



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**TESIS**

**APLICACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES  
 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  FABRICADOS POR SÍNTESIS  
HIDROTÉRMICA EN LA DEGRADACIÓN DE AZUL  
DE METILENO**

Como requisito parcial para obtener el título de:

**INGENIERO QUÍMICO**

Presentada por:

**GRICELDA RAYA IBARRA**

Asesor de tesis:

**Dr en Física de Materiales José Ricardo Rangel Segura**

Morelia, Michoacán. Febrero 2014

---



## ÍNDICE GENERAL

	<b>Índice de tablas</b>	<b>V</b>
	<b>Índice de graficas</b>	<b>Vi</b>
	<b>Índice de figuras</b>	<b>Vii</b>
	<b>Resumen</b>	<b>X</b>
	<b>Abstract</b>	<b>.. Xi</b>
	<b>Agradecimientos</b>	<b>Xii</b>
	<b>Dedicatoria</b>	<b>XiV</b>
	<b>Glosario</b>	<b>XV</b>
<b>Capitulo I</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Capitulo II</b>	<b>Antecedentes</b>	<b>5</b>
2.1.	Catálisis	5
2.1.1.	Fotocatálisis heterogénea(aspectos generales)	6
2.1.2.	Descripción de la fotocatalisis heterogénea	7
2.1.3.	Proceso fotocatalítico	9
2.1.4.	Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico	11
2.1.5.	Ventajas de la fotocatalisis	13
2.1.6.	Principales aplicaciones de la fotocatalisis	13
2.1.7.	Semiconductores para fotocatalisis	16
2.1.8.	Criterios para la selección de un semiconductor fotocatalítico	17
2.1.9.	Materiales semiconductores	18
2.1.9.1.	Características generales de los compuestos de la familia Aurivillius para catalizadores.	18
2.1.9.2.	Estructura cristalina de la familia Aurivillius	18
2.1.10.	Características de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	19
2.1.11.	Característica de $\text{Bi}_2\text{WO}_6$	20
2.2.	Métodos de síntesis.	20
2.2.1.	Síntesis hidrotérmica.	21
2.2.2.	Síntesis por co-precipitación química.	21
2.3.	Técnicas de caracterización.	21
2.3.1.	Microscopia electrónica de barrido (SEM).	22
2.3.2.	Difracción por rayos X (DRX).	23
2.3.3.	Propiedades textuales (BET).	23
2.4.	Justificación	24
2.5.	Objetivo	24
2.6.	Hipótesis	24
2.7.	Objetivos particulares	24
<b>Capitulo III</b>	<b>Desarrollo experimental.</b>	
3.1.	Proceso de síntesis.	26
3.1.1.	Síntesis por coprecipitación de $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ y $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ .	26
3.1.2.	Síntesis hidrotérmica de $\text{Bi}_2\text{Mo}_{.99}\text{W}_{.01}\text{O}_6$ , $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ y $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ .	27
3.1.3.	Síntesis por coprecipitación para $\text{Bi}_2\text{Mo}_{.99}\text{W}_{.01}\text{O}_6$ .	27
3.1.4.	Actividad fotocatalítica.	27



<b>Capítulo</b>	<b>IV</b>	<b>Análisis de resultados y discusión</b>	
	4.1.	Área superficial.	29
	4.2.	Microscopia electrónica de barrido (SEM).	30
	4.2.1.	Análisis de la energía por dispersión de electrones.	37
	4.3.	Difracción de rayos X (DRX)	39
	4.4.	Actividad catalítica	43
<b>Capítulo</b>	<b>V</b>	<b>Discusión y observaciones generales</b>	50
<b>Capítulo</b>	<b>VI</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones</b>	51
<b>Capítulo</b>	<b>VII</b>	<b>Referencias</b>	53
		<b>Anexos</b>	57



## INDICE DE TABLAS

Tabla.	2.1	Lista de contaminantes acuosos mineralizados por fotocátalisis	16
Tabla.	4.1.1	Datos de área superficial de los catalizadores sintetizados Por coprecipitación y síntesis hidrotérmica	30
Tabla.	4.4.1	Datos de % de conversión que alcanzan los catalizadores Sintetizados por coprecipitación y síntesis hidrotérmica	49



## INDICE DE GRAFICAS

Gráfica. 4.4.1.	Actividad catalítica para los catalizadores sintetizados por coprecipitación química y síntesis hidrotérmica por 2 días.	45
Gráfica. 4.4.2.	Actividad catalítica para los catalizadores sintetizados por síntesis hidrotérmica por 2 o 4 días.	46
Gráfica. 4.4.3.	Actividad catalítica para los catalizadores mixtos con C* sintetizados por coprecipitación química.	47
Gráfica. 4.4.4.	Actividad catalítica para los catalizadores sintetizados por coprecipitación química y síntesis hidrotérmica por 2 o 4 días de reacción.	48
Gráfica. 4.4.5.	Actividad catalítica para los óxidos mixtos sintetizados por coprecipitación química y síntesis hidrotérmica por 4 días a 500 °C y/o 700 °C	49



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	1.1.	Contaminación del agua por la industria.	1
Figura	1.2.	Estructura azul de metileno.	4
Figura	2.1.	Evolución histórica de las publicaciones internacionales relacionadas con el proceso de fotocatalisis heterogénea, desde 1976 hasta 1998.	9
Figura.	2.2.	Ilustración de los principales procesos que transcurren en una partícula de un semiconductor tras la excitación Electrónica. En la superficie los electrones fotogenerados pueden reducir a un aceptor de electrones (a), y los huecos fotogenerados pueden oxidar a un par de (b). La recombinación electrónica puede tener lugar en el interior de la partícula(c) o en la superficie (d).	10
Figura.	2.3.	Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.	12
Figura.	2.4.	Colector solar (para el tratamiento de aguas residuales industriales).	14
Figura.	2.5.	Vertido de efluentes de la industria papelera	14
Figura.	2.6.	Exceso en el uso de pesticidas en la agricultura	15
Figura.	2.7.	Principio de purificación del aire por fotocatalisis.	15
Figura.	2.8.	Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del Solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y N átomos. (c) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos	17
Figura.	2.9.	Proyección de una estructura $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_6$ , donde se muestran los planos $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ .	19
Figura.	2.10.	Estructura $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ .	19
Figura.	2.11.	Estructura $\text{Bi}_2\text{WO}_6$	20



Figura.	4.2.1	$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ por coprecipitación a 700 °C: a) 1000X, b) 2000X, c) 5000X, d) 10000X	31
Figura	4.2.2	$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ por síntesis hidrotérmica por 2 días a 700 °C: a) 2000X, b) 5000X, c) 10000X, d) 20000X	32
Figura.	4.2.3	$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ por coprecipitación a 700 °C: a) 1000X, b) 2000X, c) 5000X, d) 10000X	33
Figura.	4.2.4	$\text{Bi}_2\text{WO}_6$ por síntesis hidrotérmica por 2 días a 700 °C: a) 1000X, b) 2000X, c) 5000X, d) 10000X	34
Figura.	4.2.5	$\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6/\text{C}^*$ : a) 500 °C, b) 700 °C	35
Figura.	4.2.7	$\text{Bi}_2\text{Mo}_{(0.9)}\text{W}_{(0.1)}\text{O}_6$ sintetizado a 700 °C: a) 300X, b) 1000X	35
Figura.	4.2.8	$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ a 500 °C: a) 1000X, b) 5000X	36
Figura.	4.2.9	$\text{Bi}_2\text{Mo}_{(0.9)}\text{W}_{(0.1)}\text{O}_6$ sinterizado a 500 °C: a) 300X, b) 1000X	36
Figura.	4.2.1.1	Espectro EDS(espectroscopia de energía dispersada) para $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ por coprecipitación a 700 °C	37
Figura.	4.2.1.2.	Espectro de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ por síntesis hidrotérmica por 2 días a 700 °C	38
Figura.	4.2.1.3.	Espectro EDS para $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ por coprecipitación a 700 °C	39
Figura.	4.3.1.	Espectro de difracción de rayos X para las fases mixtas de $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6/\text{C}^*$ calcinadas a 500 °C o 700 °C correspondientes a la síntesis por coprecipitación química.	40
Figura.	4.3.2.	Patrones de difracción de rayos X para $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ y la fase mixta calcinados a 500 °C	40



Figura. 4.3.3.	Difractograma de $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ preparado por síntesis Hidrotérmica	41
Figura. 4.3.4.	Difractograma de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ preparado por síntesis Hidrotérmica	41
Figura 4.3.5	Difractograma de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ preparado coprecipitación Química	42
Figura 4.3.6	Parámetros de difracción de rayos X para los catalizadores $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ y $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , así como su fase mixta preparados por co-precipitación química y calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$	43





## RESUMEN:

### APLICACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ y $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ FABRICADOS POR SÍNTESIS HIDROTÉRMICA EN LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO

La presente tesis comprende el estudio estructural y fotocatalítico de los óxidos semiconductores  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , así como de sus óxidos mixtos  $\text{Bi}_2\text{MoO}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6/\text{C}^*$  (impurificados con carbón). Para el estudio de **fotocatálisis** se empleó como reacción modelo la degradación de azul de metileno en presencia de luz ultravioleta. Los compuestos  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$  fueron sintetizados por coprecipitación química, calcinación a 500 °C y 700 °C. Algunos de ellos fueron sometidos, previamente a la calcinación por síntesis hidrotérmica a 180°C. Al efectuar la cinética de degradación de azul de metileno, el  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  alcanzó un 69.58%, el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  un 49.22% obtenidos por coprecipitación química. Un porcentaje de degradación de 72.75% con  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y 65.06% con  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  fabricados mediante síntesis hidrotérmica, por 2 días. Al aplicar una variación del tiempo de síntesis hidrotérmica por 4 días, el porcentaje de degradación alcanzado es de 76.89% para el  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y de 74.68% para el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . Para el caso de los óxidos mixtos, impurificados y soportados en carbono,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6/\text{C}^*$  (impurificados con carbón), se apreció una degradación de 99.45% para el compuesto sinterizado a 700°C y de 100% para el sinterizado a 500°C. Para el caso del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$  sinterizado a 500 °C sin soporte, se obtuvo un porcentaje de 82.29%. Mientras que para los óxidos  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$  a 700 °C se obtuvo un porcentaje de 84.40% y  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$  a 700 °C por síntesis hidrotérmica un 88.78%.

En base a los resultados anteriores se concluye que los **catalizadores** cuentan con una buena actividad catalítica para la reacción de degradación del azul de metileno, resultando la síntesis hidrotérmica por cuatro días la mejor alternativa para el caso de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , sobre la síntesis de coprecipitación química y el catalizador  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  preparado por los mismos procedimientos. Un resultado similar fue observado para los óxidos mixtos  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$  a 700 °C.

**Catalizadores,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , fotocatalisis**



## ABSTRACT

### APPLICATION OF $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ AND $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ CATALYSTS PREPARED THROUGH HYDROTHERMAL SYNTHESIS TO METHYLENE BLUE DEGRADATION

The present work was addressed to study the structural and **photocatalytic** properties of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , compounds and also their solid solutions  $\text{Bi}_2\text{MoO}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$  and  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6/\text{C}^*$  (where  $\text{C}^*$  means activated charcoal). We started with stoichiometric amounts of  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  and  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  reagents and using  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.1M to adjust pH in order to coprecipitate either the  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  or the  $\text{Bi}_2\text{MoO}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$  solid solutions. Following the precipitation the compounds were oven-dried at 180 °C and further calcined at 500 °C.

In order to prepare the  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6/\text{C}^*$  system, both  $\text{C}^*$  and the  $\text{Bi}_2\text{MoO}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$  solid solution were dispersed in isopropilic alcohol and dropwise the  $\text{Bi}_2\text{MoO}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$  compound was added to the  $\text{C}^*$  system. Afterwards the  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6/\text{C}^*$  system was dried at 180 °C.

A Replica of each compound was prepared and calcined at a temperature of 700 °C in order to study their effect on the structural and **photocatalytic** performance. Some **catalysts** were further processed in a high pressure container to perform their hydrothermal synthesis to produce nanostructured catalysts.

Based on these results, we conclude that the **catalysts** have a significant catalytic activity in the degradation of methylene blue. Comparing the results it is possible to establish that the  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  compound degrades more efficiently (72.75%) when it is prepared by means of hydrothermal route in comparison to chemical coprecipitation (69.58%). Also it was found that comparatively the  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  compound shows lower catalytic activity (65.06%) than the  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  compound (72.75%). Also comparing the compounds obtained through the chemical coprecipitation it was found that  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  reaches 69.58% while using  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  the degradation was 49.22%. A similar behavior was found when  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  and  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$  are compared. The best performance in terms of catalytic activity was found for the  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6/\text{C}^*$  compounds reaching 99.45% for the material calcined at 700 °C and 100 % for the catalyst calcined at 500 °C. Being this last the best catalyst.

**Photocatalytic,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , catalysts**



## **AGRADECIMIENTOS.**

Al término de esta etapa de mi vida, quiero expresar un profundo agradecimiento a quienes con su ayuda, apoyo y comprensión me alentaron a lograr esta hermosa realidad.

### **A LA UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

Mediante la facultad de ingeniería química por la formación recibida durante los cinco años de carrera. En reconocimiento a todo, el apoyo brindado a través de mis estudios y con la promesa de seguir siempre adelante...

### **A LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Por permitirme la utilización de sus aulas y laboratorios para la realización de los experimentos necesarios de esta tesis.

### **AL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS DE LA U.M.SN.N.H.**

Por su apoyo en la caracterización de los materiales.

### **AL DR. RICARDO RANGEL SEGURA**

Asesor y amigo por su apoyo y confianza en este proyecto. Como un testimonio de gratitud y eterno reconocimiento, por el soporte que siempre me ha brindado y con el cual he logrado concluir mi carrera profesional, así como por haber depositado su confianza en mí y siempre haberme dado ánimos para seguir adelante cuando estuve a punto de decaer.

### **A MIS PADRES**

Benjamín Raya y Belem Ibarra quienes me han heredado el tesoro más valioso que puede dársele a un hijo, quienes sin escatimar esfuerzo alguno han sacrificado gran parte de su vida para formarme y educarme. A quienes la ilusión de su vida ha sido convertirme en una persona de provecho, cosa que nunca podré pagar. Ya que me dieron la vida, sin esperar nada. Me guiaron por un camino de rectitud y me enseñaron también que es lo mejor. Por su esfuerzo para ayudarme a seguir adelante mostrándome el camino correcto. Por ustedes



he logrado una meta más en mi vida. Con su enseñanza, amor y confianza, fortalecieron mi vida; siempre existiendo palabras de apoyo, que me ayudaron a seguir adelante ya que con su sacrificio, logré el triunfo que hoy les brindo...

### **A MIS HERMANAS**

Fani y Neli como un testimonio de cariño por el sostén moral y estímulos brindados para realizar esta importante meta, por haberme enseñado que siempre debemos fijarnos metas, y que a pesar de las dificultades que nos presenta la vida, podemos salir adelante y alcanzar el éxito cuando estamos decididos a perseverar en nuestros propósitos.

Quienes rieron conmigo en mis triunfos y lloraron también en mis fracasos, quienes estuvieron siempre para apoyarme cuando las necesite, por ser la mejor familia que pude haber tenido.



## DEDICATORIA

A todas aquellas personas que han formado parte importante en mi vida, por todo el apoyo, el amor, la comprensión que me han brindado hasta hoy; para alcanzar esta meta, que es de todos: y espero siga siendo así para realizar las demás.

### **Al Dr. Fernando Garibay**

Simplemente por ser una maravillosa persona y un excelente ser humano. Agradezco todo el apoyo que me has brindado en los momentos buenos y malos siendo mi aliento para seguir adelante. Ayudándome a entender que por muy difícil que se me presenten las cosas cada día es una nueva oportunidad que la vida me está brindando. Me has enseñado que puedo alcanzar todo lo que me proponga atreviéndome a hacer aquello que jamás creí poder hacer entendiendo que el éxito no se consigue sin haber caído, sino en la manera y el coraje que tenga para levantarme y seguir adelante; siendo siempre la luz que guía mi camino y que nunca me deja caer. Gracias por creer en mí; apoyarme en todo lo que necesito y estar siempre a mi lado. Eres la clase de persona que comprende todo, sabes escuchar y brindar ayuda cuando es necesario... Porque te has ganado mi cariño, admiración y respeto. Sinceramente... ..

Por todo eso y más siempre estarás en mi corazón sin importar la distancia ni el tiempo... Mil gracias... ..



## Glosario

**Área superficial** es el área de superficie expuesta de un objeto sólido, un concepto bidimensional medido en unidades cuadradas (p.e. pulgadas cuadradas, centímetros cuadrados, metros cuadrados, millas cuadradas, etc.), la suma de las aéreas de las caras de dicho objeto.

**Banda de conducción** es el intervalo de energías electrónicas que, estando por encima de la banda de valencia, permite a los electrones sufrir aceleraciones por la presencia de un campo eléctrico externo y, por tanto, permite la presencia de corrientes eléctricas.

**Banda de valencia** es el al más alto de los intervalos de energías electrónicas (o bandas) que se encuentra ocupado por electrones en el cero absoluto.

**Banda prohibida (*banda gap*)**, en la física del estado sólido y otros campos relacionados, es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción.

**Catalizador** es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción, reaccionando, regenerándose y que puede ser recuperado al final de la reacción (el catalizador se fragmenta en pequeñas partículas para acelerar el proceso). Si retarda la reacción, se llama inhibidor.

**Energía de activación** es la energía que necesita un sistema antes de poder iniciar un determinado proceso. La energía de activación suele utilizarse para denominar la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción química dada. Para que ocurra una reacción entre dos moléculas, éstas deben colisionar en la orientación correcta y poseer una cantidad de energía mínima.

**Fotocatálisis heterogénea** hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o substrato; permite la degradación, e incluso mineralización, de contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en el agua o en el aire, básicamente mediante el uso de un



semiconductor, una fuente de irradiación y la presencia de oxígeno en el medio de reacción.

**Hueco de electrón** o simplemente *hueco\**, es la ausencia de un electrón en la banda de valencia. Tal banda de valencia estaría normalmente completa sin el "hueco".

**Impureza** es una sustancia dentro de un limitado volumen de líquido, gas o sólido, que difieren de la composición química de los materiales o compuestos.

**Proceso catalítico** es aquel donde en una reacción interviene un reactivo o más, en el cual se cuenta con la presencia de un catalizador, dicho catalizador acelera o disminuye la velocidad de reacción. Con lo cual se disminuye el tiempo para obtener los productos deseados.

**Propiedades organolépticas** son el conjunto de descripciones de las características físicas que tiene la materia en general, como por ejemplo su sabor, textura, olor, color.

**Radicales libres** son átomos o grupos de átomos que tienen un electrón (e-) desapareado en capacidad de aparearse, por lo que son muy reactivos.

**Reacciones de óxido – reducción o Redóx** son aquellas donde está involucrado un cambio en el número de electrones asociado a un átomo determinado, cuando este átomo o el compuesto del cual forma parte se transforman desde un estado inicial a otro final.

**Semiconductor** es un elemento material cuya conductividad eléctrica puede considerarse situada entre las de un aislante y la de un conductor, considerados en orden creciente dependiendo de la temperatura del ambiente en el que se encuentre.

**Espectroscopia** estudio de la radiación entre electromagnética y la materia, con aplicaciones en química, física y astronomía. El análisis espectral en el cual se



basa permite detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética a ciertas longitudes de onda y relacionar estas con los niveles de energía implicados en una transición cuántica.

**Nanotubo.** Estructura con apariencia física similar a la de un tubo pero con dimensiones nanométricas.

**UV-Vis** hace referencia a la región del espectro electromagnético que abarca las regiones conocidas como ultravioleta.

**Azul de metileno.** Colorante orgánico del grupo de las anilinas su nombre científico es cloruro de metiltionina

**Contaminación.** Es la introducción de un contaminante dentro de un ambiente natural que causa inestabilidad, desorden, daño o malestar en un ecosistema en el medio físico o en un ser vivo.

**Síntesis.** Es el proceso por el cual se obtienen compuestos químicos a partir de sustancias más simples.





## CAPÍTULO I. Introducción

La contaminación del agua es uno de los problemas más graves a los que tenemos que enfrentarnos como seres humanos, pues este no solo provoca trastornos ecológicos, acarreado con ello problemas sociales. La contaminación del agua se da tanto por causas naturales como artificiales, siendo la última la más común; por lo que es cada vez más difícil de obtener agua limpia para el ser humano.



Figura 1.1. Contaminación del agua por la industria.

Entre las principales fuentes de contaminación del agua tenemos las industrias que utilizan grandes cantidades de agua para llevar a cabo sus procesos y son regresados a sus fuentes naturales sin un tratamiento previo. Una de las industrias que contribuye de gran manera, a la contaminación del agua son las que dentro de sus procesos recurren al teñido con colorantes de origen orgánico, como es el caso de la industria textil y la industria papelera. Los compuestos utilizados contaminan el agua de los ríos y lagos, teniendo residuos que contienen sustancias que presentan color, la cual proporciona un problema adicional para el tratamiento de residuos pues la presencia de color o turbidez están asociados invariablemente a la contaminación, siendo difíciles de controlar, provocando estragos al medio ambiente; causa evidente de un problema que requiere pronta solución.[1]

Por la estabilidad que presentan las tintas, los procesos convencionales para el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales, tales como: adsorción,



floculación, procesos de lodos activados, no son eficientes para la decoloración de los efluentes textileros, ya que no pueden remover eficientemente los compuestos orgánicos refractarios o generan contaminantes secundarios que pueden ser tóxicos para el medio ambiente, y que requieren de un tratamiento adicional.

Debido a esto, hay una creciente demanda en la sociedad por la regeneración de aguas contaminadas de diversos orígenes; materializada en regulaciones cada vez más estrictas que han impulsado en la última década, el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación así como los procesos o técnicas avanzadas de oxidación. Estos se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Un ejemplo de estas técnicas es la fotocatálisis heterogénea la cual es una tecnología avanzada de oxidación, que ha sido objeto de investigación intensiva durante las últimas dos décadas; gracias a su versatilidad en la utilización como un proceso de degradación de contaminantes, debido a las regulaciones cada vez más estrictas, que son el reflejo de la sociedad por la preocupación de mantener su medio limpio de contaminantes.

Esta tecnología es un proceso catalítico promovido por energía de determinada longitud de onda, capaz de excitar a un semiconductor (catalizador) al grado de hacer que se comporte como un material conductor, en la superficie del cual se desarrollan reacciones de óxido-reducción, las cuales generan radicales libres muy reactivos, mismos que reaccionan con las especies a su alrededor, rompiendo enlaces moleculares y reduciendo u oxidando las moléculas hasta convertirlas en compuestos menos complejos. Esta reducción en la complejidad molecular generalmente se traduce en una reducción del grado de contaminación o peligrosidad de la especie que se esté tratando. Existen diversos procesos para la remoción de contaminantes en medios acuosos, entre los más importantes se encuentra la fotocatálisis heterogénea.

A través de la tecnología de fotocatálisis heterogénea existen reportes de degradación de sustancias, como fenoles clorofenoles, halocarburos, surfactantes, pesticida, cianuros mercaptanos, aceites pesados y colorantes. En este sentido la fotocatálisis heterogénea permite la reducción de contaminantes en aguas residuales



hasta su total mineralización de los compuestos en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  o bien hasta valores mínimos donde otros métodos fallan. [2-3]

Diversos óxidos semiconductores han sido estudiados con anterioridad como fotocatalizadores, entre los que destacan  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , así como los óxidos mixtos  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6/\text{C}^*$ ; su actividad ha sido probada anteriormente en el visible para la descomposición de agua en hidrogeno y oxígeno, así como para la degradación de diversos orgánicos como el acetaldehído, cloroformo y rodamina B. El  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ha sido ampliamente estudiado por sus importantes propiedades físicas; entre ellas, las ferroeléctricas, piezoeléctricas, piroeléctricas, por su comportamiento destacado como catalizador y por su susceptibilidad dieléctrica.

El  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y materiales mixtos  $\text{Bi}_2\text{M}_{(x)}\text{W}_{(1-x)}\text{O}_6$  a partir de este compuesto, son muy reconocidos en catálisis por su uso selectivo en procesos de oxidación y aminoxidación de olefinas. De esta manera, la fotocatalisis a través de estos compuestos semiconductores, podría ser postulada para la degradación de contaminantes dañinos. [4]

Se han realizado estudios recientes en materiales de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  obtenidos por síntesis hidrotérmica, donde se expone un detallado crecimiento del mecanismo de tales nanoestructuras de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . Adicionalmente, se demuestran en estos estudios las propiedades fotocatalíticas de las nanoestructuras derivadas de estos compuestos. [5]

A través del presente trabajo se probó la actividad fotocatalítica de los óxidos  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , así como de la fase mixta  $\text{Bi}_2\text{M}_{(x)}\text{W}_{(1-x)}\text{O}_6$ , utilizando como modelo la degradación oxidativa del colorante azul de metileno, compuesto químico heterocíclico aromático con fórmula molecular ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), perteneciente al grupo de las anilinas. El cual tiene uso en la industria textil y como colorante orgánico. La capacidad de eliminar macropartículas de azul de metileno se utiliza como medida de la eficacia de un sistema de filtración.



Figura 1.2. Estructura azul de metileno



## **CAPÍTULO II.**

### **Antecedentes.**

En este capítulo se pretende presentar al lector la importancia que tiene la fotocatalisis en la degradación de contaminantes orgánicos en la industria textil así como, el transcurso de esta a través del tiempo, logrando con ello reforzar la justificación del proyecto.

#### **2.1 Catálisis.**

La catálisis consiste en la alteración de la velocidad de una reacción química, producida por la presencia de una sustancia adicional, llamada catalizador, que no resulta químicamente alterada en el transcurso de la reacción.

Numerosos investigadores asignan a la catálisis un lugar prominente en el desarrollo de nuevos procesos químicos benéficos en el medio ambiente puesto que con el uso de catalizadores, se puede dar lugar a reacciones más eficientes y selectivas, que permitan eliminar subproductos y otros compuestos de desechos de las reacciones convencionales, y que pueden ser recuperados del medio de la reacción para ser reutilizados. A lo anterior se le suma el hecho de que disminuye el consumo energético del proceso donde se aplique. [1]

En la literatura que concierne al tema se habla de términos como catalizador ideal y catalizador recuperable; ideal haciendo referencia a catalizadores capaces de llevar a cabo reacciones más eficaces y efectivas, que permitan eliminar subproductos y otros productos de desechos de las reacciones convencionales, que puedan ser recuperados del medio de la reacción para volver a ser reutilizados. Adicionalmente estos catalizadores ideales permiten un menor consumo energético.

El campo de aplicación de la catálisis abarca tanto la prevención de la contaminación mediante la elaboración de nuevas rutas catalíticas más limpias, así como su eliminación.

En lo que respecta a rutas catalíticas más limpias existe cierta tendencia a heterogeneizar los catalizadores homogéneos. Se trata de cambiar las ventajas de catálisis homogénea (elevada velocidad y selectividad) con la facilidad de



recuperación y reciclado de los catalizadores heterogéneos. Un ejemplo de rutas catalíticas limpias, para la síntesis de compuestos consiste en el uso de óxidos e hidróxidos metálicos para llevar a cabo reacciones de oxidación a temperatura ambiente con elevado rendimiento y con recuperación del catalizador.

Para el caso del uso de la catálisis para la eliminación de la contaminación, existen diversos métodos de oxidación que utilizan catalizadores sólidos con este fin. La fotocatalisis heterogénea y otros procesos avanzados de oxidación son buenos ejemplos del tema.

La fotocatalisis heterogénea permite la degradación, e incluso la mineralización de contaminantes orgánicos presentes en el agua o en el aire, básicamente mediante el uso de un semiconductor, una fuente de irradiación y la presencia de oxígeno en el medio de reacción.

### **2.1.1. Fotocatálisis heterogénea (aspectos generales).**

La fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes.

La primera publicación sobre este proceso de degradación de contaminantes en fases tanto acuosa como gaseosa, se debe a Carey y aparece en 1976. [8-9] Desde entonces, un análisis histórico de la evolución del desarrollo del proceso fotocatalítico para la purificación de aguas permite identificar cuatro etapas claramente diferentes. En una primera etapa con escasas publicaciones, aproximadamente entre 1976 y 1985, sólo unos pocos grupos científicos trabajan en el tema; no se vislumbra todavía una aplicación concreta. La segunda etapa, corresponde a mediados de la década de los 80 y hasta los primeros años de la década de los 90, coincide con una creciente preocupación e inquietud de la comunidad científica internacional sobre temas medioambientales; en ella se plantea la posibilidad de aplicar este proceso al tratamiento de contaminantes en agua [10-11].

El éxito de las primeras experiencias da lugar a una masiva incorporación de grupos de investigación al estudio del tema. En esta situación, a finales de los 80`s, como resultados de extrapolaciones muy optimistas de los resultados obtenidos hasta



entonces, llegó a considerarse al proceso fotocatalítico como un posible método universal para la degradación de contaminantes orgánicos.

La tercera etapa, que se puede enmarcar entre mediados y finales de la década de los 90, es una especie de antítesis de la etapa anterior. Se registra una profusión de resultados contradictorios, y los estudios de investigación básica y de sus aplicaciones generaron un debate sobre las posibilidades reales de aplicación del proceso. Se enfatizaron los inconvenientes provenientes de las limitaciones para producir grandes cantidades de radicales hidroxilo y de la lentitud del proceso de degradación global. Se obtienen resultados alentadores al estudiar sistemas casi reales, simultáneamente con otros resultados negativos o dudosos, y se genera así mucha confusión en la percepción del público no científico.

La cuarta etapa, en la que nos encontramos actualmente, se caracteriza por una visión más conservadora y realista de las posibilidades de la tecnología asociada, enfocada en aquellas aplicaciones iniciales que parecen más prometedoras. Ya no se cree que el proceso de fotocatálisis, tal y como se conoce y se define en la actualidad, pueda ser algo universal, pero en cambio se han identificado aplicaciones específicas y concretas en las que la tecnología, desarrollada adecuadamente, puede resultar viable y competitiva [12].

Existe un gran interés en el uso de métodos no convencionales que destruyan compuestos orgánicos potencialmente tóxicos presentes en el agua. La fotocatálisis heterogénea ha recibido una creciente atención debido a que es un proceso útil en la descomposición del agua y además sus costos son bajos ya que permite utilizar luz UV como fuente de radiación y un catalizador modificado.

### **2.1.2. Descripción de la fotocatálisis heterogénea.**

La fotocatálisis es un proceso catalítico promovido por energía de determinada longitud de onda, capaz de excitar a un semiconductor (catalizador) al grado de hacer que se comporte como un material conductor, en la superficie del cual se desarrollarán reacciones de óxido-reducción, las cuales generan radicales libres muy reactivos, mismos que reaccionarán con las especies a su alrededor, rompiendo algunos enlaces moleculares y reduciendo u oxidándolas hasta convertirlas en



especies menos complejas. Esta reducción en la complejidad molecular generalmente se traduce en una reducción del grado de contaminación o peligrosidad de la especie que se esté tratando. [13-14]

En la reacción fotocatalítica interviene: un catalizador, un semiconductor (generalmente óxido metálico), radiación con la suficiente energía (de origen natural como la radiación solar, o de origen artificial como lámparas de luz UV) y el medio en que se lleva a cabo puede ser gas, líquido o sólido. Durante el proceso tienen lugar reacciones tanto de oxidación, como de reducción. [15]

Esta tecnología tiene muchas aplicaciones, la mayoría de ellas enfocadas a procesos amigables con el medio ambiente, como lo es la degradación fotocatalítica de contaminantes, siendo estos de diversos tipos, como plaguicidas, detergentes, explosivos, metales pesados, residuos tóxicos, peligrosos y en ocasiones biológicos infecciosos.

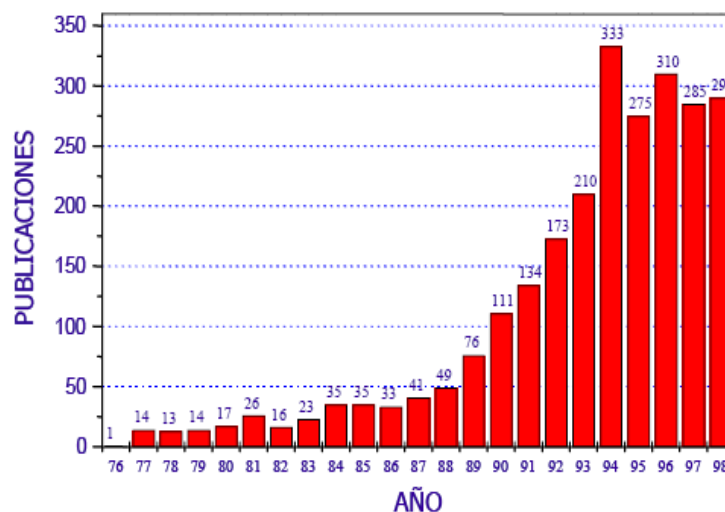
Para llevar a cabo la fotocatálisis es necesaria la activación del material semiconductor mediante radiación ultravioleta a unas longitudes de onda adecuadas. De esta forma, por cada fotón con una energía determinada que incide sobre el material semiconductor, se promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

La fotocatálisis actúa de forma instantánea no siendo necesaria la instalación de depósitos de contacto y permitiendo instalaciones sencillas. Por otra parte, no produce ningún tipo de corrosión ni deterioro de las instalaciones ya que el sistema no emplea el uso de agentes químicos al tratarse de un sistema de tratamiento físico que no modifica las propiedades organolépticas del agua.

El tratamiento es por tanto, adecuado para desinfección de agua residual o agua de proceso industrial y además, debido a su carácter oxidante y la facilidad para romper enlaces saturados, puede usarse como pretratamiento a otro tipo de oxidación con el objetivo de reducir la contaminación en aguas poco biodegradables y con dificultad para ser oxidadas con los métodos convencionales.

La figura 2.1 muestra el crecimiento del número de referencias y patentes relacionadas con eliminación fotocatalítica heterogénea de compuestos tóxicos y nocivos tanto en agua como en aire, entre 1976 y 1998 [17].





**Figura 2.1.** Evolución histórica de las publicaciones internacionales relacionadas con el proceso de fotocatalisis heterogénea, desde 1976 hasta 1998.

En la actualidad, la degradación fotocatalítica se aplica al estudio de una gran cantidad de contaminantes orgánicos que aparecen normalmente disueltos en agua. La lista incluye, entre otros muchos, detergentes, pesticidas y compuestos complejos de residuos industriales con alta carga de materia orgánica.

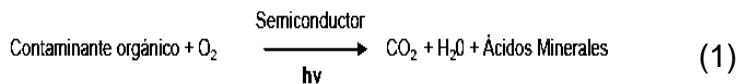
### 2.1.3. Proceso fotocatalítico.

El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa. En esta interfaz hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfaz semiconductor – solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor. [16]

En este caso se habla de fotocatalisis heterogénea porque las fotorreacciones se llevan a cabo en la superficie del catalizador (en la interface solido-líquido o gas-solido, respectivamente). La fotocatalisis heterogénea permite la degradación, e



incluso la mineralización, de gran variedad de compuestos orgánicos según la reacción global siguiente:



La etapa inicial del proceso consiste en formar electrón-hueco en las partículas de semiconductor. Cuando un fotón con una energía  $h\nu$  que iguala o supera la energía de brecha de banda del semiconductor,  $E_g$ , incide sobre este, se promueve un electrón  $e^-$ , de la banda de valencia (BV), hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco,  $h^+$ , en esta última banda:



Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Así mismo se desplazan también los lugares vacíos (los huecos) que han dejado en la banda de valencia.

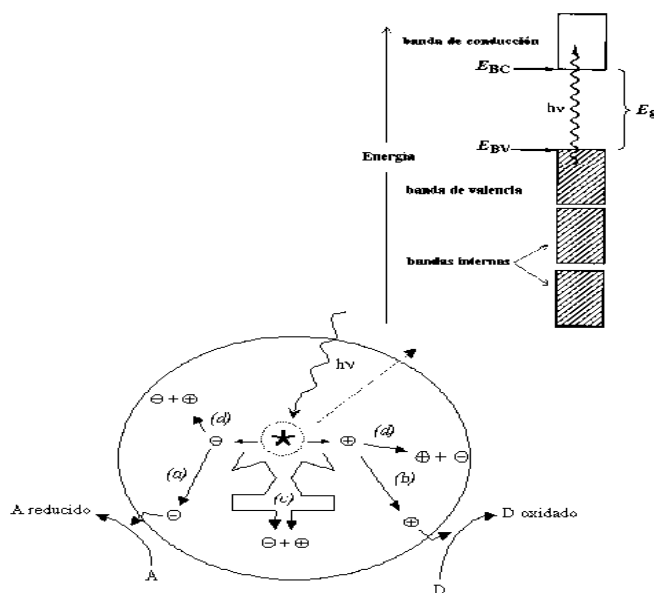
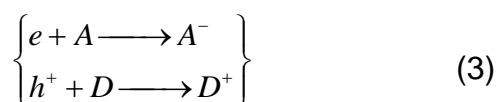


Figura 2.2. Ilustración de los principales procesos que transcurren en una partícula de un semiconductor tras la excitación electrónica. En la superficie los electrones fotogenerados pueden reducir un aceptor de electrones (a), y los huecos fotogenerados pueden oxidar a un par de electrones (b). La recombinación electrónica puede tener lugar en el interior de la partícula(c) o en la superficie (d).



Tal como se muestra en la figura 2.2. los electrones y los huecos fotogenerados pueden seguir diferentes caminos. Por un lado, ambas especies pueden migrar a la superficie del semiconductor e involucrarse en una transferencia electrónica con especies adsorbidas en la superficie de la partícula, ya sean especies orgánicas, inorgánicas o el mismo disolvente. Los electrones reducen a un aceptor de electrones, A, adsorbido en la superficie del semiconductor (normalmente oxígeno en una solución agitada) tal como muestra el recorrido indicado por la flecha a. Al mismo tiempo, los huecos pueden aceptar un electrón de una especie D, donador de electrones, de manera que esta especie se oxida (recorrido b). Dando lugar a las siguientes reacciones:



Por tanto, la captura de un electrón por parte de una especie A genera una unión radical  $A^-$ , mientras que la captura de un hueco por parte de una especie D genera un catión radical  $D^+$ . Estos aniones radicales son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otros adsorbatos, e incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia el interior de la solución y participar en una reacción química en el seno de la fase acuosa.

#### 2.1.4. Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico.

*pH.* Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ( $3 \leq \text{pH} \leq 5$ ). El *pH* afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador. [17-18]

*Características del catalizador.* Son características ventajosas para un fotocatalizador un valor de área superficial grande, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos.



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

*Intensidad de la radiación.* La Figura 2.3. Muestra esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. El cambio de un orden parcial de 1 a 0.5 significa que la recombinación de  $\text{ebv}^-$  y  $\text{hbc}^+$  comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares aun cuando aumente la intensidad de la radiación.

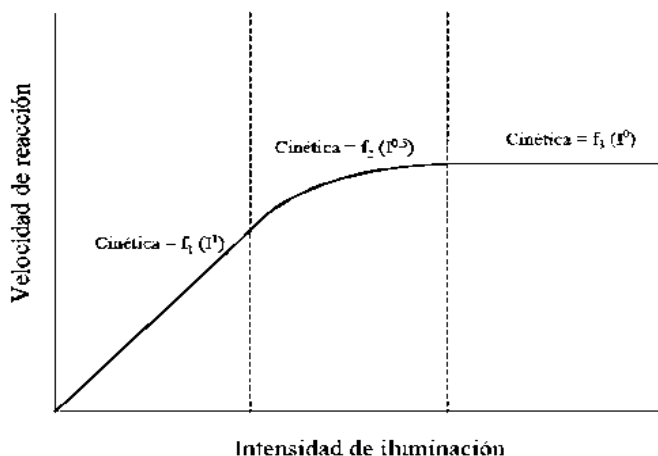


Figura 2.3. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.

*Aditivos.* Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante a la eficacia del proceso de fotocatalisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas si tienen influencia sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción de dichos iones sobre el catalizador, que compite con la adsorción del contaminante, especialmente cuando favorezca la recombinación de pares electrón-hueco.

Por su parte, los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación del contaminante, ya que participan en la reacción de oxidación: son los responsables de



una de las dos semireacciones (la captura de huecos); cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso.

El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene totalmente. Después del oxígeno, el peróxido de hidrógeno es el agente oxidante más extensamente estudiado. En la gran mayoría de los casos, la velocidad del proceso aumenta de acuerdo con la siguiente secuencia:  $\text{O}_2 < \text{H}_2\text{O}_2 < (\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2)$ . [21-28]

### **2.1.5. Ventajas de la fotocatalisis.**

Es el único método que realmente destruye sustancias tóxicas hasta compuestos totalmente inocuos. En el caso de sustancias orgánicas, los subproductos que se obtienen son agua,  $\text{CO}_2$  y simples ácidos inorgánicos.

El proceso es capaz de destruir prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica, incluidas mezclas complejas. En este sentido, es capaz de descomponer incluso sustancias difícil o peligrosamente tratables por otros métodos, como es el caso de dioxinas, bifenilos policlorados, disolventes, pesticidas, colorantes, entre otras.

Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso, sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en que se encuentran disueltas.

El aporte de energía necesario es muy pequeño, pues el proceso tiene lugar a temperaturas que oscilan entre 30 y 80° C, sin que su variación apenas le afecte. [20]

### **2.1.6. Principales aplicaciones de la fotocatalisis.**

La tendencia de la fotocatalisis está enfocada al desarrollo de prototipos útiles en la industria, ya sea en tratamientos de descontaminación de aire, agua o suelo, para procesos de auto-limpieza e incluso para aplicaciones médicas.

*Aplicación de la fotocatalisis en agua residual de la industria textil:* El impacto ambiental de sus efluentes líquidos en la industria textil es muy variado, por la gran variedad de materias primas, reactivos y de métodos de producción. Con la



aplicación de la fotocátalisis solar se elimina los residuos tóxicos del agua en un alto porcentaje. [31]



(a) Colector

(b) tiempo 10m.

(c) tiempo 45m.

Figura 2.4. Colector solar (para el tratamiento de aguas residuales industriales)

En la industria papelera los vertidos de las fábricas de pasta química contienen restos de los productos químicos utilizados para cocer la madera, sustancias resultantes de la eliminación de la lignina (licor negro) y sustancias órgano-cloradas provenientes del blanqueo. Los efluentes de las fábricas contienen compuestos orgánicos de azufre, resinas ácidas y otros desechos de la madera. Estos vertidos tienen una elevada toxicidad y requieren complejos y costosos sistemas de depuración para reducir su impacto sobre los cauces receptores. La fotocátalisis es de gran ayuda ya que permite la mineralización de estos contaminantes; que por su naturaleza resultan altamente contaminantes. [32]



Figura 2.5. Vertido de efluentes de la industria papelera

La fotocátalisis en la agricultura juega un papel importante, ya que, uno de los principales contaminantes son los pesticidas, compuestos químicos sintéticos que poseen la característica de ser persistentes, lo cual favorece la contaminación de



aguas, la incorporación a suelos, pastizales, vegetales y animales comestibles de ahí la importancia de los procesos de degradación y descontaminación de este tipo de contaminantes. [33]



Figura 2.6. Exceso en el uso de pesticidas en la agricultura

En la medicina la fotocatalisis es utilizada para la purificación del aire interior como una cuestión de salud pública y seguridad, destruyendo los olores, humos, bacteria, mohos y componentes orgánicos volátiles. Esta técnica se basa en la acción combinada de una manta foto-catalítica con  $\text{TiO}_2$  y ondas muy cortas de luz UV. [34]

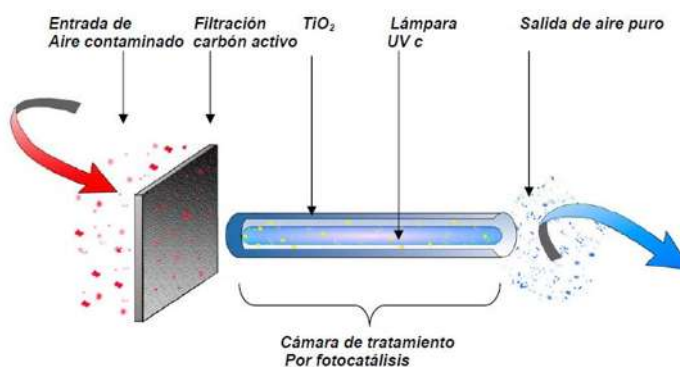


Figura 2.7. Principio de purificación del aire por fotocatalisis.



Clase de compuestos orgánicos	Ejemplo
Alcanos	Iso-butano, pentano, heptano, clorohexano, parafina
Haloalcanos	Mono-,di-,tri-, y tetraclorometano, tribromoetano, 1,1,1-,trifloro-2,2,2, tricloroetano
Alcoholes alifáticos	Metanol, etanol, propanol, glucosa
Ácidos carboxílicos alifáticos	Ácidos fórmicos, etanoico, propanoico, oxálico, butírico, málico
Alquenos, haloalquenos	Propeno, ciclohexeno
Aromáticos	1,2-,dicloroetileno, 1,2,2-,tricloroetileno
Haloaromáticos	Benceno naftaleno
Nitrohaloaromáticos	Clorobenceno, 1,2-, clorobenceno
Compuestos fenólicos	Di-cloro-nitrobenzenos
Halofenoles	Fenol, hidroquinona, catecol, metilcatecol, resorsinol, o-,m-,p cresol, nitrofenol
Amidas	2,3,4-,clorofenol, pentaclorofenol, 4-fluorofenol
Ácidos carboxílicos aromáticos	Benzamida
Agentes tensoactivos	Ácidos benzoicos, 4-aminobenzoico, ftálico, salicílico, m- y p-hodroxibenzoico, clorohidroxibenzoico, clorobenzoico
Herbicidas, plaguicidas	Dodecilsulfato de sodio, polietilenglicol, dodecilmencensulfonato sódico, trimetilsulfosfato, fosfato de tetrabutilamonio
Organofosfatos	Atrazina ,pometron, propetrina, bentazona 2,4- D, nomuron
Colorantes	Azul de metileno, rodamina B, naranja metilo, fluoroceina, rojo Congo.

Tabla 2.1. Lista de contaminantes acuosos mineralizados por fotocatalisis. [27]

### 2.1.7. Semiconductores para fotocatalisis.

Como su nombre indica, estos materiales no son exactamente buenos conductores de la electricidad, pero cuando se les excita sus electrones pueden pasar a la banda de conducción y facilitar el flujo electrónico, aunque siempre en un solo sentido. De ahí su nombre de "semiconductores". [28]





Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red creando una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o *gap*. Las bandas que limitan el *gap* de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos.

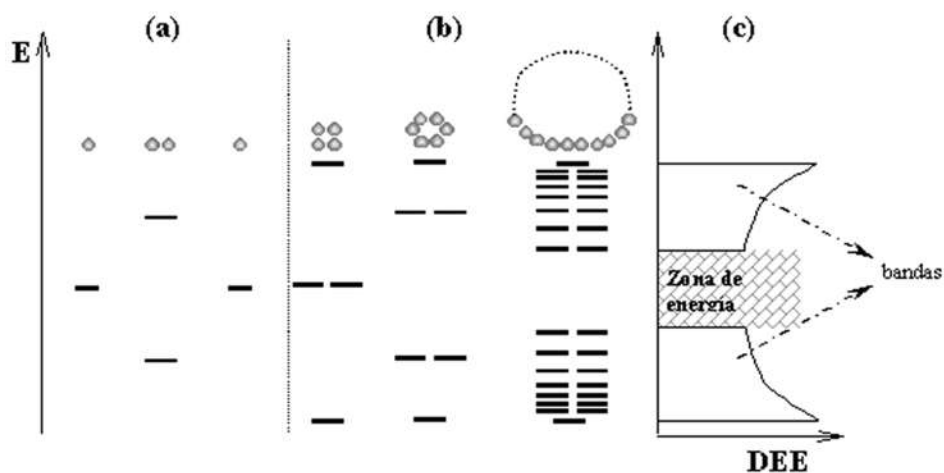


Figura 2.8. Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y N átomos. (c) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos.

### 2.1.8. Criterios para la selección de un semiconductor fotocatalítico.

Potencial redóx de la banda de conducción suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica (superior a 2V vs ENH).

Activación con radiación que caiga dentro del intervalo *luz visible-UV cercano*, para poder aprovechar la luz UV.

Resistencia a la foto-corrosión

Baja toxicidad (necesario pues siempre existe un cierto grado de foto-corrosión)

Catálisis de la reacción de reducción de oxígeno.



### **2.1.9. Materiales semiconductores.**

En la actualidad se sabe que la combinación de un elemento y compuestos en un material puede resultar en la obtención de mejores propiedades físicas, química, ópticas, eléctricas, magnéticas, etc. Esto se debe principalmente al tipo de estructura que este presenta.

#### **2.1.9.1. Características generales de los compuestos de la familia Aurivillius para catalizadores.**

En la actualidad que la combinación de elementos u/o compuestos puede resultar en la obtención de mejores propiedades, físicas, químicas ópticas, eléctricas, magnéticas, etc. Esto se debe al tipo de estructura que el material presenta.

La combinación de elementos del grupo IV y V de la tabla periódica con oxígeno resulta en la formación de compuestos con poca simetría (característica fundamental de ferroeléctricos), altas constantes dieléctricas, altos índices refractivos, y buenas características térmicas y mecánicas. Estos materiales no solo presentan buenas propiedades ferroeléctricas, sino también propiedades piezoeléctricas y opto-dieléctricas <sup>[31]</sup> prometedoras. Estructuralmente existen tres <sup>[31]</sup> grupos importantes que pueden presentar cualquiera de las tres propiedades citadas anteriormente. Estos están basados en tetraedros, octaedros y pirámides. Los arreglos son comunes en fosfatos y silicatos, los óxidos  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , obedecen a los arreglos octaédricos. [3]

#### **2.1.9.2. Estructura cristalina de la familia Aurivillius**

La familia Aurivillius de estructura relacionada con los óxidos de la formula general  $\text{Bi}_2(\text{A}_{(n-1)} \text{B}_n\text{O}_{3n+3})$  (A = Ca, Sr, Ba, Pb, Bi, Na, K y B= Ti, Nb, Ta, Mo, W, Fe) son originalmente de interés por sus propiedades ferroeléctricas, pero han sido estudiados recientemente por su uso posible como óxidos conductores, los cuales ahora constituyen una nueva importante clase de óxidos aniónicos conductores. La estructura cristalina que presentan estos óxidos es conocida como del tipo Aurivillius. Las cuales pueden describirse como capas de octaedros tipo perovskita de



composición  $(\text{A}_{n-1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ , donde n representa el número de capas de octaedros tipo perovskita que están separados por láminas de composición  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ . [3]

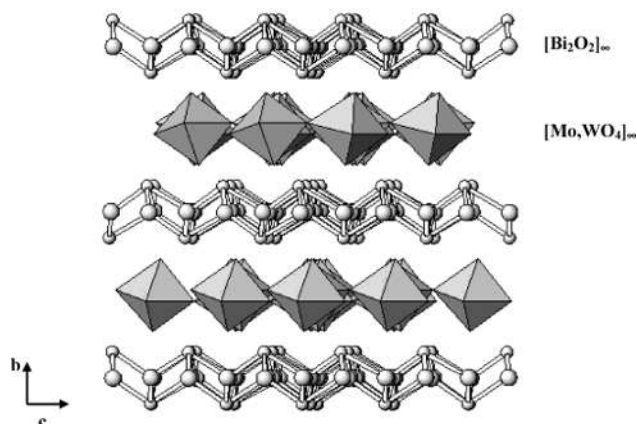


Figura 2.9. Proyección de una estructura  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_6$ , donde se muestran los planos  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ .

#### 2.1.10. Características de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

El mineral Koechillinite ( $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ) ha sido alternativamente descrito como un conductor iónico puro o mixto. Presenta una estructura tipo Aurivillius y ha sido descrito por Raymond como un sistema ortorrómbico con parámetros de celda  $a=5.4822 \text{ \AA}$ ,  $b= 16.1986 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.5091 \text{ \AA}$  y  $Z=4$  y con un grupo especial  $\text{Pca}2_1$ . [6]

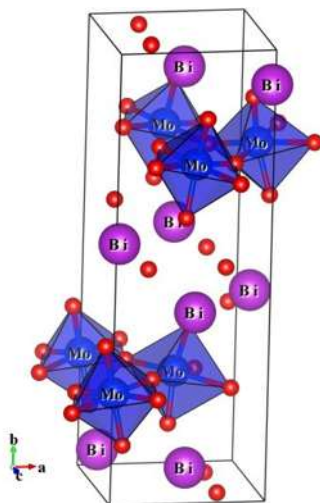


Figura 2.10. Estructura  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$



El  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  llega a cristalizar en cuatro fases polimórficas, que pueden ser aisladas en incrementos de temperatura, las cuales tienen diferentes aplicaciones como conductor iónico, material ferroeléctrico y también como catalizador.

Las fases más importantes son el polimorfo de baja temperatura  $\alpha\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  con una estructura tipo Aurivillius y el polimorfo de alta temperatura  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ .

### 2.1.11. Característica del $\text{Bi}_2\text{WO}_6$

El mineral ferroeléctrico nombrado russellita ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) presenta una estructura ortorrómbica,  $Pca2_1$ , con parámetros de celda cristalográfica  $a=5.43726 \text{ \AA}$ ,  $b=16.43018 \text{ \AA}$ ,  $c=5.458422 \text{ \AA}$ ,  $Z=4$  y es iso-estructural con el mineral molibdato de bismuto koechlinita ( $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ), la estructura consiste en capas octaédricas de  $\text{WO}_6$  inclinadas intercaladas entre la capa de bismuto y oxígeno con el tungsteno desplazado del centro del octaedro por  $0.278 \text{ \AA}$ . Las orientaciones de los electrones de par solitario en el  $\text{Bi}^{3+}$  (cationes) han sido deducidas de  $3.0 \text{ \AA}$ . [7]

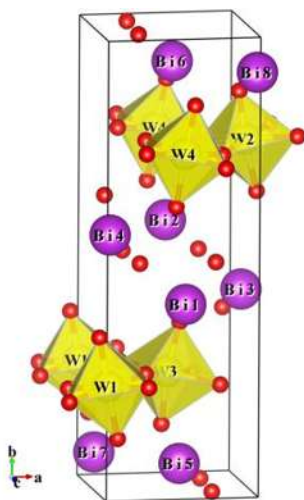


Figura 2.11. Estructura  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$

## 2.2. Métodos de síntesis.

La mejora en la fabricación de diversos materiales semiconductores es impresionante, en la actualidad la técnica está más desarrollada que la ciencia propia de esta especialidad. De hecho el número de los métodos de síntesis de semiconductores se ha visto incrementado. De manera más específica; los métodos



de síntesis que existen para los semiconductores, han ayudado para la comprensión y estudio de las propiedades físicas y químicas con las que cuenta el material, ya que en función del método de preparación de cualquier material se obtienen diferentes propiedades específicas.

### **2.2.1 Síntesis hidrotérmica.**

Este procedimiento consiste básicamente en obtener precursores en solución para después mezclarlos y con la ayuda de algún medio térmico y el uso de presiones considerablemente altas, completar una reacción. El procedimiento comúnmente consiste en hidratar una solución inorgánica que funciona como material precursor. Después con ayuda de temperaturas relativamente bajas y aproximadamente 2 o más días se logra la cristalización. La mayor ventaja de este proceso es la obtención de un producto de alta pureza y su principal desventaja es el uso adicional de temperatura para la cristalización de productos. [3,4,30]

### **2.2.2. Síntesis por coprecipitación química.**

Está basada en el principio de la precipitación de un compuesto o elemento en solución (sal inorgánica) que resulta básicamente de una sobresaturación, la cual puede acelerarse alterando algunos parámetros, como el pH, la temperatura, etc. Esto comienza con la formación de agregados iónicos, sobre los cuales poco a poco se depositan otros iones formándose así pequeños cristales. Estos al inicio permanecen dispersos pero después crecen y finalmente se separan, es decir se precipitan, en general la coprecipitación se basa en el mismo principio, solo que con la variante de poderse precipitar dos o más compuestos y hasta existir una reacción entre estos, formando así otro compuesto, todo esto a partir de diferentes precursores que usualmente son orgánicos. [30]

### **2.3. Técnicas de caracterización.**

A continuación se describen algunas de las técnicas más importantes en la caracterización de los materiales estudiados, las cuales nos permiten conocer la forma, tamaño, porosidad, área, etc.



### **2.3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).**

El análisis por microscopía electrónica de barrido permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con el cual se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. [29]

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de metal delgado, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectado en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Permite una aproximación profunda al mundo atómico. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.

Las imágenes se obtuvieron empleando un instrumento XL30 ESEM a 25KV del haz de electrones, utilizando un filamento de tungsteno (25-30 KV). La presión de operación es de 1 Torr.

La caracterización de estos compuestos se realizó utilizando un equipo Jet 6400. Una pequeña cantidad de la muestra se coloca en un porta muestras, para después ser metalizado con Cu por 2 h con el fin de que exista una mejor lectura de sus propiedades organolépticas, una vez hecho lo anterior se colocó dentro del SEM para realizar el análisis, obteniendo micrografías de diversos aumentos para muestra.



### **2.3.2. Difracción por rayos X (DRX).**

Este análisis será de utilidad para identificar las fases presentes además de conocer la estructura cristalina en cada uno de los productos de las reacciones de la síntesis química. La difracción de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y por difracción da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal.

Para aplicar esta técnica se empleó un difractómetro de rayos X D-500 modelo Siemens. Operando a un voltaje de 30 Kv y 20 mA de corriente, con un tamaño de paso de  $0.020^\circ$  ( $2\theta$ ) por minuto, analizado en un rango de 10 a  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) por muestra.

### **2.3.3. Determinación del área superficial (BET).**

Las técnicas de adsorción para la determinación de la superficie (área BET), distribución y tamaño de los poros de un material sólido se basan en los fenómenos de adsorción de gases y líquidos en la interface entre el sólido objeto de estudio (adsorbente) y el fluido que se adsorbe (adsorbato). El fluido se deposita sobre el sólido como una monocapa cuyo grosor se va incrementando con los sucesivos aumentos de presión de equilibrio hacia la presión de saturación del fluido. La información obtenida a partir del fluido incorporado permite, mediante modelos matemáticos, determinar el área del sólido y el tamaño y distribución de los poros. Esta técnica se aplica cuando las muestras presentan micro ( $< 2$  nm) y meso poros (2-50 nm). [32]

En nuestro caso, los análisis se llevaron a cabo en un aparato Quantachrome empleando nitrógeno líquido para la determinación del área superficial. Este equipo emplea el método estándar de Bunauer-Emmet-Teller (BET) para el cálculo del área.



## 2.4. Justificación

El presente proyecto encuentra su justificación en la búsqueda de una alternativa sencilla y económica que pueda ser aplicada en un proceso real, que evite o disminuya, la contaminación del agua por colorantes orgánicos. En este estudio se propone obtener compuestos de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y sus fases mixtas, para su aplicación en la reacción de degradación del azul de metileno, el cual es un compuesto modelo (estándar) empleado en el estudio de la fotodegradación.

## 2.5. Objetivo

Probar la eficiencia de compuestos de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , y sus fases mixtas, obtenidos mediante coprecipitación y/o síntesis hidrotérmica, en la degradación de un compuesto orgánico, empleando como reacción modelo la fotodegradación del azul de metileno, el cual es un contaminante común en las industrias textiles.

## 2.6. Hipótesis

Los catalizadores  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y sus fases mixtas, obtenidos en forma nanoestructurada, podrán ser eficientes en la degradación de colorantes orgánicos en presencia de luz ultravioleta.

## 2.7. Objetivos particulares

- Sintetizar compuestos de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  a través de coprecipitación química y de síntesis hidrotérmica.
- Caracterizar los compuestos obtenidos empleando las siguientes técnicas:
  - Microscopia electrónica de barrido (SEM).
  - Difracción de rayos X (XRD)
  - Medición del área superficial por el método BET.





- Evaluar la actividad fotocatalítica del colorante orgánico (azul de metileno) en presencia de UV, para cada compuesto y determinar cuál sistema arroja los mejores resultados de degradación.



## CAPÍTULO 3.

### Desarrollo experimental.

En este capítulo se presentan los materiales utilizados para la obtención de los catalizadores, así como el desarrollo experimental para las diferentes técnicas de obtención de dichos materiales.

#### 3.1. Proceso de síntesis.

A través del desarrollo presente proyecto de tesis se sintetizaron materiales de la forma  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , y  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$  por los métodos de coprecipitación y síntesis hidrotérmica, con el objetivo principal de evaluar sus características al utilizarlos como catalizadores en la degradación de un compuesto proveniente de los residuos de la industria textil.

##### 3.1.1. Síntesis por coprecipitación de los catalizadores $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ y $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ .

Esta técnica consiste en obtener un compuesto a través de las sales de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en grado reactivo, agua tridestilada desionizada, así como soluciones de hidróxido de amonio y de ácido nítrico. Los catalizadores se prepararon en las cantidades estequiométricas adecuadas a partir de los compuestos antes mencionados, efectuándose una disolución de las sales en 10mL de ácido nítrico para la sal de bismuto y 10mL de agua tridestilada para las sales de molibdeno y tungsteno, posteriormente se realizó una precipitación simultánea de las soluciones, incorporando primeramente la de molibdeno (o tungsteno) a la de bismuto, agitando vigorosamente hasta lograr una mezcla completamente homogénea, controlando el pH a 5 con la solución de hidróxido de amonio, con el fin de precipitar todo el compuesto para después lavar a pH 7, secar en la estufa a 110 °C por una noche o hasta sequedad total y calcinar en la mufla a 500 °C y/o 700 °C, respectivamente por 3 h con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min.



### 3.1.2. Síntesis hidrotérmica de $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$ , $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ y $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ .

La síntesis hidrotérmica se realizó a través de las sales descritas en el apartado anterior. Estas fueron mezcladas con 10 mL de agua tridestilada con agitación continua, agregando 10 mL de hidróxido de sodio con agitación hasta obtener una mezcla completamente homogénea. Posteriormente se colocó en un microreactor de acero inoxidable a una temperatura de 180 °C por 2 o 4 días, según corresponda: Posteriormente se filtraron y lavaron a un pH 7, para poner a secar en la estufa a una temperatura de 110 °C por una noche. Para ser calcinados a una temperatura de 700 °C por 3 h, utilizando rampas de calentamiento y enfriamiento de 5 °C por minuto. Por último los catalizadores fueron molidos y pasados por un tamiz de 0.150 MM para tener un mejor control sobre el tamaño de las partículas. [3-4]

### 3.1.3. Síntesis por coprecipitación para $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$ .

Esta técnica consiste en obtener un compuesto a través de las sales de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en grado reactivo, agua tridestilada desionizada, así como soluciones de hidróxido de amonio y de ácido nítrico. Los catalizadores se prepararon en las cantidades estequiométricas adecuadas a partir de los compuestos antes mencionados y efectuándose una disolución de las sales en soluciones correspondientes, 5mL de ácido nítrico para la sal de bismuto y 9mL de agua tridestilada para las sales de molibdeno y tungsteno, posteriormente se realizó una precipitación simultánea de las soluciones, incorporando primeramente la de molibdeno y tungsteno a la de bismuto, agitando vigorosamente hasta lograr una mezcla completamente homogénea, controlando el pH a 5 con la solución de hidróxido de amonio con el fin de precipitar todo el compuesto para después lavar a pH 7, secar en la estufa a 110 °C por una noche o hasta sequedad total y calcinar en la mufla a 500 °C y/o 700 °C, respectivamente por 3 h con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min.

### 3.1.4. Actividad fotocatalítica.

La reacción de degradación para este trabajo fue considerando al azul de metileno de una concentración conocida (10 ppm), para esto se construyó una curva de



calibración para diferentes concentraciones. Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor tipo Batch, que consta básicamente de un sistema de agitación, una bomba de oxígeno, y de una lámpara de luz UV. La reacción se efectuó a temperatura ambiente preparándose una solución acuosa madre de azul de metileno de concentración 10 ppm. La cantidad utilizada fue de 0.1g de catalizador por cada 100 mL de solución, la cual se agitó durante 1 h, transcurrido dicho tiempo, se irradia con una lámpara de luz UV, con el oxígeno, y se tomaron alícuotas de 10mL con un intervalo de tiempo de 15 min durante 3 h. Se dejó sedimentar por 2 h con el fin de evitar errores de medición por causa del catalizador, todo esto se llevó a cabo en un lugar oscuro, posteriormente se tomaron lecturas de absorbancia en un espectrofotómetro Uv-Vis (DR/4000U), para así con la curva de calibración poder determinar la concentración de la solución degradada.



## CAPITULO IV

### Análisis de resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados relativos a la caracterización de los catalizadores a través de la aplicación de las técnicas BET, SEM, DRX y reacción de degradación fotocatalítica; sintetizados por los métodos descritos en el capítulo anterior

#### 4.1. Área superficial.

Para la determinación del área superficial de los catalizadores, se empleó la siguiente formula:

$$\frac{1}{w\left(\frac{P_0}{P}\right)-1} = \frac{1}{w_m C} + C - 1 / W_m C \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Donde

W = peso del gas adsorbido.

$W_m$  = peso de la muestra.

$P_0$  = presión del vapor de saturación del gas que se adsorbe.

C = constante relativa a la energía de adsorción.

P = presión del gas en relación en equilibrio con el gas.

La ecuación requiere una línea recta de  $\frac{1}{w\left(\frac{P_0}{P}\right)-1}$  vs  $P/P_0$  para muestras solidas usando nitrógeno como el adsorbente. Está restringido a un límite de la isoterma de adsorción, usualmente en el intervalo  $P/P_0$  de 0.05 a 0.35.

En la tabla 4.1.1 se resumen los resultados de las mediciones de área superficial obtenidas a través del método BET. Los datos se han ordenado de acuerdo a la síntesis de preparación y en función de los días de reacción. Se observa en la tabla que los catalizadores preparados por síntesis hidrotérmica tienen una mayor área superficial, en comparación con los de coprecipitación química. Los óxidos mixtos presentan un aumento significativo de área cuando son impurificados con carbón, de la misma manera para la temperatura de calcinación. Los catalizadores  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  presentan una menor área superficial en comparación con el  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , el cual tienen un aumento demostrativo de área por ambos métodos de preparación.



Al parecer el método hidrotérmico ha permitido incrementar los valores de área dado que a través del mismo es posible que los compuestos sean divididos en entidades (partículas) de menor tamaño, aumentando el área expuesta.

Catalizador	Área superficial( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )
1.- $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ /hidrotérmica 2 días	2.04	700 $^\circ\text{C}$
2.- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ /hidrotérmica 2 días	1.51	700 $^\circ\text{C}$
3.- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ /hidrotérmica 4 días	0.48	700 $^\circ\text{C}$
4.- $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ /coprecipitación	0.456	700 $^\circ\text{C}$
5.- $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ /coprecipitación	1.836	700 $^\circ\text{C}$
6.- $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$ / C*	22.746	700 $^\circ\text{C}$
7.- $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$	5.61	700 $^\circ\text{C}$
8.- $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	4.762	500 $^\circ\text{C}$
9.- $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$	6.465	500 $^\circ\text{C}$
10.- $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$ / C*	129.162	500 $^\circ\text{C}$

Tabla 4.1.1. Datos del área superficial de los catalizadores sintetizados por coprecipitación química y síntesis hidrotérmica.

#### 4.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM).

A fin de conocer la morfología de los catalizadores se tomaron las siguientes imágenes de SEM para cada uno de ellos; con las cuales se podrá establecer la influencia de las diferentes técnicas de preparación (síntesis hidrotérmica y coprecipitación química) sobre dichos compuestos. Los cuales se presentan en forma ordenada de acuerdo a la ampliación 1000X, 2000X, 5000X y 10000X.

En las imágenes que corresponden a la figura. 4.2.1. se observa el catalizador de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  preparado por síntesis de coprecipitación química. La muestra está formada por estructuras alargadas de aristas redondeadas. Su estructura, en general, es homogénea y planar con longitudes de entre 8 y 10 $\mu\text{m}$ , presentando pequeñas impurezas unidas al material, no mostrando porosidad aparente.

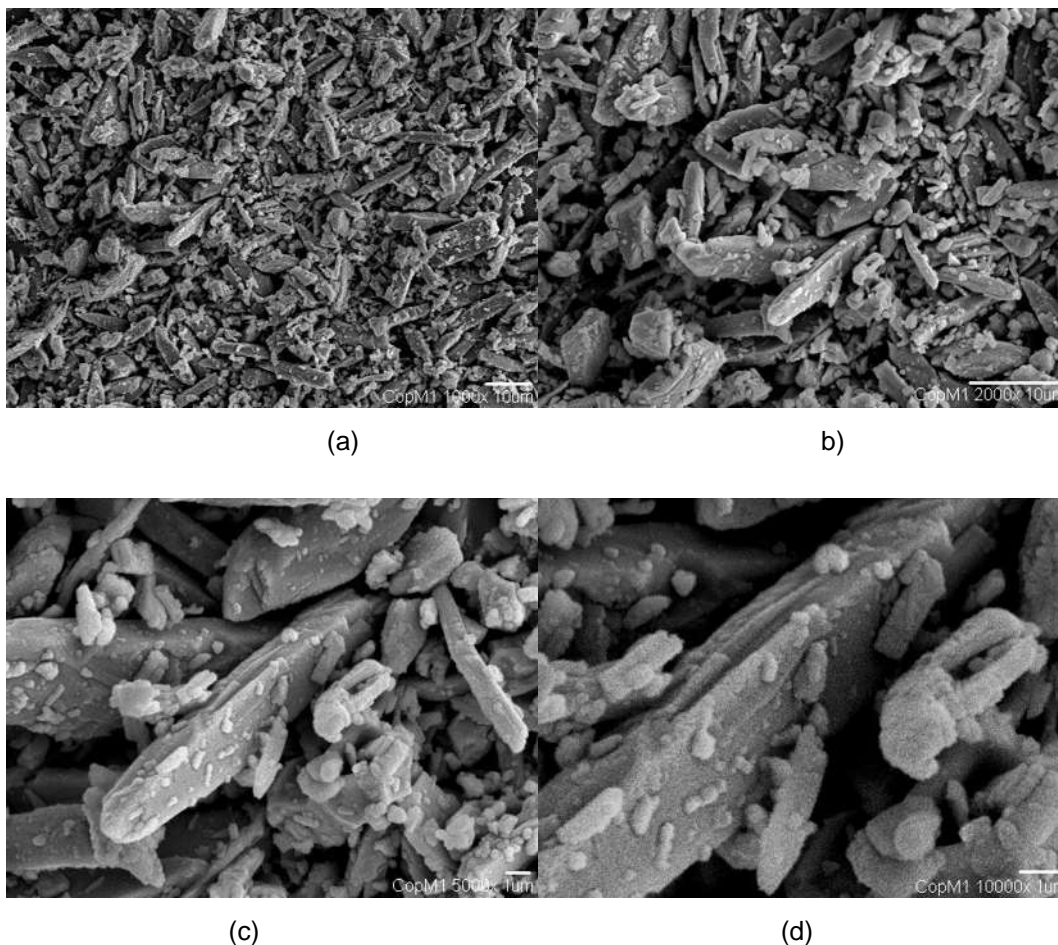


Figura 4.2.1.  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  por coprecipitación a 700 °C: a) 1000X, b) 2000X, C) 5000X, d) 10000X

La figura 4.2.2. muestra el catalizador de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  preparado por síntesis hidrotérmica por 2 días. Estos compuestos presentan una forma alargada y de aristas redondeadas, con un tamaño aproximado de 1 y 6  $\mu\text{m}$ . En algunos, casos se muestran unidos entre sí, también se observa un material en apariencia libre de impurezas. Se infiere una porosidad evidente en comparación con los catalizadores obtenidos por coprecipitación química.

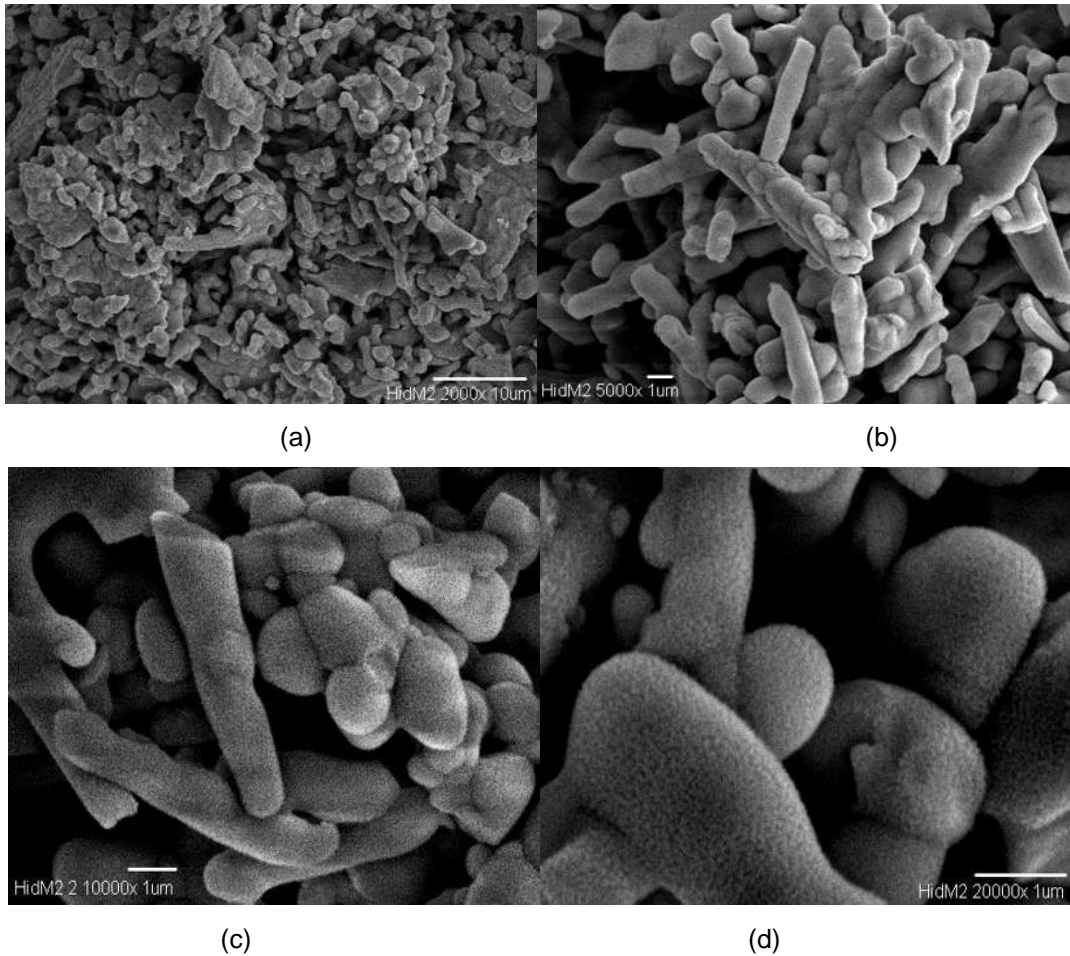


Figura 4.2.2.  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  por síntesis hidrotérmica por 2 días a 700 °C: a) 2000X, b) 5000X, c)10000X, d) 20000X

La figura 4.2.3 se observa el catalizador  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  preparado por coprecipitación química en el cual se presenta una masa de granos redondos homogéneos con formas irregulares de tamaños entre 0.1 y 1  $\mu\text{m}$ . No se aprecian impurezas o formaciones secundarias.



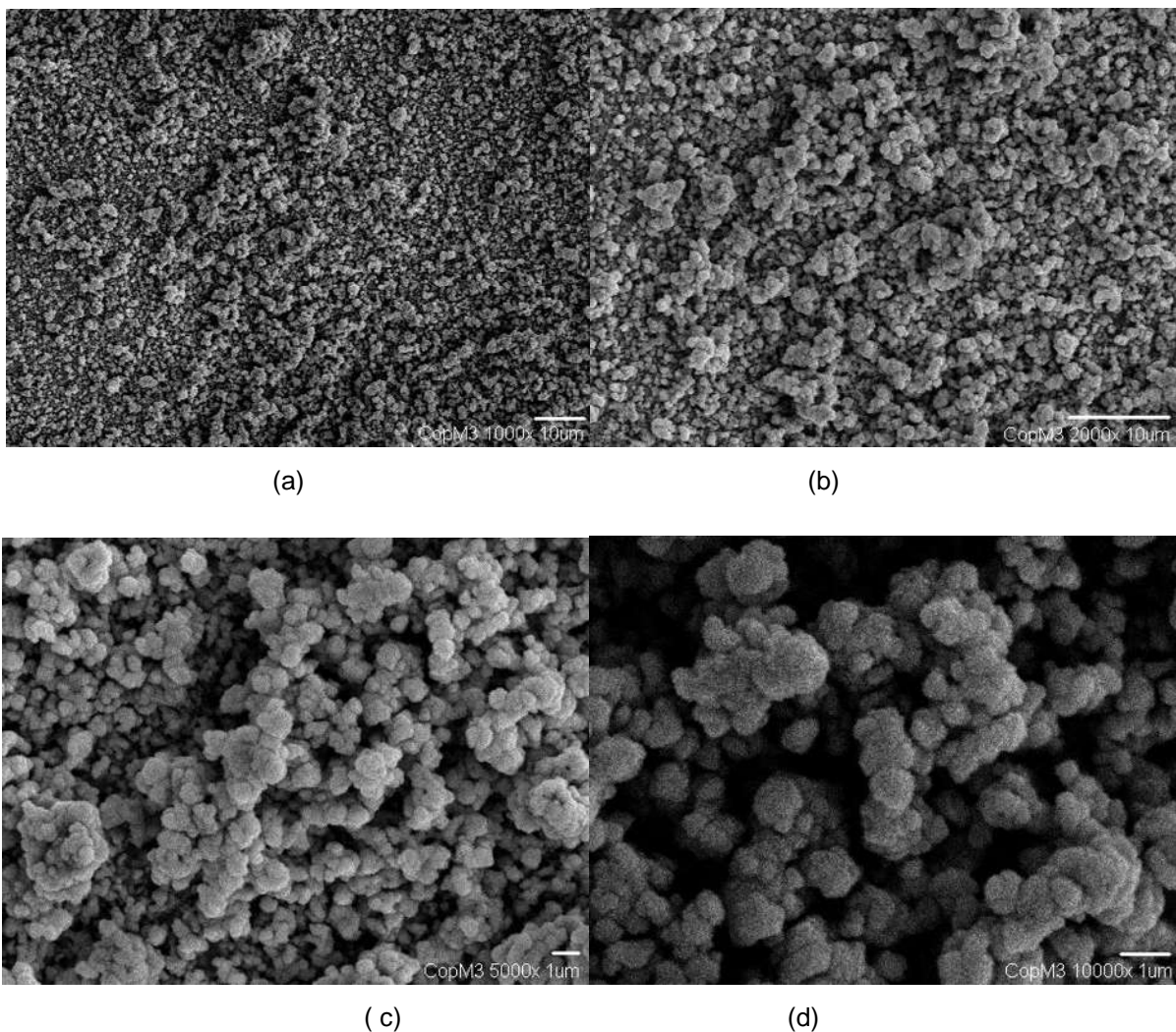


Figura 4.2.3.  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  por coprecipitación a  $700^\circ\text{C}$ : a) 1000X, b) 2000X, c) 5000X, d) 10000X

En la figura 4.2.4 podemos observar los catalizadores de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  obtenidos por síntesis hidrotérmica, los cuales presentan una forma de granos planos irregulares, en algunos casos unidos entre sí, con un tamaño aproximado de 0.1 y 2  $\mu\text{m}$ , se puede apreciar pequeños cristales en crecimiento sobre las partículas del catalizador. Su hábito cristalino es similar al obtenido por coprecipitación química.

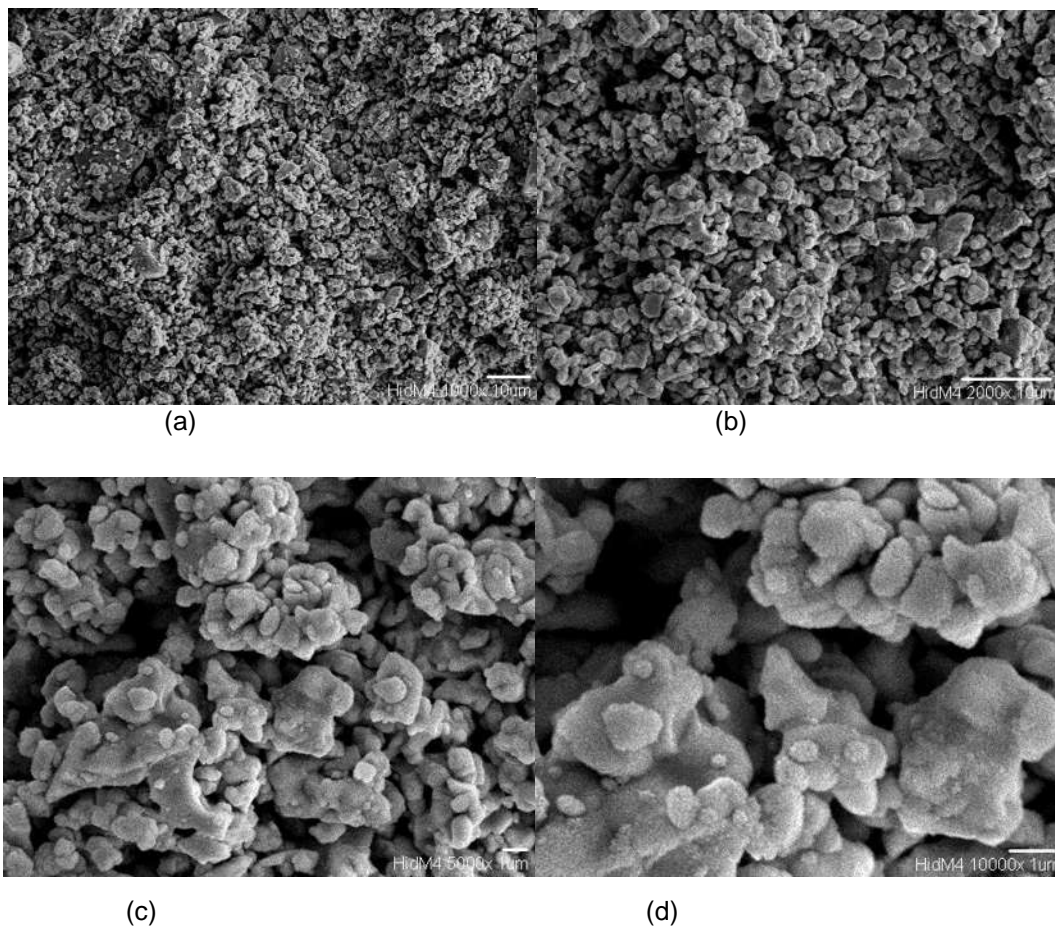
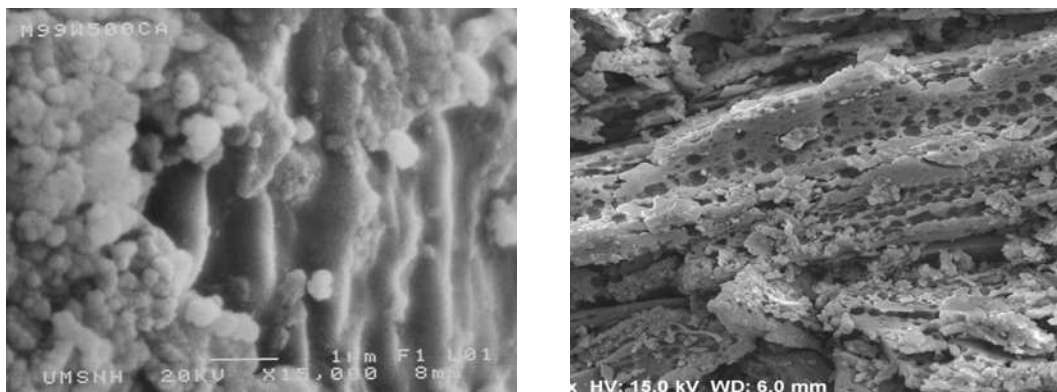


Figura 4.2.4.  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  por síntesis hidrotérmica por 2 días a 700 °C: a) 1000X, c) 2000X, c) 5000X, d) 10000X

En la figura 4.2.5. (a) se presenta el catalizador  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6/\text{C}^*$  sinterizado a 500 °C presenta una forma compacta irregular alargada su tamaño oscila entre 1  $\mu\text{m}$ , no se observa porosidad. La imagen b) muestra detalles desde una vista superior de los canales formados en el compuesto  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6/\text{C}^*$ .

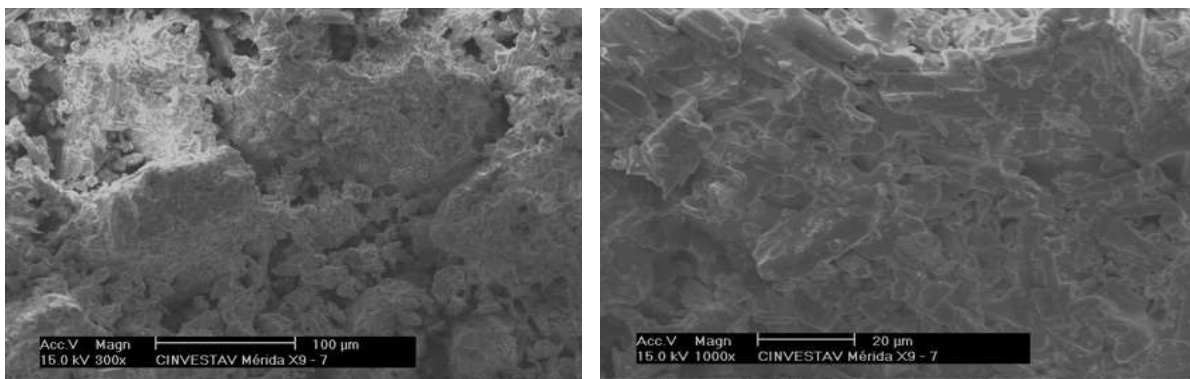


(a)

(b)

Figura 4.2.5.  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6/\text{C}^*$  : a) 500°C, b) 700°C

En la figura 4.2.7 obtenida a diferentes ampliaciones se puede observar que el grano tiene una forma alargada uniforme y el tamaño oscila entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ . Se observan diferencias importantes en cuanto al tamaño y forma de los granos. También se observa que los granos del catalizador son muy compactos, lo cual podría sugerir que poseen poca porosidad, esto debido a que el material tiende a densificarse y consolidarse al incrementarse la temperatura.



(a)

(b)

Figura 4.2.7.  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$  sinterizado a 700 °C: a) 300X, b) 1000X



En la figura 4.2.8. se observan las fotomicrografías a diferentes ampliaciones del catalizador  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  sinterizado a  $500^\circ\text{C}$ , en las cuales se aprecian los granos con un tamaño aproximado a  $0.1$  y  $1 \mu\text{m}$ , el tamaño de los granos es muy homogéneo y tiene la forma estructural de pequeñas esferas, no se observa porosidad, ni impurezas unidas al material.

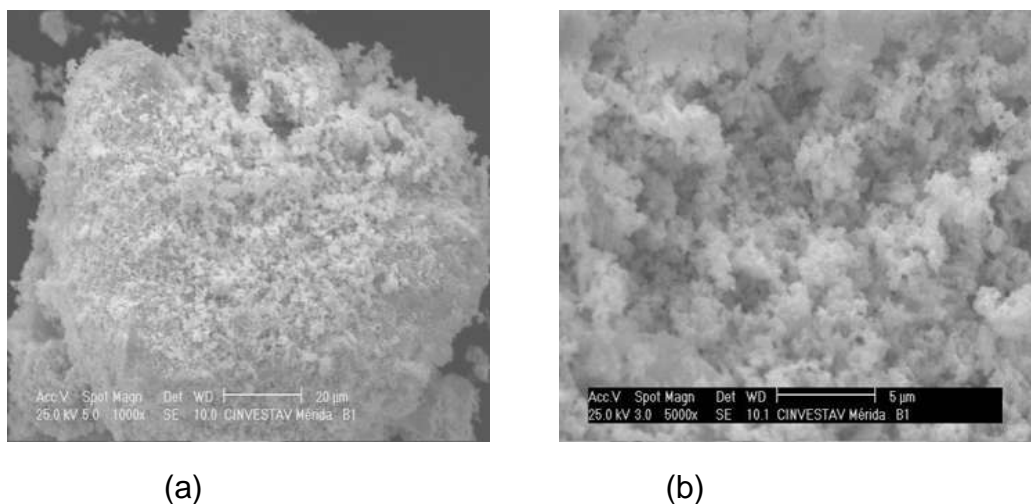


Figura 4.2.8.  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  a  $500^\circ\text{C}$ : a) 1000X, b) 5000X

La figura 4.2.9 muestra las fotomicrografías del catalizador  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$  sinterizado a  $500^\circ\text{C}$ , se estima que su tamaño de grano es menor  $1 \mu\text{m}$ . se aprecia una masa homogénea de granos muy pequeños y compactos entre sí, con porosidad aparente.

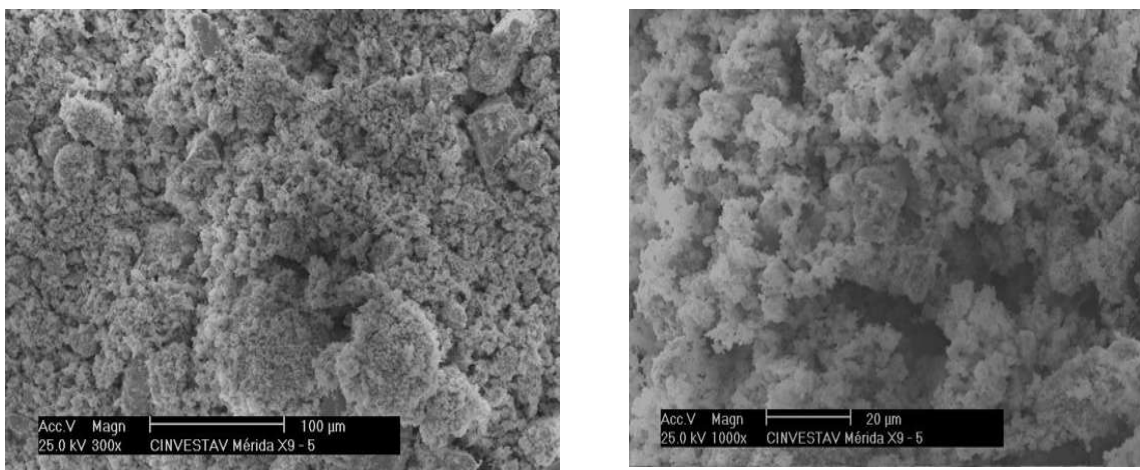


Figura 4.2.9.  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$  sinterizado a  $500^\circ\text{C}$ : a) 300X, b) 1000X



#### 4.2.1. Análisis de la energía por dispersión de electrones.

Este análisis tiene como objetivo determinar los elementos presentes en un material; de tal manera, que nos permite establecer la estequiometría de un compuesto y además, conocer si existe alguna impureza presente, dentro del límite de detección del equipo (aproximadamente 3% atómico). A continuación se presentan los espectros resultantes, los cuales confirman que no existe contaminación en los catalizadores, lo cual podría afectar la actividad del catalizador.

En la figura 4.2.1.1 se presentó el espectro EDS del compuesto  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  preparado por coprecipitación química y calcinado a 700 °C; en el cual se aprecia que no existen elementos ajenos a los del compuesto nativo. La presencia de Cu y C, se debe a que para lograr una mejor imagen en el microscopio de barrido se realiza un baño químico mediante un elemento conductor; en este caso, el cobre, mientras que el carbono proviene de la cinta especial empleada para adherir el catalizador al portamuestras

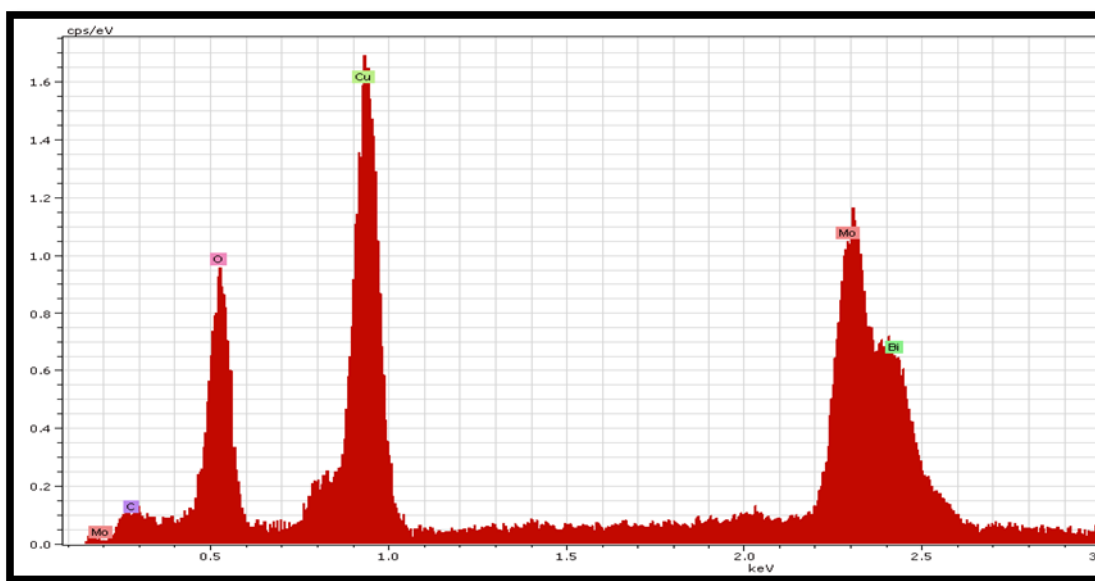


Figura 4.2.1.1. Espectro EDS(espectroscopia de energía dispersiva) para  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  obtenido por coprecipitación a 700°C

La figura 4.2.1.2 es el espectro resultante del compuesto  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  preparado por síntesis hidrotérmica por 2 días. En el resulta más fácil apreciar el elemento Bi cuyo pico se encuentra más alejado del Mo. Adicionalmente se observa que la relación de



concentraciones ha cambiado como producto del tipo de síntesis. Lo que implica probablemente una segregación del Bismuto hacia la superficie del catalizador.

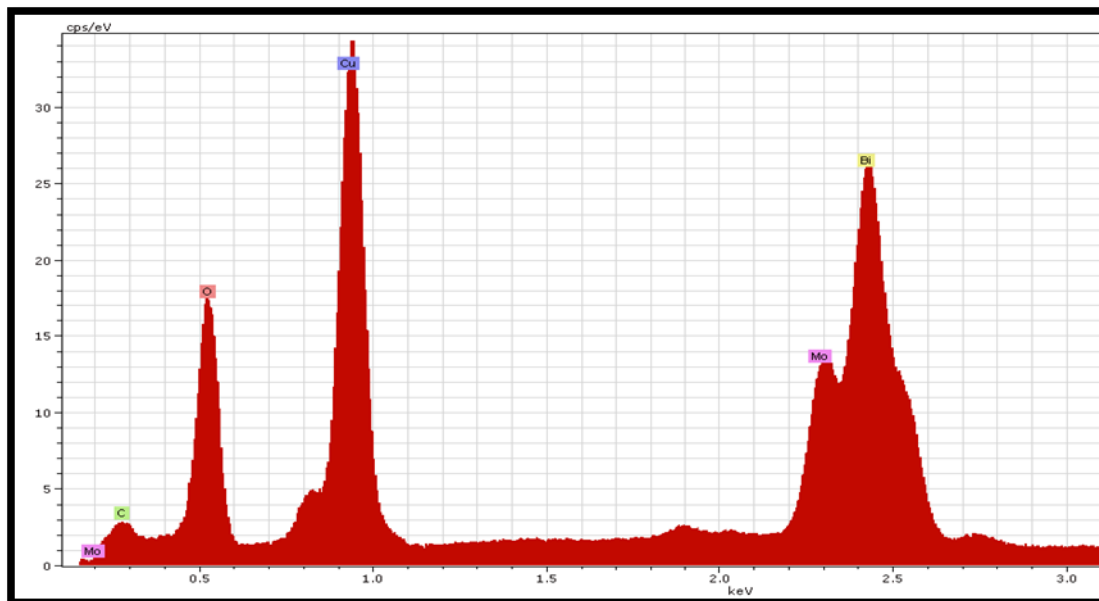


Figura 4.2.1.2. Espectro de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  por síntesis hidrotérmica por 2 días a 700 °C

La figura 4.2.1.3. Muestra el espectro de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  preparado por coprecipitación, en el cual podemos observar que no fue detectada la presencia de algún elemento extraño que pudiera provocar la contaminación de los catalizadores adicionalmente al Cu, introducido en el tratamiento previo al análisis. También podemos observar que los elementos se encuentran completamente separados entre sí, caso contrario del catalizador anterior.

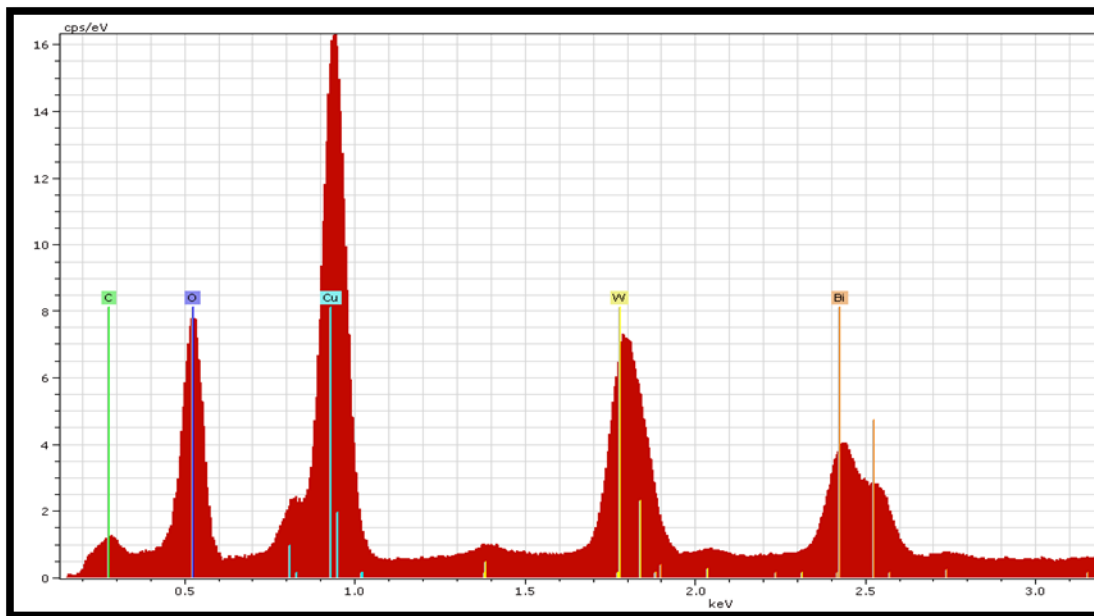


Figura 4.2.1.3. Espectro EDS para  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  por coprecipitación a 700 °C:

### 4.3. Difracción de rayos X (DRX)

Tal como se ha mencionado previamente en la descripción de la técnica de difracción de rayos X, el empleo de esta nos permite, de manera indirecta, conocer la pureza de los materiales de las fases o compuestos (entendiéndose por pureza que no exista la formación de fases adicionales a las deseadas).

En la figura 4.3.1 podemos observar el espectro de difracción de rayos X de la fase mixta  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6/\text{C}^*$  calcinado a 500 °C y 700 °C preparada por coprecipitación química. Las reflexiones marcadas indican los planos correspondientes a la fase. Los datos para los planos se tomaron del software PDF win 2009. Como es un compuesto Bi-Mo-O y Bi-W-O puede suscitarse la expansión o contracción de la celda por efecto de la adición de W en este caso. La figura nos permite observar que el catalizador calcinado a 700 °C, presenta picos más definidos, en comparación con el que se preparó a 500 °C, lo cual nos permite ver una fase más cristalina.

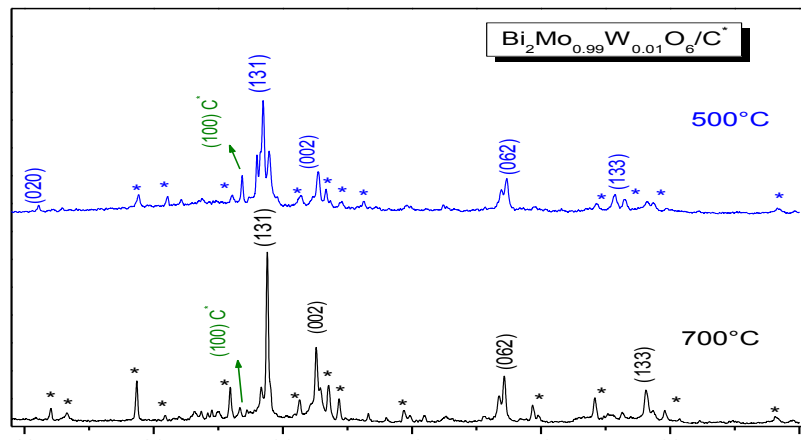


Figura 4.3.1 Espectro de difracción de rayos X para las fases mixtas de  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6/\text{C}^*$  calcinadas a 500 °C y 700 °C correspondientes a la síntesis por coprecipitación química.

En la figura 4.3.2. Se observa el difractograma obtenido para el catalizador  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  por coprecipitación química, calcinado a 500 °C. En este espectro se señalan los planos correspondientes a dicho catalizador. De acuerdo a la comparación con la tarjeta 21-0102 del software PDF 2009, esto nos permite establecer que se ha formado la fase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ . Formándose en un rango de 300 °C a 550 °C, para el caso de la fase mixta se presentan picos más definidos, en la cual no es posible apreciar la formación de compuestos no deseados.

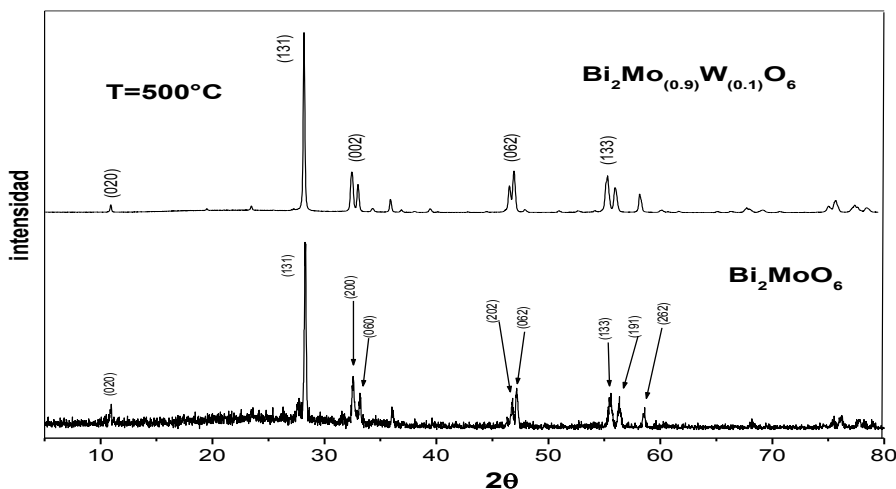


Figura 4.3.2 Patrones de difracción de rayos X para  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y la fase mixta calcinados a 500 °C, preparados por coprecipitación química.





En la figura 4.3.3. Podemos observar el difractograma obtenido para el catalizador  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  preparado por síntesis hidrotérmica con un tiempo de dos días., calcinado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . En este espectro se señalan los planos correspondientes a dicho catalizador. De acuerdo a la comparación con la tarjeta 37-0216 del software PDF 2009, la cual nos permite establecer que se ha formado la fase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ , no es posible apreciar la formación de productos secundarios.

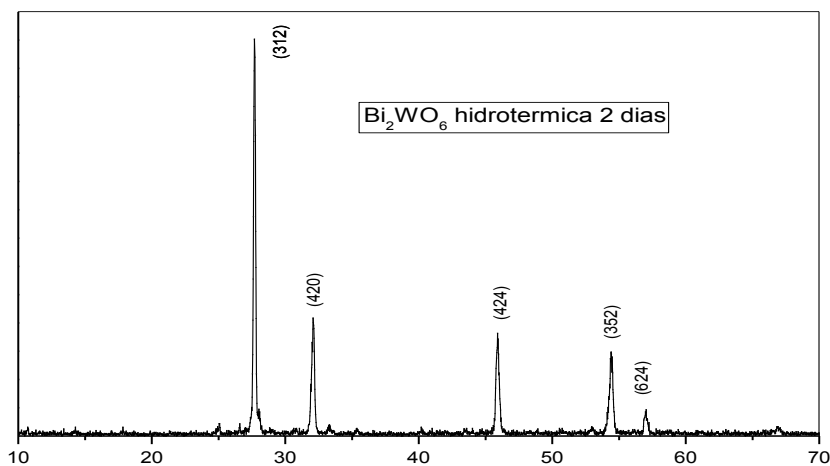


Figura 4.3.3. Difractograma de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  preparado por síntesis hidrotérmica.

La figura 4.3.4 nos muestra el difractograma correspondiente al compuesto  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  preparado por síntesis hidrotérmica por dos días la cual presenta una fase ortorrómbica de acuerdo con la ficha número 84-0787 del software PDF 2009, la cual también nos permite apreciar que no hay formación de productos ajenos a la fase deseada

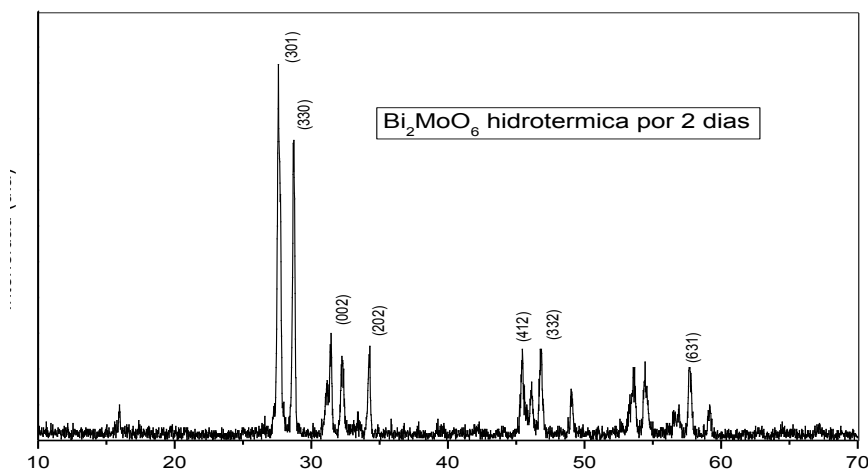


Figura 4.3.4. Difractograma de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  preparado por síntesis hidrotérmica.



En la figura 4.3.5 se muestra el difractograma del compuesto  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  preparado por coprecipitación química comparado con la tarjeta 18-0243 del software PDF 2009 la cual indica que es un sistema tetragonal cristalina.

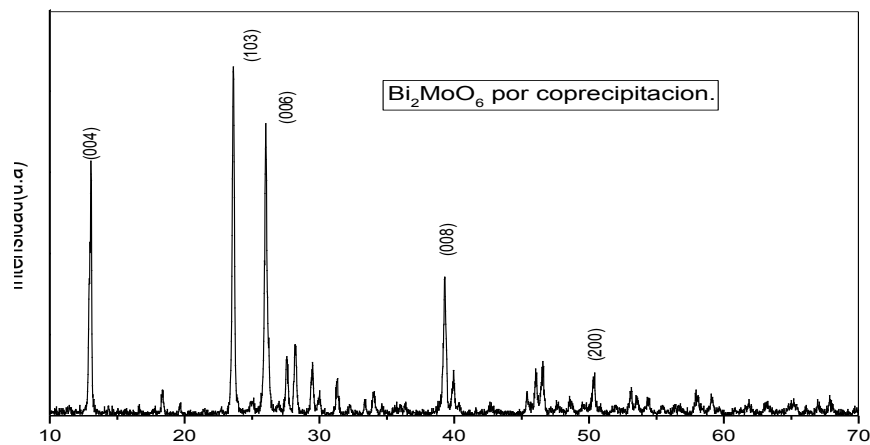


Figura 4.3.5. Difractograma de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  preparado coprecipitación química.

En la figura 4.3.6. Podemos observar los difractogramas de los catalizadores  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , así como su fase mixta  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{(0.9)}\text{W}_{(0.1)}\text{O}_6$ , en la cual podemos identificar que la fase  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  presenta mayor cristalinidad en comparación con la fase  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . En ninguno de los casos se presenta contaminación y/o formación de otras fases adicionales a las deseadas

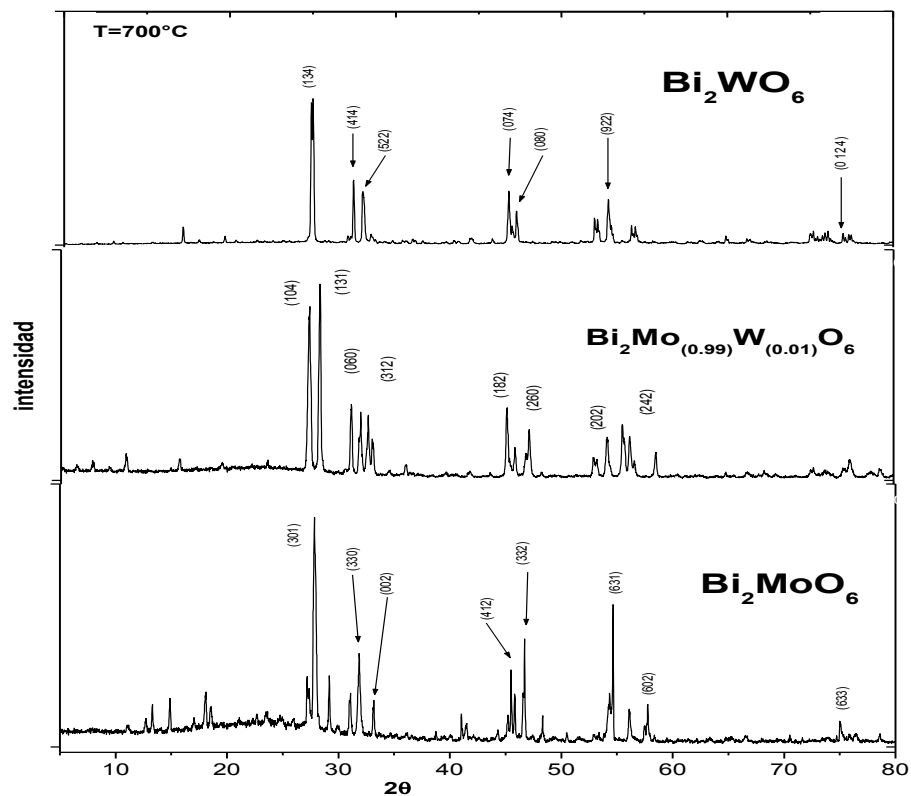


Figura 4.3.6. Parámetros de difracción de rayos X para los catalizadores  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , así como su fase mixta; preparados por coprecipitación química y calcinados a  $700^\circ\text{C}$

#### 4.4. Actividad catalítica (fotocatálisis).

La actividad catalítica es el propósito final y más importante de la presente tesis. Al mostrar los resultados obtenidos para los diferentes catalizadores y conocer el porcentaje de degradación del colorante azul de metileno, podremos establecer comparaciones en sus valores de eficiencia y relacionarlos posteriormente con las características texturales que tuvieron lugar al emplear el método hidrotérmico en su preparación.

En la gráfica 4.4.1 se presentan las curvas de actividad catalítica obtenidas para los catalizadores  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  sintetizados por coprecipitación química y síntesis hidrotérmica por 2 días de reacción. Se hace una comparación de los



materiales, con el fin de observar su comportamiento en su actividad catalítica respecto al método de síntesis.

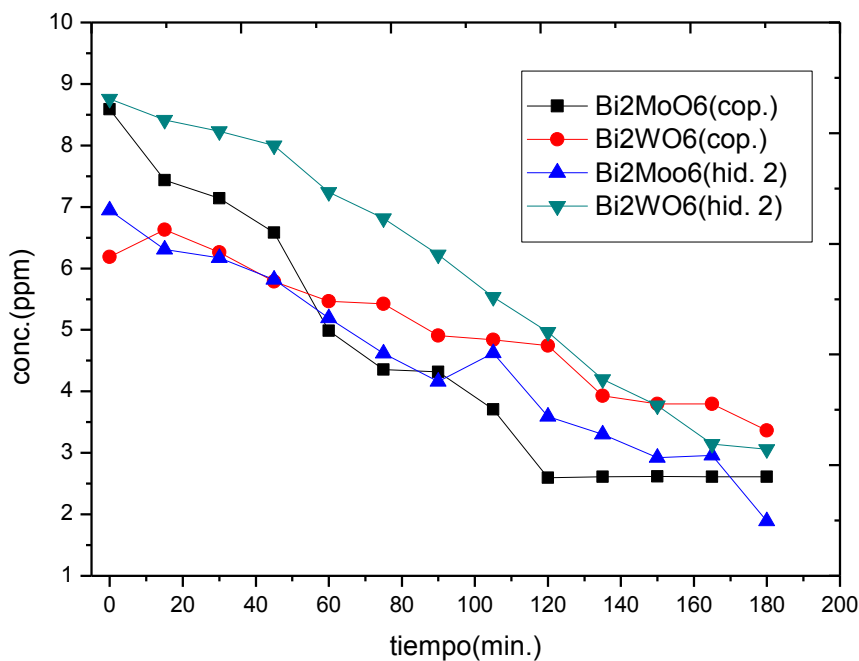
El  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado por síntesis hidrotérmica se activa en un tiempo de 20 minutos. La tendencia general es a aumentar los valores de degradación como función del tiempo. Sin embargo, existieron en algunas lecturas variaciones atribuibles a que en la muestra tomada para análisis podría existir una pequeña cantidad de catalizador.

En la mayoría de los casos no se observa este comportamiento ya que todos los compuestos antes de analizarlos en el espectrofotómetro fueron centrifugados para tratar de sedimentar en su totalidad alguna cantidad remanente de catalizador.

Para este caso se lograron valores de degradación de 72.75% del colorante (azul de metileno).

También podemos observar que el que presenta menor actividad catalítica es el catalizador  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  con un porcentaje de degradación de 49.2%, sintetizado por coprecipitación química, en comparación con el mismo catalizador sintetizado por síntesis hidrotérmica por 2 días de reacción a la misma temperatura de 700 °C. Este hecho puede suceder debido a que el método de síntesis hidrotérmica forma una fase más estable del catalizador. Este catalizador se activa entre 10 y 30 minutos, alcanzando una disminución en su concentración de 3.0 ppm, el cual corresponde a un porcentaje de degradación del 65.06%.

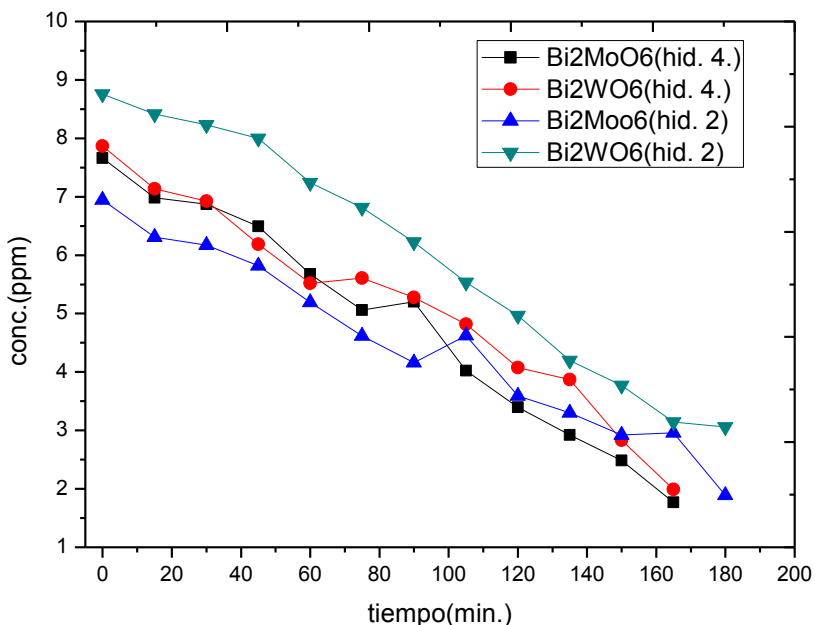
Los catalizadores  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizados por coprecipitación y síntesis hidrotérmica tienen un comportamiento similar cuando participan en la reacción de degradación del colorante (azul de metileno). El  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  sintetizado por coprecipitación química, alcanza un 69.58% de degradación, manteniendo esta tendencia constante a partir de los 120 min. Mientras que para el caso de síntesis hidrotérmica por 2 días de reacción presenta un 72.75% de degradación.



Grafica 4.4.1 Actividad catalítica para los catalizadores sintetizados por coprecipitación química y síntesis hidrotérmica por 2 días.

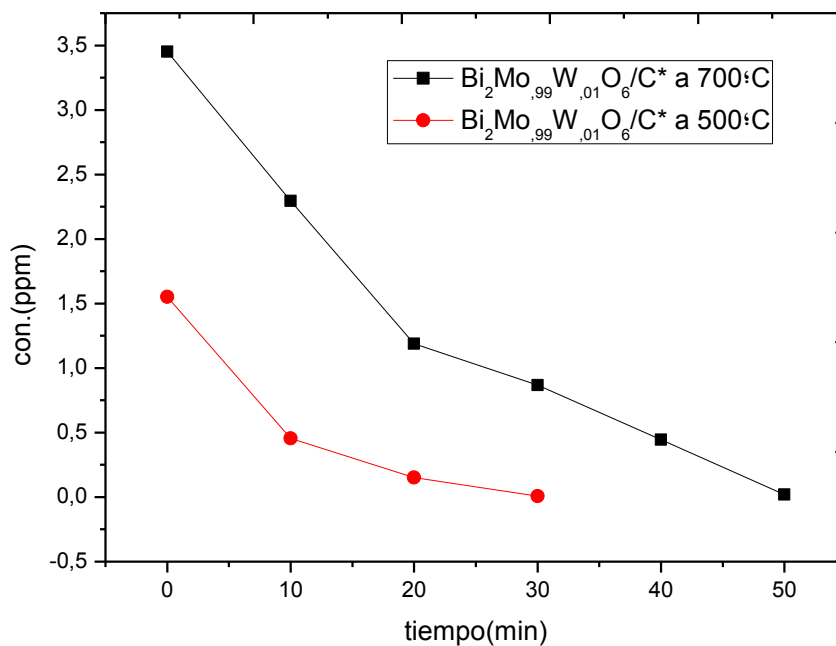
La grafica 4.4.2 muestra el comportamiento de la actividad catalítica para los compuestos  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  preparados por síntesis hidrotérmica en función del tiempo de reacción calcinados a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . En esta figura se observa que todos los catalizadores siguen el mismo comportamiento de reacción de degradación, en donde se puede observar que el  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  con un tiempo de reacción de 4 días presenta una baja de concentración de 1.7 ppm, el cual representa el 76.89% de degradación, en comparación con el de 2 días de reacción con un 72.75%, para una concentración de 1.8 ppm.

También podemos observar que los catalizadores que presenta una mayor degradación en función del tiempo de reacción son  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  para 4 días de reacción con 76.89% y 74.68% respectivamente.



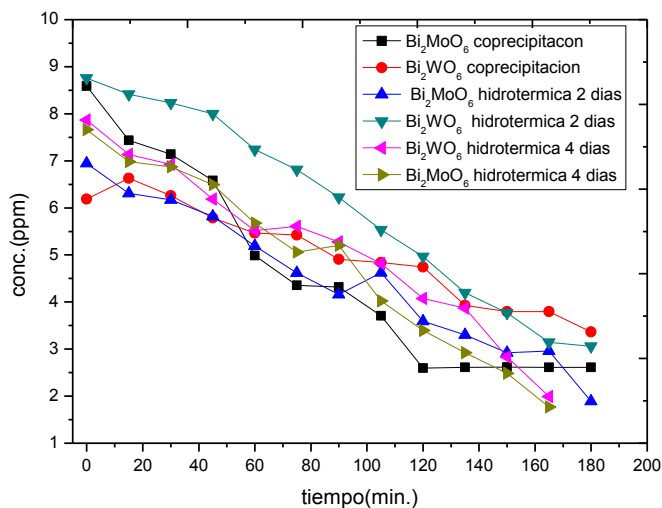
Grafica 4.4.2 Actividad catalítica para los catalizadores sintetizados por síntesis hidrotérmica por 2 y 4 días.

En la gráfica 4.4.3 se presenta la actividad catalítica de los óxidos mixtos  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6/\text{C}^*$  calcinados a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  o  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . En la cual podemos observar que ambos presentan una tendencia similar en la degradación del azul de metileno. Podemos observar que el óxido mixto  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6/\text{C}^*$  calcinado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  presenta una mejor actividad catalítica llegando hasta una degradación total del 100% en un tiempo de 30 min, en comparación con el de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  que presenta un 99.45% en un tiempo de 50 minutos. Se observa que el soporte posee un efecto aditivo, principalmente contribuyendo a una mayor área superficial.



Grafica 4.4.3 Actividad catalítica para los catalizadores mixtos contaminados con  $\text{C}^*$  sintetizados por coprecipitación química.

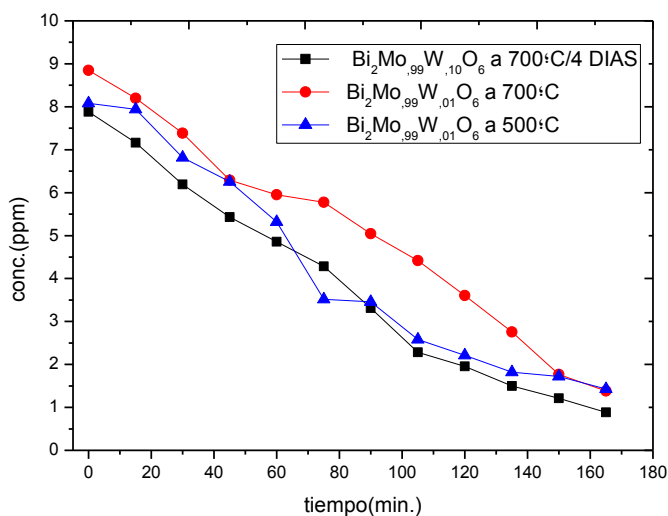
En la gráfica 4.4.4 se muestra la actividad catalítica de los compuestos  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  preparados por coprecipitación química y síntesis hidrotérmica por 2 y/o 4 días de reacción. Podemos observar que el compuesto con mayor actividad catalítica es  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  preparado por 4 días de reacción, mientras que para el caso  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  por 2 días no varía apreciablemente con el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  preparado por 4 días.



Grafica 4.4.4 Actividad catalítica para los catalizadores sintetizados por coprecipitación química y síntesis hidrotérmica por 2 o 4 días de reacción.

En la gráfica 4.4.5. Se muestra la actividad catalítica de los óxidos mixtos  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$  a 500 °C y/o 700 °C utilizados como catalizadores en la degradación del azul de metileno, en la cual podemos observar que el óxido preparado por síntesis hidrotérmica por 4 días y calcinado a 700 °C presenta una mayor actividad catalítica degradando un 88.78% del colorante en comparación con los óxidos preparados por coprecipitación química a 500 °C y/o 700 °C que solo alcanzan un 82.29 y 84.40% respectivamente, ambos en el mismo tiempo de 180 minutos. Esto nos permite deducir que para este caso el mejor catalizador es el óxido mixto obtenido a través de síntesis hidrotérmica.





Grafica 4.4.5 Actividad catalítica para los óxidos mixtos sintetizados por coprecipitación química y síntesis hidrotérmica por 4 días a 500 °C y/o 700 °C

Catalizador	Síntesis	Temperatura (°C)	% degradado	Tiempo de reacción(min)
$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	Hidrotérmica por 2 días	700	72.75	182
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$	Hidrotérmica por 2 días	700	65.06	182
$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	Hidrotérmica por 4 días	700	76.89	163
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$	Hidrotérmica por 4 días	700	74.68	163
$\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$	Hidrotérmica por 4 días	700	88.78	163
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$	Coprecipitación	700	49.22	182
$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	Coprecipitación	700	69.58	182
$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	Coprecipitación	500	73.25	182
$\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$	Coprecipitación	500	82.29	163
$\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$	Coprecipitación	700	84.40	163
$\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6/\text{C}^+$	Coprecipitación	700	99.45	50
$\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6/\text{C}^+$	Coprecipitación	500	100	30

Tabla 4.4.1. Datos de % de conversión que alcanzan los catalizadores sintetizados por coprecipitación y síntesis hidrotérmica



Los datos de conversión de la tabla 4.4.1., están ordenados de acuerdo al método de síntesis empleado.

## CAPÍTULO V.

### Discusión y observaciones generales.

A partir de los resultados anteriores es posible inferir que los catalizadores resultan ser eficientes fotocatalizadores para la reacción de interés (azul de metileno), obteniéndose conversiones mayores para los compuestos sintetizados por síntesis hidrotérmica y que han sido sometidos a mayores tiempo de reacción hidrotérmica.

Mientras que para el caso de los óxidos mixtos impuros con carbón  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6/\text{C}^*$  calcinados a 500 °C se tiene un 100% de degradación en un menor tiempo en comparación con los demás catalizadores siendo para este caso de únicamente 30 minutos.

De manera general se establece que se cubrieron los objetivos planteados al inicio del presente trabajo. Los catalizadores muestran una evidente eficiencia para degradar al azul de metileno con valores que oscilan entre 49 y 99 por ciento.

Las diferencias observadas nos permiten concluir que el compuesto  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  presenta un mejor desempeño que el compuesto  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . Posteriormente se observó que los compuestos preparados como óxidos mixtos y que fueron soportados en carbón activado resultaron ser los más eficientes, con valores cercanos al 100 % de degradación.

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



## CAPITULO VI

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El desarrollo de la presente tesis nos ha permitido arribar a las siguientes conclusiones agrupadas por técnica de análisis.

Medición del área superficial (BET).

- ❖ Los catalizadores preparados por síntesis hidrotérmica presentan una mayor área superficial en comparación con los de coprecipitación química.
- ❖ Los óxidos mixtos tienen un aumento significativo de área cuando son impurificados con carbón.
- ❖ Al establecer una comparación entre los catalizadores  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , apreciamos que los compuestos con Molibdeno tienen mayor área superficial.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

- ❖ Las microfotografías de SEM tomadas para los catalizadores nos muestran que el método de preparación por síntesis hidrotérmica, nos provee un material más poroso, compacto, con formas más definidas.
- ❖ También podemos observar que cambia la estructura de estos catalizadores, ya que los compuestos con Mo presentan una forma de vara alargada y redonda, mientras los que contienen W se presentan como una masa de granos compacta aleatoriamente unidos entre sí.
- ❖ Para el caso de los óxidos mixtos su forma se presenta como una masa de granos dispersa, caso contrario de los impurificados con carbón los cuales tienen una forma alargada y compacta unidas entre sí, en la cual se puede apreciar un material libre de impurezas.

Análisis de la energía por dispersión de electrones (EDS).

- ❖ Por medio de este análisis se llegó a conocer el grado de pureza mostrado en nuestros catalizadores. Los resultados demostraron que no se encontraron impurezas o residuos del procedimiento hidrotérmico.



### Actividad catalítica

- ❖ De acuerdo a la gráfica presentada, la actividad catalítica de los compuestos  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  es mayor por síntesis hidrotérmica, que la mostrada por el método de coprecipitación química.
- ❖ Los catalizadores de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , tienen una mayor actividad catalítica que los de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ; esto debido a que los primeros presentan una forma más definida y compacta, además de una mayor porosidad.
- ❖ La actividad catalítica para los compuestos  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , así como para sus óxidos mixtos ( $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$ ) a 500 °C y/o 700 °C preparados por síntesis hidrotérmica aumenta respecto al tiempo de reacción de esta. Teniendo la mayor actividad los óxidos mixtos calcinados a 500 °C.
- ❖ Los óxidos mixtos  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_6$  a 500 °C y/o 700 °C impurificados con carbón tiene una degradación en comparación con los otros catalizadores de un 100% en un menor tiempo de reacción.
- ❖ Haciendo una comparación entre los métodos de síntesis da como resultado que la técnica de síntesis hidrotérmica presente mejores resultados en comparación con respecto la de coprecipitación química.
- ❖ Para el caso de la síntesis hidrotérmica por 2 y/o 4 días, tenemos el mejor resultado por 4 días de reacción, esto se debe a que se presenta una estructura con un tamaño de partícula inferior y con una mayor porosidad.

### Recomendaciones

- Preparar estos catalizadores por las mismas técnicas variando la temperatura de calcinación, el pH, la concentración del hidróxido.
- Aplicar estos catalizadores para otras reacciones de oxidación en presencia de luz visible.



## CAPITULO VII. REFERENCIAS

- [1] María Alejandra Grela, Bárbara Loeb, Gloria M. Restrepo, María Gabriela Lagorio y Enrique San Román, “Los mecanismos de destrucción de contaminantes”.78-97(1998)
- [2] Andréa Mills department of pure and applied chemistry. “Semiconductores y fotocatalisis”. Materials Avanzados. 18-22(2004).
- [3] Yanshui Shi, Shouhua Feng, Changsheng Cao. “Hydrothermal synthesis and characterization of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ”. Materials Letters. 215-218(2000).
- [4] Hongbo Fu, Liwu Zhang, Wenqing Yao, Yongfa Zhu “ photocatalytic properties of nanosized  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  catalysts synthesized via hydrothermal process”. Applied Catalysis. 101-103(2006).
- [5] Hongbo Fu, Wenqing Yao, Liwu Zhang, Yongfa Zhu. “The enhanced photoactivity of nanosized  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  catalyst for the degradation of 4-chlorophenol”. Materials Research Bulletin. 1-9(2007).
- [6] Kevin S. Knight. “The crystal structure of russellite; a re-determination using neutron powder diffraction of synthetic  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ”. ISIS Science Division. 400-409(2000)
- [7] Daniel Sánchez Martínez, Azael Martínez de la Cruz, Enrique López Cuéllar, Ubaldo Ortiz Méndez “Actividad fotocatalítica de L- $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y H-  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  en la degradación de la rodamina B por acción de luz visible”. FIME-UANL. 36-40(2008).
- [8] César Augusto Jaramillo Páez y Gonzalo Taborda Ocampo. “La fotocatalisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes”. Revista Universidad de Calda, 71-88 (2006).
- [8] Fen Xu Peng Zhang, Alexandra Navrotsky, Zhong-Yong Yuan, Tie-Zhen Ren, Matej Halasa, and Bao-Lian Su. “Hierarchically assembled porous ZnO nanoparticles synthesis, surface energy, and photocatalytic activity”. Chemical Physics Letters. 349-352(2007).



- [9] J.H. Carey, J. Lawrence y H.M. Tosine, Bull. Environ. Contam. Toxicol. "Purificación de aguas por Fotocatálisis heterogénea", 697-701 (1976).
- [10] Al-Ekabi y N Serpone, J. Phys. Chem., "Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. 2. The 4-Chlorocatechol Pathway"., 92, 5726-5731 (1988).
- [11] A. Hussain y N. Serpone, J. Phys. Chem., "Proceso de recubrimiento semiconductor fotocatalítico".,92, 5726-5731 (1988).
- [12] Julián Blanco Gálvez, Sixto Malato Rodríguez, Claudio A. Estrada Gasca, Erick R.Bandala, Silvia Gelover y Teresa Leal, "Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea" Phys. Chem. 51(2000).
- [13] Edison Gil Pavas, "Oxidación fotocatalítica del cianuro", universidad EAFIT 3-6(2005).
- [14] Ma. De la Luz Arriaga Gaona, G. Sandoval Robles<sup>2</sup>, R. García Alamilla, Ramos Galván, "Degradación de clorofenoles por catálisis", ITCM, Veracruz México.(1999)
- [15] Luis Fernando Garcés Giraldo, Edwin Alejandro Mejía Franco Jorge; Julián Santamaría Arango; "La fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de gua residuales", la sallista, 83-85(2006).
- [16] J. Blanco y S. Malato, ISBN 84-8108-106-X. "Fotooxidación con  $\text{TiO}_2$  de compuestos que generan color en las aguas residuales de la industria textil".,Editorial Instituto de Estudios Almerienses, Almería.(1996).
- [17] Julián Blanco Gálvez, Sixto Malato Rodríguez, Claudio A. Estrada Gasca, Erick R. Bandala, Silvia Gelover y Teresa Leal "Purificación del aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte". 1997
- [18] Al-Ekabi y N Serpone, J. Phys. Chem., "Los estudios cinéticos en fotocátalisis heterogénea. 1. Degradación fotocatalítica de fenoles clorados en aireadas soluciones acuosas sobre  $\text{TiO}_2$  soportado sobre una matriz de vidrio"., 92, 5726-5731 (1988).
- [19] A. Hussain y N. Serpone, J. Phys. Chem., "Proceso de recubrimiento semiconductor fotocatalítico"., 92, 5726-5731 (1988).



[20] D.M. Blake, National Renewable Energy Laboratory., “the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air”., Technical Report NREL/TP-570-26797. 1999.

[21] D.M. Blake, National Renewable Energy Laboratory. “Fotoelectroquímica y el medio ambiente”., Technical Report NREL/TP-430-6084. Mayo 1994.

[22] Agüera A., Almansa E., Malato S., Maldonado I., Fernández-Alba A. “Evaluation of photocatalytic degradation through advanced oxidation processes”., An overview. Analuses 26, 245-251. 1998

[23] Y.H. Hsieh, K.H. Wang, R.C. Ko y C.Y. Chang, “Proceedings of the Waste minimization and End of Pipe Treatment in Chemical and Petrochemical industries”, Mérida, Yucatán, México. Noviembre 14-18, 1999.

[24] R. Galindo, E.R. Bandala, S. Gelover, M.T. Leal y C. Estrada, Proceedings of the ISES Millennium Forum México D.F, 295-298 (2000)

[25] A. Sclafani y J.M. Herrmann, J. Phys. Chem., “Photocatalytic Activity of Nanostructured Titanium Dioxide Thin Films”.,100, 13655-13661 (1996).

[26] M. Romero, J. Blanco, B. Sánchez, A. Vidal, S. Malato, A.I. Cardona y E. García, Solar Energy, 66(2), “Diseño de reactores para fotocatalisis”.,169-182 (1999).

[27] J. M. Herrmann, “Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis”, LACE, UMR, CNRS, Francia, (354-370)1999.

[28] Omar Arce, “Aplicación del dióxido de titanio para mejorar la eficiencia del método dosis”, universidad mayor de san Simón, 2-14(2006)

[29] Mario Grágeda Zegarra y Susana Montesinos, “Aplicación de microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis de fractura de una aleación de Cu – 10 Al”, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Chile 1-10(2003)

[30] Ernesto Flores Rojas, “Fabricación de titanatos de bismuto de equilibrio por molienda reactiva”, Instituto Politécnico Nacional, México, 4-29(2007)

[31] O.C. Wells et al. “Scanning electron microscopy”, Mc Graw-Hill, New York, 1974.



[32] Luis Gerardo Arraiga Hurtado, “Desarrollo y caracterización de materiales para su aplicación en electrolizadores y celdas de combustión tipo PEN”, IPN, Querétaro, México, 2009.

[33] Mansilla H. D., Lizama C., Gutarra A. y Rodríguez J. (2001)., “Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil, en Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea”., Blesa M.A. editor, Editorial CYTED, La Plata, Argentina, 285-294 (2001),

[34] <http://www.system-anemo.com/espagnol/pdf/aeris-industrie.pdf>

[33] <http://www.ingenieroambiental.com/?pagina=769>

C. Negro, M.A. blanco, I. Gaspar y J. Tijero “El agua en la industria papelera”, Ediciones Mundi-Prensa (1999)

[34] Joan Amir Arroyave; Luis Fernando Garcès Giraldo, Andrés Felipe Cruz “Fotodegradación de las aguas residuales”, revista lasallista de investigación vol. 4, Colombia, 7-18 (2007).





## APÉNDICE A

Datos del catalizador  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

### 1. Composición

Peso molecular 609.90gm

Bismuto 68.53% Bi 76.40%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

Molibdeno 15.73% Mo 23.60%  $\text{MoO}_3$

Oxígeno 15.74% O

### 2. Datos de cristal.

Cristal ortorrómbico, pseudotetragonal, grupo de punto 2mm, presente en las formas [0 1 0] [0 2 1] [1 3 1] [0 0 1].

### Propiedades físicas

Densidad electrónica  $\rho_e=6.95\text{gm/cc}$

Fotoeléctrico  $PE_{\text{Koechlinite}}=1,342.38$  partícula/electrón

$U=PE_{\text{Koechlinite}} \times e_{\text{electrón}}=9,330.81$  partícula /cc.

No radioactivo

### Propiedades ópticas

Color verdoso amarillo, blanco ámbar a gris claro con luz transparente, verdoso amarillo en luz transmitida y amarillo verdoso pálido con lustre

Clase Óptica: Orientación: X = c; Y = a; Z = b

Biaxial (-) a=2.52, b=2.61, g=2.67V

Bire =0.1500, 2V (Calc) =76, 2V

Datos de Célula: Grupo Espacial: Pna21 (sintético). a = 5.4822

b = 16.1986 c = 5.5091 Z = 4

Dispersión r < v fuerte

datos del catalizador  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

### 1. Composición química.

Peso molecular 697.8g/mol

Bismuto 59.90% Bi  $\text{WO}_3$  33.22%



Tungsteno	26.38% W		
Oxigeno	13.76% O	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	66.78%

## 2. Datos De cristal:

Ortorrómico. Grupo Puntual: mm2. De grano fino, compacto, masivo, comúnmente con intimidad entremezclado con otra especie.

### Propiedades Físicas:

Dureza = 3.5,  $D_{(\text{meas.})} = 7.35$ ,  $D_{(\text{calc.})} = [9.50]$ ,  $\rho = 7.35$

Propiedades Ópticas: Semitransparente. Color: Pálido amarillo, verdoso.

Clase Óptica: Biaxial.  $\alpha = \text{n.d.}$   $\beta = \text{n.d.}$   $\gamma = \text{n.d.}$ ,  $2V_{(\text{meas.})} = \text{n.d.}$

Datos de Celda: Grupo Espacial: Pca21 (sintético).  $a = 5.43726$ ,  $b = 16.43018$   $c = 5.45842$ ,  $Z = 4$

Densidad electrónica  $\rho_e = 6.07 \text{ gm/cc}$

Nota  $\rho_{\text{russelita}} = 7.35 \text{ gm/cc}$

Índice de Fermion = 0.03768

Índice de Boson = 0.96232

Fotoeléctrico  $PE_{\text{russelita}} = 1,512.15$  partícula/electrón

$U = PE_{\text{russelita}} \times e_{\text{electrón}} = 9,174.22$  partícula /cc.

No radioactivo



## APÉNDICE B ORDEN DE REACCIÓN

En los reactores las concentraciones de los reactivos pueden seguirse en función del tiempo, de manera que los datos que podemos obtener de una experiencia típica para el  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  por síntesis hidrotermica serían:

tiempo(min.)	conc.(ppm)
0	8.7024
15	8.5969
30	8.3384
45	8.1786
60	7.9813
75	7.7126
90	7.4983
105	7.2704
120	7.0867
135	6.6139
150	6.3316

Los datos obtenidos en general se emplean para determinar los parámetros cinéticos (k y órdenes de reacción) de reacciones homogéneas. Recordemos que la ecuación de diseño:

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A$$

Enseguida se considerará el comportamiento con respecto al tiempo de la concentración de los reactivos. El comportamiento con respecto al tiempo se determina integrando la ley de velocidad.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$$

$$d[A] = -kdt$$

Cuando se integra entre los límites  $t_1$  y  $t_2$ , y asumiendo que la concentración de la sustancia reaccionante es  $[A]_0$  en  $t_1$  y para  $t_2 = t$  es  $[A]_t$ , la ecuación queda:

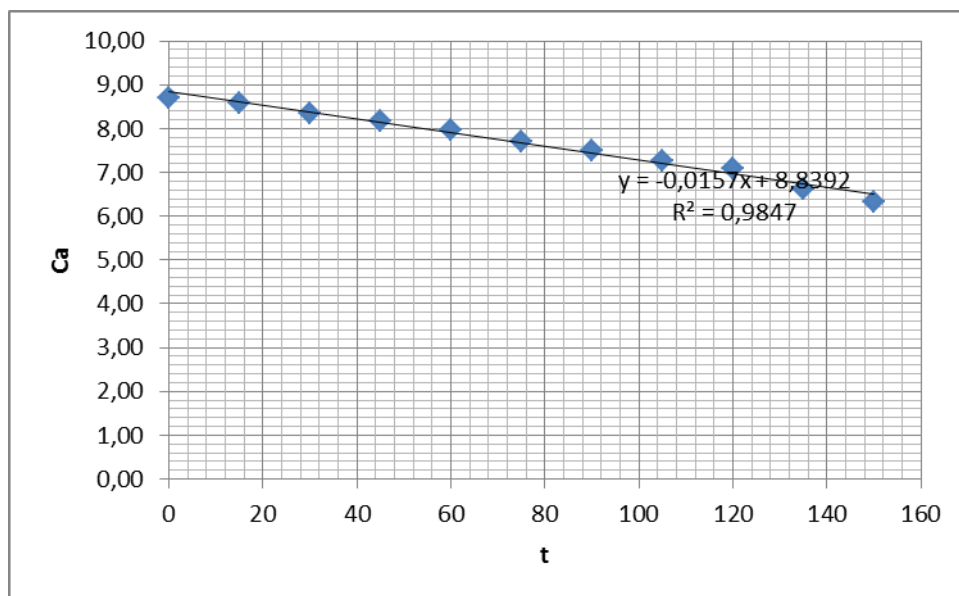


$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \int_{t_1=0}^{t_2=t} dt \quad \{$$

$$[A]_t - [A]_0 = -k(t - 0)$$

$$[A]_t = [A]_0 - kt$$

Realizando una gráfica de  $[A]$  contra tiempo da una línea recta cuya pendiente es  $k$  y el valor de la ordenada al origen es  $[A]_0$ .



Por tanto podemos decir que la reacción es de orden cero para los catalizadores  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

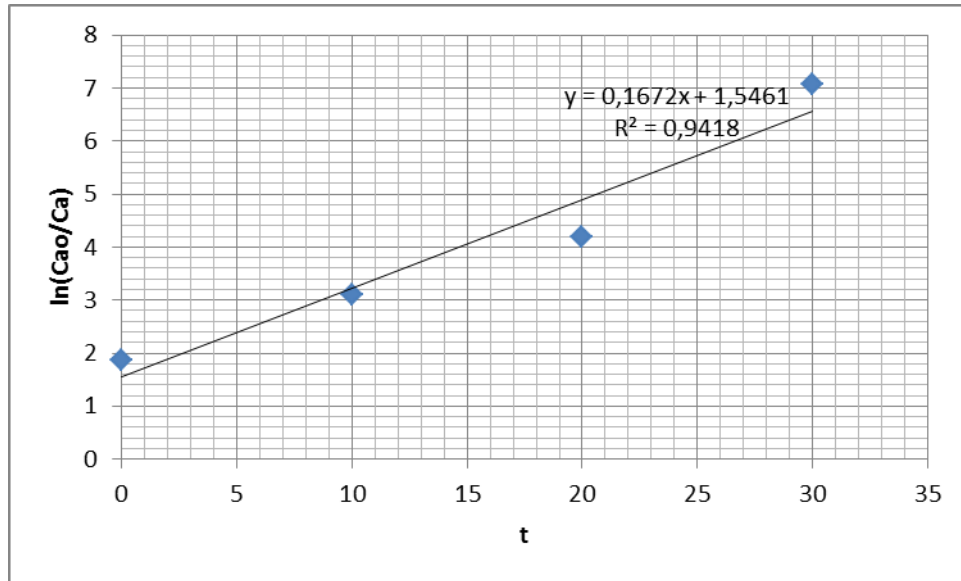
Con respecto a los catalizadores  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{,99}\text{W}_{,01}\text{O}_6/\text{C}$  soportado con carbón y siguiendo el mismo procedimiento que el caso anterior tenemos para orden de reacción uno tenemos:

Tiempo(min.)	Conc.(ppm)	Cao/Ca	Ln(Cao/Ca)
0	1,552	6,44329897	1,86304067
10	0,454	22,0264317	3,09224317
20	0,1513	66,0938533	4,19107575
30	0,0085	1176,47059	7,07027421



$$-\frac{dCa}{dt} = KCa$$

$$\ln \frac{Ca_0}{Ca} = Kt$$



**APÉNDICE C TARJETAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X****B1  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Óxido de Bismuto**

02-0542

	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	25.354	35				79.867	90	8	3	0
Óxido de Bismuto	28.126	100				80.676	90	7	5	0
Sillénite	30.807	35				85.948	20	9	1	0
	33.026	100	3	2	1	86.905	20	8	4	2
Rad: Cu $\lambda$ :1.54056	35.451	10	4	0	0	88.895	35	7	6	1
Ref: J. Am. Chem. Soc., 65, 1055 (1943)	37.603	35	3	3	0	92.09	35	9	3	1
	39.672	20	4	2	0	93.217	35	8	5	2
Sistema: Cúbico	41.784	45	3	3	2	96.808	90	7	7	1
a:10.245 b: c: A: C:	43.915	45	4	3	0	101.456	45	8	5	0
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z:	45.545	45	5	1	1					
Ref: Ibid.	49.496	35								
	52.228	100	5	3	0					
Dx:8.635 Dm: SS/FOM:F <sub>25</sub> =5(0.370,99)	54.935	65	6	1	1					
$\epsilon\alpha$ : $\eta\omega\beta$ : $\sigma\gamma$ : Sign:	55.658	100								
Ref:	61.797	100	6	3	1					
	64.677	65	7	1	1					
Longitud de Onda: 1.54078	67.306	35	7	2	1					
	69.581	35	7	3	0					
	72.673	35	6	5	1					
	75.372	20	7	4	1					
	78.304	90	6	5	3					

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

**B2  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  Molibdato de Bismuto**

18-0243

	2 $\theta$	Int	h	k	l
$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	20.655	20	0	0	4
Óxido de Bismuto-Molibdeno	27.425	100	1	0	3
	31.140	60	0	0	6
	32.021	60	1	1	0
Rad: CuK $\alpha$ $\lambda$ :1.54178	41.941	20	0	0	8
Ref: Blasse, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 1124 (1966)	45.271	100	1	1	6
	45.900	20	2	0	0
Sistema: Tetragonal	53.155	60	1	0	9
a:3.95 b: c:17.21 A: C:4.357	54.278	100	2	1	3
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: mp:	56.413	60	2	1	4
Ref: Ibid.					
Dx: Dm: SS/FOM:F <sub>10</sub> =5(0.048,40)					
$\epsilon\alpha$ : $\eta\omega\beta$ : $\sigma\gamma$ : Sign:					
Ref:					

Longitud de Onda: 1.54178

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

B3.  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  Molibdato de Bismuto-Molibdeno

21-0102

	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	10.927	16	0	2	0	53.077	2	1	1	3
Óxido de Bismuto-Molibdeno	19.537	2	1	2	0	54.440	2	1	7	2
Koechlinite, syn	23.516	4	1	1	1	55.439	14	3	3	1
	27.334	2	1	4	0	55.585	20	1	3	3
Rad: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ :1.54056	29.309	100	1	3	1	56.251	18	1	9	1
Ref: Aykan, K., J. Catal., 12, 281 (1968)	32.533	16	2	0	0	56.402	2	0	8	2
	32.642	18	0	0	2	58.477	14	2	6	2
Sistema: Ortorrómbico	33.140	16	0	6	0	60.327	2	3	5	1
a:5.502 b:16.213 c:5.483 A:0.3394 C:0.3382	34.412	4	2	2	0	60.457	2	1	5	3
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z:4 mp:	34.507	4	0	2	2	60.986	<2	3	1	2
Ref: Teller, R. et al., Acta Crystallogr., Sec. C., 40, 2001 (1984)	36.055	8	1	5	1	61.981	2	1	10	1
	37.025	2	1	1	2	65.442	2	2	4	3
Dx:8.283 Dm:8.26 SS/FOM:F <sub>30</sub> =20(0.021,73)	38.217	2	2	2	1	66.654	2	2	8	2
$\epsilon\alpha$ :2.52 $\eta\omega\beta$ :2.61 $\sigma\gamma$ :2.67 Sign:-2V:60(15)°	39.563	4	2	4	0					
Ref:Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II, 1092 (1951)	39.672	4	0	4	2					
	40.208	<2	2	3	1					
Longitud de Onda: 1.54056	43.058	<2	1	4	2					
	44.669	<2	0	8	0					
	46.358	2	1	5	2					
	46.737	18	2	0	2					
	47.123	10	2	6	0					
	47.175	18	0	6	2					
	48.130	2	2	2	2					
	51.191	2	3	2	0					
	52.879	2	3	1	1					

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

B4.  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  Molibdato de Bismuto, fase alfa, sistema monoclinico

21-0103

	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	11.205	16	0	1	1	32.386	2	1*	3	3	46.306	4	2*	1	6
Óxido de Bismuto-Molibdeno	12.689	25	1	0	0	33.651	4	1*	4	0	46.812	2	1	5	2
	14.068	10	1*	1	1	33.853	2	2	2	1	46.914	2	1*	1	6
	14.851	4	1	1	0	34.741	2	2*	3	0	47.251	4	2	5	0
Rad: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ :1.5405	15.370	6	0	2	0	35.277	2	0	4	2	47.408	16	4*	0	2
Ref: Aykan, K., J. Catal., 12, 281 (1968)	16.371	6	0	0	2	35.727	8	3*	1	2	48.236	6	0	3	5
	17.442	6	0	2	1	36.114	14	2	0	2	48.346	25	2	4	2
Sistema: Monoclinico	17.617	2	1*	1	2	36.710	2	3*	1	3	48.927	4	1*	6	1
a:7.719 b:11.516 c:11.985 A:0.6703 C:1.0407	18.088	35	0	1	2	38.300	4	2	3	1	49.124	6	4*	1	4
$\alpha$ : $\beta$ :115.4 $\gamma$ : Z:4 mp:	19.406	12	1*	2	1	38.642	6	1*	1	5	49.494	6	3*	1	6
Ref: Ibid.	19.980	2	1	2	0	38.694	6	3	0	0	49.754	2	1	1	5
	23.642	6	1*	1	3	39.203	2	3*	2	1	49.900	4	1*	5	4
Dx:6.196 Dm:6.14 SS/FOM:F <sub>30</sub> =43(0.0096,73)	24.433	2	2*	1	1	39.525	6	3	1	0	50.431	4	3*	4	4
$\epsilon\alpha$ : $\eta\omega\beta$ : $\sigma\gamma$ : Sign:	24.570	12	0	3	1	40.038	6	0	4	3	50.551	10	0	0	6
Ref:	24.779	12	1	0	2	40.094	8	1	4	2	51.436	2	2	1	4
	25.501	2	2	0	0	41.362	4	1	1	4	51.749	10	2*	3	6
Longitud de Onda: 1.5405	25.954	6	1	1	2	42.420	4	1*	5	2	52.909	6	1*	6	3
	26.032	6	1*	3	1	42.630	6	0	5	2	53.108	6	4	1	0
	26.666	10	2	1	0	43.121	4	3	0	1	53.342	14	3*	5	2
	27.248	25	1*	2	3	43.869	2	3	1	1	53.816	8	4*	2	5
	27.945	100	2*	2	1	44.807	2	1*	3	5	54.056	16	3*	5	1
	28.492	6	0	3	2	45.160	20	2*	4	4	54.968	2	1*	0	7
	29.158	90	0	2	3	45.519	2	1	4	3	55.076	4	4*	3	1
	31.036	85	0	4	0	46.082	4	3*	2	5	55.988	8	2*	2	7
	31.970	18	2*	0	4	46.206	6	1*	0	6	56.551	2	0	7	1

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

B5.  $\gamma'$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> Molibdato de Bismuto fase gama, sistema ortorrómbico

22-0112

	2 $\theta$	Int	h	k	l
$\gamma'$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	15.738	10	2	2	0
Óxido de Bismuto-Molibdeno	27.357	100	1	3	4
	31.163	50	4	1	4
	32.080	50	5	2	2
Rad: CuK $\alpha$ $\lambda$ :1.5418	42.023	10	0	0	8
Ref: Erman, Galperin, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 13, 487 (1968)	43.953	10	3	7	1
	45.343	80	0	7	4
Sistema: Ortorrómbico	45.950	20	0	8	0
a:15.91 b:15.8 c:17.19 A:1.007 C:1.088	46.879	20	2	7	4
$\alpha$ : $\beta$ :115.4 $\gamma$ : Z:32 mp:	53.090	50	9	2	0
Ref: Ibid.	53.357	20	9	2	1
	54.244	80	9	2	2
Dx:7.5 Dm:7.3 SS/FOM:F <sub>16</sub> =(0.025,864)	56.414	50	7	2	7
$\epsilon\alpha$ : $\eta\omega\beta$ : $\sigma\gamma$ : Sign:	56.641	10	8	1	6
Ref:	64.988	20	0	0	12
	66.822	20			
Longitud de Onda: 1.5418	72.676	50			
	73.001	20			
	74.336	50			
	75.514	50	0	12	4
	76.154	20			
	84.550	20			
	88.883	20			
	91.198	50			

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

B6 Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Molibdato de Bismuto fase beta, sistema ortorrómbico

33-0221

	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Bi <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	7.429	13	0	0	2	44.940	3	1	1	10	55.854	60	1	1	13
Óxido de Bismuto-Tungsteno	14.939	1	0	0	4	45.367	25	0	2	8	55.854	60	3	1	4
	19.862	2	1	0	3	45.367	25	2	0	8	57.178	20	2	2	8
	22.497	14	0	0	6	45.950	2	0	0	12	58.569	4	1	3	6
Rad: CuK $\alpha$ $\lambda$ :1.5418	23.472	40	1	1	1	47.398	15	2	2	0	58.733	4	3	1	6
Ref: Watanabe, A., Goto, 61, 265 (1978)	24.955	3	1	0	5	47.556	40	2	2	1	59.650	30	2	2	9
	25.788	55	1	1	3	48.117	25	2	2	2	59.650	30	1	1	14
Sistema: Ortorrómbico	27.686	90	1	1	4	51.235	9	0	2	10					
a:5.4137 b:5.4319 c:23.6945 A:0.9966 C:4.3621	29.954	100	1	1	5	51.235	9	1	2	9					
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: mp:	30.140	55	0	0	8	51.359	8	2	2	5					
Ref: Ibid.	32.523	11	1	1	6	52.018	4	3	0	3					
	33.054	65	0	2	0	52.145	8	1	1	12					
Dx:9.375 Dm:6.14 SS/FOM:F <sub>30</sub> =12(0.0035, 70)	33.117	65	2	0	0	53.023	2	1	0	13					
$\epsilon\alpha$ : $\eta\omega\beta$ : $\sigma\gamma$ : Sign:	33.917	2	0	2	2	53.023	2	2	2	6					
Ref:	34.911	3	0	2	3	53.559	4	3	1	1					
	37.087	2	1	2	0	54.174	4	0	0	14					
Longitud de Onda: 1.5418	37.087	2	2	1	0	54.278	4	0	2	11					
	37.948	9	0	0	10	54.278	4	3	0	5					
	40.129	2	1	2	4	54.770	7	1	3	3					
	40.129	2	2	1	4	54.770	7	3	1	3					
	41.598	3	1	1	9	55.019	6	2	2	7					
	42.668	4	0	2	7	55.707	40	1	3	4					

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



B7 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Tungstato de bismuto

36-0100

	2 θ	Int	h	k	l
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	11.169	3	0	0	2
Óxido de Tungsteno	22.162	7	2	0	0
	22.162	7	0	0	4
	26.495	30	2	0	2
Rad: CuKα λ:1.5418	26.495	30	1	2	1
Ref: Watanabe, A., J. Solid State Chem., 41, 160 (1982)	27.607	10	2*	0	4
	28.563	5	0	2	3
Sistema: Monoclínico	31.535	4	2*	2	1
a:8.366 b:7.711 c:14.426 A:1.0849 C:2.1302	32.904	4	3	0	0
α: β:102.46 γ: Z:6 mp:	33.525	100	2	2	1
Ref: Ibid. J. Solid State Chem.	33.525	100	0	0	6
	35.612	1	3*	0	4
Dx:7.873 Dm:7.8 SS/FOM:F <sub>16</sub> = (0.083, 182)	35.612	1	2*	0	6
εα: ηωβ: σγ: Sign :	41.120	2	3*	2	3
Ref:	41.962	2	3*	0	6
	41.962	2	3	2	1
Longitud de Onda: 1.5418	43.268	2	4*	0	2
	45.224	1	0	0	8
	45.296	2	[ 1*	2	7]
	45.296	2	[ 3*	2	5]
	47.137	1	3	2	3
	47.137	1	0	4	0
	47.293	1	2*	2	7

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

B8 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Tungstato de bismuto

37-0216

	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	13.707	1	0	0	1	53.190	25	3	1	4*
Óxido de Tungsteno	22.509	2	2	0	1	54.805	20	6	2	2*
	23.791	1	1	1	0	54.912	20	6	2	1*
	25.672	2	1	1	1*	55.415	30	0	2	2
Rad: CuKα λ:1.5418	26.447	70	6	0	2*	55.891	12	6	0	5*
Ref: Yanovskii, Voronkova, Sov. Phys. Crystallogr., 28, 185 (1983)	27.529	40	0	0	2	56.831	30	6	0	2
	28.461	80	3	1	0	58.610	8	6	2	3*
Sistema: Monoclínico	31.500	100	3	1	2*	58.939	10	6	2	0
a:20.835 b:3.86 c:8.387 A:5.3977 C:2.1728	32.743	30	6	0	3*	59.991	15	12	0	5*
α: β:129.44 γ: Z:4 mp:	33.396	50	6	0	0	60.120	13	4	0	3
Ref: Ibid.	35.582	3	2	0	3*	60.555	8	9	1	5*
	36.357	5	5	1	0	62.735	1	14	0	4*
Dx:8.283 Dm:8.26 SS/FOM:F <sub>30</sub> = 14(0.033, 83)	41.064	15	3	1	3*	64.836	1	0	2	3
εα: ηωβ: σγ: Sign :	41.860	1	0	0	3	65.918	3	6	2	4*
Ref:	43.203	30	6	0	4*	67.312	2	8	2	0
	44.156	10	8	0	4*	70.241	4	12	0	0
Longitud de Onda: 1.5418	45.200	12	4	0	4*	70.362	3	6	0	6*
	45.901	80	9	1	2*					
	46.828	25	9	1	3*					
	47.111	90	0	2	0					
	49.396	1	9	1	1*					
	49.712	2	7	1	4*					
	50.417	2	4	2	1*					
	51.891	25	9	1	4*					
	52.695	8	12	0	3*					

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

B9  $\text{WO}_3$  Óxido de Tungsteno

43-1035

	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
$\text{WO}_3$	16.910	<1	1	1	0	38.920	<1	1*	1	3	50.259	<1	2	3	2
Óxido de Tungsteno	20.612	<1	1	1	1	39.025	<1	3	0	1	50.283	2	3*	2	2
	23.138	100	0	0	2	39.309	<1	1	1	2	50.384	13	1*	1	4
	23.605	97	0	2	0	39.760	1	1	3	1	50.786	12	1	1	4
Rad: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ :1.54056	24.400	99	2	0	0	40.524	<1	3*	1	1	50.883	9	3	2	2
Ref: Grier, D., North Dakota State Univ., (1989)	26.203	1	0	1	2	40.889	1	3	1	1	51.418	1	1*	4	1
	26.336	<1	0	2	1	41.478	14	2*	2	2	51.517	1	1	4	1
Sistema: Monoclínico	26.616	19	1	2	0	41.942	14	2	2	2	52.376	<1	1*	3	3
a:7.297 b:7.539 c:7.688 A:0.9679 C:1.0198	28.638	16	1*	1	2	42.668	<1	0	2	3	52.813	<1	4*	1	1
$\alpha$ : $\beta$ :90.91 $\gamma$ : Z:8 mp:	28.961	17	1	1	2	43.009	1	0	3	2	53.200	<1	4	1	1
Ref: Ibid.	29.164	<1	1	2	1	44.315	4	3	2	0	53.532	12	0	2	4
	33.294	39	0	2	2	44.706	3	1	2	3	53.532	12	2*	0	4
Dx:7.283 Dm:8.64 SS/FOM:F <sub>30</sub> =114(0.0059, 45)	33.602	27	2*	0	2	44.706	3	1*	3	2	53.769	8	3	1	3
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Sign:	34.183	62	2	0	2	44.964	4	1	3	2	54.202	9	0	4	2
Ref:	34.183	62	2	2	0	45.435	4	3*	1	2	54.306	8	2	0	4
	35.423	6	1*	2	2	45.788	1	3*	2	1	54.823	10	2	4	0
Longitud de Onda: 1.54056	35.699	6	1	2	2	46.081	5	3	1	2	54.908	1	1*	2	4
	35.699	6	2*	1	2	47.298	9	0	0	4	55.019	7	2*	1	4
	36.070	1	2*	2	1	48.288	9	0	4	0	55.285	1	1	2	4
	36.236	1	2	1	2	48.909	1	0	1	4	55.411	8	4*	0	2
	36.327	1	2	2	1	49.456	<1	2*	2	3	55.670	8	1*	4	2
	36.993	<1	1*	0	3	49.813	<1	0	4	1	55.766	1	2	1	4
	37.375	<1	1	0	3	49.857	<1	2*	3	2	55.858	10	1	4	2
	38.659	<1	3*	0	1	49.991	24	1	4	0	56.006	18	4	2	0
	38.920	<1	3	1	0	49.991	24	4	0	0	56.159	15	4	0	2

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



### Clasificación de los catalizadores heterogéneos

Tipo de fase activa	Procesos industriales	Ejemplos
Metales	Hidrogenación, deshidrogenación, combustión total, metanación, oxidación	Ni, Pd, Pt, Ag
Óxidos metálicos semiconductores	Oxidación, deshidrogenación, hidrodealquilación, desproporción de olefinas, polimerización, hidrogenación	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{MoO}_3$
Sales metálicas	Hidrosulfuración, oxiclорación	$\text{CoS}$ , NIS, $\text{CuCl}_2$
Óxidos metálicos aisladores (ácidos y bases)	Isomerización, deshidratación, desintegración catalítica, alquilación, hidratación	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$
Bifuncionales	Reformación	$\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$

### Ventajas y desventajas de la catálisis heterogénea

	<i>Cat. Homogénea</i>	<i>Cat. Heterogénea</i>
Condiciones de reacción	Suaves	Severas
Separación de productos y cat.	Difícil	Fácil
Recuperación del catalizador	Caro	No Requiere
Estabilidad térmica catalizador	Baja	Alta
Tiempo de vida del catalizador	Variable	Alto
Actividad	Alta	Variable
Selectividad	Alta	Media-baja
Sensibilidad al envenenamiento	Baja	Alta
Determinación de propiedades estéricas y electrónicas del catalizador	Viable	Muy Difícil
Determinación del mecanismo	Frecuente	Muy Difícil
Problemas de difusión	Bajo	Importantes