



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE QUÍMICO FARMACOBIOLOGÍA**

**ESTUDIO DE DEGRADACIÓN DE 2-CLOROFENOL ASISTIDA POR  
FOTOSEMICONDUCTORES  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  Y  $\text{CeO}_2$  EN PRESENCIA DE ENERGÍA  
UV.**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**LICENCIADO EN QUÍMICO FARMACOBIOLOGÍA**

PRESENTA LA ALUMNA:

***P.Q.F.B. LORENA MONDRAGÓN REYES***

ASESOR

**DOCTOR EN CIENCIAS ROBERTO GUERRA GONZÁLEZ**

COASESOR

**DOCTOR EN CIENCIAS J. RICARDO RANGEL SEGURA**

**MORELIA, MICHOACÁN, NOVIEMBRE DEL 2015.**

**A DIOS**

Por haberme permitido alcanzar este momento, por estar presente en cada instante y llenar de bendiciones mi vida.

**A MIS PADRES**

Blanca y José Luis por tado su amor, por los valores inculcados, por los sacrificios que han realizado y por ser los pilares de mi vida.

**A MIS HERMANOS**

Francisco Javier y Luis Miguel por su apoyo incondicional, su amor y por confiar siempre en mí.

**A MIS SOBRINOS**

Renata, Luis Arturo y Luciana quienes con su inocencia han llenado mi vida de felicidad y alegría.

AL POSGRADO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Por las facilidades brindadas para el uso del equipo del laboratorio de Ambiental y Materiales.

M.C Verónica Cedeño Garcidueñas y al M.C José Luis Cervantes López por todo su apoyo, tiempo y atención.

AL CIVESTAV MÉRIDA

Por su colaboración y apoyo con los equipos de MEB, BET y Espectroscopia UV-Vis.

AL DR. ROBERTO GUERRA GONZÁLEZ Y AL DR. J. RICARDO RANGEL SEGURA

Mis asesores. Por su amistad, apoyo y confianza, por brindarme su conocimiento y todas la facilidades para poder realizar este proyecto.

A MIS AMIGOS

Diana Cristina, Rubén, Eric y Armando por su amistad y apoyo durante esta etapa.

Dra. Marlik Zenit Sandoval Cuevas, gracias por ser parte de mi vida, por acompañarme y darme ánimos en este proceso.

Y a ti mano, por enseñarme tanto de la vida, por demostrarme que con esfuerzo y dedicación se pueden hacer las cosas.

---

## ÍNDICE GENERAL

	Página
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>11</b>
1.1 Generalidades	13
1.1.1 Clorofenoles como contaminantes del agua	14
1.1.2 Toxicidad de los clorofenoles	14
1.1.3 Normatividad respectiva a los clorofenoles	15
1.1.4 2-clorofenol	16
1.2 Objetivo general	16
1.2.2 Objetivos particulares	16
1.3 Justificación	17
1.4 Hipótesis	17
1.5 Antecedentes	17
<b>CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO</b>	<b>20</b>
2.1 Fotocatálisis Heterogénea	20
2.1.1 Semiconductores	22
2.1.2 Molibdato de Bismuto	23
2.1.3 Óxido de Cerio	24
2.2 Micro Ondas	25
<b>CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA Y MATERIALES</b>	<b>29</b>
3.1 Materiales	29
3.1.1 Preparación de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	30
3.1.2 Preparación de $\text{CeO}_2$	31
3.2 Estudios de Actividad Fotocatalítica	32
3.2.1 Azul de Metileno	32
3.2.2 2-clorofenol	34
3.3 Caracterización	34
3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	35
3.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)	36
3.3.3 Medición Área Superficial Específica (BET)	37

---

3.3.4 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa	40
<b>CAPÍTULO 4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>42</b>
4.1 Caracterización de polvos	42
4.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	42
4.1.1.1 Molibdato de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ )	42
4.1.1.2 Óxido de Cerio ( $\text{CeO}_2$ )	43
4.1.2 Difracción de Rayos X (XRD)	44
4.1.2.1 Molibdato de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ )	45
4.1.2.2 Óxido de Cerio ( $\text{CeO}_2$ )	46
4.1.3 Medición del Área Superficial Específica (BET)	46
4.1.3.1 Molibdato de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ )	47
4.1.3.2 Óxido de Cerio ( $\text{CeO}_2$ )	48
4.1.4 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa	49
4.2 Actividad Fotocatalítica	51
4.2.1 Prueba de actividad fotocatalítica de los catalizadores, en la degradación de azul de metileno.	52
4.2.2 Prueba de actividad fotocatalítica bajo irradiación ultravioleta (UV).	55
4.2.3 Prueba de actividad fotocatalítica de los catalizadores, en la degradación de 2-clorofenol.	55
4.3 Discusión General	59
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES</b>	<b>60</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>62</b>
<b>APÉNDICES</b>	<b>66</b>

---

## LISTA DE FIGURAS

	Página
<b>Figura 1.1</b> Estructura del 2-clorofenol	16
<b>Figura 2.1</b> Esquema general del proceso fotocatalítico	21
<b>Figura 2.2</b> Mecanismo de fotorreacción propuesto para el TiO <sub>2</sub>	22
<b>Figura 2.3</b> Diferencias energéticas entre un conductor, semiconductor o aislante	23
<b>Figura 2.4</b> Fase Cristalina $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	24
<b>Figura 2.5</b> Fase Cristalina del CeO <sub>2</sub> , cerianita	25
<b>Figura 2.6</b> Interacción dipolar	26
<b>Figura 2.7</b> Conducción Iónica	27
<b>Figura 3.1</b> Reactor de micro ondas marca Anton Paar modelo Synthos 3000	30
<b>Figura 3.2</b> Diagrama general de síntesis de Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	31
<b>Figura 3.3</b> Diagrama general de síntesis de CeO <sub>2</sub>	32
<b>Figura 3.4</b> Reactor fotocatalítico tipo Batch	33
<b>Figura 3.5</b> Secuencia a seguir en la degradación fotocatalítica de 2-clorofenol	34
<b>Figura 3.6</b> Microscopio Electrónico de Barrido JSM-6400 JEOL Noran Instruments	35
<b>Figura 3.7</b> Equipo de Difracción de rayos-X marca SIEMENS modelo D-500	37
<b>Figura 3.8</b> Capilar en el material	38
<b>Figura 3.9</b> Clasificación de los lazos de histéresis	39
<b>Figura 3.10</b> Equipo para la medición del área superficial específica marca QUANTACHROME	40

---

<b>Figura 3.11</b> Equipo de Espectroscopia UV-Vis marca Avantes	41
<b>Figura 4.1</b> $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ (a) 5000X, (b) 20000X y (c) 60000X	43
<b>Figura 4.2</b> $\text{CeO}_2$ (a) 20000X, (b) 40000X y (c) 100000X	44
<b>Figura 4.3</b> Difractograma de rayos X para el $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	45
<b>Figura 4.4</b> Difractograma de rayos X para el $\text{CeO}_2$	46
<b>Figura 4.5</b> Gráfica de adsorción/desorción de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	47
<b>Figura 4.6</b> Gráfica de adsorción/desorción de $\text{CeO}_2$	48
<b>Figura 4.7</b> Gráfico de absorbancia para la obtención del valor de la banda GAP en el material $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	50
<b>Figura 4.8</b> Curva de calibración para el azul de metileno	51
<b>Figura 4.9</b> Perfiles de absorción obtenidos para los diferentes tiempos de estudio en la degradación de azul de metileno con $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	52
<b>Figura 4.10</b> Perfiles de absorción obtenidos para los diferentes tiempos de estudio en la degradación de azul de metileno con $\text{CeO}_2$	53
<b>Figura 4.11</b> Degradación de Azul de Metileno en presencia de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ y $\text{CeO}_2$	54
<b>Figura 4.12</b> Curva de calibración para el 2-clorofenol	56
<b>Figura 4.13</b> Porcentaje de degradación de 2-clorofenol con (a) $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ vs $\text{CeO}_2$ a pH 5; (b) $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ vs $\text{CeO}_2$ a pH 7	56

---

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 3.1</b> Compuestos involucrados en la síntesis de catalizadores	29
<b>Tabla 4.1</b> Valores del área superficial específica de los dos catalizadores	49
<b>Tabla 4.2</b> Valores resumidos de la brecha de energía (GAP)	50
<b>Tabla 4.3</b> Concentraciones obtenidas durante la degradación de Azul de Metileno	55
<b>Tabla 4.4</b> Tiempo en el cual se alcanza el porcentaje más alto para cada catalizador degradando azul de metileno	55
<b>Tabla 4.5</b> Concentraciones obtenidas durante la degradación de 2-clorofenol a un pH de 5.	57
<b>Tabla 4.6</b> Datos de % de conversión que alcanzan los catalizadores sintetizados, a un pH de 5 de la solución de 2-clorofenol	58
<b>Tabla 4.7</b> Concentraciones obtenidas durante la degradación de 2-clorofenol a un pH de 7	58
<b>Tabla 4.8</b> Datos de % de conversión que alcanzan los catalizadores sintetizados donde la solución de 2-clorofenol fue ajustada a un pH de 7	58

---

## RESUMEN

### ESTUDIO DE DEGRADACIÓN DE 2-CLOROFENOL ASISTIDA POR FOTOSEMICONDUCTORES $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ Y $\text{CeO}_2$ en PRESENCIA DE ENERGÍA UV.

El presente trabajo fue dirigido a realizar estudios de degradación fotocatalítica de 2-clorofenol, el cual es un compuesto carcinógeno y es utilizado en distintas industrias farmacéuticas. La fotodegradación catalítica se llevó a cabo en presencia de luz ultravioleta, empleando como catalizadores a los semiconductores  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{CeO}_2$ . Estos catalizadores fueron obtenidos mediante un proceso de síntesis hidrotérmica asistida por micro ondas la cual permite llevar a cabo la síntesis de los compuestos en periodos de tiempo relativamente cortos y que las estructuras así obtenidas, tubiesen tamaños de partícula del orden de nanómetros para ofrecer la mayor relación área/volumen y con ello propiciar su eficiencia en la degradación de 2-clorofenol y azul de metileno en presencia de luz ultravioleta.

Como primera etapa los catalizadores fueron probados en la degradación de azul de metileno con el objetivo de efectuar un estudio comparativo acerca de su eficiencia. Posteriormente, los catalizadores fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa y se determinó el área superficial mediante el método BET. El  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  fue favorable en la degradación fotocatalítica de 2-clorofenol con un 44% cuando la solución se ajustó a un pH de 7 mientras el  $\text{CeO}_2$  obtuvo un 42% de degradación a un pH de 5. Por lo que se considera que los catalizadores propuestos resultan eficientes en el proceso de fotodegradación catalítica del 2-clorofenol.

**PALABRAS CLAVE:** fotodegradación, catalizadores, 2-clorofenol, micro ondas, luz ultravioleta.

---

## ABSTRACT

### PHOTO DEGRADATION OF 2-CHLOROPHENOL USING $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ AND $\text{CeO}_2$ SEMICONDUCTORS UNDER UV ENERGY.

This work was aimed at studies of photocatalytic degradation of 2-chlorophenol, which is a carcinogenic compound and is used in various pharmaceutical industries. The catalytic photodegradation was carried out in the presence of ultraviolet light, using as catalysts the semiconductor  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  and  $\text{CeO}_2$ . These catalysts were obtained by a process of hydrothermal synthesis assisted by microwaves which allows to carry out the synthesis of compounds in relatively short periods of time and that the structures thus obtained tubiesen particle sizes in the nanometer range to provide maximum area/volume and thus facilitate their efficient degradation of 2-chlorophenol and methylene blue in the presence of ultraviolet light.

As the first stage catalysts were tested in the degradation of methylene blue in order to make a comparative study of its efficiency. Subsequently, the catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy of diffuse reflectance and surface area was determined by BET method. The  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  was favorable in the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in 44% when the solution was adjusted to pH 7 while  $\text{CeO}_2$  obtained a 42% degradation at pH 5. As is seen that catalysts proposed They are efficient in the process of catalytic photodegradation of 2-chlorophenol.

---

## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN

Dentro del gran abanico de residuos peligrosos generados en la actualidad, los compuestos organoclorados poseen especial relevancia. Las corrientes acuosas que contienen este tipo de contaminantes tienen que recibir un tratamiento y/o estabilización que los transforme de residuos peligrosos altamente tóxicos para los seres humanos y el ambiente a residuos inocuos. Estas sustancias son muy lábiles, transportándose a través de grandes distancias y afectando lugares lejanos a la fuente emisora, especialmente cuando están en fase acuosa (Padilla-Vivas y col., 2005).

El origen de estas corrientes contaminantes puede ser de los efluentes residuales de algunas industrias que los vierten sin tratamiento previo o bien tratarse de aguas subterráneas contaminadas por la infiltración de plaguicidas u otros compuestos organoclorados a través del suelo. En el primer caso, muchos de estos efluentes industriales terminan en ríos, en otro medio hídrico o en el mar, contaminando a su paso los distintos ambientes naturales donde se acumulan. En el segundo caso, se está contaminando un recurso muy importante, puesto que las aguas subterráneas son fuentes de suministro de agua para sembradíos, industrias y de agua potable para muchas comunidades. La mayoría de los compuestos organoclorados son sustancias muy estables y difícilmente biodegradables, permaneciendo en el ambiente durante cientos de años, de ahí su denominación como compuestos orgánicos persistentes (COP). Además, estos agentes químicos son también liposolubles, lo que significa que tienen tendencia a concentrarse en los tejidos adiposos de los seres vivos a lo largo de su vida.

La mayor parte de los compuestos organoclorados son carcinógenos y causan efectos negativos sobre el sistema inmunológico, reproductivo y nervioso, además de otras afecciones (Lomnicki y col., 2003). Son capaces de viajar grandes distancias lo que provoca que, independientemente de vivir cerca o no de un foco emisor, existe el peligro de su presencia en el medio si las emisiones no son tratadas desde su origen. La amenaza que representan estos compuestos se agrava ya que sus efectos fisiológicos a menudo tardan en

---

aparecer o son indirectos, es decir, aunque la exposición a corto plazo pueda parecer no peligrosa, a largo plazo sí lo es.

Los clorofenoles pueden ser degradados por métodos microbiológicos, químicos y fotoquímicos. La degradación química es difícil de aplicar por su alto costo de operación y generación de otros compuestos, algunas veces más tóxicos. Por otro lado, la degradación microbiológica requiere de largos períodos de tiempo.

La fotocatalisis, es un proceso en el que se realiza la degradación utilizando energía de la región ultravioleta o de la región visible del espectro electromagnético y en presencia de un catalizador. Este posee algunas ventajas sobre los otros métodos de degradación (Leyva y col., 1995).

Dentro de estas nuevas tecnologías se encuentra los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (POA). Estos permiten ya sea, destruir completamente los contaminantes orgánicos, “mineralizándolos”, al realizarse reacciones hasta convertirlos en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ; o producir compuestos más deseables que los compuestos originales. Estos procesos se han venido desarrollando a través de la última década y han probado ser efectivos en la destrucción de muchos contaminantes orgánicos. Uno de los POA más prometedores en el tratamiento de aguas residuales es la fotocatalisis heterogénea mediada por semiconductores, la cual se basa en la destrucción de los contaminantes en la superficie de un sólido (fotocatalizador heterogéneo) excitado con energía radiante (UV o visible). Sin embargo, las investigaciones sobre la capacidad de degradación de contaminantes orgánicos a través de esta técnica se ha limitado al estudio de unos pocos compuestos y aún existe una gran cantidad de ellos por estudiar (Edison Gil Pavas y col., 2003).

A través de la tecnología de fotocatalisis heterogénea existen reportes de degradación de sustancias, como halocarburos, surfactantes, pesticidas, cianuros mercaptanos, aceites pesados y colorantes. En este sentido la fotocatalisis heterogénea permite la reducción de contaminantes en aguas residuales hasta su total mineralización de los compuestos en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , o bien hasta valores mínimos donde otros métodos fallan (Yanshui Shi, y col. 2000).

---

Diversos óxidos semiconductores han sido estudiados con anterioridad como fotocatalizadores, entre los que destacan,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{CeO}_2$  por mencionar algunos. Su actividad ha sido probada anteriormente en el visible para la descomposición de agua en hidrógeno y oxígeno, así como para la degradación de diversos compuestos orgánicos como el acetaldehído, cloroformo y rodamina B (Andrea Mills, 2004). El  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , es reconocido en catálisis por su uso selectivo en procesos de oxidación y aminoxidación de olefinas, de esta manera, la fotocatalisis a través de este compuesto semiconductor, podría ser postulada para la degradación de contaminantes dañinos (Hongbo Fu, y col. 2006).

En la presente investigación se realizó la síntesis de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{CeO}_2$  para estudiar su eficacia en la descomposición de 2-clorofenol en fase acuosa mediante el proceso de fotocatalisis heterogénea. Estos compuestos han sido empleados con anterioridad como fotocatalizadores en diversas aplicaciones.

Una aportación novedosa es el empleo de las micro ondas como medio de preparación de estos compuestos. Este método permite obtener estructuras con características particulares, como el tamaño o la forma, además de que los tiempos de preparación son muy cortos en comparación con los métodos tradicionales.

## **1.1 Generalidades**

Desde los inicios del siglo XX, las actividades humanas han causado importantes problemas de contaminación en el agua. De acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés) la escasez de agua afecta a más del 40% de la población mundial debido a razones políticas, económicas, climatológicas, etc. Además, más del 25% de la población mundial sufre de problemas de salud e higiene debido al agua contaminada (WHO, 2000).

---

### **1.1.1 Clorofenoles como contaminantes del agua**

Los clorofenoles constituyen un grupo particular de contaminantes prioritarios enlistados por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de E.U.A (EPA, por sus siglas en inglés) ya que son compuestos tóxicos y es difícil removerlos del medio ambiente (EPA, 2008).

Los clorofenoles son un grupo de sustancias químicas que se producen añadiendo cloro al fenol. La mayoría son sólidos (a excepción del 2-clorofenol que es líquido a temperatura ambiente). Tienen un fuerte sabor y olor a medicamento. Se usan como preservadores de madera, pesticidas, herbicidas, biosidas, colorantes y/o antisépticos. Así mismo, se producen en el blanqueamiento de la pulpa de madera con cloro, en la producción de papel, ó bien en la cloración del agua potable, si es que ésta se encuentra contaminada con fenol (EC Directive, 2000).

Debido a los múltiples orígenes de los clorofenoles, se pueden encontrar en aguas subterráneas, superficiales y suelos. Producen olor y sabor desagradable en el agua en concentraciones por debajo de 0.1 mg/L (Abe K.I y col, 1997).

En la literatura se han reportado ambientes naturales contaminados con clorofenoles en rangos de concentraciones que van desde 150 µg/L hasta 100-200 mg/L de estos compuestos (Wegman y col, 1983). Así mismo, las aguas residuales pueden contener hasta 190 mg/L de estos compuestos (Veschueren H.K 1983).

### **1.1.2 Toxicidad de los clorofenoles**

Los clorofenoles se absorben rápidamente a través de la piel en cantidades tóxicas; irritan los ojos o la piel, además, el polvo que producen es muy irritante

---

para el tracto respiratorio. La exposición a altos niveles de clorofenoles puede causar daño al hígado y al sistema inmunitario.

Hay evidencia que sugiere que hay una tasa de cáncer en gente expuesta a clorofenoles por largo tiempo, sin embargo, las personas estudiadas también estuvieron expuestas a otras sustancias químicas. El departamento de Salud y Servicios Humanos de E.E U.U (DHHS, por sus siglas en inglés) ha determinado que es razonable predecir que el 2-clorofenol es carcinógeno (Abe K.I y col, 1997).

Todos los clorofenoles poseen actividad bactericida, fitotoxicidad, así como la capacidad de bioacumularse en organismos vivos, lo cual se incrementa conforme aumenta la cloración y la sustitución se aleja de la posición orto. Este aumento en la toxicidad puede ser debido a un incremento en la lipofilicidad (afinidad con las grasas), lo cual facilita que se introduzca en el organismo. El orden de toxicidad según la posición del cloro (con respecto al grupo OH) es para > meta > orto. Por otro lado, la toxicidad depende de qué tan disociada se encuentre la molécula de clorofenol; las formas no-disociadas de mayor toxicidad predominan a menor pH, entonces, cuando el pH disminuye hay un incremento de toxicidad (Toxicological profile 2015).

### **1.1.3 Normatividad respectiva a los fenoles**

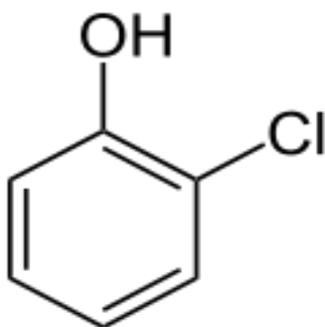
La normatividad mexicana con respecto a los compuestos fenólicos está dispuesta de la siguiente manera:

La NOM-CCA-031-ECOL/1993 establece que el límite máximo de fenoles para descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales y de servicios, que se pueden desechar a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal es de 5 mg/L (promedio diario); mientras que para agua potable, la NOM-127-SSA1-1994 establece que el contenido de compuestos fenólicos presente no debe sobrepasar los 0.3 mg/L.

---

#### 1.1.4 2-clorofenol

Es un líquido incoloro a ámbar con un olor desagradable. Se le utiliza para fabricar tinturas y otras sustancias químicas, desinfectante, bactericida y germicida.



**Figura1.1** Estructura del 2-clorofenol

#### 1.2 Objetivo General

Probar la eficiencia de compuestos de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{CeO}_2$ , obtenidos mediante síntesis hidrotérmica asistida por micro ondas, en la degradación de 2-clorofenol, el cual es un contaminante común en las industrias farmacéuticas e industrias que producen fertilizantes.

#### 1.2.2 Objetivos Particulares

- (1) Sintetizar polvos nanoestructurados a través de la síntesis hidrotérmica asistida por micro ondas de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{CeO}_2$ .
- (2) Caracterizar los sistemas mediante las técnicas de:
  - a. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
  - b. Difracción de rayos X (DRX).
  - c. Medición del área superficial de los compuestos preparados a través del método BET.

---

d. Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa.

- (3) Evaluar la actividad fotocatalítica de los sistemas  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{CeO}_2$  en la degradación de 2-clorofenol.

### 1.3 Justificación

Dada la toxicidad de los compuestos organoclorados y que representan un riesgo para la salud es necesario darles tratamiento para eliminarlos de las aguas residuales. Estos compuestos no pueden ser eliminados en su totalidad por los métodos de tratamientos convencionales. De ahí, la necesidad de encontrar nuevas alternativas que resulten más efectivas para su degradación.

La fotocatalisis heterogénea, es un método eficiente en la degradación de diversos compuestos orgánicos, debido a la producción de especies altamente oxidantes, que permiten mineralizar la materia orgánica.

### 1.4 Hipótesis

Los catalizadores  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{CeO}_2$  obtenidos por síntesis hidrotérmica asistida por micro ondas, serán eficientes en la degradación de 2-clorofenol en presencia de luz ultravioleta.

### 1.5 Antecedentes

Los primeros estudios acerca de la eliminación de contaminantes en fase acuosa y gaseosa utilizando procedimientos de fotocatalisis iniciaron en 1976. A mediados de los años 80 y en los 90 empiezan a publicarse artículos sobre la posibilidad de aplicar estos procesos a la eliminación de contaminantes en el agua. En la actualidad se considera que el proceso de fotocatalisis es una tecnología viable y competitiva frente a otras (Pey-Clemente J., 2008).

---

En la literatura existen varios trabajos sobre la degradación de compuestos organoclorados por métodos microbiológicos, químicos y fotoquímicos (Krijgsheld y Van der Gen, 1987).

En las degradaciones fotocatalíticas encontramos que M.A Barakat y col. (2005), lograron la mineralización de 2-clorofenol en solución acuosa utilizando nanopartículas de catalizador co-dopado de  $\text{TiO}_2$ . Las muestras de catalizador fueron sintetizadas mediante una técnica de sol-gel a partir de  $\text{TiCl}_4$  con diferentes concentraciones de Co (III). El material fue analizado por varias técnicas tales como la difracción de rayos X (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) medición de área superficial, espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y análisis por energía dispersiva de rayos X (EDAX), se utilizaron para investigar la estructura de las nanopartículas, la distribución de tamaño y su composición. La actividad catalítica de las nanopartículas preparadas se midió en un fotorreactor que contiene soluciones adecuadas de 2-clorofenol con la irradiación energía de la región UV de 100 W.

Los resultados obtenidos revelaron que las nanopartículas de catalizador co-dopado de  $\text{TiO}_2$  mostraron una elevada actividad de la degradación fotocatalítica de 2-clorofenol mediante la irradiación de energía de la región UV. El proceso de fotodegradación se ha optimizado mediante el uso de 10 mg/L de  $\text{TiO}_2$  dopado concentración de 0.036, después de 3 h de irradiación. Los valores de eficiencia de la fotodegradación 2-clorofenol fueron 93.4% y 96.4% en solución de pH de 9 y 12, respectivamente. La fotodegradación sigue una reacción de pseudo-primer orden y los valores constantes de velocidad observada cambian con la concentración de 2-clorofenol. También se midieron las propiedades de absorción óptica de las muestras. La presencia de iones Co en la estructura  $\text{TiO}_2$  causó un cambio absorción significativa hacia la región visible. La eficiencia de fotodegradación coincidía con la máxima eficiencia de absorción de luz.

Por otra parte Chao-Chien Chang y col. (2004) estudiaron la degradación de 2-clorofenol por un biofilm hidrogenotrófico cultivado en tres biorreactores de membrana de silicona bajo las condiciones de desmitificación (DN), sulfato-reducción (DS) y dechloración (DC).

---

Los resultados experimentales mostraron que después de la aclimatación durante más de cuatro meses con 2-clorofenol, la respectiva eficiencia de eliminación fue del 95% en DN, 94% en DS y 95% en los reactores DC, bajo la condición de influente 25 mg/L con el tiempo de retención hidráulico (HRT) de 15 h. La vía metabólica de 2-clorofenol fue diferente en diferentes reactores.

El pH afecta dramáticamente la degradación de 2-CP en todos los reactores. Los resultados experimentales mostraron que el intervalo de pH óptimo fue de alrededor de  $6 \pm 0.2$  en DN,  $7 \pm 0.2$  en DS, y 5.8 a 7.2 en los reactores de DC. Tanto nitrato y sulfato inhibían la dechloración 2-clorofenol, pero los niveles de inhibición eran diferentes.

El nitrato inhibió completamente la dechloración, mientras que el sulfato tomó un tiempo más largo para llegar a la inhibición completa. Ambas inhibiciones se realizaron tomando el lugar de 2-clorofenol como receptores de electrones.  $H_2$  sirve como un donador de electrones para la dechloración de 2-clorofenol. La dechloración aparentemente se detuvo cuando carecen de  $H_2$  y otra vía era responsable de la degradación de 2-clorofenol.

Dentro de los métodos microbiológicos encontramos que Muller y col. (1998), aislaron cepas de bacterias Gram negativas, a partir de aguas residuales de una planta productora de herbicidas, las cuáles presentaban la capacidad de degradar 2,4-diclorofenol, 4-cloro-2-metil-fenol y 4-clorofenol, además de 2-clorofenol pero a bajas velocidades. Las cepas aisladas presentaban propiedades alcalifílicas, ya que tenían un pH óptimo de degradación de 8.5 a 9.5, manteniendo actividad, inclusive a pH de 11.0. Algunas de las cepas utilizadas tenían plásmidos, pero su presencia no se correlacionó con la capacidad de degradación de los clorofenoles.

Por otra parte Grady y col. (1993), utilizaron un cultivo continuo con una comunidad microbiana proveniente de lodos biológicos y un cultivo bacteriano axénico derivado del mismo lodo, para degradar 2-clorofenol. La mayor concentración que lograron degradar fue de 160 mg/L, cuando utilizaron lisina a 65 mg/L, y modificaron la composición del medio, mediante la adición de compuestos biogénicos (ácido butírico, timina, ácido glutámico y lactosa). Con los resultados obtenidos, ellos sugieren que tanto la estructura de la comunidad

---

microbiana como la composición del medio de cultivo, juegan un papel importante en la respuesta de la comunidad microbiana, medida como la utilización de diferentes sustratos como fuentes de carbono y energía.

## **CAPÍTULO 2.**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **2.1 Fotocatálisis Heterogénea**

La fotocatálisis heterogénea es el proceso que radica en fotoexcitar con luz los electrones del semiconductor, encontrados en la banda de valencia y así promoverlos hacia la banda de conducción, dejando una vacancia electrónica o hueco; y que debido al elevado poder oxidante del hueco ( $h^+$ ), este puede reaccionar directamente con la superficie de la molécula orgánica adsorbida o la oxidación indirecta de los contaminantes orgánicos, por la formación de radicales OH (Kurusvuran y col 2004).

En la figura 2.1 se puede visualizar de forma general el mecanismo de la fotocatálisis heterogénea. En la parte superior de la imagen, se encuentra la banda de conducción, que es aquella a la cual los electrones deben desplazarse para permitir la conducción eléctrica.

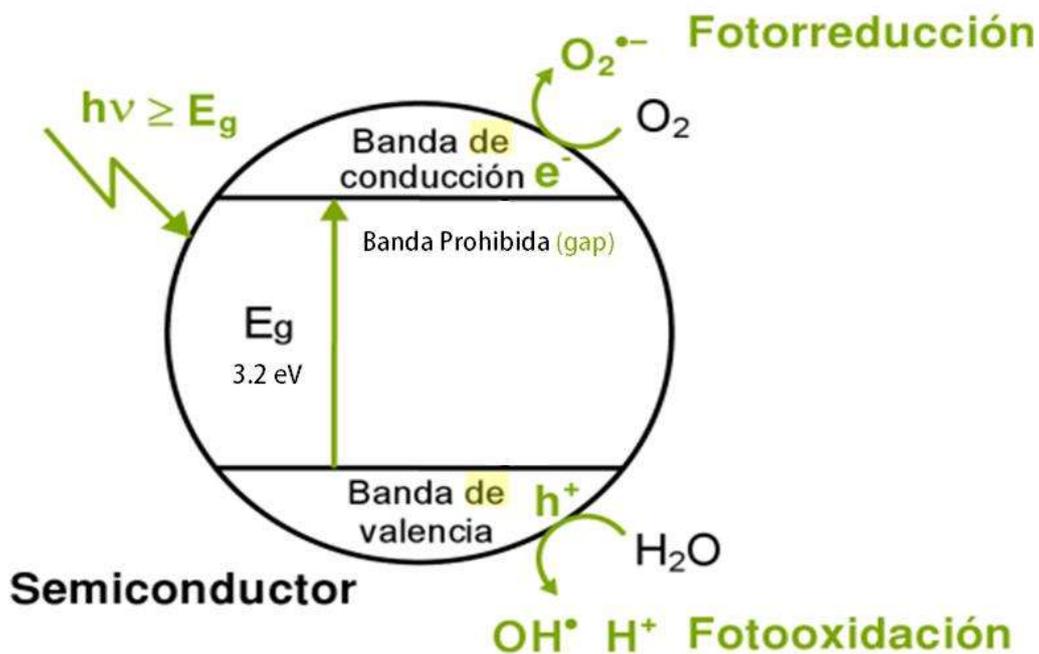


Figura 2.1 Esquema general del proceso fotocatalítico

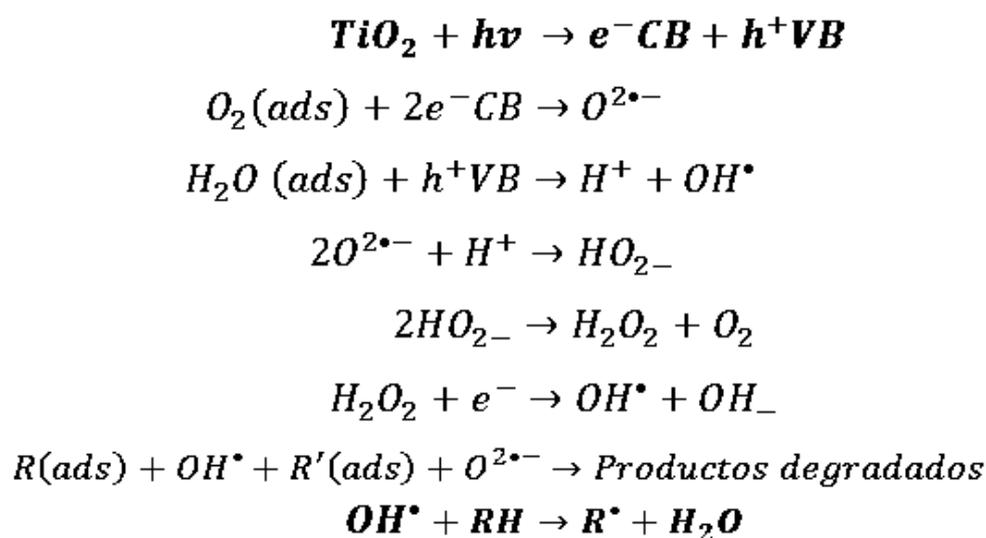
Los electrones que se encuentran en la banda de conducción son buenos reductores (+0.5 a -1.5 V). En la parte inferior, se observa la banda de valencia, la cual está conformada por los distintos niveles de valencia, además de los huecos que son poderosos oxidantes (+1.0 a 3.5 V), en la parte intermedia, la banda prohibida (gap) que es la separación de energía electrónica entre la banda de conducción y la banda de valencia (Hoffma R.M. y col. 1995).

La fotocatalísis heterogénea puede llevarse a cabo en diferentes medios: fase gaseosa, fases orgánicas líquidas o en solución acuosa (Domenech, X; Jardim, W 2001). El proceso fotocatalítico se puede describir en 5 etapas independientes:

- 1) Transferencia de reactivos a la superficie del catalizador.
- 2) Adsorción de al menos uno de los reactantes.
- 3) Reacción en la fase adsorbida.
- 4) Desorción de productos.

---

5) Remoción de los productos en la región de interfase.



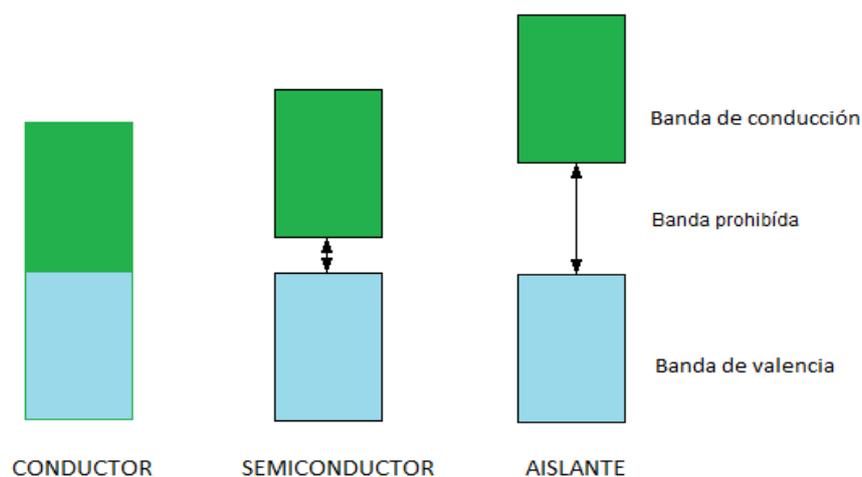
**Figura 2.2** Mecanismo de fotorreacción propuesto para el TiO<sub>2</sub>

(CB≡ Banda de valencia, VB ≡ Banda de conducción, e<sup>-</sup> ≡ electrón, h<sup>+</sup> ≡ hueco, RH ≡ compuesto orgánico, R<sup>•</sup>≡ compuesto orgánico degradado).

La única diferencia de la fotocatalisis en relación con la catálisis convencional es el modo en cómo se activa el catalizador, el cual reemplaza la activación térmica por la activación fotónica (García, M. 2010).

### 2.1.1 Semiconductores

Los semiconductores tienen una región vacía, a diferencia de los metales, que tienen una continuidad en sus estados electrónicos y una banda prohibida más estrecha que la de un aislante. Por lo tanto, esta situación permite que algunos electrones que se encuentran en la banda de valencia y que ocupan la última capa del nivel energético de los átomos brinquen a la banda de conducción donde se encuentran los electrones libres, requiriendo solamente una pequeña cantidad de energía (Whitten K.W. y col. 1998).

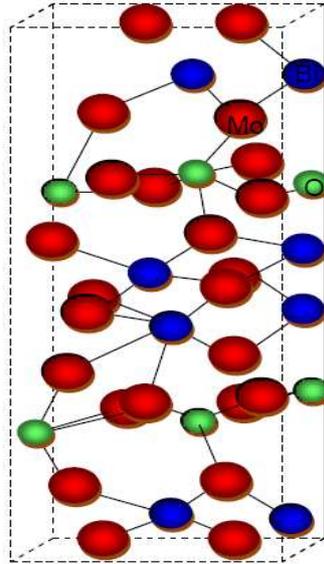


**Figura 2.3** Diferencias energéticas entre un conductor, semiconductor o aislante

### 2.1.2 Molibdato de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ )

Este material ha recibido mucha atención durante las últimas décadas, debido a que cuenta con propiedades catalíticas selectivas importantes, de oxidación y amoxidación de olefinas (Buttrey D.J., 2001), asimismo se menciona que es efectivo en la degradación de compuestos orgánicos, bajo irradiación de luz ultravioleta, en el tratamiento de aguas residuales (Zhang L. y col. 2010). Jung J.C. y col. (2008) indican que el molibdato de bismuto cuenta con tres fases polifórmicas:  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  y  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ .

La fase  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  y  $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  tienen una estructura polifórmica monoclinica y una estructura ortorrómbica para la fase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ , la cual tiene un valor de banda prohibida de 2.9 eV (Vera C.M.C y col., 2005).



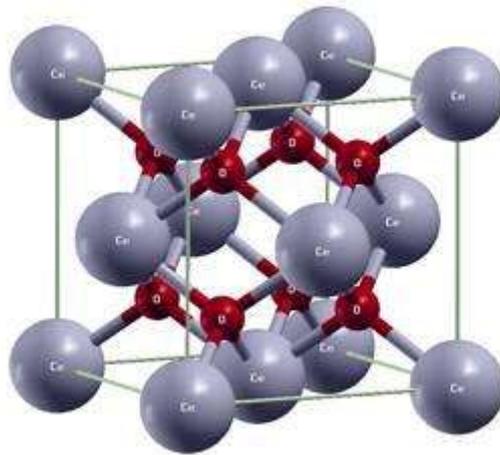
**Figura 2.4** Fase Cristalina  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

### 2.1.3 Óxido de Cerio

Es un compuesto atractivo por su efectividad y su potencial en diferentes aplicaciones tecnológicas tales como: en catálisis, su uso en sensores, para tratamiento de aguas y bloqueador solar (Yang Z. y col. 2010), igualmente tiene la habilidad de oxidar totalmente los hidrocarburos junto con el monóxido de carbono.

De acuerdo con Trovarelli A. (2002) una de las principales características que tiene el cerio, es que actúa como un sistema de almacenamiento de oxígeno, cuando es preparado por descomposición de sales en la presencia del  $\text{Ce}^{4+}$ , muestra en su superficie una gran cantidad de radicales OH, propiciando reacciones de óxido- reducción.

El  $\text{CeO}_2$  lo encontramos como cerianita en la naturaleza, presenta una celda unitaria cúbica simple en las caras, como se muestra a continuación.



**Figura 2.5** Fase Cristalina del  $\text{CeO}_2$ , cerianita

## 2.2 Micro Ondas

La utilización de radiación micro ondas para la síntesis de sólidos inorgánicos presenta grandes beneficios: ahorro energético, tiempos cortos de procesamiento, mayor rendimiento, procedimiento económico y amigable con el medio ambiente (H.M Kingston y col., 1997). En un proceso de síntesis por micro ondas existe un perfil inverso de temperatura comparado con los métodos convencionales: el calentamiento ocurre por conversión en lugar de por transferencia de energía.

El fotón de micro ondas corresponde en promedio a 2.45 GHz, energía cercana a 0.0016 eV. Las micro ondas son ondas electromagnéticas compuestas de un campo eléctrico y otro magnético. Para propósitos relacionados con el calentamiento con micro ondas, el componente eléctrico es el importante y para el caso de los materiales magnéticos las interacciones del campo magnético también tienen relevancia (Adán, D. 2008).

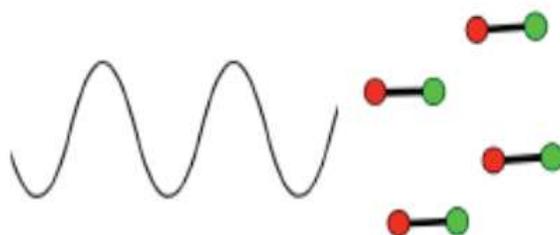
Existen dos efectos principales de la irradiación con micro ondas:

- Efectos térmicos resultado de la polarización dipolar y conducción iónica.

- 
- Efectos electrostáticos polares que llevan a interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas dipolares y las cargas del campo eléctrico. Este fenómeno es el origen de efectos no térmicos específicos de micro ondas.

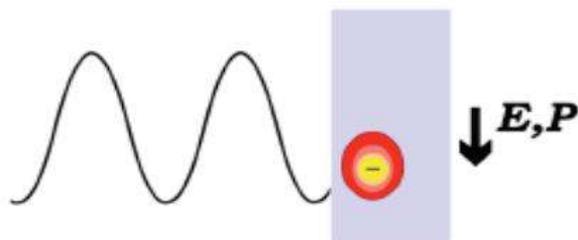
Los componentes eléctricos provocan calentamiento por dos mecanismos: polarización dipolar y conducción iónica.

La interacción del campo eléctrico con moléculas polares es llamada mecanismo de polarización dipolar. Cuando son expuestas a frecuencias de micro ondas, los dipolos moleculares se alinean con respecto al campo eléctrico aplicado. A medida que el campo eléctrico oscila, el campo dipolar intenta seguir estas oscilaciones y hay pérdida de energía en forma de calor a través de la fricción molecular. La cantidad de calor generado por este proceso es directamente proporcional con la habilidad de la molécula de alinearse con la frecuencia del campo aplicado. Si el dipolo no tiene suficiente tiempo para realinear o la reorientación es demasiado lenta y no ocurre calentamiento.



**Figura 2.6** Interacción dipolar

El segundo mecanismo de generación de calor es la conducción iónica, en la cual los iones oscilan de abajo a arriba por la influencia del componente eléctrico de la irradiación de micro ondas. Estos colisionan con moléculas y átomos vecinos causando agitación o movimiento, creando calor. El principio de conductividad es un efecto más fuerte que el mecanismo de rotación dipolar con respecto a la capacidad generadora de calor. Es por esto que un medio que contiene iones es calentado más eficientemente por micro ondas que solamente usando solvente polares (Adán, D. 2008).



**Figura 2.7** Conducción Iónica

Existen tres fenómenos que mejoran los procesos asistidos por micro ondas con respecto a los fenómenos térmicos convencionales.

1. Efectos térmicos: en la mayoría de los casos la razón de la mejora en de los procesos químicos es meramente un efecto térmico. Esto significa que la alta temperatura de reacción adquirida rápidamente bajo irradiación de micro ondas de materiales polares provoca un incremento en la constante de reacción.
2. Efectos térmicos específicos de micro ondas: Además de los efectos térmicos, hay efectos de micro ondas que son causados por la naturaleza única del calentamiento dieléctrico por micro ondas. Estos efectos deben ser definidos como aceleraciones de transformaciones químicas en micro ondas que no se puede lograr o duplicar por calentamiento convencional.

2.1. Efecto de supercalentamiento del solvente. El calentamiento mediante micro ondas de líquidos hace que su punto de ebullición esté por arriba que su punto de ebullición a presión atmosférica. Este efecto es debido a que la energía irradiada se disipa por todo el volumen del solvente y no existe una interface líquido-gas para que se libere la energía mediante la ebullición del líquido.

2.2. Efecto de pared: mediante calentamiento por micro ondas la superficie de la pared del reactor generalmente no se calienta debido a que la energía es disipada en todo el volumen de la mezcla de reacción.

---

Sin embargo, la temperatura en el interior de la pared del reactor es menor que la del líquido.

2.3. Calentamiento volumétrico: otro fenómeno característico del calentamiento por micro ondas es el rápido y prácticamente sin gradientes de temperatura calentamiento por toda la mezcla de reacción.

2.4. Calentamiento selectivo heterogéneo: si una muestra contiene más de un componente, solo aquella que acopla con las micro ondas es calentada selectivamente.

3. Efectos no térmicos específicos de micro ondas: resultado de la interacción del campo eléctrico con moléculas específicas en el medio de reacción y el efecto electrostático polar.

Incremento en el factor  $A$  de la ecuación de Arrhenius: la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \quad [\text{ecuación 2}]$$

*Dónde:*

*$K$  = constante cinética de reacción.*

*$A$  = factor pre exponencial o de frecuencia.*

*$Ea$  = energía de activación.*

*$R$  = constante universal de los gases.*

*$T$  = temperatura absoluta.*

El factor  $A$  pre-exponencial que representa la probabilidad de un impacto molecular. El número de eventos de colisiones puede verse afectado por la orientación de las moléculas polares involucradas en la reacción. Dado que este factor depende frecuencia de las vibraciones de los átomos en la interface de reacción se puede afirmar que el campo de micro ondas influye en este.

---

## CAPÍTULO 3.

### METODOLOGÍA Y MATERIALES

Se describe la metodología empleada para la obtención de los diferentes catalizadores utilizados en el estudio de degradación de 2-clorofenol.

#### 3.1 Materiales

La obtención de los catalizadores  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{CeO}_2$ , se realizó por síntesis hidrotérmica asistida por micro ondas. En la figura 3.1 se muestra una imagen del equipo de micro ondas empleado, y en la parte correspondiente a la preparación de cada compuesto, se detallan las condiciones experimentales con las cuales se operó el equipo.

Para ambos catalizadores se parte de sales precursoras. En la tabla siguiente se indican los reactivos utilizados para cada una de las síntesis.

**Tabla 3.1** Compuestos involucrados en la síntesis de catalizadores

MÉTODO DE SÍNTESIS	COMPUESTO DESEADO	COMPUESTO PRECURSOR	FÓRMULA QUÍMICA
Hidrotérmica asistida por micro ondas	$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	Nitrato de Bismuto (III) pentahidratado  Molibdato de Amonio tetrahidratado	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	$\text{CeO}_2$	Acetato de Cerio (III) hidratado	$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Ce} \cdot x\text{H}_2\text{O}$



**Figura 3.1** Reactor de micro ondas marca Anton Paar modelo Synthos 3000

### 3.1.1 Preparación de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

Se preparó por el método de co-precipitación el cual radica en preparar dos soluciones, la primera de ellas contendrá el nitrato de bismuto, disuelto en ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 65% y la segunda molibdato de amonio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ó  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en 15 mL de agua (según sea el caso), las soluciones deben ser homogéneas y después verter gota a gota la primera solución en la segunda, todo esto bajo agitación vigorosa y constante.

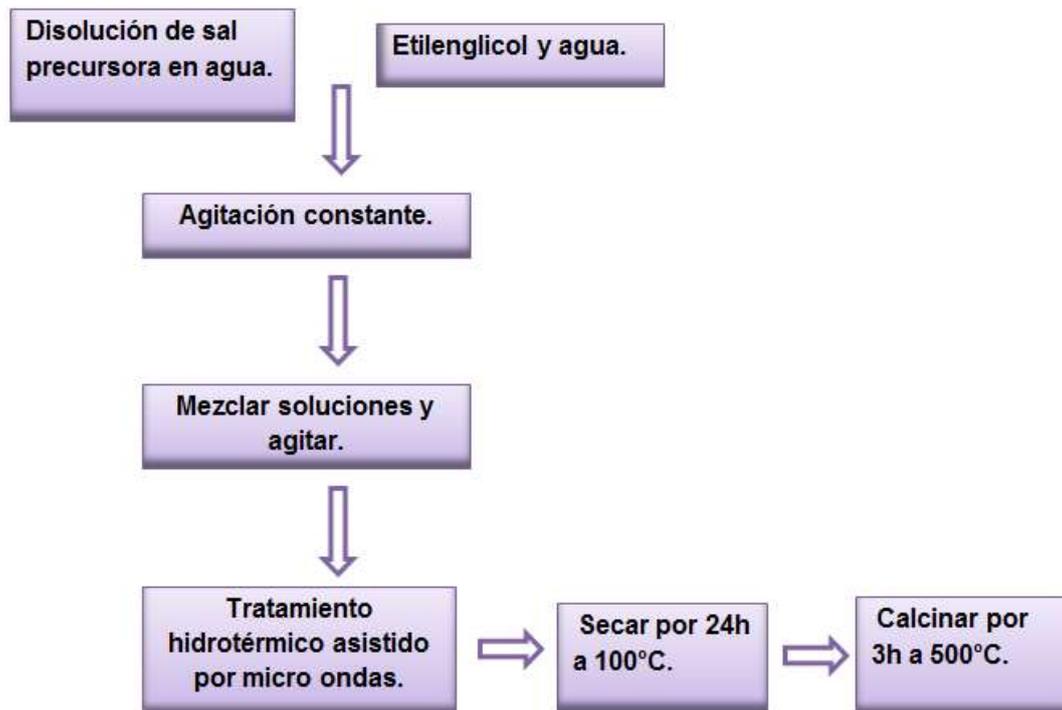
La formación de un precipitado en el fondo del recipiente, se ajusta a un pH de 5 con una solución de Hidróxido de Amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) diluido, el precipitado se decanta y se lava continuamente con agua destilada hasta terminar en un pH de 7. Se lleva a tratamiento hidrotérmico asistido por micro ondas a las siguientes condiciones:  $150^\circ\text{C}$  por 20 minutos a una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}$ . Posteriormente es secado a  $100^\circ\text{C}$  por 24h y calcinado a  $500^\circ\text{C}$  por 3h, finalmente se macera y tamiza. El siguiente esquema muestra de manera general lo descrito anteriormente.



**Figura 3.2** Diagrama general de síntesis de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

### 3.1.2 Preparación de $\text{CeO}_2$

Se comienza con la disolución de acetato de cerio, calentando a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$ , con agitación constante durante 4h, mientras que en otro recipiente, se tiene etilenglicol con agua, bajo las mismas condiciones, la función del etilenglicol será como agente gelificante. Una vez cumplido el tiempo y efectuada la hidrólisis, se procede a mezclar las dos soluciones con agitación continua, a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  hasta la evaporación de suficiente agua. Se lleva al tratamiento hidrotérmico asistido por micro ondas a las siguientes condiciones:  $150^\circ\text{C}$  por 20 minutos a una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}$ . Posteriormente se seca durante 24h a  $100^\circ\text{C}$ ; el polvo es molido y tamizado y se coloca en un crisol, sometiéndose a calcinación durante 3h a  $500^\circ\text{C}$  y permitiendo que el material se enfríe en la misma mufla. El siguiente esquema muestra de manera general lo descrito anteriormente.



**Figura 3.3** Diagrama general de síntesis de CeO<sub>2</sub>

### 3.2 Estudios de Actividad Fotocatalítica

Los estudios de actividad fotocatalítica, fueron efectuados de la siguiente manera: el primero de ellos, con azul de metileno esto por ser un colorante que es ampliamente utilizado como una reacción modelo que se estudia con el propósito de predecir y probar la actividad fotocatalítica de los distintos compuestos.

Como segunda parte, la reacción fotocatalítica es realizada con una solución de 2-clorofenol, siendo este el objetivo principal del presente trabajo.

#### 3.2.1 Azul de Metileno

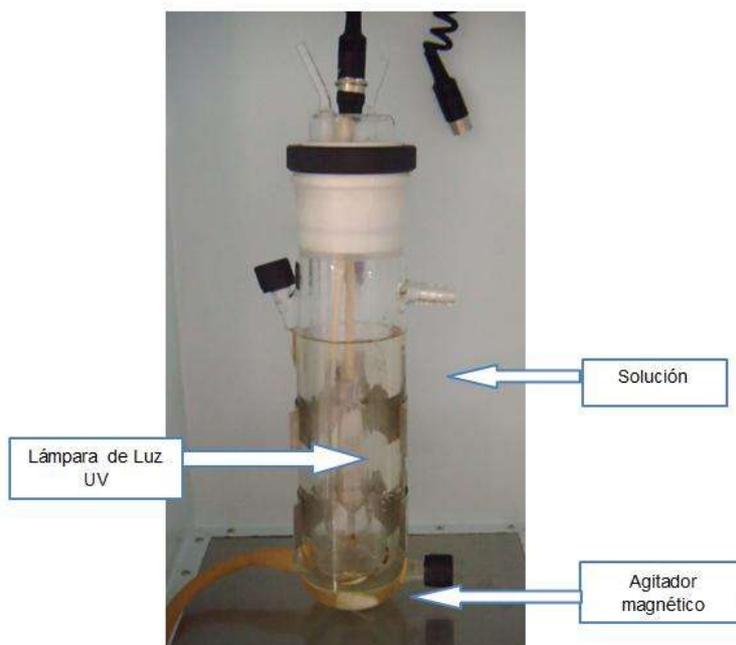
La reacción fotocatalítica empleada en la degradación de azul de metileno, se realizó con una solución de 10 ppm de azul de metileno, en un reactor tipo Batch, que consta de un sistema de agitación, una bomba de oxígeno y de una

---

lámpara de luz UV, agregando 0.1g de catalizador por cada 100 mL de solución, se homogeniza durante 20 minutos, con aireación y agitación constante.

Posteriormente la solución es irradiada con luz ultravioleta, utilizando una lámpara UV de 325 nm, Blacklight (NDT) de 100-200 V (longitud de onda cercana a la región visible 315-400 nm UV-A).

Se toman muestras de 10 mL periódicamente, hasta completar un tiempo de 195 minutos. Las muestras deben ser centrifugadas a 3000 rev/min por un periodo de 10 minutos, antes de leer en el espectrofotómetro Jenway modelo 7305, las absorbancias son leídas a 660 nm de longitud de onda.



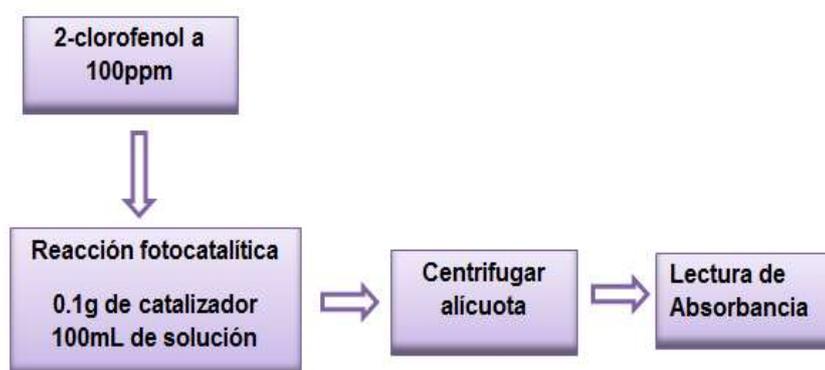
**Figura 3.4** Reactor fotocatalítico tipo Batch

---

### 3.2.2 2-Clorofenol

La solución se preparó pesando 0.1 g de 2-clorofenol y se aforó a 1L con agua destilada desionizada.

Para realizar la reacción fotocatalítica, se someten 100 mL de la solución de 2-clorofenol, añadiendo 0.1 g de catalizador, posteriormente se lleva al reactor fotocatalítico, donde se homogeneizó durante 20 minutos con aireación y agitación constante, la reacción se lleva a cabo durante 180 minutos, bajo irradiación de luz ultravioleta, con una lámpara UV de 325 nm, Blacklight (NDT) de 100-200 V. Se tomaron alícuotas periódicamente, las cuales deben ser centrifugadas a 3000 rev/min durante 15 minutos, y posteriormente llevadas al espectrofotómetro Jenway modelo 7305, donde los valores de absorbancia son leídos a una longitud de onda de 225 nm.



**Figura 3.5** Secuencia a seguir en la degradación fotocatalítica de 2-clorofenol

Cabe mencionar que para cada caso de estudio de degradación se elaboró de manera previa una curva de calibración.

### 3.3 Caracterización

A continuación, se presentan las técnicas empleadas en la caracterización de los materiales obtenidos.

---

### 3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Las espectroscopias electrónicas (MEB, MET, etc.) se basan en el análisis de la distribución de energía de los electrones emitidos desde la superficie de un sólido, presentando energías características propias que dependen de los tipos de átomos que hay en la superficie y de las interacciones electrónicas que existen entre ellos. La microscopía electrónica es una técnica que permite obtener información local de la muestra objeto de estudio. En un microscopio electrónico de barrido, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y objetivos, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie dando morfología y topografía a la superficie de estudio. Para el análisis se usó un microscopio electrónico de barrido modelo JSM-6400 JEOL Noran Instruments a 15keV y  $10^{-6}$  mmHg.



**Figura 3.6** Microscopio Electrónico de Barrido JSM-6400 JEOL Noran Instruments

Antes de introducir la muestra a analizar se realizó un recubrimiento metálico con cobre para que haya conductividad eléctrica. Una vez metalizadas, las

---

muestras se adhirieron con cinta de carbono en un portamuestras para finalmente ser introducidas en el microscopio.

### 3.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

El método de difracción de rayos-X de polvo cristalino es capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre la composición de las fases cristalinas presentes en una muestra sólida. Las estructuras cristalinas poseen planos, producidos por ordenamientos repetitivos de átomos, que son capaces de difractar rayos-X. El fundamento de esta técnica se debe a la ley de William Bragg para interferencias constructivas. Bragg desarrolló una explicación de lo que sucedía cuando un haz monocromático de rayos-X llegaba a un cristal. Cuando un haz de rayos-X incide con un ángulo  $\theta$  en una estructura ordenada la ley establece que para que las ondas reflejadas estén en concordancia de fase, y por tanto den lugar a una interferencia constructiva (difracción), es necesario que la diferencia de camino recorrido de las dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. Estas observaciones se traducen matemáticamente en la ecuación 3:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{ecuación 3})$$

Donde  $d$  es la distancia interplanar,  $n$  un número entero que representa el orden de difracción y  $\lambda$  la longitud de onda de la fuente de rayos-X.

Los sólidos que poseen suficiente orden periódico son cristalinos y por tanto dan lugar a patrones de difracción bien definidos. Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como “huella única” del sólido ordenado. De este modo, los patrones de difracción suministran información inequívoca de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se

---

relaciona con los parámetros de la celda unidad mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad. Esta caracterización se hizo en un equipo de difracción de rayos-X marca SIEMENS modelo D-500 usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ nm}$ ).



**Figura 3.7** Equipo de Difracción de rayos-X marca SIEMENS modelo D-500

Para llevar a cabo cada análisis, se molieron los polvos de los catalizadores a un tamaño inferior a 200 mallas ( $74 \mu\text{m}$ ); se colocaron en el portamuestras y se introdujeron en el aparato. Las condiciones de operación fueron con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  en un intervalo de análisis de  $20\text{-}80^\circ$ . A una voltaje de  $35 \text{ KeV}$  y una corriente de  $30 \text{ mA}$ .

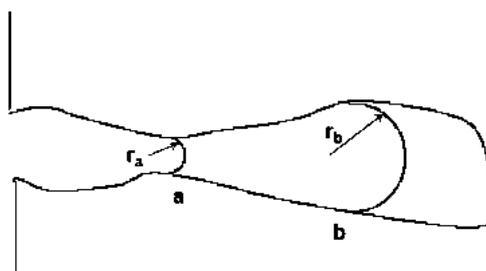
### 3.3.3 Medición de Área Superficial Específica (BET)

La medición del área superficial específica se basa en la adsorción física de un gas en la superficie de un sólido. Se determina la cantidad de nitrógeno adsorbido en equilibrio en su punto de ebullición ( $-196^\circ\text{C}$ ) a presiones menores a la presión de vapor. El material pesado en un portamuestra, se introduce en un recipiente con una cantidad conocida del gas hasta alcanzar el equilibrio, obteniendo la cantidad de gas adsorbido. Repitiendo el experimento a distintas

---

presiones se obtienen datos de cantidad de gas adsorbido frente a la presión en equilibrio a una temperatura dada. Estos datos de la cantidad de gas adsorbido frente a la presión de gas que queda en equilibrio tomados a una misma temperatura constituyen la isoterma de adsorción. En las isotermas de adsorción se representa la presión del gas en equilibrio en el eje x, mientras en el eje y se representa la cantidad adsorbida. Las isotermas se detienen cuando se llega a la presión de vapor ( $P_0$ ); a esta presión, cualquier pequeño aumento en la cantidad de gas produciría su condensación. La condensación capilar es la fase final del proceso de adsorción de un vapor en un sólido poroso y permite determinar la distribución de tamaños de poro en sólidos mesoporosos. Esto es posible gracias al efecto que produce la curvatura de la interfase sobre la presión de condensación del vapor.

Según la geometría del poro puede ocurrir que la condensación capilar se produzca a una presión diferente a la que se produce la evaporación en el poro, ocasionándose un ciclo de histéresis en la isoterma de adsorción. El uso de la ecuación de Kelvin para la determinación de la distribución del tamaño de poro está vinculado con el lazo de histéresis lo cual se debe principalmente a la geometría del poro, ver figura 3.6.

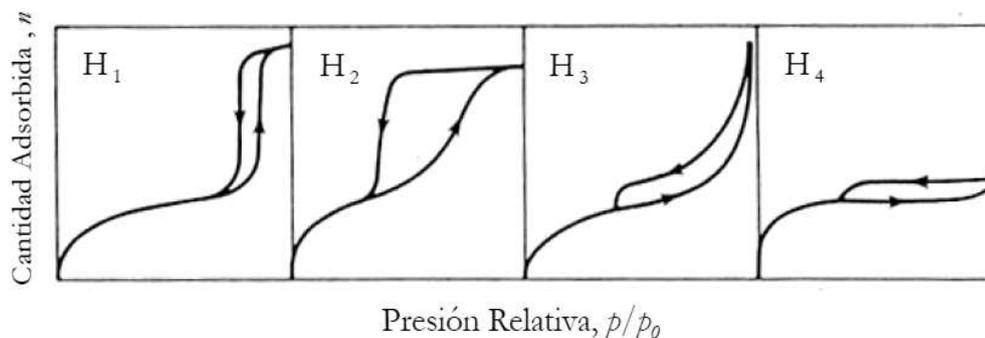


**Figura 3.8** Capilar en el material

Numerosos sólidos porosos están formados por aglomerados de partículas esféricas de igual radio en una configuración cúbica regular. Un sólido poroso real está compuesto por una colección interconectada de poros de diferentes formas y tamaños, de modo que ninguno de los ciclos de histéresis ideales se presentan en la práctica. Sin embargo, la mayoría de las isotermas de

---

materiales mesoporosos con ciclos de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC en H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> y H<sub>4</sub> (Figura 3. 9).



**Figura 3.9** Clasificación de los lazos de histéresis

La H<sub>1</sub> presenta un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. En contraste, la tipo H<sub>2</sub> se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en una meseta pronunciada. La tipo H<sub>3</sub> y H<sub>4</sub> no presentan meseta a presiones altas; por lo que, a veces, es difícil determinar la rama de desorción. Cada una de estas isotermas está asociada con una, o varias, estructuras porosas, por ejemplo la isoterma H<sub>1</sub> es obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, como por ejemplo los materiales MCM-41 (poros cilíndricos abiertos y cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. La mayoría de los óxidos inorgánicos producen la tipo H<sub>2</sub>, que por cierto, es la más común. Los lazos tipo H<sub>3</sub> y H<sub>4</sub> se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas, como lo son las arcillas pilareadas. La tipo H<sub>4</sub> también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos. El equipo que se usó para este análisis es marca QUANTACHROME modelo Autosorb-1. Los valores del área superficial específica fueron determinados por la técnica BET. El tamaño de poro promedio y volumen de poro se llevó a cabo en base a las curvas de adsorción de nitrógeno y aplicando el método BJH.



**Figura 3.10** Equipo para la medición del área superficial específica marca QUANTACHROME

Para cada prueba se pesó 0.1 g de muestra. El polvo pesado se transfirió un portamuestras con forma de tubo en U, y este se colocó en sistema desgasificador por medio de argón, por 12 h a 100°C. Posteriormente se realizaron las mediciones de adsorción empleando nitrógeno. Dando como resultado las curvas características de un proceso de adsorción y desorción. De estos valores se pudo calcular el volumen y diámetro de poro, así como determinar el área superficial específica.

### **3.3.4 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa**

La Espectroscopia UV-Vis se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con la materia en el entorno de longitudes de onda entre 200 nm y 1000 nm. La medida de la reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas direcciones por la muestra. Para ello, se emplea un dispositivo llamado esfera de integración, la cual consistente en una esfera hueca recubierta en su interior de un material altamente reflectante, que envía la luz reflejada por la muestra al detector. El espectro resultante se obtiene generalmente como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda,

---

fijando como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado.

La espectroscopia UV-Vis en reflectancia difusa puede ser empleada para determinar la energía de la banda gap. Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis (AvaSpec- 2048) equipado con una esfera integradora (Ocian Optics, Mod ISP-50-8-R-GT) con una lámpara de deuterio-halógeno (Mod Avalight DH-S-BAL) (Figura 3.9). Se colocaron 0.1 g de los polvos en el portamuestras, se ajustó la esfera de integración, se calibró el espectro de reflectancia con un blanco de referencia para finalmente obtener los espectros de reflectancia.



**Figura 3.11** Equipo de Espectroscopia UV-Vis marca Avantes

---

## CAPÍTULO 4.

### PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 4.1 Caracterización de polvos

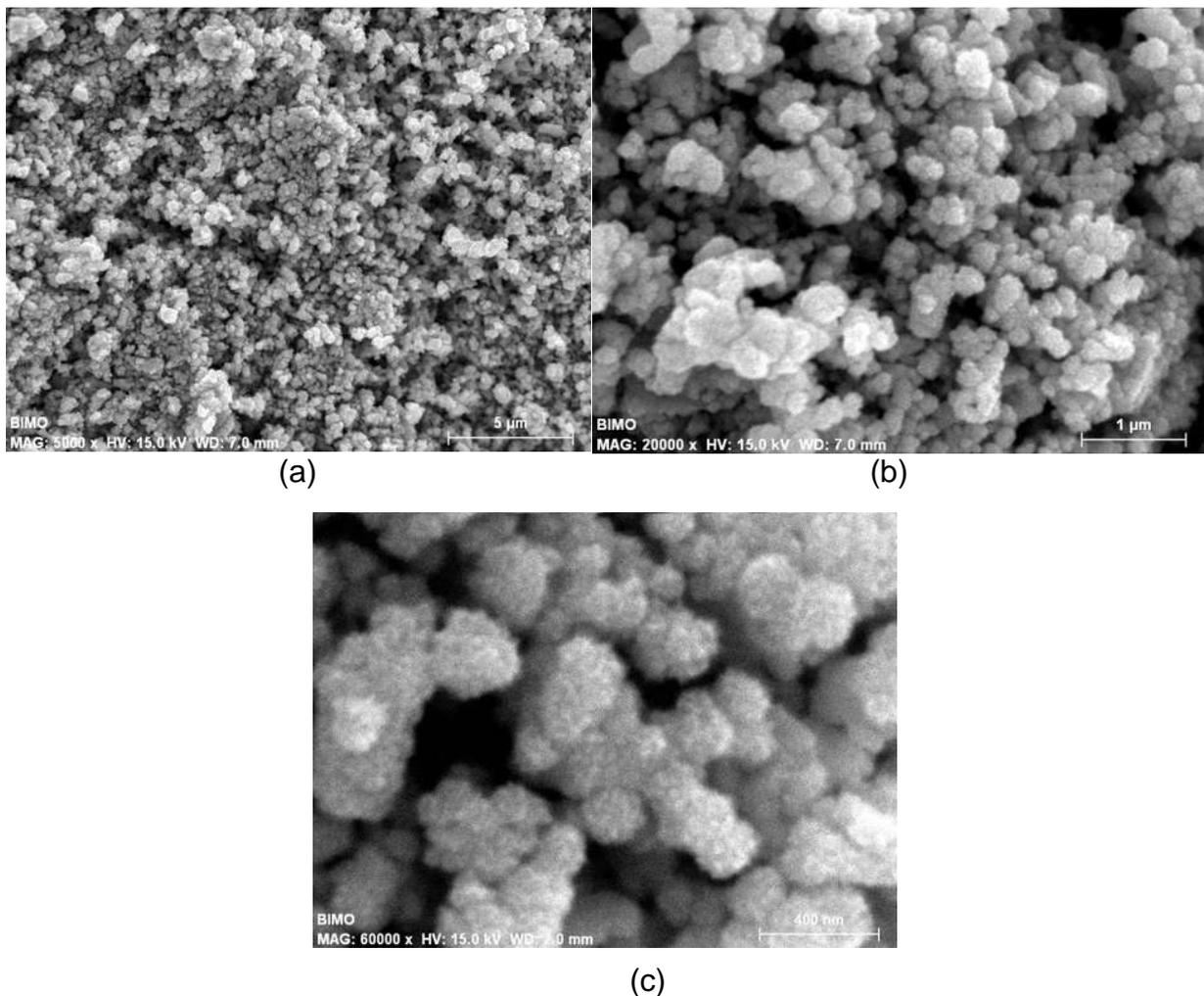
Enseguida se muestran los resultados obtenidos mediante la aplicación de las diferentes técnicas empleadas para caracterizar los catalizadores sinterizados. Tanto el  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  como el  $\text{CeO}_2$  fueron evaluados en su eficacia para degradar al azul de metileno.

##### 4.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

###### 4.1.1.1 Molibdato de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ )

A continuación, se presentan las fotomicrografías para el  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ .

En la siguiente figura 4.1, las imágenes (a), (b) y (c) corresponden al  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , con aumentos de 5000X, 20000X y 60000X, respectivamente. A bajas magnificaciones se aprecia una vista general del catalizador. Donde se puede observar que la distribución de tamaño es uniforme con tamaños de grano que oscilan entre 200 y 400 nm. A una mayor magnificación podemos concluir que se tienen formaciones granulares. A esta amplificación no es posible apreciar el tamaño de los cristalitas.

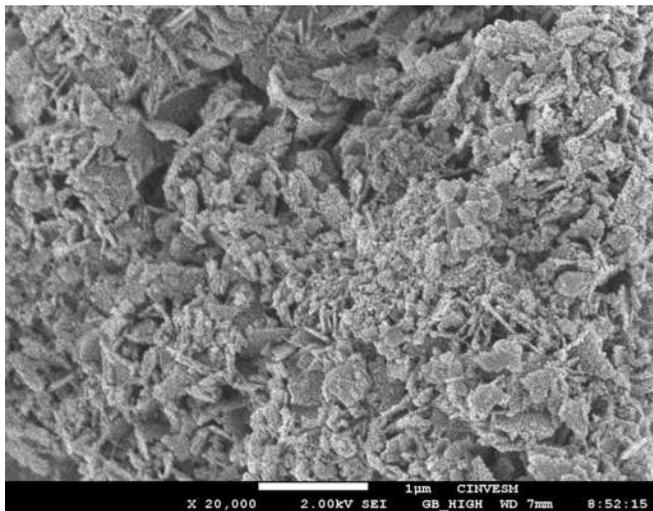


**Figura 4.1**  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (a) 5000X, (b) 20000X y (c) 60000X

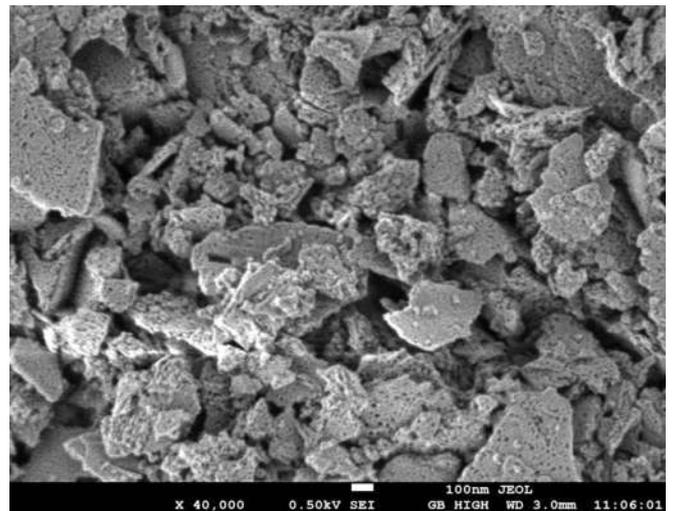
#### 4.1.1.2 Óxido de Cerio ( $\text{CeO}_2$ ).

En la figura 4.2 las imágenes (a), (b) y (c) exhiben al  $\text{CeO}_2$  con aumentos de 20000X, 40000X y 100000X en cada caso, donde se observa que el material manifiesta formación de hojuelas de tamaño variable en las cuales se aprecia porosidad en dichas formaciones, del orden de 2 nm o incluso inferior, los cuales permitieron una mayor interacción entre la solución y el mismo material. Esencialmente es un material que muestra abundante porosidad alcanzando tamaños de hasta 27 nm.

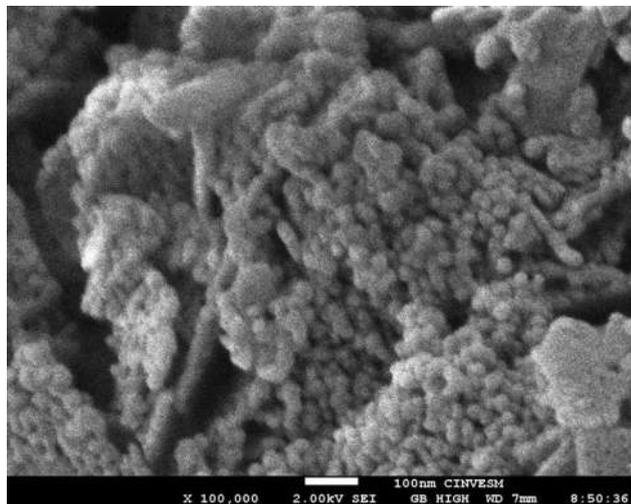
En la Figura 4.2 (c) se observa uno de los granos a mayor magnificación el cual está formado por aglomerados de partículas de tamaño homogéneo del orden de 10 nm.



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.2** CeO<sub>2</sub> (a) 20000X, (b) 40000X y (c) 100000X

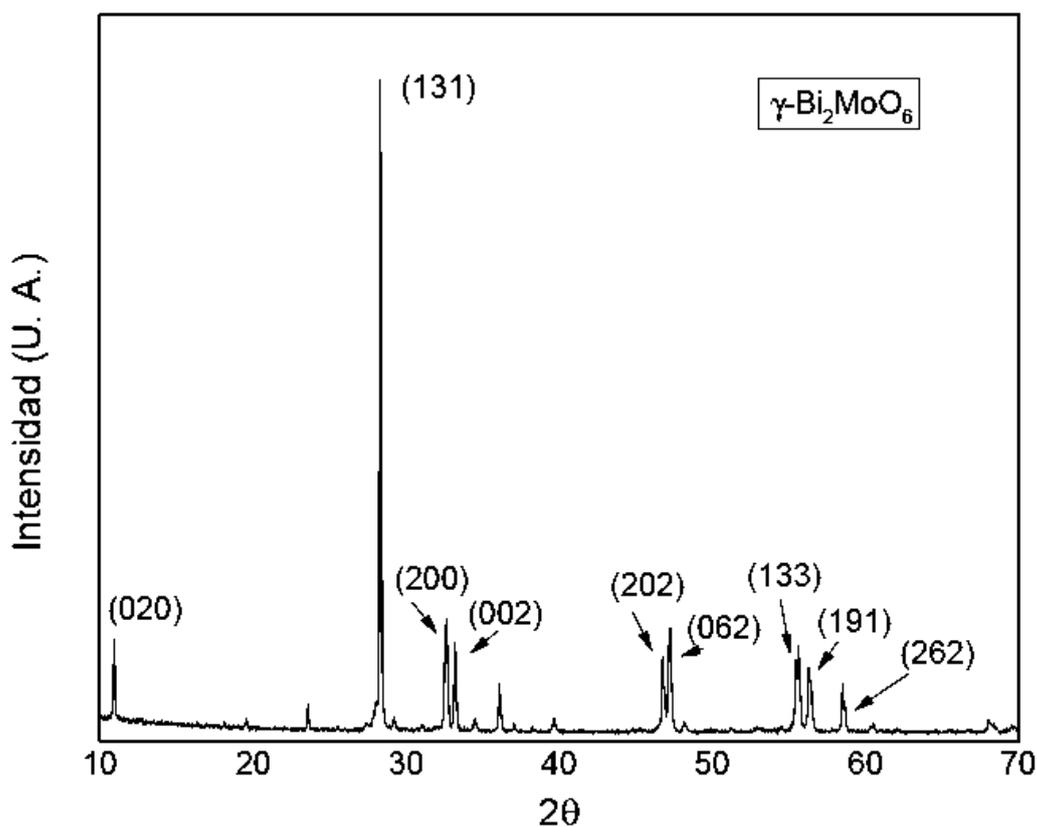
#### 4.1.2 Difracción de Rayos X (XRD).

En seguida se muestran los difractogramas para los compuestos Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> y CeO<sub>2</sub>.

---

#### 4.1.2.1 Molibdato de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ )

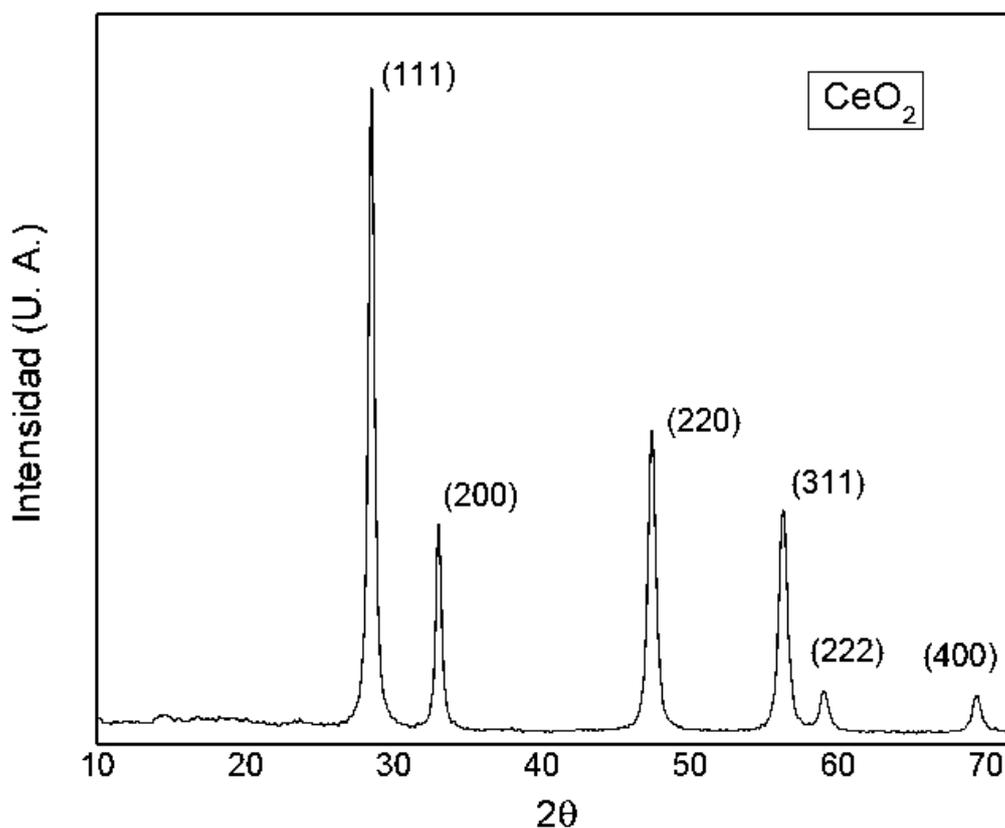
En la figura 4.3 se muestra el espectro de difracción de rayos X correspondiente al compuesto  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  que fue sinterizado por micro ondas y calcinado a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . La fase encontrada para este compuesto fue gamma, el pico principal corresponde al plano (131) a partir de su comparación hecha con la tarjeta de la base de datos PCPDF win, número 21-0102, mostrada en el apéndice A. No se aprecia la formación de fases adicionales o de impurezas.



**Figura 4.3** Difractograma de rayos X para el  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

#### 4.1.2.2 Óxido de Cerio ( $\text{CeO}_2$ )

La imagen 4.4 muestra el difractograma correspondiente a  $\text{CeO}_2$ , calcinado a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . El pico principal corresponde al plano (111) a partir de su comparación con la tarjeta de la base de datos PCPDF win, número 34-0394, mostrada en el apéndice A. Al igual que en el análisis del  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , no se aprecia la formación de fases adicionales o de impurezas.



**Figura 4.4** Difractograma de rayos X para el  $\text{CeO}_2$

#### 4.1.3 Medición del Área Superficial Específica (BET).

A continuación se muestran las gráficas que corresponden a la medición de área superficial específica en los catalizadores. En primer lugar se sitúan las curvas de adorción/desorción llevadas a cabo con adsorción de nitrógeno, según se describe en la sección del procedimiento experimental.

#### 4.1.3.1 Molibdato de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ )

De acuerdo al tipo de curva observada donde se aprecia un lazo de histéresis podemos clasificarla como tipo  $H_1$  la cual según se dijo es muy común en materiales con poros angostos o en aglomerados de partículas esféricas de distribución uniforme; como fue nuestro caso. Si se recuerda, las imágenes de microscopía de barrido permitieron observar partículas esféricas con tamaño aproximadamente uniforme.

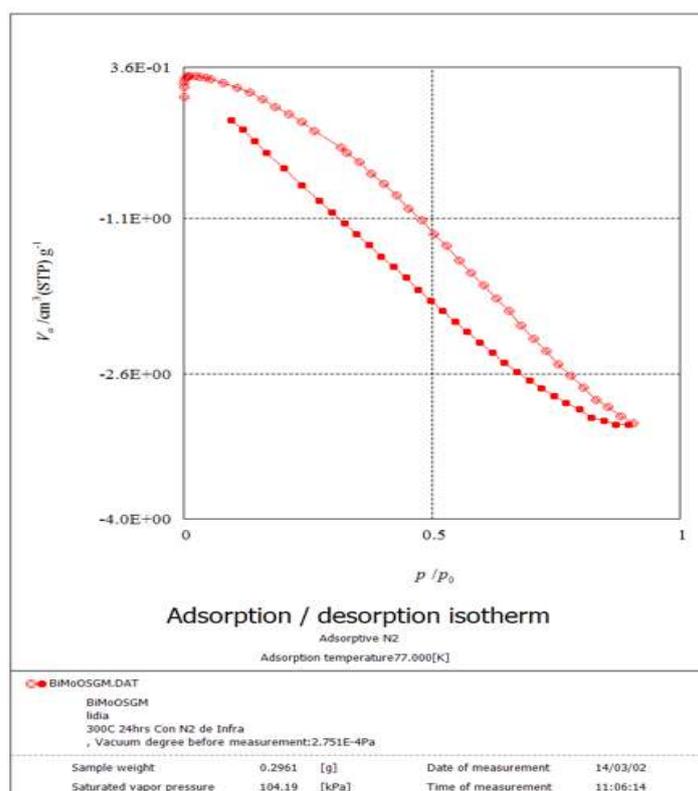


Figura 4.5 Gráfica de adsorción/desorción de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

El valor obtenido de área superficial a través del modelo de BET fue de 7.2 m<sup>2</sup>/g, con un tamaño de poro 4.27x10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g, y un volumen promedio de poro de 2.4 nm.

#### 4.1.3.2 Óxido de Cerio (CeO<sub>2</sub>)

Para el caso del óxido de cerio se encuentra que esta curva de histéresis es diferente que aquella obtenida para el molibdato de bismuto. El lazo de histéresis en este caso es mas cerrado y de acuerdo a la clasificación pertenece al tipo H<sub>3</sub>. Los compuestos de este tipo están constituidos por placas paralelas; en nuestro caso además estas placas son porosas, según se aprecia en las imágenes de microscopía de barrido.

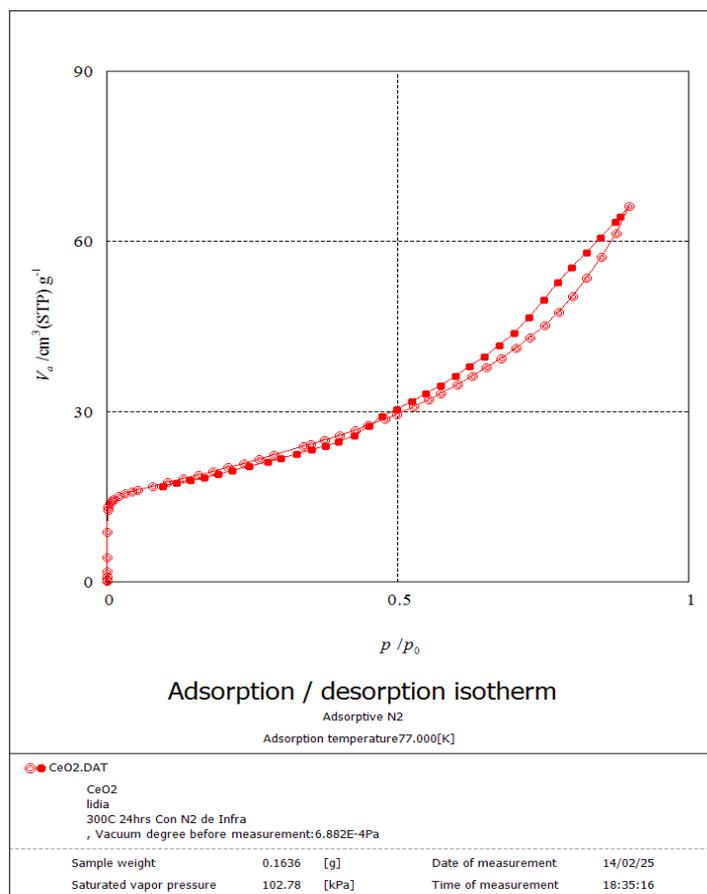


Figura 4.6 Gráfica de adsorción/desorción de CeO<sub>2</sub>

---

En este caso se obtuvo un valor de área de 6.9 m<sup>2</sup>/g con un diámetro de poro de 5.9 nm y un volumen promedio de 0.10 cm<sup>3</sup>/g.

**Tabla 4.1** Valores del área superficial específica de los dos catalizadores

Compuesto	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de Poro (nm)	Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> /g)
Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	7.2	2.4	4.27x10 <sup>-3</sup>
CeO <sub>2</sub>	6.9	5.9	0.10

#### 4.1.4 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa

Para la obtención del valor de la banda gap, es necesario hacer un tratamiento a los datos de reflectancia difusa, aplicando la ecuación de Kubelka-Munk, la cual fue desarrollada para materiales en forma de polvo con alta dispersión de luz.

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

Dónde R es la reflectancia.

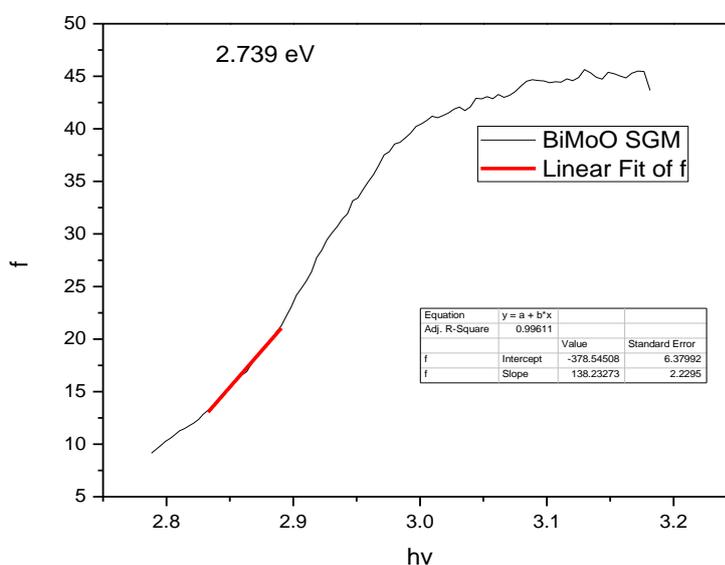
Posteriormente se grafica F(R) contra longitud de onda para obtener el gráfico de absorbancia para finalmente conocer el valor de la banda gap.

A continuación se muestra el gráfico que corresponde a la medición de reflectancia difusa del Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>. Con la cual podemos obtener el valor del la brecha de energía (gap). Este valor es importante para conocer de manera indirecta la facilidad con la que un material puede promover electrones hacia su banda de conducción y con eso ser un eficiente fotocatalizador.

Para establecer una referencia, el compuesto TiO<sub>2</sub>, el cual es empleado como fotocatalizador en muchos procesos, posee un valor de 3.2 eV, mientras que el Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> proporcionó un valor de 2.74 eV (Figura 4.7); lo cual indica que este

tiene una mayor facilidad para generar pares electrón-hueco necesarios para que ocurra la fotocatalisis.

En la tabla 4.2 se resumen los valores obtenidos para ambos compuestos. Tal como se aprecia, el  $\text{CeO}_2$  posee un valor de la banda gap más elevado y podría eso reflejar que posea en ciertos casos mayor dificultad para promover el fenómeno de óxido-reducción.



**Figura 4.7** Gráfico de absorción para la obtención del valor de la banda gap en el material  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

**Tabla 4.2** Valores resumidos de la brecha de energía (GAP)

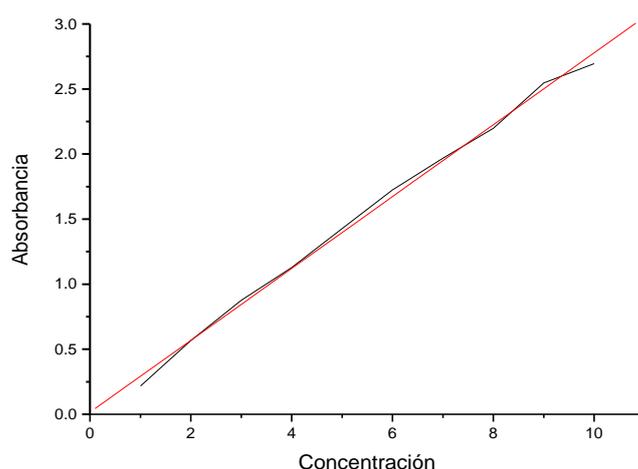
Compuesto	Gap (eV)
$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	2.74
$\text{CeO}_2$	3.10

---

## 4.2 Actividad Fotocatalítica

En la presente sección se muestran los resultados obtenidos en la prueba de actividad fotocatalítica con los distintos materiales sintetizados, y se muestran los resultados del porcentaje de degradación del colorante azul de metileno y del compuesto 2-clorofenol.

Se realizaron mediciones a partir de soluciones preparadas para elaborar las curvas de calibración; para que con el modelo matemático se ajuste a la línea recta, se puedan llevar a cabo los cálculos para la determinación de la concentración en ppm de los reactivos. Las figuras 4.8 y 4.13 muestran las curvas así como sus respectivos modelos matemáticos ajustados por regresión lineal donde tenemos una ecuación  $y = m \cdot x + b$ .



**Figura 4.8** Curva de calibración para el azul de metileno

Ajustando por regresión lineal nos queda: Absorbancia =  $0.276 \cdot$  Concentración AM + 0,015 con un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0,996$ .

---

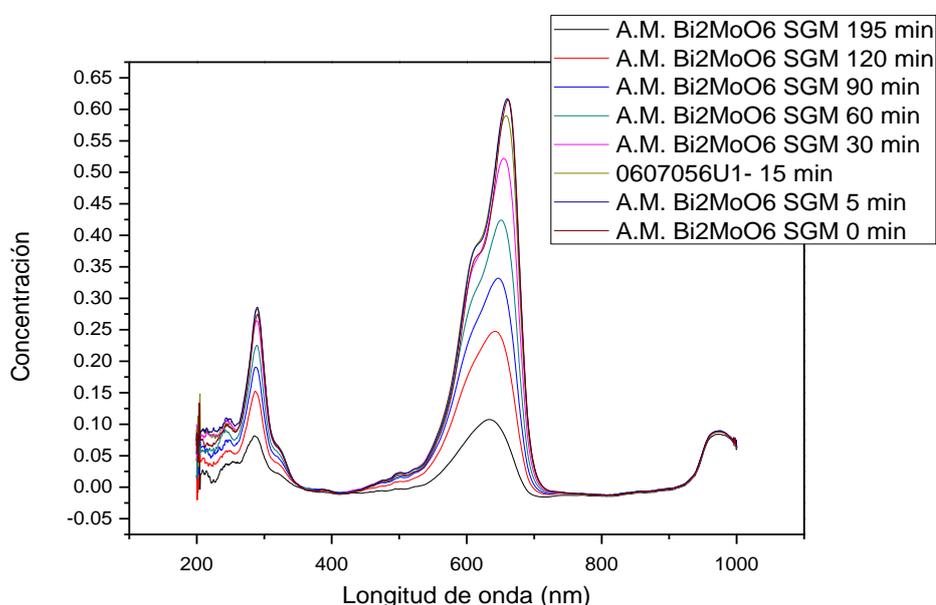
#### 4.2.1 Prueba de actividad fotocatalítica de los catalizadores, en la degradación de azul de metileno.

En el siguiente apartado se muestran los resultados relativos a las pruebas de actividad catalítica para los diferentes compuestos. Se presenta lo siguiente:

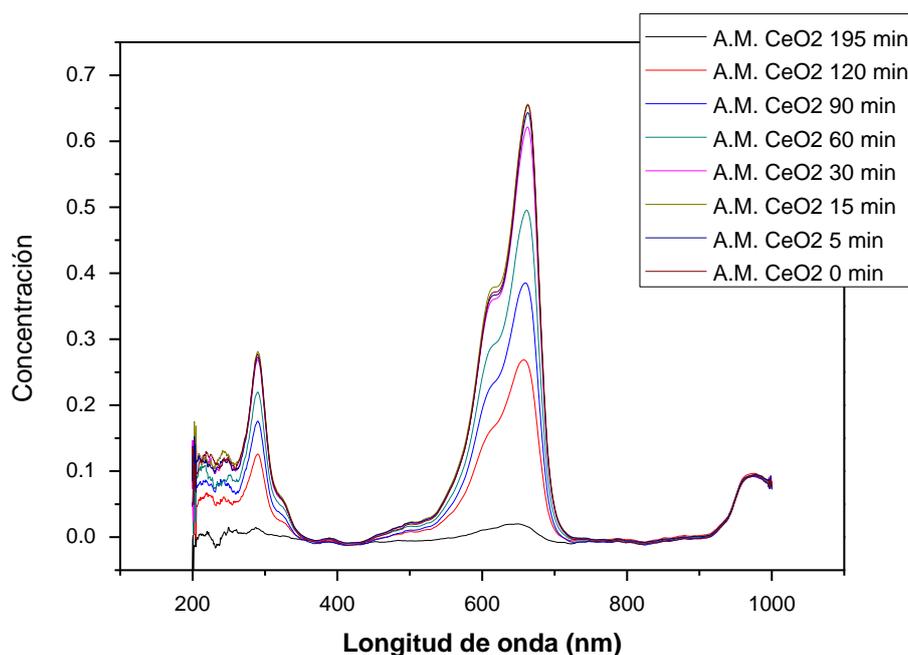
- Pruebas para los fotocatalizadores empleando azul de metileno y en presencia de luz ultravioleta.
- Pruebas para los fotocatalizadores empleando 2-clorofenol en presencia de luz ultravioleta.

#### 4.2.2 Prueba de actividad fotocatalítica bajo irradiación ultravioleta (UV).

La degradación de una solución de 10ppm de azul de metileno, de los siguientes catalizadores  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{CeO}_2$ .



**Figura 4.9** Perfiles de absorción obtenidos para los diferentes tiempos de estudio en la degradación de azul de metileno con  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$



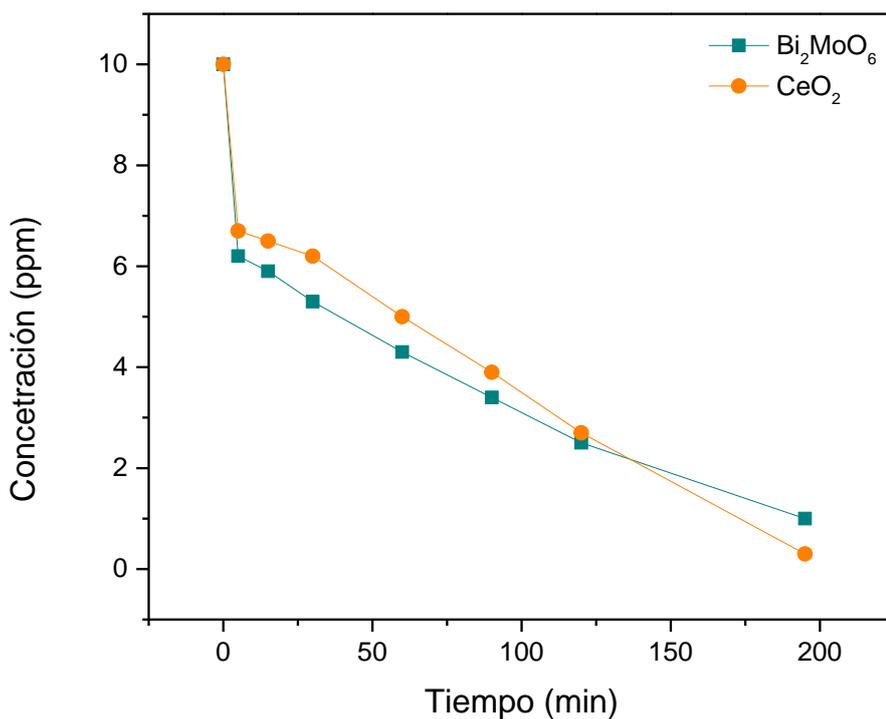
**Figura 4.10** Perfiles de absorción obtenidos para los diferentes tiempos de estudio en la degradación de azul de metileno con  $\text{CeO}_2$

En la figura 4.9 y 4.10 se muestran los perfiles de degradación para azul de metileno en la región que comprende los 200 hasta 800 nm. En donde apreciamos que la mayor absorbancia se localiza en 610 nm. En esta región se obtuvieron las curvas correspondientes a las tomas de muestra para cada tiempo de reacción elegido. Se inició con una medición de la muestra sin presencia de energía UV para determinar la absorción intrínseca del compuesto mediante agitación. Posteriormente se inició el experimento al encender la fuente de energía UV y se tomaron muestras a diferentes tiempos; tal como se indica en la imagen.

A continuación, a partir de las curvas de absorción se determinó el valor de concentración de azul de metileno y como resultado se obtuvo la gráfica de la figura 4.11.

Se aprecia en esta gráfica que con el catalizador  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  en un tiempo de 120 minutos existe una degradación del 75% aproximadamente. A partir de ese

punto continúa la degradación pero a una menor velocidad, para que finalmente se alcance una degradación del 90% en 195 minutos. Mientras que el  $\text{CeO}_2$  tuvo un degradación lenta para el azul de metileno en los primeros 30 minutos obteniendo solo un 15% de degradación, el 50% de la degradación se obtuvo en el minuto 90, para dar paso a una degradación final del casi 100% en el minuto 195. Mostrando que los materiales tienen una buena actividad catalítica.



**Figura 4.11** Degradación de Azul de Metileno en presencia de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{CeO}_2$ .

**Tabla 4.3** Concentraciones obtenidas durante la degradación de Azul de Metileno

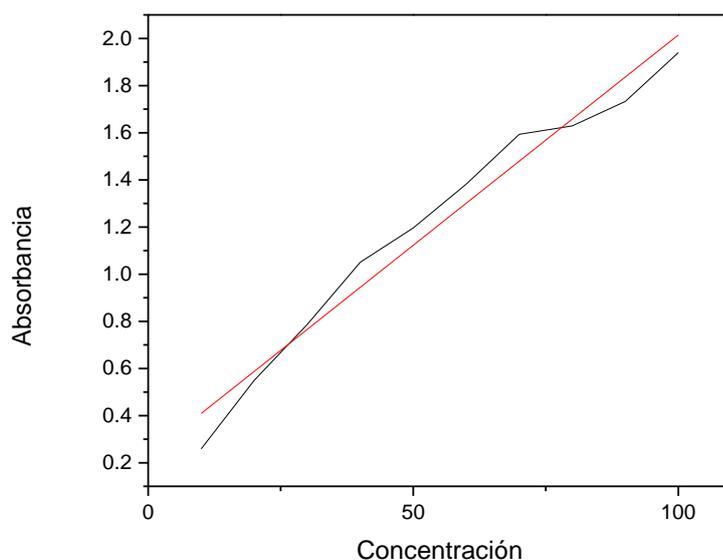
<b>Degradación de Azul de Metileno <math>\text{Bi}_2\text{MoO}_6</math></b>		<b>Degradación de Azul de Metileno <math>\text{CeO}_2</math></b>	
Tiempo (min)	Concentración	Tiempo (min)	Concentración
0	10	0	10
5	6.2	5	6.7
15	5.9	15	6.5
30	5.3	30	6.2
60	4.3	60	5
90	3.4	90	3.9
120	2.5	120	2.7
195	1	195	0.3

**Tabla 4.4** Tiempo en el cual se alcanza el porcentaje más alto para cada catalizador degradando Azul de Metileno

<b>Catalizador</b>	<b>% Degradado</b>	<b>Tiempo de reacción (min)</b>
$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	90	195
$\text{CeO}_2$	97	195

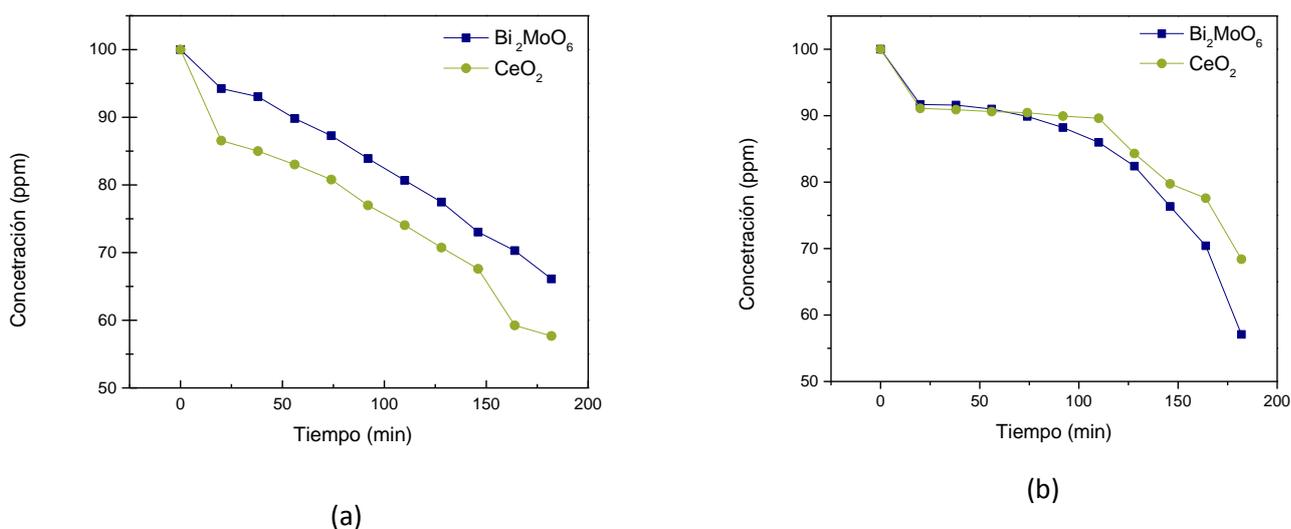
#### **4.2.3 Prueba de actividad fotocatalítica de los catalizadores, en la degradación de 2-clorofenol.**

Una vez desarrollando el experimento exploratorio con el azul de metileno, se realizaron estudios para llevar a cabo la degradación de una solución a 100ppm de 2-clorofenol, empleando 0.1g de cada uno de los catalizadores. La curva de calibración respectiva de concentración de 2-clorofenol vs absorbancia se observan en la figura 4.12.



**Figura 4.12** Curva de calibración para el 2-clorofenol

Posteriormente se llevaron a cabo experimentos de degradación del 2-clorofenol para dos valores diferentes de pH con el propósito de observar la influencia de este factor en el cambio de concentración de 2-clorofenol.



**Figura 4.13** Degradación de 2-clorofenol con (a)  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  vs  $\text{CeO}_2$  a pH 5; (b)  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  vs  $\text{CeO}_2$  a pH 7

El inciso (a) de la figura anterior muestra un mayor porcentaje de degradación de 2-clorofenol presentando una reducción de 100 ppm a 57 ppm en un tiempo de 182 minutos cuando se emplea el  $\text{CeO}_2$ , mientras que para el  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  presenta una reducción de 66 ppm en el mismo tiempo. Todo esto a un pH de 5.

En el inciso (b) se observa un mayor porcentaje de degradación de 2-clorofenol empleando el  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , ya que hubo una reducción de 100 ppm a 57 ppm en un tiempo de 182 minutos y una reducción a 68 ppm para el  $\text{CeO}_2$ . Cabe mencionar que el pH de la solución fue ajustado a 7. Se aprecia entonces un cambio ligero en los valores obtenidos cuando se modifica el pH. Estos valores se reumen en las tablas 4.6 y 4.8.

**Tabla 4.5** Concentraciones obtenidas durante la degradación de 2-clorofenol a un pH de 5.

Degradación de 2-clorofenol con $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ a pH 5		Degradación de 2-clorofenol con $\text{CeO}_2$ a pH 5	
Tiempo (min)	Concentración	Tiempo (min)	Concentración
20	94.248	20	86.541
38	93.043	38	85
56	89.820	56	83.010
74	87.270	74	80.795
92	83.906	92	76.984
110	80.683	110	74.041
128	77.460	128	70.734
146	73.032	146	67.595
164	70.285	164	59.243
182	66.109	182	57.673

**Tabla 4.6** Datos de % de conversión que alcanzan los catalizadores sintetizados, a un pH de 5 de la solución de 2-clorofenol

Catalizador	% Degradado	Tiempo de reacción (min)
Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	34	182
CeO <sub>2</sub>	42	182

**Tabla 4.7** Concentraciones obtenidas durante la degradación de 2-clorofenol a un pH de 7.

Degradación de 2-clorofenol con Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> a pH 7		Degradación de 2-clorofenol con CeO <sub>2</sub> a pH 7	
Tiempo (min)	Concentración	Tiempo (min)	Concentración
20	91.669	20	91.094
38	91.597	38	90.902
56	90.998	56	90.614
74	89.894	74	90.446
92	88.214	92	89.942
110	85.983	110	89.606
128	82.408	128	84.304
146	76.338	146	79.745
164	70.412	164	77.586
182	57.072	182	68.397

**Tabla 4.8** Datos de % de conversión que alcanzan los catalizadores sintetizados donde la solución de 2-clorofenol fue ajustada a un pH de 7

Catalizador	% Degradado	Tiempo de reacción (min)
Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	44	182
CeO <sub>2</sub>	32	182

---

### 4.3 Discusión General

A partir de los resultados expuestos hasta aquí es posible deducir que los catalizadores elegidos resultan ser eficientes para el estudio de degradación del azul de metileno y del 2-clorofenol.

De manera general se establece que se cumplieron los objetivos planteados al inicio del presente trabajo. Los catalizadores muestran una evidente eficiencia para degradar el 2-clorofenol con valores en el intervalo de 30 a 45 por ciento.

Las diferencias observadas nos permiten concluir que el compuesto  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  presenta un mejor desempeño de degradación cuando la solución de 2-clorofenol fue ajustada a un pH de 7 mientras que  $\text{CeO}_2$  obtuvo un mejor resultado en el proceso de fotocátalisis cuando la solución estaba en un pH de 5.

Por otro lado, ambos catalizadores son capaces de degradar eficientemente al azul de metileno hasta en un 97%. La diferencia en la degradación alcanzada para el azul de metileno y del 2-clorofenol reside en la complejidad de cada molécula. Siendo el azul de metileno más fácil de degradar.

Adicionalmente se observaron diferencias estructurales debidas a la reducción de tamaño propiciadas por el empleado método hidrotérmico asistido por micro ondas, lo cual tuvo un efecto positivo en los valores de degradación obtenidos. La razón principal parece ser que este método permite incrementar la relación área/volumen expuesta del catalizador. Con lo cual se tiene una mayor cantidad de centros activos que permiten que los catalizadores tengan una mayor interacción en los estudios de fotocátalisis.

---

## CAPÍTULO 5.

### CONCLUSIONES

A través del desarrollo del presente proyecto fue posible llegar y cumplir el objetivo inicial planteado de degradar 2-clorofenol en presencia de luz ultravioleta, empleando los catalizadores  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{CeO}_2$ . Como conclusiones generales podemos enunciar lo siguiente:

- ❖ Fue posible llevar a cabo la síntesis química de los materiales propuestos a través del método sol-gel asistido por micro ondas.
- ❖ En las fotomicrografías de MEB obtenidas tanto para el  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  como para el  $\text{CeO}_2$  nos muestran que el método de preparación de síntesis hidrotérmica asistida por micro ondas, nos provee un material poroso y con formas definidas con tamaños de partícula de orden de micras o de nanómetros.
- ❖ En los análisis de DRX no se observa la formación de fases adicionales o de impurezas, por consecuencia pudimos estar seguros de que la actividad fotocatalítica es atribuida únicamente al  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{CeO}_2$ .
- ❖ Con el cálculo de la brecha de energía (gap), fue posible establecer que el  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  posee menor valor en su gap. Lo que indica una mayor facilidad para el transporte de electrones del nivel de valencia al nivel de conducción y que tiene consecuencias en las propiedades fotocatalíticas.
- ❖ Se obtuvieron resultados importantes en la prueba de fotocátalisis para el azul de metileno con  $\text{CeO}_2$ , logrando una degradación del 97% en 195 min, mientras que para el  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  fue de 90% en el mismo tiempo.
- ❖ Se logró la degradación de 2-clorofenol, asistida mediante la irradiación de luz ultravioleta, mediante el uso de los dos fotocatalizadores.
- ❖ La mayor degradación de 2-clorofenol, fue obtenida con el catalizador  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , ajustando la solución a un pH de 7, alcanzando un 44% en 182 minutos.
- ❖ Para el  $\text{CeO}_2$  el porcentaje de degradación del 2-clorofenol fue de 42% en 182 minutos a un pH de 5.

---

Como observación general es que los resultados obtenidos podrán presentar una degradación total si el tiempo de reacción fotocatalítica se incrementa.

---

## BIBLIOGRAFÍA

Abe K.I., Tanaka K., **“Fe and Uv-enhanced ozonation of chlorophenolic compounds in aqueous medium”** Chemosphere. 1997. 2837-2847.

Adán, D. **“Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO<sub>2</sub> y Fe-TiO<sub>2</sub> para la degradación de compuestos aromaticos en medio acuoso empleando luz solar”** 2008 Instituto de catálisis y Petroquímica. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. España.

Andréa Mills. **“Semiconductores y fotocatalisis. Materials Avanzados”** Department of pure and applied chemistry. 2004. 18-22.

Buttery D.J. **“Compositional and Estructural trends among the Bismuth Molybdates. Topics in Catalysis”** 2001. 15, 2-4.

Chao-Chien Chang, Szu-Kung Tseng, Chih-Cheng Chang, Chun-Ming Ho **“Degradation of 2-chlorophenol via a hydrogenotrophic biofilm under different reductive conditions”** Applied Catalysis B: Environmental. 2004. 56 (1), 989-997.

Domenech X., Jardim W., **“Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes”** Programa Iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo. 2001. 58-71.

EC Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of October 23, 2000 Establishing a framework for community action inthe field of water policy.

Edison Gil Pavas, Marianela Cabrera Limpias y Sergio Alejandro Jaramillo Jiménez. **“Foto-oxidación del sistema cromo hexavalente-4-clorofenol”**. Universidad EAFIT. 2003. 60-76.

EPA, July 2008. <http://www.scorecard.org>, visitado: febrero, 2015.

---

García, M. **“Síntesis y caracterización de fotocatalizadores mesoporosos de óxidos mixtos de  $TiO_2-Al_2O_3$   $TiO_2-ZrO_2$ ”** 2010 Tesis de Doctorado en Metalurgia y Ciencias de los Materiales. UMSNH. México.

Grady C.P. Jr., Cordone L. & Cusack L. 1993. Effects of media composition on substrate removal by pure and mixed bacterial cultures. *Biodegradation*. 4(1): 23-38.

H. M Kingston., S. J. Haswell. **“Microwave-enhanced Chemistry.”** American Chemical Society Publication. 1997. 3-20.

Hongbo Fu., Liwu Zhang., Wenqing Yao., Yongfa Zhu. **“Photocatalytic properties of nanosized  $Bi_2WO_6$  catalysts synthesized via hydrothermal process”**. *Applied Catalysis*. 2006.101-103.

Jung J.C., Lee H., Kim H., Chung Y-M., Kim t.J., Lee J.J., Oh S-H., Kim Y.S y Song I.K. **“Effect of Oxygen Capacity and Oxygen Mobility of Oure Bismuth Molybdate and Multicomponent Bismuth Molybdate on their Catalytic Performance in the Oxidative Dehydrogenation of n-Butene to 1,3 – Butadiene, Catalisys Latter.”** 2008. 124, 262-267.

Kurusvuran E., Gulnaz O., Irmak S., Atanur O. M., Yavuz H. y Erbaur O. **“Comparison of Several Advanced Oxidation Process for the Decolorization of Reactive red 120 azo dye in Aqueous Solution.”** *Journal of Hazardous Materials B*. 2004. 85-93.

Krijgsheld, K. R. y Van der Gen, A. **“Assessment of the Impact of the Emission of Certain Organochlorine Compounds on the Acuatic Environment,”** Part I: Monochlorophenols and 2,4-dichlorophenol, *Chemosphere*: 15 (7), 825-860 (1987).

Leyva, E., Moctezuma, , E.; Hernández, , J. C.; Monreal, , E.. **“Degradación Fotocatalítica de Fenol y 2-Clorofenol sobre Varios Catalizadores.”** *Journal of the Mexican Chemical Society*. 1995. 117-121.

---

Lomnicki S., Lichtenberger J., Xu Z., Waters M., Kosman J., Amiridis M.D. **“Catalytic oxidation of 2,4,6-trichlorophenol over vanadia/titania-based catalysts.”** Appl. Catal. B: Environ. 2003. 105-119.

M.A. Barakat, H. Schaeffer, G. Hayes, S. Ismat-Shah. **“Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles”** Applied Catalysis B: Environmental. 2005. 57 (1), 23-30.

Padilla-Vivas, B., Diez-Sanz, F. V., Ordóñez-García, S. **“Tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos organoclorados.”** Ing. del Agua. 2005. 361-375.

Toxicological Profile for Chlorophenol, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp107-c3.pdf>, visitado: febrero 2015.

Trovarelli A. **“Catalysis by Ceria and Related Materials.”** Imperial College Press. 2002. 409.

Vera C.M.C. y Aragón R. **“Evidencia Óptica de semiconducción directa en  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.”** Anales AFA. 2005.17, 1850-1858.

Veschuren H.K. **“Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals”** VNR. 1983. 365-367.

Wegman R.C.C., Van den Broek H.H. **“Chlorophenols in reiver sediment in The Netherlands”** Water Res. 1983. 227.

Whitten K.W., Davis E.E. y Peck M.L. **“Química General.”** McGraw-Hill. 1998. 484-486. Vol. 5.

WHO; Global Water Supply and Sanitation Assessment, WHO/UNICEF Joint Monitoring Programme for Water Supply and Sanitation, World Health Organization and United Nations Children Fund, 2000.

---

Yang Z., Han D., Ma D., Liang H., Liu L. y Yang Y. **“Fabrication of Monodisperse CeO<sub>2</sub> Hollow Spheres Assembled Nano-octaedra.”** Crystal Growth Design. 2010. 10, 291-295.

Yanshui Shi., Shouhua Feng., Changsheng Cao. **“Hydrothermal synthesis and characterization of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>”.** Materials Letters. 2000. 215-218.

Zhang L., Tonguang X., Zha X. y Zhu Y. **“Controllable synthesis of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> and Effect of Morphology and Variation in Local Structure on Photocatalytic Activities.”** Applied Catalysis B: Environmental. 2010. 98, 138-146.

## APÉNDICE A

Cartas cristalográficas de los catalizadores preparados. Extraídos de la base de datos PCPDF Win 2005.

### Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>

22-0112

	2 $\theta$	Int	h	k	l
g'-Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	15.738	10	2	2	0
Oxido de Bismuto-Molibdeno	27.357	100	1	3	4
	31.163	50	4	1	4
	32.080	50	5	2	2
Rad: CuK $\alpha$ $\lambda$ :1.5418	42.023	10	0	0	8
Ref: Erman, Galperin, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 13, 487 (1968)	43.953	10	3	7	1
	45.343	80	0	7	4
Sistema: Ortorrónico	45.950	20	0	8	0
a:15.91 b:15.8 c:17.19 A:1.007 C:1.088	46.879	20	2	7	4
a: b:115.4 g: Z:32 mp:	53.090	50	9	2	0
Ref: Ibd.	53.357	20	9	2	1
	54.244	80	9	2	2
Dx:7.5 Dm:7.3 SS/FOM:F <sub>10</sub> =(0.025,864)	56.414	50	7	2	7
ea: hwb: sg: Sign:	56.641	10	8	1	6
Ref:	64.988	20	0	0	12
	66.822	20			
Longitud de Onda: 1.5418	72.676	50			
	73.001	20			
	74.336	50			
	75.514	50	0	12	4
	76.154	20			
	84.550	20			
	88.883	20			
	91.198	50			

1997.JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved. PCPDFWIN, v.130.

### CeO<sub>2</sub>

94-0394		Wavelength= 1.540601				
CeO2	2 $\theta$	Int	h	k	l	
Cerium Oxide	20.555	100	1	1	1	
	33.082	30	2	0	0	
	47.470	52	2	2	0	
Cerianite-(Ce), syn	56.335	42	3	1	1	
Rad: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	59.087	8	2	2	2	
Cut off: 22.1 Int.: Diffract. I/ICor.:	69.402	8	4	0	0	
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 20, 36 (1963)	76.700	14	3	3	1	
	79.070	8	4	2	0	
	88.412	14	4	2	2	
	88.397	11	5	1	1	
	107.266	4	4	4	0	
Sys: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}m$ (228)	114.730	13	5	3	1	
a: 6.41134(12) b: c: A: C:	117.318	6	6	0	0	
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 4 mp:	129.393	9	6	2	0	
Ref: Ibd.	137.972	6	6	3	3	
	141.668	5	6	2	2	

Dx: 7.215 Dm: SS/FOM: F<sub>10</sub> = 130(.0077, 16)

Color: light gray, yellowish brown  
 Peak height intensity. Pattern taken at 20(1) C. CAS #: 1308-38-3. This yttria stabilized phase was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by Dragco, Dominguez (1982) from co-precipitation of the oxides. The powder was calcined at 820 C and then formed into a billet without binder, isostatically pressed, and then hot-pressed in an alumina die for 30 minutes at 1350 C with an applied stress of 28 MPa. The structure of fluorite was determined by Bragg (1914). Ca F<sub>2</sub> type. Fluorite Group, oxide Subgroup. Also called: ceria. Silver used as an internal stand. FSC: cP12. To replace 4-593. See ICSD 28753, 28785 and 29048 (PDF 75-120, 76-161 and 75-380). Wwt: 172.12. Volume[CD]: 158.46.

© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.  
 PCPDFWIN v. 2.4

---

## APÉNDICE B

### Cálculos para la síntesis de CeO<sub>2</sub>

Compuesto	Peso Molecular
(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .Ce.XH <sub>2</sub> O	335.261
CeO <sub>2</sub>	172.113

Para preparar 3g de CeO<sub>2</sub>

$$PM_{\text{CeO}_2} = 172.113 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{3g}{172.113g/mol} = 0.017430 \text{ mol}$$

$$g. \text{ reales de acetato} = \left(335.261 \frac{g}{mol}\right) (0.017430) = 5.84359 \text{ mol}$$

Compuesto	Peso Molecular	Densidad
Etilenglicol	62.07	1.112g/mL

Para 0.015 moles de Etilenglicol

$$m = 0.015 \text{ mol} \left(62.07 \frac{g}{mol}\right) = 0.93105g$$

$$0.93105 * 1.2 = 1.117g$$

$$v = \left(\frac{1.117g}{1.112g/mL}\right) = 1.004 \text{ ml de Etilenglicol}$$

Mas el 20% en exceso tenemos un volumen de V=1.94583 mL

Ahora para el agua si sabemos que: w=n PM

$$W = 0.017430 \text{ mol}(69.07g/mol) = 1.2038g$$

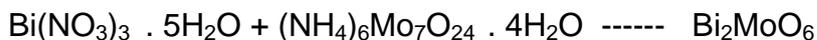
1g - 10mL de agua

$$V = 21.6376 \text{ mL}$$

---

### Cálculos para la síntesis de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ :

Reacción



Preparar 3g de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

Etapa 1

Pesar 2.3626 g de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Aforar  $\text{HNO}_3$  (65%) a 15 mL de solución (9 mL de  $\text{HNO}_3$ /100 mL  $\text{H}_2\text{O}$  )

Etapa 2

3. Pesar 6.028 g de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

4. Disolver gota a gota la solución de la etapa 1 a la solución de la etapa 2, agitando vigorosamente.

5. Se formara un precipitado y se ajustara a pH 5 con una solución de Hidróxido de Amonio ( $\text{NH}_4(\text{OH})$ ) diluido.

6. Filtrar el precipitado enjugando con suficiente agua destilada hasta llegar a pH 7

7. Llevar a tratamiento hidrotérmico asistido por micro ondas.

8. Secar en la estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 24 horas

9. Calcinar la muestra resultante a  $500^\circ\text{C}$  durante 3 horas.