicados como radiantes.

A mis compañeros Dita Floresyona, Ana Laura, Lupita, Alexander Herrisan e Iyad, por su amistad y ayuda durante mi estancia en Paris Sud.

Por ultimo (no menos importantes) a mis amigos Naye, Lucy, Neto, Erick, Hugo, Rene, Mimi, Gasca, Marco por brindarme su amistad y compañía.

## Agradecimientos

A dios por haberme permitido realizar este trabajo.

Al Dr. Vladimir Escobar Barrios, la Dra. Ma. Del Rosario Enríquez, el Dr. Luis Felipe Cházaro, La Dra. Fátima Pérez y La Dra. Alma Jasso por su tiempo, apoyo y contribución en la elaboración de dicha tesis.

A la Dra. Hynd Remita por su apoyo prestado durante mi estancia en el Laboratoire de Chemie Physique (LCP) de l'Université Paris-Sud en Paris Francia.

A los laboratorios de Laboratorio Nacional de Investigaciones de Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) y el Laboratorio Análisis Instrumental de Ciencias Ambientales por el acceso a los equipos de análisis utilizados.

Al laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Universidad del Mar por brindarme el acceso a sus instalaciones.

A CONACYT por la beca otorgada para realizar este trabajo.

## Contenido

|   |     |
|---|-----|
| Constancia de aprobación de la tesis.....             | ii  |
| Créditos Institucionales .....                        | iii |
| Copia de Acta de Examen.....                          | iv  |
| Dedicatorias .....                                    | v   |
| Agradecimientos.....                                  | vi  |
| i. Índice de Figuras .....                            | ix  |
| ii. Índice de Tablas .....                            | xiv |
| Resumen .....   | xv  |
| Abstract .....  | xvi |
| I. Introducción .....                                 | 1   |
| I. Marco Teórico.....                                 | 3   |
| II.1 Procesos de Oxidación Avanzada .....             | 3   |
| II.2 Fotocatálisis Heterogénea.....                   | 4   |
| II.3 Principales componentes en la Fotocatálisis..... | 6   |
| II.4 Fotocatalizadores .....                          | 8   |
| II.5 Modificación de Fotocatalizadores .....          | 9   |
| II.6 Inmovilización de fotocatalizadores.....         | 10  |
| II.7 Fotocatalizadores con base en Bismuto.....       | 11  |
| II.8 Oxiclورو de Bismuto.....                         | 12  |
| II.9 BiOCl en la degradación de Colorantes .....      | 18  |
| II.10 Rodamina B .....                                | 18  |
| II.11 Fenol .....                                     | 20  |
| III. Justificación .....                              | 21  |
| IV. Hipótesis.....                                    | 22  |
| V. Objetivos.....                                     | 23  |
| IV.1. Objetivo General .....                          | 23  |
| IV.2. Objetivos Particulares .....                    | 23  |
| VI. Metodología.....                                  | 24  |
| VI.1. Materiales.....                                 | 24  |
| VI.2. Caracterización .....                           | 24  |

|   |     |
|---|-----|
| VI.3. Modificación .....                            | 26  |
| VI.3. Evaluación Fotocatalítica .....               | 28  |
| VII. Resultados y Discusiones .....                 | 31  |
| VII.1. Oxiclорuros de Bismuto (BiOCl) Puros .....   | 31  |
| VII.2. Modificación de Oxiclорuros de Bismuto ..... | 54  |
| 1. BiOCl-Ag .....                                   | 54  |
| 2. BiOCl-Óxido de Grafeno .....                     | 67  |
| 3. Ruta de degradación de Rodamina B .....          | 77  |
| 4. Modificación con Dióxido de Titanio .....        | 81  |
| VIII. Conclusiones .....                            | 100 |
| IX. Bibliografía.....                               | 103 |

## i. Índice de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.- Esquema del proceso fotocatalítico.....  | 5  |
| Figura 2.- Mecanismo de reacción de fotocatalisis heterogénea. ....   | 6  |
| Figura 3.- Estructura de bandas de un semiconductor. ....   | 8  |
| Figura 4.- Representación de la estructura de los BiOX.....   | 11 |
| Figura 5.- Esquema de BiOCl. a) crecimiento en el eje C, b) vista superior. ....  | 13 |
| Figura 6.- Evolución de artículos sobre el BiOCl.....   | 13 |
| Figura 7.- Evolución de publicaciones, referente a área de estudio, Scopus 2015.<br>.....   | 14 |
| Figura 8.- Imágenes de SEM de BiOCl: a) 1D (Veluru, et al., 2014), b) 2D (Jing, et<br>al., 2012), c) 3D (Yupeng, et al., 2014). ....        | 15 |
| Figura 9.- Esquema de las modificaciones realizadas al BiOCl. Ag (Plata), OG<br>(Óxido de Grafeno), PD (Fotodeposición). ....               | 26 |
| Figura 10.- Sistema fotocatalítico. a) Reactor, b) multiagitador, c) lámpara.....   | 29 |
| Figura 11.- Sistema fotocatalítico de luz UV. a) Reactor, b) lámpara de mercurio, c)<br>sistema de enfriamiento, d) agitador magnético..... | 29 |
| Figura 12.- Sistema fotocatalítico Oriol. a) Lámpara, b) Filtro, c) Agitador magnético,<br>d) Suministro de Oxígeno, e) reactor. ....       | 30 |
| Figura 13.- Muestras de BiOCl a) polvo de BiOCl, b) En dispersión en Agua. ....   | 31 |
| Figura 14.- Gota de agua sobre muestras de BiOCl. ....  | 32 |
| Figura 15.- Difractogramas de las muestras de BiOCl.....  | 33 |
| Figura 16.- Esquema de la faceta (001) en las muestras de BiOCl. ....   | 34 |
| Figura 17.- Espectro de XPS de pearl 2600. a) Pearl 2600, b,c,d) espectros de alta<br>resolución de XPS de Cl2p, Bi4f y O1s.....            | 36 |
| Figura 18.- Espectro de XPS de Satin B. a) Satin B, b,c,d) espectros de alta<br>resolución de XPS de Cl2p, Bi4f y O1s.....                  | 37 |
| Figura 19.- Análisis químico de las muestras de BiOCl por EDE.....  | 40 |
| Figura 20.- Espectro de FT-IR de las muestras de BiOCl. a) Pearl Supreme, b) Pearl<br>2600, c) Satin B.....                                 | 41 |
| Figura 21.- Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de BiOCl. ....  | 42 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 22.- Esquema de las estructura de bandas de BiOCl y TiO <sub>2</sub> .....   | 43 |
| Figura 23.- Señales de TRMC de las muestras de BiOCl. A) Evaluación a 355nm.<br>B) Evaluación a 455nm.....  | 44 |
| Figura 24.- Equilibrio de sorción de Rh B en los BiOCl. [Rh B]= 20mgL <sup>-1</sup> , [BiOCl]=<br>1gL <sup>-1</sup> .....                                     | 45 |
| Figura 25.- Degradación de Rh B bajo irradiación UV. [Rh B]=23 mgL <sup>-1</sup> , [BiOCl]=<br>1gL <sup>-1</sup> , Vol=100mL. ....                            | 46 |
| Figura 26.- Degradación de Rh B bajo irradiación UV. [Rh B]= 25mgL <sup>-1</sup> , [BiOCl]=1gL <sup>-1</sup> ,<br>Vol=50mL. ....                              | 47 |
| Figura 27.- Degradación de Rh B bajo irradiación Visible. [Rh B]=25mgL <sup>-1</sup> ,<br>[BiOCl]=1gL <sup>-1</sup> , Vol=100mL. ....                         | 48 |
| Figura 28.- Imágenes de MEB de PAA-Pearl 2600. a) PAA-Puro, b) PAA-0.1g<br>P.2600, c) PAA-0.4g P.2600, d) PAA-0.5g P.2600.....                                | 50 |
| Figura 29.- Hinchamiento de los hidrogeles de PPA-Pearl 2600. ....  | 51 |
| Figura 30.- Degradación de Rh B con PAA-P.2600 bajo irradiación Visible. [Rh<br>B]=20mgL <sup>-1</sup> , [PAA-P.2600]=1g, Vol=100mL.....                      | 52 |
| Figura 31.- Muestras de PAA-P.2600 antes y después de la degradación de Rh B.<br>a) PAA-puro, b) PAA-0.1g P.2600, c) PAA-0.4g P.2600, d) PAA-0.5g P.2600..... | 52 |
| Figura 32.- Difractogramas de Satin B con Plata (Ag) por foto-deposición. ....  | 55 |
| Figura 33.- Difractogramas de las modificaciones de Pearl 2600 con Plata (Ag) por<br>foto-deposición. ....  | 56 |
| Figura 34.- Imágenes de MES de BiOCl con Ag por foto-deposición. a) Pearl 2600<br>con 2 %Ag, b) Satin B con 2% Ag, c) Análisis elemental de BiOCl-Ag. ....    | 57 |
| Figura 35.- Espectros FT-IR de Satin B modificados con Ag.....  | 58 |
| Figura 36.- Espectros FT-IR de Pearl 2600 modificados con Ag. ....  | 59 |
| Figura 37.- Espectros de reflectancia difusa de BiOCl-Ag. a) Satin B y b) Pearl 2600.<br>.....  | 60 |
| Figura 38.- Grafica de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $E_g$ para las muestras de BiOCl. a) Satin B y<br>b) Pearl 2600.....                                      | 60 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 39.- Señales de TRMC de las muestras de BiOCl a 455nm. a) Satin B-Ag y b) Pearl 2600-Ag.....  | 61 |
| Figura 40.- Degradación de Rh B con Satin B-Ag bajo irradiación UV. [Rh B]=23mgL <sup>-1</sup> , [SB-Ag]=1gL <sup>-1</sup> , Vol=100mL. ....                           | 63 |
| Figura 41.- Degradación de Rh B con Pearl 2600-Ag bajo irradiación UV. [Rh B]=23mgL <sup>-1</sup> , [P.2600-Ag]=1gL <sup>-1</sup> , Vol=100mL. ....                    | 63 |
| Figura 42.- Degradación de Rh B con Pearl 2600-Ag bajo irradiación UV. [Rh B]=23mgL <sup>-1</sup> , [P.2600-Ag]=1gL <sup>-1</sup> , Vol=50mL. ....                     | 64 |
| Figura 43.- Degradación de Rh B bajo irradiación visible con Satin B con Ag. [Rh B]=23mgL <sup>-1</sup> , [SB-Ag]=1gL <sup>-1</sup> , Vol= 100mL. ....                 | 65 |
| Figura 44.- Degradación de Rh B bajo irradiación visible con Pearl 2600 con Ag. [Rh B]=23mgL <sup>-1</sup> , [P.2600-Ag]=1gL <sup>-1</sup> , Vol= 100mL.....           | 65 |
| Figura 45.- Difractogramas de Satin B modificado con OG. ....  | 68 |
| Figura 46.- Difractogramas de Satin B modificado con OG. ....  | 69 |
| Figura 47.- Microscopia de a) Satin B con OG 0.1%, b) Pearl 2600 OG 0.1% y c) análisis elemental. ....   | 70 |
| Figura 48.- Espectros FT-IR de Satin B-OG por fotodeposición. ....   | 71 |
| Figura 49.- Espectros FT-IR de Pearl 2600-OG por fotodeposición. ....  | 72 |
| Figura 50.-Espectros de reflectancia difusa de BiOCl- OG. a) Satin B y b) Pearl 2600. ....   | 72 |
| Figura 51.- Grafica de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $E_g$ para las muestras de BiOCl-OG. A) Satin B, B) Pearl 2600.....  | 73 |
| Figura 52.- Señales de TRMC de las muestras de BiOCl. Izquierda: Pearl 2600. Derecha: Satin B.....   | 74 |
| Figura 53.- Degradación de Rh B bajo irradiación UV con Pearl 2600 modificado con OG. [Rh B] =23 mgL <sup>-1</sup> , [BiOCl]= 1gL <sup>-1</sup> , vol: 50mL. ....      | 75 |
| Figura 54.- Degradación de Rh B bajo irradiación Visible con Satin B-OG. [Rh B] =23 mgL <sup>-1</sup> , [BiOCl]= 1gL <sup>-1</sup> , Vol: 100mL. ....                  | 76 |
| Figura 55.- Degradación de Rh B bajo irradiación Visible con Pearl 2600 modificado con OG. [Rh B] =23 mgL <sup>-1</sup> , [BiOCl]= 1gL <sup>-1</sup> , Vol: 100mL..... | 76 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 56.- Degradación fotocatalítica de Rh B con luz Visible y UV. [Rh B]= 50mgL <sup>-1</sup> , [BiOCl]=1g <sup>-1</sup> vol: 3.5mL.....  | 78 |
| Figura 57.- Espectros de Absorción de Pearl 2600 y Rh B. ....  | 79 |
| Figura 58.- Esquema de degradación de Rh B con Pearl 2600. A) Bajo irradiación UV, B) bajo irradiación visible.....  | 79 |
| Figura 59.- Espectros de UV-Vis de la degradación de Rh B. a) Irradiación UV; b) Irradiación Visible. ....   | 80 |
| Figura 60.- Ruta de degradación de Rh B.....   | 80 |
| Figura 61.- Cambio de Pearl 2600 después de calcinar .....   | 82 |
| Figura 62.- Inestabilidad del BiOCl bajo irradiación UV. a) Antes b) después de la irradiación. [BiOCl]=1g <sup>-1</sup> Pearl 2600.....   | 82 |
| Figura 63.- Difractogramas de Satin B modificado con TiO <sub>2</sub> .....  | 83 |
| Figura 64.- Difractogramas de Pearl 2600 modificado con TiO <sub>2</sub> .....   | 84 |
| Figura 65.- Difractogramas de Satin B-TiO <sub>2</sub> (1:3) antes y después de reacción. ...  | 85 |
| Figura 66.- Difractogramas de Pearl 2600-TiO <sub>2</sub> (1:1) antes y después de reacción. ....  | 85 |
| Figura 67.- Imágenes de MES de BiOCl-TiO <sub>2</sub> . a) Satin B-TiO <sub>2</sub> y b) Pearl 2600-TiO <sub>2</sub> . ....  | 86 |
| Figura 68.- Análisis elemental de Pearl 2600-TiO <sub>2</sub> . a) Imagen de SEM, b) análisis EDE.....   | 87 |
| Figura 69.- Imágenes de TEM de: a) Pearl 2600-TiO <sub>2</sub> (1:3), b) Satin B-TiO <sub>2</sub> (1:1), c y e) imágenes de HRTEM Pearl 2600-TiO <sub>2</sub> (1:3), d y f) imágenes de HRTEM de Satin B-TiO <sub>2</sub> (1:1)..... | 88 |
| <i>Figura 70.- Espectro de XPS de Satin B-TiO<sub>2</sub> (1:3).....</i>   | 89 |
| Figura 71.- Espectros de alta resolución de XPS de Satin B-TiO <sub>2</sub> (1:3). a) Bi4f y b) Ti2p. ....   | 90 |
| Figura 72.- Espectro de XPS de Pearl 2600-TiO <sub>2</sub> (1:1). ....   | 90 |
| Figura 73.- Espectros de alta resolución de XPS de Pearl 2600-TiO <sub>2</sub> (1:1). a) Bi4f y b) Ti2p.....   | 91 |
| Figura 74.- Espectros FT-IR de Satin B-TiO <sub>2</sub> .....  | 92 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 75.- Espectros FT-IR de Pearl 2600-TiO <sub>2</sub> .....  | 93 |
| Figura 76.- Espectros de Reflectancia Difusa de BiOCl-TiO <sub>2</sub> . a) Satin B, b) Pearl 2600. ....  | 93 |
| Figura 77.- Gráfica de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus E <sub>g</sub> de BiOCl-TiO <sub>2</sub> . a) Pearl 2600), b) Satin B. ....   | 94 |
| Figura 78.- Señales de TRMC de las muestras de BiOCl. b) Pearl 2600-TiO <sub>2</sub> y B) Satin B-TiO <sub>2</sub> .....  | 95 |
| Figura 79.- Degradación de Fenol bajo irradiación visible con Satin B-TiO <sub>2</sub> . [Fenol] =50 mgL <sup>-1</sup> , [BiOCl]= 1gL <sup>-1</sup> , vol: 3.5mL.....   | 96 |
| Figura 80.- Degradación de Fenol bajo irradiación Visible con Pearl 2600 modificado con TiO <sub>2</sub> . [Fenol] =50 mgL <sup>-1</sup> , [BiOCl]= 1gL <sup>-1</sup> , vol: 3.5mL. ....                          | 96 |
| Figura 81.- Ciclos de degradación de fenol con irradiación visible. A.) SB-TiO <sub>2</sub> (1:3), B.) P.2600-TiO <sub>2</sub> (1:1). [Fenol] =50 mgL <sup>-1</sup> , [BiOCl]= 1gL <sup>-1</sup> , vol: 15mL..... | 97 |
| Figura 82.- Degradación de Fenol con Pearl 2600 con trampas de electrones y huecos (CuSO <sub>4</sub> e IPA). ....  | 98 |
| Figura 83.- Esquema de la activación de BiOCl-TiO <sub>2</sub> por irradiación visible. ....  | 99 |

## ii. Índice de Tablas

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1.- Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada de acuerdo a la fuente de energía <sup>(2)</sup> . ..... | 4  |
| Tabla 2.- Etapas presentes en el proceso catalítico <sup>(3)</sup> . .....   | 5  |
| Tabla 3.- Miembros de la familia de los BiOX <sup>(10) (12)</sup> . .....  | 12 |
| Tabla 4.- Modificaciones de BiOCl.....   | 16 |
| Tabla 5.- Propiedades Físico-químicas de Rodamina B. ....  | 19 |
| Tabla 6.- Degradación de Rodamina B (Rh B) utilizando BiOCl.....   | 19 |
| Tabla 7.- Propiedades Físico-químicas del Fenol.....   | 20 |
| Tabla 8. Reactivos utilizados en la parte experimental. ....   | 24 |
| Tabla 9. Proporción de BiOCl: TiO <sub>2</sub> en los fotocatalizadores.....   | 27 |
| Tabla 10. Muestras de BiOCl.....   | 28 |
| Tabla 11. Tamaño de cristal de las muestras de BiOCl.....  | 35 |
| Tabla 12.- Imágenes obtenidos por SEM de las muestras de BiOCl.....  | 38 |
| Tabla 13. Energía de bandas de las muestras de BiOCl.....  | 43 |
| Tabla 14. Características de reactores. ....   | 46 |
| Tabla 15.- Tamaño de cristal de las muestras de BiOCl-Ag. ....   | 56 |
| Tabla 16.- Energía de ancho de banda de las muestras de BiOCl-Ag.....  | 60 |
| Tabla 17.- Tamaño de cristal de las muestras de BiOCl-OG. ....   | 69 |
| Tabla 18.- Energía de ancho de banda de las muestras de BiOCl-OG.....  | 73 |
| Tabla 19.- Productos de degradación de Rh B.....   | 80 |
| Tabla 20.- Proporción de BiOCl-TiO <sub>2</sub> en los fotocatalizadores.....  | 81 |
| Tabla 21.- Energía de ancho de banda de las muestras de BiOCl-TiO <sub>2</sub> . ....                                  | 94 |

## Resumen

La fotocatalisis heterogénea emplea materiales semiconductores para la degradación de contaminantes presentes en agua y aire, mediante la excitación del semiconductor con energía UV principalmente. Actualmente se ha explorado el desarrollo de una gama de novedosos fotocatalizadores. Entre ellos, el Bismuto y sus compuestos relacionados han recibido amplia atención. Tales como  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  y  $\text{BiOCl}$  han mostrado una alta actividad fotocatalítica. Los oxicloruros de Bismuto ( $\text{BiOCl}$ ) son de interés en el tratamiento de aguas y para la conversión de energía fotocatalítica debido a su estructura de capas que consiste en átomos de Bismuto enlazadas con Oxígeno [ $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ] que interaccionan con átomos de halógeno mediante fuerzas Van der Waals, dicha estructura promueve una alta eficiencia en la separación de los pares electrón-hueco fotogenerados.

En el presente trabajo de tesis se desarrolló la evaluación fotocatalítica de tres muestras de oxicloruro de bismuto ( $\text{BiOCl}$ ) obtenidos de una empresa cosmética, las cuales fueron nombradas por la empresa como Pearl Supreme, Pearl 2600 y Satin B debido a las características obtenidas durante su producción.

La modificación de las muestras de  $\text{BiOCl}$  fue mediante el método de fotodeposición para la adición de plata (Ag) y Óxido de Grafeno (OG) y el método de Sol-Gel para la modificación de Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) con el fin de mejorar su actividad fotocatalítica bajo irradiación visible. Las muestras de  $\text{BiOCl}$  puros y modificados fueron caracterizados y evaluados fotocatalíticamente en la degradación de Rodamina B (Rh B) y Fenol en solución acuosa bajo irradiación visible y UV.

Las modificaciones realizadas a las muestras de  $\text{BiOCl}$  realizaron cambios estructurales en los mismos, afectando la actividad fotocatalítica algunas de manera negativa ( $\text{BiOCl-Ag}$ ), otras de manera positiva ( $\text{BiOCl-OG}$  y  $\text{BiOCl-TiO}_2$ ), lo cual da pie a seguir estudiando más a fondo dichos materiales.

## Abstract

Heterogeneous Photocatalysis employ semiconductors materials for the degradation of materials present in water and air, the process is through the excitation of semiconductor with UV energy mainly. Actually has been explored the development of a range of novel photocatalysts. Among them, bismuth and its related compounds have received wide attention. These compounds, such as  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  and  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  and  $\text{BiOCl}$ . Bismuth Oxichloride ( $\text{BiOCl}$ ) are the interest on the water treatment and the photocatalytic energy conversion due to its layer structure consisting of Bismuth atoms linking with Oxygen atoms [ $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ] that interacting with Halogen atoms to Van der Waals forces, this structure promote a high efficiency in the separation of electron-holes photogenerated.

In the present thesis has development the photocatalytic evaluation of three Bismuth Oxichloride ( $\text{BiOCl}$ ) samples obtained of a cosmetic company, these samples was named by the company as Pearl Supreme, Pearl 2600 y Satin B due to the characteristic obtained during their production.

The  $\text{BiOCl}$  samples modification was through photoseposition method for the addition of Silver (Ag) and Graphene Oxide (OG) and Sol-Gel method by the addition of Titanium Dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) in order to improve their photocatalytic activity under visible light. The  $\text{BiOCl}$  samples pure and evaluated Photocatalytically in the Rhodamine B and Phenol degradation under Visible and UV light.

The modifications realized to  $\text{BiOCl}$  samples carry out structural changes to them, affecting the photocatalytic activity so negatively ( $\text{BiOCl-Ag}$ ), other positively ( $\text{BiOCl-OG}$  and  $\text{BiOCl-TiO}_2$ ), a which leads to continue study further such materials.

## I. Introducción

El tratamiento de agua resulta indispensable hoy en día, ya sea para su disposición en el campo, en la industria o para consumo humano, y en todos los casos debe estar en condiciones adecuadas para los fines que se pretenda darle. En este sentido, y dentro de la amplia gama de metodologías para el tratamiento de aguas, la fotocatalisis heterogénea es un método efectivo para el tratamiento de éstas; dicha metodología se ha utilizado para la degradación de una variedad de compuestos orgánicos, inorgánicos y algunas bacterias. La actividad fotocatalítica comienza cuando un fotocatalizador (semiconductor) absorbe energía, igual o mayor a su banda prohibida, generando especies reactivas que reaccionan con el contaminante con la finalidad de conseguir su mineralización completa, o al menos su desactivación para generar especies no dañinas.

Desde los inicios de la fotocatalisis, el  $\text{TiO}_2$  ha sido uno de los fotocatalizadores más utilizados para la degradación de contaminantes. Sin embargo, debido a la energía de banda prohibida que presenta (3.2 eV) sólo puede activarse bajo irradiación UV, lo que limita su uso con luz solar. Por tanto, el desarrollo de nuevos fotocatalizadores eficaces y/o modificación de los existentes ha surgido como una de las metas más importantes de la ciencia de materiales.

Los factores que deben cumplir los nuevos semiconductores, en términos de su activación con luz solar, son: 1) activación en longitudes de onda de la región visible; es decir, requiera de una energía de banda prohibida menor a 3.0 eV, y 2) minimizar la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ) fotogenerados.

En los últimos años se han generado varios fotocatalizadores, con base en óxidos binarios, terciarios, cuaternarios, etc. Aunado también a una serie de modificaciones con tierras raras, elementos metálicos y no metálicos, materiales complejos, y con otros semiconductores. Dentro de los nuevos materiales a explorar, se encuentran los oxihaluros de bismuto ( $\text{BiOX}$  X= F, Cl, Br, I); esta nueva clase de materiales son de interés en el tratamiento de aguas, y para la conversión de energía fotocatalítica, debido a su estructura de capas que consiste en átomos de Bismuto enlazadas con

Oxígeno [ $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ] que interaccionan con átomos de halógeno mediante fuerzas de Van der Waals, dicha estructura promueve una alta eficiencia en la separación de los pares electrón-hueco fotogenerados y lograr con ello una mejor actividad fotocatalítica.

Dentro de la familia de los Oxihaluros de Bismuto ( $\text{BiOX}$ ;  $X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ); el Oxicloruro de Bismuto ( $\text{BiOCl}$ ) es el semiconductor más estudiado en el proceso fotocatalítico principalmente para la degradación de colorantes como el Rojo Congo, Azul de Metileno, Naranja de Metilo y la Rodamina B. No obstante, el número de investigaciones con este tipo de materiales en la fotocatalisis y/o su modificación, es reducida y muy reciente, de tal manera que el estudio sistemático del efecto de algunos factores como tipo de agente de modificación, la relación de modificador: fotocatalizador es sumamente relevante para avanzar en el entendimiento de estos factores y, con ello, diseñar fotocatalizadores efectivos que puedan ser utilizados con luz solar.

En este trabajo se realizó la caracterización y la evaluación fotocatalítica de tres muestras de  $\text{BiOCl}$  obtenidas del sector industrial. Así mismo, se realizó la modificación de las muestras que presentaron mejor actividad fotocatalítica, dichas modificaciones se realizaron utilizando tres materiales diferentes: un metal como fue la Plata ( $\text{Ag}$ ), un material con base en carbono (Óxido de Grafeno) y el Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ).

La actividad fotocatalítica fue evaluada utilizando dos contaminantes modelo: Rodamina B y Fenol, bajo diferentes condiciones. Para el caso de la Rodamida B se propuso una posible ruta de degradación del contaminante.

## I. Marco Teórico

### II.1 Procesos de Oxidación Avanzada

El tratamiento de aguas residuales es muy complejo debido a la variedad, naturaleza y propiedades físico-químicas de los contaminantes presentes. Actualmente, entre las metodologías mayormente utilizadas en el tratamiento de aguas se encuentran los procesos biológicos, físicos y químicos, cada uno de ellos con sus limitaciones y ventajas en cuanto a costos de operación y tiempo de degradación. Asociado a esto; las exigencias de las normativas o reglamentos relacionados con la calidad de aguas han demandado la búsqueda de nuevas tecnologías; en donde destacan los procesos de oxidación avanzada.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) fueron definidos por Glaze y col. (1987) como los procesos que, a presión y temperatura ambientales, tienen la capacidad de generar especies altamente reactivas, con base en oxígeno, que aceleren la velocidad de degradación de contaminantes <sup>(1)</sup>. Entre las especies reactivas producidas en los procesos de oxidación se encuentran el anión radical superóxido ( $O^{\cdot-}_2$ ), el radical hidropéroxido ( $HO^{\cdot}_2$ ) y el radical libre hidroxilo ( $^{\cdot}OH$ ), siendo este último el más reactivo debido a su potencial oxidativo (2.8 eV) lo cual ha llamado la atención como promotor de muchas tecnologías de oxidación avanzada.

Entre las ventajas con las que cuentan los POA, respecto a los procesos biológicos y químicos, son su bajo costo, la degradación de contaminantes en bajas concentraciones, que generan cambios en la estructura química de los contaminantes logrando altos grados de mineralización del contaminante ( $CO_2$  y  $H_2O$ ), o bien su conversión en especies no tóxicas, y no genera residuos en altas concentraciones. Los POA pueden clasificarse como procesos homogéneos y heterogéneos, o como procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, siendo esta última clasificación la más empleada (Tabla 1). Los procesos fotoquímicos usan radiación electromagnética en el intervalo del UV a Visible, mientras que los procesos no fotoquímicos emplean otra fuente de energía distinta.

Tabla 1.- Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada de acuerdo a la fuente de energía <sup>(2)</sup>.

| Proceso no fotoquímico                                 | Procesos Fotoquímicos                                |
|--|--|
| Ozonización en medio alcalino ( $O_3/HO^-$ )           | Oxidación en agua sub/supercrítica                   |
| Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ ) | Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UUV) |
| Oxidación electroquímica                               | UV/ $O_3$  |
| Proceso Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ )                    | UV/Peróxido de hidrógeno                             |
| Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones     | UV/ $O_3$  |
| Plasma no térmico                                      | Foto-fenton  |
| Descarga electrohidráulica-ultrasonido                 | Fotocatálisis Heterogénea                            |

Los procesos fotoquímicos en algunos casos tienen la ventaja de realizar el proceso de degradación sin la adición de reactivos, cambio del pH de la solución o la utilización de la luz solar como fuente de energía, tal es el caso de la fotocatalisis heterogénea.

## II.2 Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis heterogénea (FH) es un proceso utilizado para la eliminación de contaminantes orgánicos, inorgánicos y bacterias presentes en el agua, suelo y aire, actualmente explorando para la generación de energías alternativas. La FH involucra el uso de un semiconductor sólido y energía en forma de fotones que activen al semiconductor y de esta manera proceder a la degradación de contaminantes.

El proceso fotocatalítico presenta las mismas etapas de la catálisis heterogénea clásica (Tabla 2 y Fig. 1); sin embargo, la diferencia entre en ambos procesos se produce en la etapa de reacción en la fase adsorbida, donde en la FH la activación del catalizador es mediante la absorción de fotones <sup>(3)</sup>.

Tabla 2.- Etapas presentes en el proceso catalítico <sup>(3)</sup>.

1. Transferencia de los reactivos (contaminantes) del seno del fluido a la superficie del catalizador.
2. Adsorción del reactivo en la superficie del catalizador
3. Reacción de la fase adsorbida
4. Desorción de los productos de la superficie del catalizador
5. Remoción de los productos de la región interfaz (desde la superficie externa de la partícula hacia el seno del fluido).

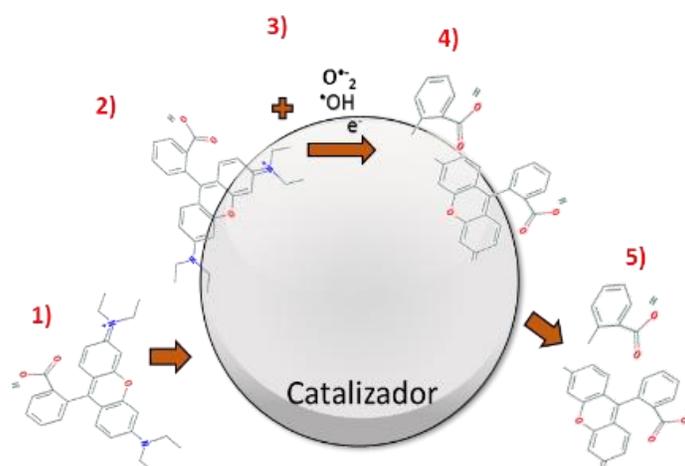
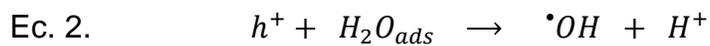


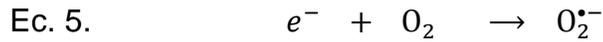
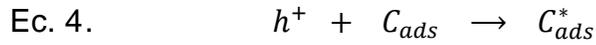
Figura 1.- Esquema del proceso fotocatalítico.

El proceso fotocatalítico comienza cuando el semiconductor absorbe un fotón con igual o mayor energía ( $h\nu$ ) que su banda prohibida (BP), lo que promueve el desplazamiento de un electrón ( $e^-$ ) presente en la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), originando así un hueco con carga positiva ( $h^+$ ) en la banda de valencia por cada electrón desplazado (Ec. 1).

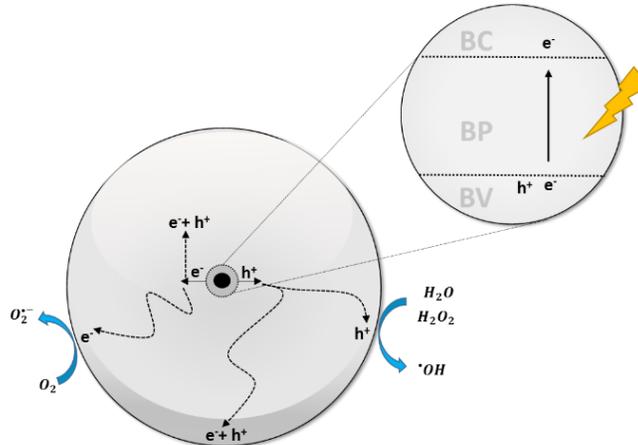
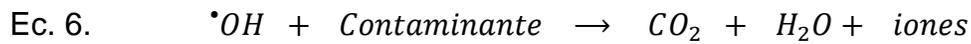


Los pares electrón hueco ( $e^-/h^+$ ) fotogenerados pueden desplazarse a la superficie del catalizador y reaccionar con especies adsorbidas ( $C_{ads}$ ) y formar radicales libres y protones (Ec. 2 - 5).





Las especies formadas ( $\cdot\text{OH}$  y  $O_2^{\bullet -}$ ) favorecen la degradación de los contaminantes presentes produciendo en la mayoría de los casos su mineralización completa ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e iones inorgánicos) (Ec.6). En dado caso de no encontrar especies absorbidas, los pares electrón-hueco tienden a recombinarse (Ec. 7) ya sea en el seno o en la superficie del catalizador <sup>(4) (1) (5)</sup>, de manera descriptiva se puede observar el proceso fotocatalítico en la Figura 2.



*Figura 2.- Mecanismo de reacción de fotocatalisis heterogénea.*

### II.3 Principales componentes en la Fotocatálisis

Para llevar a cabo el proceso fotocatalítico es necesario tener 4 componentes: la fuente de energía, el agente oxidante, el contaminante y el semiconductor <sup>(1)</sup>.

1. **Fuente de energía:** En el proceso fotocatalítico se requiere de una fuente de energía que proporcione los fotones para la activación de los semiconductores; y de esta manera generar los pares electrón-hueco. La energía usualmente es suministrada por lámparas policromáticas de luz ultra violeta (UV) o por la luz solar. Sin embargo, para llevar a cabo las transiciones electrónicas es necesario

trabajar con longitudes de onda que se traslapen con el espectro de absorción del catalizador, con un origen correspondiente a la energía de la banda prohibida. Además, otro factor importante es que las contaminantes presentes no absorban energía esto con el fin de asegurar un régimen catalítico heterogéneo <sup>(1)</sup> <sup>(5)</sup>. Si el contaminante (molécula adsorbida en el catalizador) absorbe energía, se lleva a cabo el proceso de fotosensibilización, en el cual el contaminante excitado cede electrones a la banda de conducción del semiconductor y así proseguir con la degradación.

Generalmente hay tres procesos de degradación que pueden presentarse en el proceso fotocatalítico, sobre todo en la degradación de colorantes: el primero puede ser un proceso fotolítico; donde el contaminantes es degradado directamente por irradiación sin la necesidad de utilizar un fotocatalizador; el segundo y más representativo es el proceso fotocatalítico y por último el proceso de fotosensibilización.

2. **Agente oxidante:** Cuando se generan los pares electrón-hueco en el semiconductor, el electrón viaja a la banda de conducción donde prosigue su reducción; mientras que en la banda de valencia el hueco es oxidado. Dichas reacciones deben producirse de manera simultánea, si el electrón no encuentra un agente oxidante con quien reaccionar puede regresar a la banda de valencia, lo que se conoce como recombinación. Un agente usualmente utilizado en el proceso fotocatalítico es el oxígeno; que reacciona con el electrón y genera el anion superóxido ( $O_2^{\bullet -}$ ) <sup>(2)</sup> <sup>(3)</sup>. Usualmente el oxígeno es incorporado al sistema mediante agitación de la solución o por la inyección directa del mismo.
3. **Contaminante:** Es el compuesto objetivo a degradar el cual debe estar en fase acuosa. Debido a que las reacciones de degradación se llevan a cabo en la interfase solución/fotocatalizador, es necesario que el contaminante se encuentre absorbido en la superficie del fotocatalizador. La FH cuenta con la ventaja de no ser selectivo a los contaminantes por lo que puede degradar una variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes aun en bajas concentraciones, aunque el proceso de degradación es función del tipo de contaminante presente.

4. **Fotocatalizador:** El fotocatalizador es un semiconductor sólido, el cual es excitado mediante la absorción de un fotón y genera pares electrón-hueco, generalmente los semiconductores utilizados en la fotocatálisis son sólidos calcogenuros, óxidos binarios y terciarios, sulfuros, nitruros, etc. <sup>(6)</sup> <sup>(7)</sup>.

## II.4 Fotocatalizadores

Por definición, los semiconductores están compuestos por una estructura de bandas asociadas a los niveles de energía. La *banda de valencia* de menor energía, donde se encuentran los electrones de la última capa o nivel energético de los átomos compuestos. La *banda de conducción* de mayor energía que contiene a los electrones libres que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente; dichos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica. La magnitud entre la banda de valencia y la banda de conducción es el intervalo de energía conocida como *banda prohibida* (Fig.3). Para excitar un semiconductor es necesario la absorción de un fotón con energía igual o mayor que la banda prohibida y así conseguir la generación de los pares electrón-hueco.



Figura 3.- Estructura de bandas de un semiconductor.

Todos los semiconductores utilizados cuentan con ciertas características que eventualmente pueden influir de manera negativa o positiva en el proceso fotocatalítico:

1. **Tamaño:** Los pares electrón-hueco fotogenerados necesitan recorrer cierta distancia del fotocatalizador para llegar a la superficie y reaccionar; de no ser así entonces puede acontecer la recombinación y con ello disminuir la actividad fotocatalítica. La reducción del tamaño del fotocatalizador, por ejemplo a escala

nano, reduciría la distancia de viaje de los pares electrón-hueco y consecuentemente la recombinación, sin embargo, dicha reducción puede tener un efecto inverso; es decir, que la reducción de tamaño incrementa la recombinación de los pares electrón-hueco. La obtención del tamaño deseado de catalizadores depende de la ruta de síntesis y los defectos producidos en la partícula del catalizador.

2. **Área superficial:** Las reacciones de degradación se producen precisamente en la superficie del catalizador, por lo tanto; si el catalizador presenta una mayor área superficial será una mayor área de adsorción del contaminante y eventualmente una mayor actividad fotocatalítica.
3. **Cristalinidad:** La presencia de defectos en los semiconductores favorece el proceso de recombinación de los pares  $e^-h^+$  debido a que proporcionan sitios aptos para que ésta se produzca. En tanto que los semiconductores amorfos presentan poca o nula actividad fotocatalítica <sup>(8)</sup>. Por lo anterior, una estructura con un arreglo bien definido como en los cristales, es benéfica para el proceso de fotocatalisis.

El fotocatalizador que más se ha estudiado desde el inicio de la fotocatalisis, para la degradación de una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en agua o aire, es el Dióxido de Titanio ( $TiO_2$ ), debido a su alta eficiencia fotocatalítica. El  $TiO_2$  es químicamente estable, lo que favorece su utilización varias veces, no es corrosivo ni tóxico y es de bajo costo. Sin embargo, entre las limitaciones que presenta, es su activación sólo bajo irradiación UV, impidiendo su uso con luz solar, así como su alta tasa de recombinación de los pares electrón-hueco foto-generados. Por dicha razón se ha explorado la modificación de los catalizadores ya existentes y el desarrollo de nuevos catalizadores con mejores propiedades fotocatalíticas y de bajo costo de producción.

## II.5 Modificación de Fotocatalizadores

Actualmente, en fotocatalisis existe una gran cantidad de investigaciones orientadas al aprovechamiento de la región visible del espectro electromagnético. Entre las que destacan la modificación de los semiconductores con elementos que pueden

ampliar el intervalo espectral de excitación a la región visible; así como la disminución de la recombinación de los pares electrón-hueco que se generen en el proceso. Muchas de las modificaciones realizadas son con elementos metálicos como plata (Ag), oro (Au), cobre (Cu), elementos no metálicos como nitrógeno (N), fósforo (P) y bismuto (Bi), materiales con base en carbono (grafeno, grafito, carbón activado), compuestos más complejos como polímeros y colorantes, así como la combinación entre semiconductores ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BiOX}$ )<sup>(9) (5) (8) (10)</sup>.

Desde el punto de vista de energía de bandas, cuando dos especies entran en contacto entonces los niveles de Fermi de ambos se alinean provocando que los electrones del semiconductor fluyan hacia la impureza (compuesto adicionado). La adición de metales tiene el papel de trampa electrónica; la cual retiene al electrón liberado, aumentando la separación de los pares electrón-hueco foto-generados, además de ampliar el intervalo espectral de excitación de los semiconductores y de esta manera aumentar la eficiencia fotocatalítica.

## **II.6 Inmovilización de fotocatalizadores**

Otro aspecto importante que actualmente ha tomado mucho interés en el tema de modificaciones de fotocatalizadores, debido a su fácil recuperación y su uso consecutivo y duradero, es la inmovilización. El uso de fotocatalizadores en polvo implica la adición del proceso de separación y recuperación del mismo, por lo tanto, es necesario la inmovilización del fotocatalizador, que además garantice su interacción con el contaminante y no produzca una disminución en la actividad fotocatalítica.

Algunos soportes que se han reportado en la literatura son: fibras de vidrio, telas de carbón inorgánico, tejidos sintéticos, tejidos naturales, arcillas, membranas de cerámica, zeolitas, anillos rasching, plásticos, gel de sílice, polietileno, etc.<sup>(11)</sup>.

Se tienen registros de la primera base polimérica (polietileno) como soporte para la inmovilización de  $\text{TiO}_2$  en el año de 1995 por Tennakone<sup>(11)</sup>, posteriormente una gran cantidad de sustratos poliméricos se han utilizado como soportes. Algunas las

ventajas con las que cuentan los polímeros para ser utilizados como soporte se describen a continuación:

- Son materiales químicamente inertes, mecánicamente estables, alta durabilidad.
- su naturaleza hidrofóbica les da la ventaja de preconcentrar los contaminantes en la superficie, aumentando la adsorción y por consiguiente su degradación.
- Muchos cuentan con resistencia UV por lo que no son fácilmente oxidados.

## II.7 Fotocatalizadores con base en Bismuto

Entre los nuevos semiconductores, con base en bismuto, que han llamado la atención recientemente son los Oxihaluros de Bismuto ( $\text{BiOX}$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Los  $\text{BiOX}$  consisten en iones de  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  y haluro ( $\text{X}^-$ ) que están apilados en capas de  $[\text{X-Bi-O-Bi-X}]_n$  formando una estructura tetragonal con interacciones no enlazantes a través del haluro a lo largo del eje C. Su actividad fotocatalítica se debe a su estructura caracterizada por bloques de óxidos de bismuto  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  separadas por capas dobles de átomos de haluros (F, Cl, Br, I) que promueven una mejor separación de los pares electrón-hueco. Todos los  $\text{BiOX}$  cuentan con una estructura matlokita tetragonal como se muestra en la figura 4 <sup>(10) (12) (7) (13) (14) (15)</sup>.

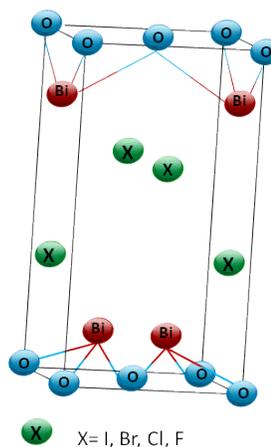


Figura 4.- Representación de la estructura de los  $\text{BiOX}$ .

Dentro de la familia de los BiOX se encuentra el Oxifloruro de Bismuto (BiOF), Oxicloruro de Bismuto (BiOCl), Oxibromuro de Bismuto (BiOBr) y Oxioduro de Bismuto (BiOI), cada uno con diferente energía de banda prohibida (Tabla 3).

Tabla 3.- Miembros de la familia de los BiOX <sup>(10)</sup> <sup>(12)</sup>.

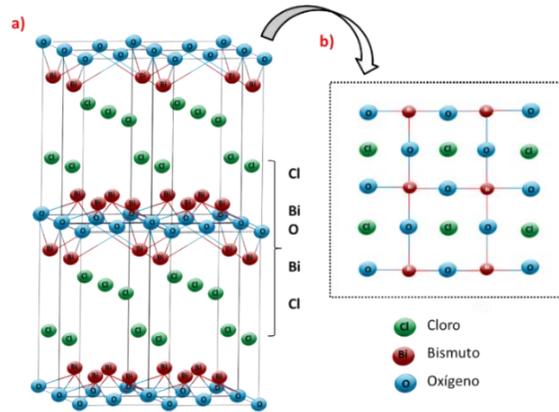
| BiOX                          | Energía de banda gap (eV) |
|-------------------------------|---------------------------|
| Oxifluoruro de bismuto (BiOF) | 3.6                       |
| Oxicloruro de bismuto (BiOCl) | 3.2                       |
| Oxibromuro de bismuto (BiOBr) | 2.7                       |
| Oxioduro de bismuto (BiOI)    | 1.8                       |

## II.8 Oxicloruro de Bismuto

El Oxicloruro de Bismuto (BiOCl) es un compuesto inorgánico sólido, no tóxico, de color blanco perlescente, su brillo ha permitido su uso en la industria cosmética desde los tiempos de los egipcios, y se ha utilizado en la preparación de sombras, polvos, esmaltes de uñas, así como en la fabricación de tintas de impresión y en algunos acabados de materiales. En la industria farmacéutica es un compuesto análogo de subsalicilato de bismuto, utilizado para aliviar malestares digestivos. En el campo científico se ha contemplado su uso para dispositivos electrónicos, fotovoltaicos y como fotocatalizador debido a sus propiedades ópticas y su buena actividad catalítica.

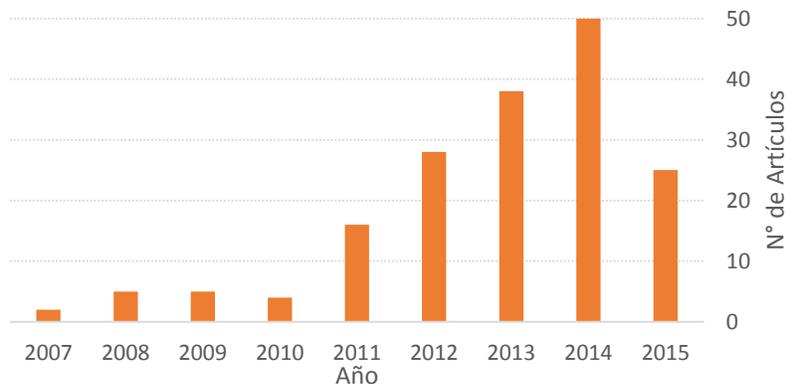
Su estructura se considera tetragonal por el conjunto de capas formadas entre átomos de cloro y los enlaces de bismuto y oxígeno en orden de Cl-Bi-O-Bi-Cl-Bi-O-Bi-Cl, donde los átomos de oxígeno están coordinados en tetraedros por cuatro átomos de bismuto (Figura 5), de tal forma que los campos eléctricos internos estáticos entre los iones de cloro [Cl<sup>-</sup>] y las capas de óxidos de bismuto [BiO<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> a lo largo del eje c permite una mejor separación de los pares electrón-hueco fotogenerados <sup>(16)</sup> <sup>(14)</sup> <sup>(12)</sup> <sup>(10)</sup>. Con base en la teoría funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) la banda de valencia del BiOCl está compuesta de O<sub>2p</sub> y

$Cl_{3p}$ ; mientras la banda de conducción está constituida de  $Bi_{6p}$ , donde los electrones de los átomos de Cl son excitados y desplazados al orbital de bismuto <sup>(17)</sup>.

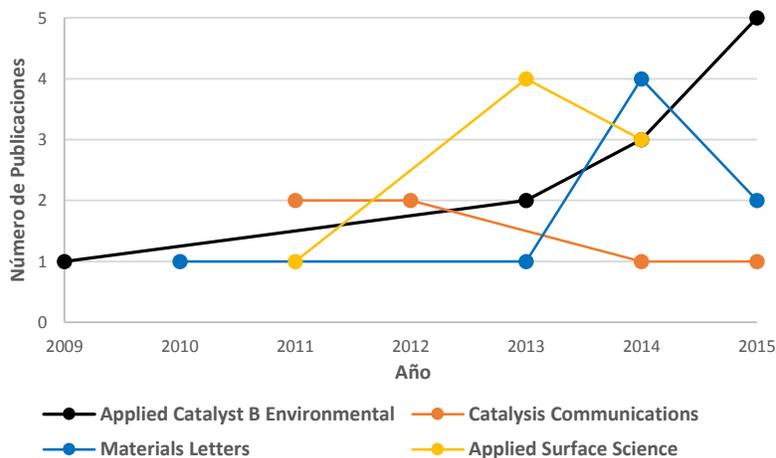


*Figura 5.- Esquema de BiOCl. a) crecimiento en el eje C, b) vista superior.*

Existe un registro no mayor de 200 artículos, referentes al uso de BiOCl como fotocatalizador, reportados en la base de datos de Scopus; revisión realizada en abril de 2015 (Fig. 6) observando las primeras publicaciones en el 2007 y aumentando su interés de estudio en los últimos años. El crecimiento de las publicaciones está dirigido en su mayoría al área de aplicación catalítica y medio ambiente (Fig. 7).



*Figura 6.- Evolución de artículos sobre el BiOCl.*



*Figura 7.- Evolución de publicaciones, referente a área de estudio, Scopus 2015.*

La mayoría de los estudios realizados con BiOCl, como catalizador, hacen énfasis a los factores que comúnmente afectan la eficiencia de cualquier fotocatalizador; que va desde la estructura generada, el método de síntesis, faceta predominante; etc. las cuáles serán abordadas a continuación.

## 1. Estructura

Existe una fuerte correlación entre las propiedades físico-químicas y la estructura de los catalizadores en la eficiencia fotocatalítica. Recientemente, se han obtenido una variedad de BiOCl que van desde micro a nano-estructuras con morfologías de 1, 2 y 3 dimensiones (Figura 8); el desarrollo de diferentes morfologías tiene como objetivo el maximizar las propiedades fotocatalíticas, aumentar su área superficial, etc. <sup>(10)</sup> <sup>(12)</sup>. Las estructuras de una dimensión (1D) se refieren a los materiales con espesor y anchura en el intervalo de nano-escala, mientras que la longitud puede ser de varios micrómetros o más; en esta dimensión podemos encontrar las nano-fibras, nano-cables. Las morfologías en dos dimensiones (2D) tienen estructuras laminares como el grafeno; en este tipo de morfologías se encuentran los BiOCl en forma de platos y hojas. Por último, las estructuras en tercera dimensión (3D) son estructuras jerárquicas, son aglomerados de estructuras de 1D y/o 2D, entre las que más destacan en el BiOCl son las tipo flor o esféricas. Yongqian y col. (2009)

desarrollaron muestras de BiOCl con morfología en 2D y 3D; donde la estructura jerárquica 3D obtuvo una mejor actividad fotocatalítica <sup>(18)</sup>.

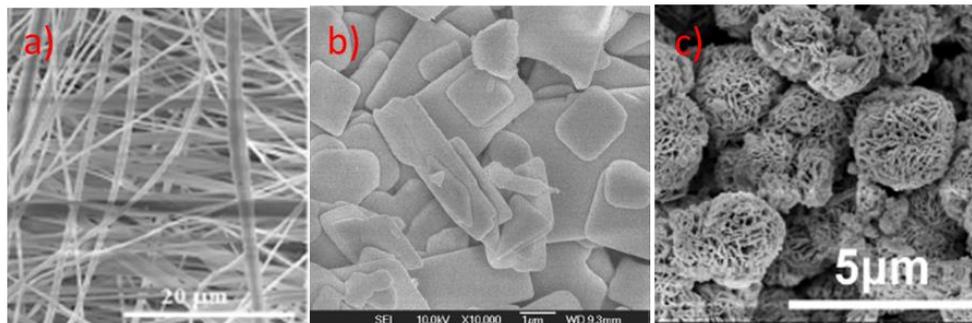


Figura 8.- Imágenes de SEM de BiOCl: a) 1D (Veluru, et al., 2014), b) 2D (Jing, et al., 2012), c) 3D (Yupeng, et al., 2014).

## 2. Faceta

Las facetas cristalinas son una característica importante de los materiales cristalinos, cada faceta cuenta con diferente estructura geométrica y electrónica, que muestran reactividad intrínseca y propiedades químicas y físicas asociadas con su orientación cristalográfica.

El BiOCl tiene predominancia en la familia de facetas {001} las cuales contiene una alta densidad de átomos de oxígeno y por lo tanto una carga electronegativa <sup>(10)</sup> <sup>(19)</sup> <sup>(20)</sup> <sup>(21)</sup>. Sin embargo, se tienen trabajos que hablan sobre el cambio de la faceta de exposición del BiOCl de {001} a {010} con una variación del valor del pH de 1 a 6; donde la faceta {010} se compone de más terminales de átomos de bismuto en lugar de átomos de oxígenos (faceta {001}), lo que le da más sitios positivos en la superficie <sup>(22)</sup> <sup>(20)</sup>.

Jing y colaboradores (2012) consiguieron el desarrollo de BiOCl con faceta {001} y {010} por el método hidrotermal haciendo un cambio de pH, sus resultados mostraron que los BiOCl con faceta {001} presenta una excelente actividad fotocatalítica hacia el naranja de metilo, bajo irradiación UV. Mientras que en la faceta {010} predominó la degradación indirecta por fotosensibilización con luz visible <sup>(20)</sup>.

## 3. Ruta de síntesis

La morfología de los BiOCl podría surgir como resultado de las distintas condiciones y procedimientos de síntesis en los que se obtienen. La fuente de bismuto para la formación de BiOCl puede ser el  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NABiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ;  $\text{BiCl}_3$  y  $\text{BiI}_3$ ; mientras que la fuente del cloro sería KCl, NaCl o HCl. Entre las rutas más utilizadas en la elaboración del BiOCl se encuentra el método de hidrólisis <sup>(14)</sup>, el método solvothermal, el método de calcinación, micro-emulsión inversa, electro-spinning, sol-gel, etc. <sup>(10)</sup>, <sup>(17)</sup>.

#### 4. Modificaciones

Los BiOCl, debido a su energía de banda prohibida (3.4 eV), sólo presentan una alta actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes con irradiación UV, por lo tanto, con el fin de abordar esta cuestión y cumplir con las exigencias requeridas para el uso de energías de menor costo, se ha propuesto la modificación de los mismos. Generalmente, la modificación del BiOCl se puede dividir en tres tipos dependiendo de la especie añadida (Tabla 4) en compuestos metálicos, compuestos con base en carbono y con semiconductores.

Tabla 4.- Modificaciones de BiOCl.

| Modificación                                     | Contaminante      | Condiciones                    | Referencia |
|--|-------------------|--------------------------------|------------|
| Compuestos con base en carbono                   |                   |                                |            |
| BiOCl-OG   | Metilbenceno      | UV (365nm)                     | (23)       |
| Grafeno-BiOCl <sub>0.75</sub> Br <sub>0.25</sub> | Rh B              | Visible                        | (24)       |
| Compuestos Metálicos                             |                   |                                |            |
| Ag-BiOCl   | Rh B              | Visible                        | (25)       |
|  | Naranja de Metilo | Visible                        | (26)       |
| AgCl-BiOCl                                       | Naranja de Metilo | Visible                        | (27)       |
| Fe-BiOCl   | Bisfenol A        | Visible                        | (28)       |
| Semiconductores                                  |                   |                                |            |
| BiOCl-TiO <sub>2</sub>                           | Naranja de Metilo | UV<br>Visible                  | (29)       |
| Bi <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> -BiOCl           | Rh B              | Visible                        | (30)       |
| BiOCl-SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>         | Azul de Metileno  | UV (254nm)<br>Visible (420 nm) | (16)       |

El grafeno es un material de carbono con una estructura de monocapa de átomos de carbón de híbridos  $\text{sp}^2$  en forma de panel de dos dimensiones, y cuenta con altas conductividades térmica y eléctrica, debido a su excelente movilidad de electrones.

Recientemente, los semiconductores basados en grafeno han atraído gran atención en fotocatalisis debido a su efectiva separación de cargas y un área superficial teórica extremadamente alta <sup>(23)</sup>.

La adición de nanopartículas de metales (Au, Ag, Pt, Cu, etc.) en la superficie del fotocatalizador ayudarían a inhibir la recombinación de los pares electrón-hueco; considerando que el BiOCl exhibe una conductividad tipo p y sus niveles Fermi son generalmente más pequeños que los metales. Cuando un metal está en contacto con un fotocatalizador; en este caso el BiOCl, los huecos generados se desplazan al metal noble donde sus niveles de Fermi son situados en la misma posición y por consecuencia la barrera de Schottky para los huecos puede ser formada en la interface. Cuando los semiconductores son excitados, su energía es igual a su energía de banda prohibida y los electrones generados pueden acumularse en las nanopartículas del metal, los cuales sirven como sitios de trampa, dejando huecos en el semiconductor de manera que la transferencia de carga interfacial promueva la actividad fotocatalítica.

Otro suceso importante que puede ocurrir cuando un semiconductor se encuentra en contacto con un metal es la Resonancia de Plasmón Superficial (SPR, por sus siglas en inglés), esto puede ocurrir cuando la frecuencia de la luz de excitación coincide con la frecuencia natural de los electrones dando lugar a la oscilación de electrones libres. Cuando el semiconductor y el metal son expuestos a irradiación visible; los electrones pueden ser transferidos desde las nanopartículas del metal hasta la banda de conducción del BiOCl y consecuentemente iniciar la actividad fotocatalítica <sup>(12)</sup> <sup>(10)</sup>.

Teóricamente cuando un semiconductor tipo p y un semiconductor tipo n forman una unión, se forma un campo eléctrico interno en la interfaz, en el cual los pares electrón-hueco fotogenerados serán separados extendiendo el intervalo de energía de excitación del sistema, mejorando así la actividad fotocatalítica. Referente a la modificación de BiOCl con otros semiconductores se tienen pocos trabajos, en su mayoría enfocados en la degradación de colorantes (Tabla 4).

Existen otras modificaciones indirectas que se están realizando a los fotocatalizadores en general con el objetivo de disminuir el uso de procesos de recuperación de los mismos después de su uso; esto es la inmovilización. La inmovilización de los fotocatalizadores en diferentes soportes (polímero, material de carbono, etc.) ha crecido en los últimos años. Referente a la inmovilización de los BiOCl todavía no se tiene registros sobre estudios que aborden esto.

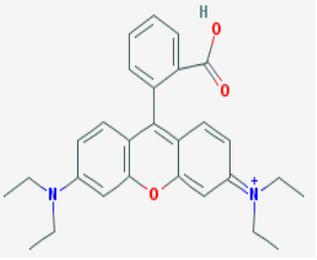
## II.9 BiOCl en la degradación de Colorantes

La evaluación fotocatalítica de los BiOCl se ha basado principalmente en la degradación de colorantes bajo irradiación UV, entre los que se encuentran: Naranja de Metilo <sup>(7) (15) (21)</sup>, Rojo Congo, Azul de Metileno <sup>(15)</sup>, Verde de Alizarina y Rodamina 6G <sup>(31)</sup>, y Rodamina B <sup>(19) (14)</sup>. En algunos trabajos se ha demostrado una mejor actividad fotocatalítica en comparación con el TiO<sub>2</sub> <sup>(13)</sup>. Sin embargo, a pesar del ancho de la banda prohibida que presenta el BiOCl (3.2-3.4 eV) existen estudios que han demostrado su actividad fotocatalítica bajo irradiación visible en la degradación de Naranja de Metilo <sup>(32) (13)</sup>.

## II.10 Rodamina B

La rodamina B es un colorante de la familia de los xantenos, sus principales características se presentan en la Tabla 5. Este colorante se utiliza principalmente en la industria textil, en laboratorios como bio-marcador de células y microorganismos, anteriormente se utilizaba como indicador en el estudio de escorrentías, sin embargo su uso se prohibió debido a la generación de subproductos tóxicos y la probabilidad de causar cáncer. La rodamina B se ha utilizado como contaminante modelo en la evaluación de una variedad de semiconductores en el proceso fotocatalítico.

Tabla 5.- Propiedades Físico-químicas de Rodamina B.

|                          |   |   |
|--------------------------|---|---|
| <b>Nombre Común</b>      | Rodamina B  |  |
| <b>Formula Molecular</b> | C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>8</sub> |   |
| <b>Peso Molecular</b>    | 479,02 g/mol  |   |
| <b>Solubilidad</b>       | 50 mgL <sup>-1</sup>  |   |
| <b>Absorbancia (33)</b>  | 554 nm y 258 nm   |   |

La degradación de Rodamina B por fotocatalisis utilizando el BiOCl como fotocatalizador se encuentra reportada, siendo este colorante uno de los más utilizados como contaminante modelo. Los resultados obtenidos en los diferentes estudios de degradación (Tabla 6) se han tenido como variable, la fase expuesta del BiOCl <sup>(34)</sup>, la fuente de energía para excitar (UV, visible) <sup>(7)</sup> y la morfología del BiOCl. En algunos casos las degradaciones son mejores que utilizando el dióxido de titanio P25 bajo irradiación UV.

Tabla 6.- Degradación de Rodamina B (Rh B) utilizando BiOCl.

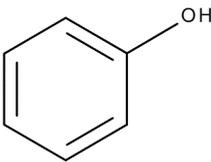
| Contaminante   | Condiciones Iniciales  | % y t de degradación  |                                | Autor |
|--|--|---|--------------------------------|-------|
| Rodamina B   | 0.4 g BiOCl<br>7.5 mgL <sup>-1</sup> Rh B<br>λ > 400 nm<br>λ>420 nm<br>λ= 550 nm | 94.91% λ> 400nm<br>99.5% λ> 420nm<br>53.76% λ=550nm 120 min |                                | (14)  |
|  | 0.05g BiOCl<br>10 mgL <sup>-1</sup> Rh B<br>λ>420 nm Vis y UV<br>50 mL           | UV 60min  | Vis 120min                     | (7)   |
|  |  | 100%  | 100 %                          |       |
|  | 20 mg BiOCl<br>20 mgL <sup>-1</sup> Rh B<br>40 mL<br>Visible                     | 99% 60 min  |                                | (35)  |
|  |  | Inhibidor ·OH (IPA)   | Inhibidor ·O <sub>2</sub> (BQ) |       |
| 99%  |  | 20%   |                                |       |
| 0.025 g BiOCl<br>7 mgL <sup>-1</sup> Rh B<br>50 mL<br>Lámpara 365 nm<br>530 nm | BiOCl 01   | BiOCl 02  | (34)                           |       |
|  | 63% 5 h  | 98% 5 h   |                                |       |
|  | 27% 6 h  | 41.2% 6 h   |                                |       |

## II.11 Fenol

El fenol es un contaminante que ha sido ampliamente estudiado en términos de su degradación por procesos fotocatalíticos, y cuya ruta de degradación se conoce con bastante fiabilidad. El fenol es un contaminante con una estructura formada por un anillo bencénico con un grupo alcohol, sus propiedades físico-químicas se encuentran en la Tabla 7. Frecuentemente es utilizado en la preparación de agentes con poder antibacterial, resinas sintéticas, colorantes, disolventes. Su toxicidad puede afectar el sistema nervioso si se mantiene a altas concentraciones de exposición.

Si bien es un compuesto tóxico por sí sólo, cabe señalar que además, una vez libre en el medio ambiente, puede formar otros compuestos sustituidos (clorados y nitrogenados) los cuales presentan una toxicidad aún más elevada. Si bien el proceso de su degradación fotocatalítica ha sido muy estudiada, aun no se tiene registros de trabajos que utilicen para ello el BiOCl.

Tabla 7.- Propiedades Físico-químicas del Fenol

|                          |                                   |   |
|--------------------------|-----------------------------------|---|
| <b>Nombre Común</b>      | Fenol                             |  |
| <b>Formula Molecular</b> | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH |   |
| <b>Peso Molecular</b>    | 94.11 g/mol                       |   |
| <b>Solubilidad</b>       | 8.3 g/L <sup>-1</sup>             |   |
| <b>Absorbancia</b>       | 269 nm                            |   |

### III. Justificación

Desde los inicios de la fotocatalisis, y hasta el momento, se ha utilizado el dióxido de titanio  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador con el cual se han obtenido resultados eficientes, sin embargo, debido al ancho de la banda prohibida del  $\text{TiO}_2$  (3.2 eV) su excitación bajo luz visible es limitada, aunada también a su alta tasa de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, lo cual ha llevado a la búsqueda de nuevos semiconductores con propiedades fotocatalíticas que puedan ser excitados bajo luz visible.

Dentro de los nuevos materiales explorados, se encuentran los oxihaluros de bismuto ( $\text{BiOX}$  X= F, Cl, Br, I); de los cuales el oxicloruro de bismuto ( $\text{BiOCl}$ ) es el semiconductor más estudiado de dicha familia en el proceso fotocatalítico para el tratamiento de aguas y conversión de energía. Su estructura basada en enlaces covalentes de  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$  intercaladas por iones de cloro ( $\text{Cl}^-$ ) por medio de fuerza Van der Waals que permite una mejor separación de los pares electrón-hueco.

En la literatura existen pocos estudios en cuanto a su actividad fotocatalítica, principalmente basado en la degradación de colorantes bajo irradiación UV, y algunos autores han evaluado su actividad fotocatalítica bajo irradiación visible; presentando buenos resultados. He de aquí el interés del presente trabajo de tesis que se centra en la evaluación fotocatalítica de muestras de  $\text{BiOCl}$  puras; así como modificadas con tres diferentes compuestos, contribuyendo de esta manera a la generación de conocimiento acerca de dichos compuestos. Especialmente se busca establecer correlaciones del tipo estructura-propiedades-desempeño, lo cual permitirá entender el efecto de la estructura sobre el desempeño fotocatalítico del material y, por ende, se podrá diseñar el fotocatalizador para hacer más eficiente la degradación de colorantes.

#### IV. Hipótesis

Debido a la energía de banda prohibida que presenta el BiOCl (3.4 eV) sólo puede excitarse bajo irradiación UV, sin embargo, con la inserción de nanopartículas de plata, dióxido de titanio y/u óxidos de grafeno que actuarían como trampas de electrones (debido a su estructura química) se obtendrá una mayor eficiencia de degradación de Rodamina B y Fenol bajo irradiación visible.

## V. Objetivos

### IV.1. Objetivo General

- Evaluar y mejorar la capacidad fotocatalítica de semiconductores de Oxiclورو de Bismuto (BiOCl) bajo irradiación visible tanto puros, así como sus respectivas modificaciones con nanopartículas de plata, dióxido de titanio u óxido de grafeno.

### IV.2. Objetivos Particulares

- Modificar los BiOCl mediante diferentes métodos (Foto-deposición y Sol-Gel) y con diferentes compuestos (Plata, Óxido de Grafeno y Dióxido de Titanio).
- Caracterizar las propiedades electrónicas, morfológicas y químicas de los BiOCl puros y modificados.
- Estudiar el Desempeño fotocatalítico de los BiOCl, puros y modificados, en la degradación de Rodamina B y/o fenol.

## VI. Metodología

La metodología propuesta para este trabajo está constituido en tres etapas: la modificación de los semiconductores (BiOCl); su caracterización, tanto de su forma pura y sus respectivas modificaciones y por último la evaluación fotocatalítica de todas las muestras.

### VI.1. Materiales

En la Tabla 8 se presentan los materiales utilizados en la presente tesis. Asimismo, se describen algunas particularidades de éstos y su fuente.

Tabla 8. Reactivos utilizados en la parte experimental.

| Reactivo   | Particularidades  | Fuente   |
|--|---|--|
| BiOCl  | Pearl Supreme (10-80 $\mu\text{m}$ )<br>Pearl 2600 (2-10 $\mu\text{m}$ )<br>Satin B (1-20 $\mu\text{m}$ ) | Farmaquímica S.A de C.V.                           |
| Nanopartículas de Plata (Ag)   | 5 -7 nm<br>Con surfactante (Triol)  | NANOMX-AntiBac-MX<br>Peñoles SA. De C.V            |
| Solución de Óxido de Grafeno (OG)                                    | Carbono (79%)<br>Oxígeno (20%)<br>Tamaño de hojuela: 0.3-0.7 $\mu\text{m}$                                | Graphene Supermarket<br>Graphene Laboratories Inc. |
| Isopropóxido de Titanio ( $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ) | 97%<br>Estado líquido   | Sigma Aldrich                                      |
| Rodamina B   | 90%   | Sigma Aldrich                                      |
| Fenol  | 99%   | Sigma Aldrich                                      |
| Etanol Anhidro   | 99%   | Sigma Aldrich                                      |
| Agua Desionizada   |   |  |

### VI.2. Caracterización

La caracterización de los materiales se realizó mediante diferentes técnicas analíticas, las cuales se describen a continuación.

1. Goniómetro Ángulo de Contacto: la medición del ángulo de contacto de la muestras de BiOCl se realizaron en un goniómetro (TL100 Attension), donde se dejó caer una gota de líquido (agua 3 $\mu\text{L}$ ) sobre la superficie de catalizador.

2. Difracción de Rayos X (DRX): las fases cristalinas de las muestras de BiOCl se obtuvieron mediante un difractómetro de rayos X Buker D8 Advance con las siguientes características: Cu Ka, 35kV, 25 MA,  $\lambda=0.15418$  nm en un intervalo de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  en  $2\theta$  y con un paso de  $0.02^\circ/s$ .
3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB): el análisis de la morfología superficial y microestructura de las muestras se obtuvo por un microscopio electrónico de barrido Ambiental ESEM FEI-QUANTA 200 con análisis químico por Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) a alto vacío. Las muestras fueron inmovilizadas en cinta adhesiva de carbono y fueron recubiertas con oro (Au) con un tiempo de recubrimiento fino de 20s. Para las muestras modificadas con Plata (Ag) y Óxido de Grafeno (OG) se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido Dual Beam (FIB/SEM) FEI-Helios Nanolab 600 y Espectroscopía de Dispersión de Energía. Las muestras con OG fueron colocadas directamente en los pines sin cinta adhesiva de carbono para analizar el carbono proveniente del OG. Todas las muestras fueron recubiertas con Au por 20s.
4. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR): el análisis de los grupos funcionales presentes en las muestras de BiOCl fue realizado mediante FT-IR (Thermo Nicolet 6700) en un intervalo de longitud de onda de  $3600$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  con 124 scans. Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas con bromuro de potasio (KBr).
5. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis (SRD-UV-Vis): El ancho de banda de los BiOCl se obtuvo usando un espectrómetro Cary 5E con una esfera de reflexión difusa cary 4/5. La base de referencia fue usando poli (tetrafluoroetileno).
6. Conductividad de Microondas Resuelta en el Tiempo (TRMC; por sus siglas en inglés Times Resolved Micro-wave Conductivity). La medición de las cargas fotogeneradas de las muestras fueron medidas por TRMC, en el cual la muestra es colocada en el interior de una guía de onda, posteriormente se procede a su iluminación por un láser de Nd:YAG. Las mediciones de cargas fueron a  $355$  y  $455$  nm.

7. Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS; por sus siglas en inglés X-ray Photoelectron Spectroscopy). La medición del estado de oxidación que se encuentra la muestras de BiOCl modificadas con TiO<sub>2</sub> fueron realizadas en el sistema de XPS PHI VersaProbe II y para calibrar la posición de los picos de los elementos fue utilizado C1s (284.6 eV).
8. Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés Transmition Electronic Microscopy). El análisis de la morfología de los compositos BiOCl-TiO<sub>2</sub> fueron corroborados por TEM, así como los patrones de difracción de electrones y la determinación de composición química por espectroscopía de dispersión de energía (EDS), Las muestras fueron colocadas en rejillas especiales para TEM (300 Mesh Cu), el microscopio utilizado fue alta resolución HR-TEM FEI Tecnai F30 (300 keV).

### VI.3. Modificación

Los semiconductores fueron modificados con tres diferentes compuestos y por dos diferentes métodos como se muestra en la figura 9.

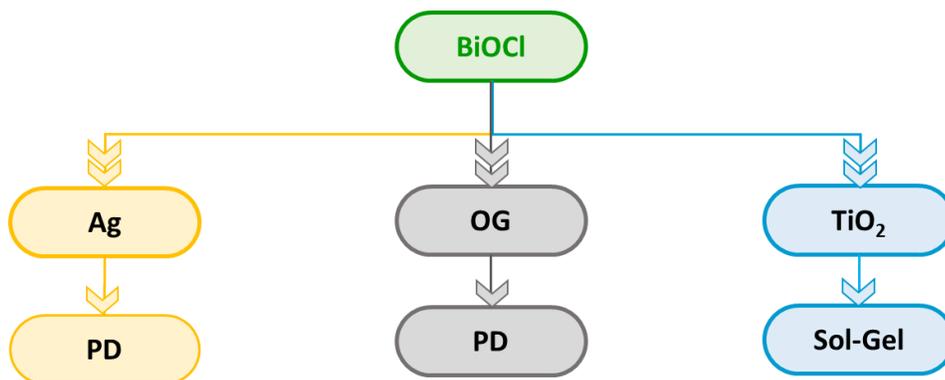


Figura 9.- Esquema de las modificaciones realizadas al BiOCl. Ag (Plata), OG (Óxido de Grafeno), PD (Fotodeposición).

#### 1. Foto-deposición

El método de foto-deposición se realizó para la modificación con óxido de grafeno (OG) y nanopartículas de plata (Ag). El método consistió en dispersar 500 mg de BiOCl (Pearl Supreme, Pearl 2600 o Satin B) en agua desionizada durante 30

minutos mediante sonicación, posteriormente se adicionaron las partículas de Ag o de OG en diferentes porcentajes, para el caso de Ag: 2, 0.5 y 0.1% y para el caso de OG: 0.5 y 0.1% en peso. Las suspensiones fueron irradiadas utilizando un reactor Q200 ( $\lambda > 250\text{nm}$ ;  $3.4 \text{ mW/cm}^2$ ) con agitación continua por 3 horas de reacción. Los productos fueron centrifugados y lavados en ciclos de agua y finalmente en etanol, posteriormente fueron secados a  $70^\circ\text{C}$  por 24 h.

## 2. Sol-Gel

La síntesis de  $\text{BiOCl-TiO}_2$  se realizó mediante el método de Sol-Gel y fueron preparadas con diferentes proporciones peso: peso de  $\text{BiOCl}$ :  $\text{TiO}_2$  (Tabla 9). Se preparó una solución de 1mL de isopropóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ) con 4.5 mL de etanol anhidro; nombrada como solución A. Se realizó una segunda solución compuesta por 5.5 mL de agua destilada, 5.5 mL de etanol y  $\text{BiOCl}$  con diferentes proporciones respecto al  $\text{TiO}_2$ , nombrada solución B. La solución B fue vigorosamente agitada y sonicada para obtener un mezclado homogéneo del  $\text{BiOCl}$ ; enseguida se agregó por goteo la solución A, prosiguiendo con la agitación constante.

La suspensión fue llevada a tubos completamente sellados y luego a un horno con una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  por 24h. Posteriormente fue lavada con etanol y secado a  $110^\circ\text{C}$ . Por último, se realizó la calcinación de las muestras por 4h a una temperatura de  $450^\circ\text{C}$ , al igual que los  $\text{BiOCl}$  puros.

Tabla 9. Proporción de  $\text{BiOCl}$ :  $\text{TiO}_2$  en los fotocatalizadores.

| $\text{BiOCl}$ (Pearl 2600) | $\text{TiO}_2$ | $\text{BiOCl}$ (Satin B) | $\text{TiO}_2$ |
|-----------------------------|----------------|--------------------------|----------------|
| 1*                          | 0              | 1*                       | 0              |
| 3                           | 1              | 3                        | 1              |
| 1                           | 1              | 1                        | 1              |
| 1                           | 3              | 1                        | 3              |
| 0                           | 1**            | 0                        | 1**            |

\*  $\text{BiOCl}$  calcinado a  $450^\circ\text{C}$

\*\*  $\text{TiO}_2$  preparado por el método Sol-Gel

### VI.3. Evaluación Fotocatalítica

Se evaluó la actividad fotocatalítica de tres diferentes muestras de BiOCl industriales (Tabla 10), los contaminantes modelos utilizados en este trabajo fueron Rodamina B y Fenol.

Tabla 10. Muestras de BiOCl.

| Nombre de las muestras | Proveedor               |
|------------------------|-------------------------|
| Pearl Supreme UVS      | Farmaquímica S.A de C.V |
| Pearl 2600 UVS         |                         |
| Satín B UVS            |                         |

Se hicieron soluciones de 23 y 50 mgL<sup>-1</sup> de rodamina B y 50 mgL<sup>-1</sup> de Fenol con diferentes volúmenes, dependiendo del reactor a utilizar, en todas las reacciones se utilizó 1gL<sup>-1</sup> de catalizador (BiOCl). Previo a la irradiación, las soluciones fueron agitadas en ausencia de luz para llevar a cabo el equilibrio de adsorción-desorción del colorante en la superficie del catalizador. Una vez encendida la lámpara se tomaron muestras cada determinado tiempo, las cuales fueron centrifugadas. El seguimiento de la degradación de la Rh B fue por espectrofotometría UV-Vis (400-600 nm). Mientras que el Fenol fue analizado por HPLC, utilizando una columna C18 con una fase móvil de Acetonitrilo/agua (25/75), con un flujo de 0.5mLmin<sup>-1</sup>.

Las degradaciones fueron realizadas en tres diferentes sistemas:

- 1) El primer sistema fotocatalítico consistió en un reactor con un volumen de 100 mL, un multi-agitador magnético (Fig. 10), una lámpara UV-A de  $\lambda=254\text{nm}$  ( $3.8 \text{ mW cm}^{-1}$ ) para reacciones bajo irradiación UV y una lámpara fluorescente ( $5.4 \mu\text{W cm}^{-1}$ ) para la degradación bajo luz visible, la distancia entre la lámpara y la solución de Rh B fue de 8 cm.

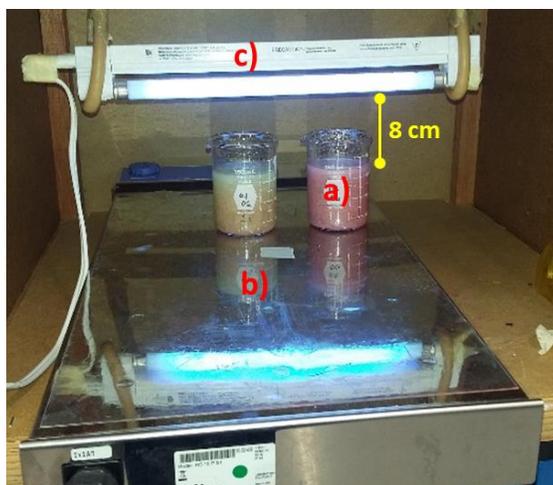


Figura 10.- Sistema fotocatalítico. a) Reactor, b) multiagitador, c) lámpara.

- 2) El segundo sistema fotocatalítico consistió de un reactor de vidrio Pyrex de 50 mL con una distancia de 3 cm de la fuente de irradiación, un agitador magnético, una lámpara de Mercurio con filtros Pyrex 0.52 ( $\lambda=365$ , Intensidad= $11.0 \text{ mWcm}^{-1}$ ). El sistema está acoplado con un sistema de enfriamiento para la lámpara como se muestra en la Figura 11.

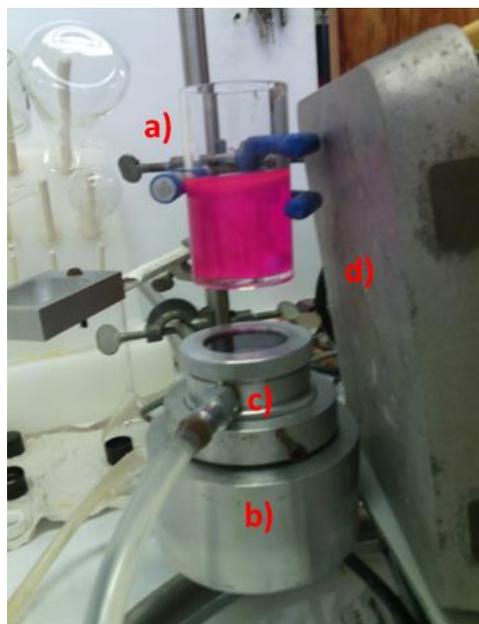


Figura 11.- Sistema fotocatalítico de luz UV. a) Reactor, b) lámpara de mercurio, c) sistema de enfriamiento, d) agitador magnético.

- 3) El tercer sistema fotocatalítico está conformado por un reactor de una celda de cuarzo con volumen de 3.5mL, una lámpara de xenón (Oriel 300W) con filtros de corte a  $\lambda=450$  nm para reacciones bajo irradiación visible, un agitador magnético y suministro de oxígeno como se muestra en la Figura 12.

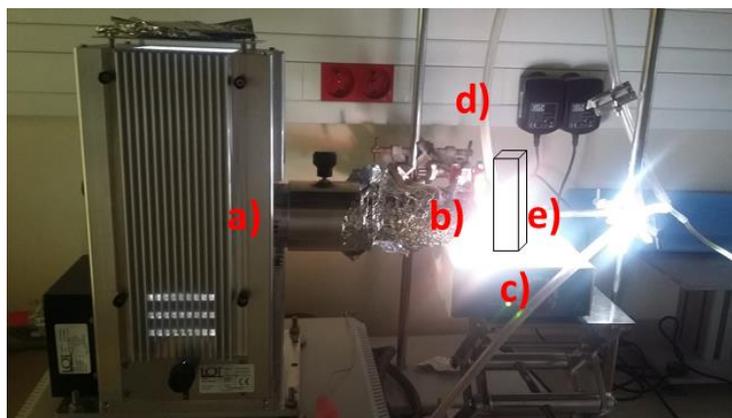


Figura 12.- Sistema fotocatalítico Oriel. a) Lámpara, b) Filtro, c) Agitador magnético, d) Suministro de Oxígeno, e) reactor.

## VII. Resultados y Discusiones

A continuación se presentan los resultados obtenidos a lo largo de la experimentación planteada y realizada, así como la discusión de dichos resultados.

### VII.1. Oxicloruros de Bismuto (BiOCl) Puros

#### Caracterización

##### a) Textura y brillo

Las primeras diferencias observadas en las tres muestras de BiOCl a evaluar fueron la textura y su dispersión en solución. La textura se observó de manera visual; mientras que para la dispersión se añadieron 0.1g de cada muestra de BiOCl en 100 mL de agua con agitación constante (Fig. 13).

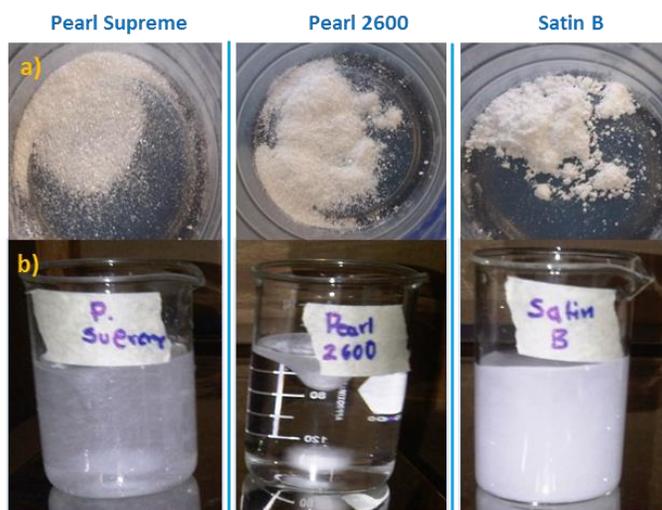


Figura 13.- Muestras de BiOCl a) polvo de BiOCl, b) En dispersión en Agua.

La textura observada de las muestras de BiOCl va acorde al nombre dado por el proveedor; presentando el Pearl Supreme una textura suave, finamente granulada y alta perlescencia; mientras que el Pearl 2600 se observó una textura un tanto más rugosa, granulometría más fina y un brillo sutil; y para el caso del satin B, se trata de un polvo fino con cierta opacidad. Referente a la dispersión en agua, el Pearl Supreme y Satin B tuvieron más fácil dispersión respecto al Pearl 2600, el cual prácticamente se mantuvo en la parte superior de la solución. El Satin B dio lugar a

una solución totalmente blanca, parecida a una suspensión; mientras que el Pearl Supreme mostró un color semitransparente, en tanto que el Pearl 2600 mostró un carácter hidrofóbico lo que ocasionó su reducida dispersión en solución.

### b) Ángulo de contacto

Se realizó el análisis de ángulo de contacto de las muestras de BiOCl para conocer la capacidad de humectabilidad de éstos, el ángulo de contacto mide el ángulo de contacto de una gota de líquido (agua) encima de una superficie sólida, en este caso el BiOCl; por lo que entre mayor sea el ángulo de contacto es más difícil la humectación del sólido. Este es un parámetro fundamental para caracterizar las propiedades de hidrofiliicidad y humectación en los materiales.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 14, a partir de dicha figura se corroboró la hidrofobicidad presentada por Pearl 2600 al presentar un ángulo de contacto grande ( $134^\circ$ ) en 1 segundo de contacto permaneciendo así por un largo tiempo. Para el caso del Pearl Supreme en el primer segundo de prueba la gota de agua fue totalmente absorbida por el material por lo cual no se logró determinar el ángulo de contacto; esto indicaría que dicha muestra presenta una alta hidrofiliicidad, mientras que el Satin B mostró una moderada hidrofiliicidad alcanzando un ángulo de contacto de  $23^\circ$  en 1 segundo de contacto.

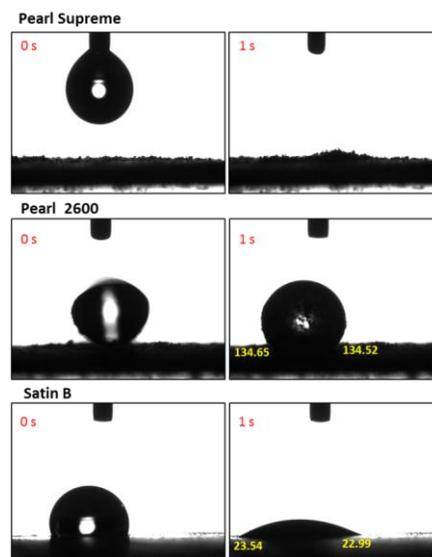


Figura 14.- Gota de agua sobre muestras de BiOCl.

Al presentar el Pearl 2600 una alta hidrofobicidad y por tanto una baja dispersión en agua, estaría limitada el área de adsorción del contaminante en el fotocatalizador y en consecuencia muy probablemente una baja actividad fotocatalítica. Mientras que las muestras de Pearl Supreme y Satin B, a priori, por su alta humectabilidad parecen ser candidatos adecuados para su uso como fotocatalizadores, al menos en términos de su capacidad de tener soluciones homogéneas y, presuntamente, mayores áreas superficiales expuestas. Estas diferencias presentadas en las muestras de BiOCl podría ser consecuencia de su método de preparación que se desconocen.

### c) Difracción de Rayos X

El análisis realizado por Difracción de Rayos X (DRX) nos da a conocer la estructura y la faceta de las muestras de BiOCl. De acuerdo con los difractogramas obtenidos (Fig. 15) y en comparación con el patrón estándar de BiOCl (JCPDS 00-006-0249, P4/nmm (129),  $a=b=0.3891\text{nm}$  y  $c= 0.7369\text{ nm}$ ) las muestras analizadas corresponden a oxocloruros de bismuto (BiOCl) con estructura matlokitita tetragonal, con un alto grado de cristalinidad acuerdo con la alta definición de los picos obtenidos.

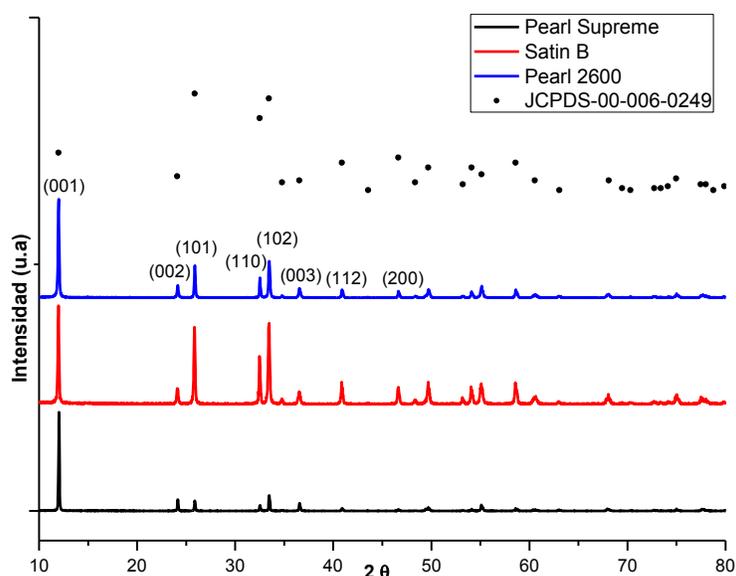


Figura 15.- Difractogramas de las muestras de BiOCl.

Los picos con mayor intensidad se presentan en los planos (001), (101), (110) y (102) a  $2\theta$  igual a 11.9, 25.9, 32.5 y 33.5 respectivamente, siendo el plano (001) predominante en las tres muestras de BiOCl; para el caso de Satin B cuenta con una intensidad alta de los picos en los planos (101) y (102).

Una superficie con faceta {001} cuenta con una alta densidad de átomos de oxígeno, donde pueden ser capturados los electrones y generar especies reactivas que poseen una fuerte capacidad oxidativa para degradar a los contaminantes directamente. La faceta {010} es otra de las facetas que pueden presentarse en los BiOCl; sin embargo es más difícil debido a su alta energía superficial (Fig. 16).

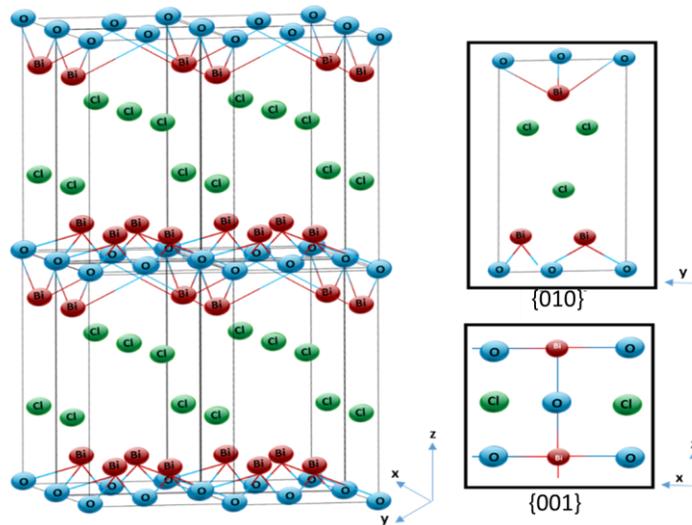


Figura 16.- Esquema de la faceta (001) en las muestras de BiOCl.

El tamaño promedio del cristal de cada una de las muestras fue estimado con base en el pico de difracción con mayor intensidad (001) presentado en los difractogramas y a la ecuación de Scherrer (Ec.8).

Ec. 8 
$$\beta = \frac{K(\lambda)}{FWHM(\cos \theta)}$$

Donde

FWHM= Ancho a la altura media del pico de difracción

$\lambda$ = Longitud de onda de la radiación (1.54 Å)

K= Factor de forma del cristal 0.89 (16)

$\Theta$ = Posición del Pico de difracción

$\beta$ = Tamaño del cristal

Las muestras presentan una variación baja entre el tamaño de cristal, donde el Satin B y Pearl 2600 presentan un tamaño de cristal muy cercanos entre ellos, mientras que el Pearl Supreme presentó un tamaño de cristal más grande (Tabla 11).

Tabla 11. Tamaño de cristal de las muestras de BiOCl

| BiOCl        | Pearl Supreme | Pearl 2600 | Satin B |
|--------------|---------------|------------|---------|
| $\beta$ (nm) | 71.78         | 49.35      | 52.64   |

Entre los escasos estudios reportados sobre el tamaño de cristal se tiene datos muy diferentes a los determinados en este trabajo; Taiping y col. (2014) obtuvieron un tamaño de cristal de 42.4 nm, mientras que Veluru y col. (2014) obtuvieron un tamaño de cristal de 2.96 Å<sup>(36)</sup> (16). Lo cual sería indicativo de que el método de preparación tiene influencia en el tamaño de cristal.

#### d) Espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS)

El análisis mediante XPS revela el estado de oxidación en el que se encuentra cada elemento presente en una muestra. Dicho análisis se realizó en dos muestras de BiOCl (Pearl 2600 y Satin B) que fueron las muestras con mejor actividad fotocatalítica.

Los elementos detectados en ambos catalizadores fueron C, Bi, Cl, y O (Fig. 17-a y Fig. 18-a, para el pearl 2600 y Satin B, respectivamente). En la figura 17-b se observa el pico relacionado con Cl2p y sus respectivas deconvoluciones a 198.8 y 197.2 eV que corresponden a Cl2p<sub>3/2</sub> y Clp<sub>1/2</sub>, de acuerdo a la literatura; la diferencia existente estos picos es de 1.6 la cual es un rasgo característico de aniones Cl<sup>-</sup> (37), dicho resultado confirma la presencia de átomos de Cl en la muestra Pearl 2600. Las señales correspondientes a Bismuto (Fig. 17-c) se encuentran en 158.77 eV (Bi4f<sub>7/2</sub>) y 164.21 eV (Bi4f<sub>5/2</sub>) la diferencia entre ambos picos es de 5.01 eV que se encuentra dentro del intervalo de dichos picos indican el estado de valencia principal del Bismuto el cual corresponde a Bi<sup>3+</sup> (37), los picos de las deconvoluciones presentes en 159.78 y 164.82 eV pertenecen a centros de bismuto con una valencia

más baja ( $\text{Bi}^0$ ); mientras que los picos presentes en 157.15 y 162.62 eV pueden ser atribuidos a  $\text{Bi}^{3+x}$ , estos resultados sugieren que se encuentran el bismuto presente como  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^0$  y  $\text{Bi}^{3+x}$  (38). Respecto al pico del oxígeno (O1s) se observa un pico ancho que se descompone en dos picos que indicarían más de un estado químico acorde a las energías de enlace (Fig. 17-d), los picos se presentan con energías de enlace de 529.56 y 531.06 eV los cuales corresponden a los enlaces de oxígeno con bismuto (Bi-O) y grupos hidroxilo en la superficie (O-H), lo que es indicio de la presencia de grupos hidroxilos en la muestra (37) (38).

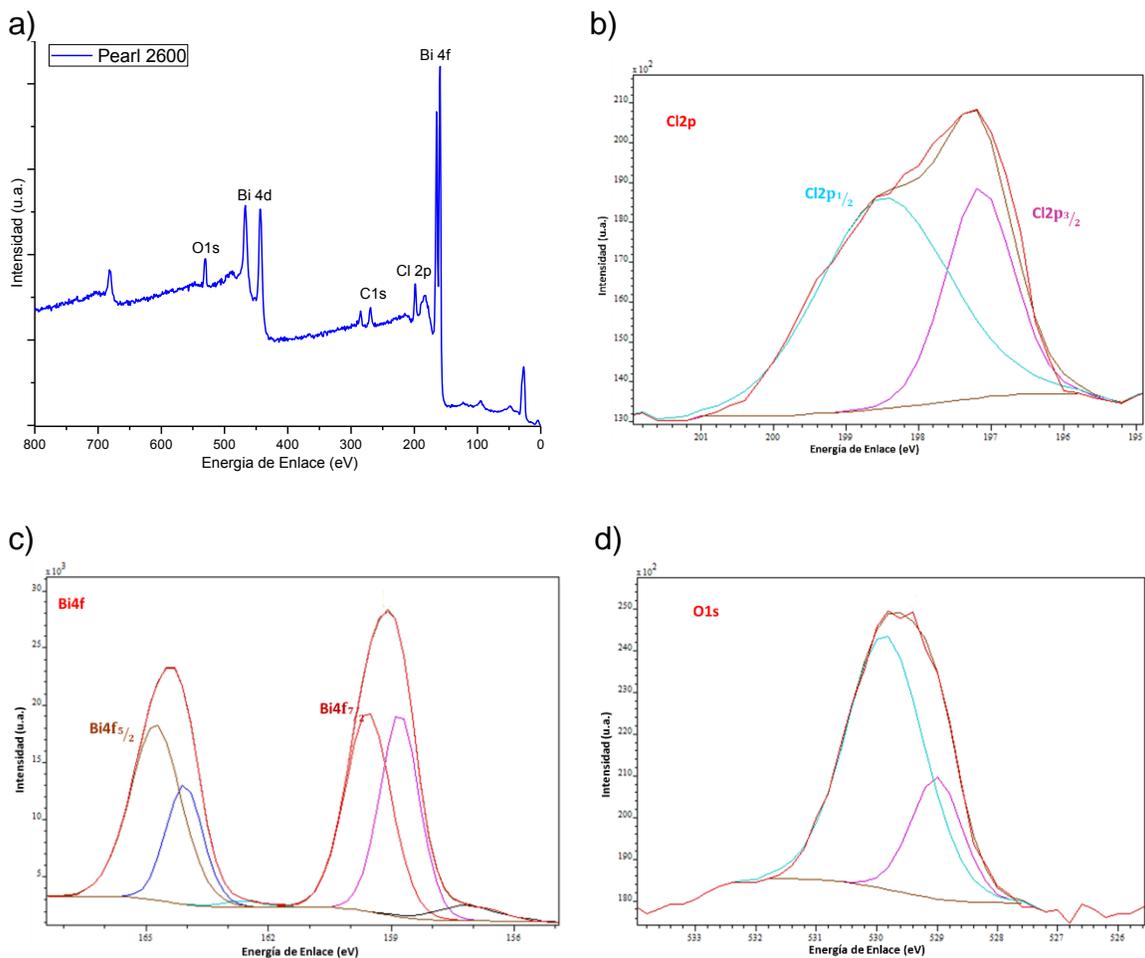


Figura 17.- Espectro de XPS de pearl 2600. a) Pearl 2600, b,c,d) espectros de alta resolución de XPS de Cl2p, Bi4f y O1s.

En la muestra de Satin B se observó para el caso del Cloro más claramente la división de los picos de Cl2p<sub>1/2</sub> (199.86 eV) y Cl2p<sub>3/2</sub> (198.34 eV) (Fig. 18-b) en comparación con el Pearl 2600. Los picos Bi4f<sub>7/2</sub> y Bi4f<sub>5/2</sub> se observaron a 164.40 y

158.76 eV, en dicha muestra los picos a 163.08 y 158.30 eV referentes a  $\text{Bi}^{3+x}$  son muy bajos, no se observó presencia de  $\text{Bi}^0$ , predominando la valencia de  $\text{Bi}^{3+}$  (Fig. 18), para el oxígeno (O1s) se observaron dos picos a 531.22 y 530.88 eV los cuales corresponde al enlace de Bi-O y a grupos hidroxilos (O-H) presentes en la muestra (Fig. 18-d).

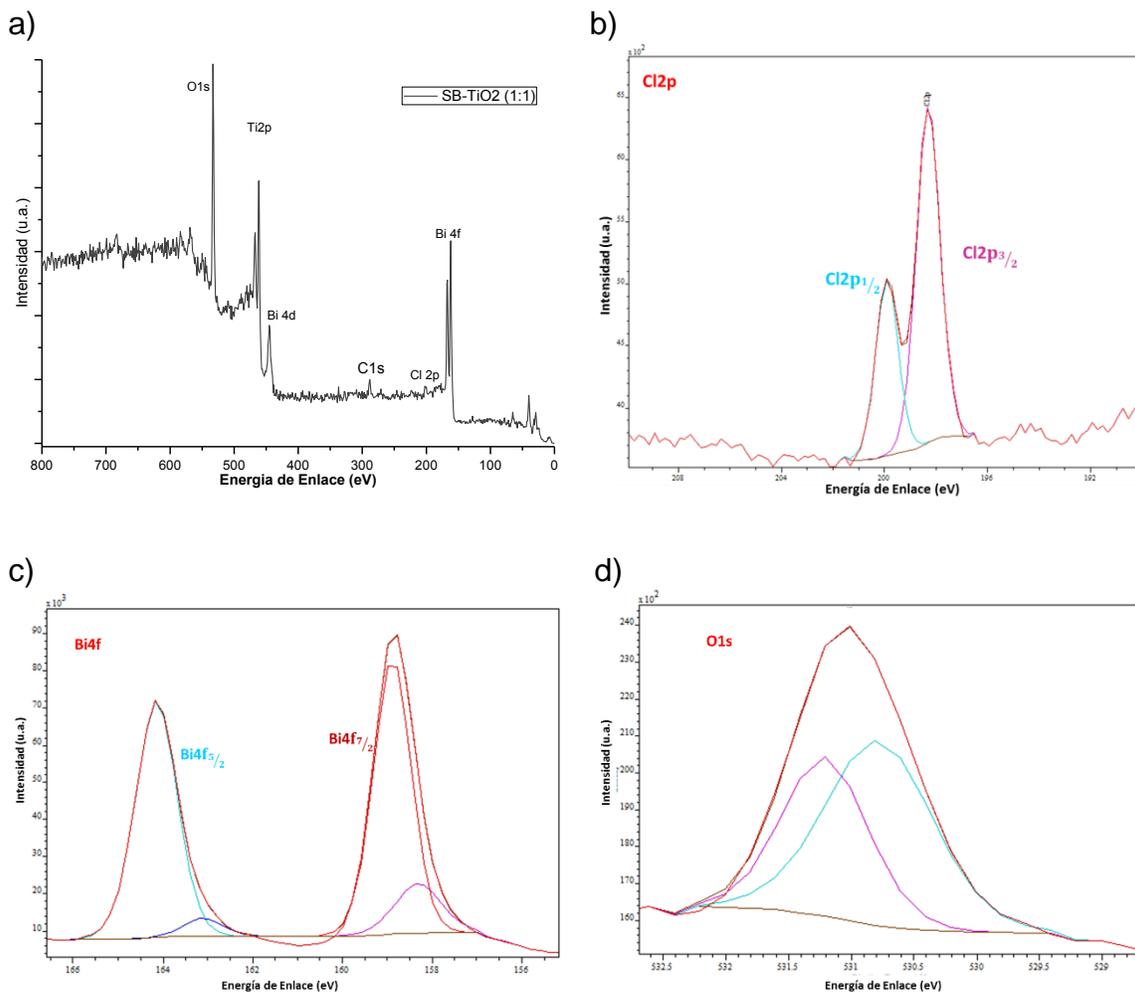


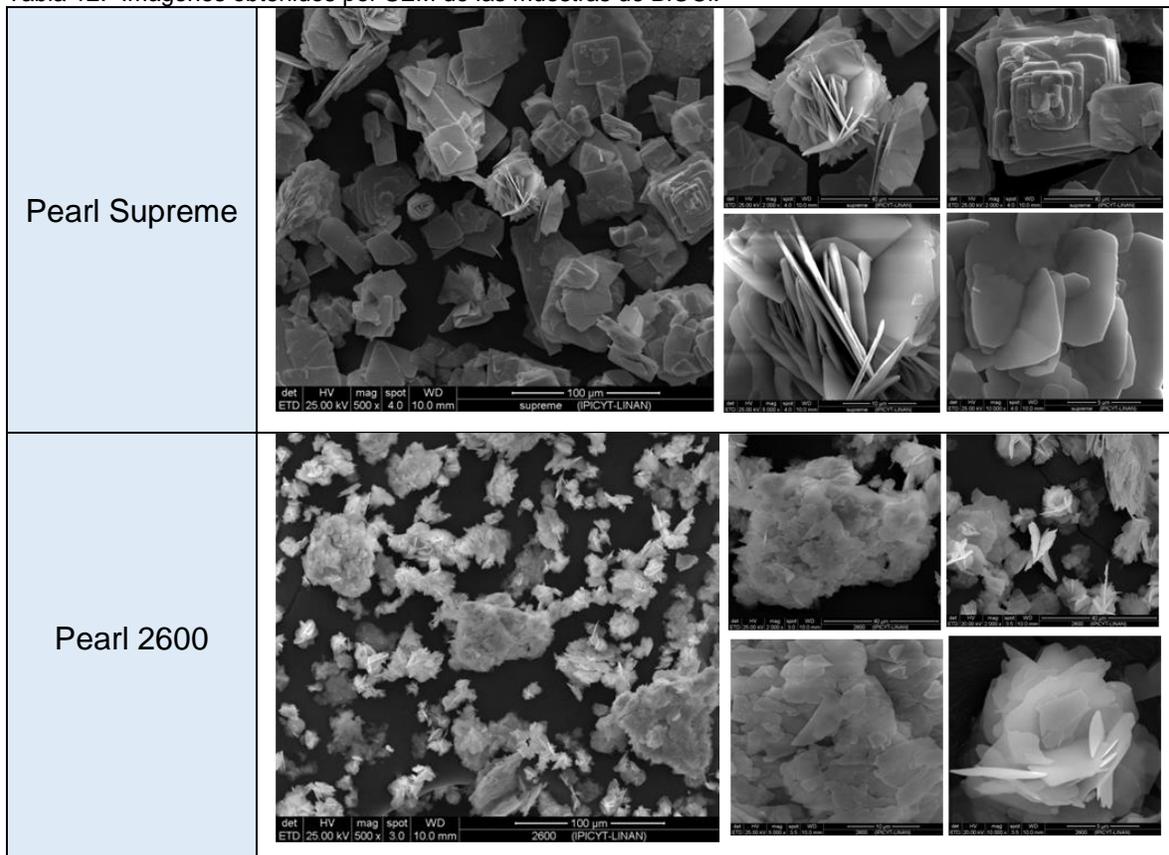
Figura 18.- Espectro de XPS de Satin B. a) Satin B, b,c,d) espectros de alta resolución de XPS de Cl2p, Bi4f y O1s.

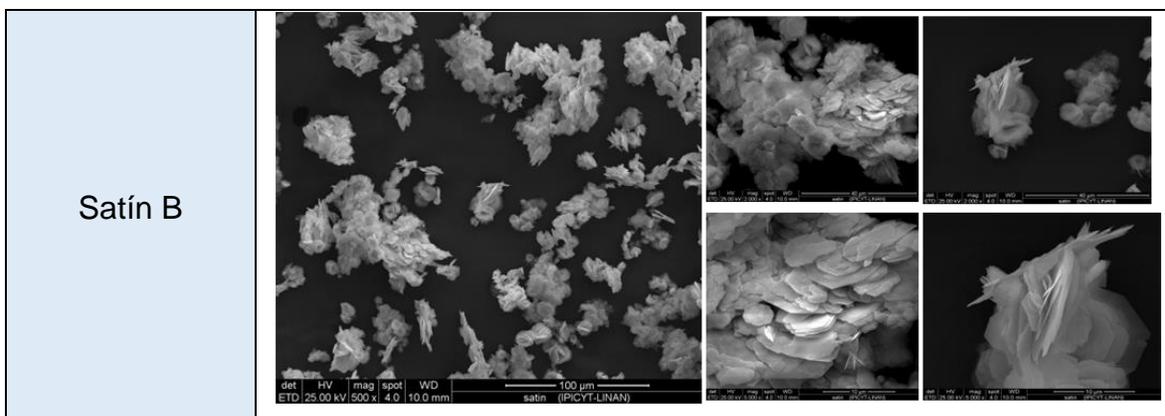
En ambas muestras se observaron los mismos elementos, sin embargo, en la muestra de Pearl 2600 se observó una mayor presencia de Bismuto como  $\text{Bi}^0$  en comparación con Satin B. Este resultado puede tener algún efecto en la estructura de  $\text{BiOCl}$  con alguna modificación o en su caso en la actividad fotocatalítica.

### e) Microscopía electrónica de Barrido

En el análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) las tres muestras mostraron una morfología de aglomerados irregulares compuestas de micro-hojuelas sobrepuestas, entre los aglomerados se encuentran formas de tipo flor (Tabla 12), la diferencia entre cada una de las muestras de BiOCl analizadas fue el tamaño del aglomerado y el espesor de las micro-hojuelas. El Pearl Supreme presentó aglomerados con tamaños aproximados de 45-100  $\mu\text{m}$ ; y con un espesor de hojuela de 0.3  $\mu\text{m}$ . En tanto que el Pearl 2600, presentó aglomerados de 10-60  $\mu\text{m}$ ; y un espesor de hojuela de 0.09  $\mu\text{m}$ , por último; el Satin B presentó una morfología más pequeña de aglomerados de 9-35  $\mu\text{m}$  aproximadamente, el espesor de las micro-hojuelas es muy pequeño que no se logró realizar su medición.

Tabla 12.- Imágenes obtenidos por SEM de las muestras de BiOCl.

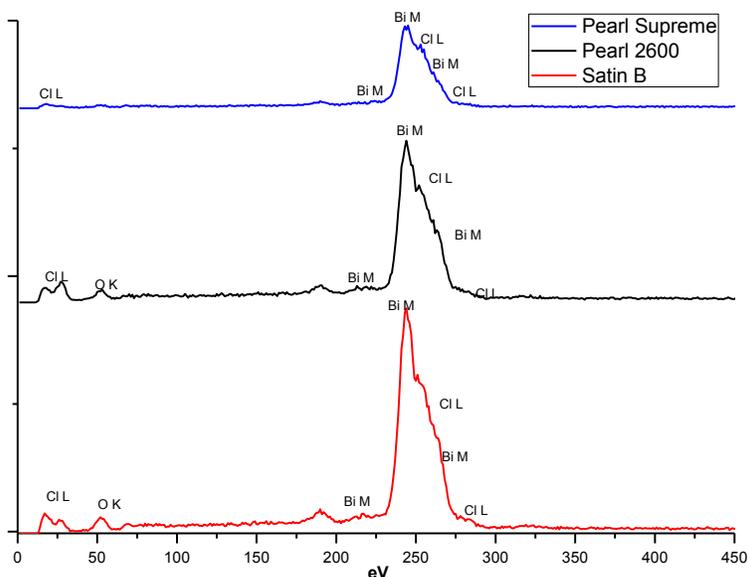




De las tres muestras analizadas el Satin B cuenta con hojuelas y aglomerados más pequeños lo cual indicaría una mayor área de contacto para el contaminante y consecuentemente una mayor actividad fotocatalítica.

En el análisis elemental realizado por Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDE) se encontraron presentes elementos como el Oxígeno (O), Bismuto (Bi) y Cloro (Cl) en diferentes porcentajes en peso y porcentaje atómico (Fig. 19). El análisis cuantitativo muestra que la relación de cada uno de los patrones de Pearl 2600 y el Satin B son Bi: O: Cl= 78.57: 15.07: 6.37 y Bi: O: Cl= 78.57:15.05: 7.4 respectivamente los cuales se encuentra cerca de la relación estequiometría de BiOCl (Bi: O: Cl=80.23: 6.14: 13.64) y acorde también con el porcentaje atómico de aproximadamente de 33:33:33 (Bi: O: Cl); es decir cerca del 1:1:1 de átomos de cada elemento, dichos resultados se asemejan a los reportados por Lui <sup>(39)</sup>.

Para el caso de Pearl Supreme el análisis cuantitativo muestra que la relación atómica de Bi: O: Cl = 51.6:16.4: 32 y un porcentaje en peso de 88.5:2.1: 19.3 lo que indicaría un oxiclورو con diferente estequiometría, rico en Bismuto y bajo contenido de Oxígeno en su estructura. Esto explicaría por qué la mayor hidrofiliidad de esta muestra, ya que al contener más bismuto las interacciones con el oxígeno de las moléculas de agua, son mayores en número, comparado con las otras dos muestras.



|               | Elemento | Peso % | Atómico % |
|---------------|----------|--------|-----------|
| Pearl Supreme | O K      | 2.15   | 16.4      |
|               | Cl K     | 9.3    | 31.97     |
|               | Bi L     | 88.54  | 51.63     |
|               | Total    | 100    | 100       |
| Pearl 2600    | O K      | 6.37   | 33.2      |
|               | Cl K     | 15.07  | 35.44     |
|               | Bi L     | 78.57  | 31.36     |
|               | Total    | 100    | 100       |
| Satin B       | O K      | 7.4    | 36.77     |
|               | Cl K     | 15.05  | 33.73     |
|               | Bi L     | 77.56  | 29.5      |
|               | Total    | 100    | 100       |

Figura 19.- Análisis químico de las muestras de BiOCl por EDE.

### f) Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

En la Figura 20 se muestran los espectros obtenidos mediante FT-IR de las muestras de BiOCl. En estos espectros se aprecia el pico correspondiente a la vibración del enlace Bismuto-Oxígeno (Bi-O) en la longitud de onda de 520-530  $\text{cm}^{-1}$ , dicha señal ha sido reportada también por otros autores <sup>(16) (23) (7)</sup>. Las señales a 3500  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de OH, lo que indicaría cierta hidratación de las muestras durante el momento del análisis. Las señales a 2920, 1630 y 1378  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a grupos alcanos y carboxilos los cuales se encuentran muy probablemente como restos del surfactante utilizados durante la preparación de los BiOCl.

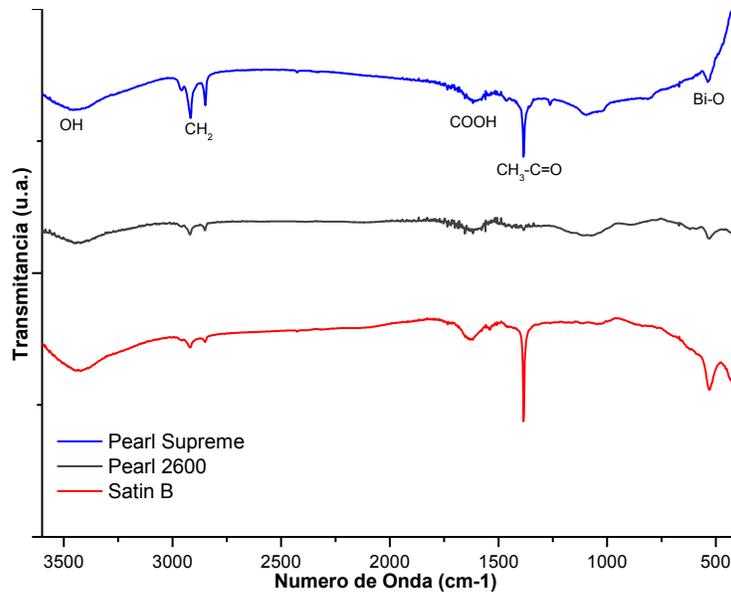


Figura 20.- Espectro de FT-IR de las muestras de BiOCl. a) Pearl Supreme, b) Pearl 2600, c) Satin B.

En algunos métodos de síntesis se utilizan surfactantes para dar una morfología especial a los BiOCl; entre dichos compuestos se encuentran el etilenglicol, polivinilpirrolidona (PVP), ácido acético, etc. <sup>(10)</sup> <sup>(18)</sup>, dichos compuestos pueden contener una fracción de cadenas olefílicas en su estructura las cuales pueden asociarse a las señales presentadas en los espectros.

### g) Espectroscopia de Reflectancia Difusa de UV-Vis (ERD)

El análisis por ERD muestra la longitud de onda en el cual un fotocatalizador puede adsorber energía y excitarse, y es a partir de dicho análisis que se puede dilucidar si el fotocatalizador tiene la posibilidad de excitarse con luz UV y/o visible. En las muestras de BiOCl analizadas se puede observar que la absorción empieza aproximadamente en 250-370nm, dicha absorbancia corresponde al intervalo del UV (Fig. 21).

La absorción óptica cerca de borde de banda sigue la siguiente formula:

$$\text{Ec. 9} \quad \alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{n}{2}}$$

Donde  $\alpha$ ,  $\nu$ ,  $E_g$ ,  $A$  y  $h$  son el coeficiente de adsorción, frecuencia de la luz ( $3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ ), energía del ancho de banda, una constante y la constante de Planck

( $6.626 \times 10^{-34} \text{ J*s}$ ), respectivamente. El valor de  $n$  depende del tipo de transición óptica de un semiconductor;  $n=1$  para una transición directa, mientras que  $n=4$  para una transición indirecta. Para los BiOX el valor de  $n$  se ha reportado de 4<sup>(24)</sup> (32).

La energía del ancho de banda ( $E_g$ ) de las muestras de BiOCl se obtuvo graficando  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $E_g$  como se muestra en la Figura 19-b. La  $E_g$  estimada fue de 3.15, 3.2 y 3.25 eV para Pearl Supreme, Pearl 2600 y Satin B respectivamente, dichos resultados indicarían que las muestras de BiOCl solo presentarían excitación bajo irradiación en UV.

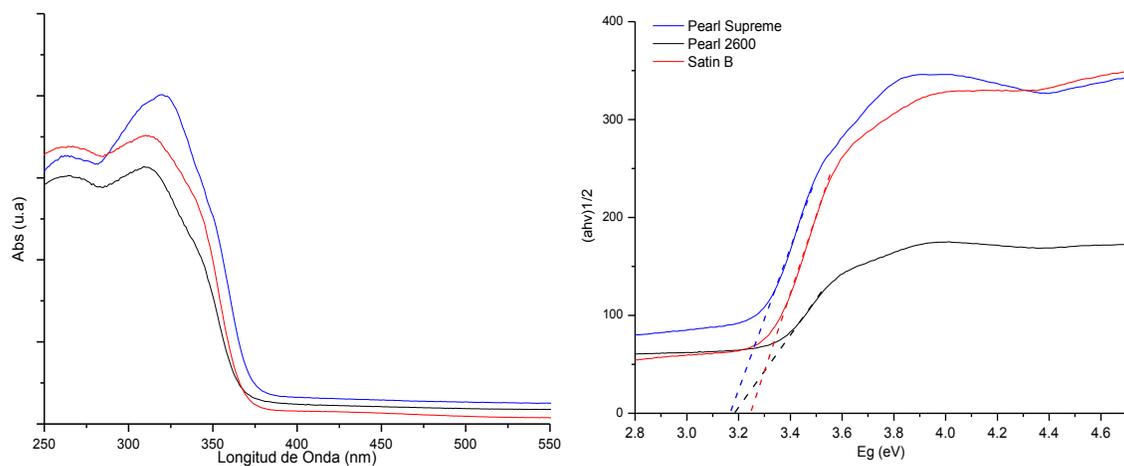


Figura 21.- Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de BiOCl.

El cálculo de la energía de la banda de valencia ( $E_{BV}$ ) y la banda de conducción ( $E_{BC}$ ) se obtuvieron mediante las ecuaciones 10 y 11.

Ec. 10 
$$E_{BV} = X - E_C + 0.5E_g$$

Ec. 11 
$$E_{BC} = E_{BV} - E_g$$

Donde:

**X**= electronegatividad del semiconductor (6.359 eV)<sup>(31)</sup>

**Ec**= energía de electrones libres en escala de Hidrógeno (4.5 eV)<sup>(34)</sup>

Los resultados se muestran a continuación en la tabla 13.

Tabla 13. Energía de bandas de las muestras de BiOCl.

| BiOCl         | Eg (eV) | BV (Ev) | BC (eV) |
|---------------|---------|---------|---------|
| Pearl Supreme | 3.15    | 3.43    | 0.28    |
| Pearl 2600    | 3.20    | 3.45    | 0.25    |
| Satin B       | 3.25    | 3.48    | 0.23    |

Comparando la estructura de bandas de las muestras de BiOCl con la estructura del TiO<sub>2</sub> (Fig. 22) se observa que el BiOCl presenta un potencial de energía que en su banda de valencia (BV) es más positivo que el TiO<sub>2</sub> lo cual indicaría que el BiOCl presentaría una capacidad de oxidación más fuerte por los huecos generados. Mientras que la banda de conducción no es suficientemente negativa para lograr reducir las moléculas de oxígeno (O<sub>2</sub>), lo cual demostraría que la generación de aniones superóxidos estaría limitada. En este caso donde el contaminante a tratar es Rodamina B (Rh B) donde su potencial de oxidación es más bajo que el potencial presentado por el BiOCl, por lo cual puede llevarse a cabo la oxidación de Rh B.

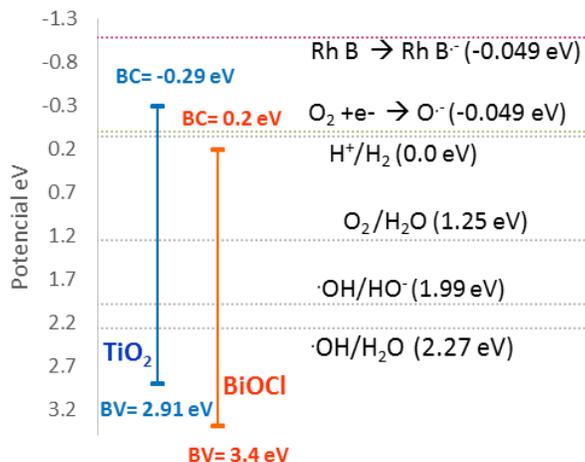


Figura 22.- Esquema de las estructura de bandas de BiOCl y TiO<sub>2</sub>.

## h) TRMC

Para la medición de las cargas fotogeneradas se utilizó la técnica de Conductividad de Microondas Resuelta en el Tiempo (TRMC, por sus siglas en inglés). Según la definición de la UIPAC, la Conductividad de Microondas Resuelta en el Tiempo es una técnica que permite la detección cuantitativa y cualitativa de la separación de carga inducida por la radiación mediante la medición resuelta en el tiempo de los cambios en la absorción de microondas resultantes de la producción y la decadencia de cargas.

El análisis por TRMC se realizó solo a dos de las tres muestras de BiOCl (Pearl 2600 y Satin B) debido a la actividad fotocatalítica exhibida de cada una, la cual será explicada más adelante. En la Figura 23 se muestran las señales de TRMC de Pearl 2600 y Satin B a dos diferentes longitudes de onda: 355nm (UV) y 455nm (visible), para ambas muestras se observa una señal de generación de cargas alta, a 355nm las muestras presentan una señal más alta que el TiO<sub>2</sub> (P25); sin embargo, su decaimiento es muy rápido, es decir que la recombinación es rápida.

Para la longitud de onda de 455nm se observó una baja generación de cargas por parte del TiO<sub>2</sub> y esto es debido a su baja excitación bajo irradiación visible; sin embargo para las muestras de BiOCl se observó una señal de generación de cargas relativamente alta y con la misma tendencia de decaimiento observada a 355nm.

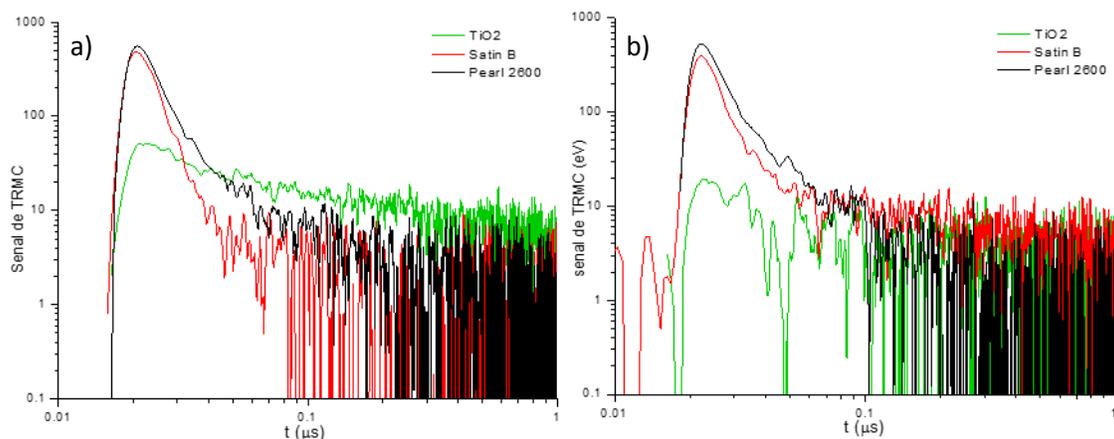


Figura 23.- Señales de TRMC de las muestras de BiOCl. A) Evaluación a 355nm. B) Evaluación a 455nm.

En ambos análisis por TRMC se observa un decaimiento rápido de las cargas generadas, lo cual podría indicar que la estructura que presentan los BiOCl no

proporcionan una mejor separación de los pares electrón-hueco. De acuerdo con la Banda prohibida obtenida anteriormente 3.1-3.2 eV los catalizadores cuentan con cierta restricción de excitarse bajo irradiación visible, sin embargo en el análisis por TRMC indicaría que dichas muestras son capaces de exhibir actividad fotocatalítica con dicha irradiación; la cual puede surgir por la presencia de diferentes estados de valencia del Bismuto contemplados en los análisis por XPS.

## Evaluación Fotocatalítica

### a) Rodamina B (Rh B)

Debido a la posibilidad de que la Rh B sea sorbida por el bismuto, previo a la degradación de Rh B, se monitoreó el equilibrio de adsorción-desorción de ésta en las muestras de BiOCl, en ausencia de luz, por 240 min. Los resultados observados muestran que efectivamente hubo una absorción de 20% de la concentración inicial de la Rh B desde la primera hora para el Pearl 2600 y Satin B, posteriormente a 180 min se mantuvo la sorción del 20% para el Satin B y 10% para el Pearl 2600. La alta absorción presentada por Satin B puede atribuirse al tamaño de hojuelas de dicha muestra. Mientras que en el Pearl Supreme no se observó una absorción estable; sin embargo no rebasó un 10% de absorción finalmente (Fig. 24).

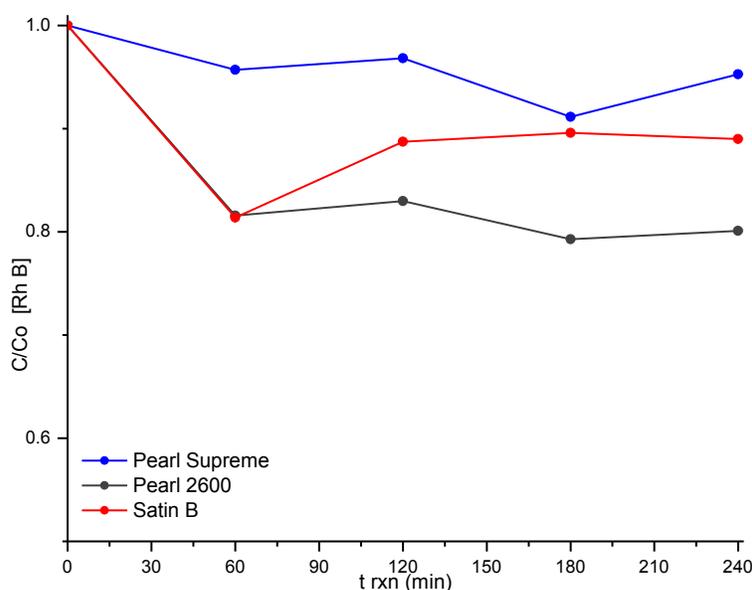


Figura 24.- Equilibrio de sorción de Rh B en los BiOCl.  $[Rh B]= 20mgL^{-1}$ ,  $[BiOCl]= 1gL^{-1}$ .

La evaluación fotocatalítica bajo irradiación UV se realizó en el primer y segundo sistema de reacción fotocatalítico mencionados anteriormente en la metodología, cuyas diferencias representativas entre ambos reactores se resumen en la Tabla 14. En ambos sistemas fotocatalíticos la concentración de Rh B fue de  $23 \text{ mgL}^{-1}$  y  $1 \text{ gL}^{-1}$  de  $\text{BiOCl}$ , los experimentos se realizaron por 3 h de reacción, y para ambos sistemas la actividad fotocatalítica se comparó con la obtenida por el  $\text{TiO}_2$  (P25).

Tabla 14. Características de reactores.

| Características                          | Reactor 1                | Reactor 2               |
|--|--------------------------|-------------------------|
| Volumen (mL)                             | 100                      | 50                      |
| Lámpara                                  | Xenón                    | Mercurio                |
| Distancia entre la solución y el reactor | 8 cm                     | 3 cm                    |
| Longitud de onda ( $\lambda$ )           | 250 nm                   | 365 nm                  |
| Intensidad (I)                           | $3.8 \text{ mW cm}^{-2}$ | $11 \text{ mW cm}^{-2}$ |

En las reacciones realizadas en el reactor 1 se observó una degradación de Rh B de 68, 54 y 28% con Satin B, Pearl 2600 y Pearl Supreme respectivamente (Fig. 25) a los 180 min de reacción. Sin embargo, dichos porcentajes de degradación no superaron el porcentaje de degradación logrado con el  $\text{TiO}_2$  que dio lugar a una degradación de Rh B de aproximadamente 100%, asimismo no fue observada degradación por fotólisis.

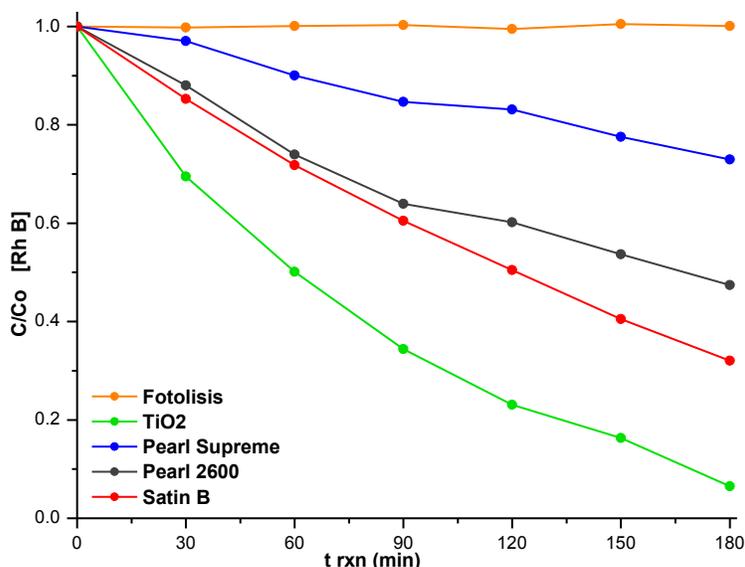


Figura 25.- Degradación de Rh B bajo irradiación UV.  $[\text{Rh B}] = 23 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $[\text{BiOCl}] = 1 \text{ gL}^{-1}$ ,  $\text{Vol} = 100 \text{ mL}$ .

En el reactor 2 los resultados muestran nuevamente la capacidad del  $\text{TiO}_2$  con una degradación del 100% a 60 min de reacción; mientras que el Pearl 2600 y Satin B muestran también una degradación total de Rh B pero a los 120 y 180 min de reacción respectivamente (Fig. 26). El Pearl Supreme presentó una actividad fotocatalítica del 50% a los 180 min de reacción.

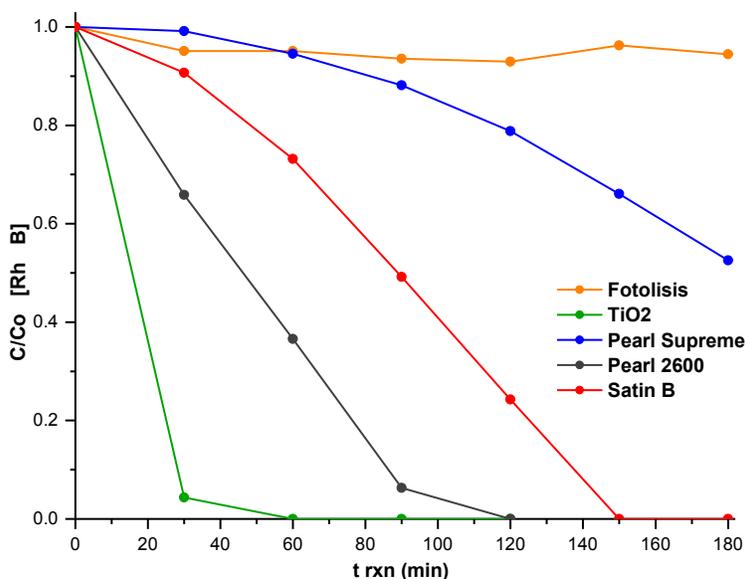


Figura 26.- Degradación de Rh B bajo irradiación UV.  $[\text{Rh B}] = 25\text{mgL}^{-1}$ ,  $[\text{BiOCl}] = 1\text{gL}^{-1}$ ,  $\text{Vol} = 50\text{mL}$ .

En ambos experimentos con UV, el Pearl Supreme mostró una baja degradación de la Rh B; caso contrario al Pearl 2600 y Satin B; sin embargo, éstos no superan la actividad fotocatalítica presentada por  $\text{TiO}_2$ . El  $\text{TiO}_2$  (P25) cuenta con una morfología mucho menor al presentada por los  $\text{BiOCl}$ ; por lo tanto un área de contacto mucho mayor y una mayor actividad fotocatalítica. El tamaño de hojuela de los  $\text{BiOCl}$  fue diferente en cada muestra observando un menor tamaño el Satin B prosiguiendo el Pearl 2600 y el Pearl Supreme; dicho tamaño está relacionado también con la actividad fotocatalítica presentada debido al área de contacto del contaminante; mostrando una mejor actividad fotocatalítica el Satin B y Pearl 2600.

La diferencia en la velocidad de degradación de Rh B en ambos reactores se debe a las características de los mismos, es decir, a pesar de que la longitud de onda del primer reactor (250 nm) la intensidad con la que llega a la solución es baja (3.8

mWcm<sup>-2</sup>) en comparación con el segundo reactor (11.0 mWcm<sup>-2</sup>); además del cambio de volumen, lo que limitaría la velocidad de reacción en el reactor 1.

A partir de estos resultados, es evidente que la intensidad de la radiación utilizada tiene un papel importante y el desempeño fotocatalítico de las muestras depende de ello.

En base a los resultados obtenidos de activación de cargas por TRMC se realizaron reacciones bajo irradiación visible en el reactor 1 utilizando una lámpara fluorescente. Los resultados muestran una degradación de 40 y 30% con Pearl 2600 y Satin B en 180 min de reacción. En tanto que el TiO<sub>2</sub> y el Pearl Supreme obtuvieron una baja actividad fotocatalítica (Fig. 27).

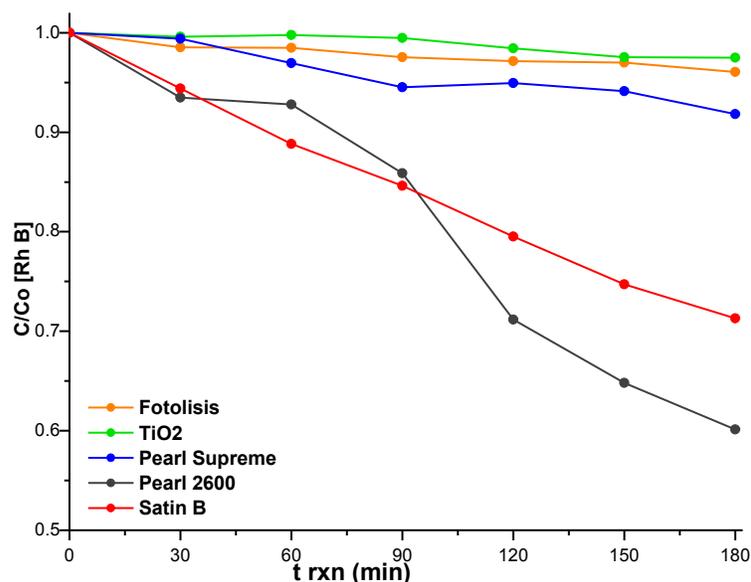


Figura 27.- Degradación de Rh B bajo irradiación Visible. [Rh B]=25mgL<sup>-1</sup>, [BiOCl]=1gL<sup>-1</sup>, Vol=100mL.

En las reacciones realizadas tanto en UV como en visible usando el Pearl Supreme se obtuvo baja actividad fotocatalítica, en comparación con las otras dos muestras de BiOCl, por lo cual dicho fotocatalizador fue descartado para su modificación en los siguientes experimentos.

El Pearl 2600 y Satin B presentaron una mejor actividad fotocatalítica, debido a que las micro-hojuelas son de menor tamaño lo que incrementa el área de adsorción, sin embargo el Pearl 2600 demostró una alta hidrofobicidad limitando el área de contacto con el contaminante; con estos resultados se podría indicar que los sitios

de adsorción del Pearl 2600 son muy reactivos. Por lo anterior, se realizó la fijación del Pearl 2600 en una matriz polimérica y observar así su actividad fotocatalítica.

### **i) Inmovilización de Pearl 2600**

El Pearl 2600 fue inmovilizado en un hidrogel de poliácido acrílico (PAA) entrecruzado con BMA (N',N-metilenbisacrilamida) a 77°C. Cabe señalar que previo a la inmovilización, el Pearl 2600 (P.2600) fue silanizado con Glymo (silano A 187) y etanol; esto con la finalidad de mejorar el anclaje del catalizador en la matriz polimérica. El PAA en forma de hidrogel es transparente lo que le permite el paso de luz en el interior, es insoluble en agua, y en contacto con ella tiende a hincharse, facilitando el paso del agua contaminada hacia su interior, por dichas razones el PAA es un compuesto indicado para la inmovilización de fotocatalizadores.

Se realizaron tres muestras con diferentes cantidades de Pearl 2600 (0.0, 0.1, 0.4 y 0.5 g), y se evaluó su actividad fotocatalítica para la degradación de Rh B [20 mgL<sup>-1</sup>] con un volumen de 100 mL y 0.5g de polímero, todas las reacciones se realizaron bajo irradiación visible, el monitoreo de la Rh B fue realizado por espectrofotometría UV-Vis.

La distribución del Pearl 2600 sobre el PAA se analizó mediante microscopía electrónica de barrido, en la Figura 28-a se muestra el hidrogel de PAA hinchado, y las matrices poliméricas (Fig. 28-b, c, d). Se observa una distribución de Pearl 2600 más homogénea en la muestra PAA-0.5g-P.2600; mientras que con 0.4g de Pearl 2600 el fotocatalizador solo se encuentra concentrado en ciertas zonas del PAA.

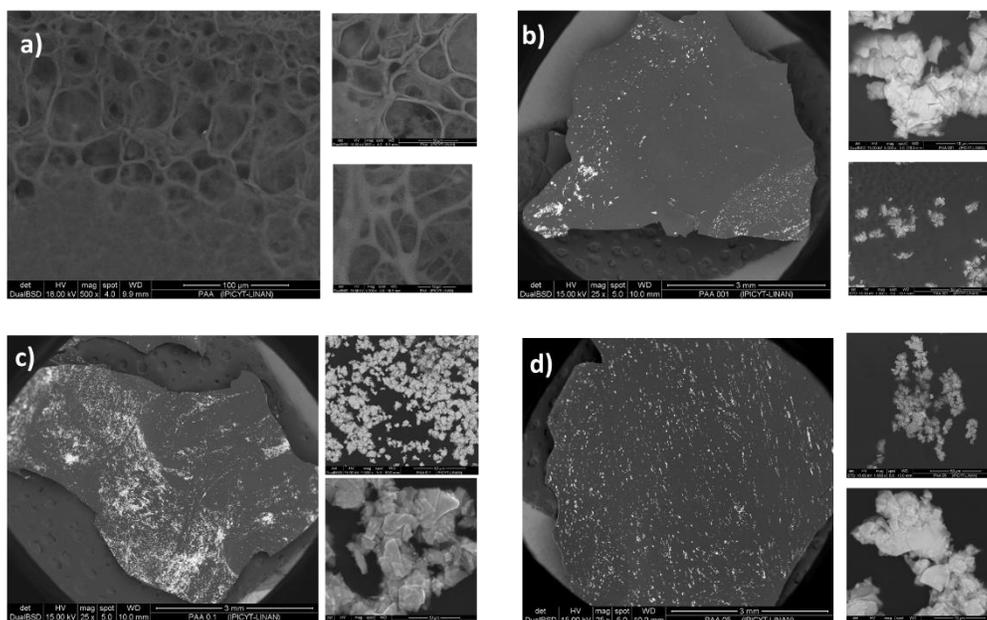


Figura 28.- Imágenes de MEB de PAA-Pearl 2600. a) PAA-Puro, b) PAA-0.1g P.2600, c) PAA-0.4g P.2600, d) PAA-0.5g P.2600.

Se realizó el análisis de hinchamiento de los hidrogeles durante 21 horas, se tomó 0.5g de cada una de las muestras las cuales fueron expuestas en agua, cada determinado tiempo se registró el nuevo peso obtenido, los resultados se muestran en la Figura 28. En el eje Y de la gráfica se muestra el número de veces que el hidrogel aumentó su peso, mientras el eje X el tiempo de exposición el agua. Los resultados indicaron un máximo de hinchamiento en todas las muestras a las 15 h de exposición; el PAA aumentó 68.5 veces su peso inicial, el PAA-0.1P.2600 obtuvo 92.1, el PAA-0.4P.2600 aumentó 73.3 y PAA-0.5P.2600 un 42.5 veces. Quien obtuvo un mayor hinchamiento fue PAA-0.1P.2600, posteriormente empezaron a disminuir en peso al igual que el PAA puro lo que indicaría una desorción de agua. Para PAA-0.4P.2600 y PAA-0.5P.2600 obtuvieron un incremento ligero de peso después de las 15 h. En los hidrogeles con Pearl 2600 un alto hinchamiento proporcionará un mayor contacto con el contaminante y por lo tanto se esperaría una mayor actividad fotocatalítica.

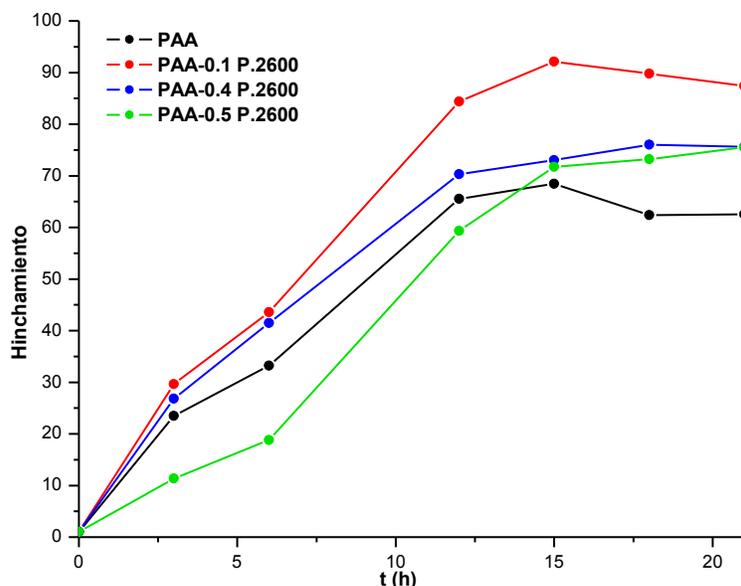


Figura 29.- Hinchamiento de los hidrogeles de PPA-Pearl 2600.

La eficiencia de la fotodegradación de Rh B con las muestras de PAA-P2600 y PAA puro bajo luz visible se muestra en la Figura 29. Las muestras con PAA-P.2600 mostraron una disminución de la adsorción de Rh B conforme aumentó la cantidad de Pearl 2600 en polímero. El PAA-puro presentó una mayor adsorción de Rh B en ausencia de luz la cual prosiguió durante las primeras horas de reacción; posteriormente a las 8 horas de reacción la concentración de Rh B volvió a incrementar su concentración, la muestra PAA-0.1%P.2600 mostró similitud con PAA en adsorción de Rh B, sin embargo cuando inició la reacción (presencia de luz) la concentración de Rh B empezó a incrementar lo que sugiere que la Rh B emprendió su desorción de la matriz. El mayor porcentaje de degradación se obtuvo con PAA-0,4%P-2600, esto se observó en el cambio de color de la solución y de la matriz, las cuales al inicio presentaron un color rosa mexicano y conforme transcurrió la degradación cambio a color rosa pálido (Fig. 30).

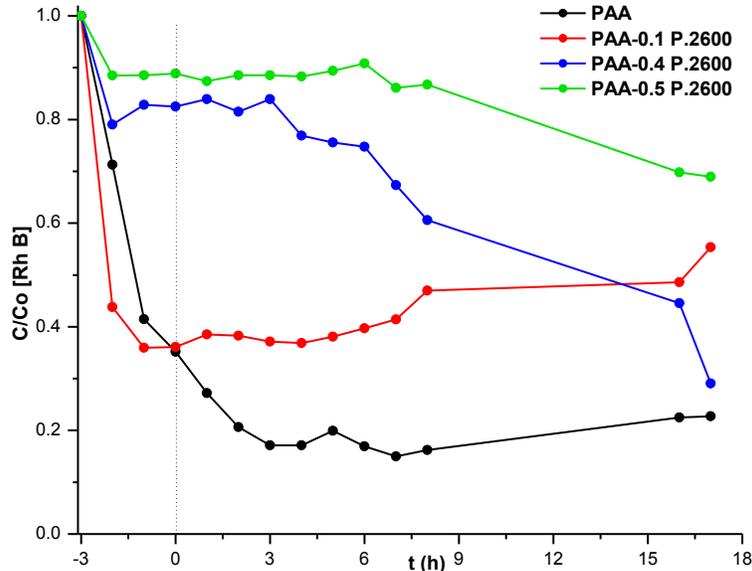


Figura 30.- Degradación de Rh B con PAA-P.2600 bajo irradiación Visible. [Rh B]=20mgL<sup>-1</sup>, [PAA-P.2600]=1g, Vol=100mL.

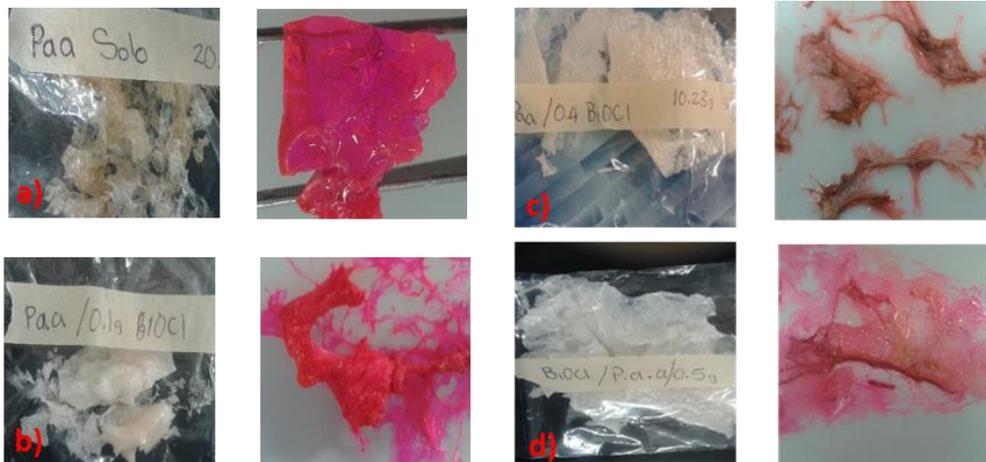


Figura 31.- Muestras de PAA-P.2600 antes y después de la degradación de Rh B. a) PAA-puro, b) PAA-0.1g P.2600, c) PAA-0.4g P.2600, d) PAA-0.5g P.2600.

Comparando las gráficas de hinchamiento y degradación de Rh B se puede indicar que el PAA puro solo efectuó una absorción de Rh B conforme aumentó su hinchamiento; una vez iniciando la desorción de agua (Fig. 29) la concentración de Rh B en la solución aumentó, la muestra con un bajo contenido de P.2600 (0.1 %) tiene un comportamiento similar de degradación al PAA puro. Respecto a PAA-0,5%P-2600 obtuvo una menor adsorción de Rh B de la solución lo que puede estar relacionado con el lento hinchamiento obtenido y por lo tanto una menor actividad

fotocatalítica; aunado que la distribución es muy homogénea y tal vez la adsorción de luz fue limitada por el PAA.

El PAA-0.4%P.2600 obtuvo un alto hinchamiento (menor al PAA-0.1%P.2600) lo cual incrementa su contacto con la solución de Rh B y por lo tanto una mayor actividad fotocatalítica, además el PAA-0.4%P.2600 presentan aglomerados de Peral 2600 lo que impide que la base polimérica disminuya drásticamente su activación.

Algo a considerar a partir de la Figura 30, es que la cinética de degradación se modifica de manera importante, e incluso podría pensarse en que quizás el mecanismo mismo se modifica ya que al incrementar el contenido de P.2600 en la matriz polimérica la degradación de Rodamina se reduce drásticamente durante las primeras 6-8 horas y posteriormente se incrementa la actividad fotocatalítica con la muestra PAA-0.4gP.2600. Derivado de esto, podría pensarse en una posible interacción entre la matriz polimérica el BiOCl, por ello al incrementar la cantidad de este último el comportamiento del fotocatalizador se modificó respecto al BiOCl puro.

## VII.2. Modificación de Oxicloruros de Bismuto

La modificación de los fotocatalizadores se llevó a cabo con el fin de lograr su activación bajo irradiación visible, así como disminuir la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados. Los compuestos usados en esta etapa para la modificación de las muestras de BiOCl (Pearl 2600 y Satin B) fueron: un elemento metálico de tamaño nanométrico (Plata), un material con base en carbono (óxido de grafeno), y un semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ). Los métodos empleados para la modificación de las muestras fueron fotodeposición (plata y óxido de grafeno) y Sol-Gel (dióxido de titanio).

### 1. BiOCl-Ag

Para las modificaciones con plata se utilizó una solución de nanopartículas de plata (AntiBac-MX) las cuales se encuentran en su estado elemental suspendidas en Triol, el método de fotodeposición fue utilizado en esta etapa, el cual se describió en la sección de metodología, previamente.

### Caracterización

#### a) Difracción de Rayos X

En la Figura 32 se muestran los difractogramas de Satin B en su fase pura y su modificación con 0.1 y 2% en peso de plata (Ag), observando un cambio en la intensidad de los picos (002) y (101); la intensidad del pico (002) se incrementó en tanto la del pico (101) disminuyó al aumentar la cantidad de plata. Las señales correspondientes al patrón estándar de la Ag (JCPDS 00-004-0783) se encuentran en  $2\theta$  a  $34.08^\circ$ ,  $64.5^\circ$  y  $77.40^\circ$  correspondientes a los planos (100), (110), 201) respectivamente. Dichas señales fueron muy tenues lo cual debe ser por la baja cantidad de Ag añadida.

Además, se observó el deslizamiento del pico (001) en  $2\theta = 11.9^\circ$  a  $2\theta = 12.5^\circ$  aproximadamente (Inserto en la Fig. 32), el cual aunado con el cambio de las

intensidades de señales de los picos (002) y (101) pueden estar asociados con un perfección de la fase expuesta del catalizador al ser modificado, o bien con la modificación de la estructura cristalina misma del BiOCl por parte de las partículas de plata. Existe la posibilidad de que el desplazamiento del plano [001] sea por el cambio de átomos de Bi por átomos de Ag debido a que presentan radio iónico alrededor de 1.22 Å.

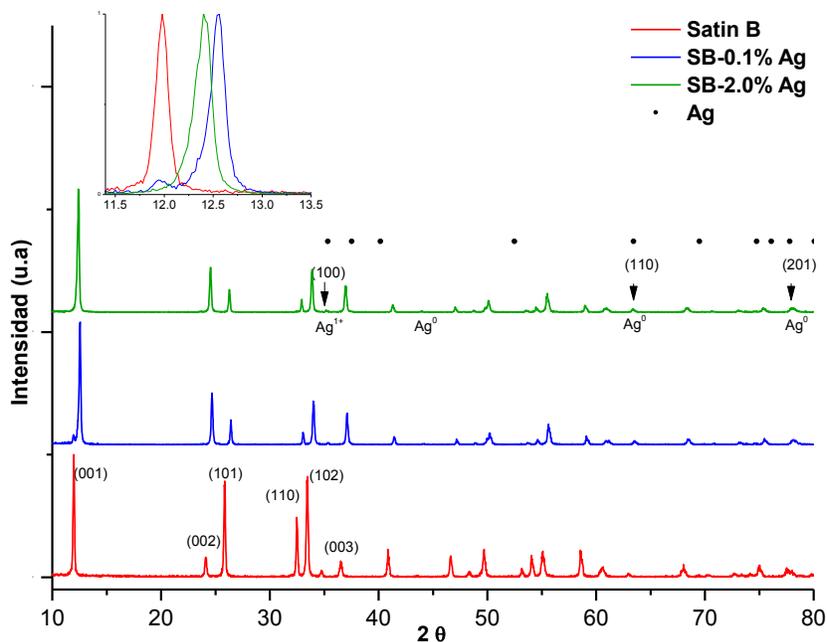


Figura 32.- Difractogramas de Satin B con Plata (Ag) por foto-deposición.

Para el caso de la modificación con Pearl 2600 (Fig. 33) se observa también un cambio en la intensidad de los picos (002), (101) y (003); los cuales aumentan su intensidad al aumentar la cantidad de plata en el fotocatalizador, de la misma forma se produjo el desplazamiento del pico (001) a  $2\theta = 12.25^\circ$  (Inserto en Fig. 32).

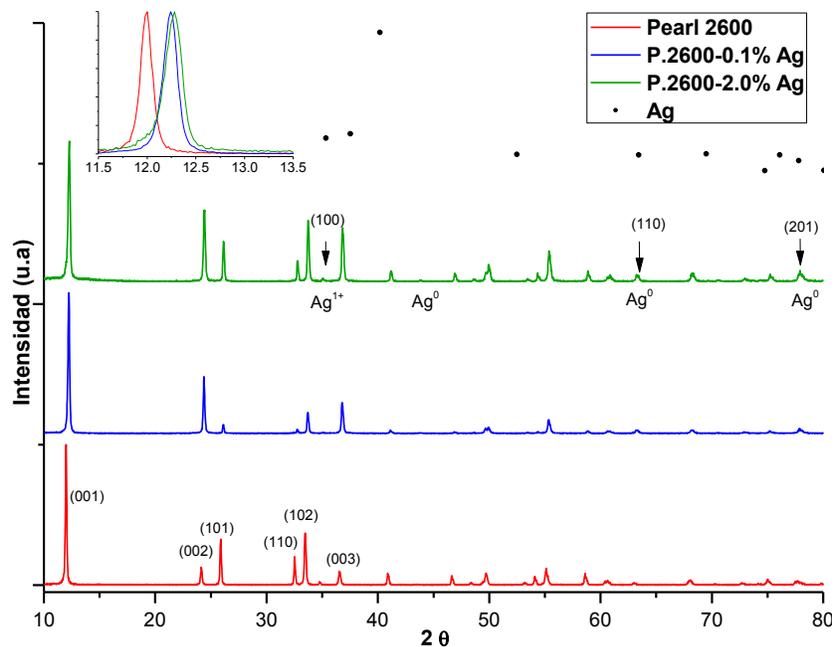


Figura 33.- Difractogramas de las modificaciones de Pearl 2600 con Plata (Ag) por foto-deposición.

El cambio de las intensidades de los picos puede ser debido a un mejoramiento en la orientación de la fase {001} de los cristales de BiOCl por el incremento de los picos (002) y (003). Los picos de difracción correspondientes a la plata con estado de valencia cero ( $Ag^0$ ) corresponden a  $2\theta = 38.1^\circ$ ,  $44.2^\circ$ ,  $64^\circ$  y  $77.4^\circ$ ; mientras que para  $Ag^{1+}$  corresponde el pico  $2\theta = 34.2^\circ$  (40) (41) (42). En los difractogramas obtenidos se puede observar muy finamente la aparición de picos correspondientes plata en estado  $Ag^0$  y  $Ag^{1+}$  lo que indicaría que la Plata no fue reducida completamente.

El tamaño de cristal disminuyó conforme aumentó la dosis de Ag (Tabla 15), dicha disminución puede interferir en la recombinación de los pares electrón-hueco y afectar la actividad fotocatalítica.

Tabla 15.- Tamaño de cristal de las muestras de BiOCl-Ag.

| BiOCl        | Satin B    | SB-0.2%Ag     | SB-0.1%Ag     |
|--------------|------------|---------------|---------------|
| $\beta$ (nm) | 52.64      | 43.89         | 39.49         |
| BiOCl        | Pearl 2600 | P.2600-2.0%Ag | P.2600-0.1%Ag |
| $\beta$ (nm) | 49.35      | 43.87         | 35.90         |

## b) Microscopia electrónica de Barrido

En la Figura 33-a se presentan imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido de las muestras de Satin B y Pearl 2600 modificadas con 2% de Ag. La plata se localiza en forma de aglomerados con tamaños de 15.1-18.0 y 7.5-29.5 nm para el Satin B y Pearl 2600, respectivamente. El análisis por EDX se muestran las señales correspondientes de los elementos de BiOCl; así como las señales de plata (Ag) la cual confirma la presencia de plata (Ag) en las micro-hojuelas (Fig. 34-c). Asimismo se observa una diferencia en distribución de los aglomerados de Ag ancladas en las micro-hojuelas entre ambas muestras de BiOCl observando una mayor proporción de aglomerados de Ag en las microhojuelas del Satin B (Fig. 34-a) que en Pearl 2600 (Fig. 34-b), cabe destacar que la concentración de Ag añadida es menor a 2.5 mg en 500 mg de BiOCl (2% Ag).

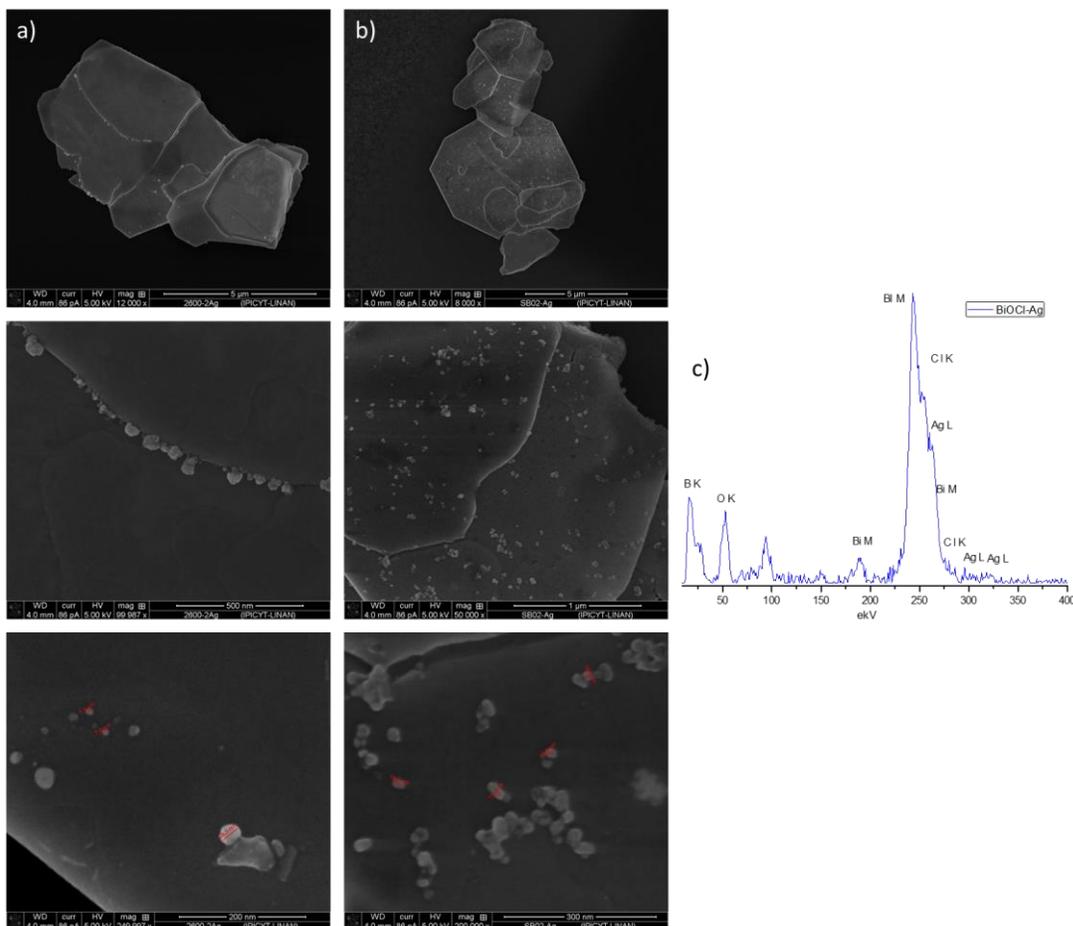


Figura 34.- Imágenes de MES de BiOCl con Ag por foto-deposición. a) Pearl 2600 con 2 %Ag, b) Satin B con 2% Ag. c) Análisis elemental de BiOCl-Ag.

### c) Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

En esta etapa se tuvo como objetivo deposición de plata ( $\text{Ag}^0$ ) en el fotocatalizador al momento de degradar el surfactante presente por el método de fotodeposición. Para confirmar la ausencia del surfactante en las muestras, una vez modificadas, se realizó el análisis de los grupos funcionales, por FT-IR de los BiOCl modificados así como de la solución de plata.

En la Figuras 35 y 36 se muestran los espectros de FT-IR de las muestras de Satin B y Pearl 2600 modificadas con plata. En los espectros de la Figura 35 no se observa que la señal alrededor de los  $1300\text{ cm}^{-1}$  presente en el Satin B puro desapareció con la inclusión de la plata, lo cual podría ser indicativo de que cierta parte de surfactante presente en Satin B fue degradado durante la fotodeposición, aunque en el caso de la muestra con 0.5% de plata dicha señal no desapareció del todo. Además, en ninguna de las 3 muestras modificadas, las señales alrededor de  $2800\text{ cm}^{-1}$  desaparecieron, y ello quizás se deba a que tanto la solución de plata como el BiOCl contengan surfactantes químicamente similares.

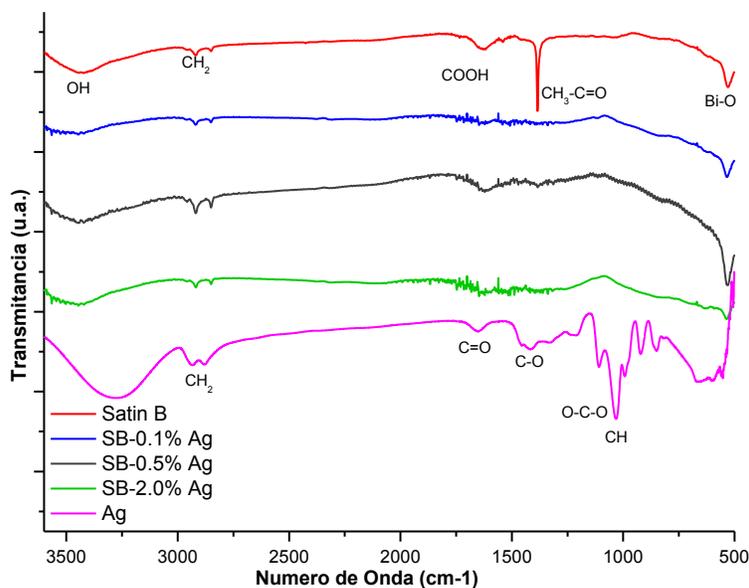


Figura 35.- Espectros FT-IR de Satin B modificados con Ag.

Para el caso del Pearl 2600 (Figura 36) se aprecia la permanencia de las señales alrededor de los  $1600\text{ cm}^{-1}$  y de los  $2800\text{ cm}^{-1}$ , lo cual querría decir que tanto el surfactante contenido en las muestras de origen y de la solución de plata no se pierden del todo durante la fotodeposición.

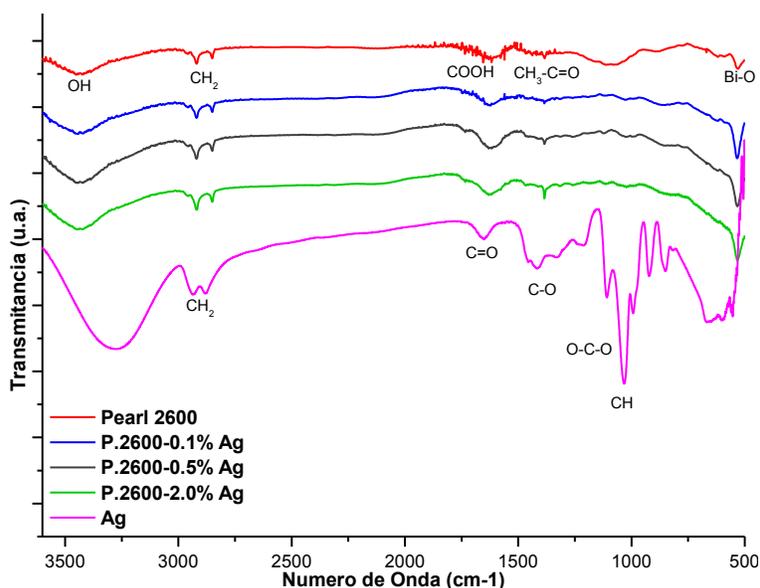


Figura 36.- Espectros FT-IR de Pearl 2600 modificados con Ag.

#### d) Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis

En el análisis por Espectrometría de Reflectancia Difusa se observó el desplazamiento del espectro de absorción de las muestras modificadas con Ag hacia el intervalo visible, además de una banda de absorción en el intervalo visible. Este efecto ha sido previamente observado en la modificación de  $\text{TiO}_2$  principalmente con metales como Pt, Pd, Au y Ag<sup>(40) (41)</sup>; el cual es conocido como resonancia de plasmón superficial.

Para el Satin B la resonancia inicial es de 380 nm a 700 nm (Fig. 37-a); mientras que para el Pearl 2600 es de 380 nm a 600 nm (Fig. 37-b). Dicha absorbancia incrementa al incrementar la cantidad de Ag en los fotocatalizadores.

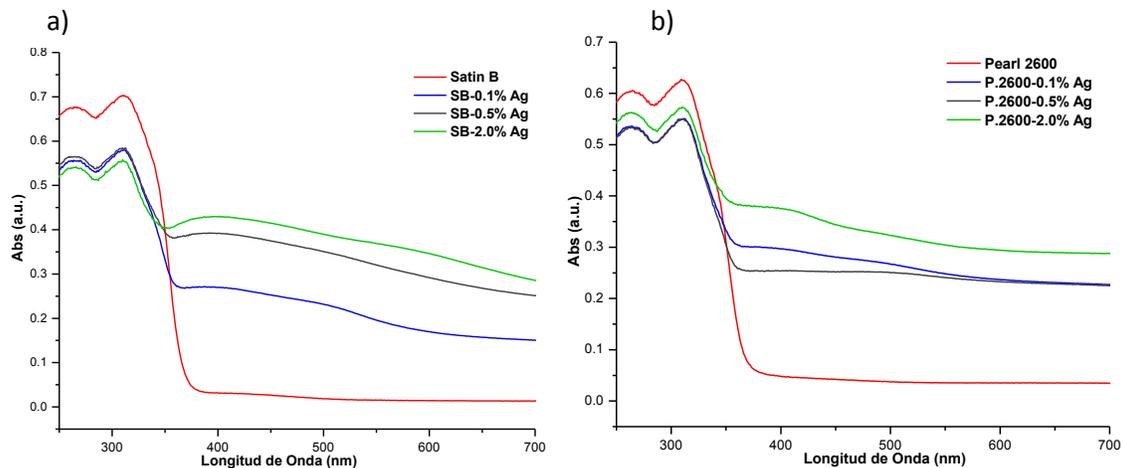


Figura 37.- Espectros de reflectancia difusa de BiOCl-Ag. a) Satin B y b) Pearl 2600.

La energía de ancho de banda ( $E_g$ ) de las muestras modificadas se obtuvo mediante la gráfica de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $E_g$  (Fig. 38). La energía de ancho de banda de las muestras de Satin B y Pearl 2600 modificadas se muestra en la Tabla 16. La energía de ancho de banda obtenido por las muestras de Pearl 2600 fue relativamente mayor a las obtenidas por las muestras de Satin B, por lo tanto las muestras de Satin B modificadas con Ag obtendrían una mayor excitación bajo irradiación visible.

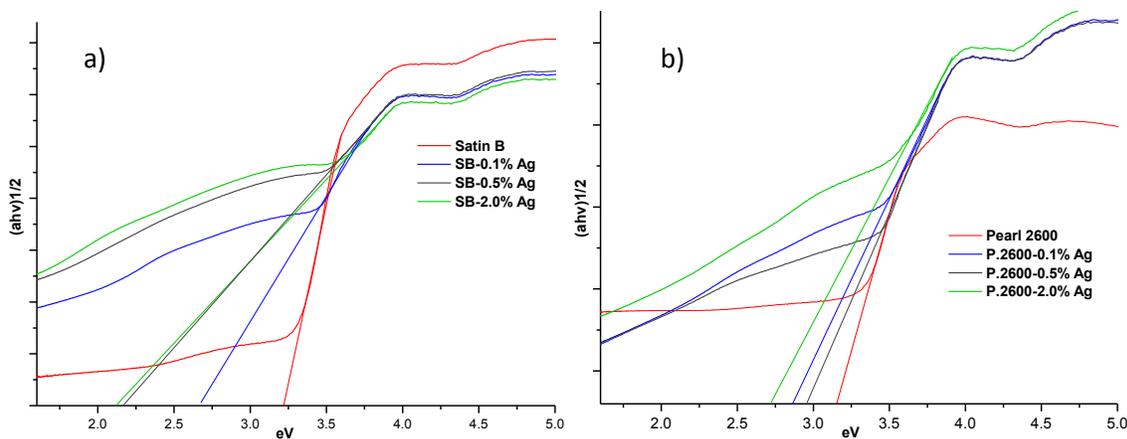


Figura 38.- Gráfica de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $E_g$  para las muestras de BiOCl. a) Satin B y b) Pearl 2600.

Tabla 16.- Energía de ancho de banda de las muestras de BiOCl-Ag.

| BiOCl      | Satin B    | SB-0.1% Ag      | SB-0.5% Ag      | SB-2.0% Ag      |
|------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $E_g$ (eV) | 3.25       | 2.70            | 2.22            | 2.15            |
|            | Pearl 2600 | P.26000-0.1% Ag | P.26000-0.5% Ag | P.26000-2.0% Ag |
| $E_g$ (eV) | 3.2        | 2.97            | 2.87            | 2.74            |

En ambos BiOCl-Ag se observó una disminución en el ancho de la banda prohibida conforme aumentó la cantidad de Ag añadida, así como un incremento de plasmón superficial que se generó por la presencia de las nanoparticulas. Estas respuestas obtenidas indicarían que dichos fotocatalizadores podrían excitarse bajo irradiación visible.

### e) TRMC

En el análisis realizado por TRMC a 455 nm se observó que las intensidades de la señal de generación de cargas de los fotocatalizadores modificados son menores respecto al fotocatalizador puro (Fig. 39-a). Para las modificaciones del P.2600 con 0.1 y 2.0 de Ag la señal fue similar, lo que indicaría que la adición de Ag en exceso no modifica la producción de cargas. En el caso de las modificaciones del Satin B se observó una pequeña disminución en la intensidad conforme aumenta la cantidad de Ag (Fig.39-b). Sin embargo tanto los BiOCl puros como las modificaciones con Ag muestran un rápido decaimiento de la señal lo cual podría atribuirse a una rápida recombinación de las cargas.

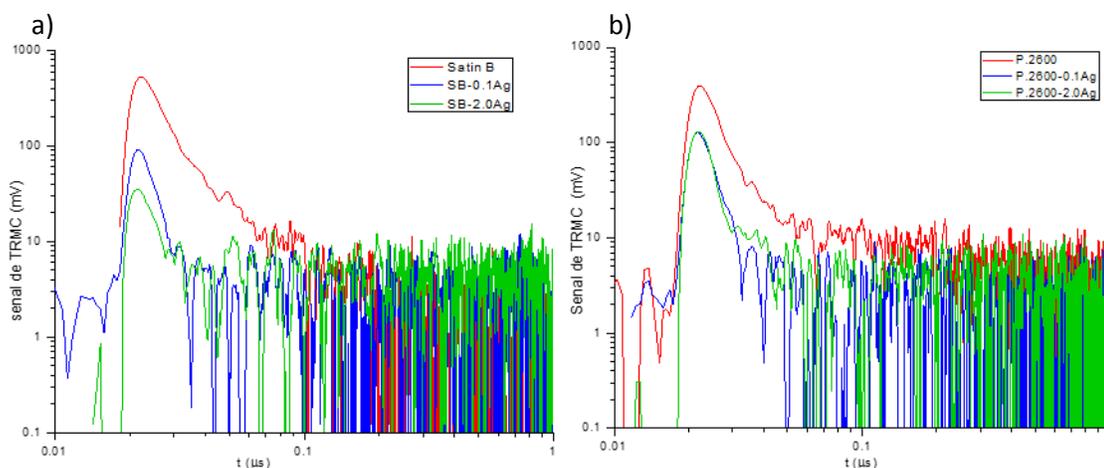


Figura 39.- Señales de TRMC de las muestras de BiOCl a 455nm. a) Satin B-Ag y b) Pearl 2600-Ag.

Dicha recombinación rápida sería un indicio de que las nanopartículas de plata no estarían funcionando como atrapadores de electrones debido a que la plata este ocupando primeramente los electrones para reducirse de  $Ag^{1+}$  a  $Ag^0$  antes de

generar las especies reactivas y por lo tanto la interacción entre la plata y el BiOCl puede ser inadecuada para mejorar el desempeño fotocatalítico, que era la hipótesis planteada.

## **Evaluación fotocatalítica**

### **a) Rodamina B**

Se realizó la evaluación fotocatalítica con degradación de Rodamina B bajo irradiación UV y visible. El experimento fue realizado con irradiación UV en los reactores 1 y 2; mientras que para reacciones con irradiación visible solo se utilizó el reactor 1, en ambos experimentos mantuvo la solución en agitación en ausencia de luz por 90 minutos para el equilibrio de sorción entre la Rh B y el fotocatalizador.

En la Figura 40 se presenta gráfica la degradación de Rh B con Satin B modificado con Ag (SB-Ag), mostrando una disminución de la actividad fotocatalítica conforme aumenta el porcentaje de Ag añadida. El SB-puro y SB-0.1% Ag exhiben velocidad de degradación similar después de los 60 min de reacción logrando una degradación de 69% de Rh B. El SB-0.5% Ag y SB-2.0% Ag degradaron 43 y 23 % de RhB respectivamente, nuevamente el TiO<sub>2</sub> obtuvo una degradación de aproximadamente el 100%.

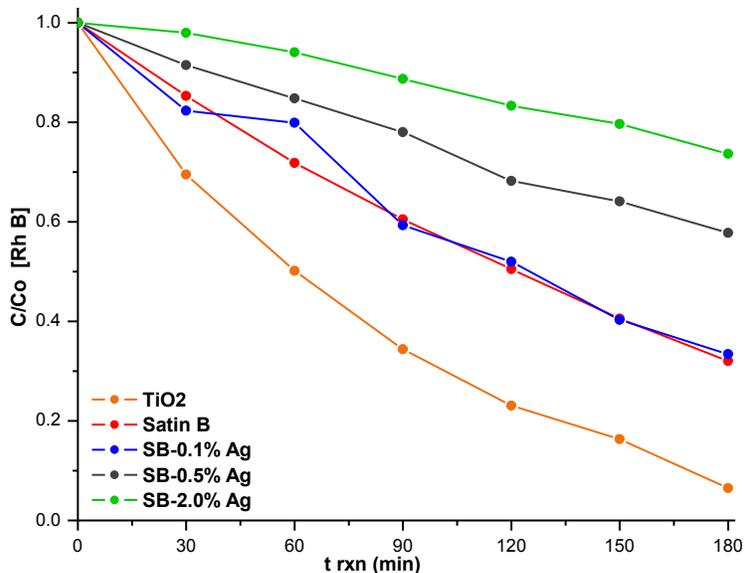


Figura 40.- Degradación de Rh B con Satin B-Ag bajo irradiación UV. [Rh B]=23mgL<sup>-1</sup>, [SB-Ag]=1gL<sup>-1</sup>, Vol=100mL.

El Pearl 2600 modificado con Ag mostró un comportamiento similar en la degradación de rodamina al Satin B modificado; donde el incremento de Ag dio lugar a la disminución en la actividad fotocatalítica. El porcentaje de degradación fue de 19, 29 y 45 % con Pearl 2600- 2.0, 0.5 y 0.1% de Ag respectivamente (Fig. 41).

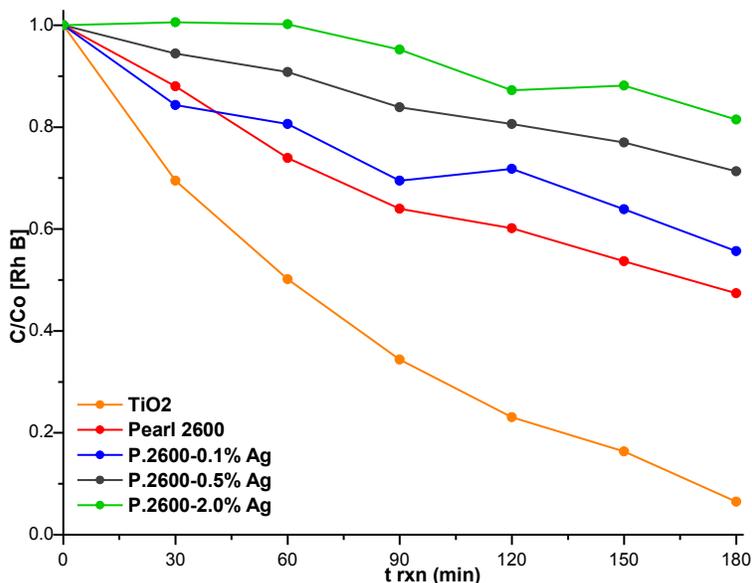


Figura 41.- Degradación de Rh B con Pearl 2600-Ag bajo irradiación UV. [Rh B]=23mgL<sup>-1</sup>, [P.2600-Ag]=1gL<sup>-1</sup>, Vol=100mL.

Nuevamente se realizó la degradación con el reactor 2 para verificar la actividad fotocatalítica del Pearl 2600-Ag. En este experimento solo se evaluó al fotocatalizador Pearl 2600 con 0.1 y 2% de Ag. Los resultados se muestran en la

Figura 42, obteniendo una degradación completa de Rh B a los 180 min con Pearl 2600-0.1%Ag; mientras que con una dosis más alta de plata solo se obtuvo una degradación del 50%, al mismo tiempo de reacción. El TiO<sub>2</sub> obtuvo una degradación completa a los 60 min de reacción.

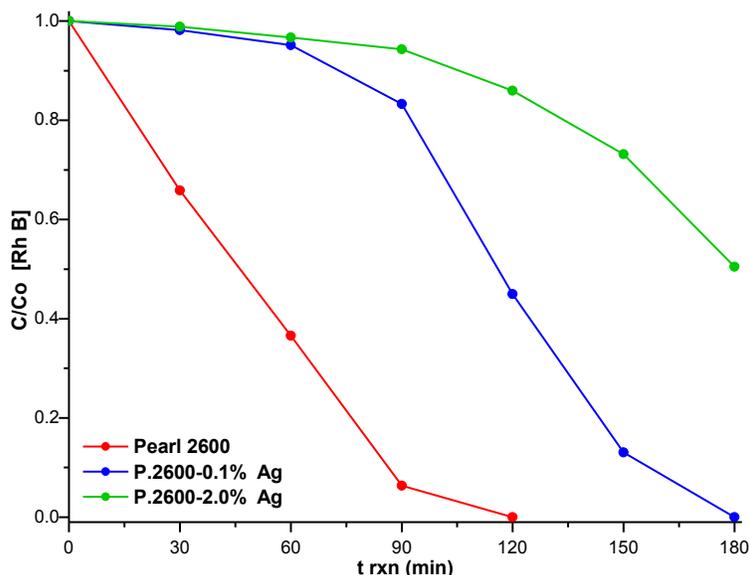


Figura 42.- Degradación de Rh B con Pearl 2600-Ag bajo irradiación UV. [Rh B]=23mgL<sup>-1</sup>, [P.2600-Ag]=1gL<sup>-1</sup>, Vol=50mL.

Con estos resultados se confirma un efecto inhibitorio de la actividad fotocatalítica por parte de la plata. Además de que se confirma la importancia de la intensidad de luz con la que se lleva a cabo el proceso de fotodegradación, ya que si es posible obtener la fotodegradación de Rh B con el P2600 modificado con plata, en altos porcentajes, pero con altas intensidades de radiación UV.

Los experimentos realizados con luz visible para ambos fotocatalizadores modificados (Fig. 43 y 44) muestran una tendencia de degradación similar a los obtenidos con luz UV, en el que conforme aumenta la cantidad de Ag en los fotocatalizadores la actividad fotocatalítica disminuye. De las muestras de Satin B-Ag se obtuvo una degradación del 30% con SB-0.1%Ag, mientras que con SB-0.5%Ag y SB-2.0%Ag la degradación fue menos del 5%. Para el Pearl 2600-Ag se observó una mayor degradación con 0.5% Ag que con 0.1% de Ag, sin embargo para ambas muestras de BiOCl el porcentaje de degradación fue menor al obtenido con el fotocatalizador sin modificar.

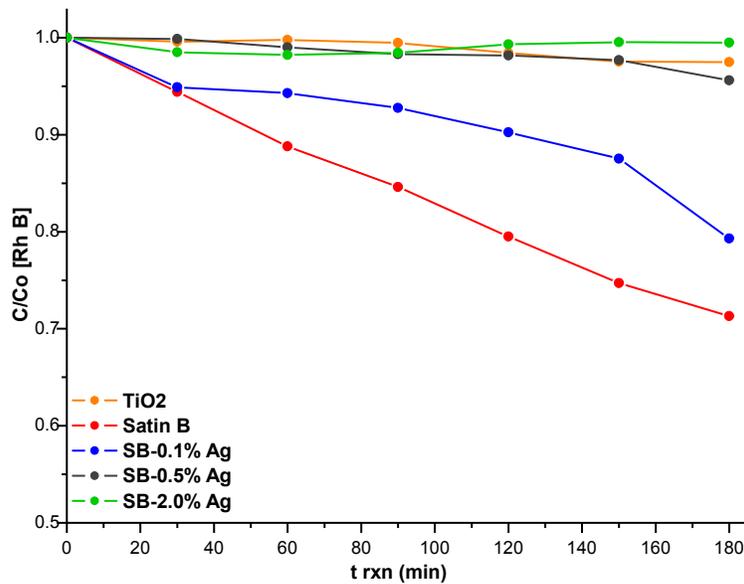


Figura 43.- Degradación de Rh B bajo irradiación visible con Satin B con Ag. [Rh B]=23mgL<sup>-1</sup>, [SB-Ag]=1gL<sup>-1</sup>, Vol= 100mL.

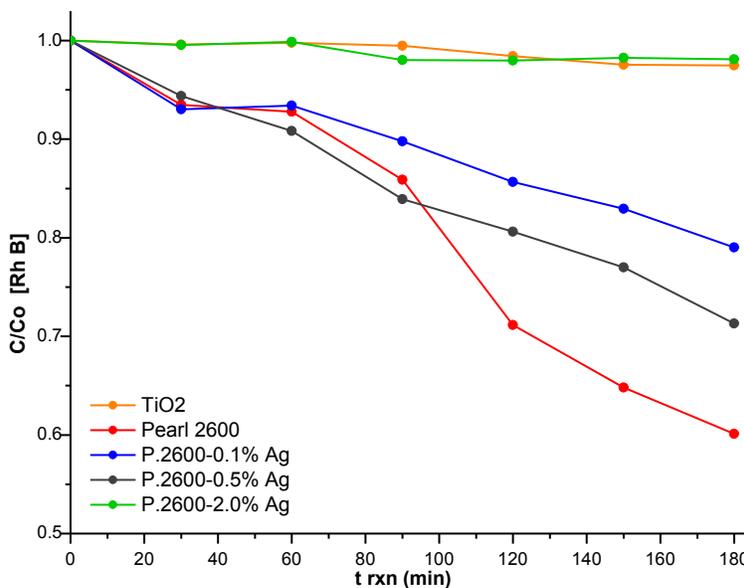


Figura 44.- Degradación de Rh B bajo irradiación visible con Pearl 2600 con Ag. [Rh B]=23mgL<sup>-1</sup>, [P.2600-Ag]=1gL<sup>-1</sup>, Vol= 100mL.

A pesar de que los BiOCl modificados con Ag presentan absorción en el intervalo del visible, la actividad fotocatalítica que presentan es baja; mucho menor a la actividad presentada por los BiOCl puros. Estos resultados pueden ser debido a que la Ag se encuentra en 2 estados oxidación: Ag<sup>0</sup> y Ag<sup>1+</sup> los cuales pueden estar actuando como sitios de recombinación. Existen estudios basados en la modificación de BiOCl con Ag en los cuales la actividad fotocatalítica bajo irradiación visible incrementa con la presencia de Ag, Zhao y col. (2015) realizaron la

modificación de BiOCl con diferentes porcentajes de Ag (1-12% Ag) los cuales fueron evaluados fotocatalíticamente en la degradación de naranja de metilo <sup>(26)</sup>, así mismo Jing y col. (2013) realizaron la modificación de BiOCl con Ag para evaluar la degradación de naranja de metilo y ácido salicílico bajo irradiación visible; obteniendo buenos resultados respecto al BiOCl puro <sup>(43)</sup>. En todos los trabajos en general la adición de Ag se realiza durante la preparación de BiOCl; mientras que en este trabajo la modificación fue realizada con los BiOCl ya preparados, lo cual puede interferir en la actividad fotocatalítica obtenida.

## 2. BiOCl-Óxido de Grafeno

Tanto el grafeno como el óxido de grafeno son materiales de carbono de dos dimensiones con una estructura  $\pi$ -conjugada, el cual en el ámbito fotocatalítico han tomado un gran interés debido a que presentan una excelente movilidad de las cargas fotogeneradas y un área superficial teórica extremadamente alta <sup>(23)</sup>.

El Grafeno está formado por láminas de átomos de carbono ordenados en forma de una malla hexagonal con un solo átomo de espesor, mientras que el óxido de grafeno son láminas de grafeno funcionalizado con grupos oxigenados. Cuando se lleva a cabo la reducción del óxido de grafeno se esperaría una completa eliminación de los grupos oxigenados y generar como resultado grafeno; sin embargo existe la posibilidad de generar una parte como óxido grafeno reducido (OGr); en el cual pueden existir grupos funcionales remanentes. La obtención de OGr puede ser mediante procesos químicos y térmicos, donde la reducción fotocatalítica se encuentra dentro de los procesos químicos.

En este apartado se evaluó la modificación de las muestras de BiOCl (Pearl 2600 y Satin B) con óxido de grafeno (OG) por el método de fotodeposición. El método de fotodeposición se utilizó con la finalidad de reducir el óxido de grafeno a grafeno y ser depositado en las micro-hojuelas de BiOCl, los resultados obtenidos se muestran a continuación.

## Caracterización

### a) Difracción de Rayos X

En las figuras 45 y 46 se muestran los difractogramas de los BiOCl modificados con óxido de grafeno para ambos fotocatalizadores (Pearl 2600 y Satin B), no se observa algún pico principal del OG, lo cual implica que OG fue completamente reducido durante la fotodeposición. En cuanto a la existencia de óxido de grafeno reducido (OGr); su señal presente a  $2\theta = 26.6^\circ$  <sup>(24)</sup> puede estar solapada con el pico del BiOCl ( $2\theta = 26.3^\circ$ ). En ambas muestras de BiOCl modificadas con OG se observa una disminución de las intensidades de los picos (101), (102) y (112) de BiOCl e incrementando la intensidad del pico (002) conforme aumenta la cantidad de OG, ello es indicativo de la inserción y presencia del OG en la estructura del BiOCl.

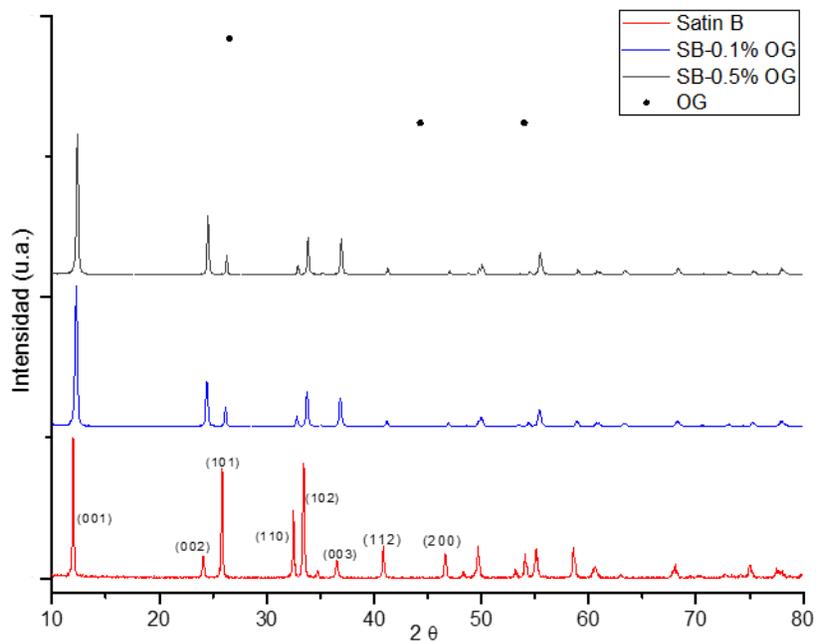


Figura 45.- Difractogramas de Satin B modificado con OG.

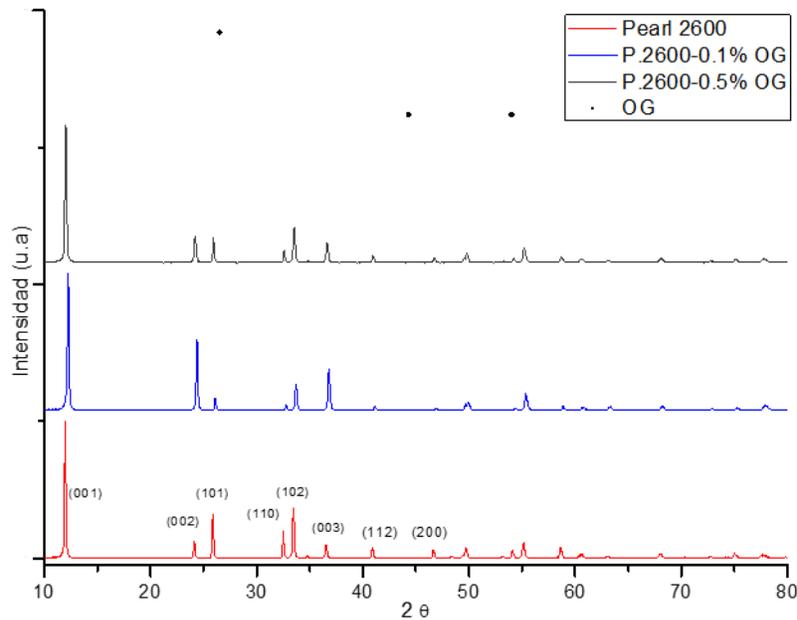


Figura 46.- Difractogramas de Satin B modificado con OG.

Nuevamente se observó un cambio en las intensidades de los picos (002) y (101) lo que podría ser debido a un acomodo de la fase de los BiOCl, mejorando la orientación a la fase {001}. El tamaño de cristal también fue modificado; conforme aumentó la dosis de OG el tamaño de cristal fue reducido (Tabla 17), se observó un cambio de cristal alto con una dosis baja (0.1%) de OG en satín y prosiguió con una disminución pequeña con el aumento de OG.

Tabla 17.- Tamaño de cristal de las muestras de BiOCl-OG.

| BiOCl        | Satin B    | SB-0.1%OG     | SB-0.5%OG     |
|--------------|------------|---------------|---------------|
| $\beta$ (nm) | 52.64      | 37.61         | 35.90         |
| BiOCl        | Pearl 2600 | P.2600-0.1%OG | P.2600-0.5%OG |
| $\beta$ (nm) | 49.35      | 43.87         | 39.48         |

## b) Microscopía de Electrónica de Barrido

En las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de los BiOCl modificados con óxido de grafeno se observan pequeños pliegues de OG en las orillas de cada micro-hojuela del BiOCl (Fig. 47-a), dichos pliegues en forma de ola se encuentran muy unidos que es difícil su medición de forma individual. El análisis de EDE nos confirma la existencia de carbono (C) podrían indicarme la presencia OG y posiblemente OG reducido (OGr) (Fig. 47-b); cabe recordar que para este análisis no fue utilizada la cinta de carbono, el aluminio (Al) y magnesio (Mg) presente son referentes al pin (material metálico) donde fue colocada la muestra.

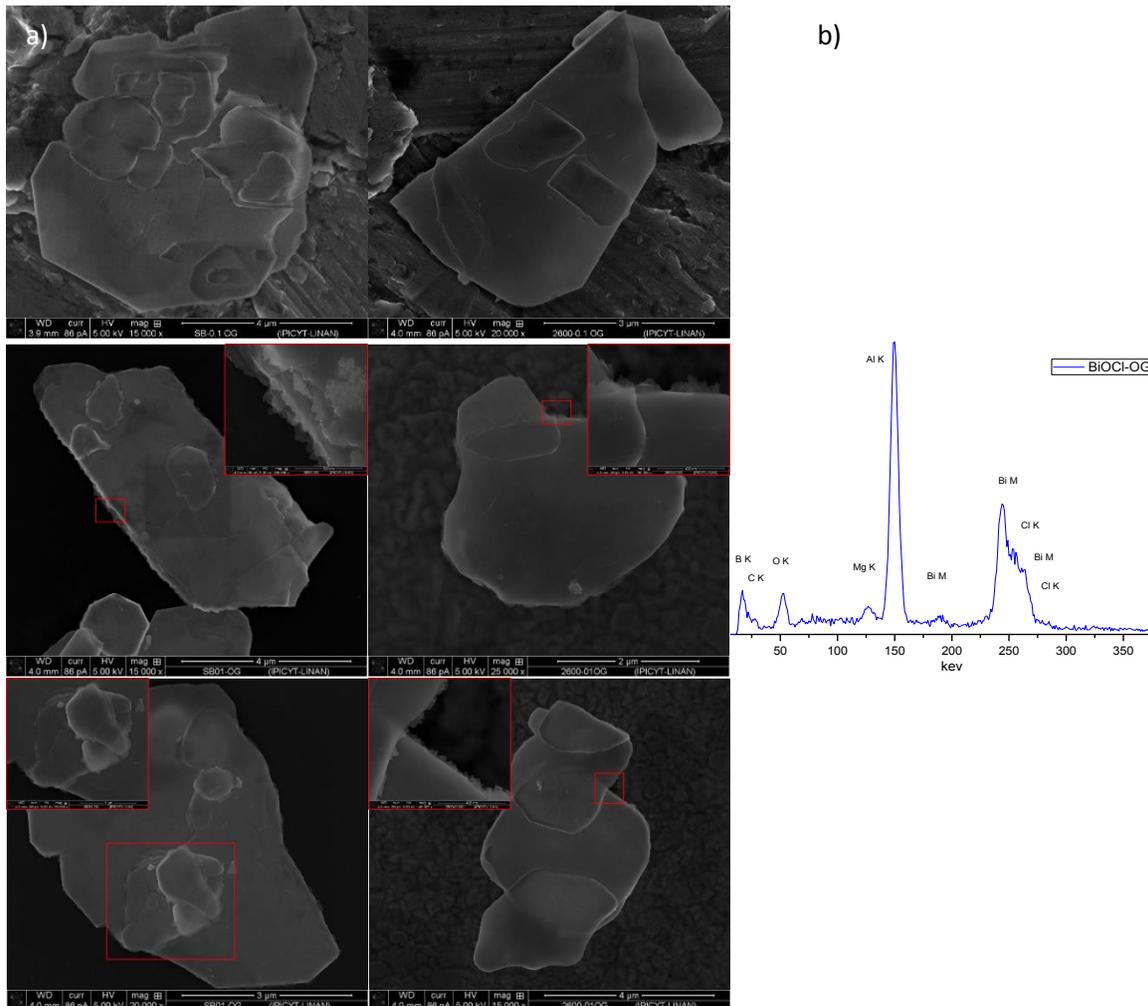


Figura 47.- Microscopía de a) Satin B con OG 0.1%, b) Pearl 2600 OG 0.1% y c) análisis elemental.

### c) FTIR

En los resultados obtenidos por FT-IR no se observó algún grupo proveniente del OG, esto puede ser por la baja concentración de OG presente en las modificaciones (Fig. 47 y 48), así como también a la posible insaturación energética del OG, lo cual impediría las lecturas en el equipo. Para el Satin B se observó una disminución de las señales de CH<sub>2</sub> (2920 cm<sup>-1</sup>), COOH (1629 cm<sup>-1</sup>) y de CH<sub>2</sub>-(C=O) (1380 cm<sup>-1</sup>) conforme aumentó la concentración de OG, lo cual puede atribuirse a una degradación de surfactantes del BiOCl conforme se realizó a fotodeposición del óxido de grafeno.

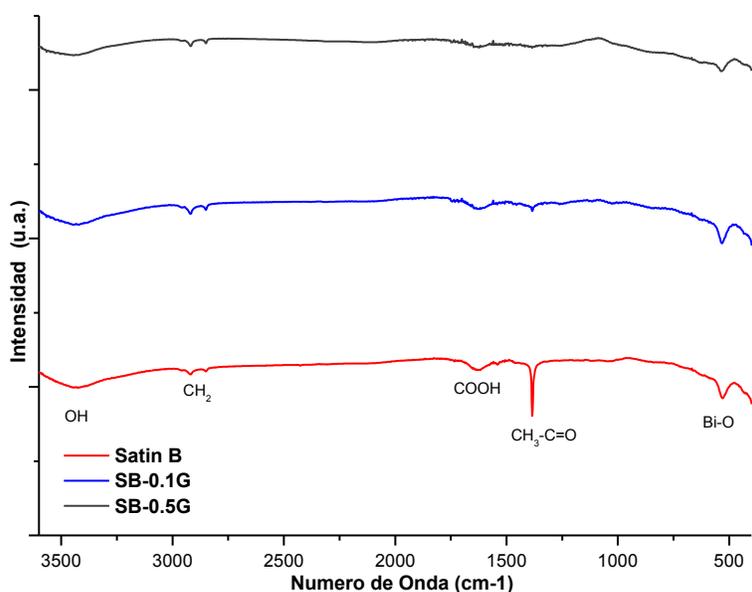


Figura 48.- Espectros FT-IR de Satin B-OG por fotodeposición.

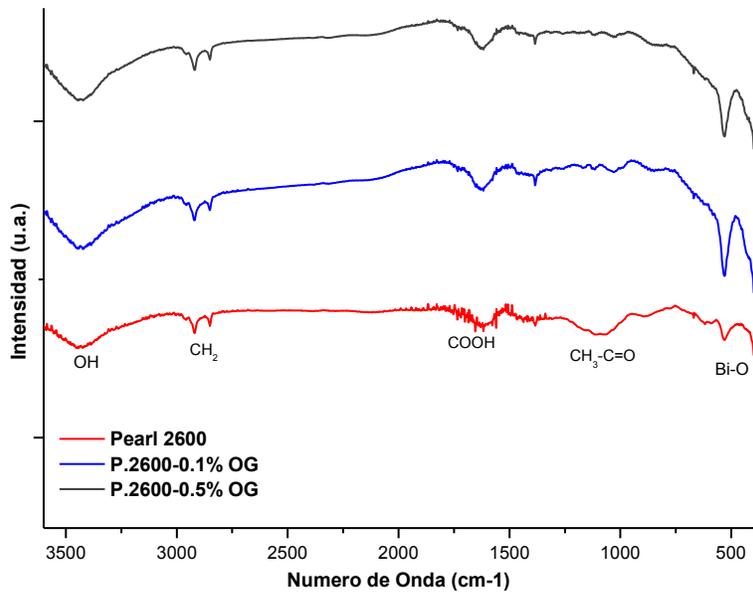


Figura 49.- Espectros FT-IR de Pearl 2600-OG por fotodeposición.

#### d) Espectroscopia de Reflectancia Difusa

Los espectros de reflectancia difusa de las muestras modificadas con OG se presentan en la Figura 50. Para ambas muestras de BiOCl se aprecia una fuerte absorción en el intervalo del UV, mientras que para el intervalo visible no se logra apreciar muy claramente una absorción de energía en ambos BiOCl.

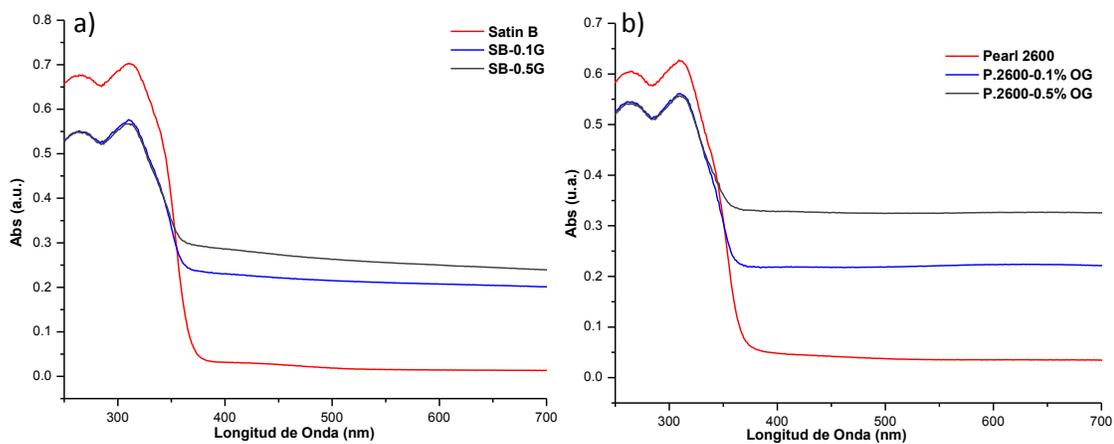


Figura 50.-Espectros de reflectancia difusa de BiOCl- OG. a) Satin B y b) Pearl 2600.

La energía de la banda prohibida se obtuvo graficando  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus eV (Fig. 51) tanto para Satin B-OG y Pearl 2600-OG se presenta en la Tabla 17, para el caso del Pearl 2600 puro y con 0.1% de OG, la energía de banda prohibida no se observó

cambio manteniéndose a 3.2 eV. Las muestras de Satin B modificadas con óxido de grafeno (Fig. 51-a) mostraron una energía de banda menor en comparación con las muestras de Pearl 2600 (Fig. 51-b), por lo que se esperaría mejor actividad fotocatalítica.

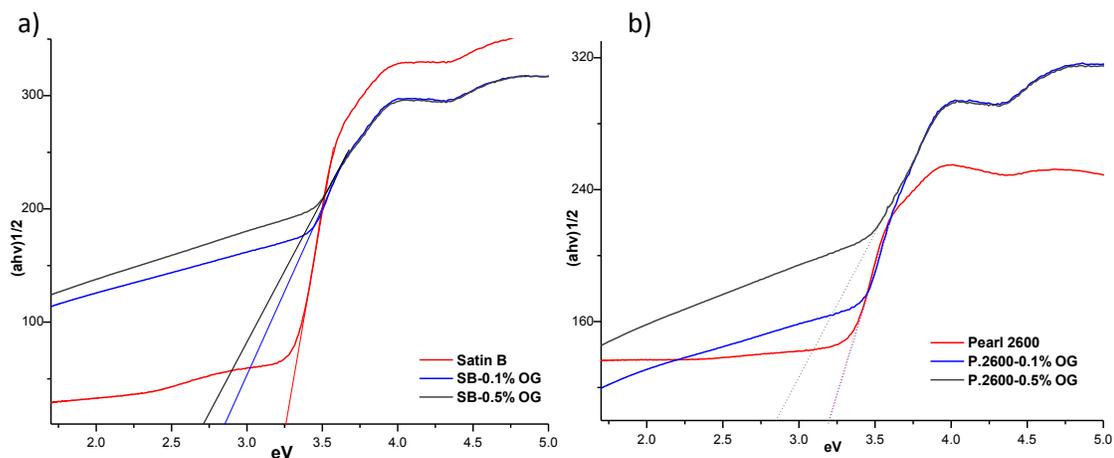


Figura 51.- Grafica de  $(ah\nu)^{1/2}$  versus  $E_g$  para las muestras de BiOCl-OG. A) Satin B, B) Pearl 2600.

Tabla 18.- Energía de ancho de banda de las muestras de BiOCl-OG.

| BiOCl      | Satin B    | SB-0.1%OG     | SB-0.5%OG     |
|------------|------------|---------------|---------------|
| $E_g$ (eV) | 3.25       | 2.8           | 2.72          |
| BiOCl      | Pearl 2600 | P.2600-0.1%OG | P.2600-0.5%OG |
| $E_g$ (eV) | 3.2        | 3.2           | 2.8           |

### e) TRMC

En la Figura 52 se muestran las señales de TRMC a 455nm de cada uno de los BiOCl-OG. Para el Pearl 2600 se observó que la intensidad de las señales de carga decrecen con un contenido bajo de OG (0.1%), sin embargo si se aumenta la cantidad a 0.5% de OG la intensidad de la señal aumenta (no mayor a la obtenida con el BiOCl puro), esta tendencia puede ser a causa de que el OG actúa como atrapador de electrones por su resonancia que permite mantener una nube electrónica a su alrededor. Para el Pearl 2600 la señal se reduce más rápidamente

que con las muestras de Satin B, lo que podría indicar una recombinación más rápida en Pearl 2600.

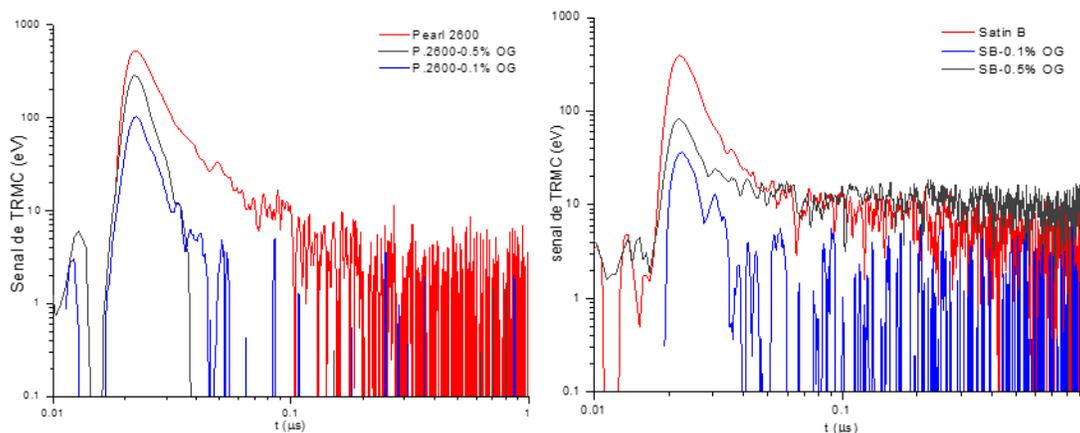


Figura 52.- Señales de TRMC de las muestras de BiOCl. Izquierda: Pearl 2600. Derecha: Satin B.

### Evaluación fotocatalítica

Se realizó la evaluación fotocatalítica con la degradación de Rh B bajo irradiación UV con P.2600 modificado con óxido de grafeno en 0.1 y 0.5 % OG. Los resultados obtenidos muestran velocidades de degradación muy similar entre el P.2600 con 0.1% de OG y el P.2600 puro (Fig. 53) obteniendo una degradación completa a los 90 y 120 min de reacción, respectivamente. El pearl 2600 con 0.5% de OG mostró una degradación del 53% a 180 min de reacción.

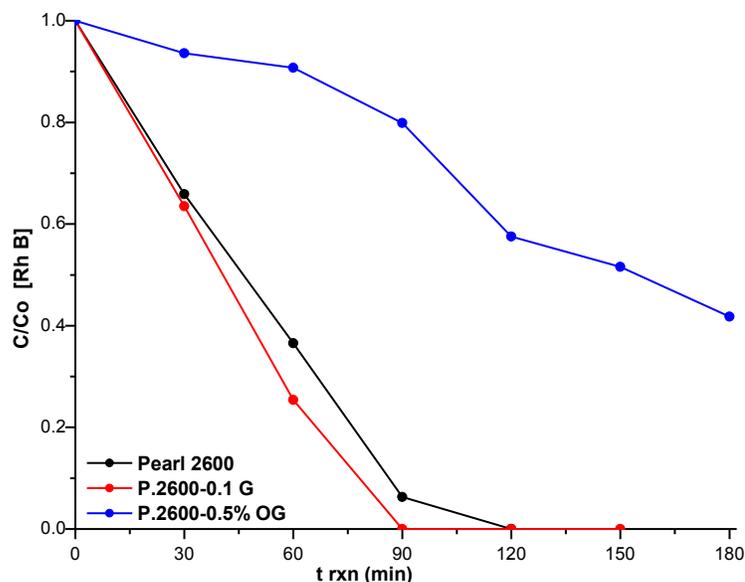


Figura 53.- Degradación de Rh B bajo irradiación UV con Pearl 2600 modificado con OG. [Rh B] =23 mgL<sup>-1</sup>, [BiOCl]= 1gL<sup>-1</sup>, vol: 50mL.

Dichos resultados son muy alentadores ya que son indicio de que el óxido de grafeno efectivamente mejora el desempeño catalítico del BiOCl, reduciendo el tiempo en el que se logra la completa degradación de la Rodamina. Aunque ello ocurre solo a cierto porcentaje de OG (0.1 %) ya que a mayores cantidades de OG se disminuyó la actividad fotocatalítica, probablemente debido a una mayor interacción entre la radiación y el OG, ya que éste es capaz de adsorber una alta cantidad de energía, es decir, estaría creando un efecto de apantallamiento de tal manera que la cantidad de energía que estuviera incidiendo en la superficie del BiOCl sería menor.

Las degradaciones realizadas bajo irradiación visible mostraron los siguientes resultados: respecto al Satin B se observó una mejor degradación con 0.1% de OG; obteniendo una degradación del 52% de Rh B en 180 min; superando la degradación obtenida con el Satin B puro (Fig. 54). La velocidad de degradación del Satin B-0.5% OG y Satin B puro fueron diferentes; sin embargo obtuvieron el mismo porcentaje de degradación de Rh B a los 180 min de reacción (30%).

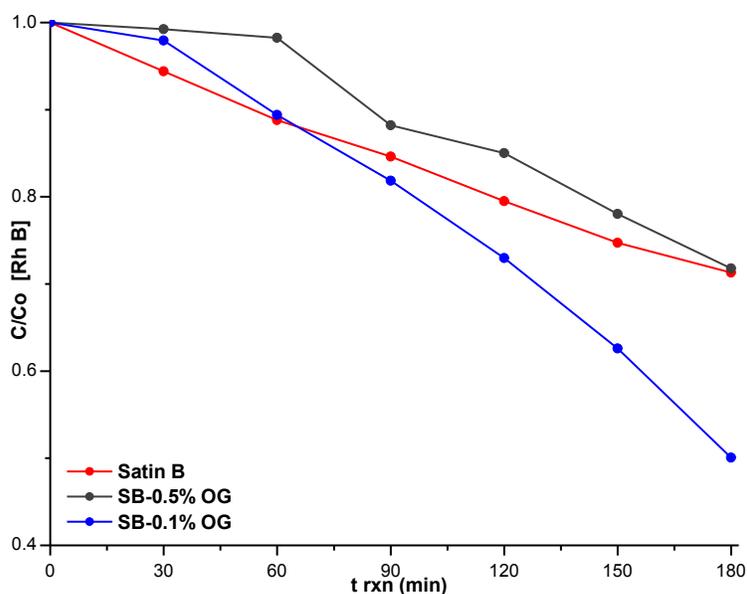


Figura 54.- Degradación de Rh B bajo irradiación Visible con Satin B-OG. [Rh B] =23 mgL<sup>-1</sup>, [BiOCl]= 1gL<sup>-1</sup>, Vol: 100mL.

Referente al Pearl 2600 (Fig. 55), se observó una velocidad de degradación similar con Pearl 2600 puro y con 0.1% de OG, obteniéndose una degradación de 40% a 180 min de reacción. En ambos casos de BiOCl (Satin B y Pearl 2600) se observó una baja actividad fotocatalítica con una mayor concentración de OG.

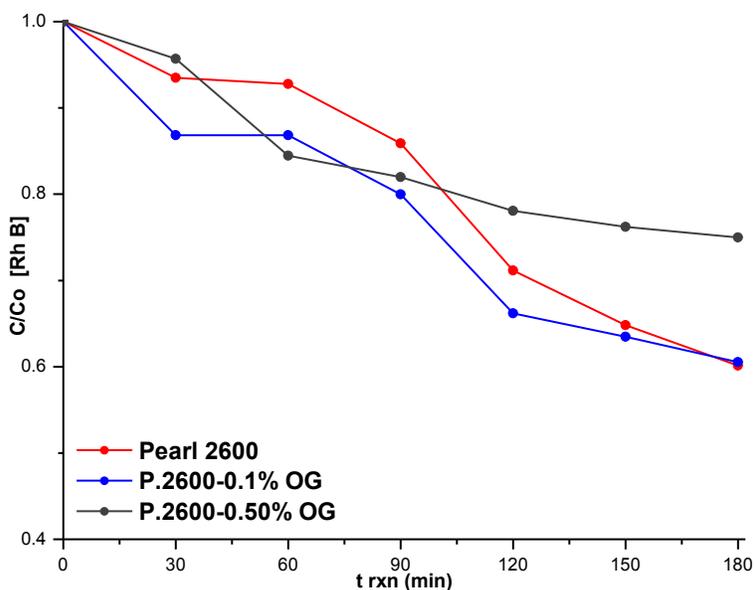


Figura 55.- Degradación de Rh B bajo irradiación Visible con Pearl 2600 modificado con OG. [Rh B] =23 mgL<sup>-1</sup>, [BiOCl]= 1gL<sup>-1</sup>, Vol: 100mL.

Los resultados obtenidos mostraron una mejor actividad fotocatalítica con los BiOCl modificados con 0.1% de OG. Dichos fotocatalizadores mostraron una baja generación de cargas y una absorción de energía en el límite entre UV y Visible, por lo que se podría explicar que existe una mejor separación de las cargas generadas como se mostró en la disminución de las señales obtenida en TRMC. Para los BiOCl con 0.5% de OG la actividad fotocatalítica se redujo, esto puede ser derivado de la presencia excesiva de OG dando lugar a una disminución en el uso eficaz de la luz, como se mencionó previamente.

### **3. Ruta de degradación de Rodamina B**

Para concluir el trabajo con Rodamina B se propuso una posible ruta de degradación a partir de los datos de caracterización y degradación obtenidos. Generalmente en el proceso fotocatalítico pueden presentarse tres procesos de degradación: fotolítico; fotocatalítico y fotosensibilizador.

El proceso fotolítico permite la degradación directa del contaminante por irradiación, sin necesidad de estar presente un semiconductor. El proceso fotocatalítico es el más representativo en el que primeramente el fotocatalizador, presente en la solución, es excitado por irradiación generando especies reactivas que degradan al contaminante. En el proceso fotosensibilizador; ocurre lo contrario al del fotocatalizador, ya que quien es excitado primeramente es el contaminante y posteriormente éste transfiere un electrón a la banda de conducción del catalizador para así proseguir con la degradación; este proceso predomina en la mayoría de los casos de degradación de colorantes.

Para conocer el método de degradación de la Rodamina se realizó el seguimiento de las señales emitidas por el espectrofotómetro UV-Vis a diferentes tiempos de degradación. En los resultados anteriormente mostrados se observó que la Rh B no presentó degradación por fotólisis, por lo cual es descartado.

Para observar señales claras de subproductos se realizó la degradación en el reactor 3 con una concentración de  $50\text{mgL}^{-1}$  de Rodamina B y  $1\text{gL}^{-1}$  de Pearl 2600 como fotocatalizador, las reacciones fueron con luz UV y Visible. En la Figura 56 se muestra la degradación de la Rh B con irradiación UV y Visible a  $\lambda > 450\text{nm}$ . En dicha

figura se observa una similitud de la velocidad de degradación con ambas fuentes de energía. Respecto a la degradación con irradiación UV solo se monitoreo la reacción hasta los 25 minutos; mientras que con irradiación visible hasta los 75 min de reacción. Los tiempos de reacción fueron tomados debido al volumen de la solución y a la rápida degradación que se esperaba con UV en comparación con irradiación visible.

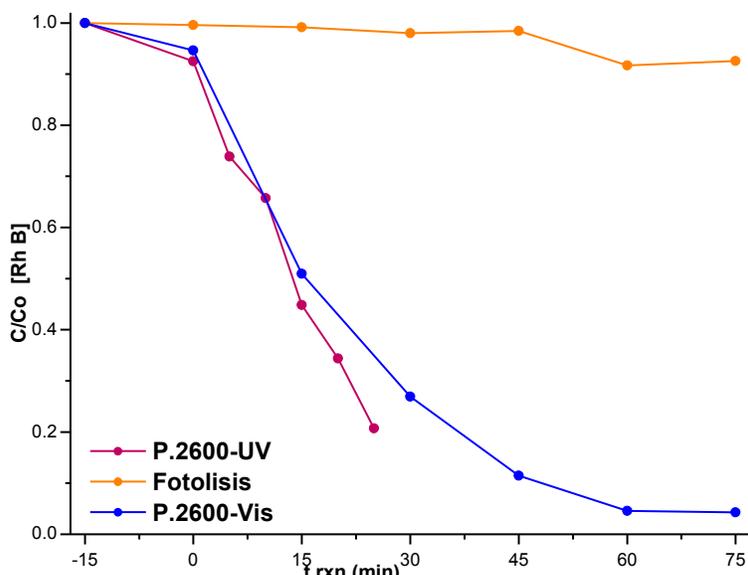


Figura 56.- Degradación fotocatalítica de Rh B con luz Visible y UV. [Rh B]= 50mgL<sup>-1</sup>, [BiOCl]=1gL<sup>-1</sup> vol: 3.5mL.

Conociendo que la Rodamina B absorbe a una longitud de onda de 554nm y el catalizador absorbe alrededor de 374 nm (Fig. 57); se puede decir que bajo irradiación UV el BiOCl es excitado y degrada a la Rodamina B; es decir; se lleva a cabo un proceso fotocatalítico (Fig. 58-a). Mientras que bajo irradiación visible la reacción se efectúa a una longitud de onda mayor de 450nm; donde la Rh B puede ser excitada antes que el semiconductor, generando electrones que posteriormente son transferidos a la banda de conducción del BiOCl. Así que los electrones en el BiOCl pueden reaccionar con el oxígeno presente para generar aniones superóxidos, o formar parte de una serie de reacciones para generar radicales hidroxilo y así llevar a cabo la degradación. Para este caso se está efectuando el proceso de fotosensibilización (Fig. 58-b).

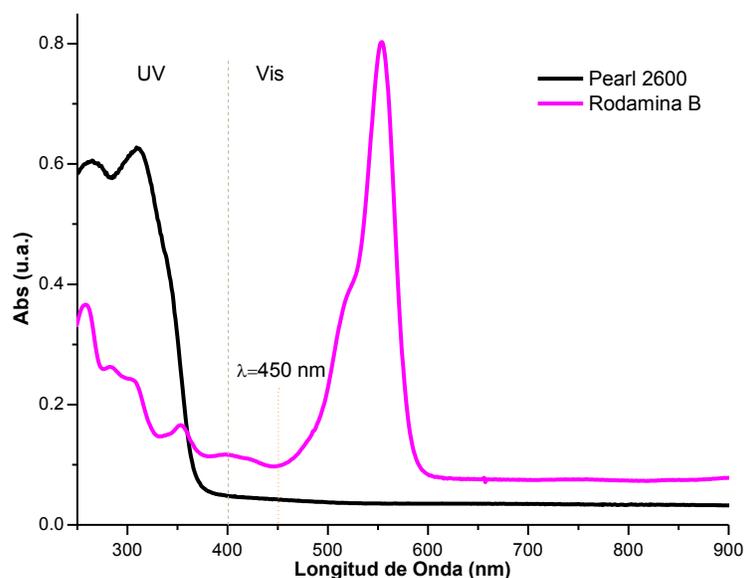


Figura 57.- Espectros de Absorción de Pearl 2600 y Rh B.

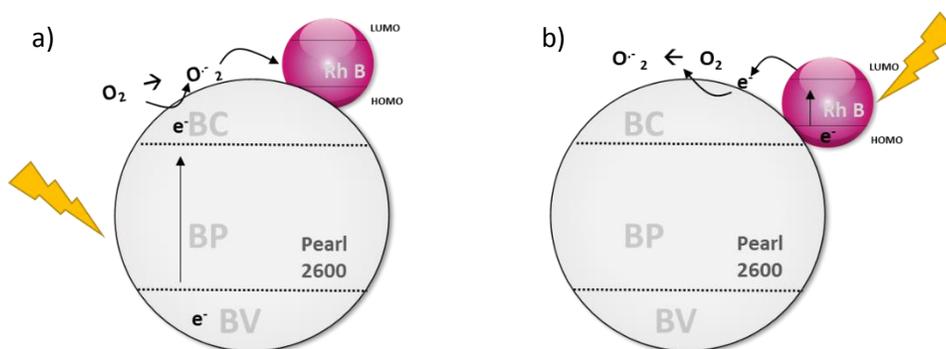


Figura 58.- Esquema de degradación de Rh B con Pearl 2600. A) Bajo irradiación UV, B) bajo irradiación visible.

El seguimiento de la señales de degradación de Rodamina B en las reacciones con luz UV y visible se observan en la Figura 59-a,b). La degradación bajo irradiación UV solo fue monitoreada a 25 min de reacción, por lo que la degradación es baja, en cuanto a las señales de los posibles productos de degradación son poco observables lo que puede indicar que la Rh B se esté degradando rápidamente a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . En cambio, la degradación bajo irradiación visible se observó un corrimiento de las señales las cuales son asociadas a los productos de degradación ya reportados en la literatura <sup>(33)</sup> <sup>(44)</sup>. La señal a 522 nm corresponde a N,N'-dietilrodamina [A]; mientras que a 498nm se localiza la señal de rodamina [B] (Tabla

15). Dichas señales ya fueron reportadas previamente, en las mismas condiciones, para la degradación de la Rh B por Zibin (2013).

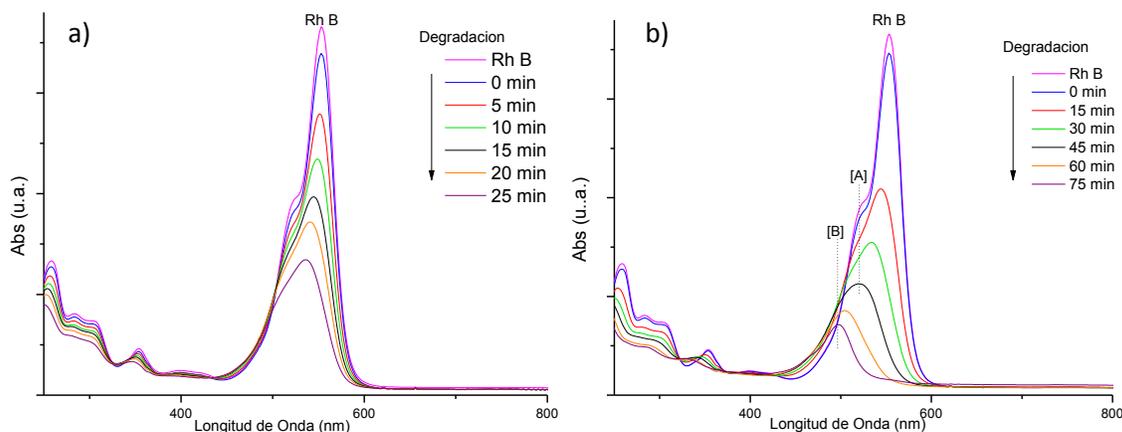


Figura 59.- Espectros de UV-Vis de la degradación de Rh B. a) Irradiación UV; b) Irradiación Visible.

Tabla 19.- Productos de degradación de Rh B.

| Pico | Nombre              | Absorbancia (nm) |
|------|---------------------|------------------|
| Rh B | Rodamina B          | 554              |
| [A]  | N,N'-Dietilrodamina | 522              |
| [B]  | Rodamina            | 498              |

Algunos autores indican que los procesos que pueden existir durante la degradación de la Rodamina B son: una foto-decoloración y una N-desmetilación (33) (44) (45). La N-desmetilación se refiere a la eliminación de un grupo metilo de la molécula principal; por lo tanto con base a las referencias y a los productos detectados productos en este trabajo, se propone que la ruta degradación que se lleva a cabo en la degradación de Rh B es mediante la N-metilación obteniendo como producto la Rodamina a los 75 min de reacción (Fig. 60).

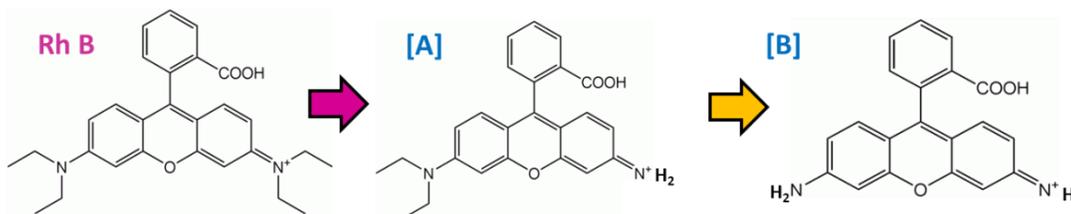


Figura 60.- Ruta de degradación de Rh B.

#### 4. Modificación con Dióxido de Titanio

El desarrollo de nuevos materiales basados en la unión de semiconductores se ha incrementado debido a la interpolación de las energías de banda prohibida de los semiconductores, lo que permite un ensanchamiento en el espectro de absorción hacia el intervalo visible y de esta manera impulsar la actividad fotocatalítica con el uso de luz visible. En este apartado se realizó la modificación de las muestras de BiOCl con TiO<sub>2</sub> mediante el método de Sol-Gel, las proporciones de BiOCl y TiO<sub>2</sub> se muestran en la tabla 16.

Tabla 20.- Proporción de BiOCl-TiO<sub>2</sub> en los fotocatalizadores

| BiOCl (Pearl 2600) | TiO <sub>2</sub> | BiOCl (Satin B) | TiO <sub>2</sub> |
|--------------------|------------------|-----------------|------------------|
| 1*                 | 0                | 1*              | 0                |
| 3                  | 1                | 3               | 1                |
| 1                  | 1                | 1               | 1                |
| 1                  | 3                | 1               | 3                |
| 0                  | 1**              | 0               | 1**              |

\* BiOCl calcinado a 450°C

\*\* TiO<sub>2</sub> preparado por el método Sol-Gel

#### Caracterización

Previo a la caracterización de los materiales se realizó la comparación del Pearl 2600 antes y después del tratamiento térmico; observando un cambio en la hidrofobicidad del mismo; ya que antes de ser sometido a temperaturas altas el Pearl 2600 tenía un carácter hidrofóbico lo que dificultaba su mezclado completo; posterior a la calcinación perdió hidrofobicidad por lo que precipitaba rápidamente (Fig. 61).

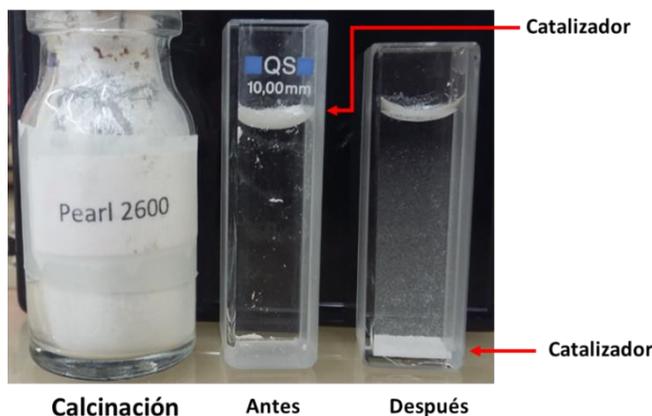


Figura 61.- Cambio de Pearl 2600 después de calcinar

Además, se realizó la irradiación con luz UV a una muestra de Pearl 2600 en solución acuosa observando un cambio de coloración del catalizador pasando de color blanco a color negro (Fig. 62), dicho cambio no se había notado por el color de la Rh B anteriormente evaluada. El cambio de coloración de los BiOCl puede ser debido a una estabilidad del Bismuto donde esté siendo oxidado durante la irradiación con luz UV. Por lo tanto, la evaluación fotocatalítica solo se realizó con irradiación visible.

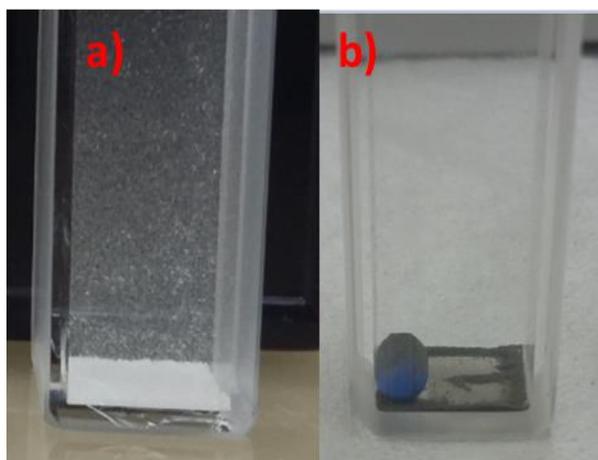


Figura 62.- Inestabilidad del BiOCl bajo irradiación UV. a) Antes b) después de la irradiación. [BiOCl]=1gL<sup>-1</sup> Pearl 2600.

### a) Difracción de Rayos X

Los difractogramas de rayos X obtenidos de las muestras de BiOCl modificados con dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) se muestran en las Figuras 63 y 64. En ambas modificaciones realizadas los seis picos de difracción que aparecen a  $2\theta = 25.2$ ,  $37.9$ ,  $54.9$  y  $62.8$  corresponden a las fases (001) (004), (200), (211) y (204) de la anatasa  $\text{TiO}_2$  (JCPDS No. 21-1272).

En las modificaciones realizadas al Satin B (Fig. 63) no se observó el solapamiento de los picos de  $\text{TiO}_2$  conforme se incrementó su cantidad, como ocurrió con Pearl 2600. Para el Pearl 2600 se observó una disminución de los picos de Pearl 2600 conforme aumentó la cantidad de  $\text{TiO}_2$  añadida (Fig. 64), los picos de las fases (002) a  $2\theta = 25.2$  y (101) del Pearl 2600 fueron ocultas por el pico de la fase de  $\text{TiO}_2$  (101), así como la fase (211) y (104) de BiOCl.

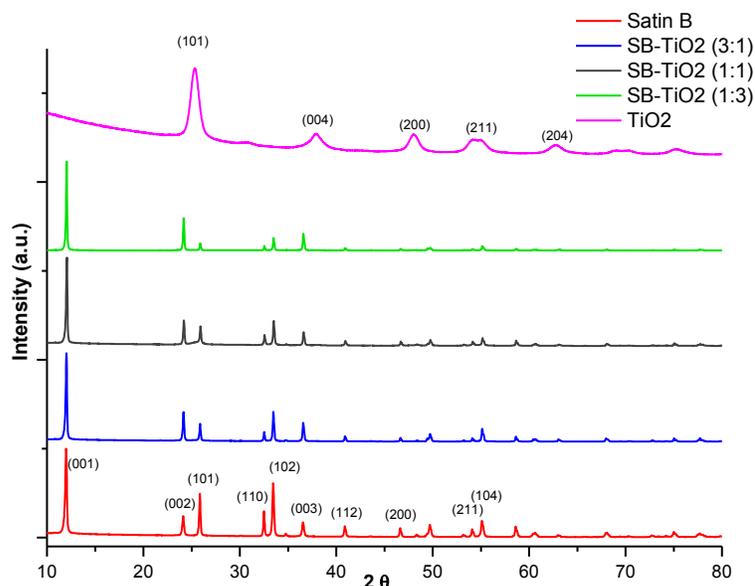


Figura 63.- Difractogramas de Satin B modificado con  $\text{TiO}_2$ .

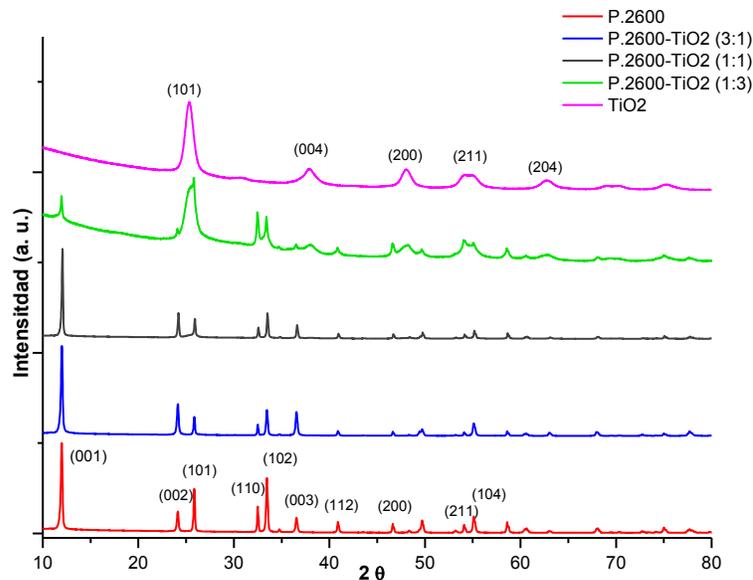


Figura 64.- Difractogramas de Pearl 2600 modificado con TiO<sub>2</sub>.

Se realizó para P.2600- TiO<sub>2</sub> (1:3) y SB- TiO<sub>2</sub> (1:1) el análisis por Difracción de Rayos X antes y después de la degradación fotocatalítica de fenol con la finalidad de observar si existe algún cambio en la estructura del catalizador durante la actividad fotocatalítica. Para el Satin B se observó un aumento de la intensidad de los picos de difracción así como una unión en los picos  $2\theta=24.3$  y  $26.02$  (Fig. 65). En la Figura 66 se aprecia que solo hubo la disminución de la intensidad de los picos para P.2600-TiO<sub>2</sub> (1:3), y no hubo la aparición o desplazamiento de alguna señal; por lo que se puede decir que no hay cambio en la estructura.

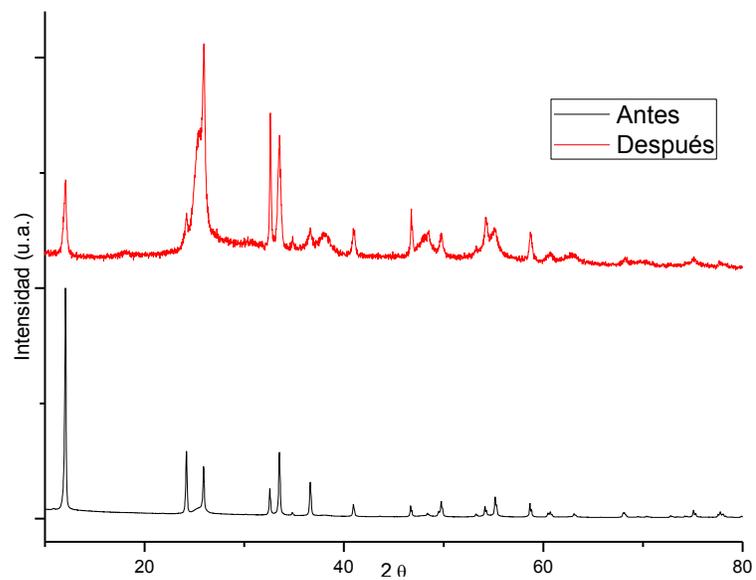


Figura 65.- Difractogramas de Satin B-TiO<sub>2</sub> (1:3) antes y después de reacción.

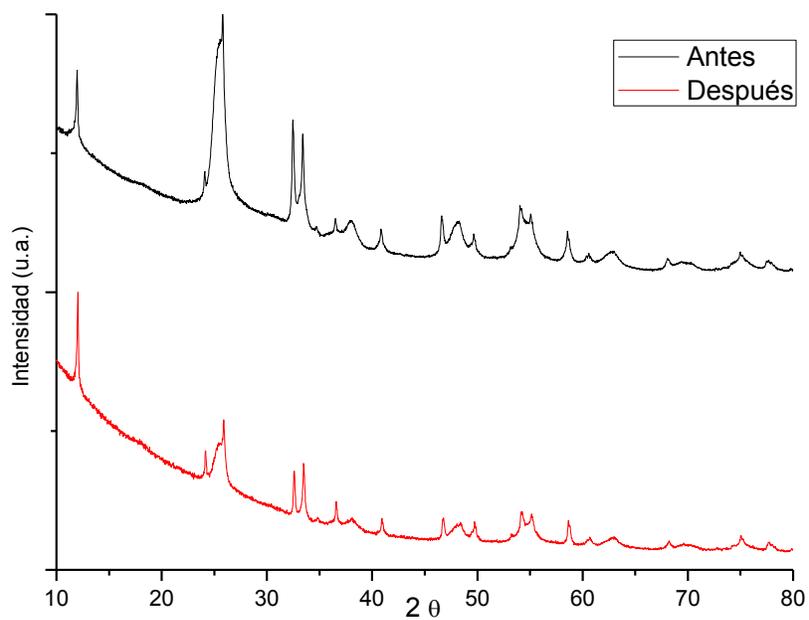


Figura 66.- Difractogramas de Pearl 2600-TiO<sub>2</sub> (1:1) antes y después de reacción.

## b) Microscopia de electrónica de Barrido

En las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido de las muestras modificadas con  $\text{TiO}_2$  se observan fragmentos de  $\text{TiO}_2$ , de aproximadamente  $80 \mu\text{m}$  de largo (Fig. 67), los cuales se encuentran cubiertos por las micro-hojuelas de  $\text{BiOCl}$ . En las muestras de Pearl 2600 se observaron puntos negros durante el análisis en las micro-hojuelas lo que puede indicar que se está oxidando. Conforme se aumentó la cantidad de  $\text{BiOCl}$  se observó un aumento en la cobertura de las partículas de  $\text{TiO}_2$ .

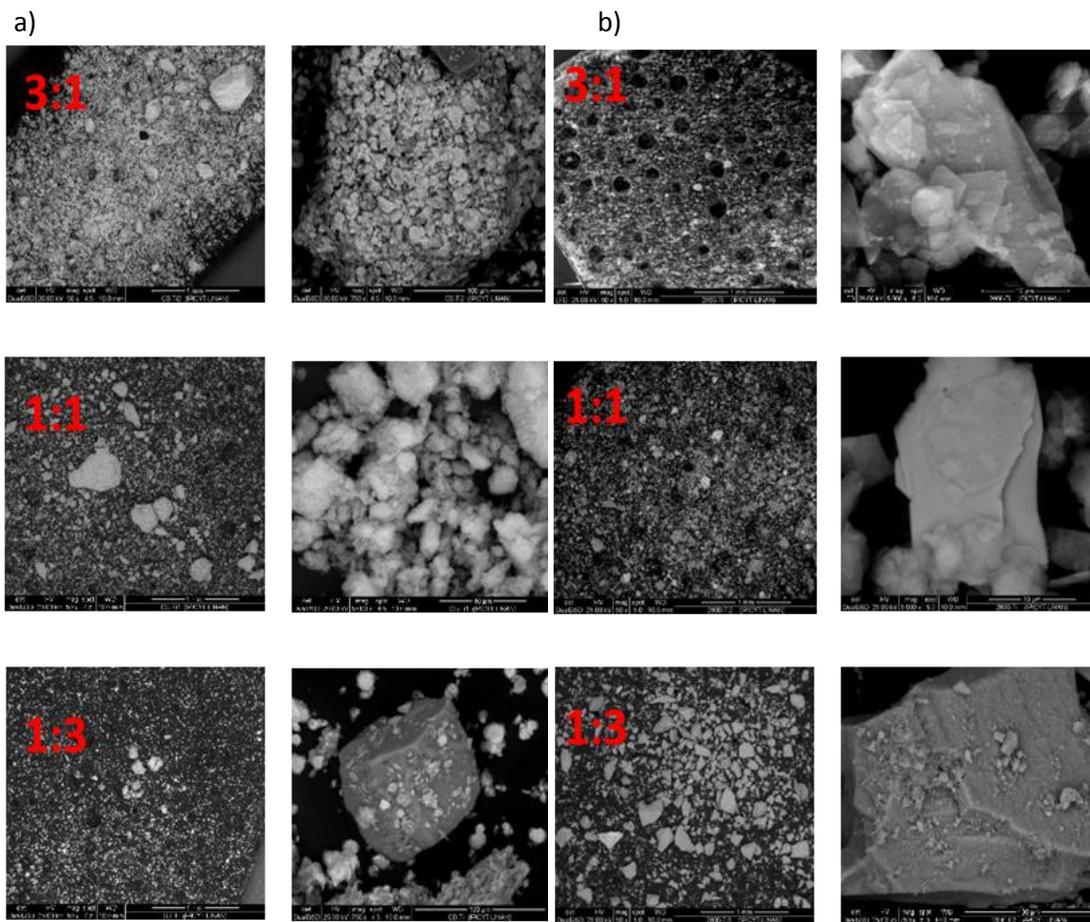


Figura 67.- Imágenes de MES de  $\text{BiOCl-TiO}_2$ . a) Satin B- $\text{TiO}_2$  y b) Pearl 2600- $\text{TiO}_2$ .

En el análisis por EDE realizado a un fragmento de la muestra de Pearl 2600: $\text{TiO}_2$  (Fig. 68-b) se corroboró que el fragmento de mayores dimensiones pertenecía al  $\text{TiO}_2$  debido a la alta cantidad de Titanio obtenida en comparación con el análisis

realizado al área de fragmentos pequeños (área en verde). En dicha área la señal referente al Bismuto aumentó debido al mayor contenido de BiOCl en la zona.

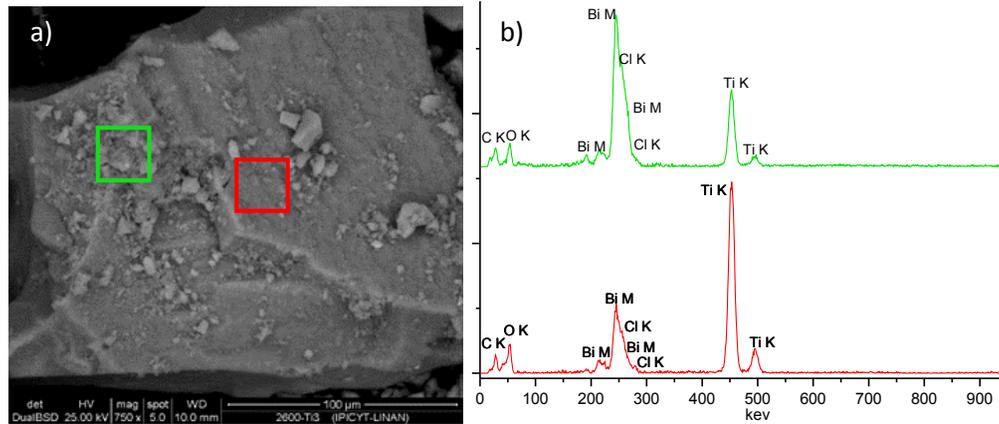


Figura 68.- Análisis elemental de Pearl 2600-TiO<sub>2</sub>. a) Imagen de SEM, b) análisis EDE.

### c) Microscopía Electrónica de Transmisión

El análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET, por sus siglas en inglés) se realizó solo a las muestras Pearl 2600-TiO<sub>2</sub> (1:3) y Satin B (1:1) debido a la actividad fotocatalítica presentada. En la Figura 52-a, b) se observó a la hojuela de BiOCl en forma de óvalos alargados (Pearl 2600 y Satin B) rodeados de partículas de TiO<sub>2</sub> (Fig. 69-a,b). Las imágenes obtenidas en Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) se muestran la distancia reticular de los planos de BiOCl y TiO<sub>2</sub>, la distancia reticular de 0.73-0.74 nm corresponden al plano (001) del BiOCl, mientras que a 0.34 nm corresponde tanto al plano (101) del TiO<sub>2</sub> y BiOCl los cuales coinciden en el análisis por EDX (Fig. 69-c-f).

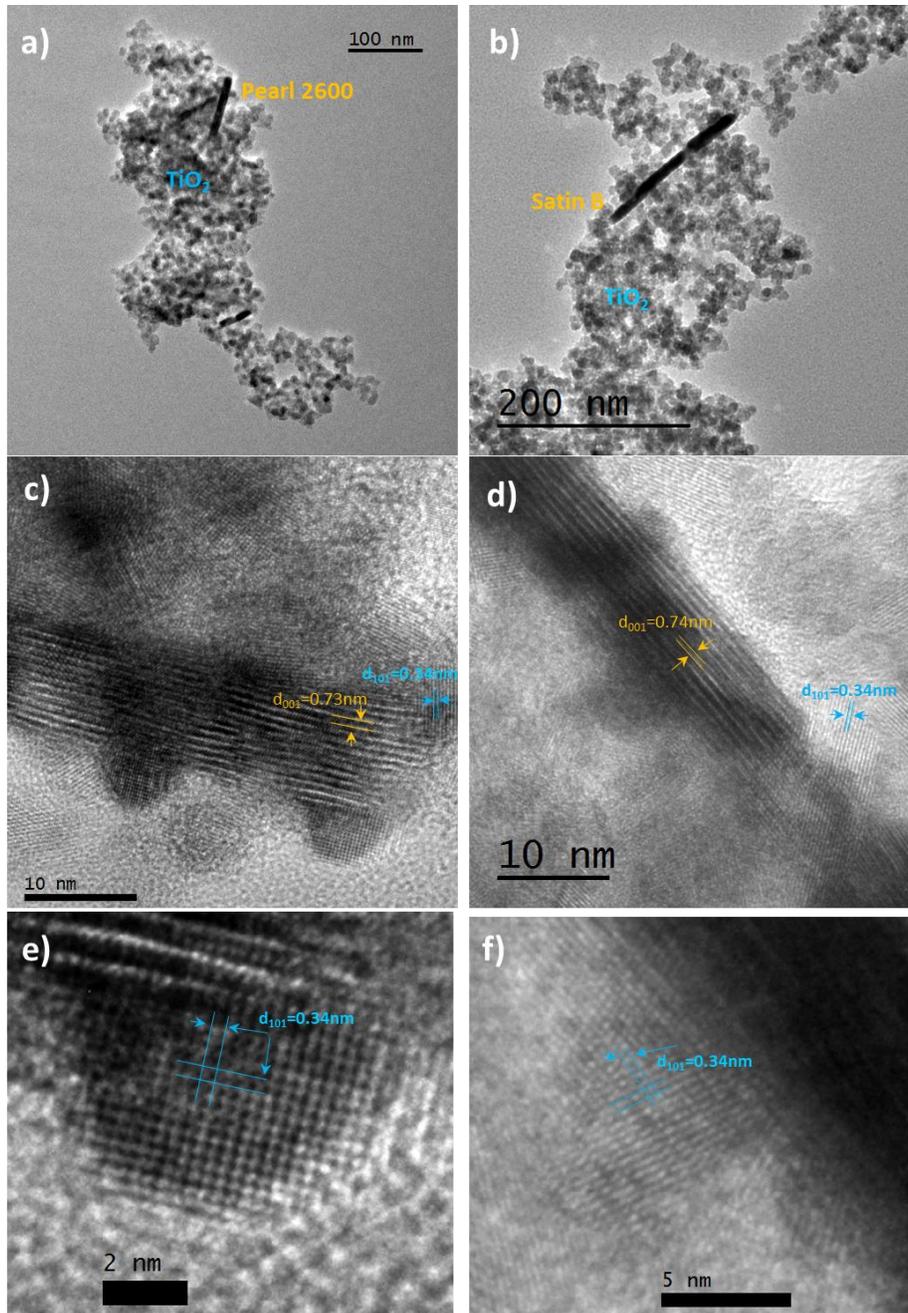


Figura 69.- Imágenes de TEM de: a) Pearl 2600-TiO<sub>2</sub> (1:3), b) Satin B-TiO<sub>2</sub> (1:1), c y e) imágenes de HRTEM Pearl 2600-TiO<sub>2</sub> (1:3), d y f) imágenes de HRTEM de Satin B-TiO<sub>2</sub> (1:1).

La diferencia entre las imágenes captadas por MES y MET es debido a que en MES se explora una imagen ampliada de la superficie de la muestra generando imágenes con volumen, caso contrario a MET permite la observación de la muestra en cortes finos, generando información diferente en cada microscopía.

#### d) Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos (XPS)

Se empleó el análisis de XPS para determinar la composición química y la configuración de unión entre el BiOCl y el TiO<sub>2</sub> de las muestras que presentaron una mejor actividad fotocatalítica (Pearl 2600-TiO<sub>2</sub> (1:3) y Satin B-TiO<sub>2</sub> (1:1)), los resultados se muestran a continuación.

En la muestra de Satin B-TiO<sub>2</sub> (1:1) los elementos detectados mediante el análisis de XPS fueron Bismuto (Bi4f y Bi4d), Cloro (Cl2p), Titanio (Ti2p), Oxígeno (O1s) y Carbono (C1s) como se muestra en la Figura 70. De forma individual el bismuto presenta energía de enlace a 163.89 y 158.44 eV que corresponden a Bi4f<sub>5/2</sub> y Bi4f<sub>7/2</sub>; dichos picos se relacionan con el Bi<sup>3+</sup> (Fig. 71-a). Asimismo, se observó la formación de dos picos a 162.00 y 156.53 eV los cuales son reportados en la literatura <sup>(38)</sup> como centros de bismuto de baja energía de Bi<sup>0</sup>; dichas señales fueron observadas con muy baja intensidad en la muestra pura de BiOCl (Satin B). En cuanto a los picos de titanio se observó la formación de los picos Ti2p<sub>1/2</sub> y Ti2p<sub>3/2</sub> con energías de enlace de 473.72 y 457.93 eV (Fig. 71-b) indicando la existencia de titanio como Ti<sup>4+</sup>, además se observó un ligero pico a 456.33 eV lo que indicaría conversión de Ti<sup>4+</sup> a un estado de oxidación más bajo el cual no aparecen en el análisis de TiO<sub>2</sub> puro.

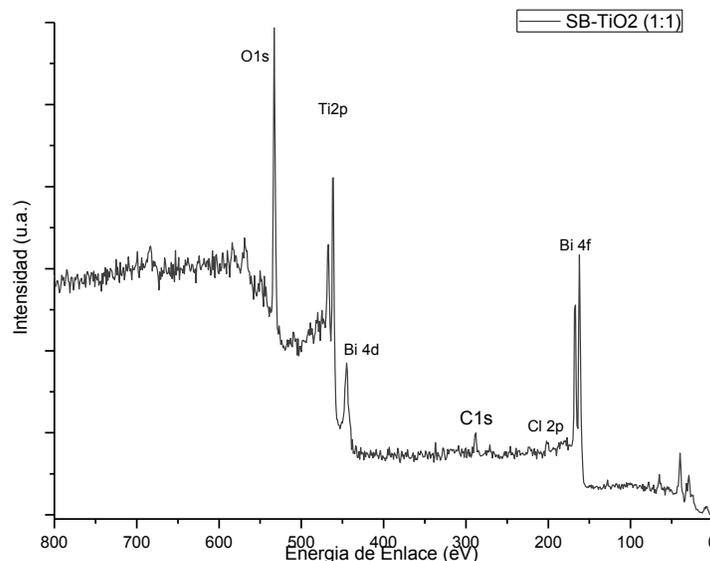


Figura 70.- Espectro de XPS de Satin B-TiO<sub>2</sub> (1:3).

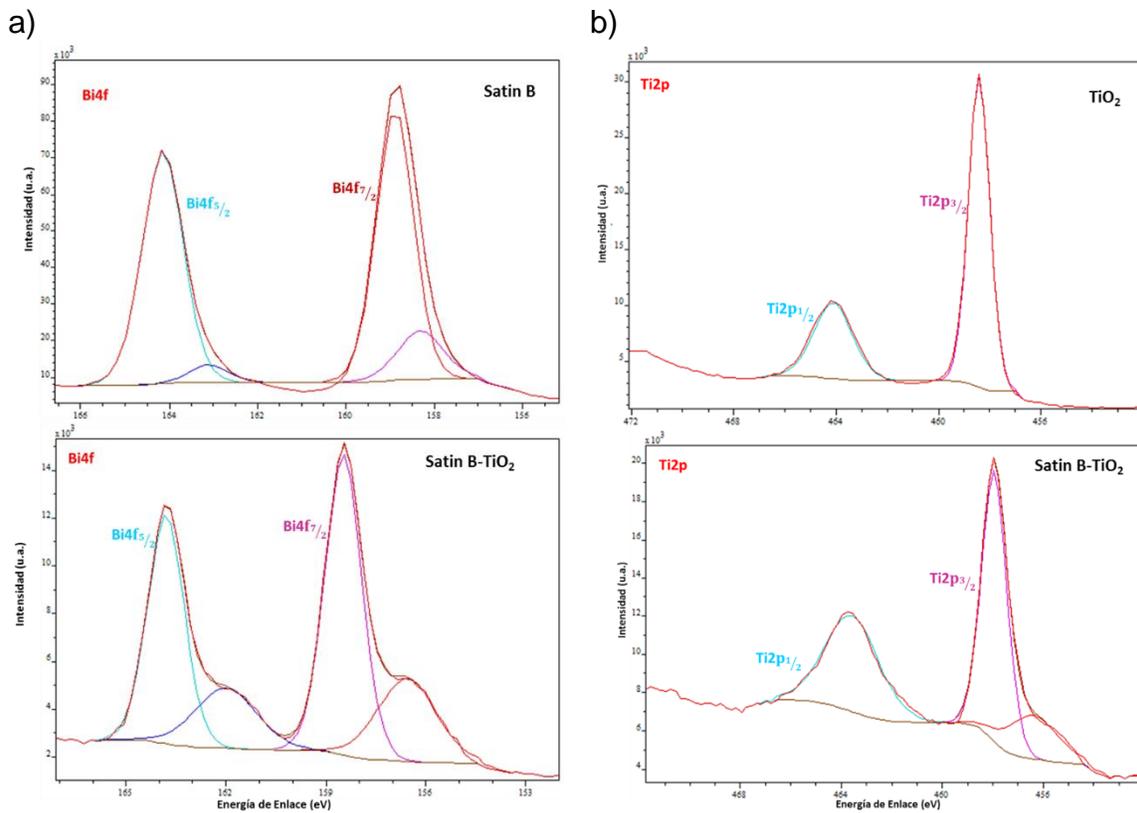


Figura 71.- Espectros de alta resolución de XPS de Satin B-TiO<sub>2</sub> (1:3). a) Bi4f y b) Ti2p.

Para la muestra de Pearl 2600-TiO<sub>2</sub> (1:3) se detectaron Oxígeno (O1s), Titanio (Ti2p), Bismuto (Bi4f y Bi4d) y Cloro (Cl2p) los cuales corresponden a los elementos presentes en el BiOCl-TiO<sub>2</sub> (Fig. 70).

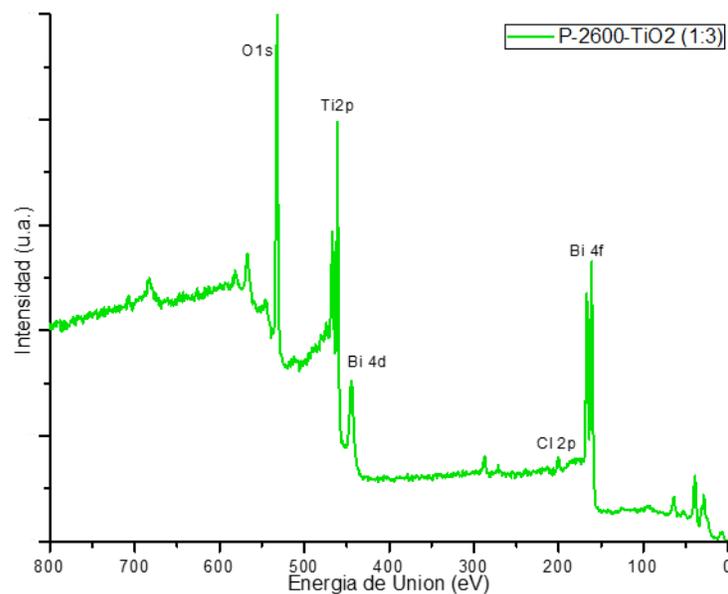


Figura 72.- Espectro de XPS de Pearl 2600-TiO<sub>2</sub> (1:1).

En la Figura 73-a) se muestran los picos de  $\text{Bi}4f_{7/2}$  y  $\text{Bi}4f_{5/2}$  a 164.25 y 158.96 eV los cuales pertenecen a  $\text{Bi}^{3+}$ , mientras que a 162.26 y 156.93 eV se observan más claramente las señales de los picos de  $\text{Bi}^0$  <sup>(38)</sup> en comparación con el Pearl 2600. La energía de enlace  $\text{Ti}1/2$  y  $\text{Ti}3/2$  fueron localizados a 464.19 y 458.33 eV (Fig.73-b); los cuales cuentan con una energía de enlace semejante al  $\text{TiO}_2$  puro (464.14 y 458.19 eV) la diferencia entre ambos picos (5.6 eV) indica que el titanio se encuentra como  $\text{Ti}^{4+}$  <sup>(46) (47)</sup>.

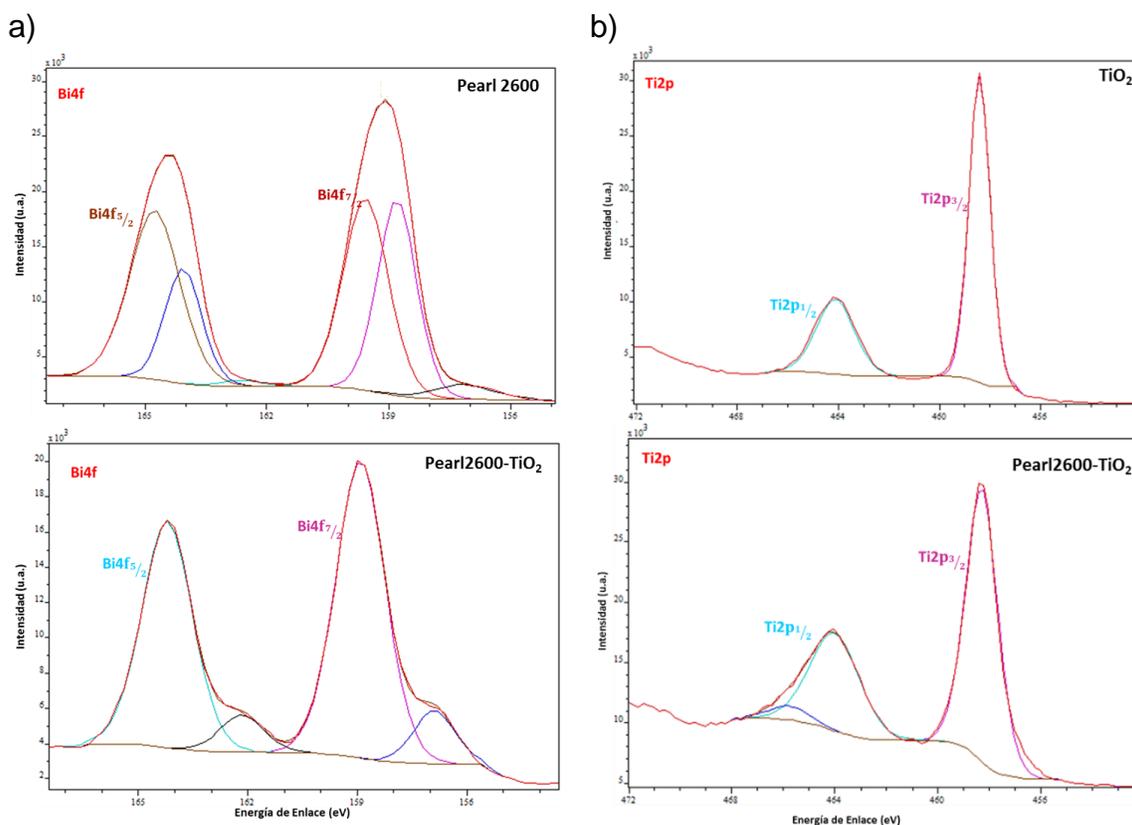


Figura 73.- Espectros de alta resolución de XPS de Pearl 2600- $\text{TiO}_2$  (1:1). a)  $\text{Bi}4f$  y b)  $\text{Ti}2p$

### e) Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

Los espectros de FT-IR de ambas muestras modificadas (Fig. 74 y 75) muestran el pico de absorción correspondiente a la vibración del enlace de Bi-O característico de las muestras de BiOCl a  $519\text{ cm}^{-1}$  así como la banda de absorción de la vibración del enlace Ti-O a  $620\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas a  $1600\text{ cm}^{-1}$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$  están asociadas con las vibraciones de moléculas libres de agua, las cuales pueden ser debidas a la absorción de agua durante el análisis. Conforme aumenta la cantidad de  $\text{TiO}_2$  en los compositos en ambas muestras de BiOCl, la señal del Ti-O se intensifica traslapando la señal correspondiente la señal de Bi-O.

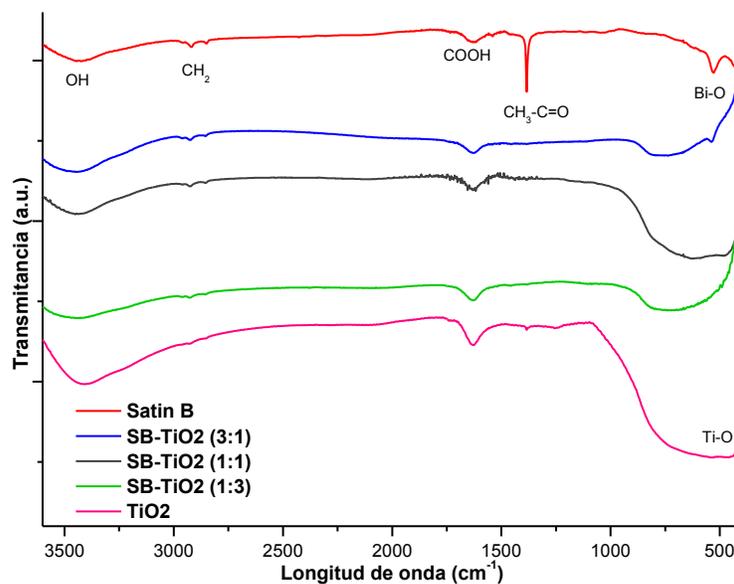


Figura 74.- Espectros FT-IR de Satin B-TiO<sub>2</sub>.

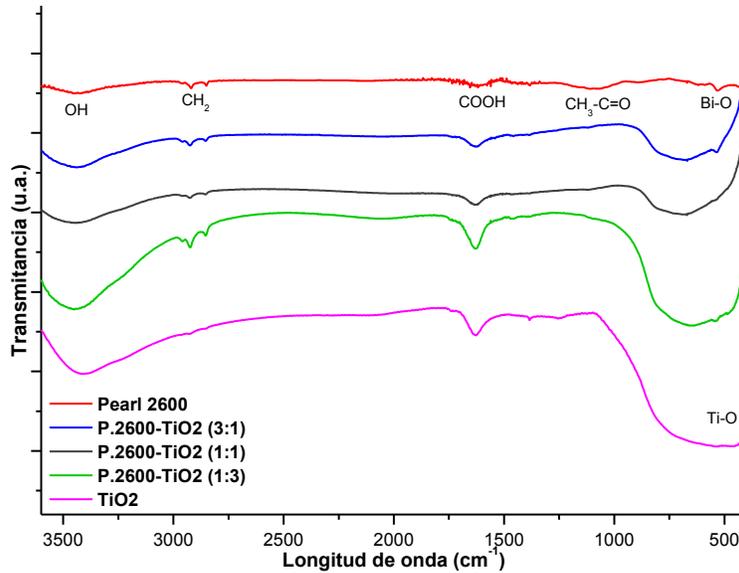


Figura 75.- Espectros FT-IR de Pearl 2600-TiO<sub>2</sub>.

#### f) Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD)

En el análisis por Espectrometría de Reflectancia Difusa de las muestras modificadas con TiO<sub>2</sub> se observó un aumento en la absorbancia de UV a Visible respecto al aumento de la cantidad de dióxido de titanio en las muestras de BiOCl (Fig. 76); la mayor absorbancia en la región visible es exhibida por las muestras P.2600-TiO<sub>2</sub> (1:3) y SB-TiO<sub>2</sub> (1:1).

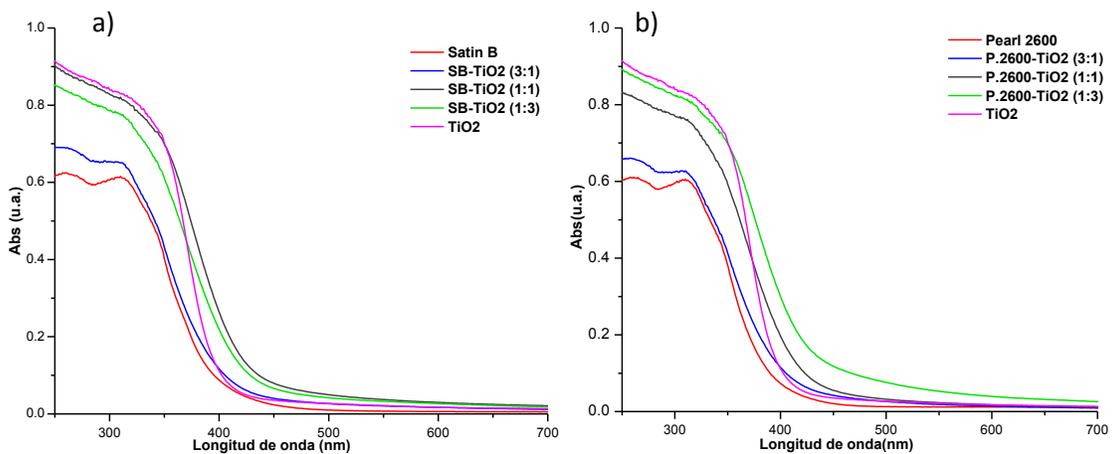


Figura 76.- Espectros de Reflectancia Difusa de BiOCl-TiO<sub>2</sub>. a) Satin B, b) Pearl 2600.

La energía de banda prohibida de Satin B-TiO<sub>2</sub> y Pearl 2600-TiO<sub>2</sub> fueron obtenidas mediante la gráfica de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus eV (Figura 77) y se representan en la Tabla 21.

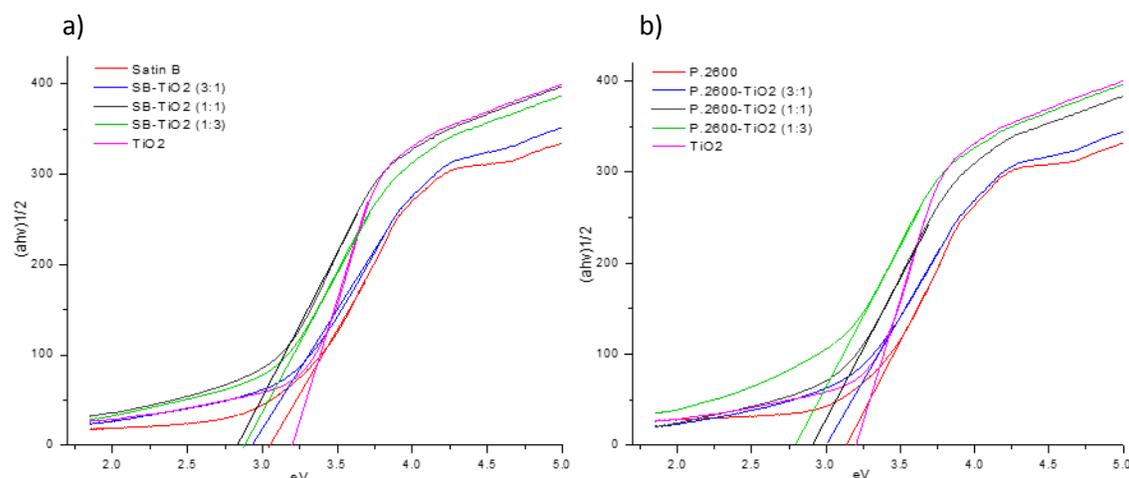


Figura 77.- Gráfica de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $E_g$  de BiOCl-TiO<sub>2</sub>. a) Pearl 2600), b) Satin B.

Tabla 21.- Energía de ancho de banda de las muestras de BiOCl-TiO<sub>2</sub>.

| Satin B-TiO <sub>2</sub>      | $E_g$ (eV) | Pearl 2600-TiO <sub>2</sub>   | $E_g$ (eV) |
|-------------------------------|------------|-------------------------------|------------|
| Satin B                       | 3.25       | Pearl 2600                    | 3.2        |
| SB-TiO <sub>2</sub> (3:1)     | 2.7        | P.2600-TiO <sub>2</sub> (3:1) | 2.70       |
| SB-TiO <sub>2</sub> (1:1)     | 2.5        | P.2600-TiO <sub>2</sub> (1:1) | 2.52       |
| P.2600-TiO <sub>2</sub> (1:3) | 2.6        | P.2600-TiO <sub>2</sub> (1:3) | 2.50       |

De forma general al realizar la modificación con TiO<sub>2</sub> la energía de banda prohibida disminuyó fuertemente, lo que indicaría que dichas muestras pueden ser activadas bajo irradiación visible.

### g) TRMC

Por otra parte en el análisis realizado por TRMC a 455nm se observó una baja generación de carga del TiO<sub>2</sub>, lo cual confirma su baja excitación bajo luz visible; en tanto que en los BiOCl-TiO<sub>2</sub> se observa un aumento de generación de carga respecto al TiO<sub>2</sub> aunque menor respecto al BiOCl puro (Fig. 78), excepto los compositos P.2600/TiO<sub>2</sub> (3:1) que fue mayor al Pearl puro; sin embargo también es

más rápida su recombinación. Respecto a las muestras de Satin B-  $\text{TiO}_2$ , el Satin B puro calcinado muestra una generación relativamente alta y la disminución de intensidad de carga disminuye lentamente, las muestras SB-  $\text{TiO}_2$  (3:1) y SB- $\text{TiO}_2$  (1:3) muestran una generación de cargas alta pero su disminución es relativamente más rápida en comparación al Satin B puro. En cuanto a las muestras que presentaron una mayor absorción en el intervalo visible (SB-  $\text{TiO}_2$  (1:1) y P.2600- $\text{TiO}_2$  (1:3)) se observó que sus respectivas señales en TRMC presentan la menor generación de cargas en comparación con las otras muestras.

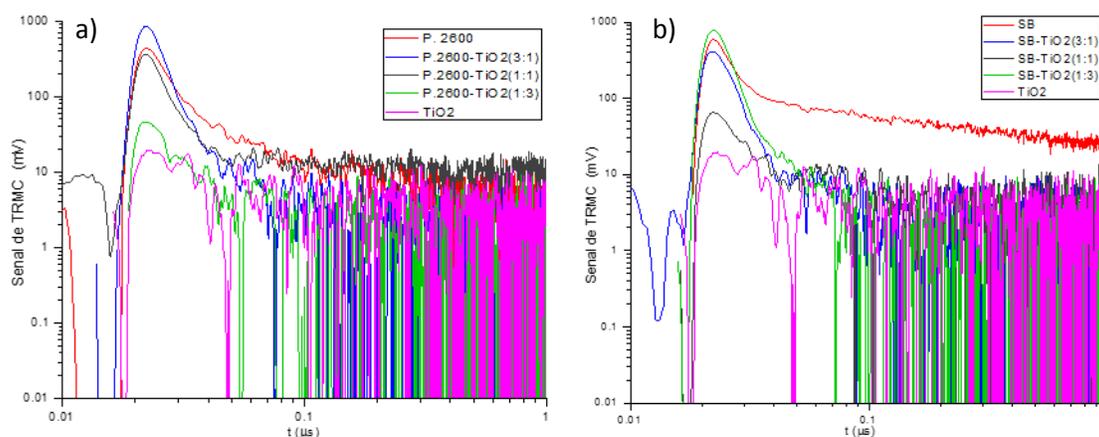


Figura 78.- Señales de TRMC de las muestras de BiOCl. a) Pearl 2600- $\text{TiO}_2$  y b) Satin B- $\text{TiO}_2$ .

### Evaluación fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de los BiOCl modificados se evaluó en el reactor 3 para la degradación de fenol, bajo irradiación visible. Las muestras se mantuvieron por 15 min en oscuridad, previamente, para lograr el equilibrio de adsorción-desorción.

La mayor actividad fotocatalítica obtenida con las muestras de Pearl 2600 fue con P.2600-  $\text{TiO}_2$  (1:3); prosiguiendo P.2600-  $\text{TiO}_2$  (1:1) y P.2600-  $\text{TiO}_2$  (3:1) logrando una remoción de fenol de 43, 31 y 20 % respectivamente (Fig. 79).

Para las muestras de Satin B la mayor degradación se obtuvo con SB-  $\text{TiO}_2$  (1:1), siguiendo SB-  $\text{TiO}_2$  (3:1) y SB-  $\text{TiO}_2$  (1:3) con una degradación de 36, 32 y 24% (Fig. 80). En el caso de los fotocatalizadores puros ( $\text{TiO}_2$  y BiOCl) se observó una mayor degradación del  $\text{TiO}_2$  puro que con el BiOCl puro.

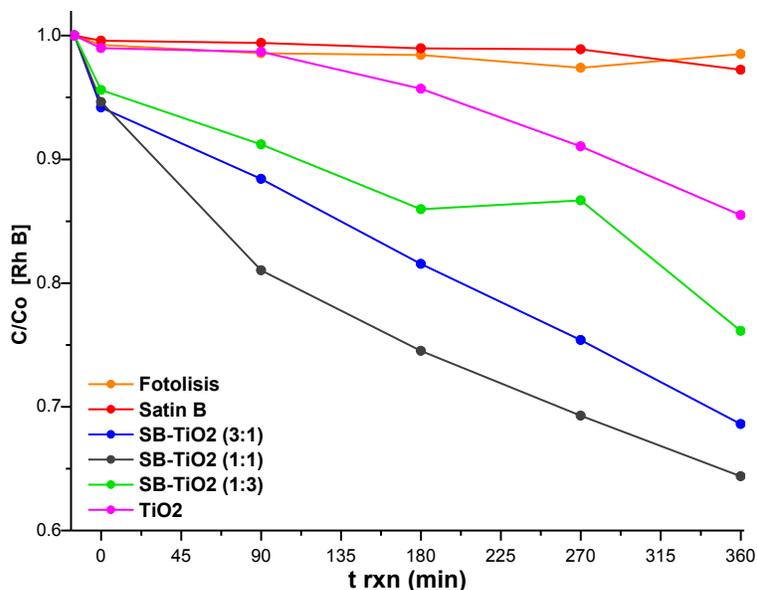


Figura 79.- Degradación de Fenol bajo irradiación visible con Satin B-TiO<sub>2</sub>. [Fenol]=50 mgL<sup>-1</sup>, [BiOCl]= 1gL<sup>-1</sup>, vol: 3.5mL.

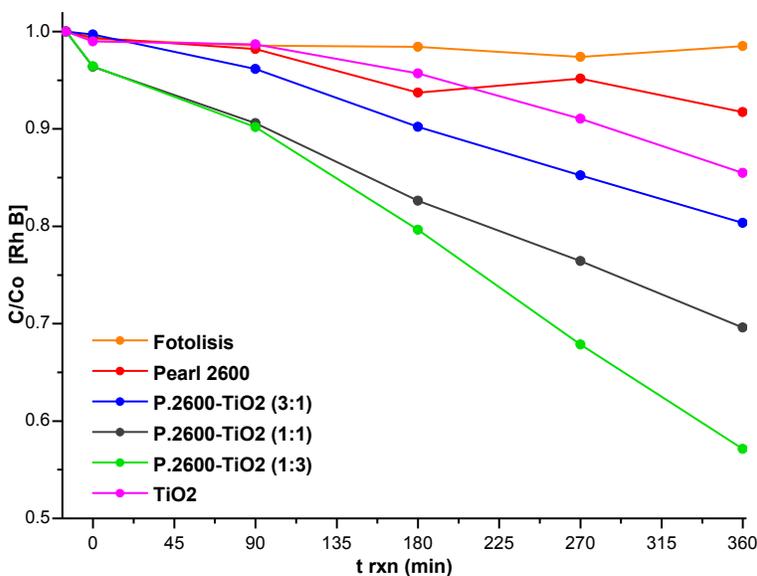


Figura 80.- Degradación de Fenol bajo irradiación Visible con Pearl 2600 modificado con TiO<sub>2</sub>. [Fenol]=50 mgL<sup>-1</sup>, [BiOCl]= 1gL<sup>-1</sup>, vol: 3.5mL.

Los resultados obtenidos en la evaluación fotocatalítica coinciden con los obtenidos en ERD, en los cuales la mayor absorbancia en el rango visible fue obtenida por las muestras P.2600- TiO<sub>2</sub> (1:3) y Satin B-TiO<sub>2</sub> (1:1), sin embargo su baja generación de cargas obtenida por TRMC puede ser por la transferencia de dichas cargas entre ambos catalizadores.

En las imágenes adquiridas por MEB se aprecia que el BiOCl cubre al TiO<sub>2</sub>, por lo tanto, al momento de ser excitadas las muestras con irradiación visible, el BiOCl es

excitado primero generando sus pares electrón-hueco, los cuales pueden ser transferidos al  $\text{TiO}_2$ , manteniendo las cargas generadas y de esta manera mejorar la actividad fotocatalítica.

Para confirmar la estabilidad química de los  $\text{BiOCl}:\text{TiO}_2$  con mayor actividad fotocatalítica ( $\text{P.2600}:\text{TiO}_2$  (1:3) y  $\text{Satin B}:\text{TiO}_2$  (1:1)) se realizaron 3 ciclos de degradación de 12 h de reacción; en los cuales el catalizador fue recuperado, secado y utilizado nuevamente. Asimismo se realizó la medición del carbono orgánico total (TOC) para conocer el porcentaje de fenol mineralizado.

En la Figura 81-a se muestra el porcentaje de degradación de fenol y carbono orgánico total en cada uno de los ciclos realizados con Pearl 2600-  $\text{TiO}_2$  (1:3). En el primer ciclo se obtuvo una remoción de 55% de fenol, disminuyendo a un 37% en el segundo ciclo y aumentando en el tercer ciclo con un 44% de remoción, dicho suceso puede ser por la disminución de contacto entre el fotocatalizador y la solución durante la reacción, ya que se observó catalizador en la superficie del reactor.

Para el  $\text{SB- TiO}_2$  (1:1) en los dos primeros ciclos se muestra una alta degradación de fenol (44 y 39%), mientras que en el tercer ciclo la degradación es baja (Fig. 81-b).

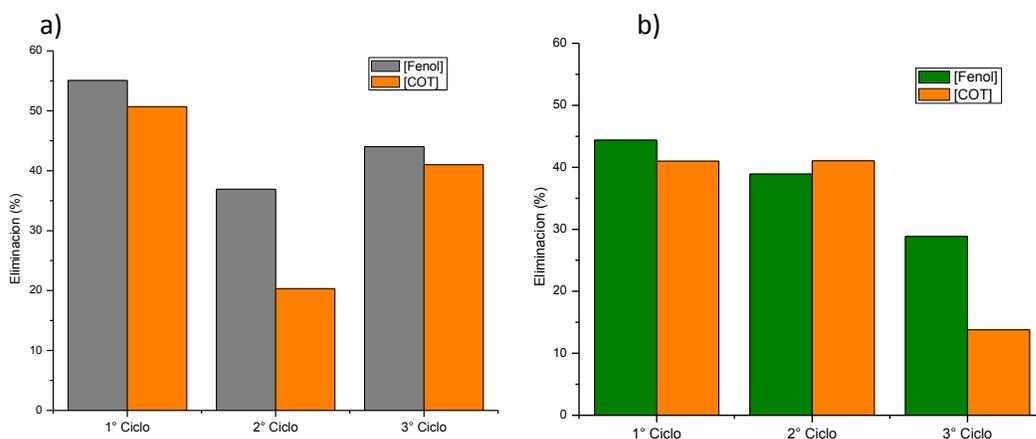


Figura 81.- Ciclos de degradación de fenol con irradiación visible. A.)  $\text{SB-TiO}_2$  (1:3), B.)  $\text{P.2600-TiO}_2$  (1:1).  $[\text{Fenol}] = 50 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $[\text{BiOCl}] = 1 \text{ gL}^{-1}$ , vol: 15mL.

Para conocer si los electrones o huecos juegan el principal papel en el proceso fotocatalítico, se realizó la degradación de fenol bajo irradiación visible en presencia de isopropanol (IPA, 0.1M) como trampa de huecos y sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ,  $1 \times 10^{-5}\text{M}$ ) como trampa de electrones.

Los resultados obtenidos mostraron una baja degradación de fenol en presencia de  $\text{CuSO}_4$ , mientras que en presencia de IPA la degradación fue muy similar a la degradación con P.2600: $\text{TiO}_2$  (1:3) solo (Fig. 82). Dichos resultados demuestran que tanto los huecos como los electrones participan en la degradación del fenol, aunque son los electrones mayormente responsables de la degradación del fenol.

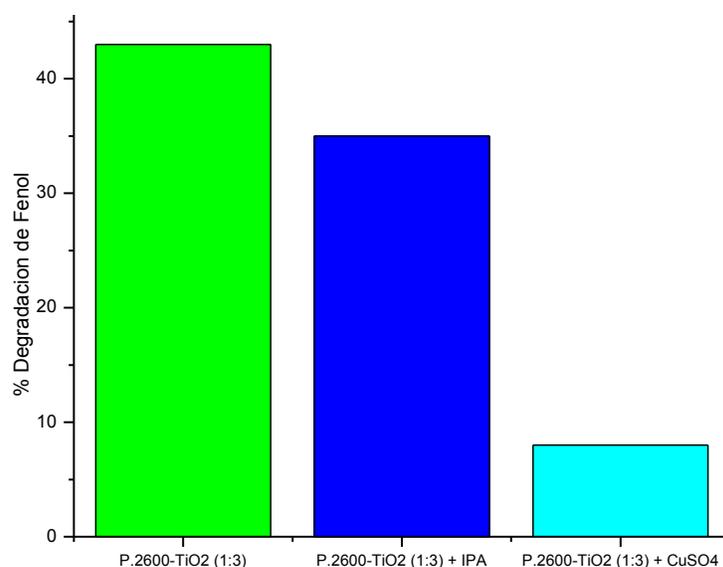


Figura 82.- Degradación de Fenol con Pearl 2600 con trampas de electrones y huecos ( $\text{CuSO}_4$  e IPA).

Una vez observando la morfología y la actividad fotocatalítica de las muestras de  $\text{BiOCl}$  modificadas con  $\text{TiO}_2$  se puede suponer una forma de activación (Fig. 75), en la cual se observa que las micro-hojuelas de  $\text{BiOCl}$  recubren al  $\text{TiO}_2$ , por lo tanto; el  $\text{BiOCl}$  es excitado con la luz visible generando los pares electrón-hueco. El hueco formado es transferido al  $\text{TiO}_2$  y quien posteriormente transfiere un electrón al  $\text{BiOCl}$ , dichos electrones reaccionan con los oxígenos para generar los aniones superóxidos y de esta manera degradar el fenol.

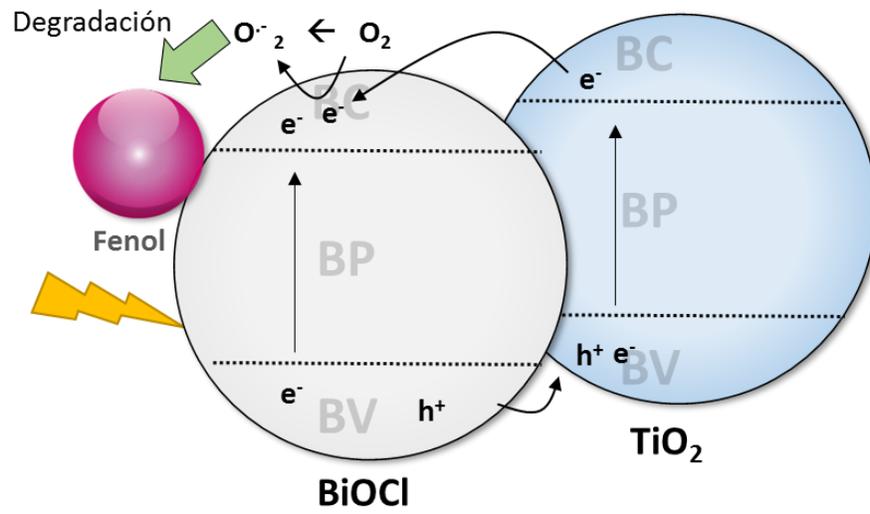


Figura 83.- Esquema de la activación de BiOCl-TiO<sub>2</sub> por irradiación visible.

## VIII. Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo de tesis se mencionan a continuación las conclusiones de éste.

- Las muestras de BiOCl puras cuentan con una morfología de aglomerados compuestos de micro-hojuelas con forma tipo flor, la diferencia entre las tres muestras de BiOCl fue el tamaño y grosor de las micro-hojuelas; mostrando un tamaño más pequeño el Satín B y Pearl Supreme el tamaño más grande.
- La faceta que predominó en los BiOCl puros fue la [001] con una alta cristalinidad. Sin embargo, posterior a la modificación con los compuestos (Ag, OG y TiO<sub>2</sub>) se observó un cambio entre las señales de picos obtenidos por XRD, lo que indicaría una mejor definición de la fase [001], producto de la interacción entre los BiOCl y los aditivos de modificación.
- La energía de banda prohibida fue alrededor de 3.2 eV para las muestras de BiOCl puras y, conforme fueron modificadas, la energía de banda fue reducida conforme se aumentó la cantidad de compuesto añadido. Con Ag se obtuvo la mayor reducción de banda aproximadamente a 2.15 eV (Satin B-2%Ag), además se mostró una señal de resonancia del plasmón superficial que da absorbancia en el intervalo de luz visible. Para las modificaciones con OG y TiO<sub>2</sub> se observó un desplazamiento en el espectro de adsorción hacia el intervalo visible.
- En el análisis de FT-IR se mostró que las muestras de BiOCl podrían presentar residuos de surfactantes provenientes de compuestos utilizados durante la preparación. Los cuales disminuyeron después de realizar la modificación, esto puede indicar que fueron degradados en cierto porcentaje durante la fotodeposición.
- El análisis TRMC mostró una generación alta de cargas de los BiOCl puros tanto bajo irradiación UV y visible, la generación de cargas bajo irradiación visible puede ser debido a los estados de oxidación del bismuto (Bi<sup>0</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+x</sup>) presentes en las muestras. Conforme se realizaron las modificaciones

la generación de cargas disminuyó debido a las interacciones entre las muestras de BiOCl y los compuestos añadidos (Ag, OG y TiO<sub>2</sub>).

- En el análisis por XPS se mostró que el Bismuto presente en las muestras de BiOCl puede estar presente con diferentes estados de valencia (Bi<sup>3+</sup>, Bi<sup>0</sup> y Bi<sup>3+x</sup>) lo cual podría indicar por qué existe la generación de cargas bajo irradiación visible obtenida en el análisis de TRMC.
- Respecto a la actividad fotocatalítica de los BiOCl puros en la degradación de Rh B comparada con el TiO<sub>2</sub>, fue baja con irradiación UV; no obstante, sí mostró actividad en la degradación con irradiación visible. Dicha actividad se debió al proceso denominado fotosensibilización; en el cual el colorante fue excitado primero y posteriormente transfiere los electrones al BiOCl y así iniciar la degradación.
- Referente a la actividad fotocatalítica con los BiOCl modificados el comportamiento fue diferente en cada uno de los casos:
- Las muestras de BiOCl puros obtuvieron una actividad fotocatalítica diferente; el Satin B y Pearl 2600 obtuvieron una mayor actividad fotocatalítica. Esto se debe al tamaño de hojuela correspondiente, para el Satin B y para el Pearl 2600 el tamaño de hojuela fue menor lo que involucra a tener una mayor área de contacto y por lo tanto una mayor actividad fotocatalítica.
- En el caso de los BiOCl modificados con Ag la actividad fotocatalítica disminuyó conforme aumentó la cantidad de Ag añadida; dicha reducción de la actividad puede deberse a que la plata estaba presente tanto como Ag<sup>0</sup> y Ag<sup>+1</sup> y funcionaron como sitios de recombinación electrónica.
- Para las modificaciones con OG evaluadas bajo irradiación visible como en UV se obtuvo una mejor degradación con una baja cantidad de OG (0.1%), mientras que el aumento de OG provocó la disminución en la actividad fotocatalítica. Esto puede ser debido a la gran cantidad de OG donde los electrones generados son retenidos por algún tiempo y algunos lograron recombinarse con los huecos, mientras que con una baja cantidad de OG

solo proporcionaron una mejor separación y los electrones pudieron reaccionar con el oxígeno y generar los superóxidos.

- La modificación de BiOCl-TiO<sub>2</sub> fue la modificación con mejor éxito en la degradación bajo irradiación visible; obteniendo una degradación de fenol del 44% en 6 horas; además de mantener la actividad fotocatalítica durante tres ciclos consecutivos. En dicha modificación los principales especies reactivas involucradas en la degradación de Fenol fueron los electrones; esto fue claramente observado en las degradaciones con trampadores de cargas.

## IX. Bibliografía

1. *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. **Hermman, J. M.** s.l. : Catalysis Today, 1999, Vol. 53, págs. 115 - 129.
2. *Procesos de oxidación avanzada para la eliminación de contaminantes*. **Domenech, Xavier, F. Jardim, Wilson y I. Litter, Martha.** Buenos Aires, Argentina : s.n., 2001, Red CYTED VIII-G, págs. 3-26.
3. *Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications*. **Hermman, J.M.** 2005, Vol. 34, págs. 49-65.
4. **Enriquez, Rosado, María del Rosario.** *Síntesis y caracterización de óxidos de titanio y circonio y su aplicación potencial en fotocatalisis*. México : Tesis de Maestría, 1998. págs. 1-107.
5. *Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis*. **Darlymple, Omatoyo K, Yeh, Daniel H y Trotz, Maya A.** 82, 2007, Journal of chemical technology and biotechnology, págs. 121-134.
6. *A survey of photocatalytic materials for environmental remediation*. **Di Paola, Agatino, et al.** 211-212, 2012 йил, Journal of hazardous materials, pp. 3-29.
7. *The preparation of BiOCl photocatalyst and its performance of photodegradation on dyes*. **Qizhao, Wang, et al.** 17, s.l. : Materials Science in Semiconductor Processing, 2014 йил, pp. 87-93.
8. *Photocatalysis A to Z- what we know what we do not know in a scientific sense*. **Bunsho, Ohtani.** 11, s.l. : Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews, 2010, págs. 157-178.
9. *Carboaceous nanomaterials for the enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalysis*. **Leary, Rowan y Westwood, Aidan.** 49, 2011, Carbon, págs. 741-742.

10. *Recent advances in BiOX (X=Cl, Br and I) photocatalysts: synthesis, modification, facet effects and mechanisms.* **Liquin, Ye, y otros.** 1, 2014, Environmental Science Nano, págs. 90-112.
11. *Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review.* **Seema, Singh, Hari , Mahalingam y Pramod , Kumar Singh.** 2013, Applied Catalysis A: General, Vols. 462– 463 , págs. 178– 195.
12. *Engineering BiOX (X= Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications.* **Hefeng, Cheng, Baibiao, Huang and Ying, Dai.** 6, s.l. : Royal Society of Chemical, 2014 йил, Nanoescale, pp. 2009-2026.
13. *Solvothermal synthesis of BiOCl flower-like hierarchical structures with high photocatalytic activity.* **Dongfeng, Sun, et al.** 51, 2014 йил, Catalysis Communications , pp. 1-4.
14. *Photodegradation of rhodamine B over unexcited semiconductor compounds of BiOCl and BiOBr.* **Chang, Xiaofeng, et al.** 377, 2012 йил, Journal of colloid and interface science, pp. 291-298.
15. *photocatalytic degradation of azo dyes by BiOX(X=Cl, Br).* **Yu, Zhiyong, et al.** 365, 2012 йил, Journal of molecular catalysis A: chemical, pp. 1-7.
16. *Magnetic composite BiOCl-SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>: a novel p-n tipe heterojunction with enchanced photocatalytic activity.* **Taiping , Xie, y otros.** 2014, Dalton Transactions, Vol. 43, págs. 2211-2220.
17. *Synthesis of BiOCl photocatalyst by a low-cost, simple hydrolytic technique and its excellent photocatalytic activity.* **Yan, Wang, y otros.** 5, 2012, International Journal of Minerals, Metallurgy and materials, Vol. 19, págs. 467-472.
18. *Synthesis, characterization and assembly of BiOCl nanostructure and their photocatalytic properties.* **Yongqian , Lei, y otros.** 2009, CrystEngComm, Vol. 11, págs. 1857-1862.

19. *Controllable growth of BiOCl film with high percentage of exposed {0 0 1} facets.* **Sujuan , Wu, Cong, Wang y Yinfang, Cui.** 289, s.l. : Applied Surface Science, 2014, págs. 266-273.
20. *Synthesis and Facet-Dependent Photoreactivity of BiOCl Single-Crystalline Nanosheets.* **Jing, Jiang, y otros.** 139, 2012, Journal of the American Chemical Society, págs. 4473-4476.
21. *The {001} facets-dependent high photoactivity of BiOCl nanosheets.* **Liquin, Ye, y otros.** 2011, Chemical Communications, Vol. 47, págs. 6951-6953.
22. *Exciton-free, nonsensitized degradation of 2-Naphthol by facet-dependent BiOCl under visible light: novel evidence of surface-state photocatalysis.* **Sunxian, Weng, y otros.** 2013, Applied Materials & Interfaces, Vol. 5, págs. 12380–12386.
23. *Chemically bonded graphene/BiOCl nanocomposites as high-performance photocatalysts.* **Feidan, Gao, y otros.** 2012, Phy. Chem, Vol. 14, págs. 10572-10578.
24. *Solvothermal synthesis of graphene/BiOCl<sub>0.75</sub>Br<sub>0.25</sub> microspheres with excellent visible-light photocatalytic activity.* **Yang , Liu, y otros.** 2015, RSC Advances, Vol. 5, págs. 33696–33704.
25. *Microwave-assisted synthesis of flower-like Ag-BiOCl nanocomposite with enhanced visible-light photocatalytic activity.* **Yupeng, Gao, y otros.** 2014, Material Letters, Vol. 136, págs. 295-297.
26. *Ag–BiOCl nanocomposites prepared by the oxygen vacancy induced photodeposition method with improved visible light photocatalytic activity.* **Zhao , Zhang, y otros.** 2015, Materials Letters, Vol. 150, págs. 97–100.
27. *Large improvement of visible-light-driven photocatalytic property in AgCl nanoparticles modified black BiOCl microsphere.* **Jiushan, Cheng, y otros.** 2014, Materials Letters, Vol. 127, págs. 28-31.

28. *Improved visible light photocatalytic properties of Fe/BiOCl microspheres synthesized via self-doped reactable ionic liquids.* **Jiexiang , Xia, y otros.** 2013, CrystEngComm, Vol. 15, págs. 10132–10141.
29. *Photocatalytic activity of attapulgite–BiOCl–TiO<sub>2</sub> toward degradation of methyl orange under UV and visible light irradiation.* **Lili , Zhang, y otros.** 2015, Materials Research Bulletin, Vol. 66, págs. 109-114.
30. *In situ synthesis of hierarchical flower-like Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/BiOCl composite with enhanced visible light photocatalytic activity.* **Saihua, Jiang, y otros.** 2014, Applied Surface Science, Vol. 290, págs. 313-319.
31. *UV-light induced photocatalytic decolorization of Rhodamine 6G molecules over BiOCl from aqueous solution.* **M.A, Gondal, X. F, Chang y Z. H., Yamani.** 2010, Chemical Engineering Journal, Vol. 165, págs. 250-257.
32. *Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) nanoplate microspheres.* **Xi, Zhang, y otros.** 2008, Journal Physical Chemical, Vol. 112, págs. 744-753.
33. **Zibin, Hai.** *Modification of Titania with gold-copper bimetallic nanoparticles and preparation of copper-based photocatalysts: application in water treatment.* Paris, Francia : Université paris sud, 2013. pág. 210.
34. *Effect of chlorine ion on the crystalline and photocatalytic activity of BiOCl for the degradation of Rhodamine.* **Xiaoming, Mao, et al.** s.l. : Crystal Research and Technology, 2013, Vol. 48, pp. 496-504.
35. *One-Pot Polyvinyl Alcohol-Assisted Hydrothermal Synthesis of Hierarchical Flower-Like BiOCl Nanoplates with Enhancement of Photocatalytic Activity for Degradation of Rhodamine B.* **Yunchao, Xie, et al.** 2013, Clean Soil Air Water, pp. 521-528.

36. *Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BiOCl electrospun nanosheets and morphology-dependent photocatalytic properties.* **Veluru , Jagadeesh Babu, R. , S. R. Bhavatharini y Seeram , Ramakrishna.** 2014, RSC Advances, Vol. 4, págs. 29957-29963.
37. —.**Veluru, Jagadeesh B., R.S.R, Bhavatharini y Seeram, Ramakrishna.** 2014, RSC Advances, Vol. 4, págs. 29957-29963.
38. *Photoreduction of CO<sub>2</sub> on BiOCl nanoplates with the assistance of photoinduced oxygen vacancies.* **Ling , Zhang, y otros.** 2014, Nano Research, págs. 1-11.
39. *Low temperature preparation of flower-like BiOCl film and its photocatalytic activity.* **Lui, Xiaoxia, y otros.** 2012, Chemistry, Vol. 5, págs. 2438–2444.
40. *Synthesis, characterization and photocatalytic performance of novel visible-light-induced Ag/BiOI.* **Hong , Liu, y otros.** 2012, Applied Catalysis B: Environmental, Vols. 111–112, págs. 271– 279.
41. *Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange.* **I.M. , Arabatzis, y otros.** 2003, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 42, págs. 187–201.
42. *Visible-Light-Driven Photodegradation of Rhodamine B on Ag-Modified BiOBr.* **Lufeng, Lu, y otros.** 2012, Catalysis Letters, Vol. 142, págs. 771–778.
43. *Self-doping and surface plasmon modification induced.* **Jing , Jiang, y otros.** 2013, Nanoscale, Vol. 5, págs. 10573–10581.
44. *Enhanced photocatalytic activity of bismuth-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes under direct sunlight irradiation for degradation of rhodamine dye.* **Thillai, Sivakumar Natarajan, et al.** 2013, Journal of Nanoparticle Research , Vol. 15, pp. 1-18.
45. *An efficient dye-sensitized BiOCl photocatalyst for air and water purification under visible light irradiation.* **Guisheng , Li, y otros.** 2014, Environmental Science; Processes and Impacts, Vol. 16, págs. 1975-1980.

46. *Hierarchical assembly of BiOCl nanosheets onto bicrystalline TiO<sub>2</sub> nanofiber: Enhanced photocatalytic activity based on photoinduced interfacial charge transfer.* **Lu , Li, y otros.** 2014, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 435, págs. 26-33.

47. *Facile solvothermal synthesis of BiOCl–TiO<sub>2</sub> heterostructures with enhanced photocatalytic activity.* **Dongfeng , Sun, y otros.** 2016, crystengcomm, Vol. 16, págs. 7564–7574.