



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE BIOLOGÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**Estudio de Degradación de Lignina Asistida por
Fotosemiconductores TiO_2 , CeO_2 , Bi_2MoO_6 y $Bi_2W_2O_9$
Impurificados con Nitrógeno en Presencia de Energía UV y
visible.**

TESIS

que para obtener el grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

presenta la

I.Q. Verónica Janette Cedeño Garcidueñas

Director de Tesis:

M.C. Gabriel Martínez Herrera

Codirector de Tesis:

Dr. J. Ricardo Rangel Segura

Morelia, Michoacán, enero del 2011

RESUMEN**ESTUDIO DE DEGRADACIÓN DE LIGNINA ASISTIDA POR FOTOSEMICONDUCTORES TiO_2 , CeO_2 , Bi_2MoO_6 y $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ IMPURIFICADOS CON NITRÓGENO EN PRESENCIA DE ENERGÍA UV Y VISIBLE.**

Por

Verónica Janette Cedeño Garcidueñas

Enero del 2010

Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental

Dirigida por: M.C. Gabriel Martínez Herrera

Co-Dirigida por: Dr. J. Ricardo Rangel Segura

El presente trabajo fue dirigido a realizar estudios de degradación fotocatalítica de lignina artificial y de lignina contenida en aguas residuales provenientes de la industria papelera. La fotodegradación catalítica se llevó a cabo en presencia de luz ultravioleta y luz visible, empleando como catalizadores a los semiconductores TiO_2 , CeO_2 , Bi_2MoO_6 y $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$. A su vez, estos catalizadores fueron impurificados con nitrógeno a través de un método químico de reflujo en presencia de etilendiamina.

Inicialmente se probaron los catalizadores en la degradación de azul de metileno con el objetivo de efectuar un estudio comparativo acerca de su eficiencia. De acuerdo a los resultados de esta primera etapa del trabajo, se eligió al Bi_2MoO_6 para realizar estudios de optimización en el contenido de nitrógeno como función del tiempo de reflujo. Posteriormente se evaluó su eficiencia en la degradación fotocatalítica de lignina, realizándose estudios de medición de color y de DQO (Demanda Química de Oxígeno) contenida en agua residual de una industria papelera.

En una etapa subsecuente se llevó a cabo el depósito de películas de Bi_2MoO_6 empleando la técnica RF Sputtering, para posteriormente evaluar estas películas en la degradación fotocatalítica de lignina.

Los catalizadores fueron caracterizados por microscopía de barrido (MEB), espectroscopias de fotoelectrones de rayos x (XPS), difracción de rayos x (DRX), espectroscopia UV- Vis, infra-rojo (IR) y se determinó al área superficial de los catalizadores mediante el método BET. En cuanto a las películas, estas fueron caracterizadas por MEB, DRX y MFA.

El N- Bi_2MoO_6 fue favorable en la degradación fotocatalítica de lignina con un 35.13%, en agua residual. Determinándose de manera indirecta la degradación mediante la medición del color empleando la prueba de Pt-Co con la cual se determinó un 58% de color, mientras que la medición mediante la demanda química de oxígeno fue del 60%. La película de Bi_2MoO_6 presentó un 30.5% de degradación fotocatalítica de lignina.

**PHOTO DEGRADATION OF LIGNIN USING TiO_2 , CeO_2 , Bi_2MoO_6 AND $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$
NITROGEN-DOPED SEMICONDUCTORS UNDER ULTRAVIOLET AND VISIBLE
ENERGY**

A Tesis submitted to the Faculty of Chemical Engineering

by

Verónica Janette Cedeño Garcidueñas

In partial fulfillment of the requirements of the degree of Master in Sciences in
Environmental Engineering

January of 2011

Supervisor : M.C. Gabriel Martínez Herrera

Co-Supervisor : Dr. J. Ricardo Rangel Segura

Herein is reported for the first time the photodegradation of the lignin molecule under **TiO_2 , CeO_2 , Bi_2MoO_6 and $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$** nitrogen-doped catalysts. The starting materials were made by means of a simple coprecipitation method while their N-doped counterparts were synthesized in a continuous reflux system using triethylene amina as nitrogen source. Afterwards it was performed an optimization study of nitrogen content as a function of refluxing time. The resulting materials were characterized by means of SEM, X-Ray diffraction, IR, XPS and photocatalytic activity measurements for methylene blue and lignin under visible light and UV radiation.

Further it was performed a study of **Bi_2MoO_6** deposition as a thin film using the RF sputtering technique. The films were also tested as photocatalyst in the degradation of the lignin molecule. These films were characterized by means of SEM, XRD and AFM.

N-Bi₂MoO₆ showed 35.13% degradation of lignin. In terms of color (Pt-Co units) the degradation reached was 58 % and 60% as COD. The Bi₂MoO₆ thin film showed 30.5% lignin degradation.

DEDICATORIA

A DIOS

Por guiar mis pasos hacia las personas y medios adecuados para lograr esta meta y rodearme de cosas tan bellas.

A MIS PADRES

Aurora Olivier Garcidueñas Soto y Miguel Angel Cedeño Martínez,
por los valores, la educación y el amor
que me han dado y ayudado a crecer.

A MIS HERMANOS

Aurora del Carmen, Miguel Angel y Ana Lilia
por su cariño, la gran amistad, el apoyo
y el consejo por todo este recorrido.

A MI SOBRINITA

Andy porque a pesar de que aun está pequeñita
me ha enseñado a vivir con alegría e ilusión.

	Página
Resumen	i
Abstract	iii
Dedicatoria	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tablas	x
Agradecimientos	xi
	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	
1.1 Generalidades	3
1.1.1 Contaminación del agua y la industria de celulosa y papel	3
1.1.2 Lignina	4
1.2 Objetivo	6
1.2.1 Objetivos Particulares	6
1.3 Justificación	7
1.4 Hipótesis	7
	8
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	
2.1 Fotocatálisis Heterogénea	8
2.1.1 Semiconductores	10
2.1.2 Óxido de Titanio (TiO ₂)	12
2.1.3 Óxido de Cerio (CeO ₂)	14
2.1.4 Molibdato de Bismuto (Bi ₂ MoO ₆)	15
2.1.5 Tungstato de Bismuto (Bi ₂ W ₂ O ₉)	16
2.2 Impurificación con Nitrógeno	18

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN	21
3.1 Materiales	23
3.1.2 Preparación de TiO ₂ y CeO ₂	24
3.1.2 Preparación de Bi ₂ MoO ₆ y Bi ₂ W ₂ O ₉	25
3.1.3 Impurificación Química	26
3.2 Depósito de película por RF sputtering	28
3.3 Estudios de actividad fotocatalítica	33
3.3.1 Azul de Metileno	33
3.3.2 Lignina	34
3.3.3 Agua Residual Industrial	35
3.4 Caracterización	37
3.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	37
3.4.2 Difracción de Rayos X (XRD)	38
3.4.3 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	39
3.4.4 Espectroscopía UV-Vis en forma de reflectancia difusa (UV- Vis medición de gap).	40
3.4.5 Espectroscopia Infrarrojo (IR)	40
3.4.6 Medición de área superficial por el método BET	42
3.4.7 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)	43
CAPÍTULO 4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	44
4.1 Caracterización de polvos	44
4.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	44

4.1.1.1 Óxido de Titanio (TiO ₂)	44
4.1.1.2 Óxido de Cerio (CeO ₂)	45
4.1.1.3 Molibdato de Bismuto (Bi ₂ MoO ₆)	47
4.1.1.4 Tungstato de Bismuto (Bi ₂ W ₂ O ₉)	48
4.1.2 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	50
4.1.2.1 TiO ₂	50
4.1.2.2 CeO ₂	51
4.1.2.3 Bi ₂ MoO ₆	51
4.1.2.4 Bi ₂ W ₂ O ₉	52
4.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)	53
4.1.3.1 Óxido de titanio	53
4.1.3.2 Óxido de Cerio	54
4.1.3.3 Molibdato de bismuto	55
4.1.3.4 Tungstato de bismuto	57
4.1.4 Análisis por espectroscopía de fotoelectrones de rayos x (XPS)	59
4.1.5 Espectroscopía UV-Vis y medición de la brecha de energía (gap)	61
4.1.6 Espectroscopía de infrarrojo (IR)	63
4.1.7 Medición de área superficial específica (método BET)	65
4.2 Prueba de actividad fotocatalítica de los catalizadores, en la degradación de azul de metileno	66
4.2.1 Prueba de actividad fotocatalítica bajo irradiación ultra- violeta (UV)	67

4.2.2 Prueba de actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible	69
4.3 Prueba de actividad fotocatalítica de los catalizadores, en la degradación de lignina sintética	71
4.4 Estudios de optimización del contenido de nitrógeno en el catalizado N-Bi ₂ MoO ₆	73
4.5 Prueba fotocatalítica con agua residual de una industria papelera	76
4.6 Películas delgadas	79
4.6.1 Caracterización de película	79
4.6.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido	79
4.6.1.2 Difracción de Rayos X	81
4.6.1.3 Microscopía de Fuerza Atómica	83
4.6.2 Prueba de actividad fotocatalítica de película de Bi ₂ MoO ₆ , en la degradación de lignina	84
4.7 Discusión General	85
CAPITULO 5. CONCLUSIONES	88
RECOMENDACIONES	90
BIBLIOGRAFÍA	91
APÉNDICES	96

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 Calidad del agua	3
Figura 1.2 Estructura generalizada de la Lignina	5
Figura 2.1 Esquema general del proceso de fotocatalisis en el semiconductor TiO_2	9
Figura 2.2 Diferencias energéticas entre un conductor, semiconductor o aislante.	11
Figura 2.3 Fases cristalinas del TiO_2 ; (a) Anatasa; (b) Rutilo, (c) broquita	13
Figura 2.4 Fase Cristalina del CeO_2 , Cerianita	14
Figura 2.5 Fase Cristalina $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$	15
Figura 2.6 Fase Cristalina Bi_2WO_6	17
Figura 2.7 Tipos de dopaje; (a) dopaje tipo “n”; (b) dopaje tipo “p”	19
Figura 2.8 Esquemas de los posibles cambios que pueden ocurrir en la banda electrónica de la anatasa del TiO_2 ; (a) Banda prohibida del TiO_2 ; (b) Dopante localizado cerca de la BV y BC; (c) Disminución de la banda prohibida debido al ensanchamiento de la BV	20
Figura 3.1 Esquema general de la metodología	22
Figura 3.2 Diagrama general de síntesis del TiO_2 y CeO_2 mediante el proceso sol-gel	24
Figura 3.3 Síntesis de Bi_2MoO_6 y $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ por el método de co-precipitación	25
Figura 3.4 Síntesis del material impurificado	26

Figura 3.5 Equipo de reflujo utilizado para la impurificación	27
Figura 3.6 Pastillas adheridas al backing plate de cobre	29
Figura 3.7 Descripción del equipo de depósito	30
Figura 3.8 Película de Bi_2MoO_6	31
Figura 3.9 Reactor Fotocatalítico tipo batch	34
Figura 3.10 Secuencia a seguir en la degradación fotocatalítica de la lignina	35
Figura 3.11 Reactor Fotocatalítico	36
Figura 3.12 Microscopio Electrónico de Barrido, SEM modelo JSM-5300 Noran Instruments	37
Figura 3.13 Equipo de Difracción de Rayos X, Philips PW3040/00X'Pert MPD	38
Figura 3.14 sistema ESCA/SAM modelo 560 de Perkin-Elmer	39
Figura 3.15 Equipo de espectroscopia infrarrojo	41
Figura 3.16 Equipo de medición de área superficial	42
Figura 3.17 Equipo de microscopía de fuerza atómica, Veeco	43
Figura 4.1 TiO_2 sin impurificar (a) 1000x; (b) 5000x	44
Figura 4.2 TiO_2 impurificado con nitrógeno (c) 1000x; (d) 5000x	45
Figura 4.3 CeO_2 sin impurificar (a) 1000x; (b) 5000x	46
Figura 4.4 N- CeO_2 impurificado (c) 1000x; (d) 5000x	46
Figura 4.5 Bi_2MoO_6 sin impurificar (a) 1000x; (b) 5000x	47
Figura 4.6 N- Bi_2MoO_6 impurificado (a) 1000x; (b) 5000x	48
Figura 4.7 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ sin impurificar (a) 1000x; (b) 5000x	49

- Figura 4.8** N- $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ impurificado (c) 1000x; (d) 5000x
- Figura 4.9** Difractograma de rayos X para el TiO_2 y N- TiO_2 54
- Figura 4.10** Difractograma de rayos X para el CeO_2 y N- CeO_2 55
- Figura 4.11** Difractograma de rayos X para el Bi_2MoO_6 y N- Bi_2MoO_6 56
- Figura 4.12** Difractograma de rayos X para el $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ y N- $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 57
- Figura 4.13** Análisis XPS de los compuestos (a) N- $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (c) N- Bi_2MoO_6 . Así mismo, (c) y (d) muestran las ventanas de energía que corresponden a la identificación del nitrógeno para cada uno de estos compuestos 60
- Figura 4.14** (a) Espectros de reflectancia difusa; (b) Unidades Kubelka-Munk vs. Energía de fotón 61
- Figura 4.15** Espectros de IR (a) TiO_2 vs N- TiO_2 ; (b) CeO_2 vs N- CeO_2 ; (c) Bi_2MoO_6 vs N - Bi_2MoO_6 ; (d) $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ vs N- $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 63
- Figura 4.16** Porcentaje de degradación de Azul de metileno bajo la acción de luz ultravioleta, (a) TiO_2 vs N- TiO_2 ; (b) CeO_2 vs N- CeO_2 ; (d) Bi_2MoO_6 vs N- Bi_2MoO_6 ; (e) $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ vs N- $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 67
- Figura 4.17** Porcentaje de degradación de Azul de metileno bajo la acción de luz visible, (a) TiO_2 vs N- TiO_2 ; (b) CeO_2 vs N- CeO_2 ; (c) Bi_2MoO_6 vs N- Bi_2MoO_6 ; (d) $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ vs N- $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 69
- Figura 4.18** Porcentaje de degradación de lignina con (a) TiO_2 vs N- TiO_2 ; (b) Bi_2MoO_6 vs N- Bi_2MoO_6 ; (c) $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ vs N- $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$, en presencia de luz ultravioleta. 71
- Figura 4.19** Porcentaje de degradación de lignina con polvos impurificados con reflujos de 6, 8, 12 y 16 horas, en presencia de luz ultravioleta 73

- Figura 4.20** Porcentaje de degradación de lignina con polvos impurificados con reflujos de 6, 8, 12 y 16 horas, en presencia de luz visible
- Figura 4.21** Porcentaje de degradación de color (U. Pt-Co) 76
- Figura 4.22** Porcentaje de degradación de DQO 77
- Figura 4.23** Imágenes del MEB del Bi_2MoO_6 (a) 1000x (b) 5000x 80
Imágenes (c) y (d) son ampliificaciones de una zona específica para mostrar el crecimiento particular de los cristales
- Figura 4.24** Proyección cristalográfica del Bi_2MoO_6 en su fase 81
ortorrómbica
- Figura 4.25** (a) Substrato de Si (111). (b) Película de Bi_2MoO_6 crecida 82
sobre este sustrato
- Figura 4.26** Imagen de Microscopía de Fuerza Atómica del Bi_2MoO_6 (a) 1 83
 μm ; (b) 400nm
- Figura 4.27** Fotodegradación de lignina mediante película de Bi_2MoO_6 84

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 3.1 Compuestos involucrados en las síntesis de catalizadores	23
Tabla 3.2 Diseño de experimento para el depósito de películas	32
Tabla 3.3 Zonas espectrales infrarrojas	41
Tabla 4.1 Análisis de EDS para el TiO_2 y N- TiO_2	50
Tabla 4.2 Análisis de EDS para el CeO_2 y N- CeO_2	51
Tabla 4.3 Análisis de EDS para el Bi_2MoO_6 y N- Bi_2MoO_6	52
Tabla 4.4 Análisis de EDS para el $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ y N- $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$	52
Tabla 4.5 Comparación de valores de brecha de energía prohibida	62
Tabla 4.6 Área superficial específica	65
Tabla 4.7 Tiempo en el que se alcanza el 50% y 70% de degradación de azul de metileno, en presencia de luz ultravioleta	68
Tabla 4.8 Tiempo en el que se alcanza el 50% y 70% de degradación de azul de metileno, en presencia de luz visible	70
Tabla 4.9 Tiempo en el cual se alcanza un 20 y 30% de degradación de lignina cuando se emplea radiación de luz ultravioleta	72
Tabla 4.10 Tiempo para lograr 20 y 50 % de degradación de lignina, con materiales impurificados a diferentes tiempos de reflujo, bajo irradiación de luz ultravioleta	74

Tabla 4.11 Tiempo para lograr 20 y 50 % de degradación de lignina, con 75 materiales impurificados a diferentes tiempos de reflujo, bajo irradiación de luz visible

AGRADECIMIENTOS

A LA UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

Mediante la división de Estudios de Posgrado

De la Facultad de Ingeniería Química

que ha sido la forjadora en el desarrollo de mi conocimiento.

A LA COORDINACIÓN DE POSGRADO DE LA UMSNH

Por la beca otorgada para la realizar los estudios de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental.

Al Dr. Medardo Serna González por su apoyo recibido durante la maestría.

AL CENTRO DE INNOVACIÓN, INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO EN INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA (CIIDIT) DE LA UNIVERSIDAD AUNTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Por las facilidades brindadas y el apoyo de los equipos durante mi estancia de investigación.

Especialmente al Dr. Eduardo G. Pérez Tijerina por la invitación recibida para realizar una estancia en dicho centro.

M.C. Luis Gerardo Silva Vidaurri, C.M.C. Virginia Carolina Castro Peña, M.C. Francisco Pomar Solis y M.C. Jorge L. López Villareal por su apoyo en el desarrollo de mi investigación en el Laboratorio de nanotecnología del CIIDIT, sus valiosas aportaciones a mi trabajo y por su amistad.

Al Dr. Jorge Luis Menchaca Arredondo por el apoyo técnico en el MFA.

AL CIMAV

Al Dr. Eduardo Martínez Guerra por su apoyo en Difracción de Rayos X, el Microscopio Electrónico de Barrido y análisis de TGA.

AL CIVESTAV MÉRIDA

Dr. Pascual Bartolo Pérez por su colaboración y apoyo con los equipos de Microscopia Electrónica de Barrido, EDS, XPS.

AL CENTRO DE CIENCIA DE LA MATERIA CONDENSADA

Dr. Andrey Simakov por su apoyo en Espectroscopia UV-Vis.

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Por la beca brindada durante el último semestre de estudios de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental.

A ESPACIO COMÚN DE EDUCACIÓN SUPERIOR

Por el apoyo para realizar la estancia científica en el CIIDIT de la UANL.

AL POSGRADO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Dr. José Apolinar Cortés por las facilidades brindadas para el uso del equipo del laboratorio de Ambiental.

Dr. Manuel Albiter Arroyo el apoyo técnico en el IR.

AL GRUPO PAPELERO SCRIBE

I.Q. Luis Germán Castillo Maciel por las facilidades prestadas.

AL M.C. GABRIEL MARTÍNEZ HERRERA

Asesor de este proyecto, por su apoyo en mi formación profesional.

AL DR. JOSÉ RICARDO RANGEL SEGURA

Co-asesor de este proyecto

por su valiosa instrucción y aportación en este proyecto, además porque después de dos años comprendí que, un gran proyecto lleva consigo una gran exigencia y ésta, tiene su lado humano.

AL COMITÉ TUTORAL DE TESIS

Dra. Ilya Espítia Cabrera, Dr. José Apolinar Cortés, Dr. Pascual Bartolo Pérez.

A MIS AMIGOS

M.C. Lidia Chávez Chávez, M.C. Janneth López Mercado. M.C. Amir Ramiro Guzmán Chávez, M.C. Lizbeth Pasaye Anaya, C.M.C. Idolina Molina León, M.C. Anabel Cruz Flores, C.M.C. Christian Omar Martínez Cámara, C.M.C. Adrián I. Cervantes Servín, por su amistad y apoyo durante este periodo de formación.

A Miriam, Lupita, Carmen, Xareni, Liz y Amir gracias por formar parte de mi vida, acompañarme en este recorrido, son muy importantes para mí.

Gerardo y Caro por su grata convivencia, amistad y apoyo

Los extraño mucho.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El proceso de evolución de la economía agrícola tradicional a una economía caracterizada por procesos de producción mecanizados, surge a finales del siglo XVIII y principios del siglo XIX un periodo denominado revolución industrial; en el cual la vida social y las actividades económicas sufren cambios significativos con la incorporación del capital y la creación de nuevas tecnologías, incrementando la productividad, elevando el nivel de consumo de la población y desarrollando un amplio mercado de bienes y servicios.

Es a partir de aquí el inicio del crecimiento económico, científico y tecnológico, sin embargo, es también el comienzo del uso intensivo, extensivo e irracional de los recursos naturales, causando grandes estragos al medio ambiente.

Después de 150 años, las cuestiones por la devastación ambiental empiezan a surgir, dando origen a programas y planes de envergadura. Hacia el año de 1987 la publicación del informe titulado “Nuestro Futuro Común” (ONU, 1988), sugiere como base y esencia principal el desarrollo sustentable, que plantea la posibilidad de combinar un crecimiento económico basado en políticas sustentables y la expansión de la base de los recursos ambientales. Con esto se impulsa la búsqueda de nueva tecnología que permita la mejora de los procesos industriales y también el saneamiento de los recursos dañados.

Un ejemplo de ello es el agua, un recurso imprescindible para la vida humana y para su desarrollo socio-económico, pero la carga contaminante de los efluentes reduce notablemente la disponibilidad de agua utilizable, he aquí la gran necesidad de su tratamiento.

Existen diversos tipos de tratamientos tales como: los preliminares, primarios, secundarios, terciarios y avanzados. Los tratamientos preliminares y primarios consisten en la remoción de sólidos flotantes y suspendidos, respectivamente, los secundarios están conformados principalmente por procesos biológicos, los terciarios sirven para dar características potables al agua y los avanzados son aquellos cuyo objetivo es remover los contaminantes que no se eliminaron en las etapas anteriores.

El uso de tratamientos avanzados permite tener una mejor calidad del agua, además de su posterior reutilización. Una de las alternativas que están comprendidas dentro de los tratamientos es el uso de la fotocatalisis heterogénea, que consiste en la utilización de un semiconductor, el cual, al ser irradiado con luz, provoca la excitación de los electrones que se encuentran en la banda de valencia promoviéndolos hacia la banda de conducción, dejando huecos con un alto poder oxidante que reaccionarán con facilidad sobre la superficie de los contaminantes adsorbidos (Kusvuran y col. 2004). La fotocatalisis heterogénea es una alternativa amigable con el medio ambiente y además una solución prometedora para el tratamiento de aguas residuales.

El presente trabajo comprende la síntesis y búsqueda de materiales fotocatalíticos impurificados con nitrógeno, que puedan ser capaces de degradar un polímero natural como la lignina, que se encuentra presente en las aguas residuales de la industria de celulosa y papel, así mismo, el uso de películas crecidas por erosión mediante una fuente generadora de radio frecuencia (conocido como RF sputtering).

1.2 Generalidades

1.1.1 Contaminación del agua y la industria de celulosa y papel.

El agua es parte esencial de nuestra naturaleza, contribuye al desarrollo de nuestras actividades físicas, industriales, pesca, agricultura, tiene un sin número de funciones, además el crecimiento demográfico y la urbanización, demandan su distribución y saneamiento. De acuerdo con la Organización Mundial de Salud (OMS), el 17 % de la población mundial hacia el año 2004 carecía de agua potable.



Figura 1.1 Calidad del agua

De acuerdo con la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA, 2010) México cuenta con el 40.6% de sus aguas superficiales con excelente calidad y el 4.1% de agua fuertemente contaminada, por desperdicios arrojados a los efluentes, tales como: materia orgánica, agentes infecciosos, productos químicos, generando severos daños y limitando su disponibilidad.

Una de las principales fuentes de emisión de contaminantes son las industrias, así como la industria de celulosa y papel, que ocupa el tercer lugar a nivel mundial en el uso intensivo de agua, siendo los Estados Unidos de América el productor de más de la mitad de la pulpa y Europa Occidental el segundo productor con 8×10^{10} toneladas de papel por año (Thompson G. y col., 2001), y por tanto, este tipo de industrias (Akmehmet B. I. y Arslan I., 1998) producen una enorme cantidad de aguas residuales, donde el contenido de color es elevado, y el cual se debe principalmente al alto contenido de óxidos y lignina parcialmente degradada (Kringstad K.P. y col., 1984, Sahoo D.K. y Gupta R., 2005), provocando crecimiento de fangos, impacto térmico, formación de espuma, problemas de color y la pérdida de belleza en el ambiente (Pokhrel D. y Viraraghavan T., 2004).

El contenido de lignina, cloruros y sulfatos, hacen de estas aguas residuales peligrosas, debido a la formación de cloro-ligninas y cloro-fenoles, que pueden ser contaminantes cancerígenos (De los Santos W., 2007), además el alto contenido de color, de materia orgánica poco degradable, refieren Yeber M.C. y col. (2000), es lo que dificulta su tratamiento por procesos biológicos, de adsorción en carbón activado y filtros biológicos, debido a que no siempre remueven completamente los componentes tóxicos.

1.1.2 Lignina

La composición química de la madera está formada principalmente está de celulosa (45 -60%), hemicelulosa (15 - 50%) y lignina (10 - 30 %).

La lignina representa de un 15% hasta un 30% del peso de la planta, sin embargo, esto depende del tipo de madera que sea utilizada, es un polímero aromático tridimensional del grupo 4 – Hidroxi – 4 – metoxi – fenil - propano, su forma estereo-irregular y amorfa propicia a que sea una molécula difícil de degradar.

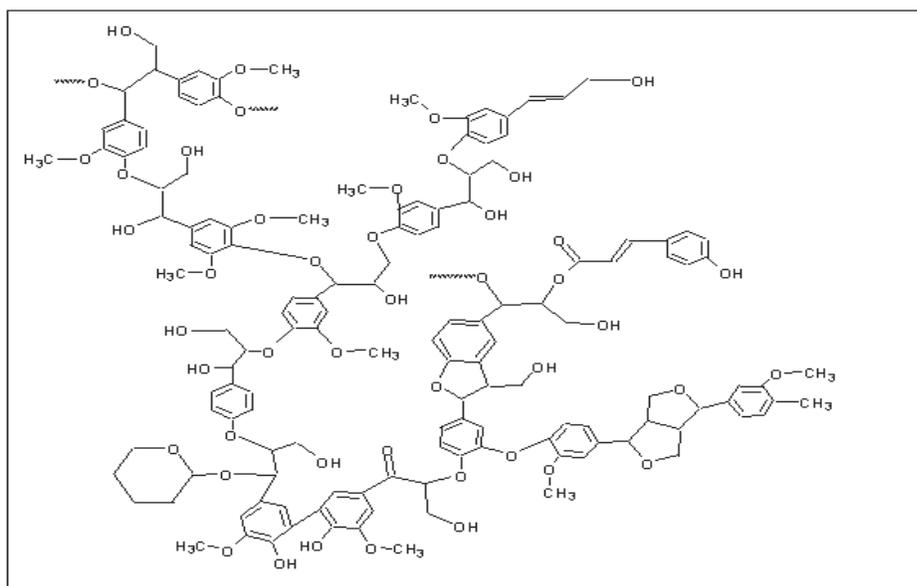


Figura 1.2 Estructura generalizada de la Lignina

Alcanza pesos moleculares elevados (5.000 – 10.000); es insoluble cuando está en el material lignocelulósico original y aunque aún no se sabe con exactitud la estructura de la lignina, la figura 1 muestra un bosquejo generalizado de la constitución de este polímero.

La descomposición de la lignina genera múltiples reacciones bioquímicas que pueden ser simultáneas, así como la escisión de enlaces intermonoméricos, desmetilación, hidroxilación, modificaciones en la cadena lateral y fisión de anillos aromáticos (De los Santos R.W., 2007).

1.2 Objetivo

Degradar lignina en presencia de luz ultra violeta y de luz visible, empleando los catalizadores TiO_2 , CeO_2 , Bi_2MoO_6 y $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ impurificados con nitrógeno.

1.2.2 Objetivos Particulares

(1) Sintetizar polvos nanoestructurados a través del método sol-gel de TiO_2 , CeO_2 , Bi_2MoO_6 y $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

(2) Impurificar cada uno de los polvos con nitrógeno, mediante un proceso químico.

(3) Caracterizar los sistemas mediante las técnicas de:

(a) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

(b) Difracción de rayos X (DRX).

(c) Espectroscopia de Infrarrojo (IR).

(d) Medición del área superficial de los compuestos preparados a través del método BET.

(e) Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

(4) Evaluar la actividad fotocatalítica de los sistemas TiO_2 , CeO_2 , Bi_2MoO_6 y $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ en la degradación de la lignina.

(5) Determinar la brecha de energía (gap) para los sistemas en estudio mediante la espectroscopía UV-Vis.

(6) Optimizar el contenido de nitrógeno en catalizador que presente las mejores características de fotodegradación de la lignina.

(7) Preparar películas del compuesto que resulte más activo fotocatalíticamente, mediante la técnica R.F. Sputtering

1.3 Justificación

El alto contenido de color de un agua residual de una industria papelera, puede sugerir la presencia de impurezas como la lignina. Este compuesto no puede ser eliminado en su totalidad por los métodos de tratamiento 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 a dióxido de carbono y agua.

1.4 Hipótesis

Los semiconductores TiO_2 , CeO_2 , Bi_2MoO_6 y $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ impurificados con nitrógeno, en presencia de radiación ultravioleta y luz visible podrán degradar a la lignina.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

1.2. Fotocatálisis Heterogénea

En los últimos años la búsqueda de alternativas para el tratamiento de aguas residuales, ha llevado a los científicos a desarrollar nuevas tecnologías, que permitan la descontaminación de los efluentes de una manera rápida y efectiva pero sobre todo de una manera limpia.

La fotocatálisis heterogénea es un método eficiente para la purificación del agua y el aire (Marinas A. y col. 2001), además Ksibi M. y col (2003) manifiestan que esta tecnología mineraliza totalmente diversos contaminantes orgánicos, así como: alcanos, alquenos, aldehídos, aminas y sulfuros, tal como lo reporta Teoh W.Y. y col. (2007), también Hoffman R.M. y col. (1995) aluden a los alcoholes alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos, colorantes, PCB's, alcanos halogenados, aromáticos simples, surfactantes y pesticidas, además, se hace mención de la reducción del depósito de algunos metales pesados como Cr(VI), Pt⁺⁴, Rh⁺³, Au⁺³ que van de las soluciones acuosas a las superficies.

Kurusvuran y col. (2004) enuncian que la fotocatálisis heterogénea es un 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[•].

En la figura 2.1 se puede visualizar de forma general, la distribución de las bandas en el semiconductor TiO_2 , así como el proceso de la fotocatalisis. 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.

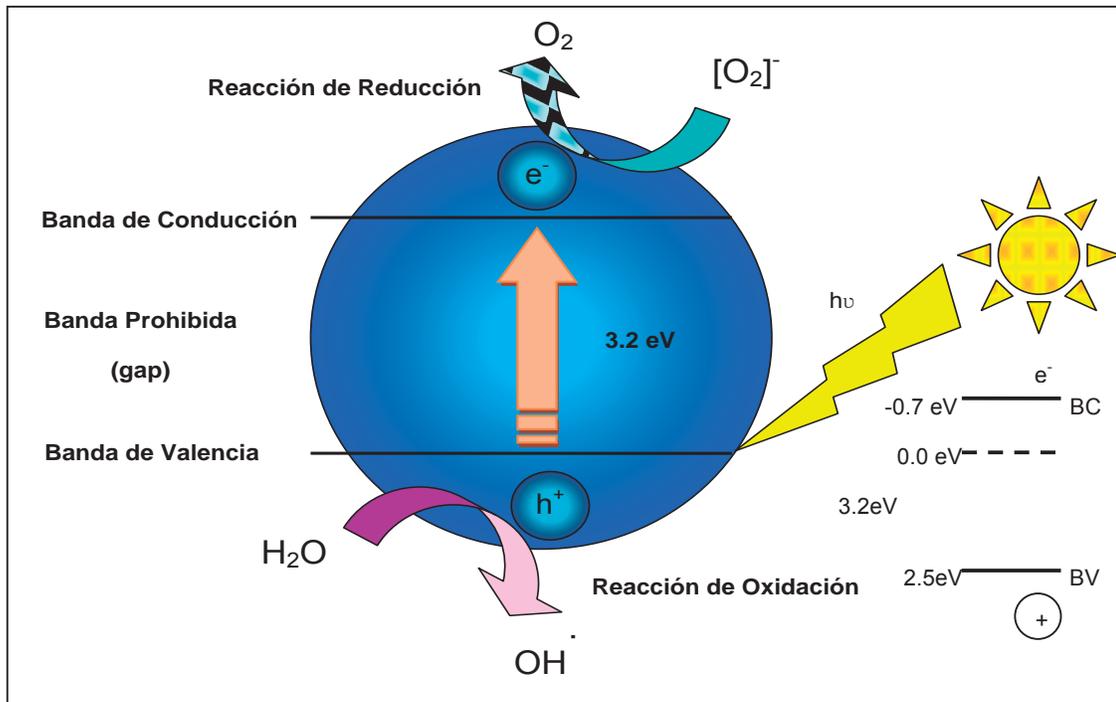
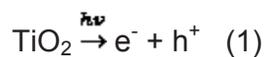
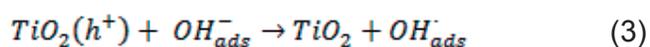
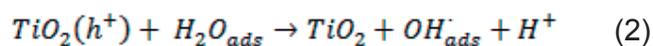


Figura 2.1 Esquema general del proceso de fotocatalisis en el semiconductor TiO_2

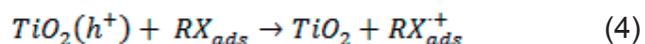
Los electrones que se encuentran en la banda de conducción son buenos reductores (+0.5 a -1.5 V). En la parte inferior, se observa la banda de valencia, la cual está conformada por los distintos niveles de valencia, además de los huecos que son poderosos oxidantes (+1.0 a 3.5V), y en la parte intermedia, la banda prohibida (gap) que es la separación de energía electrónica entre la banda de conducción y la banda de valencia (Hoffman R.M. y col. 1995). Andreozzi R. y col (1999) explican que el proceso de la fotocatalisis comienza con la absorción de radiación, la que genera la formación de los pares electrón – hueco:



Los electrones formados tienen un notable poder reductor, el cual con oxígeno disuelto y la reducción de algunos metales, tiende a la formación del ión radical O_2^- , mientras que los huecos existentes, adsorben H_2O o OH^- y forman radicales OH^\cdot .



También puede ocurrir la oxidación directa del sustrato, por la transferencia de electrones:



Asimismo, acontece la reacción inversa llamada combinación, cuando no existen los electrones adecuados o la energía se ha disipado en forma de calor, restringiendo una parte de los pares electrón – hueco, lo que propicia la disminución de su rendimiento.

Para el proceso de la fotocatalisis, es necesario el uso de semiconductores apropiados, y hoy en día la posible explotación de sus longitudes de onda en el rango visible, obtenidas mediante una impurificación en su estructura.

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).

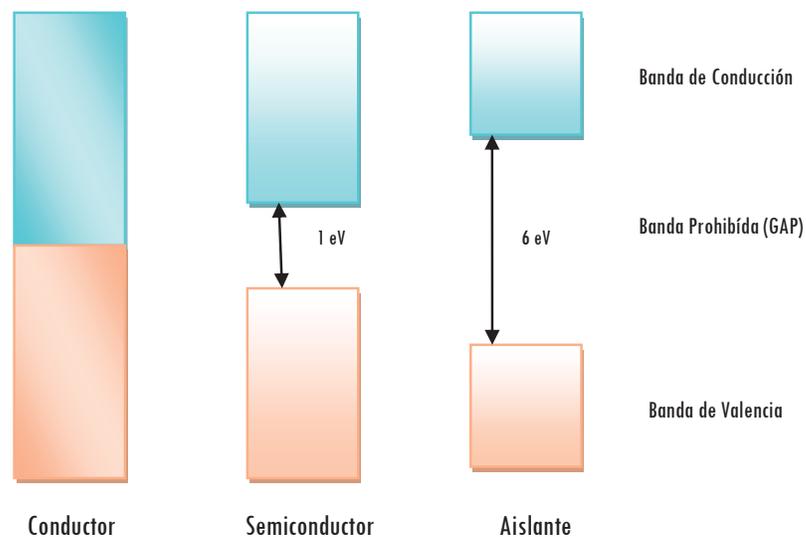


Figura 2.2 Diferencias energéticas entre un conductor, semiconductor o aislante.

2.1.2 Óxido de Titanio (TiO₂)

Gole J. y Stout J.D., (2004) comentan que el TiO₂ es uno de los semiconductores más investigado hoy en día, debido a su eficiencia, a que es poco costoso, a la estabilidad fotoquímica; Chen Y. y col. (2001) agregan que no es fotocorrosivo y no tiene influencia tóxica sobre los microorganismos, haciéndolo un material prometedor en el tratamiento de agua y el aire (Ohko Y. y col. 1997).

El TiO₂ tiene tres distintas fases cristalinas: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y broquita (ortorrómbica), las cuales tienen diferente banda prohibida y actividad química, sin embargo, “la fase anatasa siempre se ha encontrado como el mejor fotocatalizador” (Marinas A. y col. 2001).

El TiO₂, con estructura tipo rutilo posee una estructura C₄ y pertenece al grupo espacial P₄₂/mnm. Sus dimensiones son a = b = 4.5937 Å y c = 2.9587 Å. Para el caso de la estructura tipo anatasa su grupo espacial es I₄₁/amd. La densidad atómica de la anatasa es más baja que la del rutilo. Las dimensiones de su estructura son a = b = 3.77 y c = 9.486 Å. Para el caso del TiO₂, como broquita su estructura cristalográfica es C₂₁, y su grupo espacial es Pbca. La densidad de la broquita es más baja que la del rutilo y mayor que la de anatasa (ver figuras 2.3 a-c). Las dimensiones de sus lados son a = 9.184, b = 5.447 y c = 5.145 Å. El volumen de su celda cristalográfica es 62.07 (rutilo), 136.25 (anatasa), broquita 257.38 Å³.

De acuerdo con Zhao Z. y col. 2004, la fase anatasa tiene una banda de energía prohibida de 3.2 eV.

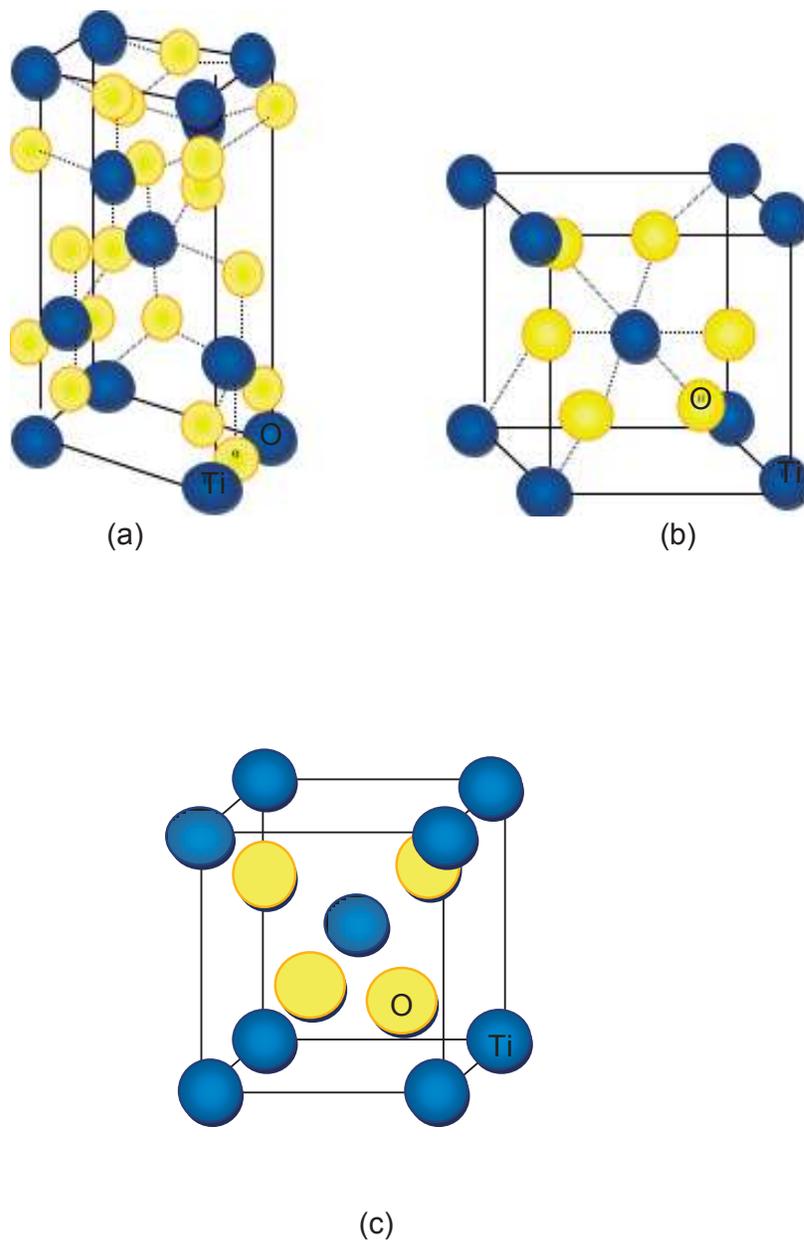


Figura 2.3 Fases cristalinas del TiO₂; (a) Anatasa; (b) Rutilo, (c) broquita.

2.1.3 Óxido de Cerio (CeO_2)

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 Ce^{4+} , muestra en su superficie una gran cantidad de radicales OH^\cdot , propiciando reacciones de oxidación – reducción.

El CeO_2 lo encontramos como cerianita en la naturaleza, presenta una celda unitaria cúbica simple centrada en las caras, como se muestra a continuación.

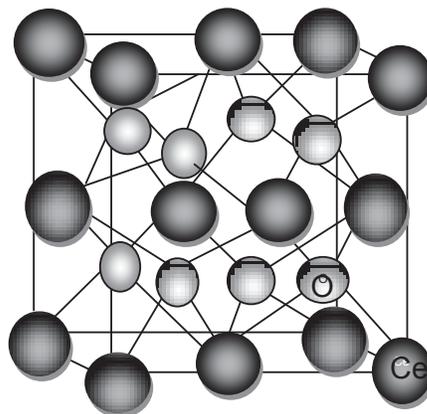


Figura 2.4 Fase Cristalina del CeO_2 , Cerianita.

2.1.4 Molibdato de Bismuto (Bi_2MoO_6)

Al igual que los anteriores, este material también 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 Zhang L. y col. (2010) mencionan que es efectivo en la degradación de compuestos orgánicos, bajo irradiación de luz ultravioleta, en el tratamiento de aguas. 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 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$.

Las fases $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 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 Aragón R., 2005).

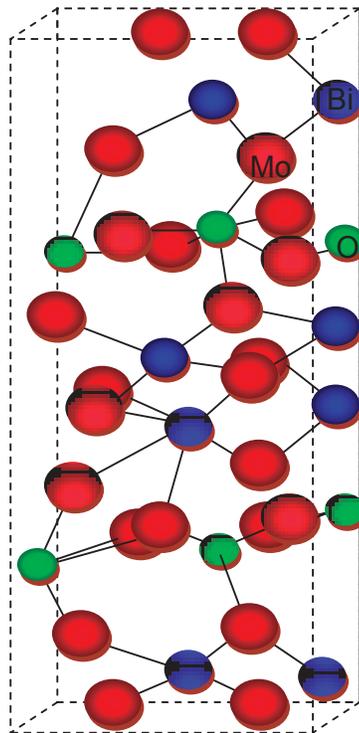


Figura 2.5 Fase Cristalina $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$

2.1.5 Tungstato de Bismuto ($\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$).

Este compuesto posee una estructura ortorrómbica con parámetros de celda $a = 5.43$, $b = 5.41$ and $c = 23.7 \text{ \AA}$ y grupo espacial $\text{Pna}21$. Su estructura es similar a aquellas que poseen otros compuestos que contienen al Bismuto en forma de capas Bi_2O_2 con dirección normal al eje cristalográfico C. En fuerte enlace que ocurre entre los iones Bi y el oxígeno ubicado en los extremos provoca una rotación de los octaedros formado por unidades WO_6 con respecto al eje C. Este compuesto es también conocido como fase beta- $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (Acta Cristalográfica, 1979).

Recientemente ha sido reportado como un fotocatalizador prometedor; por ejemplo, S. Obregón-Alfaro y col. (2010) reportan la destrucción de plancton marino en presencia de la estructura $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ bajo luz ultravioleta. Así mismo se reportan otras aplicaciones como la fotodegradación de rodamina-B en presencia de luz visible (S. Obregón Alfaro y col. 2010) o la producción de hidrógeno y oxígeno a partir de agua (Kudo, A 2001).

Se desprende de ello, que este compuesto está siendo investigado con diferentes materiales impurificantes para modificar su gap energético y con ello, aumentar su eficiencia en el rango visible de absorción.

Este material es uno de los miembros de la familia Aurivillius de forma general $\text{Bi}_2\text{W}_n\text{O}_{3n+3}$. Algunas propiedades descritas de este material indican que es piezoeléctrico, piroeléctrico, catalítico. Posee una estructura similar al Bi_2WO_6 como se muestra a continuación.

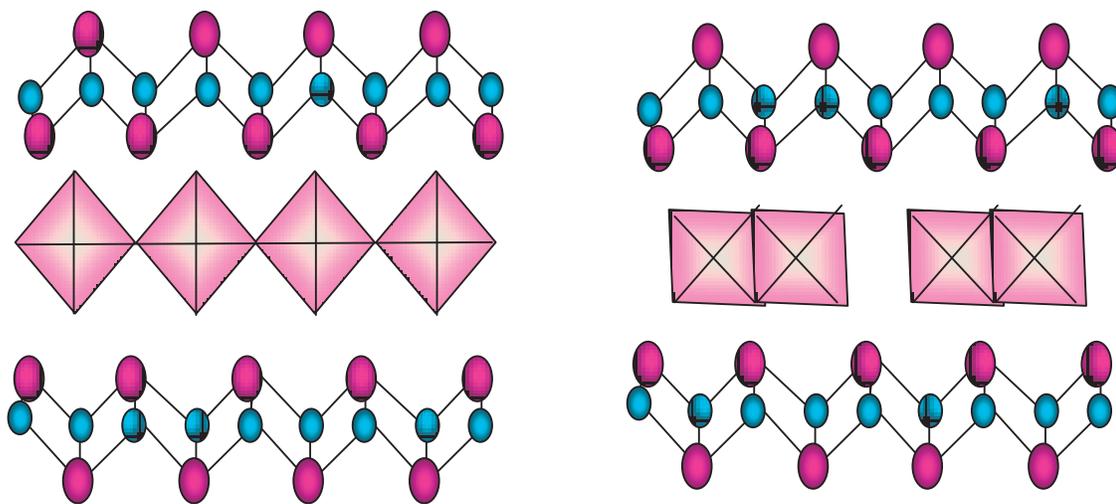


Figura 2.6 Fase Cristalina Bi_2WO_6

2.2 Impurificación con Nitrógeno

Los diferentes materiales señalados con anterioridad, tienen un papel importante dentro del proceso de la fotocatalisis, ya que, cada uno de ellos cuenta con propiedades específicas que contribuyen a la mineralización de compuestos orgánicos, bajo la irradiación de luz ultravioleta, siendo la banda de energía prohibida trascendental en la absorción de luz.

Cuantiosos estudios, de acuerdo con Yang K. y col. (2006), buscan extender la absorción del TiO_2 a la región de luz visible, impurificando con átomos no metálicos como el Nitrógeno (N) y el azufre (S), esto con el fin de reducir la banda prohibida, tal como lo señalan Mrowetz M. y col. (2004), siendo el método más efectivo el de sustitución por nitrógeno. Advierten Burda C. y col. (2003), que estos orbitales p del nitrógeno, colaboran con el estrechamiento de la banda prohibida, mezclándose con los orbitales del O 2p, dando como resultado una mayor fotoactividad bajo la irradiación de luz visible, además Qiu X. y Burda C. (2007) mencionan que la impurificación con aniones, en específico el nitrógeno, es estable debido a que tiene un tamaño similar al del oxígeno, formando un centro - metaestable con pequeña energía de ionización.

La impurificación consiste en la adición intencional de impurezas, para aumentar la cantidad de portadores libres y por tanto incrementar la conductividad eléctrica de un semiconductor; se realiza con átomos trivalentes o pentavalentes, provocando un aumento o un defecto que incrementará el nivel de portadores.

Con átomos pentavalentes, el nivel de energía queda más cercano a la banda de conducción que a la banda de valencia, y a este nivel se le denomina “nivel donador”, está justo por debajo de la banda de conducción y dentro del gap energético; a este tipo de impurezas que entregan portadores cargados negativamente (electrones), se les denomina donadores o del tipo “n”, por lo tanto, aumenta el número de electrones y disminuye el número de huecos que contenía el semiconductor puro, esto a causa de que algunos electrones libres llenan estos huecos existentes.

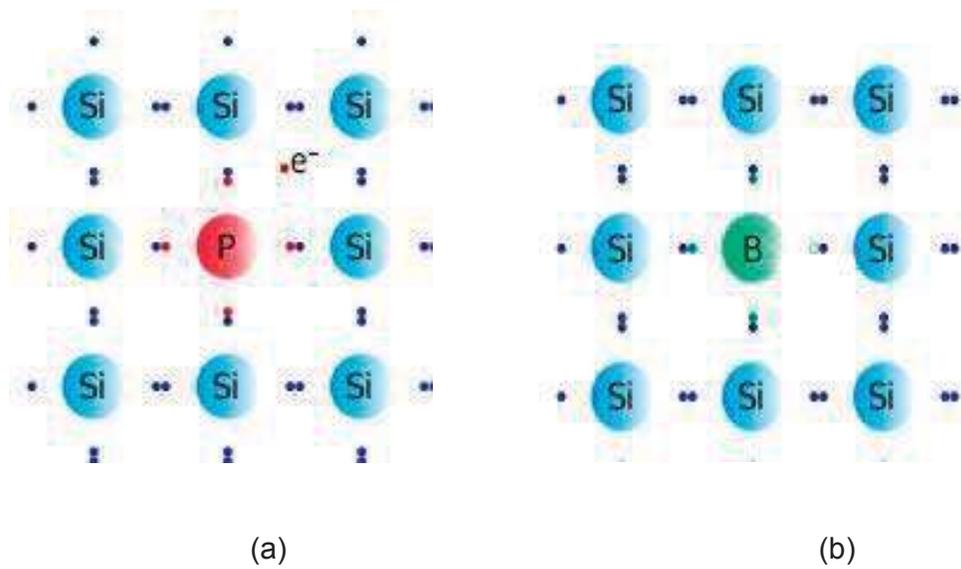


Figura 2.7 Tipos de dopaje; (a) dopaje tipo “n”; (b) dopaje tipo “p”.

Sin embargo, aún no se ha llegado a un acuerdo sobre la posición del impurificante que modifica las propiedades ópticas del TiO_2 . Así lo sugieren Qiu X y Burda C., donde Di Valentin y col. proponen que el orbital 2p del nitrógeno se encuentra entre la banda de valencia y la banda de conducción, mezclándose con el orbital 2p del oxígeno, sucediendo en la fase anatasa y rutilo.

Mientras que Yang y col. mencionan que la sustitución del átomo de titanio con el átomo de nitrógeno tiene un estrechamiento significativo en la banda de valencia (ocurriendo en la fase rutilo), siendo menos marcada cuando el nitrógeno sustituye los sitios de oxígeno en la red. Ver figura 2.8.

Por otro lado, se ha reportado que estos cambios en la estructura de las bandas, son afectados por el tipo de impurificante y su concentración. Además se sugiere que el nitrógeno solo afecta la absorción para longitudes de onda por debajo de 500nm, mientras que las vacancias del oxígeno son las responsables de la absorción por arriba de 500nm.

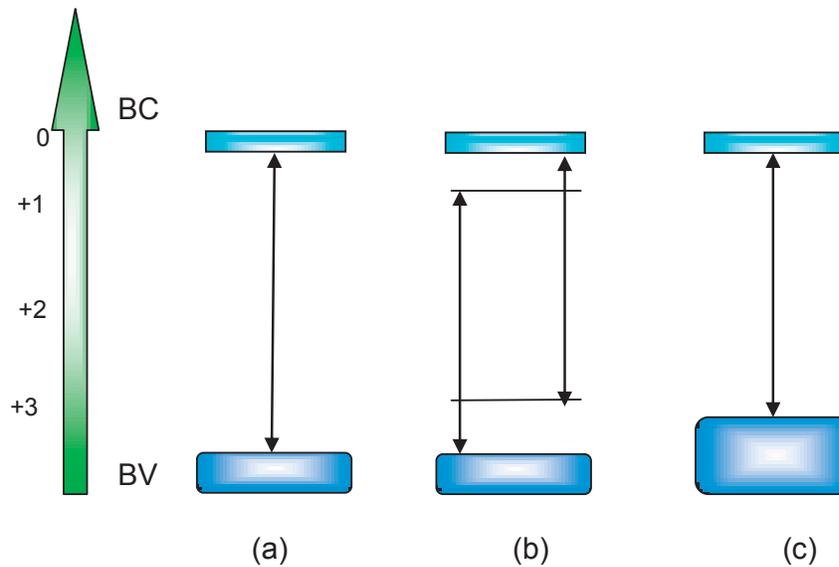


Figura 2.8 Esquemas de los posibles cambios que pueden ocurrir en la banda electrónica de la anatasa del TiO_2 ; (a) Banda prohibida del TiO_2 ; (b) Dopante localizado cerca de la BV y BC; (c) Disminución de la banda prohibida debido al ensanchamiento de la BV.

Zhao Y. y col. (2008) refieren que es diferente el trayecto para obtener las nanopartículas, como también para su impurificación, sin embargo, el desempeño fotocatalítico de estas nanopartículas impurificadas depende de la concentración contenida de nitrógeno.

Existen diversos métodos de obtención tales como: Sputtering, técnicas de implantación, presencia de NH_3 o urea, en atmósferas con contenido de nitrógeno y el método sol-gel con contenido de amonio y aminas orgánicas (Qiu X. y Burda C. 2007), en el siguiente capítulo se describen brevemente las técnicas utilizadas en el presente trabajo.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN

En el presente capítulo se describe la metodología empleada para la obtención de los diferentes compuestos utilizados en el estudio de degradación de lignina. Así mismo, se describen las condiciones de análisis para cada técnica utilizada para efectuar la caracterización de los sistemas en estudio.

En la figura 3.1, se describe de manera general la metodología empleada durante la experimentación. Comenzando con la síntesis de los polvos impurificados y sin impurificar, seguido de una reacción fotocatalítica con cada uno de los sistemas preparados y las técnicas que se utilizaron para su caracterización.

A partir de los resultados obtenidos en los estudios de fotodegradación de azul de metileno y de lignina se eligió al sistema que mostraba los mejores resultados de degradación y se realizaron películas delgadas de ese compuesto mediante la técnica de RF sputtering. Esta película fue probada en la fotodegradación de lignina. Todos los sistemas impurificados con nitrógeno fueron estudiados con el empleo de radiación ultravioleta y luz visible como fuente energética.

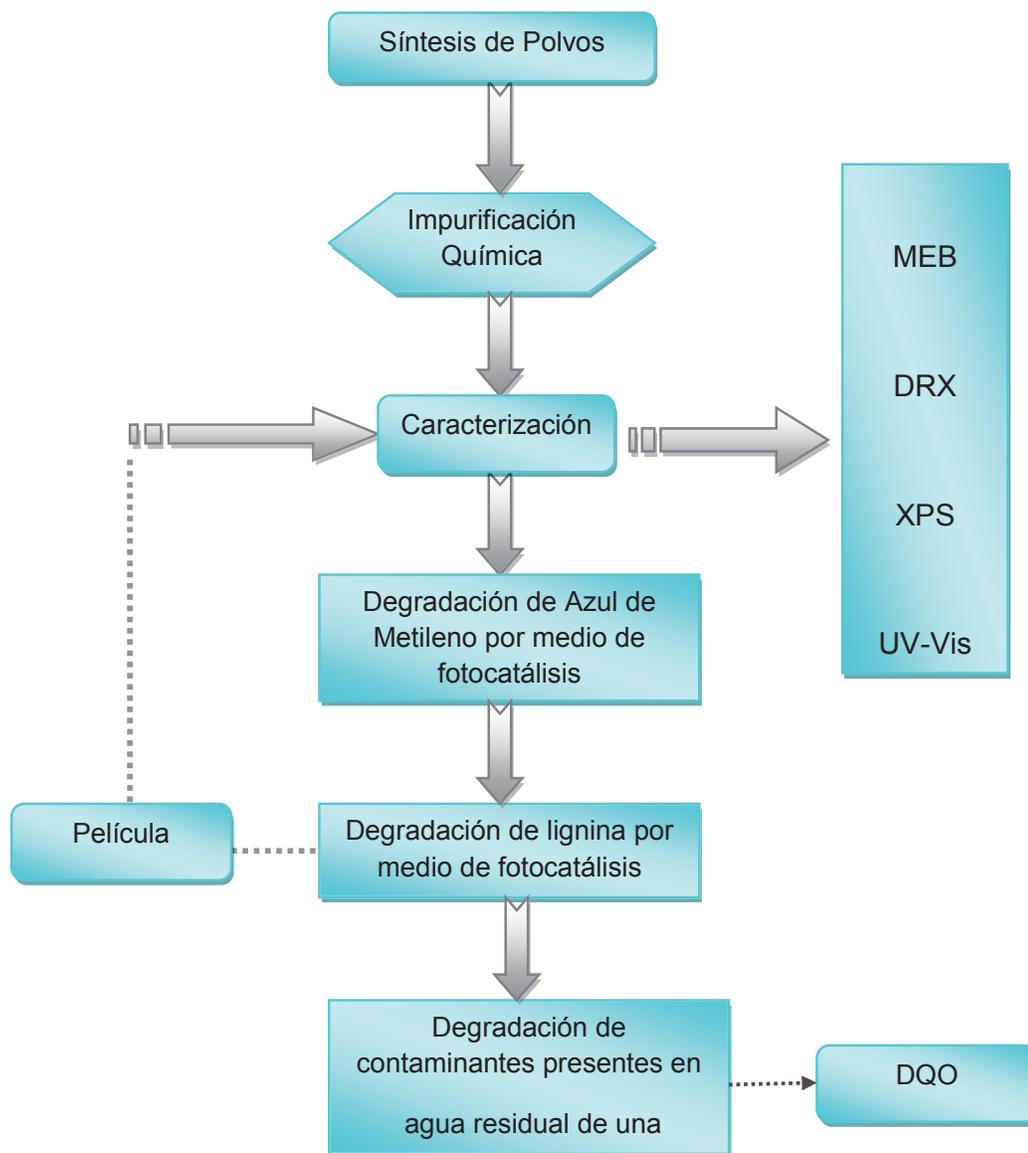


Figura 3.1 Esquema general de la metodología.

3.1 Materiales

La obtención de los catalizadores TiO_2 y CeO_2 , se realizó por medio de la técnica sol-gel, mientras que para los compuestos Bi_2WO_6 y Bi_2MoO_6 se efectuó a través de la co-precipitación química. En ambos casos se parte de sales precursoras de cada uno de los compuestos. En la siguiente tabla se indican los reactivos utilizados para cada una de las síntesis.

Tabla 3.1 Compuestos involucrados en las síntesis de catalizadores.

MÉTODO DE SÍNTESIS	COMPUESTO DESEADO	COMPUESTO PRECURSOR	FORMULA QUÍMICA	MARCA
Sol-Gel	TiO_2	Propóxido de Titanio	$Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$	ALDRICH
	CeO_2	Acetato de Cerio (III) hidratado	$(C_2H_3O_2)_3Ce \cdot xH_2O$	ALDRICH
Co-precipitación	Bi_2MoO_6	Nitrato de Bismuto (III) pentahidratado	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	ALDRICH
		Molibdato de Amonio tetrahidratado	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	BAKER
	Bi_2WO_6	Nitrato de Bismuto (III) pentahidratado	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	ALDRICH
		Paratungsteno de Amonio	$(NH_4)_6W_7O_{24} \cdot 4H_2O$	ALDRICH

3.1.1 Preparación de TiO_2 y CeO_2 .

El proceso comienza con la disolución de propóxido de titanio o acetato de cerio (según corresponda), calentando a una temperatura de 60°C , con agitación constante durante 4 horas, mientras que en otro recipiente, se tiene etilenglicol con agua, bajo las mismas condiciones, la función del etilenglicol será como agente gelificante (los cálculos realizados se describen en el Apéndice A). Una vez cumplido el tiempo y efectuada la hidrólisis, se procede a mezclar las dos soluciones con agitación continua, a una temperatura de 80°C hasta la evaporación de suficiente agua y la obtención del gel. Posteriormente se seca durante 24 horas; el polvo es molido y tamizado y se coloca en un crisol, sometiéndose a calcinación durante 3 horas y permitiendo que el material se enfríe en el horno. La temperatura empleada corresponderá a la fase cristalina que se desee obtener. Para el caso del TiO_2 es necesaria una temperatura de 450°C y CeO_2 de 500°C . El siguiente esquema muestra de manera general lo descrito con anterioridad.

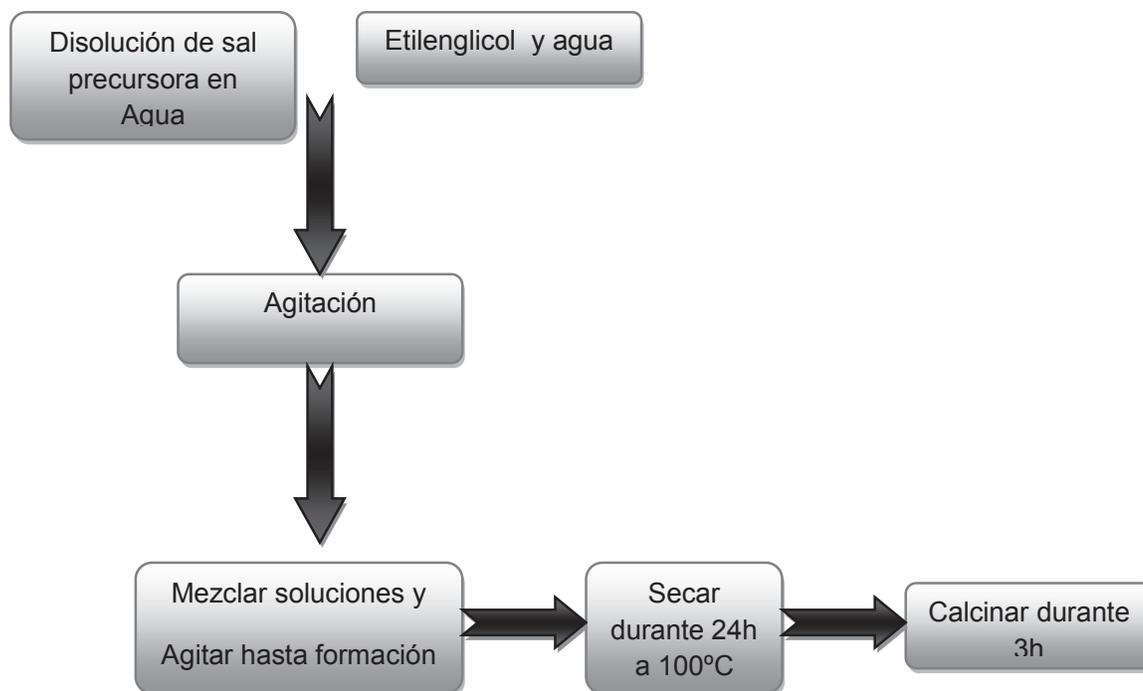


Figura 3.2 Diagrama general de síntesis del TiO_2 y CeO_2 mediante el proceso sol-gel.

3.1.2 Preparación de Bi_2MoO_6 y $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

El método de co-precipitación radica en preparar dos soluciones, la primera de ellas contendrá el nitrato de bismuto, disuelto en ácido nítrico (HNO_3) al 65% (para ver cálculos ir a Apéndice A) y la segunda molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 10mL 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 (NH_4OH) diluido, el precipitado se decanta, y es lavado continuamente con agua destilada hasta terminar en un pH igual a 7; es secado y calcinado a 400°C , podemos observar en la siguiente figura el procedimiento de obtención.

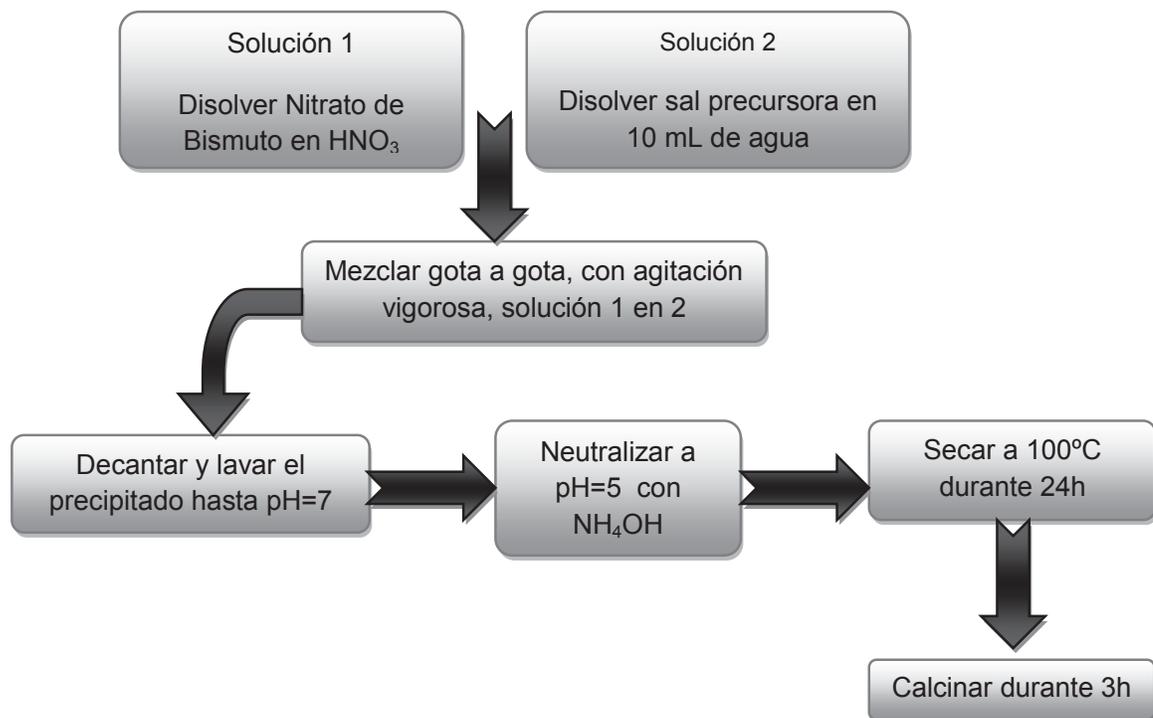


Figura 3.3 Síntesis de Bi_2MoO_6 y $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ por el método de co-precipitación.

3.1.3 Impurificación Química

Se prepara una mezcla del material que se desea impurificar, con 25 mL de etilendiamina y 150 mL de 1-Hexanol; se somete a reflujo hasta que la solución comience a tornarse de color ámbar. Se enfría la solución a temperatura ambiente y se separa el precipitado color amarillo pálido y se lava con agua destilada y etanol. Finalmente se seca durante 2 horas a una temperatura de 200°C.

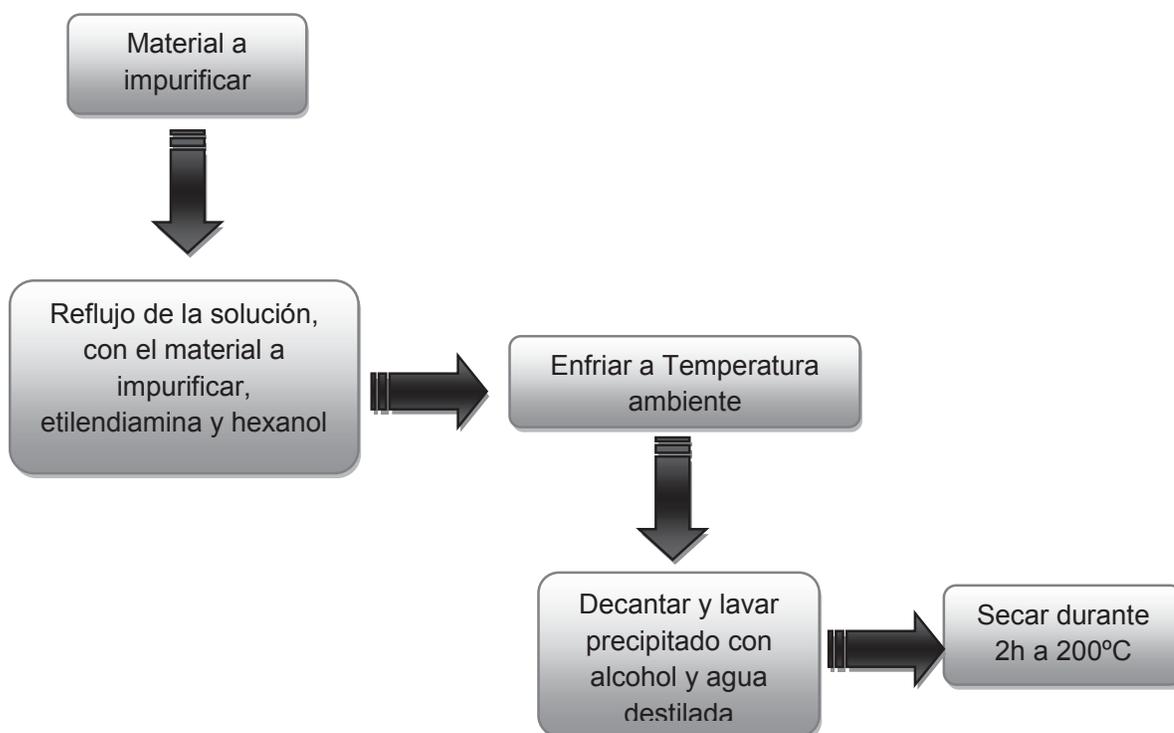


Figura 3.4 Síntesis del material impurificado.



Solución de:
Etilendiamina
Hexanol
Compuesto a
impurificar

Figura 3.5 Equipo de reflujo utilizado para la impurificación.

3.2 Depósito de película por RF sputtering

Para el uso de la técnica RF sputtering, se requiere de una pastilla del compuesto a utilizar, la cual debe ser elaborada mediante un método cerámico que le propicie propiedades mecánicas para su manipulación.

El primer paso para la elaboración de la pastilla, es sintetizar el material por el método de co-precipitación o sol-gel, según corresponda, después de calcinado y tamizado el polvo, se continua con el método cerámico para obtener la pastilla y darle las características apropiadas.

Este método consiste en moler el polvo con alcohol isopropílico, durante 2 horas continuas o hasta que el material se encuentre completamente seco. Posteriormente se coloca en un troquel, para nuestro propósito fue necesario uno de 2 pulgadas de diámetro. Cuando el troquel contiene el polvo, es llevado a la prensa, sometiéndolo a 8 toneladas de presión por un tiempo de 15 minutos.

Para finalizar, la pastilla es llevada a la mufla en donde se le dará un tratamiento térmico, para que las partículas del sólido, con la compresión y la temperatura comiencen a sinterizarse (consolidarse y reducir sus espacios intergranulares). Este proceso debe realizarse cuantas veces sea necesario, hasta lograr una pastilla que se maneje y no se fracture con facilidad.

Una vez que se tiene la pastilla, se procede a colocarla dentro de un soporte de respaldo metálico (backing plate, en inglés) de cobre. Este no es más que un plato que sostendrá la pastilla y hará que la corriente eléctrica (y por consecuencia la transferencia térmica) pueda difundirse con mayor facilidad en nuestro semiconductor.

La pastilla es pegada con una pasta hecha con pintura de plata y xileno, la cual es calentada a 100°C por varias horas hasta consolidarse adecuadamente (ver figura 3.6).



Figura 3.6 Pastillas adheridas al backing plate de cobre.

Cuando la pastilla se encuentra incorporada al plato de cobre, está es colocada en el magnetron y este a su vez dentro de la cámara de vacío, tal como se exhibe en la siguiente figura. Además el sustrato (en este caso de silicio) es colocado frente al magnetron, a una distancia de 5cm.

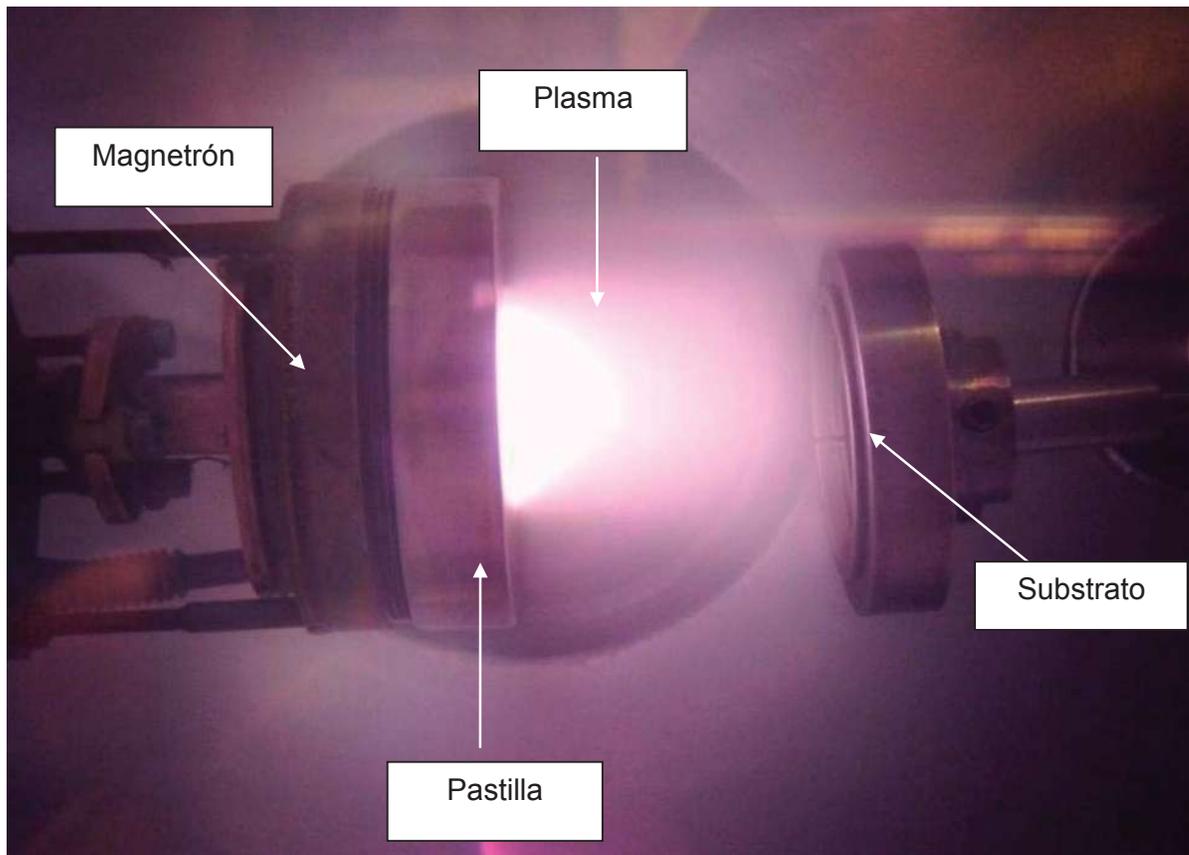


Figura 3.7 Descripción del equipo de depósito.

Teniendo la pastilla y el sustrato dentro de la cámara, se comienza a hacer vacío, hasta llegar a una presión de 1×10^{-6} Torr. Después de alcanzar el vacío deseado, la válvula de gas Argón es abierta, usando un flujo de 20 sccm. Mientras que la fuente de poder, fue programada a 30 Watts, bajo estas condiciones fueron efectuados los depósitos. Terminado el tiempo de depósito, los cuales fueron de 30 y 15 minutos, se mitiga la corriente eléctrica, el flujo de gas, el movimiento del portasustrato y por último el vacío.

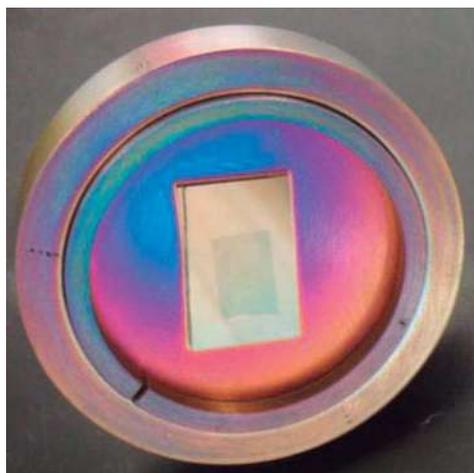


Figura 3.8 Película de Bi_2MoO_6

Después, la película (figura 3.8) se introduce en el horno, las temperaturas usadas fueron de 200 y 300°C, para los tiempos de 30 y 15 minutos de depósito, respectivamente, las películas permanecieron en el horno por un tiempo de 30 minutos.

Las características de la película dependerán de las condiciones a las que se realice el depósito, existen varias posibles variantes que pueden modificarse y obtener resultados diferentes en cada depósito, en nuestro caso en la tabla 3.2 muestran los valores usados para el depósito del Bi_2MoO_6 , siendo estos el tiempo y la temperatura.

Se planteó un diseño de experimentos 2^k , se tendrán dos niveles, alto y bajo, las variables serán el tiempo de depósito y la temperatura, con una repetición del experimento, mientras que nuestra variable respuesta será el espesor de la película, con esto tendremos un número total de 8 experimentos.

Tabla 3.2 Diseño de experimento para el depósito de películas.

Material	T(°C)	t (min)
Bi_2MoO_6	200	15
	300	30

3.3 Estudios de Actividad Fotocatalítica.

Los estudios de actividad fotocatalítica, fueron efectuados en tres partes, el primero de ellos, con azul de metileno debido a que es un colorante que es ampliamente utilizado y con el propósito de predecir la actividad fotocatalítica de los distintos compuestos.

Como segunda parte la reacción fotocatalítica es realizada con una solución de lignina sintética, ya que esta es nuestro objetivo principal y para finalizar una muestra de agua residual de una industria papelera.

3.3.1 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, agregando 100 mg/L de catalizador, se homogeniza durante 10 minutos, con aireación y agitación constante.

Posteriormente la solución es irradiada con luz uv o luz visible según sea el caso. En el primero de ellos se utiliza 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); y en cuanto a la degradación fotocatalítica con luz visible, se utiliza un foco de 70 Watts.

Se toman muestras periódicamente, hasta completar un tiempo de 80 minutos. Las muestras deben ser centrifugadas a 3000 rev/min por un periodo de 10 minutos, antes de leer en el espectrofotómetro HACH DR/4000u, las absorbancias son leídas a 660 nm de longitud de onda.

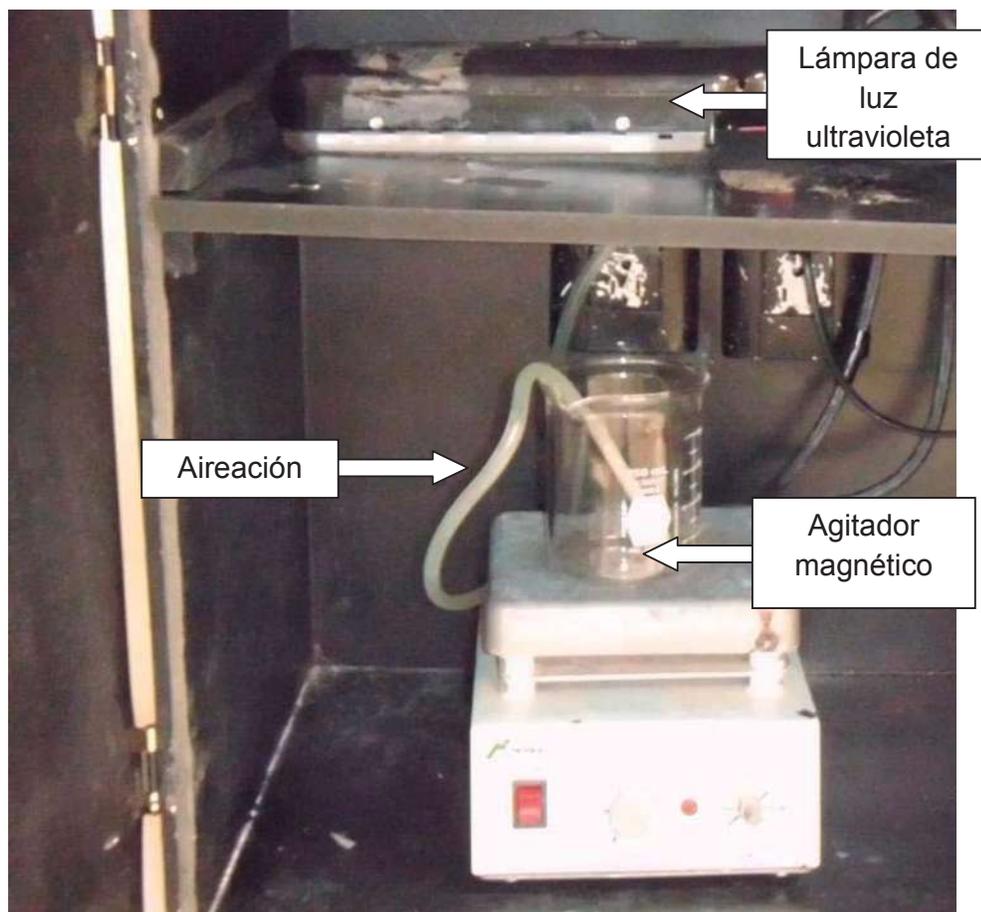


Figura 3.9 Reactor Fotocatalítico tipo batch.

3.3.2 Lignina

La solución de lignina se preparó pesando 0.04g de lignina, fue diluida en 5 mL de una solución de NaOH 0.5M, agregando bajo agitación vigorosa la lignina, luego se aforó a 1L con agua desionizada y el pH fue ajustado a 8 con una solución de H₂SO₄ 0.05M ó NaOH 0.05M (Dahm A. y Lucian A.L., 2004).

Para realizar la reacción fotocatalítica, se someten 100mL de la solución de lignina, añadiendo 100mg/L (López M.G.J., 2010) de catalizador, posteriormente se lleva al reactor fotocatalítico, donde se deja homogenizar durante 10 minutos con aireación y agitación constante, la reacción se lleva a cabo durante 80 min, bajo irradiación de luz ultravioleta (ver figura 3.9), con una lámpara UV de 325 nm, Blacklight (NDT) de 100-200 V. Se toman alícuotas periódicamente, las cuales deben ser centrifugadas a 3000 rev/min durante 20 minutos, y posteriormente llevadas al espectrofotómetro HACH UV-Vis DR/4000u, donde las absorbancias son leídas a una longitud de onda de 291 nm.

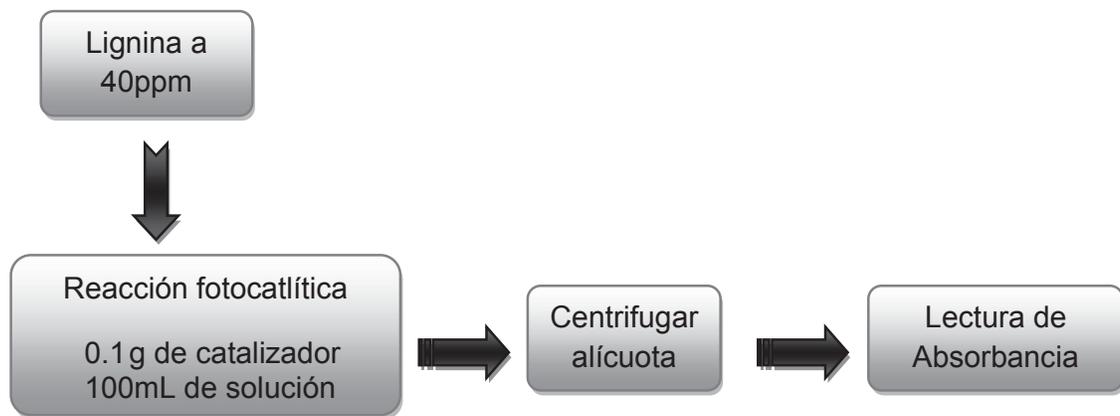


Figura 3.10 Secuencia a seguir en la degradación fotocatalítica de la lignina.

3.3.3 Agua Residual Industrial

Para la degradación de contaminantes orgánicos contenidos en el agua, por medio de fotocatálisis, se toma una muestra de 200mL de agua residual de una industria papelerera, y es sometida a una reacción fotocatalítica, con 2000 mg/L del catalizador, el cual es elegido de acuerdo a su eficiencia en la degradación de lignina sintética.

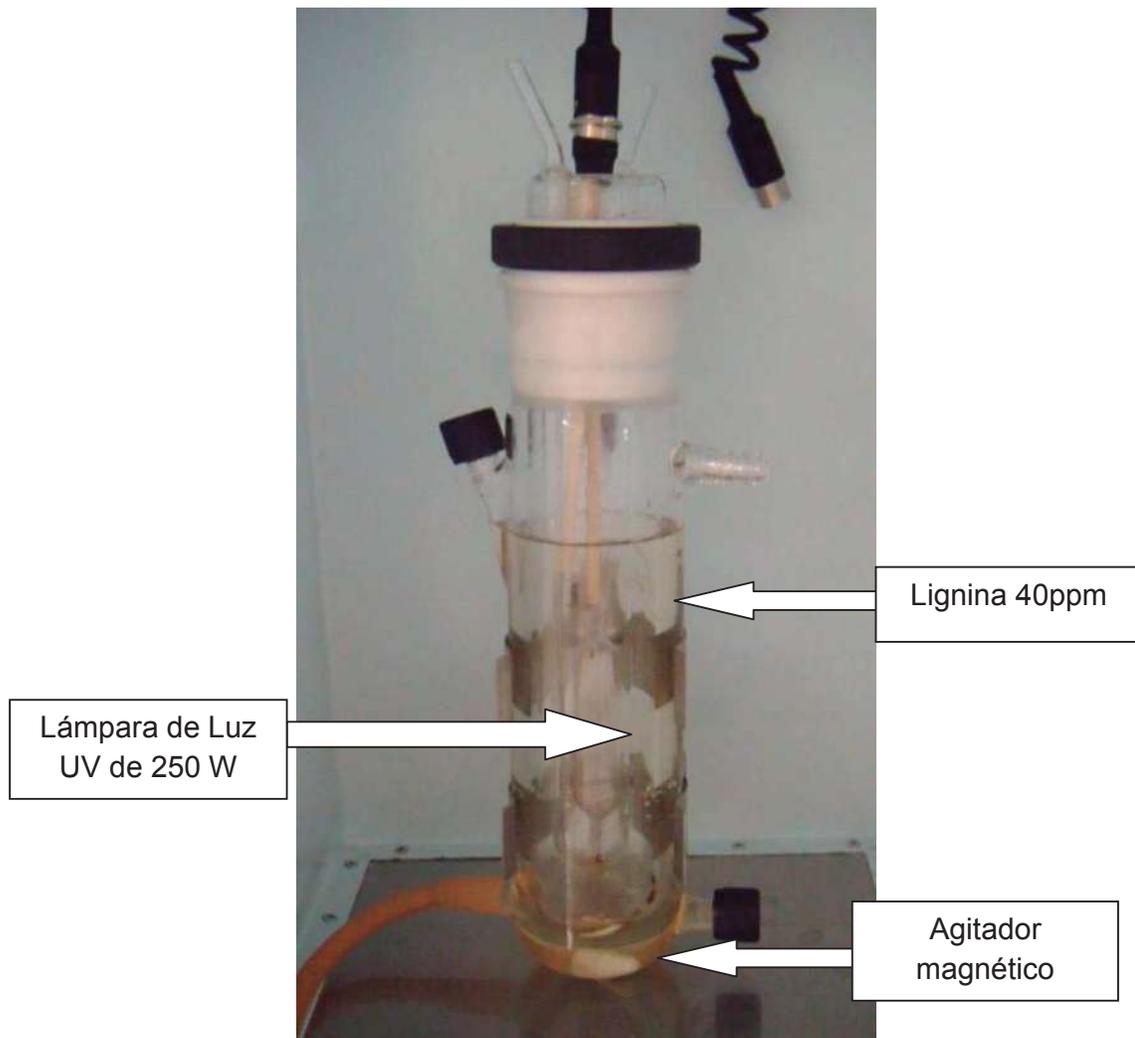


Figura 3.11 Reactor Fotocatalítico.

La reacción fotocatalítica es realizada en reactor fotocatalítico tipo batch, con una lámpara de luz uv de 250 Watts de potencia. La degradación del color es seguida con lecturas de absorbancia en un espectrofotómetro HACH DR/4000u, con el programa 1670 Color, U. Pt-Co a 455 nm (NMX-AA-SCFI-045-2001).

Por otra parte, se efectua análisis de DQO con viales de 0 -1500 ppm, las mediciones serán leídas en un espectrofotómetro HACH DR 2800 Portable Spectrophotometer (NMX-AA-030-SCFI-2001).

3.4 Caracterización

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

3.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

En esta técnica mediante un haz de electrones que incide sobre la superficie de una muestra, realiza un barrido, dando información morfológica y topográfica de la superficie en estudio. Las imágenes fueron tomadas en un microscopio electrónico de barrido MEB modelo JSM-5300 JEOL Noran Instruments, con condiciones de trabajo de 20 keV y 10^{-6} Torr. De manera previa las muestras fueron recubiertas en vacío con un elemento metálico, a fin de evitar cargas electrostáticas que dificultan tomar la imagen. El análisis se realizó a dos magnificaciones diferentes.



Figura 3.12 Microscopio Electrónico de Barrido, SEM modelo JSM-5300 Noran Instruments.

3.4.2 Difracción de Rayos X (XRD).

Con esta técnica se pretende evaluar la estructura cristalográfica de los compuestos sintetizados, así como los cambios en el tamaño de cristal en los principales planos cristalográficos. La caracterización se llevó a cabo en un equipo de difracción de rayos X, Philips PW3040/00X'Pert MPD, como lo podemos ver en la siguiente figura, este equipo contiene un ánodo de cobre, con un voltaje de excitación de 45 Kv y una corriente de excitación de ánodo 40 mA.



Figura 3.13 Equipo de Difracción de Rayos X, Philips PW3040/00X'Pert MPD.

Los distintos polvos impurificados y sin impurificar se analizaron en este equipo, las condiciones de operación fueron con un tamaño de paso de 0.02 θ en un intervalo de análisis de 20-80°.

3.4.3 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Esta técnica se utiliza para determinar la composición química, estado químico y realizar perfiles de concentración en algunos casos.

Los análisis se realizaron en un sistema ESCA/SAM modelo 560 de Perkin-Elmer, equipado con un analizador de espejo cilíndrico de doble paso, con una presión de base de 1×10^{-9} Torr. Antes de los análisis las muestras fueron limpiadas, durante 10 minutos en una región $5^\circ \times 5\text{mm}$, por erosión con iones de Argón con energía de 4 keV y corriente de $0.36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Para el análisis se excitó con rayos X de $\text{AlK}\alpha$, con energía de 1486.6 eV.

Los espectros XPS fueron obtenidos en dos condiciones diferentes, primeramente se obtiene un espectro general en una región de 1000-0 eV, con esto se detectan todos los picos de interés; posteriormente se obtiene un espectro sobre una región de energía pequeña, para determinar los estados de oxidación de los elementos presentes. El espectro es calibrado usando los picos de $\text{Cu } 2p_{3/2}$ (932.4 eV) y $\text{Cu } 3p_{3/2}$ (74.9 eV) y para la calibración de la energía se toma el pico C 1s en 284.6 eV.



Figura 3.14 sistema ESCA/SAM modelo 560 de Perkin-Elmer.

3.4.4 Espectroscopía UV-Vis en forma de reflectancia difusa (UV-Vis medición de gap).

Con la espectroscopia UV-Vis, se obtienen espectros de absorbancia de cada una de las muestras, en los cuales se pueden distinguir transiciones electrónicas en el régimen de las longitudes de onda en estudio: ultravioleta (UV 190-370 nm), visible (Vis 370-700 nm) e infrarrojo cercano (NIR 700- nm). El equipo utilizado para este análisis fue un espectrofotómetro de UV-Visible de la marca Varian modelo Cary 300 Scan.

Mediante esta técnica se puede conocer de manera indirecta, el valor de la brecha de energía prohibida o el gap para cada material. La técnica de caracterización consistió en depositar 300 mg de muestra en una celda de cuarzo, sin recibir ningún tipo de tratamiento. El equipo se calibra con una tableta blanca de un plástico inerte, BaO. Dentro del equipo un haz de luz se hizo incidir sobre la muestra en intervalos de longitud de onda de 850 a 190 nm, la luz reflejada en forma de reflexión especular se colectada en la esfera integradora del equipo.

3.4.5 Espectroscopia Infrarrojo (IR).

La técnica de Infrarrojo se basa en las vibraciones de los átomos o moléculas. En la siguiente tabla 3.3, podemos observar entre que longitudes de onda se encuentran el espectro infrarrojo.

Una pequeña muestra de polvo se coloca sobre el orificio donde la luz infrarroja se hace incidir, presionando hasta 60 unidades, posteriormente el registro de la transmitancia se realiza en la computadora, que por consiguiente presenta el espectro obtenido para el material analizado.

3.3 Zonas espectrales infrarrojas.

Región	Longitud de onda (nm)	Origen de la absorción
Cercano Infrarrojo	700-2500	Sobre tonos y bandas de combinación de vibraciones moleculares fundamentales.
Medio Infrarrojo	2500-50000	Vibraciones moleculares fundamentales
Lejano Infrarrojo	50000×10^6	Rotaciones moleculares

Se analizaron los materiales impurificados con nitrógeno y sin impurificar, en un Sepctrum 400 FT-IR / FT-NIR Spectrometer PerkinElmer.

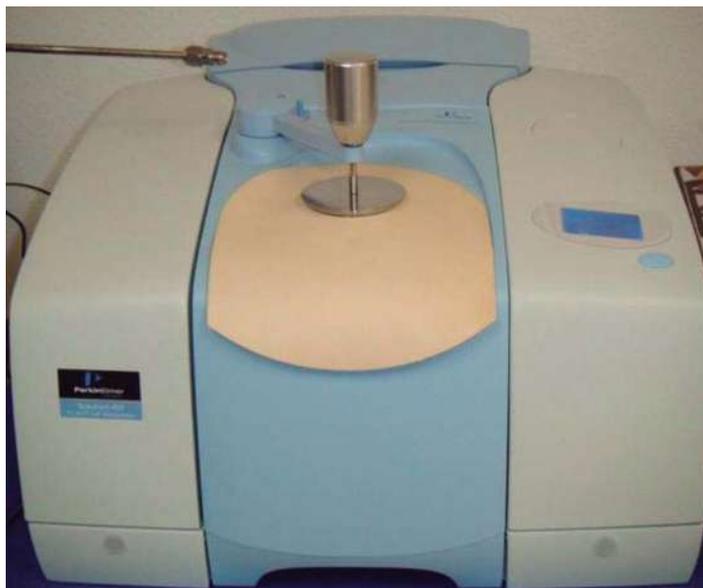


Figura 3.15 Equipo de espectroscopia infrarrojo.

3.4.6 Medición de área superficial por el método BET.

La medición del área superficial se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. El equipo empleado en este análisis es de marca Quantasorb Jr. (ver figura 3.15), trabajando con un flujo de helio de 15.91 cm³/min y un flujo de nitrógeno de 4.09 cm³/min.



Figura 3.16 Equipo de medición de área superficial.

La prueba fue realizada a los compuestos impurificados y sin impurificar, secando los polvos durante 12 horas a 100°C, después las muestras fueron introducidas en un baño de nitrógeno. Dando como resultado un número de cuentas de adsorción y desorción, así como un volumen calculado, con lo cual se determinó el área superficial específica en el programa qSORB.

3.4.7 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA).

El Microscopio de fuerza atómica, proporciona imágenes tridimensionales eludiendo la microestructura de los materiales, a su vez se puede obtener información acerca de la topografía de la superficie del material y homogeneidad.



Figura 3.17 Equipo de microscopía de fuerza atómica, Veeco.

La muestra es colocada en un porta objetos, la película es adherida con un pegamento que éste contiene, después con unas pinzas se coloca en el interior del equipo y el rayo infrarrojo se alinea a 1 V y el deflector lo más cercano a 0 mV, posteriormente se cubre para evitar que las fluctuaciones del medio ambiente afecten en la medición. Después mediante el software del equipo se puede visualizar la imagen obtenida de la superficie en cuestión.

CAPÍTULO 4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Caracterización de polvos.

El presente capítulo contiene los resultados obtenidos mediante la aplicación de las diferentes técnicas empleadas para caracterizar los catalizadores sintetizados y para su evaluación como fotocatalizadores. En una primera parte, se muestran los resultados relativos a la preparación de los materiales TiO_2 , CeO_2 , Bi_2MoO_6 y $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_6$ en forma de polvos y de sus contrapartes que contienen nitrógeno. En una segunda etapa se muestran los productos de la preparación de algunos de estos óxidos en forma de películas delgadas. Los compuestos fueron evaluados en su eficiencia para fotodegradar azul de metileno, lignina artificial y lignina proveniente de la industria papelera.

4.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

4.1.1.1 Óxido de Titanio (TiO_2)

A continuación, se presentan las fotomicrografías para el TiO_2 sin impurificar e impurificado, con el propósito de realizar la comparación entre ellos.

En la siguiente figura, las imágenes (a) y (b) corresponden a TiO_2 sin impurificar, con aumentos de 1000x y 5000x respectivamente, con tamaños de grano que oscilan entre 0.5 y 5 micras.

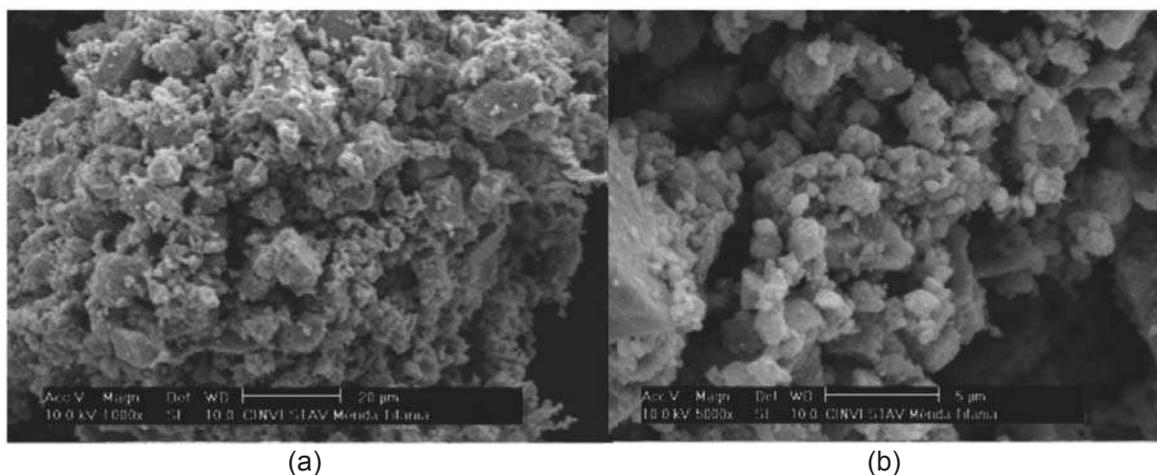


Figura 4.1 TiO_2 sin impurificar (a) 1000x; (b) 5000x.

En la figura 4.2 las imágenes (c) y (d) correspondientes al material impurificado, presentan una configuración de pequeños granos aglomerados semiesféricos, con un tamaño entre 0.1 y 0.5 micras, también se muestran en menor proporción, granos alargados hasta de 3 micras, que pudiera corresponder, pequeñas cantidades de TiO_2 en fase rutilo, la cual es rombohédrica.

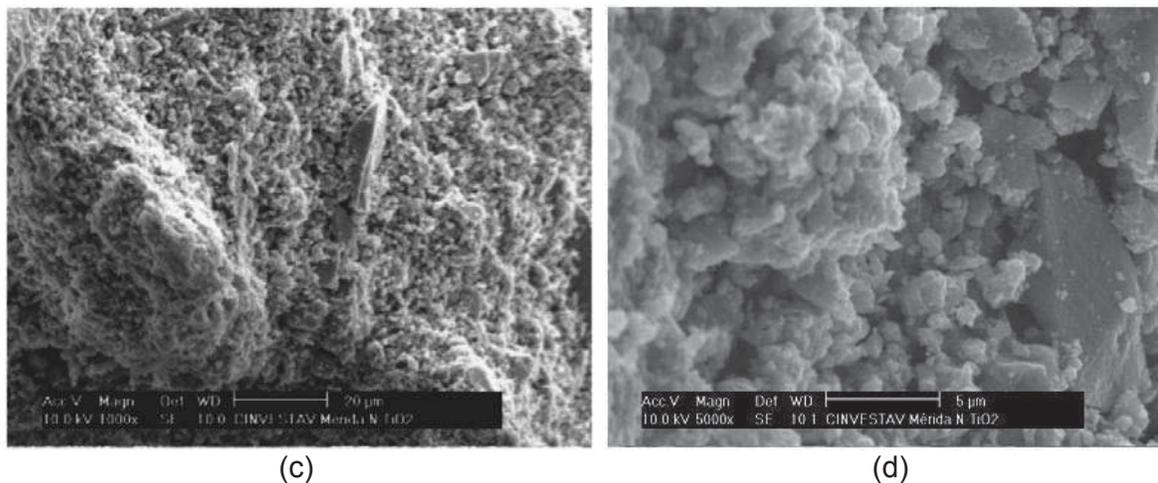


Figura 4.2 TiO_2 impurificado con nitrógeno (c) 1000x; (d) 5000x.

Las diferencias existentes entre ambos materiales, es que en el material impurificado con nitrógeno, muestra granos pequeños, caso contrario en las nanopartículas que no están impurificadas con nitrógeno, las cuales se observan más consistentes y definidas, además de que su tamaño es considerablemente mayor.

4.1.1.2 Óxido de Cerio (CeO_2).

En la figura próxima 4.3, las imágenes (a) y (b) exhiben al CeO_2 sin impurificar con aumentos de 1000x y 5000x en cada caso, en donde el material manifiesta formación de algunos filamentos gruesos, con tamaños entre 2 y 5 μm de largo, pequeños cristales de 1 micra aproximadamente, predominando la formación de cristales mayores a 5 μm .

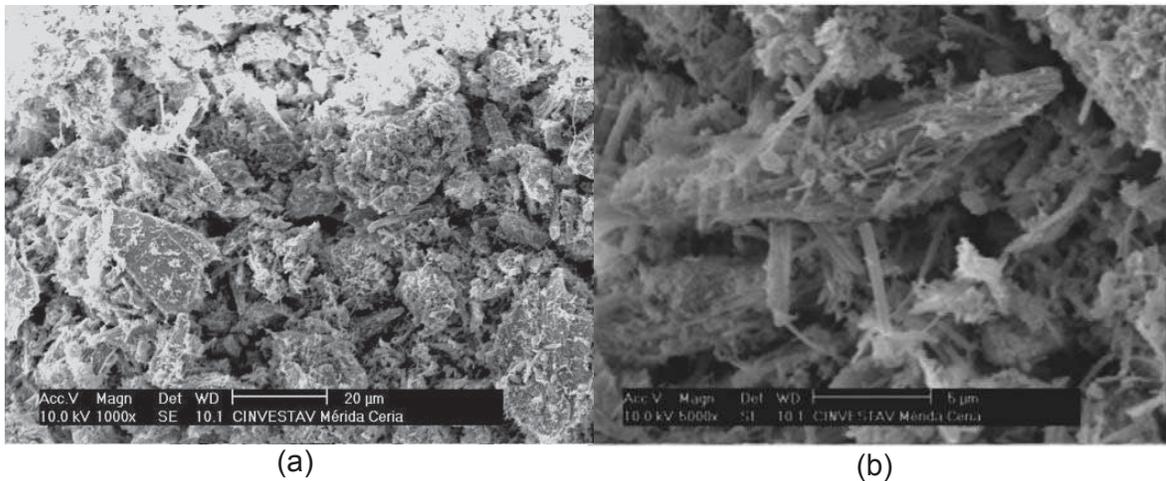


Figura 4.3 CeO_2 sin impurificar (a) 1000x; (b) 5000x.

Las imágenes (c) y (d) de la figura 4.4 corresponden a materiales impurificados, N- CeO_2 . La consistencia de este material es fibrosa con longitudes de 1 hasta 10 μm . La estructura presenta mayor número de formación de fibras, aunque no presenta cambios drásticos en cuanto a forma o tamaño con lo cual podremos intuir que la inclusión de nitrógeno no da lugar a la formación de una nueva estructura.

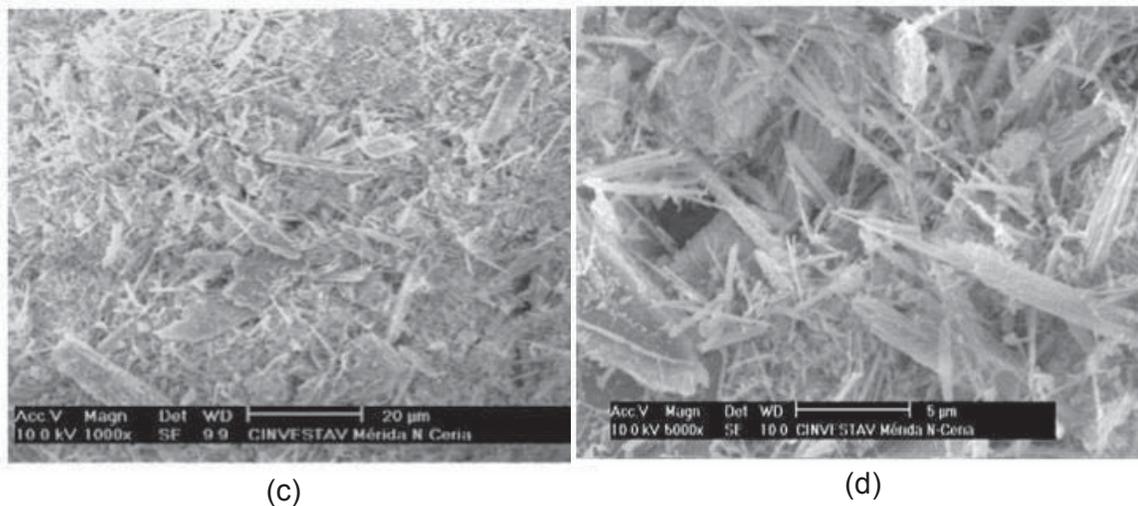


Figura 4.4 N- CeO_2 impurificado (c) 1000x; (d) 5000x.

4.1.1.3 Molibdato de Bismuto (Bi_2MoO_6).

En este material observamos la formación de cristales gruesos y de tamaños que oscilan entre 1 y 9 μm . En la imagen 4.5 (a) se observan cristales de forma hexagonal.

En la imagen 4.5 (b) se observan cristales fracturados que muestran espesores de 0.5 μm aproximadamente.

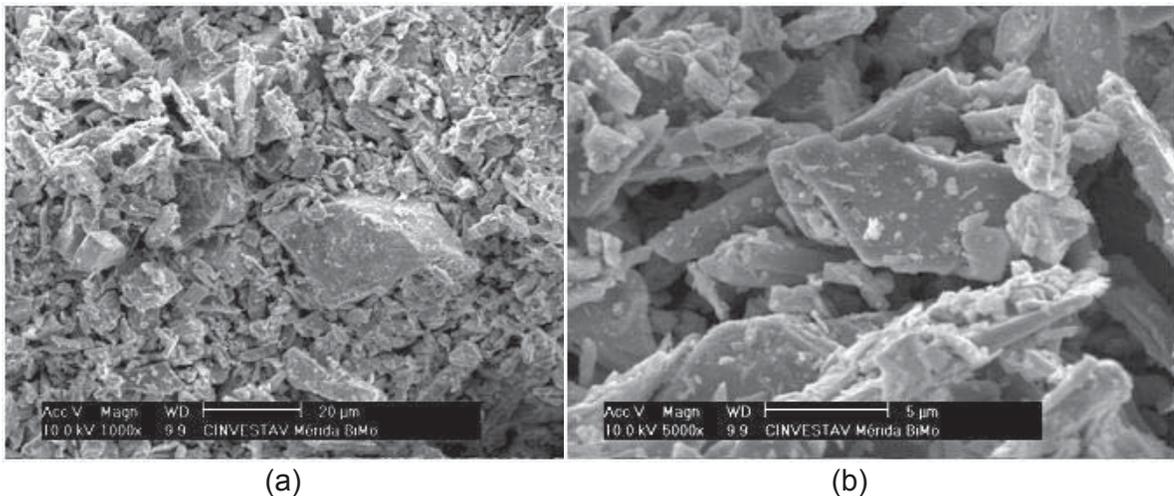


Figura 4.5 Bi_2MoO_6 sin impurificar (a) 1000x; (b) 5000x.

Para el caso del material impurificado con nitrógeno, como lo muestran las figuras 4.6 (c) y (d), se aprecia la formación de paralelogramos de forma ortorrómbica, también conocida como fase gamma ($\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$). Las dimensiones promedio son de 0.5 μm de espesor y de longitud de 5 μm o mayor.

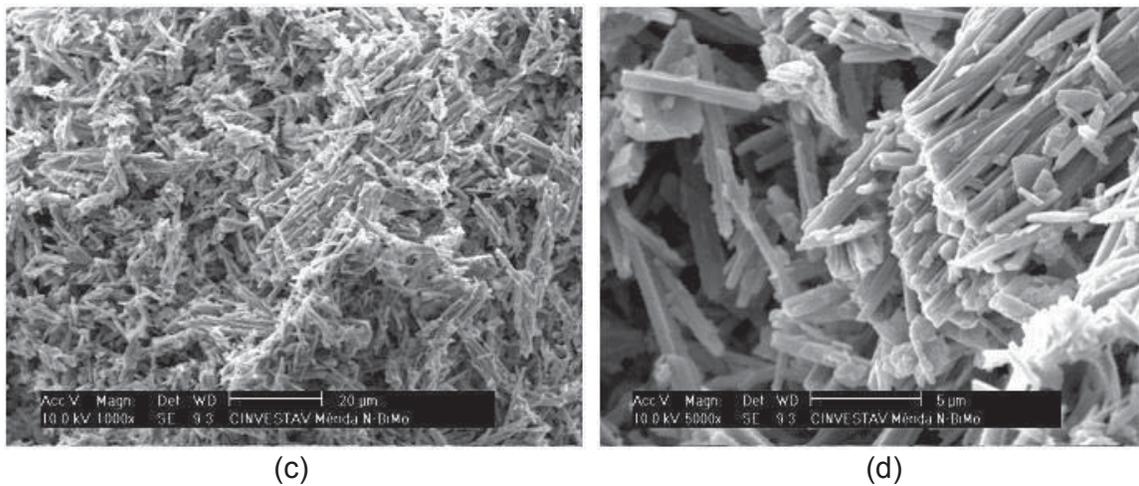


Figura 4.6 N-Bi₂MoO₆ impurificado (a) 1000x; (b) 5000x.

El molibdato de bismuto impurificado con nitrógeno manifiesta la formación de cristales bien definidos, de forma alargada con apariencia ortorrómbica, esto no ocurre en el caso del material sin impurificar, donde el tamaño de sus cristales es más grande.

4.1.1.4 Tungstato de Bismuto (Bi₂W₂O₉).

El tungstato de bismuto cuando no es impurificado con nitrógeno, presenta una constitución con apariencia bituminoso (esponjoso) y blanda, tal como se aprecia en la figura 4.7. Formada por cúmulos de granos de tamaños inferiores a 0.5 micras. No se aprecia la formación de fases secundarias, tales como óxidos segregados de los materiales nativos como podrían ser WO₃ o Bi₂O₃ por ejemplo.

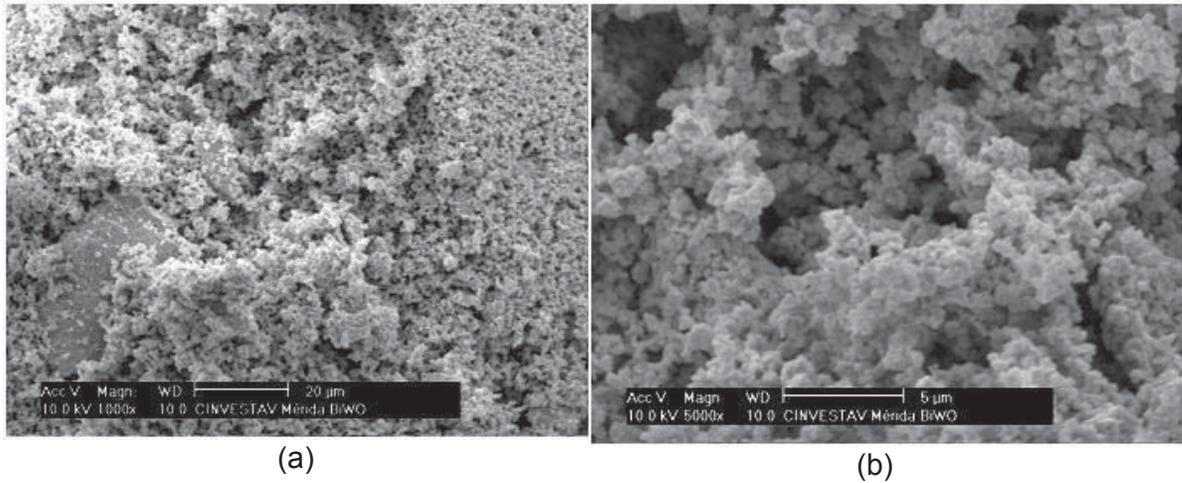


Figura 4.7 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ sin impurificar (a) 1000x; (b) 5000x.

En relación a el tungstato de bismuto impurificado con nitrógeno, se observa en las figuras 4.8 (c) y (d) que el material muestra cristales alargados. Las dimensiones promedio son 1 μm x 5 μm . En este caso el proceso de impurificación afecta notablemente la forma macroscópica de los cristales.

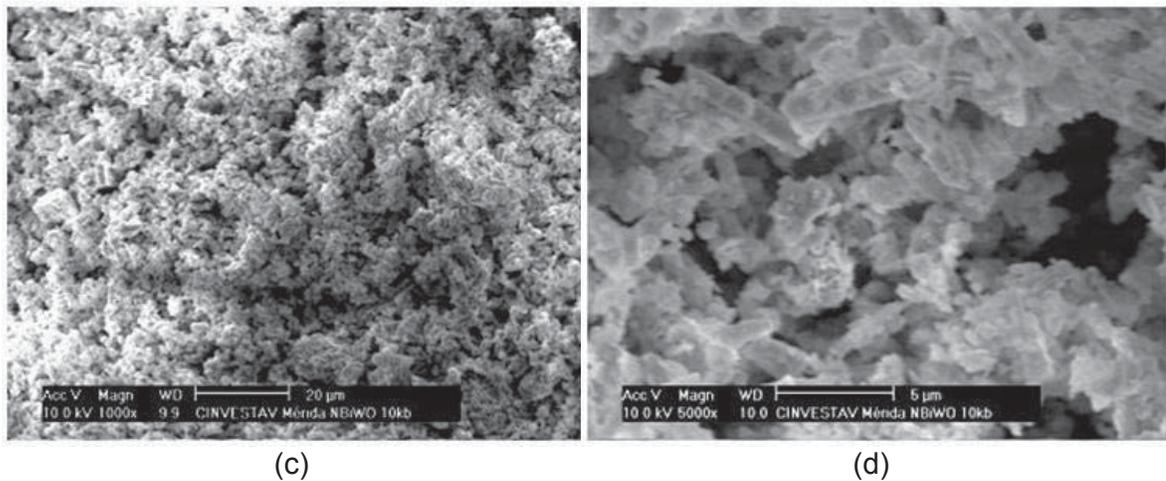


Figura 4.8 N- $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ impurificado (c) 1000x; (d) 5000x.

4.1.2 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).

A continuación se analizaron las muestras preparadas inicialmente y aquellas que fueron impurificadas con nitrógeno a fin de conocer su contenido relativo de los elementos que constituyen cada compuesto. Estos análisis se llevaron a cabo en diferentes áreas de las muestras para obtener un promedio; el cual se muestra a continuación. La precisión de este análisis es del 95%, sin embargo, para el caso de elementos ligeros y que están presentes en el aire atmosférico, tales como el nitrógeno, oxígeno, azufre, monóxido o dióxido de carbono este análisis puede no ser tan preciso. Para el caso de los elementos restantes es altamente confiable el análisis a condición de que la muestra sea homogénea o se tomen varias mediciones para obtener un promedio.

4.1.2.1 TiO₂

En la siguiente tabla se puede observar los porcentajes en peso y atómico de cada elemento contenido en las muestras de TiO₂ y N-TiO₂.

Tabla 4.1 Análisis de EDS para el TiO₂ y N- TiO₂.

Elemento	TiO ₂		N-TiO ₂	
	% Peso	%Atómico	% Peso	%Atómico
N	10.99	18.54	11.99	17.83
O	38.18	56.39	50.47	56.39
Ti	50.83	25.08	37.56	25.08

A partir de los porcentajes atómicos es posible establecer para el óxido de titanio la estequiometría TiO_{2,3} con lo cual se considera el contenido oxígeno ligeramente superior al estequiométrico. El porcentaje de nitrógeno del compuesto impurificado 17.83% vs 10.99% para el compuesto inicial, indica una diferencia del 6% la cual es significativa y pudiera considerarse debida a la inclusión del nitrógeno por el método químico empleado.

4.1.2.2 CeO₂

Para el óxido de cerio sin impurificar e impurificado, se adquirieron los siguientes valores que se muestran a continuación.

Tabla 4.2 Análisis de EDS para el CeO₂ y N-CeO₂.

	CeO ₂		N-CeO ₂	
Elemento	% Peso	%Atómico	% Peso	%Atómico
N	3.57	11.58	3.75	11.22
O	22.75	64.55	25.82	67.60
Ce	73.68	23.87	70.43	21.08

Tal como en el caso anterior los porcentajes atómicos de los elementos cerio y oxígeno no han cambiado para el compuesto inicial y aquel que fue impurificado con nitrógeno. En comparación el contenido de nitrógeno para el CeO₂ es de 11.58% el cual puede considerarse debido al nitrógeno atmosférico. Este valor resulta similar para el compuesto N-CeO₂ el cual posee un contenido de 11.58%. Por lo que no se considera significativa esta diferencia. En cuanto a la estequiometría de estos compuestos se establece una ligera deficiencia en oxígeno CeO_{1.61}.

4.1.2.3 Bi₂MoO₆

El porcentaje en peso y atómico obtenidos por el análisis de EDS, exhibe los siguientes valores para las muestras de molibdato de bismuto impurificado y sin impurificar.

Tabla 4.3 Análisis de EDS para el Bi_2MoO_6 y N- Bi_2MoO_6 .

Bi_2MoO_6		N- Bi_2MoO_6		
Elemento	% Peso	%Atómico	% Peso	%Atómico
N	2.47	7.56	9.63	21.76
O	28.41	76.41	34.12	67.49
Bi	61.82	12.73	43.74	6.62
Mo	7.30	3.28	12.50	4.12

Para este compuesto también se aprecia que la diferencia en el contenido de nitrógeno es significativa para el compuesto nativo Bi_2MoO_6 , de 7.56 mientras que para el compuesto que contiene nitrógeno N- Bi_2MoO_6 es de 21.76%.

4.1.2.4 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$

El tungstato de bismuto impurificado con nitrógeno y sin impurificar, fueron sometidos a la prueba de EDS, la cual arrojó los siguientes porcentajes en el contenido de cada uno de los elementos que contiene este compuesto.

Tabla 4.4 Análisis de EDS para el $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ y N- $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

$\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$		N- $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$		
Elemento	% Peso	%Atómico	% Peso	%Atómico
N	3.55	12.61	2.64	11.88
O	21.96	68.32	15.81	62.37
W	40.89	11.07	27.32	9.38
Bi	33.59	8.00	54.23	16.37

4.1.3 Difracción de Rayos X (DRX).

En seguida se muestran los difractogramas para los compuestos TiO_2 , CeO_2 , Bi_2MoO_6 y $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ sin impurificar e impurificados.

4.1.3.1 Óxido de titanio

En la figura 4.9, se muestra el espectro para el óxido de titanio calcinado a una temperatura de 450°C , encontrando la fase anatasa de acuerdo con la comparación de la tarjeta 84-1286 de la base de datos del PDFwin2000 (ver Apéndice B), no se aprecian impurezas. Su tamaño de cristal es de 8.6 nm, el cual fue calculado con la ecuación de Scherrer (Weibel A. y col., 2005)

$$B = \frac{K \cdot \lambda}{w \cdot \cos \theta}$$

Donde $K=0.94$, $\lambda= 1.54 \text{ \AA}$, θ es el ángulo en el que se hace la medición, B es el ancho del pico a la mitad de su altura, y w es el tamaño de cristal (ver en el Apéndice C los detalles). Se muestra el plano (101) el cual constituye una forma tetragonal centrada en el cuerpo. La parte baja del difractograma muestra el patrón de difracción proveniente de la base de datos PCPDF Win el cual nos permite establecer una comparación.

En la misma figura 4.9, se muestra al N- TiO_2 . Sus planos cristalográficos corresponden a la fase anatasa. Sin embargo, la base de las reflexiones mostradas es más ancha. La cual es indica tamaños de cristal más pequeños. El tamaño de cristal calculado es de 4.01 nm, el cual es un tamaño mucho menor, comparando con el material nativo. No se encontró la formación de la fase tetragonal del TiO_2 .

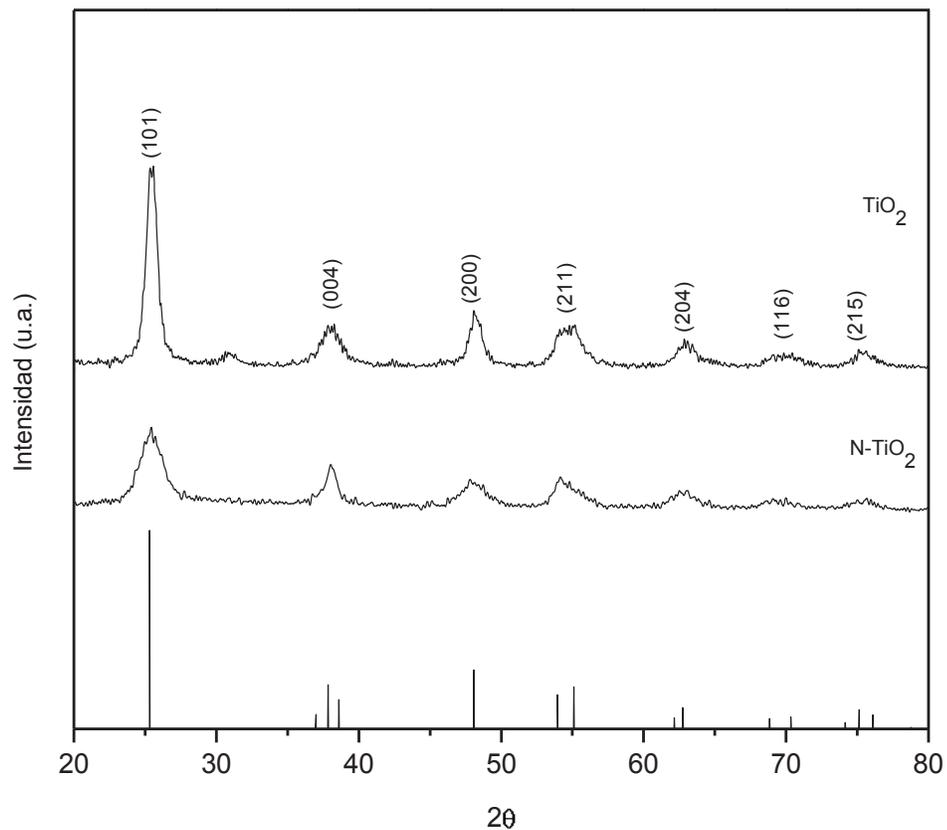


Figura 4.9 Difractograma de rayos X para el TiO_2 y N-TiO_2 .

4.1.3.2 Óxido de Cerio.

La figura 4.10, se muestra el difractograma de rayos x del CeO_2 , calcinado a una temperatura de 450°C . El pico principal corresponde al plano (111) a partir de su comparación con la tarjeta PCPDF Win, número 81-0792. La estructura que corresponde a este material es cúbica centrada en las caras. El tamaño de cristal calculado mediante la ecuación de Scherrer es de 11.76 nm. No se aprecia la formación de fases adicionales o de impurezas.

La figura también cuenta con el difractograma del CeO_2 impurificado con nitrógeno. Los picos son más anchos y muestran orientación en el plano cristalográfico de (111). El tamaño de cristal decrece a 7.08 nm. Este decremento es debido al proceso químico empleado con etilendiamina para impurificar con nitrógeno.

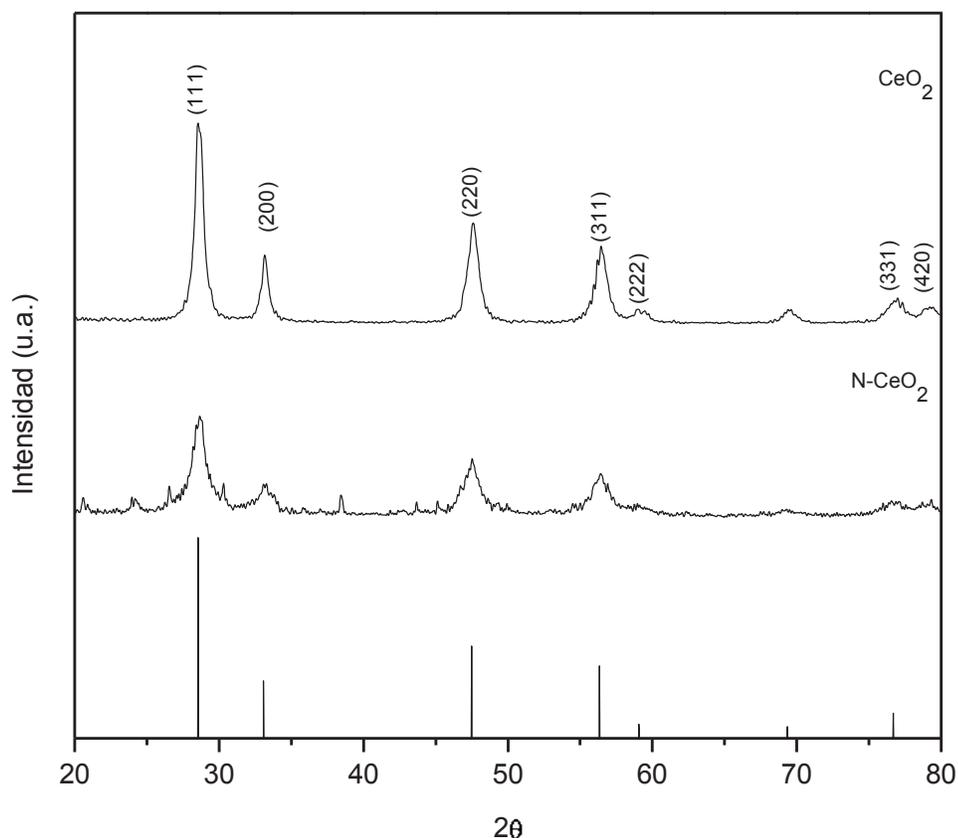


Figura 4.10 Difractograma de rayos X para el CeO_2 y N-CeO_2 .

4.1.3.3 Molibdato de bismuto.

La imagen 4.11 nos muestra los difractogramas correspondientes al compuesto Bi_2MoO_6 . De acuerdo al patrón de difracción superior, la fase estabilizada es la ortorrómbica de acuerdo con la ficha número 84-0787 y su orientación principal se ubica en el plano (131). El tamaño de cristal que presenta en esas condiciones es de 16.14 nm.

Además de encontrarse la fase gamma del Bi_2MoO_6 , se detectó la presencia en proporciones menores de la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ comparando con la ficha 23-1033. Para el caso del compuesto impurificado se encontró la fase ortorrómbica y una proporción pequeña de la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Por otro lado, la baja temperatura de síntesis utilizada posterior a la síntesis no permitió transformar completamente a los compuestos de descomposición, encontrándose que pudieron formarse compuestos derivados de la etilendiamina. Las reflexiones mostradas en el patrón que corresponde al $\text{N-Bi}_2\text{MoO}_6$ en valores de $2\theta = 8\text{-}13$ no pertenecen a óxidos como MoO_3 , Bi_2O_3 que pudieran haberse formado si la transformación no hubiese completa. Otra diferencia cuantificable se encuentra en el tamaño de cristal, que disminuye a 7.92 nm.

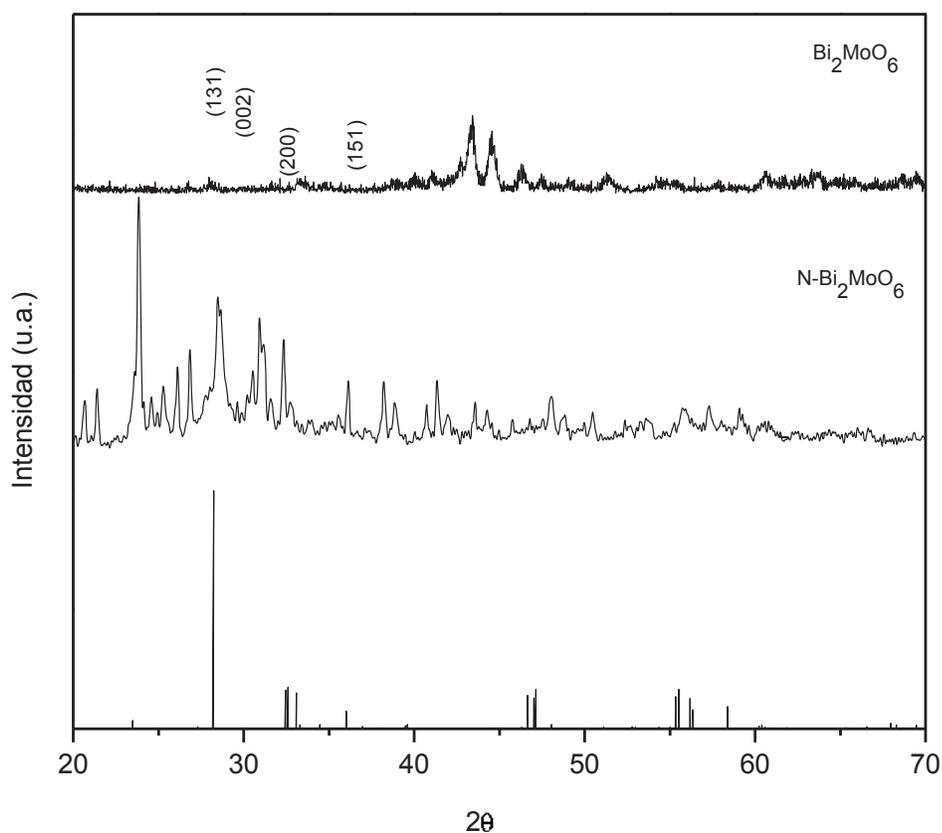


Figura 4.11 Difractograma de rayos X para el Bi_2MoO_6 y $\text{N-Bi}_2\text{MoO}_6$.

4.1.3.4 Tungstato de bismuto.

La fase encontrada en este compuesto fue $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$, de acuerdo a la comparación hecha con la ficha número 33-0221. Tiene un tamaño de cristal de 13.64 nm, y consta de una forma ortorrómbica primitiva, con orientación en el pico principal (115).

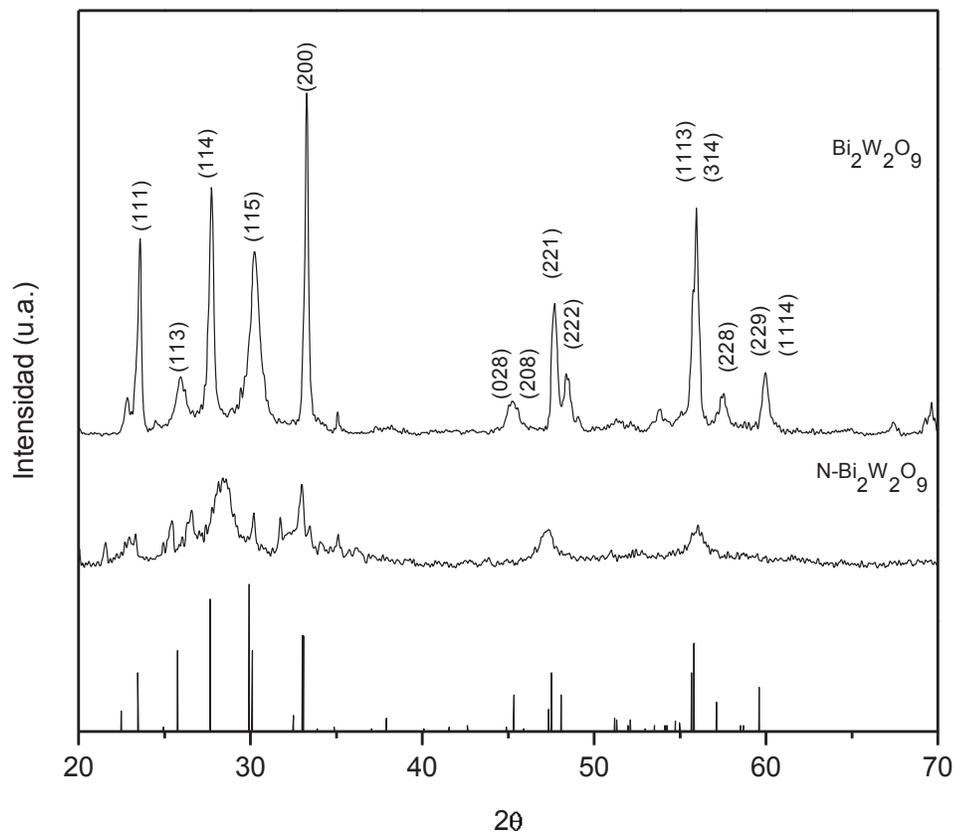


Figura 4.12 Difractograma de rayos X para el $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ y $\text{N-Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

La impurificación con nitrógeno de este material, del mismo modo que en los casos anteriormente citados, afecta el ensanchamiento de los picos, mostrando un menor grado de cristalinidad y presentando un tamaño de cristal de 11.45 nm.

De los análisis realizados a través de la difracción de rayos x se resume que los compuestos TiO_2 , CeO_2 no sufrieron cambios estructurales importantes derivado de la introducción de nitrógeno. En el caso de Bi_2MoO_6 se observa que la síntesis con etilendiamina produce una mayor proporción de la fase ortorrómbica, sin embargo se observan compuestos adicionales los cuales no fueron completamente removidos debido a la baja temperatura de síntesis utilizada.

4.1.4 Análisis por espectroscopía de fotoelectrones de rayos x (XPS)

En la presente sección presentamos los resultados de la caracterización mediante la técnica de XPS la cual nos permitirá conocer los estados de oxidación de los elementos que constituyen nuestros catalizadores y determinar si el nitrógeno que supusimos se introdujo de manera superficial o está incluido dentro de la red cristalográfica como afirman algunos autores. Solo realizaron los análisis XPS a los fotocatalizadores Bi_2MoO_6 y Bi_2WO_6 , ya que fueron los materiales que presentaron las mejores características de actividad.

En la figura 4.13 se muestran los resultados del análisis que corresponde a N- Bi_2WO_6 , figuras (a) y (b) y a N- Bi_2MoO_6 , figuras (c) y (d). La figura 4.13 (a) muestra los picos de los elementos Bi 4d, W en sus estados 4p, 4d, 4s y 4f. Así mismo, para el oxígeno, O 1s, y para el nitrógeno, 1s. La figura 4.13 (b) muestra un espectro de alta resolución para la región donde se localiza el nitrógeno. Se observa que esta transición aparece en el valor de energía de 396 eV. Este análisis se efectuó también para el N- Bi_2MoO_6 . Los elementos encontrados fueron Mo en sus estados 3p, 3d y 4p. Bi identificando sus estados 4f y 4d. O 1s y el nitrógeno en su estado 1s, el cual se traslapa ligeramente con el molibdeno 3p y dificulta asegurar que el nitrógeno se encuentra presente. Este contenido de nitrógeno para ambos óxidos debe de ser confirmado a través de otras técnicas. Dado que para realizar el análisis por esta técnica se realiza una erosión de unas cuantas capas atómicas, el hecho de detectar nitrógeno puede ser indicativo de que este se encuentra también incluido a nivel intersticial dentro de la estructura en nuestros compuestos. Con esta salvedad podríamos asegurar que el nitrógeno se encuentra incluido en ambos compuestos, tal como lo asumen varios autores. Por ejemplo, algunos autores ubican este valor para el nitrógeno en 399 (K. Tan y col., 2010) mientras que otros lo establecen en 396 (J.L. Gole., 2004) o 397 eV (Y. Cong y col., 2007). Algunos autores como D'ariento (D'ariento y col., 2009) afirman que es posible identificar en el valor de 396 eV para Nitrógeno superficial y en 400 eV para la presencia de nitrógeno intersticial. Lo cual lo demuestran con espectros XPS de alta resolución y empleando técnicas de deconvolución.

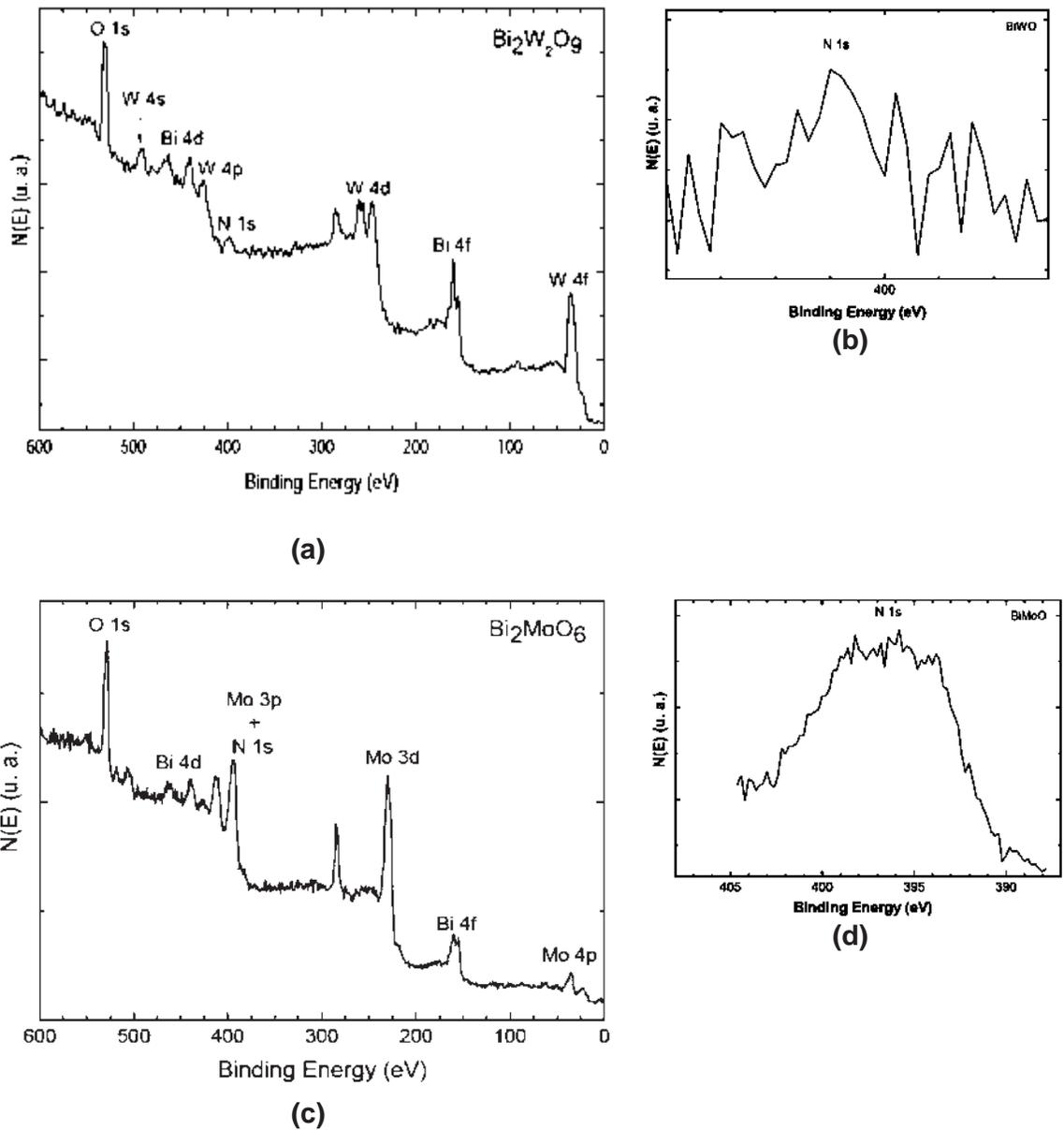
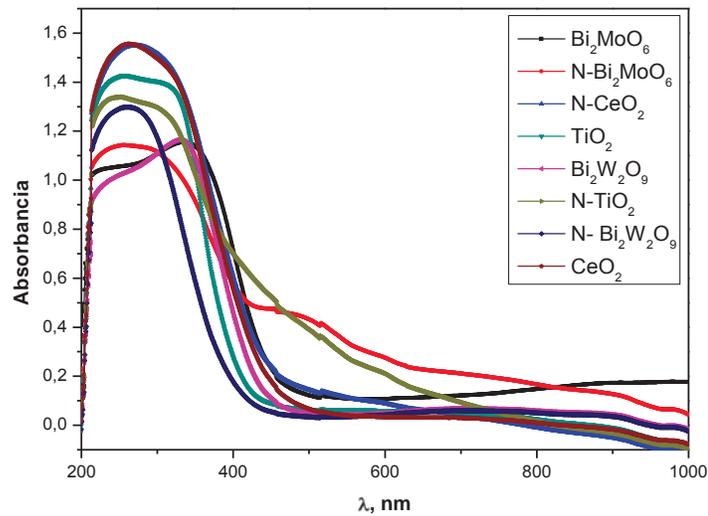


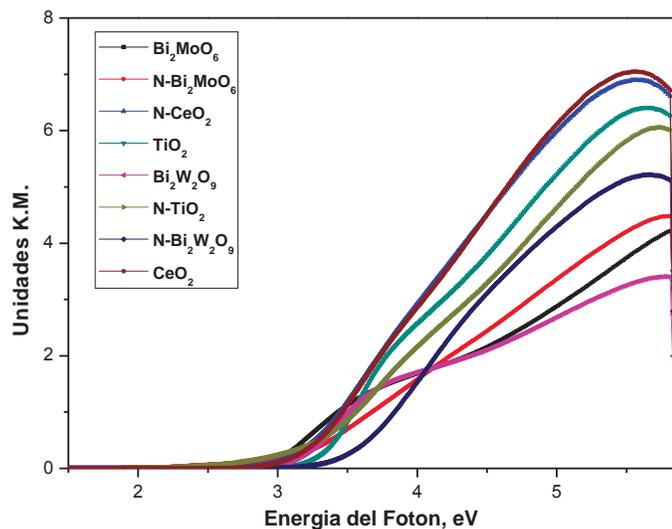
Figura 4.13 Análisis XPS de los compuestos (a) N-Bi₂WO₆, (c) N-Bi₂MoO₆. Así mismo, (c) y (d) muestran las ventanas de energía que corresponden a la identificación del nitrógeno para cada uno de estos compuestos.

4.1.5 Espectroscopía UV-Vis y medición de la brecha de energía (gap).

En la figura 4.14 (a) se observa los espectros obtenidos por reflectancia difusa y en la figura 4.14 (b) tenemos la conversión a unidades Kubelka Munk. Los resultados se resumen en la tabla 4.14 (ver cálculos en Apéndice D).



(a)



(b)

Figura 4.14 (a) Espectros de reflectancia difusa; (b) Unidades Kubelka-Munk vs. Energía de fotón.

Tabla 4.5 Comparación de valores de brecha de energía prohibida.

Material	GAP Literatura (eV)	GAP Material sin impurificar (eV)	GAP Material Impurificado (eV)
¹⁵ TiO ₂	3.20	3.17	2.96
¹⁹ CeO ₂	3.20	3.10	3.06
²⁴ Bi ₂ MoO ₆	2.90	2.84	2.73
²⁷ Bi ₂ W ₂ O ₉	2.70	3.00	3.30

Las mediciones realizadas indican que los materiales sin impurificar y obtenidos por el método sol-gel, tienen una brecha de energía prohibida aproximada a los valores citados en la literatura. Con respecto a los materiales impurificados, tenemos que los valores son menores en su mayoría, exceptuando al Bi₂W₂O₉. Lo anterior indica que el nitrógeno aporta estados energéticos ubicados en el gap, reduciendo así la energía requerida para que se promuevan con mayor facilidad los fotoelectrones. Para el caso del Bi₂W₂O₉ el valor se incrementa debido a que el material no se preparó en su forma pura por lo que el valor del gap corresponde a un promedio de los compuestos encontrados en esa muestra, tales como óxidos de bismuto.

4.1.6 Espectroscopía de infrarrojo (IR).

Con el propósito de reforzar los estudios de XPS realizados para determinar la inclusión de nitrógeno en los diversos compuestos se llevaron a cabo estudios de espectroscopía de infrarrojo. Los resultados del análisis IR practicado a los compuestos iniciales, así como a sus contrapartes impurificadas con nitrógeno.

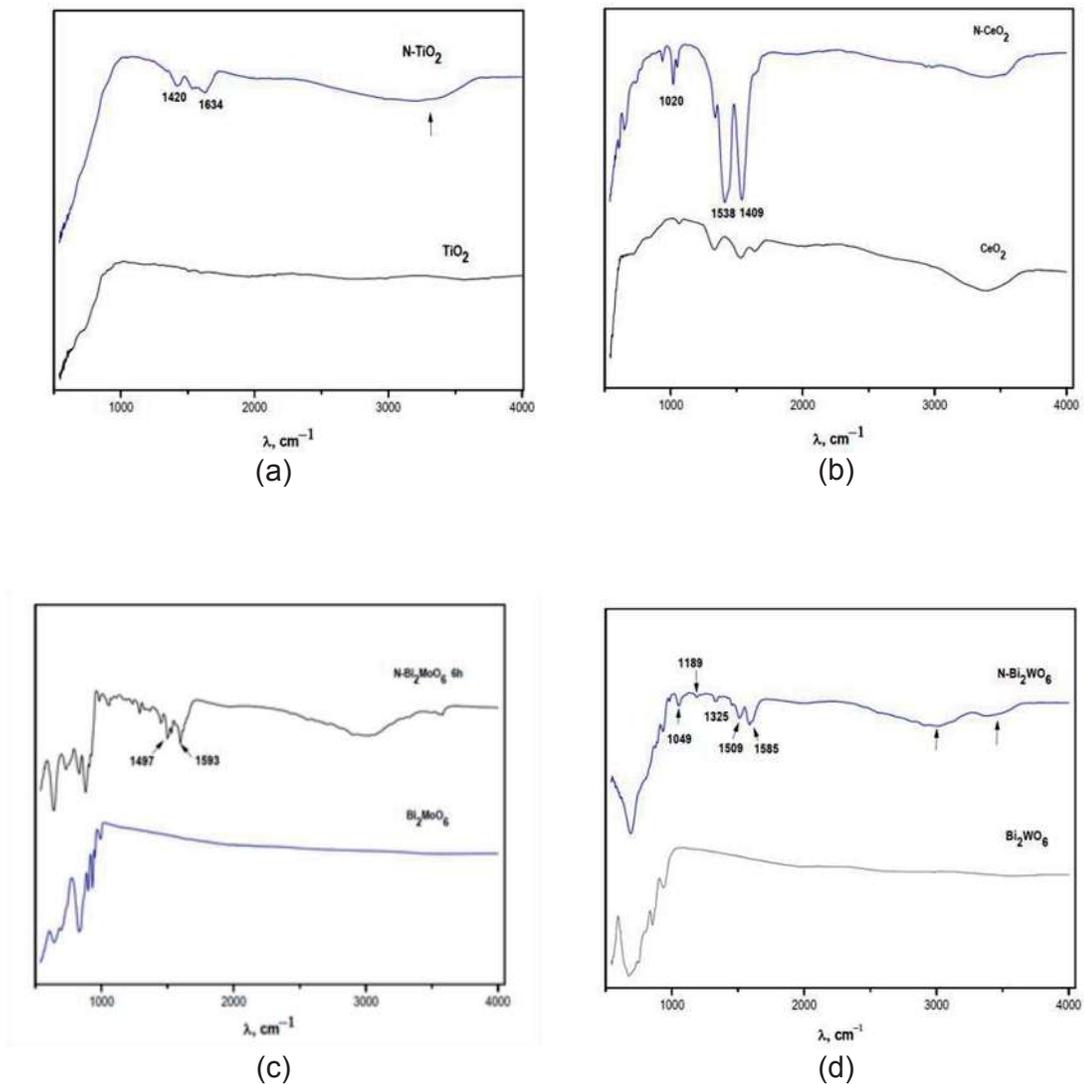


Figura 4.15 Espectros de IR (a) TiO_2 vs N-TiO_2 ; (b) CeO_2 vs N-CeO_2 ; (c) Bi_2MoO_6 vs $\text{N-Bi}_2\text{MoO}_6$; (d) $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ vs $\text{N-Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

La absorción ocurre en la región llamada de infrarrojo medio ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) y tal como se observa la adición del nitrógeno introduce modos de vibración en una región entre 1000 y 1600 cm^{-1} aproximadamente, tal como se observa en la figura 4.15, para todos los compuestos estudiados. La posición de estas vibraciones adicionales varía de acuerdo a la configuración electrónica y la posición en la que se el nitrógeno es anclado para cada compuesto. En la parte inferior de cada espectro se encuentra el espectro relativo al material inicial y en la parte superior se muestra al compuesto impurificado. La absorción de todos estos compuestos

4.1.7 Medición de área superficial específica (método BET).

Los análisis realizados en la medición del área superficial específica, de cada una de las muestras impurificadas con nitrógeno y sin impurificar, presentan los siguientes valores que se observan en la siguiente tabla.

Tabla 4.6 Área superficial específica.

Compuesto	Área superficial específica (m ² /g)
TiO ₂	117.104
N- TiO ₂	73.739
CeO ₂	122.221
N- CeO ₂	3.804
Bi ₂ MoO ₆	3.869
N- Bi ₂ MoO ₆	1.974
Bi ₂ W ₂ O ₉	20.049
N- Bi ₂ W ₂ O ₉	0.340

De acuerdo con los valores presentados en la tabla 4.6, el área superficial específica disminuye considerablemente cuando el material se encuentra impurificado con nitrógeno. Por otra parte, con respecto a la experiencia se esperaría que los compuestos con menor área fueran menos reactivos, sin embargo, para la mayoría de los casos se observa que el compuesto impurificado es más reactivo. Lo anterior indica que en este caso de estudio el área superficial no es directamente proporcional a la actividad y en cambio, responde al contenido de nitrógeno particular para cada compuesto estudiado.

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

En la presente sección se muestran los resultados relativos a las pruebas de actividad catalítica para los diferentes compuestos. El orden en el que se presentan es el siguiente:

- Pruebas para los fotocatalizadores empleando azul de metileno y en presencia de luz ultravioleta.
- Pruebas para los fotocatalizadores empleando azul de metileno y en presencia de luz visible.
- Pruebas para los fotocatalizadores empleando lignina artificial y en presencia de luz ultravioleta.
- Estudios de optimización del contenido de nitrógeno en Bi_2MoO_6 y fotodegradación en presencia de luz ultravioleta y luz visible.
- Estudios de fotodegradación de lignina artificial y de lignina proveniente las aguas residuales de la industria papelera en presencia de Bi_2MoO_6 .
- Estudios fotodegradación empleando películas delgadas de Bi_2MoO_6 .

4.2.1 Prueba de actividad fotocatalítica bajo irradiación ultra-violeta (UV).

La degradación de una solución de 10 ppm de azul de metileno, de catalizadores como el TiO_2 , CeO_2 , Bi_2MoO_6 y $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ impurificados con nitrógeno y sin impurificar.

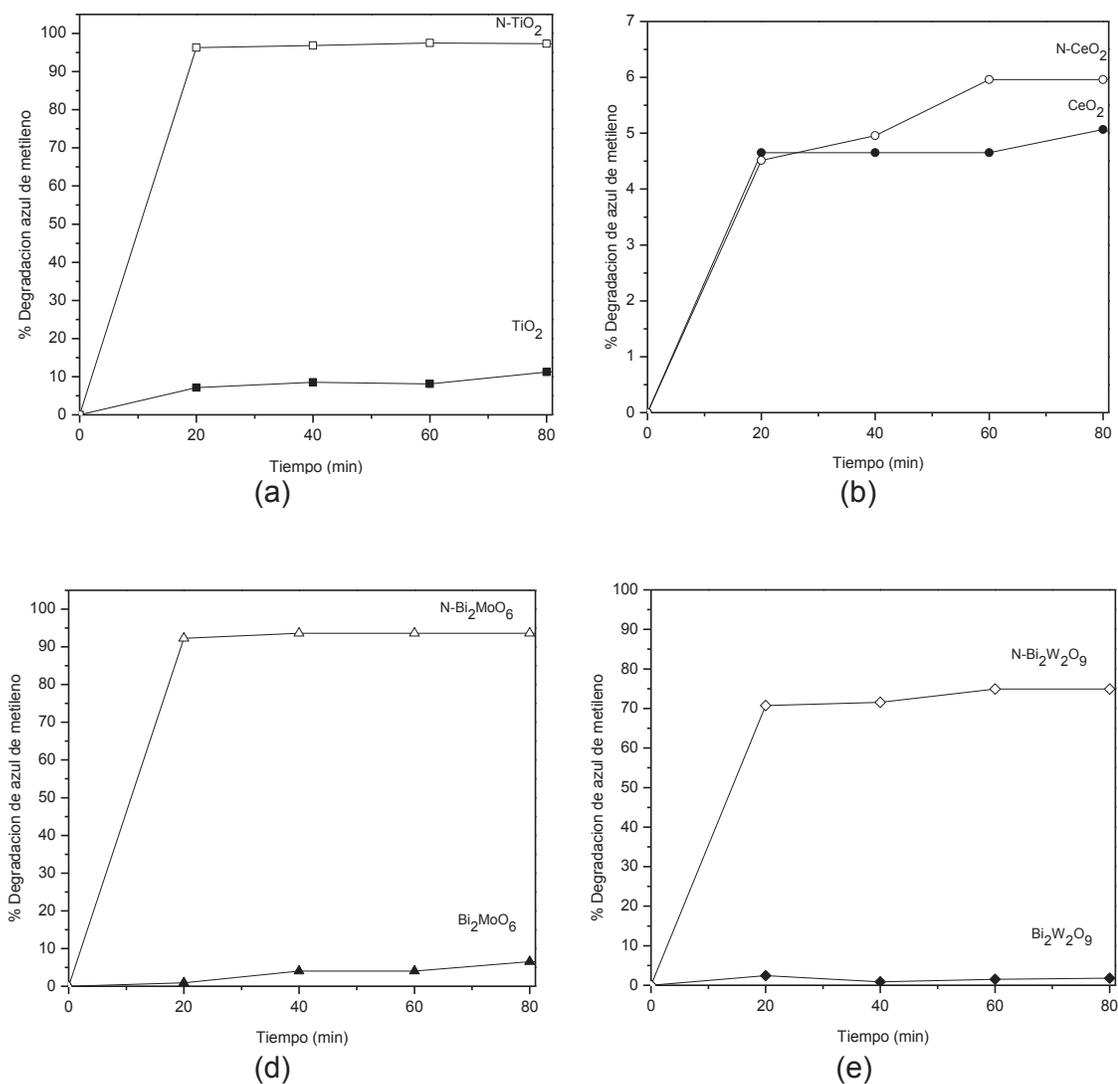


Figura 4.16 Porcentaje de degradación de Azul de metileno bajo la acción de luz UV, (a) TiO_2 vs N-TiO_2 ; (b) CeO_2 vs N-CeO_2 ; (d) Bi_2MoO_6 vs $\text{N-Bi}_2\text{MoO}_6$; (e) $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ vs $\text{N-Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

En la figura 4.16 el N-TiO₂ exhibe 97.48 % en la degradación del azul de metileno contra 12.71% de TiO₂, utilizando luz UV, con ello podemos decir que el agente impurificante, en este caso el nitrógeno está interviniendo en la mejora de nuestro catalizador.

En la siguiente tabla, encontramos el tiempo al cual, los catalizadores tuvieron del 50 al 70% de degradación de azul de metileno.

Tabla 4.7 Tiempo en el que se alcanza el 50% y 70% de degradación de azul de metileno, en presencia de luz UV.

Compuesto	t _{50%}	t _{70%}
TiO ₂	---	---
N-TiO ₂	10	14
CeO ₂	---	---
N-CeO ₂	--	---
Bi ₂ MoO ₆	---	---
N-Bi ₂ MoO ₆	11	15
Bi ₂ W ₂ O ₉	---	---
N- Bi ₂ W ₂ O ₉	14	20

4.2.2 Prueba de actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible.

Ahora para el caso donde la fotodegradación se realizó con la misma solución de azul de metileno a 10 ppm y 100 mg/L (López M.J., 2009) de catalizador, esto bajo la influencia de luz visible, obteniéndose los siguientes resultados.

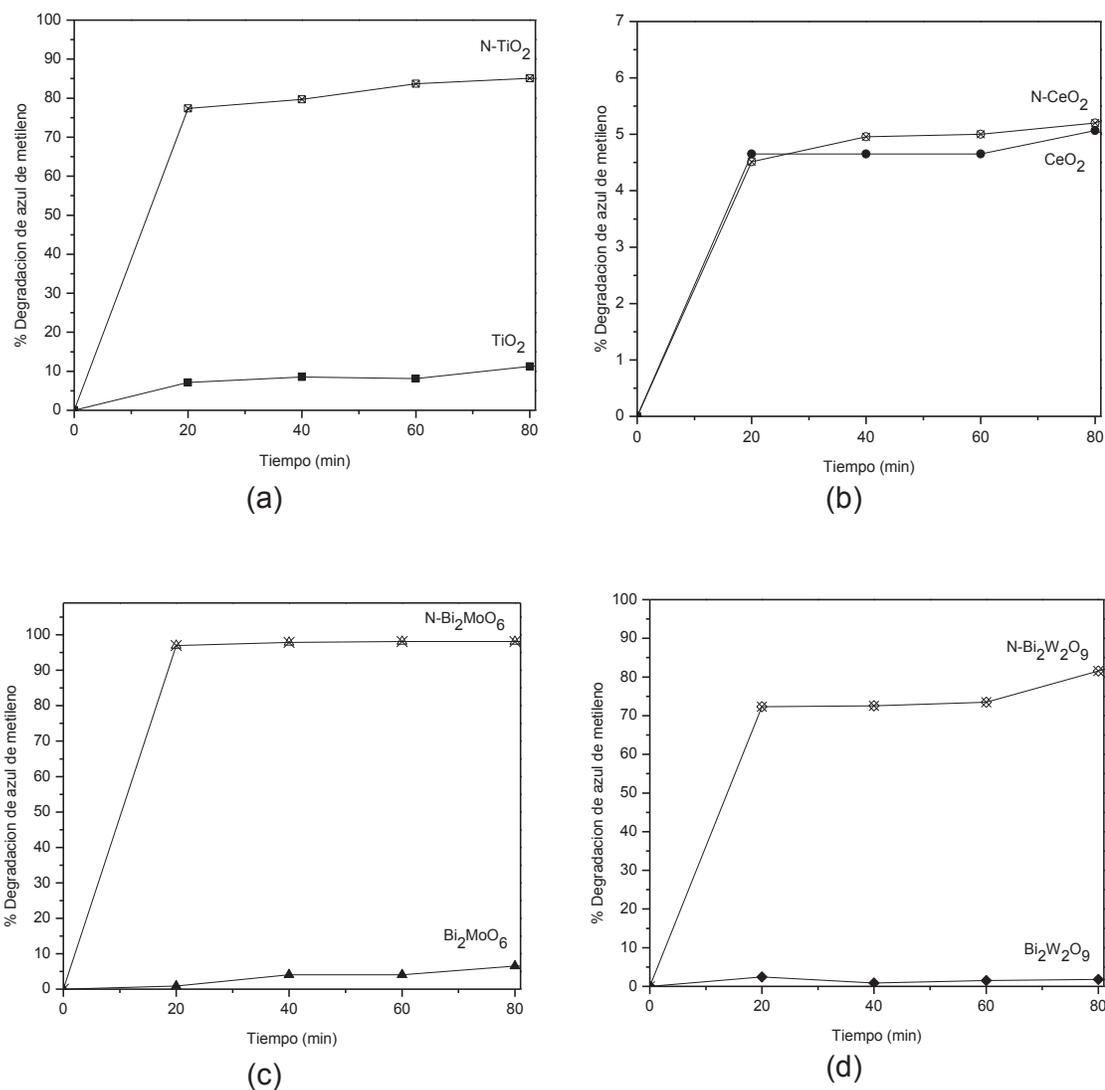


Figura 4.17 Porcentaje de degradación de Azul de metileno bajo la acción de luz visible, (a) TiO₂ vs N-TiO₂; (b) CeO₂ vs N-CeO₂; (c) Bi₂MoO₆ vs N-Bi₂MoO₆; (d) Bi₂W₂O₉ vs N-Bi₂W₂O₉.

Ahora para el caso donde se utiliza la luz visible se tiene que el N-Bi₂MoO₆ degradó un 98.10 % de azul de metileno a los 60 minutos, esto significa que el catalizador puede tener actividad fotocatalítica bajo la luz visible.

En la siguiente tabla, encontramos el tiempo al cual, los catalizadores tuvieron del 50 al 70% de degradación de azul de metileno.

Tabla 4.8 Tiempo en el que se alcanza el 50% y 70% de degradación de azul de metileno, en presencia de luz visible.

Compuesto	t _{50%}	t _{70%}
TiO ₂	---	---
N-TiO ₂	13	18
CeO ₂	---	---
N-CeO ₂	---	---
Bi ₂ MoO ₆	---	---
N-Bi ₂ MoO ₆	10	14
Bi ₂ W ₂ O ₉	---	---
N- Bi ₂ W ₂ O ₉	13	19

Podemos observar en tabla anterior, que los materiales impurificados, tuvieron una degradación de azul de metileno de por lo menos 70% dentro de los primeros veinte minutos de reacción, mientras que los catalizadores sin impurificar alcanzaron valores inferiores al 50% de degradación.

4.3 Prueba de actividad fotocatalítica de los catalizadores, en la degradación de lignina sintética.

Una vez desarrollado el experimento exploratorio con el azul de metileno. Se realizaron estudios la degradación de una solución a 40ppm de lignina, empleando 100 mg/L de cada uno de los catalizadores, exceptuando el CeO_2 debido a que no demostró buena actividad fotocatalítica. Los resultados se muestran en la figura 4.18.

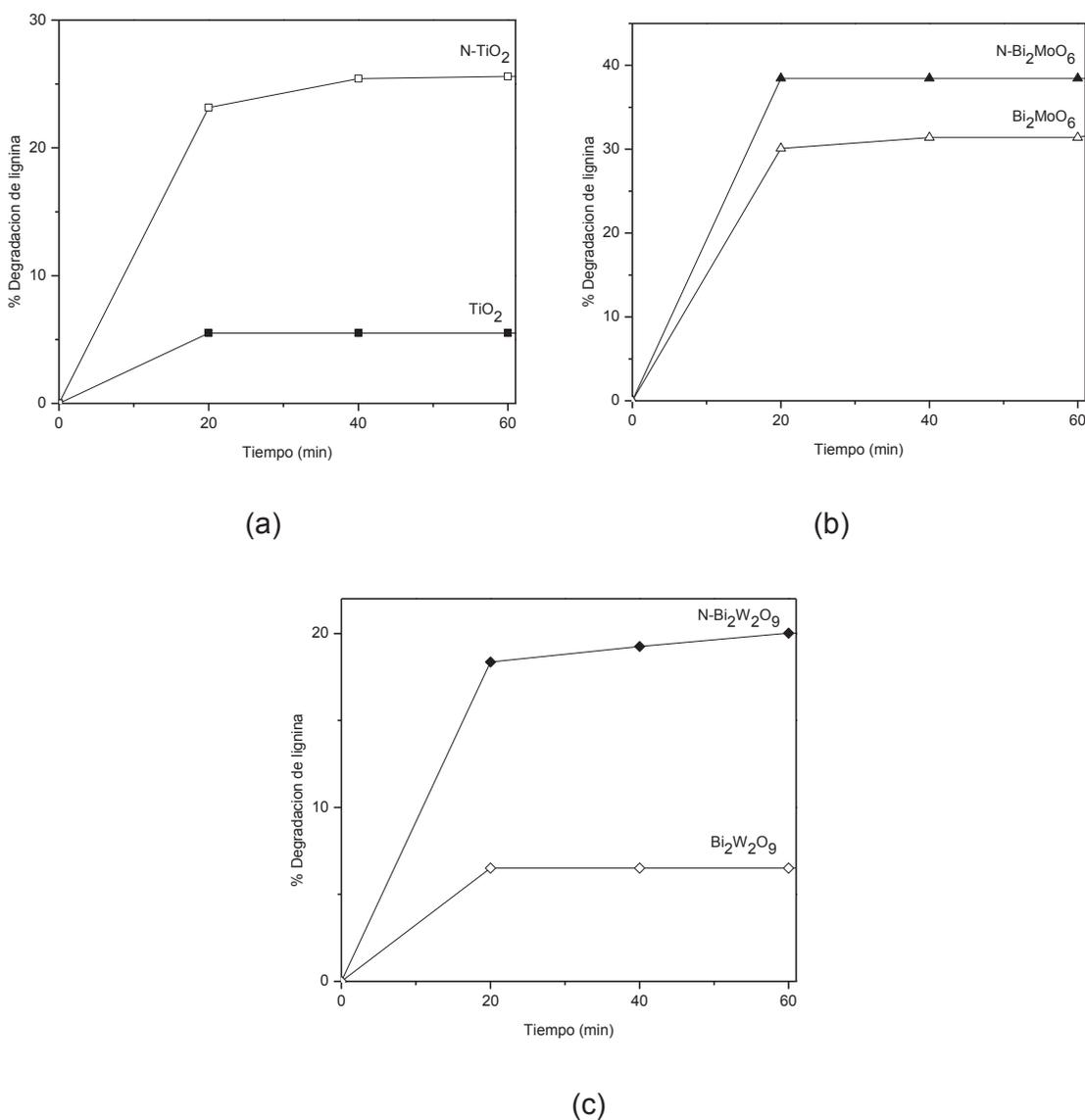


Figura 4.18 Porcentaje de degradación de lignina con (a) TiO_2 vs N-TiO_2 ; (b) Bi_2MoO_6 vs $\text{N-Bi}_2\text{MoO}_6$; (c) $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ vs $\text{N-Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$, en presencia de luz UV.

La figura inciso (b), permite conocer el porcentaje de degradación de lignina, presentando un 38.4 % de degradación cuando se emplea el Bi_2MoO_6 y un 35.13 % para el $\text{N-Bi}_2\text{MoO}_6$. En la siguiente tabla, se muestra el tiempo al cual los diferentes catalizadores alcanzaron una degradación del 20 y 30%.

Tabla 4.9 Tiempo en el cual se alcanza un 20 y 30% de degradación de lignina cuando se emplea radiación de luz UV.

Compuesto	$t_{20\%}$	$t_{35\%}$
TiO_2	---	---
N-TiO_2	17	---
Bi_2MoO_6	11	18
$\text{N-Bi}_2\text{MoO}_6$	13	80
Bi_2WO_6	---	---
$\text{N-Bi}_2\text{WO}_6$	---	---

Con lo anterior, observamos que el molibdato de bismuto impurificado con nitrógeno y sin impurificar, es capaz de degradar un 35% de lignina empleando la irradiación de luz UV. Lo cual no es alcanzado por algunos de los otros materiales. Cabe señalar que el N-TiO_2 , logra un 20% de degradación, lo cual sugiere que es apto en la degradación de lignina.

De los estudios hasta aquí presentados se decidió realizar un trabajo de optimización en el contenido de nitrógeno para el compuesto Bi_2MoO_6 nativo así como el impurificado. Este compuesto ha presentado evidencias de que es un material eficiente, tanto en la degradación de azul de metileno, como en la degradación de lignina.

4.4 Estudios de optimización del contenido de nitrógeno en el catalizador $\text{N-Bi}_2\text{MoO}_6$

Con el objetivo de optimizar el contenido de nitrógeno en $\text{N-Bi}_2\text{MoO}_6$ y determinar su eficiencia para degradar la lignina en presencia de luz UV y luz visible; se realizaron diversos experimentos en presencia de etilendiamina variando el tiempo de reflujo con tiempos de 6, 8, 12 y 16 horas, alcanzando los valores de degradación, que se muestra en la figura 4.19, con irradiación de luz UV y en la figura 4.20 se observan los valores de porcentaje de degradación alcanzados con el empleo de irradiación visible. Se realizaron mediciones de fotodegradación de la lignina empleando los compuestos nitrurados a diferentes tiempos. En todos los casos se empleó una solución de lignina de 40 ppm.

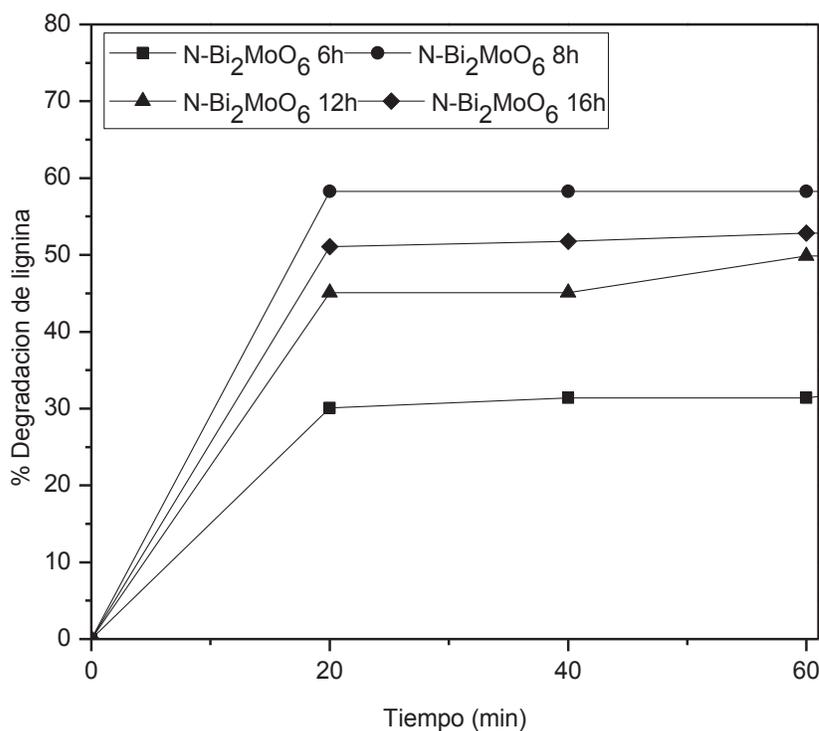


Figura 4.19 Porcentaje de degradación de lignina con polvos impurificados con reflujos de 6, 8, 12 y 16 horas, en presencia de luz UV.

La tabla 4.10 resume algunos de los valores relevantes extraídos de la gráfica de actividad fotocatalítica en la degradación de lignina, en presencia de luz UV.

Tabla 4.10 Tiempo para lograr 20 y 50 % de degradación de lignina, con materiales impurificados a diferentes tiempos de reflujo, bajo irradiación de luz UV.

Compuesto	$t_{20\%}$	$t_{50\%}$
N-Bi₂MoO₆ 6h	13	---
N-Bi₂MoO₆ 8h	8	17
N-Bi₂MoO₆ 12h	9	60
N-Bi₂MoO₆ 16h	8	22

A continuación, en la figura 4.20 se presenta el comportamiento de los catalizadores, en presencia de luz visible.

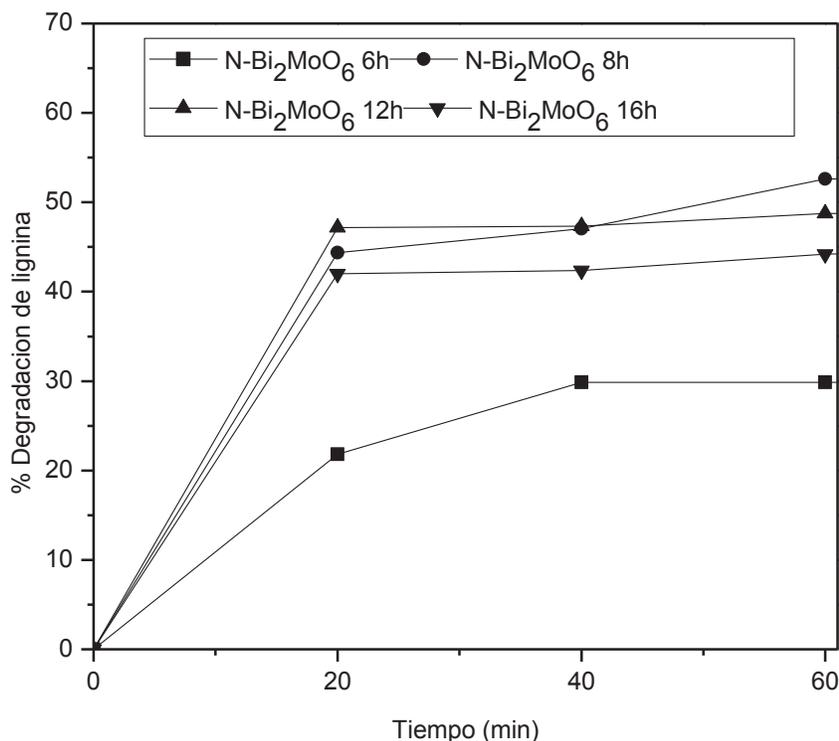


Figura 4.20 Porcentaje de degradación de lignina con polvos impurificados con reflujos de 6, 8, 12 y 16 horas, en presencia de luz visible.

Tabla 4.11 Tiempo para lograr 20 y 50 % de degradación de lignina, con materiales impurificados a diferentes tiempos de reflujo en presencia de luz visible.

Compuesto	t _{20%}	t _{50%}
N-Bi₂MoO₆ 6h	18	---
N-Bi₂MoO₆ 8h	9	50
N-Bi₂MoO₆ 12h	9	60
N-Bi₂MoO₆ 16h	10	---

A partir de las gráficas 4.19 y 4.20, se puede observar que existe una relación directa entre el tiempo de reflujo y la eficiencia fotocatalítica, debido a que los compuestos de Bi₂MoO₆ con reflujo de 6 horas, resultan con menores valores de degradación. Al parecer existe un tiempo de reflujo óptimo para el cual se tiene el mejor rendimiento. Este valor es el de 8 h, lográndose hasta un 58% de degradación de la lignina. Para tiempos mayores de reflujo de 12 y 16 horas los valores de degradación fotocatalítica son inferiores. Al comparar los valores obtenidos cuando se emplea la radiación de luz visible y de luz UV se concluye que la luz visible proporciona valores ligeramente inferiores en la mayoría de los casos con diferencias de 2 a 8 %, lo cual es muy significativo pues el empleo de la luz visible supone un ahorro substancial en la inversión de una unidad de tratamiento fotocatalítico.

Con estos resultados podemos concluir que los materiales impurificados en la degradación de lignina, no solamente presentan actividad fotocatalítica bajo la irradiación de luz UV, sino que también demuestran tener actividad fotocatalítica con la influencia de luz visible, mostrando valores de degradación muy cercanos entre unos y otros.

4.5 Prueba fotocatalítica con agua residual de una industria papelera.

Una muestra de 200mL de agua residual industrial proveniente de una industria papelera, la cual fue tomada en el efluente de salida del proceso de tratamiento, con 3290 U. Pt-Co de color fue tratada con 200 mg/L de catalizador N-Bi₂MoO₆ 8h, debido a que este catalizador, demostró mayor porcentaje de degradación de lignina en las pruebas fotocatalíticas presentadas con anterioridad.

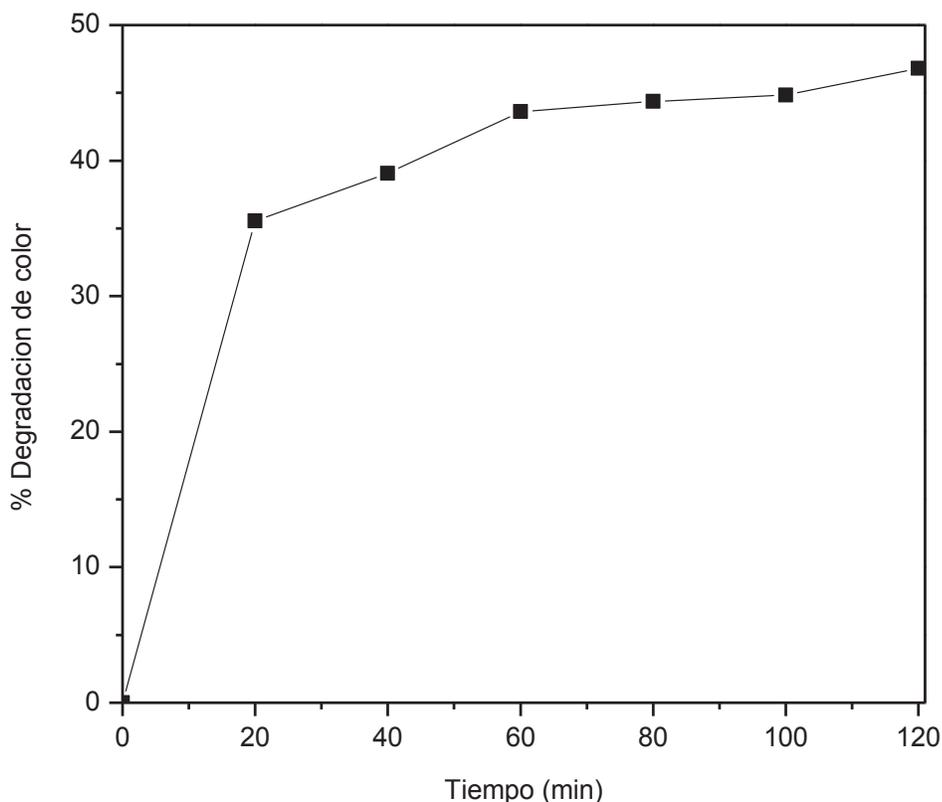


Figura 4.21 Porcentaje de degradación de color (U. Pt-Co).

En la figura 4.21, se exhibe la degradación de color en un tiempo de 120 minutos. Inicialmente se observa una degradación de 35.5% para un tiempo relativamente corto de 20 min.

Al final se tiene una tendencia de forma asintótica, logrando un porcentaje de degradación de color del 44.89% para 100 min. Con lo que se concluye que el material impurificado con un reflujo de ocho horas, es eficiente en la degradación de la lignina y de otros compuestos orgánicos contenidos en las aguas bajo estudio.

La reacción fue seguida además, por análisis de DQO (Demanda Química de Oxígeno), con el fin de ratificar si la disminución de color, es proporcional a la mineralización en el contenido de materia orgánica. Sin embargo, en el presente caso no se considera que el agua inicial contenga cantidades significativa de compuestos inorgánicos, por lo que en su mayor proporción esta agua contiene lignina, además de algunos compuestos orgánicos que de manera natural contiene, dado que esta siempre proviene de diferentes regiones madereras. Se obtuvieron los resultados que mostramos en la figura 4.22.

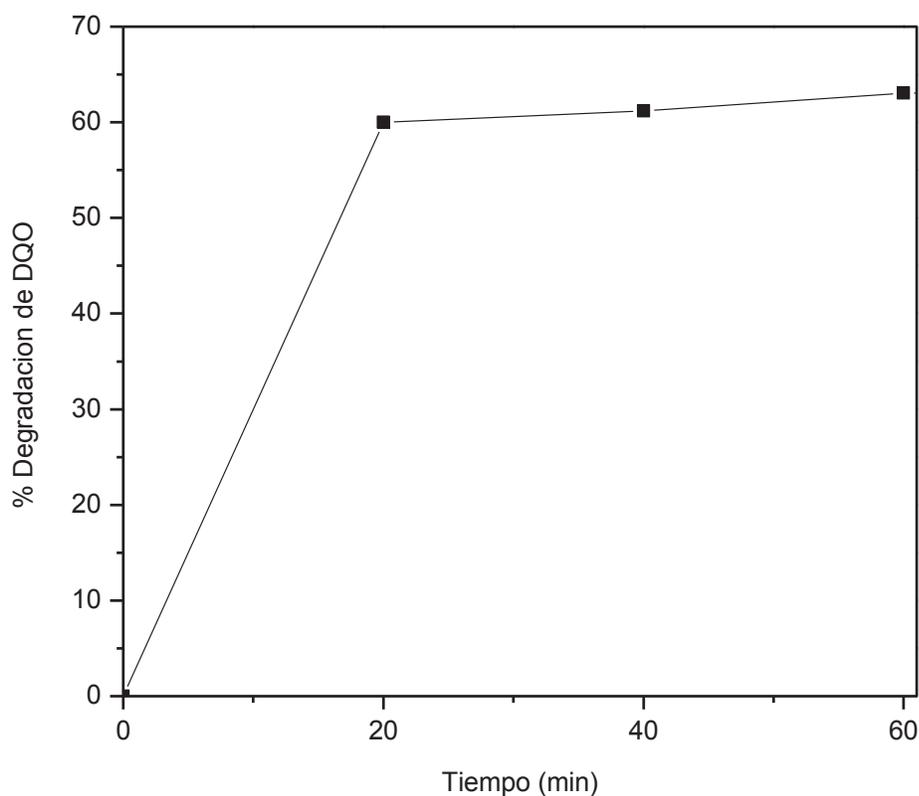


Figura 4.22 Porcentaje de degradación de DQO.

La figura señala que se obtiene un 60% de degradación de DQO en 20 minutos, teniendo un máximo de degradación a los 60 minutos con 63%, lo que nos indica que la mayor degradación de DQO se lleva a cabo durante los primeros minutos. Por consecuencia podemos señalar que la degradación de color acompaña a la degradación de DQO.

4.6 Películas delgadas.

Dado que una manera más práctica de utilizar los compuestos hasta aquí estudiados, para sistemas contaminantes constituidos por gases o por líquidos, es una película delgada; además de que su fabricación en serie es más sencilla y requiere de menores costos y una mayor facilidad para su separación de los productos en una reacción específica, se decidió producir películas delgadas del Bi_2MoO_6 . Las características de este sistema así como las condiciones para realizar las películas fueron descritas en el capítulo correspondiente a la descripción de las técnicas experimentales.

4.6.1 Caracterización de película.

A continuación se tienen los resultados para la película de Bi_2MoO_6 depositada por la técnica RF Sputtering, la cual fue caracterizada por: MEB, DRX, MFA. Se probó su actividad fotocatalítica con una solución de lignina de 40 ppm.

4.6.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido.

El Bi_2MoO_6 presenta una superficie rugosa. Esta es debida a que una vez realizado el depósito se sometió la película a un tratamiento térmico, con lo cual se fomentó el crecimiento de los cristales.

Las nanopartículas presentan una longitud promedio de $5\mu\text{m}$ por $2\mu\text{m}$ de ancho. El crecimiento ocurre en forma de terrazas dado que en algunas regiones se identifica el apilamiento de varias capas de estas estructuras. También se puede ver que existen algunas regiones en las que parece ser el inicio de la nucleación donde quedan espacios sin recubrir. Lo anterior podría deberse a que al realizarse el depósito no fue suficiente el tiempo empleado.

En las imágenes 4.23 (a) y (b) se observa el crecimiento de las nanopartículas. La forma es de un rombo alargado en su parte superior y sus lados rectangulares. Si observamos la figura 4.24 y proyectamos un corte imaginario en la dirección (111) veremos la formación de un paralelepípedo en el que la parte superior sería un rombo alargado y que sus lados son cuadrados. En tal caso, la figura 4.23 mostraría una de las caras laterales de esa estructura ortorrómbica.

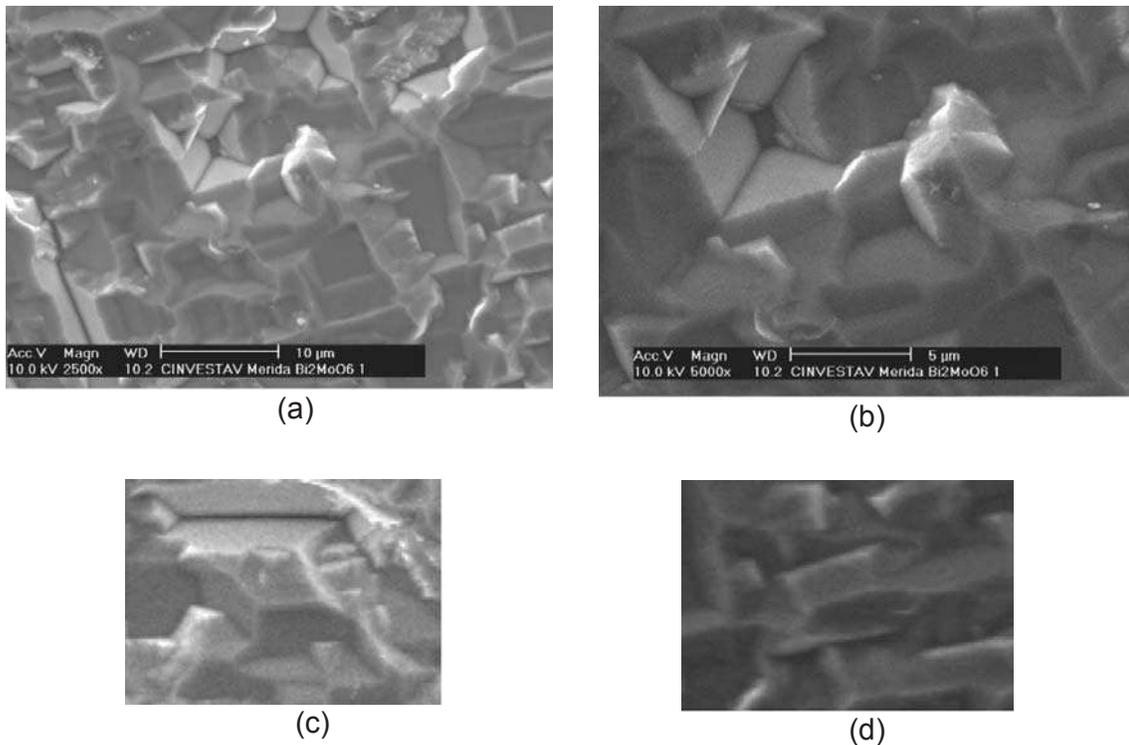


Figura 4.23 Imágenes del MEB del Bi_2MoO_6 (a) 1000x (b) 5000x. Imágenes (c) y (d) son ampliaciones de una zona específica para mostrar el crecimiento particular de los cristales.

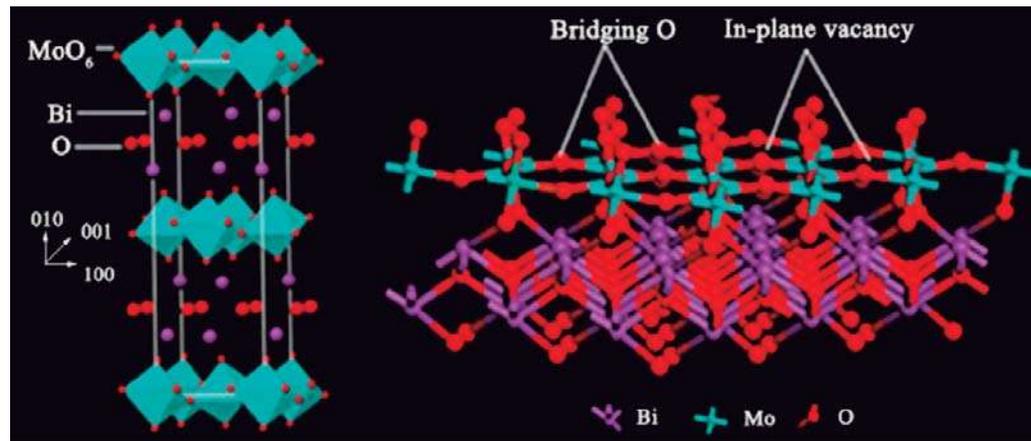
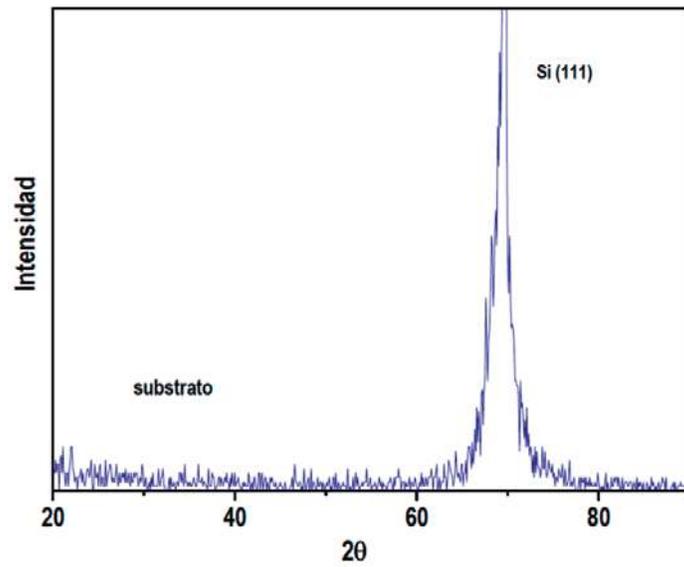


Figura 4.24 Proyección cristalográfica del Bi_2MoO_6 en su fase ortorrómbica.

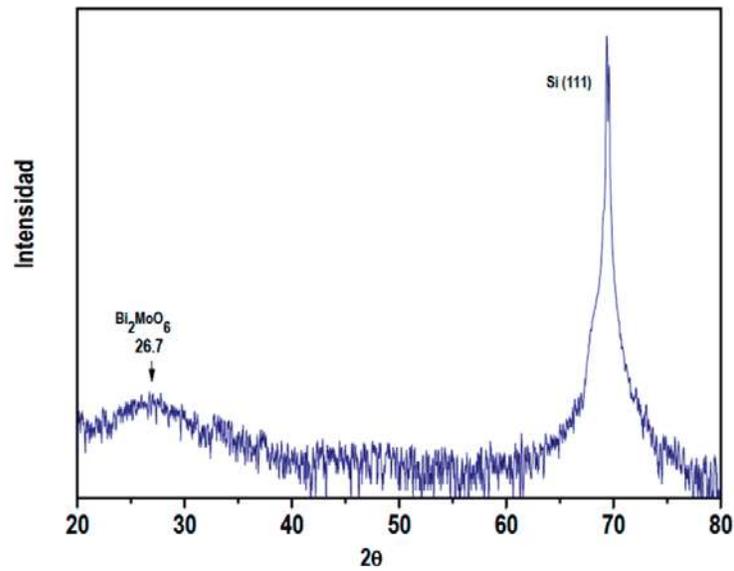
4.6.1.2 Difracción de Rayos X.

La figura 4.25 (a) exhibe el difractograma de rayos x del sustrato de Si en orientación (111). La figura 4.25 (b) muestra el patrón de difracción correspondiente a la película de molibdato de bismuto. El cual indica, que la película es muy delgada debido a que la reflexión del sustrato, Si (111), es muy intensa.

Sin embargo se observan algunas reflexiones propias del Bi_2MoO_6 que se encuentra depositado. Se perciben dos señales, la primera de ellas es la del pico más intenso, y este es referido al sustrato, de silicio que muestra una señal en 2θ de 69.5° , así como se muestra en la figura 4.25 La reflexión pequeña que se exhibe en la posición 2θ de 26.6 a 27° es debida al Bi_2MoO_6 en su plano cristalográfico (111), ya que este compuesto tenderá a copiar para su crecimiento la orientación del sustrato donde este fue crecido. Para el caso de películas policristalinas puede emplearse también para su crecimiento vidrio o algún tipo de acero.



(a)



(b)

Figura 4.25 (a) Substrato de Si (111). (b) Película de Bi₂MoO₆ crecida sobre este sustrato.

4.6.1.3 Microscopía de Fuerza Atómica

Las siguientes imágenes fueron obtenidas en el microscopio de fuerza atómica, para la película de Bi_2MoO_6 , la cual tiene una rugosidad de 5.254 nm y un espesor aproximado de 80 nm. En la imagen 4.26 (a), podemos observar de manera general, la homogeneidad de la película en un 1 μm de ésta, percibiendo pequeñas aglomeraciones de material. Mientras que en la imagen 4.26 (b), exhibe como se encuentran colocadas las partículas sobre la superficie del sustrato, notándose con tamaños de 100nm, también muestra aglomeraciones de semiesferas con tamaños de 300nm.

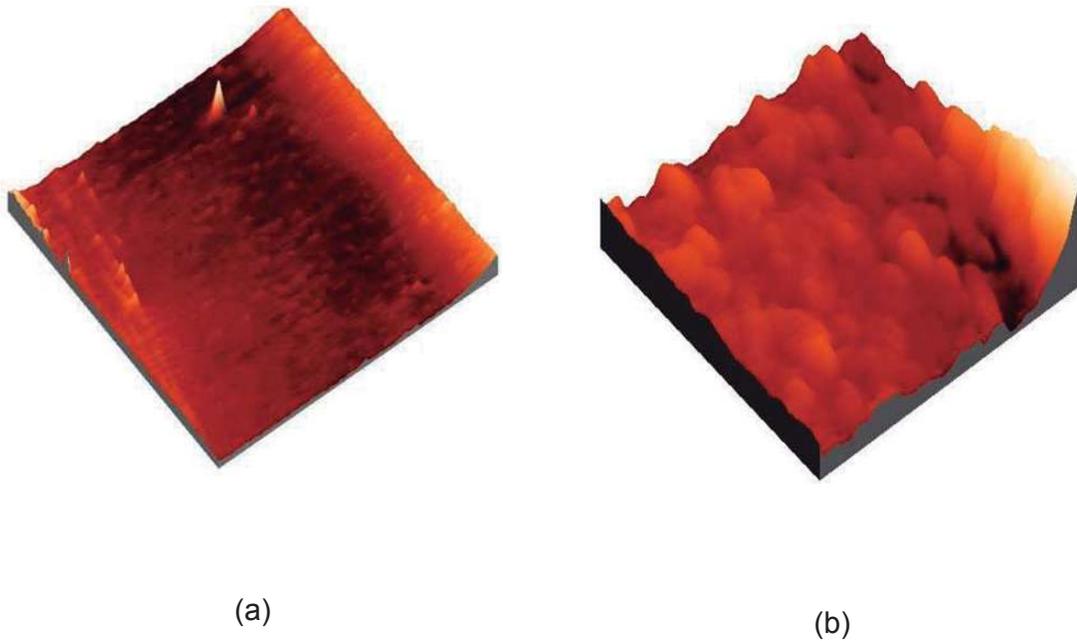


Figura 4.26 Imagen de Microscopía de Fuerza Atómica del Bi_2MoO_6 (a) 1 μm ; (b) 400nm.

4.6.2 Prueba de actividad fotocatalítica de película de Bi_2MoO_6 , en la degradación de lignina.

La prueba fotocatalítica se realizó con una solución de lignina de 40 ppm, a un pH de 8, con agitación y aireación constante. En la figura 4.24, notamos que el porcentaje de degradación es de 34.65% a los 60 minutos de reacción, obteniéndose el 30.5% a los 20 minutos, esta prueba fue realizada con 8 películas de Bi_2MoO_6 sin impurificar, sumando un área total de 5.205 cm^2 .

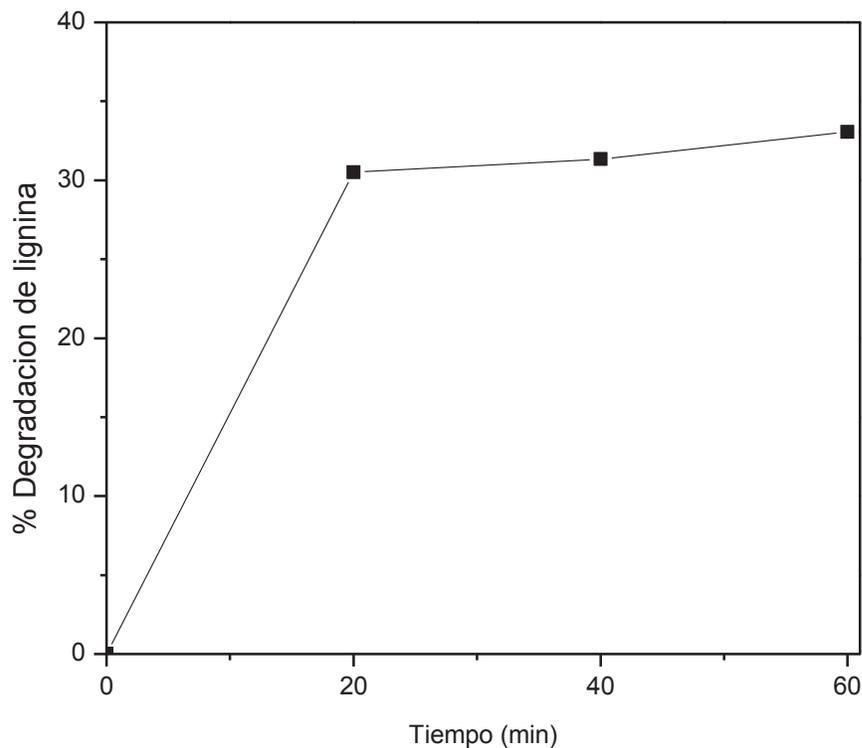


Figura 4.27 Fotodegradación de lignina mediante película de Bi_2MoO_6 .

4.7 Discusión General

Los resultados hasta aquí expuestos demuestran la eficiencia de los catalizadores elegidos para el estudio. Si por principio, abordamos los estudios morfológicos es posible comentar que los compuestos iniciales poseen una estructura cristalina más definida que aquellos que fueron sometidos a impurificación. Lo anterior en referencia a la forma de sus granos y en cuanto los estudios por difracción revelan que el tamaño de los cristales formados es inferior para los materiales impurificados. Lo anterior podría en primera instancia, llevar a la conclusión equivocada de que no se ha formado la estructura deseada, sin embargo, el análisis cristalográfico revela que aún empleando valores más bajos de temperatura para la síntesis química mediante etilendiamina se estabilizan las estructuras ortorrómbica para los compuestos Bi_2MoO_6 , Bi_2WO_6 , mientras que el TiO_2 y el CeO_2 forman una estructura cúbica.

Ahora bien, la impurificación con nitrógeno queda demostrada no solamente en el hecho de que las pruebas de actividad fotocatalítica arrojan valores diferentes comparativamente en un sistema inicial, por ejemplo el TiO_2 y su contraparte impurificada, es decir, N-TiO_2 . Lo cual también podría deberse en principio a diferencias estructurales; sin embargo, la técnica de xps nos permitió determinar que el nitrógeno se encuentra alojado en la estructura de Bi_2MoO_6 y de Bi_2WO_6 , de acuerdo al valor determinado en 396 eV el cual es muy parecido a los resultados obtenidos por autores como (K. Tan y col., 2010), (J.L. Gole., 2004), (Y. Cong y col., 2007) y que reportan valores entre 396-397 eV. Nuestros estudios no revelaron presencia de nitrógeno intersticial tal como es reportado en el valor de 400 eV (D'arienzo y col., 2009) quienes manifiestan que el nitrógeno es capaz de desplazar al oxígeno o situarse en los sitios intersticiales. De acuerdo a nuestros resultados no podríamos contundentemente ubicar al nitrógeno dentro de la estructura, sin embargo, recordemos que previo al análisis por xps se realizó la erosión con iones de argón de varias capas atómicas de las superficies y, posteriormente, del análisis se desprende la presencia del nitrógeno.

Esta manifestación de nitrógeno es reforzada en los estudios realizados mediante espectroscopía de infrarrojo, los cuales confirman, a su vez, la aparición de nuevos modos de vibración debidos a la presencia de este elemento.

Los resultados de actividad fotocatalítica revelan que la impurificación por nitrógeno en las estructuras modifica la brecha energética (gap) y permite incrementar la población de electrones hacia la banda de conducción haciendo más eficiente los procesos de óxido-reducción. Al intentar correlacionar los valores de área superficial con los resultados de actividad observamos que en todos los casos el área superficial disminuye para las muestras sujetas a impurificación, por lo que puede concluir que el método de síntesis química empleando etilendiamina afecta de forma adversa el área superficial, sin embargo, los valores de actividad no decrecen en la mayoría de los casos, por lo que consideramos que podrían ser los centros activos y el nitrógeno anclado en la superficie los responsables de la actividad observada. En cuanto a la degradación de lignina podemos afirmar para los casos de estudio empleando lignina artificial que la fotocatalisis asistida por los semiconductores aquí estudiados permitió degradar la molécula de la lignina, mientras que para el caso de estudio de la lignina contenida en las aguas residuales de la industria papelera es posible afirmar que la fotocatalisis permitió degradar la materia orgánica y de manera particular a la lignina, sin embargo, debido a la naturaleza compleja del sistema es más correcto interpretar la fotodegradación del sistema en conjunto (el mecanismo de degradación de la lignina propuesto por López Mercado G.J., 2009, se puede observar en Apéndice E). Lo cual se llevó a cabo de manera eficiente.

La medición del gap efectuada para los materiales sin impurificar, indican que los valores obtenidos son muy similares a aquellos que se mencionan en la literatura y las diferencias no son significativas entre aquellos y éstos. Sin embargo, la diferencia existe cuando los materiales son impurificados con nitrógeno, ya que, el valor obtenido es menor con respecto a los obtenidos para los materiales que no se encuentran impurificados. Esto nos indica que el nitrógeno contribuye a la reducción de la banda prohibida; tal como se esperaba. Con ello también podemos predecir

que las propiedades ópticas del material se vean modificadas, y puedan ser sensibles a la luz visible.

Con respecto a los estudios de optimización se observa que existe un límite de saturación de sitios disponibles para el depósito de nitrógeno pues no existe un incremento apreciable en la actividad para compuestos tratados por más tiempo en refluo. Los experimentos realizados con esta agua residual, muestran que el color es degradado hasta un 50% usando el fotocatalizador N-Bi₂MoO₆ 8h, que resultó ser el más efectivo en la degradación de lignina. Además el seguimiento de la reacción con pruebas de DQO nos señala que el material impurificado favorece la disminución de la DQO en el agua residual.

Los resultados que se alcanzan al emplear depósitos del compuesto Bi₂MoO₆ permiten visualizar un método efectivo y simple para la fabricación en serie de estos compuestos. Se observó que la orientación específica del sustrato permite el crecimiento epitaxial del compuesto depositado, en este caso el Bi₂MoO₆. Los valores de degradación de lignina, indican que el uso de estas películas tiene un comportamiento semejante al del polvo, siendo estas más prácticas en su manejo, además de evitar etapas subsecuentes para recuperar el catalizador como ocurre en otros sistemas.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES

A través del desarrollo del presente proyecto fue posible lograr el objetivo inicial planteado de degradar lignina artificial y aquella contenida en aguas residuales de la industria papelera en presencia de luz ultra violeta y de luz visible, empleando los catalizadores TiO_2 , CeO_2 , Bi_2MoO_6 y $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$. Como conclusiones generales podemos enunciar los siguientes:

- Fue posible llevar a cabo la síntesis química de los sistemas propuestos.
- Se logró la degradación de la lignina, asistida mediante la irradiación con luz ultravioleta y luz visible, mediante el uso de los distintos fotocatalizadores.
- La impurificación química de los polvos empleando como fuente de nitrógeno a la etilediamina fue lograda, modificando las propiedades y con ello favoreciendo su actividad fotocatalítica.
- Así mismo, fue posible modificar el contenido de nitrógeno como función del tiempo de reflujo. Sin embargo, este valor no es indicativo de eficiencia, debido a que, el nitrógeno puede saturar la estructura del material, provocando una disminución de sitios activos.
- Con el cálculo de la brecha de energía (gap), fue posible establecer que a excepción del compuesto $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$, los compuestos impurificados con nitrógeno poseen menores valores 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.
- La mayor degradación de lignina, fue obtenida con el catalizador N- Bi_2MoO_6 el cual fue sometido a un reflujo de 8 h.

Con respecto al agua residual industrial:

- El fotocatalizador optimizado, logró la degradación fotocatalítica de color del 35.5% y un 63.05% de DQO del agua residual proveniente de una industria papelera.

Con respecto a las películas preparadas mediante RF sputtering es posible establecer que:

- Es efectiva la fotodegradación de la lignina empleando radiación de luz ultravioleta, y encontrando que su manejo es más práctico.

Una observación general es que la complejidad de una agua residual complica la interpretación de los resultados en cuanto a la identificación particular de las especies fotodegradadas. Por lo que los resultados del presente trabajo son adecuados y alentadores en cuanto a que se logra degradar a la lignina y en conjunto a la materia orgánica contenida en esas aguas. Ello podría considerarse como una de las aportaciones de la presente tesis.

Como un logro adicional debe de mencionarse que por vez primera se reporta la impurificación con nitrógeno de las fases Bi_2MoO_6 , $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ y su probable aplicación en la degradación de la materia orgánica de un agua residual.

RECOMENDACIONES

- Aplicar estos sistemas en el estudio de aguas residuales provenientes de otras industrias como la del teñido, los rastros o como parte del tratamiento de aguas negras.
- Estudiar otras alternativas de síntesis de materiales impurificados con nitrógeno, que puedan contribuir a mejorar la estabilidad de las fases en el Bi_2MoO_6 y el $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$, así como la mejora de su actividad fotocatalítica.
- Realizar la impurificación con nitrógeno de las películas elaboradas en este trabajo.
- Estudiar otros materiales como posibles sustratos en el caso de las películas (por ejemplo acero inoxidable, vidrio).
- Proponer un sistema de reacción integral basado en estos materiales depositados como películas.

BIBLIOGRAFÍA

Acta Crystallographica Section A, Volume 35, Part 1. January 1979.

Akmehmet B. I. y Arslan I. 1998. **Application of Photocatalytic Oxidation Treatment to Pretreated and Raw Effluents from the kraft beaching process and Textile Industry.** Environmental Pollution., 103, 261-268.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A. y Marotta R. 1999. **Advanced oxidation processes (AOP) for wáter purification and recovery.** Catalysis Today, 53, 51-59.

Brinker J. C. y Schere G.W. 1990. **Sol- Gel science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.** Academic Press, Inc.

Burda C., lou Y., Chen X., Samia A.C.S., Stout J. y Gole J.L. 2003. **Enhanced Nitrogen Doping in TiO₂ Nanoparticles.** Nano Letters. 3, 1049-1051.

Buttrey D.J. 201. **Compositional and Estructural trends among the Bismuth Molybdates.** Topics in Catalysis. 15, 2-4.

Chen Y., Sun Z., Yang Y. y Ke Q. 2001. **Heterogeneous photocatalytic oxidation of polyvyl alcohol in water.** Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry. 142, 85-89.

Cong Y., Zhang J., Chen F. y Anpo M. 2007. **Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity.** J. Phys. Chem. C.111, 6976–6982.

Comisión Nacional del Agua. 2010. Estadísticas del agua en México, edición 2010. 47 – 49.

D'Arienzo M., Scotti R., Wahba L., Battocchio C. y Bemporad E. 2009. Hydrothermal N-doped TiO₂: Explaining photocatalytic properties by electronic and magnetic identification of N active sites. Applied Catalysis B:Environmental, 93, 149-155.

De los Santos R. W. 2007. **Eliminación de lignina en agua residual de la Industria Papelera por Ozono.** Tesis de Maestría del IPN, México, D.F.

Fu H., Yao W., Zhang L. y Zhu Y. 2007. **The Enhanced Photoactivity of Nanosized Bi₂WO₆ Catalyst for Degradation of 4-chlorophenol.** Materials Research Bulletin. 1-9.

Fu H., Zhang L., Yao W. y Zhu Y. 2006. **Photocatalytic Properties of Nanosized Bi₂WO₆ Catalyst Synthesized Via Hydrothermal Process.** Applied Catalysis B: Environmental. 66, 100 – 110.

Gole J.L., Stout D., Burda C., Lou Y. y Chen X. 2004. **Highly Efficient formation of visible light tunable TiO_{2-x} N_x Photocatalysis and their Transformation at the Nanoscale.** The Journal of Physical Chemistry B. 108, 1230 – 1240.

Hoffman M.R., Martin S.T., Choi W. y Bahnemann D.F. 1995. **Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis.** Chem. Rev., 95, 69 – 96.

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. 2008. **Effect of Oxygen Capacity and Oxygen Mobility of Pure Bismuth Molybdate and Multicomponent Bismuth Molybdate on their Catalytic Performance in the Oxidative Dehydrogenation of n-Butene to 1,3 – Butadiene.** Catalysis Letter. 124, 262-267.

Keqi Tan., Huarong Zhang., Chaofei Xie., Haiwu Zheng., Yuzong G. y W.F. Zhang. 2010. **Visible – light absorption and photocatalytic activity in molybdenum-and nitrogen-codoped TiO₂.** Catalysis Communications. 11, 331-335.

Ksibi M., Ben Amor S., Cherif S., Elaloui E., Houas A. y Elaloui M. 2003. **Photodegradation of lignin from black liquor using a UV/TiO₂ system.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 154, 211-218.

Kusvuran E. Gulnaz O. Irmak S. Atanur O. M. Yavuz H. y Erbaur O. 2004. **Comparison of Several Advanced Oxidation Process for the Decolorization of Reactive red 120 azo dye in Aqueous Solution.** Journal of Hazardous Materials B., 109, 85-93.

López Mercado G.J. 2010. **Fotodegradación de lignina, por nanoestructurados: M/M* (M: NT-La₂O₃ , NT-CeO₂, NT-C ; M*:TiO₂).**

Marinas A., Guillard C., Marinas J. M., Fernandez-Alba A., Angüera A. y Herrmann J-M. 2001. **Photocatalytic degradation of pesticide-acaricide formetanate in aqueous suspension of TiO₂.** Applied Catalysis B: Environmental., 34, 241-252.

Mrowetz M., Balcerski W., † Colussi A. J., y † Hoffmann M.R. 2004. **Oxidative Power of Nitrogen-Doped TiO₂ Photocatalysts under Visible Illumination.** The Journal of Physical Chemistry: B. 108, 17289-17273.

Ohko Y., Hashimoto K. y Fujishima A. 1997. **Kinetics oh Photocatalytic reactions under Extremely Los- Intensity UV Illumination on Titanum Dioxide Thin Films.** The Journal of Physical Chemistry A. 101, 8057 – 8062.

ONU. Comisión Mundial sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo. **Nuestro futuro común.** Madrid, España: Alianza, 1988, c1992

Pokhrel D. y Viraraghavan T. 2004. **Treatment of pulp mill wastewater-a review.** 333, 37-58.

Qiu X. y Burda C. 2007. **Chemically Synthesized Nitrogen-Doped metal oxide nanoparticles.** Chemical Physics. 339, 1-10.

Sahoo D.K. y Gupta R. 2005. **Evaluation of ligninolytic microorganisms for efficient decolorization of a small pulp and paper mill effluent.** Process Biochemistry., 40, 1573-1578.

Teoh W.Y., Denny F., Amal R., Friedmann D., Mädler L. y Prantsnis S.E. 2007. **Photocatalytic mineralitasion of organic compounds: a comparison of flame-made TiO₂ catalyts.** 44, 489-497.

Thompson G., Swain J., Kay M., Forster C.F. 2001. **The treatment of pulp and paper mill effluent: a review.** 77, 275 – 286.

Trovarelli A. 2002. **Catalysis by Ceria and Related Mterials.** Editorial Imperial College Press. 409.

Vera C.M.C. y Aragón R. 2005. **Evidencia Óptica de semiconducción directa en γ ' Bi_2MoO_6 .** Anales AFA. 17, 1850-1858.

Whitten K.W., Davis E.E. y Peck M.L. 1998. **Química General.** Quinta edición. McGraw-Hill., 484 – 486.

Xu C., Wei X., Ren Z., Wang Y., Xu G., Shen Ge. Y Han g. 2009. **Solvothermal Preparation of Bi_2WO_6 nanocrystals with Improved Visible Light Photocatalytic Activity.** Material Letters. 63, 2194-2197.

Yang K., Dai Y., Huang B. y Han S. 2006. **Theoretical Study of N-Doped TiO_2 Rutile Crystals.** Journal of Physical Chemistry: B. 110, 24011-24014.

Yang Z., Han D., Ma D., Liang H., Liu L. y Yang Y. 2010. **Fabrication of Monodisperse CeO_2 Hollow Spheres Assembled Nano-octaedra.** Crystal Growth & Design. 10, 291-295.

Yeber M.C., Rodríguez J., Freer J., Durán N. y Mansilla H.D. 2000. **Photocatalytic degradation of cellulose bleaching effluent by supported TiO₂ and ZnO.** Chemosphere. 41, 1193- 1197.

Zhang L., Tonguang X., Zha X. y Zhu Y. 2010. **Controllable synthesis of Bi₂MoO₆ and Effect of Morphology and Variation in Local Structure on Photocatalytic activities.** Applied Catalysis B: Environmental. 98, 138-146.

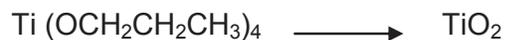
Zhao Z. y Liu Q. 2008. **Designed Highly Effective Photocatalyst of Anatasa TiO₂ Codoped with Nitrogen and Vanadium Under Visible-light Irradiation Using First-principles.** Catalysis Letter. 124, 111-117.

Zhao Y., Qiu X. y Burda C. 2008. **The Effects of Sintering on the Photocatalytic Activity of N-Doped TiO₂ Nanoparticles.** Chem. Mater. 20, 2629-2636.

APÉNDICE A

Cálculos para la síntesis de TiO₂

Balancear la ecuación:



Compuesto	Peso Molecular
Ti(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄	284.26
TiO ₂	79.9

Tomando una base de 2 g de TiO₂

$$n = \frac{2g}{79.9 \frac{g}{mol}} = 0.025mol$$

Ahora si tenemos una relación de 1 mol Ti(OCH₂CH₂CH₃)₄ a 1 mol de TiO₂ y 0.025 mol de TiO₂ los gramos de (OCH₂CH₂CH₃)₄ igual 7.115 gramos.

$$g_{reales} = \frac{7.115}{0.98} = 7.26g$$

$$\rho_{\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4} = 1.04 \text{ g/mL}$$

$$v = \frac{7.26g}{1.04mL} = 6.98ml \text{ de propoxido de titanio}$$

Para el Etilenglicol se tomó la misma proporción molar que la del Propóxido de Titanio, más un 20% en exceso.

Compuesto	Peso Molecular	Densidad
Etilenglicol	62.07	1.112 g/mL

Para 0.025 moles de Etilenglicol

$$m = 0.025 \text{ mol} * 62.07 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1.55 \text{ g}$$

$$1.55 * 1.2 = 1.86 \text{ g}$$

$$v = \frac{1.86 \text{ g}}{1.112 \text{ g/ml}} = 1.673 \text{ ml de etilenglicol}$$

Por cada g de etilenglicol se diluye en 10ml de agua, en este caso se utilizaron 19 mL de agua.

Cálculos para la síntesis de CeO_2

Compuesto	Peso Molecular
$(\text{CH}_2\text{CH}_3\text{O}_2)_3\text{Ce} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	335.261
CeO_2	172.113

Para preparar 5g de CeO_2 .

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

$$n = \frac{5 \text{ g}}{172.113 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.029051 \text{ mol}$$

$$g_{\text{reales de acetato}} = \left(335.261 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) (0.029051 \text{ mol}) = 9.21622 \text{ g}$$

Compuesto	Peso Molecular	Densidad
Etilenglicol	62.07	1.112 g/mL

Para 0.025 moles de Etilenglicol

$$m = 0.025 \text{ mol} * 62.07 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1.55 \text{ g}$$

$$1.55 * 1.2 = 1.86 \text{ g}$$

$$v = \frac{1.86 \text{ g}}{1.112 \text{ g/ml}} = 1.673 \text{ ml de etilenglicol}$$

Mas el 20% en exceso tenemos un volumen de $V = 1.94583 \text{ mL}$

Ahora para el agua si sabemos que: $w = n \text{ PM}$

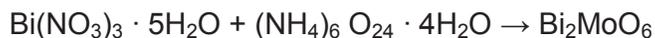
$$w = 0.029051 \text{ mol} (69.07 \text{ g/mol}) = 1.8032 \text{ g}$$

1g – 10mL de agua

$$V_{\text{agua}} = 21.6376 \text{ mL}$$

Cálculos para la síntesis de Bi_2MoO_6 y Bi_2WO_6 .

Reacción



Etapa 1

Pesar 1.2456 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Aforar HNO_3 (65%) a 10 mL de solución (9 mL de HNO_3 / 100 mL H_2O)

Etapa 2

2. Pesar 4.7538 g de $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3. Disolver la sal anterior en 10 mL de H_2O .
4. Agregar gota a gota la solución de la etapa 1 a la solución de la etapa 2, agitando vigorosamente.

-
5. Se formará un precipitado y se ajustará el pH = 5 con una solución de Hidróxido de Amonio ($\text{NH}_4(\text{OH})$) diluido.
 6. Filtrar el precipitado enjuagando con suficiente agua destilada hasta llegar a un pH de 7.
 7. Secar en la estufa a 110°C por 3 horas.
 8. Calcinar la muestra resultante a la temperatura deseada (500, 700, 900 $^\circ\text{C}$) durante 3 horas utilizando rampas de calentamiento y enfriamiento de $5^\circ\text{C} / \text{min}$.

Nota: el peso total de catalizador será aproximadamente de acuerdo a las cantidades estequiométricas.

APÉNDICE B

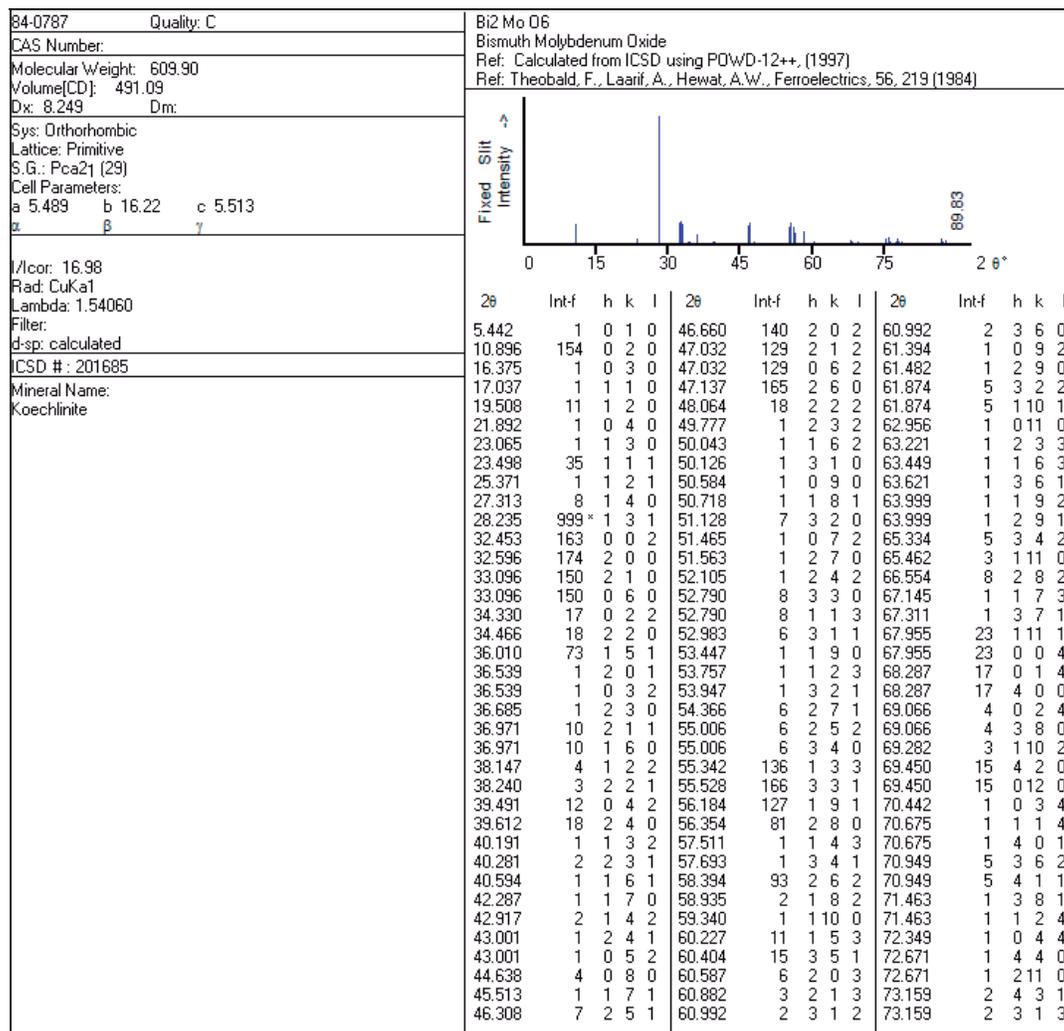
TiO₂

84-1286	Quality: C	TiO ₂
CAS Number:		Titanium Oxide
Molecular Weight: 79.90		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 135.93		Ref: Burdett, J.K et al., J. Am. Chem. Soc., 109, 3639 (1987)
Dx: 3.904 Dm:		
Sys: Tetragonal		
Lattice: Body-centered		
S.G.: I41/amd (141)		
Cell Parameters:		
a 3.782 b c 9.502		
α β γ		
I/lor: 5.05		
Rad: CuKα1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		2θ Int-f h k l
d-sp: calculated		25.324 999* 1 0 1
ICSD #: 202243		36.988 62 1 0 3
Mineral Name:		37.840 190 0 0 4
Anatase - synthetic		38.600 72 1 1 2
Non-Ambient Temperature		48.073 249 2 0 0
		53.950 158 1 0 5
		55.104 155 2 1 1
		62.163 27 2 1 3
		62.748 118 2 0 4
		68.840 51 1 1 6
		70.344 55 2 2 0
		74.153 5 1 0 7
		75.127 85 2 1 5
		76.098 23 3 0 1
		78.752 1 2 0 6
		80.857 4 0 0 8
		82.233 6 3 0 3
		82.756 43 2 2 4
		83.230 18 3 1 2

CeO₂

81-0792	Quality: C	CeO ₂
CAS Number:		Cerium Oxide
Molecular Weight: 172.12		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 158.55		Ref: Wolczyk, M., Kepinski, L., J. Solid State Chem., 99, 409 (1992)
Dx: 7.211 Dm:		
Sys: Cubic		
Lattice: Face-centered		
S.G.: Fm3m (225)		
Cell Parameters:		
a 5.412 b c		
α β γ		
I/lor: 15.07		
Rad: CuKα1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		2θ Int-f h k l
d-sp: calculated		28.541 999* 1 1 1
ICSD #: 072155		33.074 285 2 0 0
		47.474 458 2 2 0
		56.330 361 3 1 1
		59.076 71 2 2 2
		69.399 58 4 0 0
		76.683 125 3 3 1
		79.057 87 4 2 0
		88.408 103 4 2 2
		88.41

Bi₂MoO₆



Bi₂O₃

76-2478	Quality: C	Bi ₂ O ₃						
CAS Number:		Bismuth Oxide						
Molecular Weight: 465.96		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)						
Volume(CD): 161.88		Ref: Zay'yalova, A.A., Imamov, R.M., Zh. Strukt. Khim., 13, 869 (1972)						
Dx: 9.560 Dm:								
Sys: Cubic								
Lattice: Primitive								
S.G.: Pn3m (224)								
Cell Parameters:								
a 5.450	b c							
α	β γ							
I/lor: 22.60								
Rad: CuK α 1								
Lambda: 1.54060								
Filter:								
d-sp: calculated								
ICSD #: 037367								
2 θ	Int-f	h k l	2 θ	Int-f	h k l	2 θ	Int-f	h k l
23.060	6	1 1 0	53.095	1	3 1 0	76.059	112	3 3 1
28.340	999*	1 1 1	55.907	348	3 1 1	78.406	84	4 2 0
32.839	370	2 0 0	58.629	79	2 2 2	83.047	1	3 3 2
40.510	2	2 1 1	63.853	1	3 2 1	87.641	80	4 2 2
47.126	391	2 2 0	68.852	48	4 0 0			
50.176	1	2 2 1	73.688	1	4 1 1			

Bi2Mo3O12

21-0103	Quality: I	Bi2 Mo3 O12						
CAS Number:		Bismuth Molybdenum Oxide						
Molecular Weight: 897.77		Ref: Aykan, J. Catal., 12, 281 (1968)						
Volume[CD]: 962.39								
Dx: 6.196 Dm: 6.140								
Sys: Monoclinic								
S.G.:								
Cell Parameters:								
a 7.719 b 11.51 c 11.985								
α β 115.4 γ								
SS/FOM: F30=43(.0096, 73)								
I/Cor:								
Rad: CuKα1								
Lambda: 1.5405								
Filter:								
d-sp: Guinier								
2θ	Int-f	h k l	2θ	Int-f	h k l	2θ	Int-f	h k l
11.205	16	0 1 1	33.955	2	2 2 1	47.410	16	4 0 2
12.690	25	1 0 0	34.742	2	2 3 0	48.238	6	0 3 5
14.068	10	1 1 1	35.278	2	0 4 2	48.348	25	2 4 2
14.852	4	1 1 0	35.728	8	3 1 2	48.929	4	1 6 1
15.370	6	0 2 0	36.115	14	2 0 2	49.126	6	4 1 4
16.371	6	0 0 2	36.711	2	3 1 3	49.496	6	3 1 6
17.443	6	0 2 1	38.302	4	2 3 1	49.756	2	1 1 5
17.618	2	1 1 2	38.644	6	1 1 5	49.902	4	1 5 4
18.089	35	0 1 2	38.696	6	3 0 0	50.433	4	3 4 4
19.407	12	1 2 1	39.204	2	3 2 1	50.553	10	0 0 6
19.981	2	1 2 0	39.527	6	3 1 0	51.438	2	2 1 4
23.643	6	1 1 3	40.040	6	0 4 3	51.751	10	2 3 6
24.434	2	2 1 1	40.096	8	1 4 2	52.911	6	1 6 3
24.571	12	0 3 1	41.364	4	1 1 4	53.110	6	4 1 0
24.780	12	1 0 2	42.422	4	1 5 2	53.344	14	3 5 2
25.502	2	2 0 0	42.632	6	0 5 2	53.818	8	4 2 5
25.955	6	1 1 2	43.123	4	3 0 1	54.058	16	3 5 1
26.033	6	1 3 1	43.871	2	3 1 1	54.971	2	1 0 7
26.667	10	2 1 0	44.808	2	1 3 5	55.078	4	4 3 1
27.249	25	1 2 3	45.162	20	2 4 4	55.990	8	2 2 7
27.946	100	2 2 1	45.521	2	1 4 3	56.553	2	0 7 1
28.493	6	0 3 2	46.084	4	3 2 5	56.705	6	1 4 6
29.159	90	0 2 3	46.208	6	1 0 6	57.596	4	1 5 4
31.037	85	0 4 0	46.308	4	2 1 6	57.754	10	4 4 2
31.971	18	2 0 4	46.814	2	1 5 2	57.874	10	3 2 7
32.387	2	1 3 3	46.916	2	1 1 6	59.094	2	1 7 1
33.652	4	1 4 0	47.253	4	2 5 0			

Bi₂Mo₂O₉

84-0829	Quality: C	Bi ₂ Mo ₂ O ₉																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
CAS Number:		Bismuth Molybdenum Oxide																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Molecular Weight: 753.84		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Volume[CD]: 1540.36		Ref: Chen, H.-Y., Sleight, A.W., J. Solid State Chem., 63, 70 (1986)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Dx: 6.501	Dm:																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
Sys: Monoclinic																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Lattice: Primitive																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
S.G.: P2 ₁ /n (14)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Cell Parameters:																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
a 11.97	b 10.81	c 11.899																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
α	β 90.130	γ																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
I/lor: 7.37																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Rad: CuKα1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Lambda: 1.54060																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Filter:																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
d-sp: calculated																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
ICSD #: 201742																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>10.485</td><td>4</td><td>1</td><td>0</td><td>1</td><td>31.745</td><td>249</td><td>3</td><td>0</td><td>3</td><td>38.710</td><td>11</td><td>0</td><td>1</td><td>5</td></tr> <tr><td>10.485</td><td>4</td><td>1</td><td>0</td><td>1</td><td>31.819</td><td>307</td><td>3</td><td>0</td><td>3</td><td>39.225</td><td>4</td><td>5</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>11.047</td><td>58</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>31.819</td><td>307</td><td>4</td><td>1</td><td>1</td><td>39.225</td><td>4</td><td>5</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>11.047</td><td>58</td><td>0</td><td>1</td><td>1</td><td>32.663</td><td>12</td><td>2</td><td>3</td><td>2</td><td>39.446</td><td>6</td><td>1</td><td>1</td><td>5</td></tr> <tr><td>13.288</td><td>118</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>32.663</td><td>12</td><td>2</td><td>3</td><td>2</td><td>39.446</td><td>6</td><td>1</td><td>1</td><td>5</td></tr> <tr><td>13.288</td><td>118</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>33.111</td><td>172</td><td>0</td><td>4</td><td>0</td><td>39.545</td><td>6</td><td>2</td><td>4</td><td>2</td></tr> <tr><td>14.878</td><td>112</td><td>0</td><td>0</td><td>2</td><td>33.519</td><td>6</td><td>4</td><td>0</td><td>2</td><td>39.545</td><td>6</td><td>2</td><td>4</td><td>2</td></tr> <tr><td>16.382</td><td>1</td><td>0</td><td>2</td><td>0</td><td>33.519</td><td>6</td><td>0</td><td>3</td><td>3</td><td>39.829</td><td>7</td><td>4</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>16.996</td><td>63</td><td>0</td><td>1</td><td>2</td><td>33.583</td><td>6</td><td>2</td><td>0</td><td>4</td><td>39.829</td><td>7</td><td>4</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>18.006</td><td>128</td><td>1</td><td>2</td><td>0</td><td>33.646</td><td>6</td><td>2</td><td>0</td><td>4</td><td>39.966</td><td>8</td><td>1</td><td>3</td><td>4</td></tr> <tr><td>18.006</td><td>128</td><td>0</td><td>2</td><td>1</td><td>33.980</td><td>1</td><td>1</td><td>4</td><td>0</td><td>39.966</td><td>8</td><td>1</td><td>3</td><td>4</td></tr> <tr><td>18.564</td><td>80</td><td>2</td><td>1</td><td>1</td><td>33.980</td><td>1</td><td>0</td><td>4</td><td>1</td><td>40.262</td><td>1</td><td>3</td><td>4</td><td>0</td></tr> <tr><td>18.564</td><td>80</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>34.323</td><td>5</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td><td>40.343</td><td>1</td><td>0</td><td>4</td><td>3</td></tr> <tr><td>19.489</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>1</td><td>34.323</td><td>5</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td><td>40.679</td><td>3</td><td>3</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>19.489</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>1</td><td>34.558</td><td>9</td><td>4</td><td>1</td><td>2</td><td>40.679</td><td>3</td><td>3</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>21.011</td><td>16</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td><td>34.558</td><td>9</td><td>2</td><td>1</td><td>4</td><td>40.989</td><td>40</td><td>3</td><td>4</td><td>1</td></tr> <tr><td>21.011</td><td>16</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td><td>34.816</td><td>5</td><td>1</td><td>4</td><td>1</td><td>40.989</td><td>40</td><td>3</td><td>4</td><td>1</td></tr> <tr><td>22.199</td><td>1</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>34.816</td><td>5</td><td>1</td><td>4</td><td>1</td><td>41.080</td><td>25</td><td>1</td><td>4</td><td>3</td></tr> <tr><td>22.199</td><td>1</td><td>0</td><td>2</td><td>2</td><td>35.045</td><td>13</td><td>4</td><td>2</td><td>1</td><td>41.200</td><td>18</td><td>5</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>22.623</td><td>27</td><td>2</td><td>1</td><td>2</td><td>35.045</td><td>13</td><td>4</td><td>2</td><td>1</td><td>41.200</td><td>18</td><td>4</td><td>2</td><td>3</td></tr> <tr><td>22.623</td><td>27</td><td>2</td><td>1</td><td>2</td><td>35.924</td><td>1</td><td>3</td><td>2</td><td>3</td><td>41.302</td><td>28</td><td>3</td><td>2</td><td>4</td></tr> <tr><td>23.477</td><td>46</td><td>3</td><td>0</td><td>1</td><td>35.990</td><td>1</td><td>3</td><td>2</td><td>3</td><td>41.302</td><td>28</td><td>4</td><td>2</td><td>3</td></tr> <tr><td>23.477</td><td>46</td><td>3</td><td>0</td><td>1</td><td>36.478</td><td>18</td><td>2</td><td>4</td><td>0</td><td>41.421</td><td>45</td><td>0</td><td>2</td><td>5</td></tr> <tr><td>23.877</td><td>2</td><td>0</td><td>1</td><td>3</td><td>36.478</td><td>18</td><td>0</td><td>4</td><td>2</td><td>41.421</td><td>45</td><td>5</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>24.897</td><td>15</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td><td>36.833</td><td>10</td><td>3</td><td>3</td><td>2</td><td>41.684</td><td>8</td><td>2</td><td>1</td><td>5</td></tr> <tr><td>24.897</td><td>15</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td><td>36.833</td><td>10</td><td>2</td><td>3</td><td>3</td><td>41.907</td><td>5</td><td>5</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>25.806</td><td>7</td><td>1</td><td>3</td><td>0</td><td>37.276</td><td>6</td><td>1</td><td>4</td><td>2</td><td>41.907</td><td>5</td><td>5</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>25.806</td><td>7</td><td>0</td><td>3</td><td>1</td><td>37.276</td><td>6</td><td>1</td><td>4</td><td>2</td><td>42.067</td><td>9</td><td>4</td><td>3</td><td>2</td></tr> <tr><td>26.870</td><td>23</td><td>1</td><td>3</td><td>1</td><td>37.466</td><td>6</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td><td>42.067</td><td>9</td><td>4</td><td>3</td><td>2</td></tr> <tr><td>26.870</td><td>23</td><td>1</td><td>3</td><td>1</td><td>37.581</td><td>8</td><td>2</td><td>2</td><td>4</td><td>42.149</td><td>10</td><td>1</td><td>2</td><td>5</td></tr> <tr><td>27.762</td><td>826</td><td>3</td><td>2</td><td>0</td><td>37.581</td><td>8</td><td>2</td><td>2</td><td>4</td><td>42.149</td><td>10</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td></tr> <tr><td>27.875</td><td>999*</td><td>0</td><td>2</td><td>3</td><td>38.331</td><td>4</td><td>5</td><td>0</td><td>1</td><td>42.448</td><td>2</td><td>1</td><td>5</td><td>0</td></tr> <tr><td>28.939</td><td>15</td><td>2</td><td>3</td><td>0</td><td>38.331</td><td>4</td><td>5</td><td>0</td><td>1</td><td>42.448</td><td>2</td><td>0</td><td>5</td><td>1</td></tr> <tr><td>28.939</td><td>15</td><td>0</td><td>3</td><td>2</td><td>38.476</td><td>3</td><td>5</td><td>1</td><td>0</td><td>42.774</td><td>3</td><td>4</td><td>0</td><td>4</td></tr> <tr><td>29.896</td><td>23</td><td>1</td><td>3</td><td>2</td><td>38.556</td><td>3</td><td>1</td><td>0</td><td>5</td><td>42.876</td><td>3</td><td>4</td><td>0</td><td>4</td></tr> <tr><td>29.896</td><td>23</td><td>1</td><td>3</td><td>2</td><td>38.556</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td><td>4</td><td>43.143</td><td>5</td><td>1</td><td>5</td><td>1</td></tr> <tr><td>31.745</td><td>249</td><td>2</td><td>2</td><td>3</td><td>38.710</td><td>11</td><td>3</td><td>1</td><td>4</td><td>43.143</td><td>5</td><td>1</td><td>5</td><td>1</td></tr> </tbody> </table>	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	10.485	4	1	0	1	31.745	249	3	0	3	38.710	11	0	1	5	10.485	4	1	0	1	31.819	307	3	0	3	39.225	4	5	1	1	11.047	58	1	1	0	31.819	307	4	1	1	39.225	4	5	1	1	11.047	58	0	1	1	32.663	12	2	3	2	39.446	6	1	1	5	13.288	118	1	1	1	32.663	12	2	3	2	39.446	6	1	1	5	13.288	118	1	1	1	33.111	172	0	4	0	39.545	6	2	4	2	14.878	112	0	0	2	33.519	6	4	0	2	39.545	6	2	4	2	16.382	1	0	2	0	33.519	6	0	3	3	39.829	7	4	3	1	16.996	63	0	1	2	33.583	6	2	0	4	39.829	7	4	3	1	18.006	128	1	2	0	33.646	6	2	0	4	39.966	8	1	3	4	18.006	128	0	2	1	33.980	1	1	4	0	39.966	8	1	3	4	18.564	80	2	1	1	33.980	1	0	4	1	40.262	1	3	4	0	18.564	80	1	1	2	34.323	5	3	3	1	40.343	1	0	4	3	19.489	1	1	2	1	34.323	5	3	3	1	40.679	3	3	3	3	19.489	1	1	2	1	34.558	9	4	1	2	40.679	3	3	3	3	21.011	16	2	0	2	34.558	9	2	1	4	40.989	40	3	4	1	21.011	16	2	0	2	34.816	5	1	4	1	40.989	40	3	4	1	22.199	1	2	2	0	34.816	5	1	4	1	41.080	25	1	4	3	22.199	1	0	2	2	35.045	13	4	2	1	41.200	18	5	2	0	22.623	27	2	1	2	35.045	13	4	2	1	41.200	18	4	2	3	22.623	27	2	1	2	35.924	1	3	2	3	41.302	28	3	2	4	23.477	46	3	0	1	35.990	1	3	2	3	41.302	28	4	2	3	23.477	46	3	0	1	36.478	18	2	4	0	41.421	45	0	2	5	23.877	2	0	1	3	36.478	18	0	4	2	41.421	45	5	1	2	24.897	15	3	1	1	36.833	10	3	3	2	41.684	8	2	1	5	24.897	15	3	1	1	36.833	10	2	3	3	41.907	5	5	2	1	25.806	7	1	3	0	37.276	6	1	4	2	41.907	5	5	2	1	25.806	7	0	3	1	37.276	6	1	4	2	42.067	9	4	3	2	26.870	23	1	3	1	37.466	6	4	2	2	42.067	9	4	3	2	26.870	23	1	3	1	37.581	8	2	2	4	42.149	10	1	2	5	27.762	826	3	2	0	37.581	8	2	2	4	42.149	10	2	3	4	27.875	999*	0	2	3	38.331	4	5	0	1	42.448	2	1	5	0	28.939	15	2	3	0	38.331	4	5	0	1	42.448	2	0	5	1	28.939	15	0	3	2	38.476	3	5	1	0	42.774	3	4	0	4	29.896	23	1	3	2	38.556	3	1	0	5	42.876	3	4	0	4	29.896	23	1	3	2	38.556	3	3	1	4	43.143	5	1	5	1	31.745	249	2	2	3	38.710	11	3	1	4	43.143	5	1	5	1
2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
10.485	4	1	0	1	31.745	249	3	0	3	38.710	11	0	1	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
10.485	4	1	0	1	31.819	307	3	0	3	39.225	4	5	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
11.047	58	1	1	0	31.819	307	4	1	1	39.225	4	5	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
11.047	58	0	1	1	32.663	12	2	3	2	39.446	6	1	1	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
13.288	118	1	1	1	32.663	12	2	3	2	39.446	6	1	1	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
13.288	118	1	1	1	33.111	172	0	4	0	39.545	6	2	4	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
14.878	112	0	0	2	33.519	6	4	0	2	39.545	6	2	4	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
16.382	1	0	2	0	33.519	6	0	3	3	39.829	7	4	3	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
16.996	63	0	1	2	33.583	6	2	0	4	39.829	7	4	3	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
18.006	128	1	2	0	33.646	6	2	0	4	39.966	8	1	3	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
18.006	128	0	2	1	33.980	1	1	4	0	39.966	8	1	3	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
18.564	80	2	1	1	33.980	1	0	4	1	40.262	1	3	4	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
18.564	80	1	1	2	34.323	5	3	3	1	40.343	1	0	4	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
19.489	1	1	2	1	34.323	5	3	3	1	40.679	3	3	3	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
19.489	1	1	2	1	34.558	9	4	1	2	40.679	3	3	3	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
21.011	16	2	0	2	34.558	9	2	1	4	40.989	40	3	4	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
21.011	16	2	0	2	34.816	5	1	4	1	40.989	40	3	4	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
22.199	1	2	2	0	34.816	5	1	4	1	41.080	25	1	4	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
22.199	1	0	2	2	35.045	13	4	2	1	41.200	18	5	2	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
22.623	27	2	1	2	35.045	13	4	2	1	41.200	18	4	2	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
22.623	27	2	1	2	35.924	1	3	2	3	41.302	28	3	2	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
23.477	46	3	0	1	35.990	1	3	2	3	41.302	28	4	2	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
23.477	46	3	0	1	36.478	18	2	4	0	41.421	45	0	2	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
23.877	2	0	1	3	36.478	18	0	4	2	41.421	45	5	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
24.897	15	3	1	1	36.833	10	3	3	2	41.684	8	2	1	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
24.897	15	3	1	1	36.833	10	2	3	3	41.907	5	5	2	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
25.806	7	1	3	0	37.276	6	1	4	2	41.907	5	5	2	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
25.806	7	0	3	1	37.276	6	1	4	2	42.067	9	4	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
26.870	23	1	3	1	37.466	6	4	2	2	42.067	9	4	3	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
26.870	23	1	3	1	37.581	8	2	2	4	42.149	10	1	2	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
27.762	826	3	2	0	37.581	8	2	2	4	42.149	10	2	3	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
27.875	999*	0	2	3	38.331	4	5	0	1	42.448	2	1	5	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
28.939	15	2	3	0	38.331	4	5	0	1	42.448	2	0	5	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
28.939	15	0	3	2	38.476	3	5	1	0	42.774	3	4	0	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
29.896	23	1	3	2	38.556	3	1	0	5	42.876	3	4	0	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
29.896	23	1	3	2	38.556	3	3	1	4	43.143	5	1	5	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
31.745	249	2	2	3	38.710	11	3	1	4	43.143	5	1	5	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														

MoO₃

76-1003	Quality: C	Mo O3	
CAS Number:		Molybdenum Oxide	
Molecular Weight: 143.94		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)	
Volume[CD]: 202.95		Ref: Kihlborg, L., Ark. Kemj, 21, 357 (1963)	
Dx: 4.711	Dm:		
Sys: Orthorhombic			
Lattice: Primitive			
S.G.: Pbnm (62)			
Cell Parameters:			
a 3.962	b 13.85		c 3.696
α	β		γ
l/cor: 4.75			
Rad: CuKα1			
Lambda: 1.54060			
Filter:			
d-sp: calculated			
ICSD #: 035076			

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
12.768	371	0	2	0	55.190	104	1	1	2	77.326	19	110	1	
23.328	760	1	1	0	56.272	30	2	3	1	77.570	32	2	8	1
25.698	366	0	4	0	56.379	75	0	4	2	77.976	4	3	2	1
25.880	275	1	2	0	56.475	67	1	2	2	78.638	8	2	9	0
27.324	999*	0	2	1	57.678	117	1	7	1	78.836	33	0	2	3
29.681	67	1	3	0	58.076	23	1	8	0	79.549	14	1	8	2
33.114	149	1	0	1	58.574	18	1	3	2	79.780	16	3	3	1
33.757	263	1	1	1	58.834	109	0	8	1	79.780	16	111	0	
34.358	29	1	4	0	59.204	6	2	4	1	80.482	1	3	5	0
35.488	73	0	4	1	61.437	10	1	4	2	81.791	8	1	0	3
35.624	46	1	2	1	61.628	32	2	6	0	82.149	17	1	1	3
38.561	84	1	3	1	62.849	97	2	5	1	82.291	32	3	4	1
38.972	205	0	6	0	63.772	6	1	8	1	82.658	20	2	6	2
39.656	131	1	5	0	64.529	65	0	6	2	83.140	6	0	4	3
42.381	74	1	4	1	65.008	64	1	5	2	83.676	33	2	9	1
45.421	18	1	6	0	66.745	41	2	7	0	83.676	33	012	0	
45.754	77	2	0	0	67.148	10	2	6	1	84.412	8	3	6	0
46.247	84	2	1	0	67.553	26	010	0		84.860	28	111	1	
46.322	96	0	6	1	69.238	9	1	6	2	85.001	16	1	3	3
46.918	9	1	5	1	69.492	31	2	0	2	85.437	8	210	0	
47.700	6	2	2	0	69.870	32	2	1	2	85.437	8	3	5	1
49.262	153	0	0	2	70.314	7	1	9	1	85.623	25	1	9	2
50.051	93	2	3	0	70.998	3	2	2	2	87.282	35	2	7	2
51.107	14	0	2	2	72.062	7	2	7	1	87.485	21	1	4	3
51.572	17	1	7	0	72.860	80	010	1		88.027	27	010	2	
52.045	39	1	6	1	72.860	80	2	3	2	88.027	27	112	0	
52.792	134	2	1	1	74.090	8	1	7	2	88.684	22	012	1	
52.792	134	0	8	0	75.110	2	0	8	2	89.026	12	3	7	0
53.214	18	2	4	0	75.438	10	2	4	2	89.398	24	3	6	1
54.115	54	2	2	1	76.523	34	3	0	1					

Bi₂W₂O₉

33-0221	Quality: I	Bi ₂ W ₂ O ₉						
CAS Number:		Bismuth Tungsten Oxide						
Molecular Weight: 929.66		Ref: Watanabe, A., Goto, J. Less-Common Met., 61, 265 (1978)						
Volume[CD]: 696.78								
Dx: Dm:								
Sys: Orthorhombic								
Lattice: Primitive								
S.G.: Pbn2 ₁ (33)								
Cell Parameters:								
a 5.413 b 5.431 c 23.694								
α β γ								
SS/FOM: F30=12(0.035, 70)								
I/Cor:								
Rad: CuKα								
Lambda: 1.5418								
Filter: Ni								
d-sp:								
2θ	Int-f	h k l	2θ	Int-f	h k l	2θ	Int-f	h k l
7.423	13	0 0 2	37.916	9	0 0 10	52.978	2	1 0 13
14.927	1	0 0 4	40.096	2	1 2 4	52.978	2	2 2 6
19.846	2	1 0 3	40.096	2	2 1 4	53.512	4	3 1 1
22.479	14	0 0 6	41.563	3	1 1 9	54.127	4	0 0 14
23.453	40	1 1 1	42.632	4	0 2 7	54.231	4	0 2 11
24.935	3	1 0 5	44.902	3	1 1 10	54.231	4	3 0 5
25.757	55	1 1 3	45.329	25	0 2 8	54.722	7	1 3 3
27.663	90	1 1 4	45.329	25	2 0 8	54.722	7	3 1 3
29.929	100	1 1 5	45.911	2	0 0 12	54.971	6	2 2 7
30.115	55	0 0 8	47.357	15	2 2 0	55.658	40	1 3 4
32.496	11	1 1 6	47.515	40	2 2 1	55.805	60	1 1 13
33.026	65	0 2 0	48.076	25	2 2 2	55.805	60	3 1 4
33.089	65	2 0 0	51.191	9	0 2 10	57.128	20	2 2 8
33.889	2	0 2 2	51.191	9	1 2 9	58.518	4	1 3 6
34.882	3	0 2 3	51.314	8	2 2 5	58.681	4	3 1 6
37.057	2	1 2 0	51.973	4	3 0 3	59.597	30	2 2 9
37.057	2	2 1 0	52.100	8	1 1 12	59.597	30	1 1 14

APÉNDICE C

La siguiente ecuación es utilizada para el cálculo del tamaño de cristal en las principales reflexiones del difractograma, ésta ecuación es válida para los cristales cúbicos, sin embargo, frecuentemente es usada en materiales que no lo son, las principales consideraciones son: cristales cúbicos y cristales libres de tensión y defectos.

$$B(2\theta) = \frac{0.94\lambda}{L \cos \theta}$$

Dónde:

B (2 θ) es el ancho del a la mitad del pico en (rad).

L es la longitud del cubo

λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X.

De acuerdo con lo anterior tenemos que:

Para el caso del TiO₂:

$$B(2\theta)_{\text{TiO}_2} = \frac{0.94\lambda}{L \cos \theta} = \frac{0.94(0.1540 \text{ nm})}{(0.01668) \cos(12.65)} = 8.6 \text{ nm}$$

Ahora para el N-TiO₂:

$$B(2\theta)_{\text{N-TiO}_2} = \frac{0.94\lambda}{L \cos \theta} = \frac{0.94(0.1540 \text{ nm})}{(0.0370) \cos(12.68)} = 8.6 \text{ nm}$$

Por lo tanto tenemos:

Compuesto	2 θ	Int-f	Planos Cristalinos	B(2 θ) nm
TiO ₂	25.324	999	1 0 1	8.6
N-TiO ₂	25.324	999	1 0 1	4.01

Tabla 4.1 Tamaño de cristal del TiO₂ y N-TiO₂

En cuestión del material sin impurificar del CeO₂:

$$B(2\theta)_{\text{CeO}_2} = \frac{0.94\lambda}{L \cos \theta} = \frac{0.94(0.1540 \text{ nm})}{(0.0127) \cos(14.27)} = 11.76 \text{ nm}$$

$$B(2\theta)_{\text{N-CeO}_2} = \frac{0.94\lambda}{L \cos \theta} = \frac{0.94(0.1540 \text{ nm})}{(0.0211) \cos(14.27)} = 7.08 \text{ nm}$$

Así obtenemos los siguientes resultados:

Compuesto	2 θ	Int-f	Planos Cristalinos	B(2 θ) nm
CeO ₂	28.541	999	1 1 1	11.76
N-CeO ₂	28.541	999	1 1 1	7.08

Tabla 4.2 Tamaño de cristal del CeO₂ y N - CeO₂

En asunto con el Molibdato de Bismuto Bi₂MoO₆

$$B(2\theta)_{Bi_2MoO_6} = \frac{0.94\lambda}{L \cos \theta} = \frac{0.94(0.1540 \text{ nm})}{(0.00698) \cos(14.19)} = 16.14 \text{ nm}$$

$$B(2\theta)_{N-Bi_2MoO_6} = \frac{0.94\lambda}{L \cos \theta} = \frac{0.94(0.1540 \text{ nm})}{(0.01117) \cos(14.21)} = 7.92 \text{ nm}$$

Compuesto	2θ	Int-f	Planos Cristalinos	B(2θ) nm
Bi ₂ MoO ₆	28.38	999	1 1 1	16.14
N- Bi ₂ MoO ₆	28.38	999	1 1 1	7.92

Tabla 4.3 Tamaño de cristal del Bi₂MoO₆ y N - Bi₂MoO₆

Bi₂WO₆

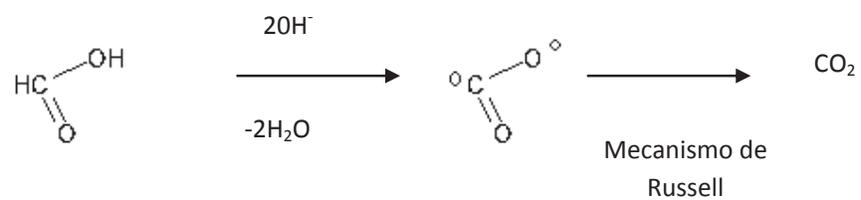
$$B(2\theta)_{Bi_2W_2O_9} = \frac{0.94\lambda}{L \cos \theta} = \frac{0.94(0.1540 \text{ nm})}{(0.01099) \cos(15.085)} = 13.64 \text{ nm}$$

$$B(2\theta)_{N-Bi_2W_2O_9} = \frac{0.94\lambda}{L \cos \theta} = \frac{0.94(0.1540 \text{ nm})}{(0.01309) \cos(15.025)} = 11.45 \text{ nm}$$

Compuesto	2θ	Int-f	Planos Cristalinos	B(2θ) nm
Bi_2MoO_6	29.929	100	1 1 5	16.14
N- Bi_2MoO_6	29.929	100	1 1 5	7.92

Tabla 4.3 Tamaño de cristal del Bi_2MoO_6 y N - Bi_2MoO_6

*Para el formaldehido:



**Para Acido Oxálico

