



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ciencias Químicas - Programa de Doctorado en Ciencias
con Mención en Química



**Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de BiOX
(X= F, Cl, Br, I) nanoestructurados para el tratamiento de
riles de la industria vitivinícola.**

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química

ADRIANA CONSUELO MERA BENAVIDES
CONCEPCIÓN-CHILE
2014

Profesor Guía: Héctor Daniel Mansilla Gonzalez
Dpto. de química orgánica, Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción

A mi gran amor y esposo Luis Fernando Vigolla

A mi madre Consuelo, A mi padre José, A mis hermanos: David y Alex †

A mi hermosa gata Kitty



“La perseverancia, la resistencia y el esfuerzo siempre dejarán una recompensa”

AGRADECIMIENTOS

A la Beca doctoral y los gastos de operación CONICYT con número 63105856.

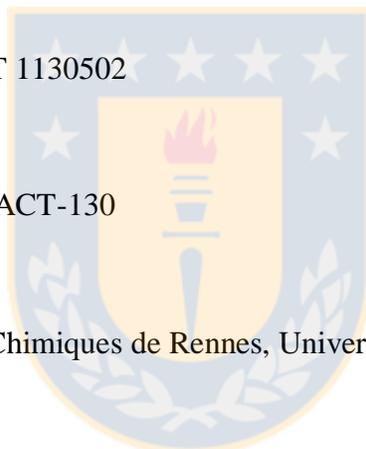
A la Beca Convention de Mobilité doctorale (Institut Francais número 18/CUS/2012)

Al proyecto FONDECYT 1130502

Al proyecto Anillo PIA, ACT-130

Al Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Universidad de Rennes-1Francia

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT, UANL), Nuevo León, México.



CONTENIDO

RESUMEN	1
SUMMARY	3
<i>CAPITULO 1. –INTRODUCCIÓN</i>	
<i>1.1 - Procesos Avanzados de Oxidación</i>	<i>5</i>
<i>1.2.- Fotocatálisis Heterogénea</i>	<i>7</i>
<i>1.3.- Parámetros que influyen en un proceso fotocatalítico.</i>	<i>13</i>
<i>1.4.- Catalizadores usados en fotocatalisis heterogénea.</i>	<i>15</i>
<i>1.4.1.- Dióxido de titanio (TiO₂) como fotocatalizador</i>	<i>15</i>
<i>1.4.2- Fotocatalizadores alternativos al TiO₂</i>	<i>20</i>
<i>1.4.3.- Fotocatalizadores a base de bismuto: activos bajo radiación visible.</i>	<i>20</i>
<i>1.4.4.- Oxihaluros de bismuto (BiOX (X=F, Cl, Br, I))</i>	<i>22</i>
<i>1.4.5.- Métodos de Síntesis de los BiOX (X=F, Cl, Br, I).</i>	<i>27</i>
<i>1.5.-Impacto del bismuto en la salud y el ambiente</i>	<i>33</i>
<i>1.6.-Riles de la Industria Vitivinícola.</i>	<i>35</i>
<i>1.7.- Hipótesis</i>	<i>39</i>
<i>1.8.- Objetivos</i>	<i>39</i>
<i>1.8.1.- Objetivos Generales</i>	<i>39</i>
<i>1.8.2. - Objetivos Específicos</i>	<i>40</i>
<i>CAPITULO 2. – METODOLOGÍA</i>	
<i>2.1.- Preparación de los BiOX (X=F,Cl,Br,I) por ruta solvotermal.</i>	<i>41</i>
<i>2. 2. –Pruebas fotocatalíticas</i>	<i>41</i>

2.3.- <i>Síntesis preliminar de BiOX (X= F, Cl, Br,I).</i>	44
2.4.- <i>Síntesis vía solvotermal del oxioduro de bismuto (BiOI) utilizando liquido iónico 1-Butil-3-metilimidazoliyoioduro ([bmim] I) y diferentes tiempos de reacción.</i>	45
2.5.- <i>Optimización de la ruta de síntesis solvotermal de los oxihaluro de bismuto (BiOX, X= F, Cl, Br,I).</i>	45
2.6.- <i>Caracterización de BiOX (X= F, Cl, Br,I).</i>	51
2.6.1- <i>Caracterización morfológica de BiOX (X= F, Cl, Br,I) por microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental semicuantitativo (EDS).</i>	51
2.6.2 . <i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i>	52
2.6.3.- <i>Distribución del tamaño de partículas.</i>	52
2.6.4- <i>Caracterización Estructural de los BiOX (X= F, Cl, Br,I) por difracción de rayos-X en polvo (DRX).</i>	53
2.6.5.- <i>Determinación del tamaño de cristal.</i>	53
2.6.6. <i>Propiedades térmicas de los BiOX(X= F, Cl, Br,I)utilizando análisis termogravimétrico(TGA) y termico diferencial (DTA).</i>	54
2.6.7.- <i>Propiedades ópticas de los BiOX (X= F, Cl, Br,I) y cálculo de la energía de banda prohibida (Eg).</i>	54
2.6.8 - <i>Propiedades superficiales de los BiOX (X= F, Cl, Br,I). Detreminación del área superficial (S_{BET}) y la distribución de tamaño de poro (BJH).</i>	55
2.6.9.- <i>Caracterización de los BiOX (X= F, Cl, Br,I) por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).</i>	56
2.6.10.- <i>Caracterización electroquímica de oxioduro de bismuto (BiOI) por Voltametría cíclica (VC).</i>	56
2.6.11. – <i>Análisis superficial del BiOI mediante XPS.</i>	57
2.6.12 – <i>Análisis Raman del BiOI.</i>	57
2.7.- <i>Reproducibilidad del método de síntesis del oxioduro de Bismuto (BiOI)</i>	58

2.8.- Optimización de la degradación fotocatalítica del ácido gálico utilizando BiOI y TiO ₂ .	58
2.8.1.- Análisis Multivariado	58
2.8.2.- Determinación del Carbono orgánico total (COT).	60
2.9.- Determinación del punto isoeléctrico	61
2.10. Determinación de la estabilidad del oxioduro de Bismuto (BiOI).	61
2.10.1.- Reciclaje del catalizador.	61
2.10.2.- Determinación de bismuto por espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (GH-AAS).	62
2.11.- Pre-tratamiento fotocatalítico de riles de la industria vitivinícola usando BiOI y TiO ₂ P-25.	62
2.11.1- Caracterización de los riles de la industria vitivinícola	62
2.11.2- Aplicación del pre-tratamiento fotocatalítico de riles de la industria vitivinícola usando BiOI y TiO ₂ P-25.	63
 CAPITULO 3- RESULTADOS Y DISCUSIÓN 	
3.1.- Síntesis preliminar, caracterización y actividad fotocatalítica de los BiOX, (X= F, Cl, Br,I).	64
3.2.- Síntesis vía solvotermal del oxioduro de bismuto (BiOI) utilizando líquido iónico 1-Butil-3-metilimidazoloyoduro ([bmim] I) y diferentes tiempos de reacción.	72
3.2.1.-Análisis SEM y EDS	73
3.2.2.-Análisis de isothermas de adsorción-desorción.	76
3.2.3.-Análisis DRX	79
3.2.4.- Análisis de FT-IR	80
3.2.5.-Análisis de Propiedades ópticas	82

3.2.6.-Actividad Fotocatalítica	83
3.2.7- Reciclaje de las microesferas de BiOI	87
3.2.8.- Secuencia propuesta para la formación de microesferas de BiOX (X=F,Cl,Br,I) por ruta solvotermal.	90
3.3.- Optimización de la ruta de síntesis solvotermal de los oxihaluro de bismuto (BiOX, X= F, Cl, Br,I).	91
3.4- Caracterización de los de los oxihaluro de bismuto (BiOX, X= F, Cl, Br,I).	104
3.4.1- Caracterización morfológica de los BiOX, (X= F, Cl, Br,I) por microscopía electrónica de barrido (SEM).	104
3.4.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y análisis elemental (EDS).	106
3.4.3.- Distribución del tamaño de partículas.	111
3.4.4.- Caracterización estructural de los BiOX (X= F, Cl, Br,I) por difracción de rayos-X en polvo (DRX).	112
3.4.5.-Determinación del tamaño de cristal.	117
3.4.6.- Propiedades térmicas de los BiOX (X= F, Cl, Br,I) con análisis termogravimétrico (TGA) y termico diferencial (DTA).	119
3.4.7.- Propiedades ópticas de los oxihaluro de bismuto (BiOX) X= F, Cl, Br,I) y Cálculo de la energía de banda prohibida (Eg).	123
3.4.8. Propiedades superficiales de los BiOX (X= F, Cl, Br,I. Derterminación Área superficial (S _{BET}) y distribución de tamaño de poro (BJH).	127
3.4. 9.- Caracterización de los BiOX (X= F, Cl, Br,I) por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF)	131
3.4.10.-Voltametría Cíclica (VC) de los materiales de oxiyoduro de bismuto (BiOI).	133
3.4.11.-Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) del oxiyoduro de bismuto (BiOI).	136
3.4.12- Análisis Raman del oxiyoduro de bismuto (BiOI).	138

<i>3.5. -Propiedades Fotocatalíticas de los BiOX.</i>	139
<i>3.5.1. – Degradación fotocatalítica de ácido gálico usando los BiOX (X=F, Cl, Br, I) sintetizados a condiciones optimizadas.</i>	140
<i>3.6.-Reproducibilidad del método de síntesis vía ruta solvotermal para el BiOI.</i>	143
<i>3.7.- Optimización de la degradación fotocatalítica de ácido gálico utilizando BiOI y TiO₂.</i>	149
<i>3.7.1.-Análisis multivariado</i>	149
<i>3.7.2.-Determinación de carbono orgánico total COT.</i>	156
<i>3.8. -Influencia del pH en la actividad fotocatalítica</i>	158
<i>3.9.- Determinación de la estabilidad del oxiyoduro de bismuto (BiOI).</i>	167
<i>3.9.1. -Reciclaje del catalizador.</i>	170
<i>3.9.2.-Ensayos de absorción atómica por generación de hidruros y toxicidad del bismuto.</i>	173
<i>3.10. - Caracterización de los riles de la industria vitivinícola.</i>	175
<i>3.10.1-Pre-tratamiento fotocatalítico de riles de la industria vitivinícola usando BiOI y TiO₂ P-25.</i>	175
<i>3.10.2- Aplicación del pre-tratamiento fotocatalítico de riles de la industria vitivinícola usando BiOI y TiO₂ P-25.</i>	176
CAPÍTULO 4.-CONCLUSIONES	178
CAPÍTULO 5.- PROYECCIONES	180
REFERENCIAS	181
APENDICES	200
ARTÍCULOS Y PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS	222

LISTA DE TABLAS

Tabla I. Resumen diseño experimental (entre paréntesis variables codificadas).	50
Tabla II. Resumen diseño experimental (entre paréntesis variables codificadas).	59
Tabla III. Tarjetas JCPDS de los patrones de DRX de cada uno de los BiOX (X=F, Cl, Br, I).	66
Tabla IV. Características de los BiOI sintetizados a diferentes tiempos de reacción y a temperatura de 120 °C.	78
Tabla V. Señales de FT-IR presentada por los BiOI sintetizados.	81
Tabla VI. Datos de características ópticas de los materiales BiOI sintetizados a diferentes tiempos y a temperatura de 120°C.	83
Tabla VII. Datos cinéticos de los materiales BiOI sintetizados a diferentes tiempos de reacción y a una temperatura de 120 °C.	85
Tabla VIII. Valores de constantes de velocidad experimentales y teóricas al aplicar el diseño CCC para la síntesis solvotermal del BiOF.	93
Tabla IX. Valores de constantes de velocidad experimentales y teóricas al aplicar el diseño CCC para la síntesis solvotermal del BiOCl.	94
Tabla X. Valores de constantes de velocidad experimental y teórica al aplicar el diseño CCC para la síntesis solvotermal del BiOBr.	94
Tabla XI. Valores de constantes de velocidad experimentales y teóricas al aplicar el diseño CCC para la síntesis solvotermal del BiOI.	95
Tabla XII. Tabla ANOVA del análisis multivariado para la optimización de la síntesis solvotermal del BiOF.	96
Tabla XIII. Tabla ANOVA del análisis multivariado para la optimización de la síntesis solvotermal del BiOCl.	96
Tabla XIV. Tabla ANOVA del análisis multivariado para la optimización de la síntesis solvotermal del BiOBr.	96
Tabla XV. Tabla ANOVA del análisis multivariado para la optimización de la síntesis solvotermal del BiOI.	96
Tabla XVI. Valores de R^2 y Q^2 obtenidos en el análisis de varianza ANOVA para la síntesis de los BiOX.	97

Tabla XVII. Valores de rendimiento de síntesis y constante de velocidad (<i>k</i>) calculadas y experimentales obtenidas usando las condiciones óptimas para los BiOX.	103
Tabla XVIII. Resultados del análisis elemental semicuantitativo promedio de los materiales de BiOX sintetizados bajo las condiciones óptimas (126°C y 18 horas).	108
Tabla XIX. Resultados del análisis elemental semicuantitativo promedio de los materiales de BiOX sintetizados a 217°C y 18 horas.	110
Tabla XX. Distribución del tamaño de partícula promedio de los materiales de BiOX sintetizados a 127°C y 18 horas y BiOI obtenido a 217°C y 18 horas.	111
Tabla XXI. Tarjetas JCPDS de los patrones de DRX de cada uno de los BiOX (X=F, Cl, Br, I) sintetizados bajo las condiciones optimizadas.	112
Tabla XXII. Tarjetas JCPDS de los patrones de DRX de cada uno de los BiOX (X=F, Cl, Br, I) sintetizados a altas temperaturas (>200 °C).	114
Tabla XXIII.- Tamaño de cristal de los BiOX obtenidos bajo condiciones óptimas.	118
Tabla XXIV.- Tamaño de cristal de los BiOX que presentaron baja actividad fotocatalítica.	118
Tabla XXV. Valores de temperaturas máximas, pérdidas de peso y masas residuales de los materiales sintetizados bajo las condiciones óptimas.	121
Tabla XXVI. Valores de temperaturas máximas, pérdidas de peso y masas residuales de los materiales sintetizados que presentaron la más baja actividad fotocatalítica.	122
Tabla XXVII. Valores de <i>E_g</i> de los materiales sintetizados bajo las condiciones optimizadas.	124
Tabla XXVIII. Valores de <i>E_g</i> de los materiales obtenidos a 217°C y 18 horas.	127
Tabla XXIX. Valores experimentales y teóricos de propiedades superficiales de los BiOX obtenidos bajo condiciones óptimas.	130
Tabla XXX. Valores experimentales de propiedades superficiales de los BiOX sintetizados a altas temperaturas (>200 °C).	131
Tabla XXXI. Señales de FT-IR presentados por los BiOI sintetizados.	131

Tabla XXXII. Energía de enlace (eV) y su proporción relativas , obtenidas con XPS	137
Tabla XXXIII. Porcentajes de degradación para ácido gálico al utilizar BiOX y el referente comercial TiO ₂ P25.	141
Tabla XXXIV. Porcentajes de degradación para ácido gálico al utilizar BiOX sintetizados a una temperatura de 217°C y 18 horas de reacción solvotermal	142
Tabla XXXV.- Tamaño de cristal del BiOI obtenido en las 3 síntesis utilizando KI	144
Tabla XXXVI.- Tamaño de cristal del BiOI obtenido en las 2 síntesis utilizando [bmim]I.	146
Tabla XXXVII.- Porcentajes de degradación de ácido gálico obtenidos con BiOI/KI en las 3 síntesis.	147
Tabla XXXVIII.- Porcentajes de degradación de ácido gálico obtenidos con BiOI/[bmim]I en las 2 síntesis.	148
Tabla XXXIX. Valores de porcentaje de degradación de ácido gálico a los 5 minutos de reacción fotocatalítica experimentales y teóricos al aplicar el diseño CCC en la degradación de ácido gálico utilizando BiOI.	152
Tabla XL. Valores de porcentaje de degradación de ácido gálico a los 5 minutos de reacción fotocatalítica experimentales y teóricos al aplicar el diseño CCC en la degradación de ácido gálico utilizando TiO ₂ P-25.	153
Tabla XLI. Tabla ANOVA del análisis multivariado en la degradación de ácido gálico utilizando BiOI.	153
Tabla XLII. Tabla ANOVA del análisis multivariado en la degradación de ácido gálico utilizando TiO ₂ P-25.	153
Tabla XLIII. Valores de R ² y Q ² obtenidos en el análisis de varianza ANOVA en la degradación de ácido gálico utilizando BiOI y TiO ₂ P-25.	154
Tabla XLIV. Valores calculados y experimentales de los porcentajes de degradación de ácido gálico a los 5 minutos usando las condiciones fotocatalíticas optimizadas.	157
Tabla XLV. Porcentajes de degradación fotocatalítica de ácido gálico obtenidos en condiciones optimizadas de pH y cantidad de catalizador.	158
Tabla XLVI. Valores de velocidad inicial obtenidos en la degradación fotocatalítica de ácido gálico obtenidos en condiciones optimizadas de pH y cantidad de catalizador.	159

Tabla XLVII. Valores de tiempos de retención (minutos) de los intermediarios formados en la degradación fotocatalítica de ácido gálico usando BiOI y TiO ₂ P-25 bajo condiciones optimizadas de pH y cantidad de catalizador.	160
Tabla XLVIII. Grado de mineralización del ácido gálico utilizando BiOI y TiO ₂ P25.	164
Tabla XLIX. Valores de PIE teóricos y experimentales	165
Tabla L. Datos de Bi obtenidos con absorción atómica por generación de hidruros.	172
Tabla LI. Valores de los parámetros analizados en los Riles de la vitivinícola.	174



LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Niveles de energía resultante del enlace entre: (1) átomos idénticos (orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico); (2) cadenas de 10 átomos; (3) cadena de 2000 átomos; (4) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos. 8
- Figura 2.** Estructura de bandas y distribución de electrones. (a) Metal a 0 K, (b) semiconductor intrínseco 0 K. Esquema simplificado para (c) semiconductor intrínseco a 0 K y (d) semiconductor intrínseco a $T \gg 0$ K. El color gris indica los estados ocupados por electrones; E_F es la energía de Fermi. 10
- Figura 3.** Mecanismo de fotocatalisis y recombinación. En el esquema se indica la banda de valencia, banda de conducción, y la generación del par electrón–hueco. 11
- Figura 4.** Procesos que ocurren en la interfase semiconductor bajo iluminación. 12
- Figura 5.** Esquemización del proceso fotocatalítico en la superficie de una partícula de TiO_2 . 16
- Figura 6.** Representación de la estructura cristalina de BiOI. 23
- Figura 7.** Estructura de BiOX ($X = \text{Br}$), vista desde [010] (izquierda) y de [110] (derecha). 23
- Figura 8.** Bandas de energía prohibida de a) BiOF, b) BiOCl, c) BiOBr y d) BiOI con los estados relajados 5d del Bi. 25
- Figura 9.** Densidad de estados Total y parciales de a) BiOF, b) BiOCl, c) BiOBr y d) BiOI con los estados relajados 5d del Bi. 26
- Figura 10.** Posible proceso de formación de las microesferas de BiOX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). 32
- Figura 11.** Sistema experimental usado en los ensayos fotocatalíticos. 43
- Figura 12.** Espectro de emisión de la lámpara de xenón 6000 K. 44
- Figura 13.** Interpretación geométrica de un planeamiento 2^2 . 46
- Figura 14.** Representación de un planeamiento factorial con puntos estrella. 47
- Figura 15.** Imágenes SEM de los materiales: a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI obtenidos a una temperatura de 160°C y 12 horas de reacción solvotermal. 65

Figura 16. DRX de patrones y de los sólidos : a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI.	67
Figura 17. Perfiles de degradación del ácido cafeíco al utilizar dióxido de titanio (TiO ₂ P-25), Fotólisis y los materiales: a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI obtenidos a una temperatura de 160°C y 12 horas de reacción solvotermal.	69
Figura 18. Perfil de degradación del ácido gentísico al utilizar dióxido de titanio (TiO ₂ P-25), y BiOI obtenido a una temperatura de 160°C y 12 horas de reacción solvotermal.	70
Figura 19. Perfil de degradación del naranja de metilo al utilizar dióxido de titanio (TiO ₂ P-25) y BiOI obtenido a una temperatura de 160°C y 12 horas de reacción solvotermal.	70
Figura 20. Estructura del líquido iónico yoduro de 1-butil-3-metilimidazolium ([bmim]I).	72
Figura 21. Imágenes SEM de las microesferas de BiOI obtenidas a tiempos de a) 2h, b) 6h, c) 12h, d) 24h, e) 30h, f) 48h.	75
Figura 22. a) Imagen SEM ampliada de la estructura de las microesferas de BiOI obtenidas a 24h de reacción. b) EDS de las microesferas de BiOI sintetizadas.	76
Figura 23. Isotermas de adsorción-desorción y Curva de distribución de tamaño de poro de las microesferas sintetizadas utilizando a) 12 horas. b) 24 horas.	78
Figura 24. DRX del patrón y de las microesferas de BiOI obtenidas a tiempos de a) 2h, b) 6h, c) 12h, d) 24h, e) 30h, f) 48h.	79
Figura 25. Espectros de IR de: a) Etilenglicol, b) Líquido iónico [bmim]I, c) Microesferas de BiOI obtenidas a 12 horas de reacción y 120°C.	81
Figura 26. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible y Representación de $Tauc (ahU)^{1/2}$ vs hU (recuadro superior) para realizar el cálculo del band gap (E_g), de las microesferas de BiOI obtenidas a tiempos de: a) 12horas b) 24 horas.	82
Figura 27. Perfiles de degradación de ácido cafeíco en presencia de las microesferas de BiOI sintetizadas utilizando a) 12 horas, b) 24 horas, fotólisis y TiO ₂ P-25 bajo radiación UV-visible.	84
Figura 28. Variación del espectro de absorción UV-visible en el tiempo durante el proceso fotocatalítico en la degradación de ácido cafeíco en solución acuosa.	86

Figura 29. Porcentaje removido de TOC de la solución de ácido caféico que muestran las microesferas obtenidas a) 12 horas b) 24 horas de reacción solvotermal.	87
Figura 30. Reutilización de las microesferas obtenidas a 12 horas de reacción.	88
Figura 31. Posible proceso de formación de las microesferas de BiOX.	90
Figura 32. Superficie de respuesta para la síntesis de BiOF	100
Figura 33. Superficie de respuesta para la síntesis de BiOCl	100
Figura 34. Superficie de respuesta para la síntesis de BiOBr	101
Figura 35. Superficie de respuesta para la síntesis de BiOI.	101
Figura 36. Imágenes SEM de: a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI e) BiOI con [bmim]I sintetizados bajo condiciones optimizadas.	105
Figura 37. Imágenes SEM de: a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI sintetizados a una temperatura de 217°C y 18 horas de reacción solvotermal.	106
Figura 38. Imágenes TEM de: a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI e) BiOI con [bmim]I sintetizados bajo condiciones óptimas.	107
Figura 39. Imágenes EDS de: a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI e) BiOI con [bmim]I sintetizados a bajo condiciones óptimas.	108
Figura 40. Imágenes TEM de: a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI sintetizados a una temperatura de 217°C y 18 horas de reacción solvotermal.	109
Figura 41. DRX de patrones y de los sólidos sintetizados bajo condiciones óptimas: a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI e) BiOI con [bmim]I.	113
Figura 42. DRX de patrones y de los sólidos que presentaron la más baja actividad fotocatalíticas a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI .	115
Figura 43. Perfiles de TGA-DTA de los sólidos sintetizados bajo condiciones óptimas: a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI e) BiOI con [bmim]I.	120
Figura 44. Perfiles de TGA –DTA de los sólidos que presentaron la más baja actividad fotocatalíticas a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI .	122
Figura 45. Graficas de Tauc de los sólidos sintetizados bajo condiciones óptimas: a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI e) BiOI con [bmim]I.	123

Figura 46. Energía de HOMO y LUMO para los halógenos.	125
Figura 47. Gráficas de T_{auc} de los sólidos que presentaron la más baja actividad fotocatalíticas a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI.	126
Figura 48. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poro (recuadro superior) de los sólidos sintetizados bajo condiciones óptimas: a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI e) BiOI con [bmim]I.	128
Figura 49. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poro (recuadro superior) que presentaron la más baja actividad fotocatalíticas a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI.	129
Figura 50. Espectros de IR-TF de los sólidos sintetizados bajo condiciones optimizadas: a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI e) BiOI con [bmim]I.	132
Figura 51. Espectros de IR-TF de los sólidos que presentaron la más baja actividad fotocatalíticas a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI.	133
Figura 52. Voltamperograma cíclico de BiOI sintetizado: a) 126°C/18h/KI. b) 126°C/18h/[bmim]I. c) 217°C/18h/KI.	135
Figura 53. a) Espectro XPS de BiOI. Espectro XPS de alta resolución de b) Bi 4f c) I 3d d) O 1s.	136
Figura 54. Espectro Raman del BiOI sintetizado a 216°C/18h/KI.	138
Figura 55. Perfiles de degradación para ácido gálico utilizando los materiales sintetizados bajo condiciones optimizadas: a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI e) BiOI con [bmim]I f) TiO ₂ P-25.	141
Figura 56. Imágenes SEM de BiOI obtenido usando KI, 126 °C y 18 horas de reacción solvotermal: a) Primera síntesis b) Segunda síntesis c) Tercera síntesis	143
Figura 57. Imágenes SEM de BiOI obtenido usando [bmim]I, 126 °C y 18 horas de reacción solvotermal: a) Primera síntesis b) Segunda síntesis.	144
Figura 58. DRX de BiOI obtenido usando KI, 126 °C y 18 horas de reacción solvotermal: a) Primera síntesis b) Segunda síntesis c) Tercera síntesis.	145
Figura 59. DRX de BiOI obtenido usando [bmim]I, 126 °C y 18 horas de reacción solvotermal: a) Primera síntesis b) Segunda síntesis.	146

Figura 60. <i>Perfiles de degradación de ácido gálico usando BiOI obtenido usando KI, 126 °C y 18 horas de reacción solvotermal: a) Primera síntesis b) Segunda síntesis c) Tercera síntesis.</i>	147
Figura 61. <i>Perfiles de degradación de ácido gálico usando BiOI obtenido usando [bmim]I, 126 °C y 18 horas de reacción solvotermal: a) Primera síntesis b) Segunda síntesis.</i>	148
Figura 62. <i>Espectros UV-visible obtenidos en la degradación de ácido gálico bajo condiciones de pH y cantidad de catalizador: a) BiOI/KI b) TiO₂ P-25.</i>	150
Figura 63. <i>Perfiles de degradación de ácido gálico bajo condiciones optimizadas de pH y cantidad de catalizador: a) BiOI/KI b) BiOI/[bmim]I c) TiO₂ P-25.</i>	151
Figura 64. <i>Superficie de respuesta en la degradación del ácido gálico utilizando BiOI.</i>	156
Figura 65. <i>Superficie de respuesta en la degradación del ácido gálico utilizando TiO₂ P-25.</i>	156
Figura 66. <i>Perfiles de degradación de ácido gálico bajo condiciones de pH y cantidad de catalizador: a) BiOI/KI b) BiOI/[bmim]I c) TiO₂ P-25.</i>	158
Figura 67. <i>Determinación de la velocidad inicial en la degradación de ácido gálico usando BiOI/KI, BiOI/[bmim]I y TiO₂ P-25.</i>	159
Figura 68. <i>Mecanismos propuestos para la degradación oxidativa de ácido gálico</i>	161
Figura 69. <i>Perfiles de mineralización de ácido gálico obtenidos bajo condiciones optimizadas de pH y cantidad de catalizador: a) BiOI/KI b) BiOI/[bmim]I c) TiO₂ P-25.</i>	163
Figura 70. <i>Efecto del pH sobre el potencial zeta en presencia de BiOI sintetizado a 126°C/18h y KI.</i>	166
Figura 71. <i>Posibles estructuras de los complejos formados en la superficie en el proceso de adsorción de ácido gálico sobre a) TiO₂ P-25 (pH= 8) b) BiOI (pH=3,2).</i>	166
Figura 72. <i>Efecto del pH sobre el porcentaje de degradación del ácido gálico en presencia de BiOI sintetizados a 126 °C -18 h utilizando KI .</i>	168

Figura 73. Esquema de la protonación/desprotonación del ácido gálico a diferentes valores de pH y esquema de la carga superficial del BiOI sintetizado a diferentes valores de pH.	168
Figura 74. Reutilización de las microesferas sintetizadas a 126°C/18h/KI.	169
Figura 75. DRX de microesferas sintetizadas a 126°C/18h/KI. Antes y después de la reacción fotocatalítica.	170
Figura 76. Imágenes SEM de microesferas sintetizadas a 126°C/18h/KI: a) antes b) después de la reacción foto catalítica.	170
Figura 77. IR-TF DRX de microesferas sintetizadas a 126°C/18h/KI. Antes y después de la reacción fotocatalítica.	171
Figura 78. Perfiles de degradación de los riles vitivinícolas bajo condiciones optimizadas de pH y cantidad de catalizador: a) BiOI/KI b) TiO ₂ P-25.	176
Figura 79. Perfiles de COT de los riles vitivinícolas bajo condiciones optimizadas de pH y cantidad de catalizador: a) BiOI/KI b) TiO ₂ P-25.	177



RESUMEN

En la presente investigación se obtuvieron semiconductores nanoestructurados de BiOX (X= F, Cl, Br, I) utilizando una ruta de síntesis solvotermal en presencia de etilenglicol como solvente, y como fuente de haluro, la sal inorgánica KX (X= F, Cl, Br, I) o el líquido iónico yoduro de 1-butil-3-metilimidazolio ([bmim]I).

Ensayos preliminares permitieron determinar que era posible la obtención de microesferas de BiOX utilizando una ruta solvotermal. Además, los ensayos fotocatalíticos previos realizados con ácido cafeico, muestra que los mejores perfiles de degradación del contaminante modelo, se obtienen al utilizar el material BiOI. Este material frente a todos los contaminantes orgánicos utilizados para evaluar su actividad fotocatalítica (ácido gentísico, naranja de metilo y ácido cafeico), presenta mayores porcentajes de degradación que el TiO₂ P-25 (referente comercial), al utilizar radiación solar simulada.

Las condiciones optimizadas de temperatura y tiempo de reacción solvotermal para cada uno de los BiOX, fueron obtenidas utilizando análisis multivariado, mediante un modelo circunscrito central compuesto (CCC). Como factor de respuesta se escogió la constante de velocidad que se obtiene en la degradación fotocatalítica de ácido gálico a 60 minutos bajo radiación solar simulada.

La influencia de las variables experimentales (temperatura y tiempo) en la síntesis solvotermal se determinaron usando polinomios de respuesta y los valores óptimos de estas variables en el rango de estudio (temperatura: 160-200 °C y tiempo: 12-24 h) fueron determinados por el método de superficie respuesta. Los valores optimizados de las variables evaluadas para la síntesis vía ruta solvotermal para cada uno de los BiOX fueron: BiOF 116°C-18h, BiOCl 154°C-18h, BiOBr 144 °C-18h y BiOI 126°C-18h.

Además, con las condiciones optimizadas determinadas se sintetizó otro material de BiOI utilizando el líquido iónico yoduro de 1-butil-3-metilimidazolium ([bmim]I) como

fuentes de yoduro, para comparar la microestructura y actividad fotocatalítica con su homólogo obtenido con la sal inorgánica KI.

Los materiales de BiOX sintetizados bajo las condiciones optimizadas y los que presentaron la más baja actividad fotocatalítica (obtenidos a temperatura > 200 °C) al desarrollar el diseño estadístico, fueron caracterizados por diversas técnicas como: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectrómetro de energía dispersiva (EDS), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), fisisorción de nitrógeno mediante el método BET. Adicionalmente, el BiOI también fue caracterizado utilizando Voltametría cíclica (VC), espectrometría de fotoelectrones (XPS) y análisis Raman.

Con relación a la actividad fotocatalítica, en esta investigación, también se optimizaron las variables pH y cantidad de catalizador en la degradación de ácido gálico, tanto para el BiOI y como para el referente comercial TiO_2 *Evonik* P-25. Los valores optimizados de estas variables fueron: pH= 3,2 – 561 [ppm] y pH=8,0 – 632 [ppm] para BiOI y TiO_2 respectivamente.

Se determinaron los valores de los puntos isoeléctricos (PIE) teóricos y experimentales de cada uno de los BiOX obtenidos bajo las condiciones optimizadas con el modelo estadístico. Estos valores de PIE no se encuentran a la fecha reportados en la literatura, y con esta investigación se determinó que todos se encuentran en el rango ácido.

Los perfiles de degradación del ácido gálico realizados en condiciones fotocatalíticas optimizadas, determinaron que el semiconductor BiOI presenta mayor actividad que el referente comercial (TiO_2 *Evonik* P-25). Además, el pre-tratamiento fotocatalítico de los riles de la industria vitivinícola, muestra igualmente que se obtiene mayor degradación y mineralización de estos efluentes al utilizar el BiOI que el referente comercial.

SUMMARY

In this investigation BiOx nanostructured semiconductors (X = F, Cl, Br, I) were obtained using a solvothermal synthesis route in the presence of ethylene glycol as a solvent, and as a source of halide, the inorganic salt KX (X= F, Cl, Br, I) or the ionic liquid of 1-butyl-3-methylimidazolium ([bmim] I) iodide.

Preliminary tests allowed determining that it was possible to obtain BiOX microspheres using a solvothermal route. Moreover, previous photocatalytic studies with caffeic acid, show that the best degradation profiles of the contaminant model are obtained by using the BiOI material. This material before all organic pollutants used to evaluate their photocatalytic activity (gentisic acid, methyl orange and caffeic acid), presents higher degradation than TiO₂ P-25 (commercial reference), when using simulated solar radiation.

The optimized conditions of temperature and solvothermal reaction time for each of the BiOX, were obtained using multivariate analysis, by means of a central composed circumscribed model (CCC). The speed constant obtained in the catalytic degradation of gallic acid to 60 minutes under simulated solar radiation was chosen as a response factor.

The experimental variables influence (temperature and time) in the solvothermal synthesis were determined using response polynomials and optimum values of these variables in the study range (temperature: 160-200 ° C and time: 12-24 h) were determined by the response surface method. The variables optimized values evaluated for the synthesis via solvothermal route for each of the BiOX were: BiOF 116°C-18h, BiOCl 154°C-18h, BiOBr 144 °C-18h y BiOI 126°C-18h.

In addition, with certain optimized conditions another BiOI material was synthesized using the ionic liquid of 1-butyl-3-methylimidazolium ([bmim] I) iodide as

a iodide source, for comparing the microstructure and photocatalytic activity with its counterpart obtained with the inorganic salt KI.

BIOX's Materials synthesized under optimized conditions and those with the lowest photocatalytic activity (obtained at temperature > 200 ° C) when developing the statistical design were characterized by various techniques such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) attached with energy dispersive spectrometer (EDS), thermogravimetric analysis (TGA), fourier transform infrared spectrometry (FTIR), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), nitrogen physisorption by the BET method. Additionally, BiOI was also characterized using cyclic voltammetry (CV), photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman analysis.

In relation to the photocatalytic activity, in this research, the pH variables and hardener quantity were also optimized in gallic acid degradation for both BiOI and for the commercial reference TiO₂ Evonik P-25. The optimized values of these variables were: pH= 3,2 – 561 [ppm] and pH=8,0 – 632 [ppm] to BiOI y TiO₂ respectively.

Isoelectric, theoretical and experimental points (IEP) values were determined of each BiOX obtained under the conditions optimized in the statistical model. These IEP values are not reported to date in the literature, and with this research, it was determined that they all are in the acid range.

The degradation profiles of gallic acid performed in optimized photocatalytic conditions, determined that BiOI semiconductor presents greater activity than the commercial reference (TiO₂ Evonik P-25). In addition, the photocatalytic pre-treatment of wine industry wastewaters shows that obtained higher degradation and mineralization of these effluents to use BiOI that the commercial reference.

CAPITULO 1. –INTRODUCCIÓN

1.1. - Procesos Avanzados de Oxidación

El crecimiento industrial actualmente continúa generando perjuicios al medio ambiente en varios aspectos, sin embargo, los métodos de tratamiento para promover la descontaminación de las aguas residuales de diversos orígenes ha aumentado en las últimas décadas.

Aunque las aguas contaminadas por la actividad humana pueden en general ser tratadas eficientemente utilizando plantas de tratamiento biológico, muchas veces estas no son eficientes para cumplir con los requerimientos exigidos por la normativa ambiental.

Es por esta razón, que los tratamientos fisicoquímicos conocidos como procesos de oxidación avanzados (POA), son una alternativa muy atractiva para complementar el tratamiento de aguas residuales que contienen sustancias difíciles de degradar [1-3].

Los POA han demostrado según diversas investigaciones una alta eficiencia en la degradación de varios contaminantes en medios como suelo, agua y aire [4-7]. Estos procesos generan especies de gran poder oxidativo, principalmente radical hidroxilo (OH^{\bullet}), el cual puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, el cual posee una alta efectividad para la oxidación de materia orgánica [8].

Los POA son capaces de generar cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Estos procesos presentan varias ventajas, las principales son:

- a) Presentar reacciones de óxido reducción que en la mayoría de los casos transforman los contaminantes en productos inocuos.

- b) Ser muy poco selectivos, permitiendo el tratamiento de una amplia gama de contaminantes [9, 10].

Los POA son especialmente útiles como pre-tratamiento para contaminantes resistentes a la biodegradación o como procesos de post-tratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores [3].

Entre los métodos POA más investigados en los últimos años para remediación ambiental se encuentra la foto-oxidación en sus dos variantes: fotólisis y fotocátalisis [11].

La fotólisis para la degradación de contaminantes disueltos en el agua se basa en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, este proceso provoca la ruptura de enlaces químicos transformando la estructura inicial de los contaminantes [12].

La fotocátalisis puede ser definida como la aceleración de una reacción por la presencia de un catalizador activado mediante luz. Ésta puede ser clasificada en dos tipos:

- La fotocátalisis homogénea, se realiza en una sola fase. En este proceso, el catalizador está en solución con los reactivos.
- En la fotocátalisis heterogénea interviene más de una fase, por lo regular el catalizador es un sólido y los reactivos o productos están en forma líquida o gaseosa [13].

La fotocátalisis heterogénea es conocida como una tecnología verde porque brinda la posibilidad de usar radiación solar como fuente primaria de energía para activar el proceso, permitiendo con ello la remoción de diferentes contaminantes especialmente de compuestos orgánicos [14]. Lo anterior, le otorga a la fotocátalisis

heterogénea un importante valor medio ambiental y a su vez constituye un claro ejemplo de tecnología económica y sostenible.

En esta investigación se escogió la fotocatalisis heterogénea porque es una tecnología no selectiva que puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes, como es el caso de varias aguas residuales agrícolas, generadas en las industrias del aceite de oliva, las de procesamiento de vinos, entre otras. Además, como el catalizador se encuentra en suspensión puede ser reutilizado varias veces.

1.2.- Fotocatálisis Heterogénea

El proceso de fotocatalisis heterogénea se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y un medio que puede ser acuoso o gaseoso [15].

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos, generalmente óxidos, 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; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, lo que da lugar a bandas: de valencia y conducción. Estas bandas están separadas por una diferencia de energía prohibida, *band gap*.

La construcción de los niveles de energía se esquematiza en la Figura 1; su número dependen principalmente del número de átomos que participan en la red, los que ponen en juego sus orbitales de valencia (el solapamiento de ellos es un factor gravitante en las características físicas del compuesto semiconductor).

A medida que el número de átomos se incrementa, el número de niveles de energía aumenta, sin embargo, la dispersión de las energías parece aumentar más lentamente, y casi es constante para cadenas largas; esto da lugar a un continuo de niveles o bandas de energía. Esto sucede por ejemplo, para una red infinita: la

diferencia entre dos estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de densidad de estados.

En la Figura 1, se ve cómo se generan dos bandas separadas por un *gap* de energía (ΔE). Estas se conocen como banda de valencia (BV), de menor energía y la banda de conducción (BC), de mayor energía.

Ambas bandas surgen del solapamiento de los orbitales atómicos de la capa de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (en inglés, *highest occupied molecular orbital*, HOMO, y *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO).

La función de densidad de estados de energía (*DEE*) representa la cantidad de niveles comprendidos en un intervalo infinitesimal [16].

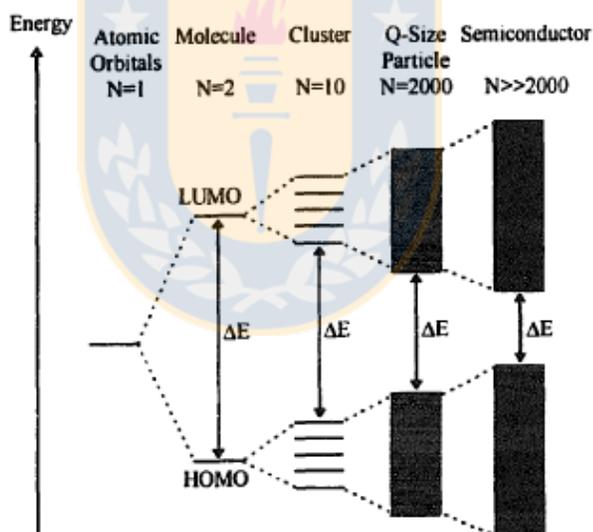


Figura 1. Niveles de energía resultante del enlace entre: (1) átomos idénticos (orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico); (2) cadenas de 10 átomos; (3) cadena de 2000 átomos; (4) es la densidad de estados de energía (*DEE*) para una cadena infinita de átomos.

En el estado fundamental, y a temperatura de 0 K, los electrones ocupan estos niveles electrónicos (respetando el principio de Pauli) hasta un determinado valor de

energía, denominado nivel de fermi (E_F), quedando los estados con mayor energía que E_F desocupados, como se esquematiza en la Figura 2.

A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de E_F , y la fracción de estados ocupados se extiende hasta $E_F + k_B T$ (k_B es la constante de Boltzmann y T , la temperatura). Consecuentemente, en la capa de valencia se desocupa una fracción equivalente de estados en el intervalo $E_F - k_B T$ [17].

La posición de la energía de Fermi, E_F (nivel más alto ocupado a 0 K) con respecto a las bandas de valencia y de conducción es diferente para los metales, semiconductores y aislantes. Para los primeros, E_F cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida o gap (E_g) [18].

La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho del gap. Para un aislante este gap es muy grande por lo que los electrones permanecen en la banda de valencia, mientras que para un semiconductor, es lo suficientemente pequeño para que, a través de la entrega de energía, ya sea térmica o radiación electromagnética, ellos sean excitados a la banda de conducción [19].

La fotocatalisis heterogénea es un proceso iniciado por absorción de energía de determinada longitud de onda por el semiconductor, provocando la generación de pares electrón-hueco (e_{cb}^- , h_{vb}^+) en las partículas del fotocatalizador.

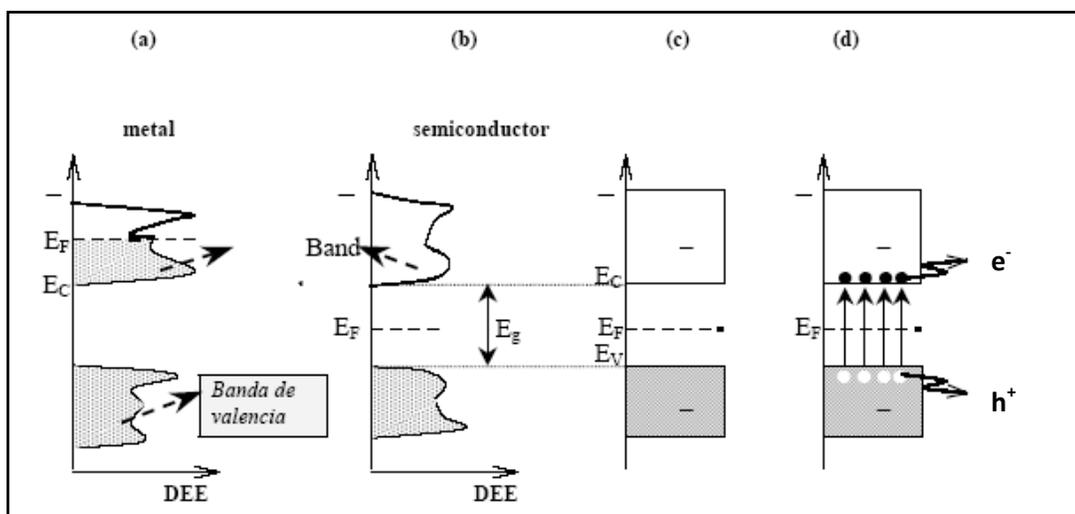


Figura 2. Estructura de bandas y distribución de electrones. (a) Metal a 0 K, (b) semiconductor intrínseco 0 K. Esquema simplificado para (c) semiconductor intrínseco a 0 K y (d) semiconductor intrínseco a $T \gg 0 K$. El color gris indica los estados ocupados por electrones; E_F es la energía de Fermi.

Cuando un fotón con una energía $h\nu$, igual o superior al gap, (E_g), es absorbido por el sistema, se promueve un electrón, de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC) (Figura 3). Como resultado se obtiene la formación de huecos (h_{vb}^+) en la banda de valencia (BV), y electrones (e_{cb}^-) en la banda de conducción (BC) [20].

Estos pares electrón-hueco formados provocan reacciones tipo REDOX sobre las moléculas en solución. La idea que subyace a este proceso es que las moléculas disminuyen su complejidad molecular, reduciendo así su grado de peligrosidad. Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden moverse libremente dentro de la red del semiconductor. Asimismo, también pueden desplazarse los huecos, que han quedado en la banda de valencia [21].

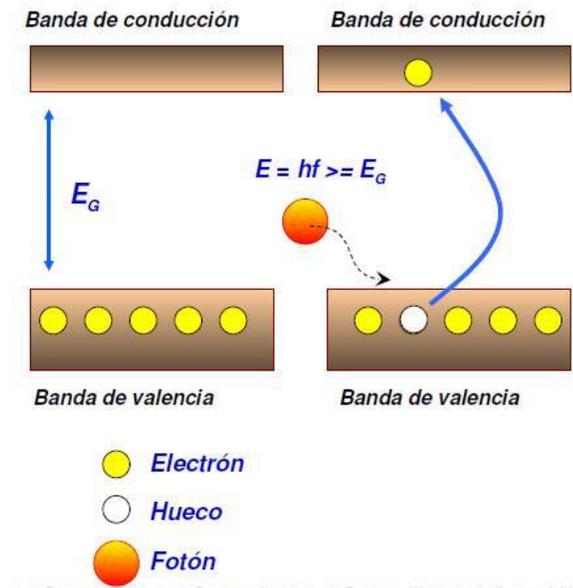


Figura 3. Mecanismo de fotocatalisis y recombinación. En el esquema se indica la banda de valencia, banda de conducción, y la generación del par electrón–hueco.

La Figura 4 muestra los diferentes caminos que se pueden seguir los pares electrón-hueco en el proceso de fotocatalisis. En los procesos (a) y (b), los pares (e_{cb}^- , h_{vb}^+) en la superficie son captados por sustanciasceptoras (OX^2) o dadoras de electrones (**Red**¹); esto ocurre en el corto tiempo de vida media que ellos poseen (dada su inestabilidad).

Después de esto, los pares que no logren reaccionar, seguirán un proceso de recombinación acompañado de disipación de energía en forma de calor, lo cual puede ocurrir tanto en la superficie como en el seno de la partícula: procesos (c) y (d).

Es importante señalar que la recombinación es perjudicial para la eficiencia del proceso de fotocatalisis, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor [22-24].

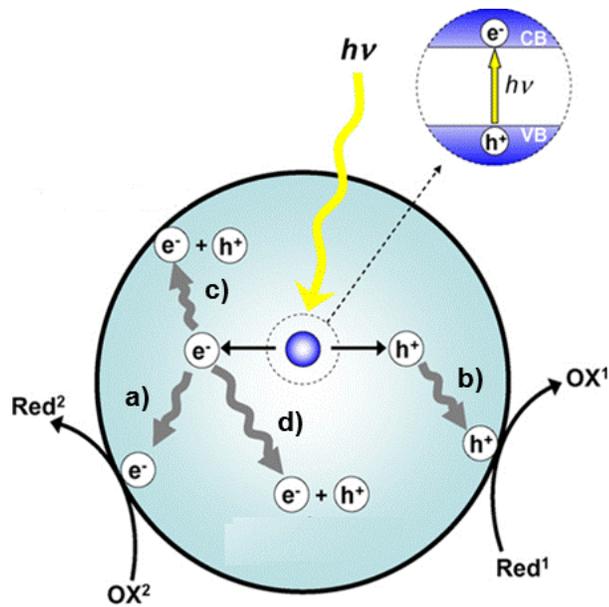
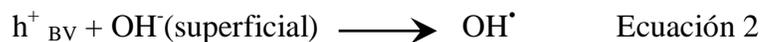
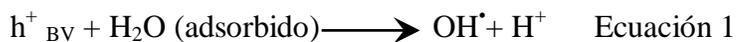


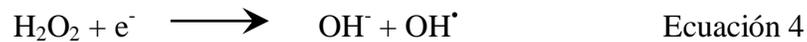
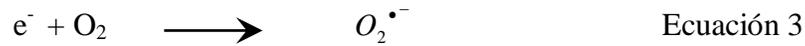
Figura 4. Procesos que ocurren en la interface del semiconductor bajo iluminación.

En la aplicación del proceso de fotocátalisis al tratamiento de aguas, los huecos fotogenerados pueden oxidar al contaminante por contacto directo de este con la superficie del catalizador, o pueden reaccionar primero con especies como el agua o el anión hidroxilo (OH^-) dando lugar a la formación del radical OH^\bullet , que posteriormente oxidará al contaminante, como se observa en las siguientes ecuaciones:



Al mismo tiempo, los electrones generados pueden reaccionar con algún agente oxidante, usualmente con el oxígeno presente en el aire o disuelto en solución, dado que el proceso fotocatalítico se lleva normalmente a cabo en ambientes aerobios.

Cuando el O_2 es reducido por un electrón (Ecuación 3) se convierte en radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$). Además, se pueden agregar otras especies como el peróxido de hidrógeno para favorecer esta reacción y con esto, la eficiencia del proceso fotocatalítico global.



Si las aguas contienen iones, los electrones foto-inducidos pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo, e incluso precipitarlos como metales sobre el semiconductor:



Como puede deducirse, dado que el proceso completo implica por lo menos una reacción de oxidación y una de reducción, es necesario la presencia de ambos tipos de especies: oxidante y reductora [25].

1.3.- Parámetros que influyen en un proceso fotocatalítico.

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de fotocatalisis y como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. A continuación se mencionan algunos de los más importantes:

- ✓ Intensidad de la radiación. La radiación es la fuente que provee la energía necesaria para iniciar el proceso fotocatalítico, por lo que es indispensable establecer el rango de radiación (UV, Visible o UV-visible) con que debe

irradiarse la solución para lograr un aprovechamiento óptimo de la energía suministrada. Variables como el tipo de radiación y el flujo de fotones deben tenerse muy en cuenta en los tratamientos [26].

- ✓ Oxígeno disuelto. El oxígeno contribuye a disminuir la recombinación del electrón – hueco generado y además forma radicales muy reactivos del tipo O_2^{\cdot} . La concentración de oxígeno afecta directamente velocidad de reacción la cual aumenta con la presión parcial del oxígeno en el agua. Inyección de oxígeno en el reactor no siempre es necesaria. A altas velocidades de flujo o con recirculación se obtiene esa condición; de esta manera, el agua recupera el oxígeno consumido, bien sea por estar abierto a la atmósfera o mediante la agitación [27].
- ✓ pH. La importancia del pH de la solución en las reacciones fotocatalíticas se debe a que este determina las propiedades de la carga superficial del fotocatalizador y el tamaño de los agregados que este forma [28]. Debe trabajarse a un pH diferente al punto isoeléctrico donde la superficie del material no está cargada; por debajo de este valor el material se carga positiva y por encima de este valor, el catalizador se carga negativamente. Valores cercanos a la neutralidad no tienen efecto significativo sobre la operación. Un análisis detallado del pH óptimo no solo incluye su incidencia sobre el sustrato inicial sino también la incidencia que tiene el mismo sobre el resto de los compuestos intermedios generados en la degradación [29].
- ✓ Características del catalizador. Uno de los aspectos más críticos a considerar es la alta probabilidad de recombinación del par hueco-electrón, proceso que compite con la separación de las cargas fotogeneradas. Para reducir al máximo este factor, y con ello favorecer la actividad fotocatalítica de los materiales, es fundamental tener en cuenta las siguientes propiedades de los

fotocatalizadores: tamaño de partícula, área superficial y cristalinidad [30].

En general, son características ventajosas y deseables de un fotocatalizador que posea una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme y una forma esférica de las partículas [31].

1.4.- Catalizadores usados en fotocátalisis heterogénea.

Los materiales más utilizados como fotocatalizadores son comúnmente óxidos metálicos, los cuales representan una amplia clase de semiconductores de interés. En los últimos años se ha venido empleando una variedad de óxidos tanto binarios [32] como ternarios [33].

1.4.1.- Dióxido de titanio (TiO₂) como fotocatalizador

El material que más se ha utilizado como catalizador en fotocátalisis heterogénea, en investigaciones y aplicaciones para la remediación del ambiente, especialmente en el tratamiento de aguas residuales, es el dióxido de titanio (TiO₂) P-25 actualmente de la compañía *Evonik*.

El uso masivo de este semiconductor se debe a que presenta una alta actividad fotocatalítica [34]. El producto que es altamente comercializado es una mezcla de las fases cristalinas anatasa-rutilo en proporción 80:20 en un 99.5 % de pureza, posee un área superficial de $50 \pm 15 \text{ m}^2$ y un diámetro promedio de partícula de 21 nm, en solución se encuentra típicamente en agregados primarios de 0.1 μm de diámetro [35].

Cabe señalar que el TiO₂ puede cristalizar en tres estructuras diferentes: rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal) y brookita (ortorrómbico), siendo la anatasa

termodinámicamente menos estable que la rutilo. Sin embargo, el TiO_2 *Evonik* P-25 muestra mayor eficiencia fotocatalítica que las partículas de rutilo y anatasa aisladas, esto se debe a que en el proceso de síntesis de este material (*Aerosil*) las partículas de anatasa y rutilo crecen en diferentes núcleos, pero en estrecha proximidad. Además, la fase rutilo se forma en la superficie de las partículas de anatasa, de esta manera, la absorción de la radiación por este material se atribuye a los iones Ti^{3+} que actúan como donantes, los cuales se encuentran presentes en la fase rutilo [36].

En la Figura 5, se representa de manera esquemática los procesos químicos que tienen lugar en una partícula de dióxido de titanio (TiO_2), cuando éste es excitado con radiación en la región ultravioleta (200-400 nm) [37].

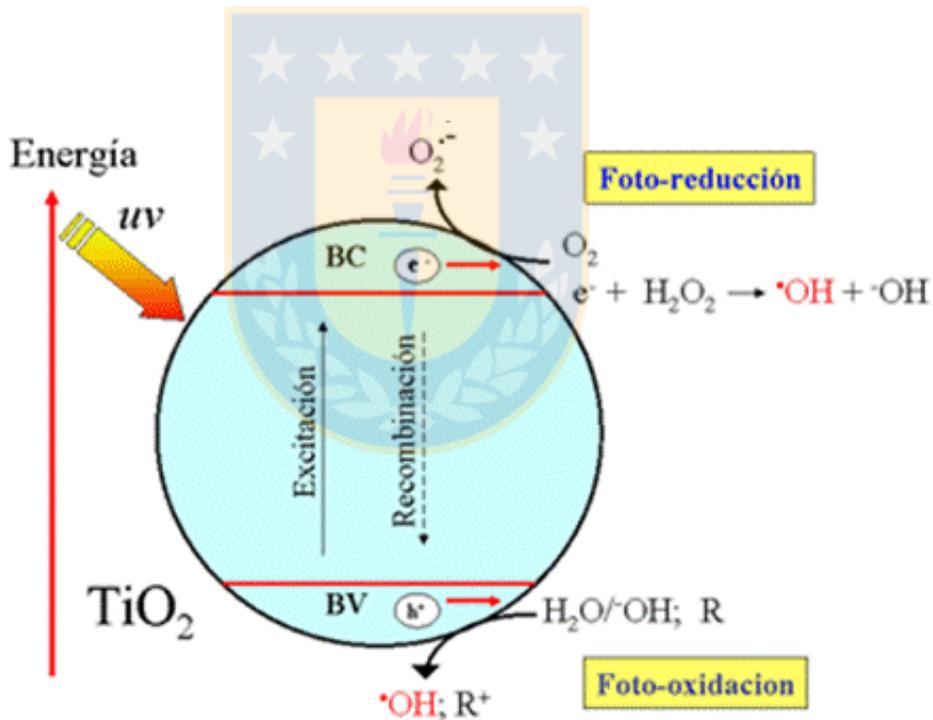
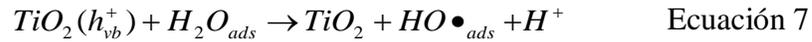


Figura 5. Esquemática del proceso fotocatalítico en la superficie de una partícula de TiO_2 .

Se debe considerar que el proceso de fotocatalisis heterogénea involucra una compleja secuencia de reacciones. Las ecuaciones 6-11 representan un ejemplo de esto, simplificado para el caso del TiO_2 :



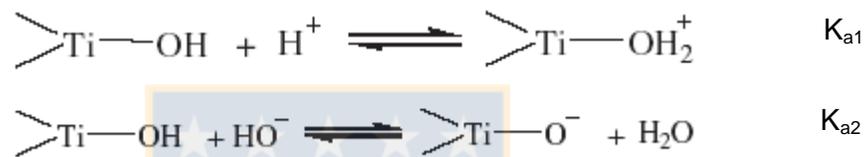
La ecuación 6, representa el primer paso que activa todo el proceso fotocatalítico, donde la excitación fotónica del catalizador permite la formación de los pares electrón-hueco (e_{cb}^- - h_{vb}^+). Lo anterior, es seguido por la formación de radicales reactivos (por ejemplo $OH\bullet$) en la superficie del semiconductor, como se muestra en las ecuaciones 7 y 8.

La ecuación 9, señala la oxidación directa de especies donantes de electrones (D), generándose un catión radical, que posteriormente continúa su cadena de oxidación. Por otro lado, los electrones fotogenerados pueden reaccionar con aceptores de electrones, tales como oxígeno adsorbido o disuelto en agua (ecuación 10).

El proceso de captura de los huecos ocurre en una escala de tiempo de los 10-100 ns, mientras que el proceso de captura de los electrones es mucho más rápido y

requiere sólo de algunos cientos de picosegundos [38]. Además, la ecuación 11, muestra que los electrones y los huecos pueden recombinarse, disipando energía en forma de calor [39, 40].

Es importante destacar que la superficie del TiO_2 es anfótera, para el caso de este semiconductor el principal grupo funcional anfótero es el titanol (TiOH). Los grupos hidroxilo de la superficie del TiO_2 presentan el siguiente equilibrio ácido-base (Ecuación 12):



Ecuación 12

Donde K_{a1} es la constante de acidez de la primera disociación ácida y K_{a2} es la constante de acidez de la segunda disociación ácida. El pH en el punto de carga cero (zero point charge), pH_{zpc} , viene dado por la mitad de la suma de los dos pK_a superficiales:

$$\text{pH}_{zpc} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) \quad \text{Ecuación 13}$$

Teniendo en cuenta que el TiO_2 tiene su punto isoeléctrico alrededor de $\text{pH}=6$, este semiconductor presenta una carga superficial de carácter positivo a valores inferiores de este valor de pH y una carga superficial negativa a valores superiores [41].

Las aplicaciones en las que se ha empleado el TiO_2 P-25 son amplias, entre la que se destacan los tratamientos para descontaminar aguas con presencia de

herbicidas, insecticidas, polímeros, medicamentos, colorantes, entre otros contaminantes orgánicos [42].

El uso frecuente del (TiO₂) P-25 se debe a su fuerte poder oxidante, su inercia química y biológica, su alta estabilidad a la corrosión química, su actividad catalítica en todo el rango de pH; además, es un material de bajo costo y no tóxico.

Sin embargo, debido a su gap de energía (3.20 [eV]) su activación demanda radiación ultravioleta ($\lambda < 390$ nm), la cual corresponde únicamente a un 5% del espectro solar. Esto limita en forma importante su eficiencia bajo luz solar. Otra de las desventajas de este semiconductor es la alta tasa de recombinación de los pares electrón-hueco, que se presenta en el proceso fotocatalítico [43, 44].

Considerando lo anterior, se han desarrollado varias investigaciones con el objetivo de superar las limitaciones del TiO₂. Así, se ha realizado la modificación de este semiconductor mediante dopaje adicionando metales de transición (Cr, Fe, Ni, etc) y no metales (N, C, S, B, entre otros) [45], acoplamiento con otros semiconductores, procesos de sensibilización y otras variables estratégicas [46, 47].

Pese a lo anterior, la actividad fotocatalítica del TiO₂ modificado sigue siendo menor al utilizar radiación visible, debido a que ésta no se absorbe eficientemente.

En resumen, las estrategias desarrolladas para modificar el TiO₂, han brindado sólo pequeñas mejoras en la fotoactividad de este material, logrando un leve aumento en la absorción de la luz visible [48]. Sin embargo, estas no se relacionan directamente con la velocidad de reacción y, a menudo, las especies adicionadas funcionan como centros de recombinación electrón-hueco, haciendo ineficiente el proceso [49].

Considerando lo anterior, diversas investigaciones se han realizado para encontrar materiales alternativos al semiconductor tradicional más utilizado (TiO₂), siendo actualmente indispensable el desarrollo de nuevos fotocatalizadores eficientes bajo radiación visible.

1.4.2- Fotocatalizadores alternativos al TiO₂

Existen otros materiales que, al igual que el TiO₂, se han reportado que tienen actividad fotocatalítica, algunos ejemplos son: ZnO, SnO₂, ZnS y V₂O₅. [50, 51].

Además, se han realizado diversos trabajos con el fin de desarrollar fotocatalizadores que presentan actividad fotocatalítica bajo radiación visible, con el fin de aprovechar de esta manera la región visible del espectro solar, algunos son compuestos binarios como: Bi₂O₃, WO₃, CdS, Fe₂O₃, óxidos ternarios como los vanadatos (Ag₃VO₄, BiVO₄), Indatos (CaIn₂O₄, BaIn₂O₄), Bi₂WO₆ y BiMoO₆ [52].

De los materiales mencionados anteriormente, el tipo de semiconductores que más han llamado la atención son los fotocatalizadores que contienen bismuto, debido a que presentan una alta actividad catalítica para la degradación de contaminantes orgánicos bajo radiación visible, y en algunos casos esta actividad es mayor a la que presenta el TiO₂ P-25. Además, la mayoría de los fotocatalizadores que contienen bismuto tienen una buena estabilidad [53]. Igualmente, cabe destacar, que el bismuto es uno de esos elementos considerados seguros, ya que no es tóxico (Ver sección 1.5) y no es cancerígeno a pesar de su condición de metal pesado.

1.4.3.- Fotocatalizadores a base de bismuto: activos bajo radiación visible.

El bismuto ocupa el lugar número 73 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre y es tan escaso como la plata. Es un elemento que se encuentra en el grupo 15 del sistema periódico, su número atómico es el 83 y su masa atómica es 208.98, es el más metálico y el menos abundante de los elementos de la familia de nitrógeno.

El Bi se ha considerado durante mucho tiempo como el elemento con la más alta masa atómica que es estable y recientemente se considera el metal “verde” de la

tabla periódica por su baja toxicidad, en comparación con otros metales pesados como el plomo o el mercurio [54].

Su configuración electrónica es $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$, tiene estados de oxidación +3 o +5, forma compuestos trivalentes y pentavalentes, siendo los trivalentes los más comunes. El estado de oxidación +5 se encuentra con menos frecuencia. Lo anterior, porque el átomo de bismuto por lo general utiliza los tres electrones 6p en la formación de enlaces y conserva los dos electrones 6s como un par inerte [55].

Las propiedades físicas y químicas del bismuto le otorgan diversas aplicaciones en el área de la ingeniería y medicina, sin embargo, su interés fotocatalítico radica en su configuración electrónica.

Considerando lo anterior, se debe tener en cuenta que la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores está relacionada con la composición de la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV) en el material.

En los óxidos metálicos típicos, la parte inferior de las bandas de conducción, están constituidas principalmente por orbitales d vacíos de los metales de transición, y la parte superior de la banda de valencia, consta del orbital 2p del oxígeno, como consecuencia la brecha energética prohibida entre las dos bandas (band gap) es demasiado grande para lograr capturar la radiación visible.

En el caso del dopaje de un fotocatalizador con otros elementos que tienen un orbital atómico con una energía potencial más alta que el orbital 2p del oxígeno se introducen en el óxido metálico, nuevos orbitales híbridos pueden formarse en la banda de valencia en lugar del orbital O 2p puro, esto hace que la energía de la banda de valencia aumente y se genere un band gap adecuado para que el material pueda absorber luz visible [56].

En el caso de los óxidos ternarios la alta actividad fotocatalítica se atribuye a la hibridación de los orbitales 6s del Bi y los orbitales 2p del O, que hace la banda de

valencia dispersa favoreciendo la movilidad de los fotohuecos y por consiguiente la reacción de oxidación [52].

Entre los fotocatalizadores semiconductores que contienen Bi se encuentran: óxido de bismuto, titanato de bismuto, tungstato de bismuto, vanadato de bismuto y oxihaluro de bismuto. Es importante mencionar que muchos de ellos tienen alta actividad fotocatalítica [57, 58].

Sin embargo, entre los materiales reportados, actualmente los más atractivos y que se han estudiado en los últimos años como potenciales candidatos para aplicaciones fotocatalíticas, son los denominados oxihaluros de bismuto (BiOX ($X = \text{F, Cl, Br, I}$)).

Estos materiales presentan una alta actividad fotocatalítica bajo radiación ultravioleta (UV) o visible [59]. Las actividades fotocatalíticas de estos prometedores materiales se puede deber a su estructura cristalina y a las correspondientes propiedades electrónicas y ópticas.

1.4.4.- Oxihaluros de bismuto (BiOX ($X = \text{F, Cl, Br, I}$))

Estos materiales son sistemas ternarios, que involucran átomos de los grupos 15, 16 y 17 de la tabla periódica, los cuales cristalizan con estructura tetragonal tipo *matlockite* (Figura 6); estos compuestos tienen una estructura tetragonal con grupo espacial $P4/nmm$ y número 129 [59,60].

Este material, cristaliza en estructuras de capas únicas que consiste en $[X - \text{Bi} - \text{O} - \text{Bi} - X]$, capas "sándwich" que se encuentran juntas por la interacción no enlazante (fuerzas de van der Waals) a través de los átomos de X a lo largo del eje c, como se observa Figura 7 [60, 61].

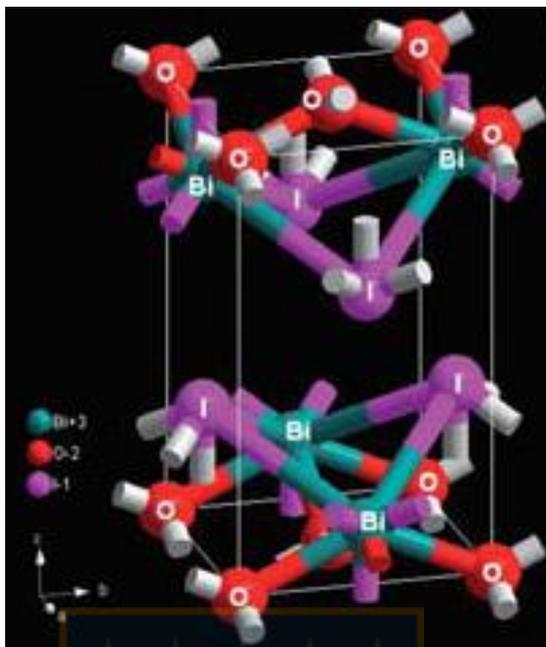


Figura 6. Representación de la estructura cristalina de BiOI.

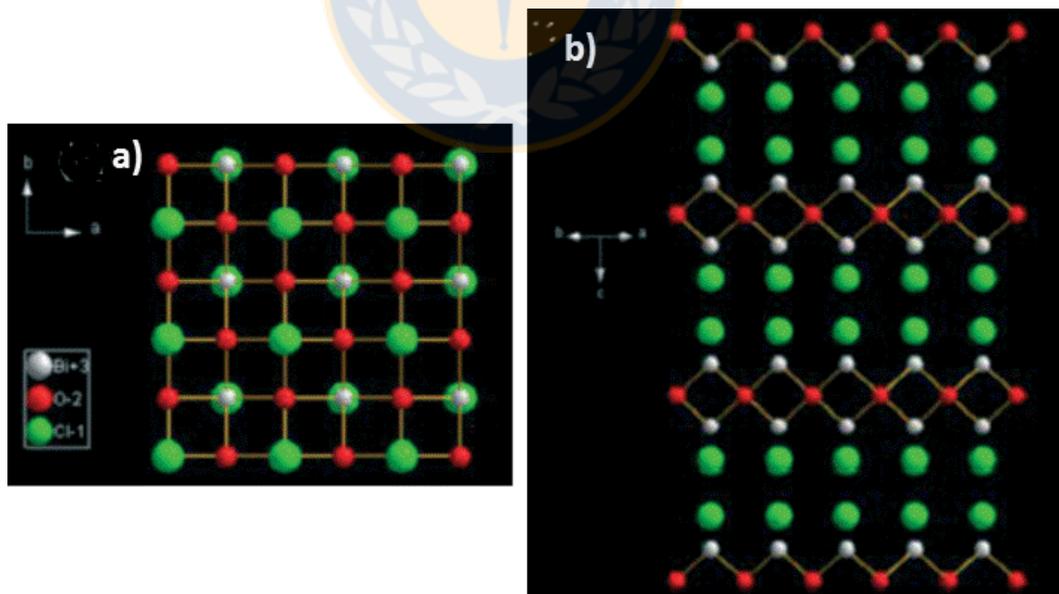


Figura 7. Estructura de BiOX ($X = Cl$), vista desde caras: a) [001] y b) caras [110].

La estructura de estos materiales se compone de capas que se caracterizan por placas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ intercaladas con placas de dos átomos de halógeno $[\text{X}_2]^{2-}$, como se muestra en la Figura 6 [62, 63].

Los campos eléctricos estáticos internos, hacen que se presente una estabilidad termodinámica, que puede inducir a la separación eficiente de los pares electrón-hueco fotoinducidos, favoreciendo de esta manera las propiedades fotocatalíticas en estos materiales [64].

Es importante destacar que el cristal puede presentar diferentes morfologías: nanopartículas, nanoláminas, plaquetas al azar (hojas o láminas), microesferas, estructura de flor y nanolamellas. Sin embargo, las morfologías más estudiadas hasta el momento son las plaquetas al azar y las microesferas porosas.

Muchas investigaciones muestran claramente que bajo idénticas condiciones experimentales, las microesferas presentan una actividad fotocatalítica mucho mayor que las plaquetas (hojas o láminas), debido a los altos porcentajes obtenidos en la degradación de fenol y el colorante naranja de metilo. Lo anterior, se atribuye a que es función de varios factores: un gap estrecho, una gran superficie específica y la alta relación superficie-volumen que poseen este tipo de morfología 3D [65].

Cálculos teóricos de la estructura electrónica de BiOX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) han permitido determinar la estructura de banda prohibida de estas cuatro especies. En la Figura 8 puede observarse que la parte inferior de la banda de conducción se aplana con el aumento del número atómico de X, y se sitúa en el punto Z para $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ o Br . Sin embargo, la parte inferior de la banda de conducción del BiOI es bastante plana a lo largo de toda la trayectoria ΓZ . Se debe considerar que las posiciones de transición planas también podría promover el proceso de transición [66, 67].

Los valores teóricos calculados también permiten definir que en ausencia de los estados 5d del Bi, el mínimo de energía se encuentra en el punto Z, mientras que en presencia de estos estados (5d del Bi), el mínimo de energía está ubicado cerca del

punto Z en la trayectoria rZ. Los cálculos también revelan que dejar de lado los estados 5d Bi produce sólo cambios triviales en la forma, pero no las posiciones [66, 67].

Igualmente estos cálculos teóricos han permitido determinar que el BIOF es un semiconductor de transición directa, mientras que los semiconductores BiOCl, BiOBr y BiOI presentan una transición de banda prohibida indirecta, como se muestra en la Figura 8. Cabe destacar que en las reacciones fotocatalíticas, una transición indirecta es más favorable que una transición directa, porque este tipo de transición obstaculiza la recombinación de los electrones excitados y los agujeros [66, 67].

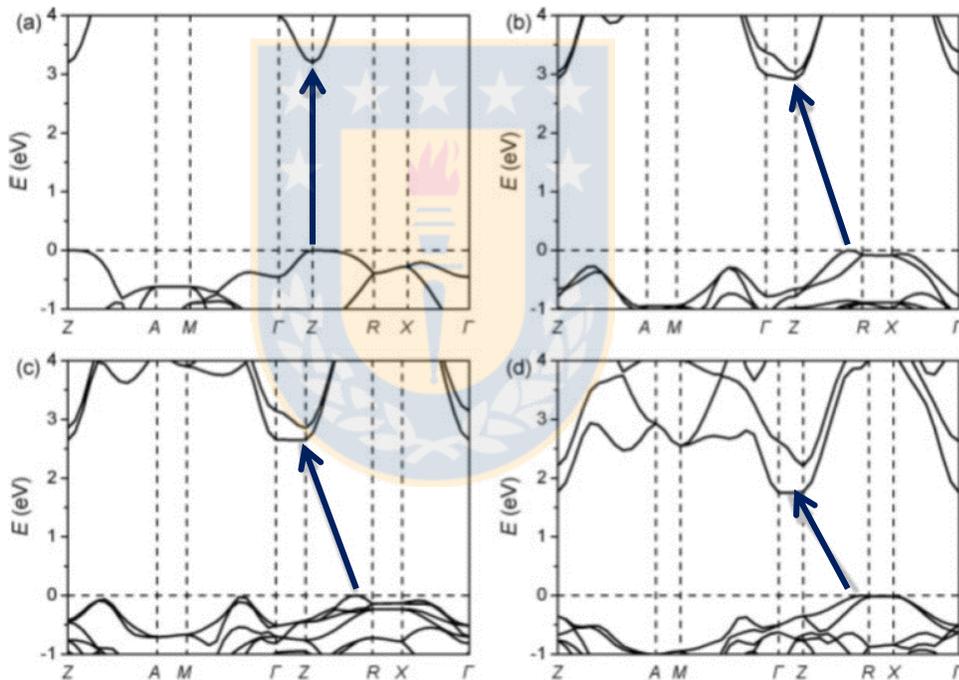


Figura 8. Bandas de energía prohibida de a) BiOF, b) BiOCl, c) BiOBr y d) BiOI con los estados relajados 5d del Bi.

La Figura 9 muestra la densidad de estados totales y parciales de los BiOX, en las cual se observa que la banda de valencia (BV) está dominada principalmente por los estados O 2p y X np (n=2, 3, 4 y 5 para F, Cl, Br y I respectivamente), específicamente O 2pz y F 2pz para BIOF, y O 2py, Xnpy para BiOCl y BiOBr, y

5px para BiOI, siendo los estados Bi 6pz los que contribuyen a la banda de conducción (BC) [68, 69].

Además, se ha encontrado que el orbital 6s del bismuto está ampliamente disperso en la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción, que es más beneficioso para el aumento de la movilidad de los portadores fotogenerados, esto podría ser una de las razones de su mayor capacidad fotocatalítica [70].

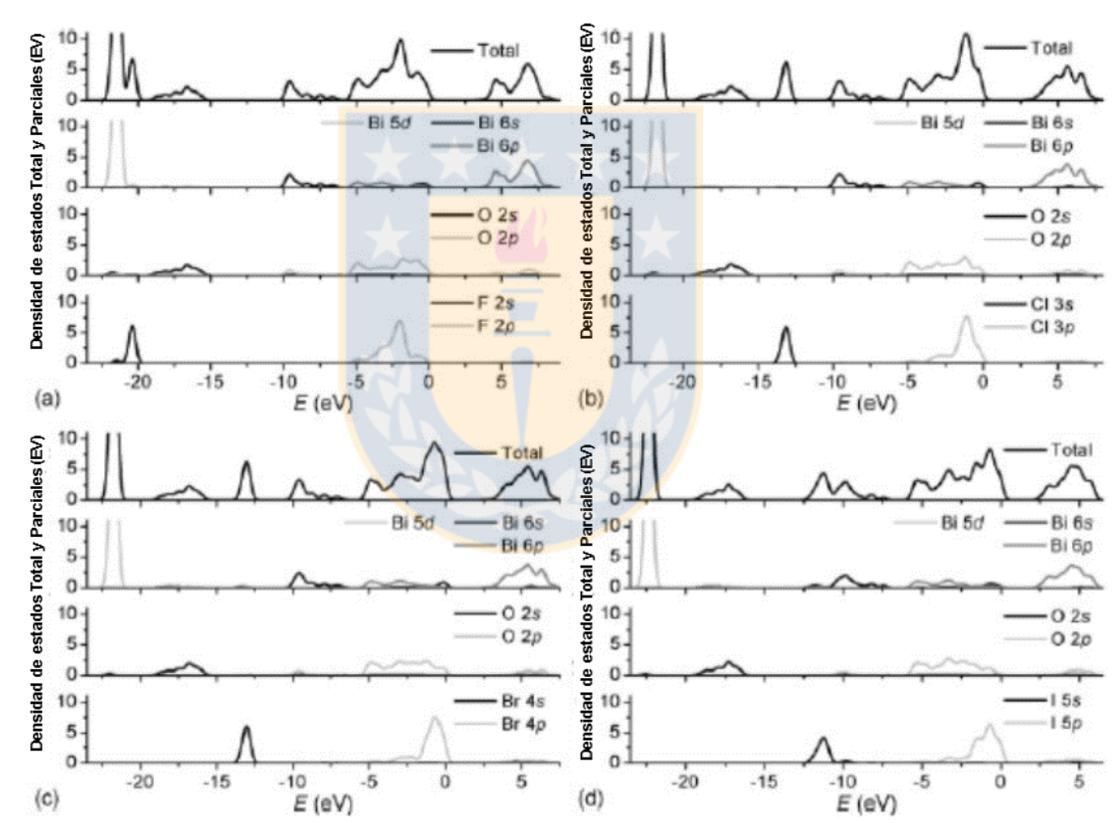


Figura 9. Densidad de estados Total y parciales de a) BiOF, b) BiOCl, c) BiOBr y d) BiOI con los estados relajados 5d del Bi.

Además, con el creciente número atómico de X, la densidad de estados X np localizada en la banda de valencia (BV) se desplaza hacia la parte superior de la banda, lo que genera un estrechamiento de la banda prohibida de BiOF a BiOI. De

esta manera, el átomo X tiene un efecto importante sobre la estructura de banda prohibida de los BiOX [66].

En esta investigación se seleccionaron a los BiOX, porque son los materiales de bismuto que han mostrado recientemente alta actividad fotocatalítica, en el caso del BiOI y BiOBr han mostrado actividad bajo radiación visible. Además en la mayoría de los casos estos materiales (BiOCl, BiOBr y BiOI) han presentado mayor actividad fotocatalítica que el TiO₂, el cual es el referente comercial más utilizado en el campo ambiental.

1.4.5.- Métodos de Síntesis de los BiOX (X=F, Cl, Br, I).

Los resultados actuales, permiten considerar a las microesferas de BiOX como buenos fotocatalizadores para degradar y mineralizar contaminantes orgánicos mediante el uso de radiación ultravioleta-visible o visible; por ello, las microesferas de BiOX (X=Cl, Br, I) se han sintetizado recientemente con éxito.

Se han utilizado diferentes métodos o rutas sintéticas tales como: hidrólisis, sonoquímica, entre otras rutas, para obtener las superestructuras de BiOX (X=Cl, Br, I) [71]. Sin embargo, la ruta solvotermal es definitivamente la más utilizada y estudiada para obtener microsferas de BIOX (X=Cl, Br, I) [72, 73].

Es necesario destacar que se ha reportado que el oxihaluro BiOI, con morfología de microesfera, ha mostrado altos rendimientos en la degradación de diferentes contaminantes orgánicos en medio acuoso [73-74].

Además, las investigaciones realizadas a la fecha, muestran que la fotoactividad de las microesferas de BiOI bajo las mismas condiciones es mucho más elevada que la del dióxido de titanio *Evonik P-25* [76].

Un estudio interesante realizado por Zhang y colaboradores, logro sintetizar superestructuras jerárquicas denominadas microesferas de BiOX (X= Cl, Br y I)

mediante un método solvotermal, utilizando etilenglicol como disolvente y cantidades equimolares de nitrato de Bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y KCl, NaBr, y KI respectivamente [77].

Las actividades fotocatalíticas de los diferentes materiales sintetizados, se compararon determinando la degradación de naranja de metilo bajo radiación UV-visible y visible. La mejor actividad fotocatalítica la presentó las microesferas de BiOI, debido que este material posee un gap de 1,77 eV, menor a los presentados por el BiOCl (3.22 [eV]) y el BiOBr (2.64 [eV]) [78].

Cabe destacar que algunas investigaciones han utilizado en el proceso de síntesis de estos materiales sustancias como los líquidos iónicos, estos compuestos no solamente sirven como fuente de los respectivos halógenos, sino que además, funcionan como directores estructurales durante el proceso de síntesis [79-81].

Otro estudio muestra que es posible obtener microesferas de BiOX (X= Cl, Br, I) asistida con líquidos iónicos, (cloruro de 1-hexadecil-3-metil imidazolio [C_{16}Mim]Cl, bromuro de 1-hexil-3-metil imidazolio [C_{16}Mim]Br, yoduro de 1-hexadecil-3-metil imidazolio [C_6Mim]I), utilizando una ruta solvotermal[82].

Se compararon las actividades fotocatalíticas de los materiales sintetizados (BiOCl, BiOBr y BiOI) usando diferentes líquidos iónicos, en la degradación de naranja de metilo bajo radiación UV-visible y además radiación visible únicamente. Este estudio mostro que la mayor actividad fotocatalítica la presentaron las microesferas de BiOI, y que esta fue mucho mejor que la presentada por el fotocatalizador tradicional TiO_2 *Evonik* P-25 [82].

También, las nanoestructuras de BiOX, se han sintetizado y estudiado de manera individual, especialmente se reporta la obtención y aplicación fotocatalítica de microesferas de BiOCl, BiOBr y BiOI, no presentándose a la fecha referencias de la síntesis de BiOF con morfología de microesferas.

Las microesferas de BiOCl obtenidas por ruta solvotermal usando KCl y el líquido iónico cloruro de cetil trimetil amonio (CTAC), han presentado actividades fotocatalíticas altas para la degradación de rodamina B, naranja de metilo y Fenol bajo radiación ultravioleta [83-85].

También se han sintetizado microesferas de BiOCl utilizando ultrasonido y el surfactante biodegradable polivinil alcohol (PVA). Estos materiales muestran una alta actividad fotocatalítica bajo radiación ultravioleta en la degradación de naranja de metilo [86].

Se han sintetizado microesferas de BiOBr a través de diferentes métodos: ionotermal, solvotermal asistido con microondas y la ruta netamente solvotermal. Las materias primas que se han utilizado son básicamente $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KBr o líquidos iónicos como: bromuro de 1-butil-3-metil-imidazolio ([Bmim]Br) y bromuro de cetil trietil amonio (CTAB) [87].

Estos materiales de BiOBr han mostrado una alta eficiencia en la adsorción de metales pesados como el cromo, al igual que una excelente actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes orgánicos como: azul de metileno, bajo la radiación de lámparas fluorescentes; fenol, tetrabromobisfenol A (TBBPA), naranja de metilo y Rodamina B [88-90], usando lámparas de Xenón, que simulan la radiación solar. Además se han usado estas microesferas en la fotodegradación de tolueno gaseoso bajo radiación ultravioleta y UV-visble [87].

Por otra parte, este material también se ha utilizado como un fotocatalizador para inactivar bacterias como la *Micrococcus lylae*, una bacteria Gram positiva, usando lámparas fluorescentes. En algunos estudios han mostrado que estos materiales presentan una actividad fotocatalítica dos veces mayor que la del TiO_2 Degussa P-25 [91-95].

En los trabajos reportados a la fecha, la preparación de las microesferas de BiOI, generalmente se realiza mediante método solvotermal. En este método se disuelve

cantidades estequiometrias de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, en una solución que contiene KI o liquido iónico bromuro de 1-butil-3-metil-imidazolio ([Bmim]I) o bromuro de cetil trietil amonio (CTAB). Cabe destacar que también se reporta la obtención de estas microesferas de BiOI utilizando el método de precipitación a temperatura ambiente o el uso de baños de aceite.

La actividad fotocatalítica de este material, se ha evaluado en la fotodegradación de diferentes contaminantes bajo radiación visible utilizando lámparas de tungsteno y radiación UV-visible con el uso de lámparas de xenón. Los contaminantes en medios acuosos, que se han tratado con este semiconductor son: azul de metileno, fenol, naranja de metilo, pentaclorofenato de sodio y rodamina B. Los estudios muestran que la fotoactividad de BiOI es mucho más elevada que la que presenta el TiO_2 P-25 [96-99].

Se ha demostrado que generalmente, los BiOX con estructura de microesferas se obtienen al sustituir el agua por un disolvente como el etilenglicol (EG), el cual favorece esta morfología.

Por lo tanto, el EG como solvente juega un papel importante en la formación jerárquica de las microesferas. Esto puede deberse a las propiedades químicas y físicas del EG, como: quelación, presión de vapor, viscosidad, entre otras propiedades, que pueden afectar de manera directa la formación de estructuras.

De esta manera, además de disolvente de las sales iónicas utilizadas en la síntesis, el EG también funciona como una plantilla, dirigiendo el crecimiento de las nanopartículas en nanoplacas, e induciendo el auto-ensamblaje para la formación de superestructuras 3D.

Varios autores coinciden en plantear que el posible mecanismo de formación de este tipo de morfología, se realiza tres pasos o etapas [100]:

1. Nucleación y agregación
2. Auto-ensamblaje por unión orientada

3. Maduración de Ostwald.

En la Figura 10, se presenta un diagrama esquemático de la propuesta del proceso de formación. En la primera etapa, cristales primarios se forman cuando son añadidos los reactivos ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y la fuente de haluro como KX o líquido iónico) en el medio de reacción (generalmente etilenglicol).

Estos cristales primarios espontáneamente se agregan en partículas más grandes, este impulso de agregación de las partículas se podría atribuir a la tendencia a reducir la energía total de la superficie a través de la unión entre las nanopartículas. Luego, estas nanopartículas de BiOX, con el transcurrir del tiempo de reacción, crecen transformándose en nanoplacas (nanoláminas) de BiOX.

Las nanoláminas formadas se agregan lentamente mediante un proceso de auto-ensamblaje (etapa 2), que da inicio a la formación de las estructuras 3D. En la última etapa, los productos se someterán a un proceso de maduración de Ostwald, es decir, las partículas más grandes crecerán a partir de las más pequeñas, debido a que partículas pequeñas se condensan en estructuras más grandes, esto se genera porque las partículas grandes están termodinámicamente más favorecidas con respecto a las pequeñas.

Este proceso conduce a la formación de microestructuras jerárquicas compactas, es decir, con más nanoláminas. Finalmente, las estructuras 3D continúan creciendo hasta la formación de microesferas regulares.

Sin embargo, varios autores consideran que aún es necesaria más investigación para definir con claridad el proceso de formación de las microesferas de BiOX, utilizando una ruta solvothermal y con otros solventes diferentes al EG [62, 77-79, 101].

Finalmente, es importante destacar que las propiedades y el comportamiento de cualquier material pueden verse altamente afectados por la carga en su superficie. El

punto isoeléctrico (PIE) es un importante indicador de la carga superficial del material y su medición proporciona una información clara para el entendimiento y control de los fenómenos relacionados con dicha carga. [102].

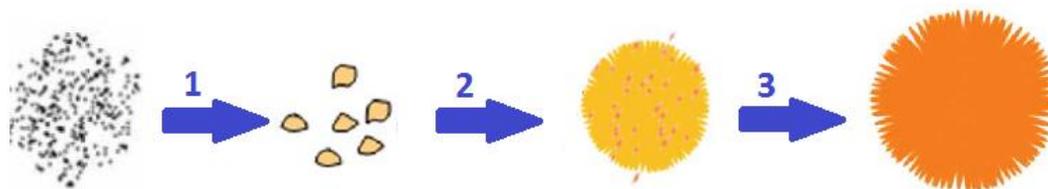


Figura 10. Posible proceso de formación de las microesferas de BiOX ($X=F, Cl, Br, I$).

Las medidas de potencial zeta permiten calcular el punto isoeléctrico del material (PIE, pH para el cual potencial zeta es igual a 0). Conociendo el valor de PIE, es posible definir el valor de pH que proporcionará una mayor actividad fotocatalítica, como consecuencia de una atracción más eficiente entre la superficie del semiconductor y el contaminante que se pretende degradar [103].

Cabe destacar que, aún no se ha reportado para ninguno de los BiOX valores de PIE. Sin embargo, a la fecha se ha determinado la influencia del pH en la degradación fotocatalítica de colorantes usando BiOBr [104] y BiOCl [105].

Considerando que la mayoría de la literatura muestra que la síntesis de microesferas de BiOX con alta actividad fotocatalítica, se logra vía solvotermal y usando EG como solvente. En esta investigación se utilizará esta vía de síntesis, con el fin de conocer la influencia de las variables temperatura y tiempo de reacción, a través de un método estadístico para la obtención de cada uno de los BiOX. Además, se evaluará la reproducibilidad del método de síntesis seleccionado, con el BiOX que presente la mayor actividad fotocatalítica en la degradación del contaminante modelo seleccionado. Igualmente, se determinará las condiciones optimizadas de pH y

cantidad de catalizador que permitan una alta eficiencia fotocatalítica en la degradación de ácido gálico.

1.5. Impacto del bismuto en la salud y el ambiente.

El bismuto es un elemento considerado como seguro, ya que no es tóxico y no es cancerígeno a pesar de su condición de metal pesado. Incluso, tradicionalmente, se ha usado ampliamente en la medicina y en la práctica veterinaria.

En medicina es usado como agente calmante para el tratamiento de trastornos digestivos, es útil para delinear el tracto alimentario durante el examen de rayos X, y se usa en el tratamiento de lesiones de la piel o infecciones.

Varias preparaciones a base de sales de bismuto se han empleado como fármacos contra trastornos gástricos como: colitis, diarrea y úlceras pépticas, debido a su acción astringente, antiinflamatoria, bactericida y desinfectante.

Además, el uso de bismuto en productos para el cuidado de la belleza se remonta a la antigüedad y todavía se utiliza en algunos productos cosméticos comunes. Por ejemplo oxiclورو de bismuto (BiOCl) se utiliza para impartir un efecto nacarado al lápiz labial, esmalte de uñas, sombras de ojos y maquillaje en polvo. El brillo y el lustre que proporciona este compuesto resulta mayor que el proporcionado por la guanina, que se extrae de escamas de pescado y es un producto más costoso.

Se realiza además incorporación de bismuto a los tintes para el cabello para mejorar el color y desodorizarlos. Algunas sales insolubles de bismuto se usan como ingrediente en polvos para la cara y para cubrir o proteger heridas [54].

El bismuto y sus compuestos a la fecha no parecen ser responsable de intoxicación asociada con el trabajo, por lo que es considerado como el menos tóxico de los metales pesados utilizados actualmente en la industria [51].

El bismuto y sus óxidos son poco solubles en el plasma sanguíneo y rápidamente son eliminados por vía urinaria y fecal. La concentración normal de bismuto en la sangre es de 1 a 15 mg / L, pero la absorción de preparaciones orales produce un aumento significativo. La farmacocinética en sangre muestra que el tiempo de eliminación de bismuto, en los seres humanos puede variar, siendo el más corto de 3,5 minutos, y el más largo de 17 a 22 años [100].

Únicamente en Francia y Australia se conocen casos médicos de intoxicaciones con este metal al utilizar medicamentos que lo contenían. Fueron reportados problemas motrices, de memoria, musculares, además de provocar encefalopatía, insomnio y síntomas psiquiátricos. Sin embargo, los pacientes se recuperaron de forma espontánea después de la interrupción de los fármacos que contenía bismuto [100].

A nivel de seguridad en el pasado se han sugerido niveles de bismuto de 50 mg / L y un nivel de alarma de 100 mg / L , pero ninguna prueba está disponible para apoyar la elección de estos niveles [106].

También, llama la atención a muchos la reversibilidad de la toxicidad de bismuto en los seres humanos según lo reportado por muchos autores, independientemente del tipo de compuesto de bismuto que se trate [107]

Un estudio más reciente del año 2005, concluye que los efectos tóxicos adversos del bismuto son bajos comparados con los efectos adversos que causa el plomo en las mismas condiciones ensayadas en el estudio que se realizó utilizando ratas [108].

En el aspecto ambiental, actualmente y hasta la fecha, para el bismuto no hay límites estrictos fijados en agua y en aire. En los estándares Internacionales para la Calidad de Agua para Consumo Humano establecidos por la Organización Mundial para la Salud (OMS), se menciona pero no se reporta el límite permitido [109].

Igualmente, se destaca que en la normativa que rige el vertimiento de aguas residuales, por ejemplo la que se aplica en España. La cual es una de las normas más estrictas a nivel mundial, no se menciona ni se reportan los límites de bismuto que estas aguas debería contener [110]. Lo anterior, es bastante lógico que se presente porque muchas de la sales de bismuto, se usan en la actualidad en tratamientos médicos como es el caso del subsulfato de bismuto, y aun a la fecha no existen reportes solidos de su toxicidad en seres humanos [51].

El uso popular y frecuente se debe a que el bismuto forma fácilmente complejos estables con los ácidos carboxílicos y fenoles a través de la enlace de bismuto – oxígeno [54].

1.6.-Riles de la Industria Vitivinícola.

La producción de vino es una de las industrias agrícolas más importantes para países como Italia, España, Australia, Brasil, Chile, China, Francia, Alemania, India, Sudáfrica y los Estados Unidos de América [111, 112].

Se estima que en la industria vitivinícola, el 75% de los residuos totales corresponde a las aguas residuales (riles), Por lo general de 2 a 14 litros de agua residual se produce por cada litro de vino embotellado, y en el mejor de los casos, se genera un litro de agua residual por cada litro de vino producido[113]. Cabe destacar, que cada vez se pone un mayor énfasis en la producción no contaminante del vino, debido a que los efluentes generados en este tipo de industria son de 10 a 100 veces más contaminantes que los efluentes urbanos [114].

Aunque a nivel mundial, los riles vitivinícolas presentan importantes variaciones en cantidad y características, estos efluentes se caracterizan por presentar altas concentraciones de materia orgánica, de la cual el 85% es soluble y se encuentra constituida principalmente por ácidos orgánicos, alcoholes (etanol y metanol),

azúcares (*e.g.* glucosa, fructosa), proteínas y polifenoles. Estos últimos le confieren un notable carácter refractario [115].

En estas aguas residuales se presentan dos grupos de compuestos fenólicos, aproximadamente del 30% al 80% corresponde a compuestos fenólicos simples (ácido p-cumárico, ácido gálico, catecol, ácido gentísico). El segundo grupo corresponde a los compuestos fenólicos complejos (taninos y antocianinas) que representan del 8% al 10% del total [116-118].

Algunas investigaciones muestran que los compuestos fenólicos, presentes comúnmente en los riles de la industria vitivinícolas, son tóxicos para los microorganismos y las plantas. Se conoce que son perjudiciales para peces y se sospecha que son mutagénicos y cancerígenos. Por ejemplo, la descarga de aguas de bodega, entre 1930 a 1940, dio lugar a la migración de poblaciones de salmón al norte de California [119]. La liberación de los riles vitivinícolas en ambientes acuáticos genera igualmente consumo de oxígeno disuelto, malos olores, eutrofización y disminución de fotoactividad natural [120].

Es necesario resaltar que los compuestos fenólicos son responsables de los efectos inhibitorios sobre la actividad microbiana en los sistemas de tratamiento biológico, que se han utilizado para la remediación de riles vitivinícolas. Algunos estudios han mostrado que el catecol tiene un efecto inhibitorio a una concentración en el efluente de 1664 ppm, el ácido p-cumárico es fuertemente inhibitorio a una concentración de 50 ppm [121-123].

En este punto cabe mencionar que aunque los taninos no presenta ningún efecto inhibitorio en la actividad de los microorganismos para la generación de metano, si son responsables de la coloración de estos efluentes, aspecto que hace más complicada la reutilización de estas aguas residuales [124, 125].

Un aspecto adicional a considerar es que estos efluentes tienen un gran potencial para ser utilizados como aguas de riego, sin embargo, pueden generar la

contaminación de las aguas subterráneas y otros cuerpos de agua dulce, debido al elevado porcentaje de compuestos orgánicos, alto contenido de sales (fosfatos, nitratos) y por ende, de una alta conductividad eléctrica [126].

Un estudio realizado por la Universidad Santiago de Chile, en la vitivinícola viña Los Vascos, al tratamiento de riles vitivinícolas, determinó que los efluentes tratados no cumplían con la normativa ambiental Chilena para ser usados en riego o ser descargados en cuerpos de agua [127].

En la misma situación se encuentran actualmente otras industrias productoras de vinos del país, lo que constituye una preocupación para el sector vitivinícola que quiere proyectar una imagen de Chile a nivel internacional como productor de vinos finos pero a su vez esta debe ser amigable con el ambiente. Es así como adquiere relevancia para esta industria la adopción de herramientas técnicas y de gestión ambiental que permitan incrementar su capacidad competitiva ante las crecientes exigencias y estándares internacionales [128-130].

Conociendo que los procesos avanzados de oxidación, especialmente sistemas fotocatalíticos se han utilizado para la degradación y mineralización de un sin número de contaminantes, y han sido una herramienta muy útil para la solución de algunos problemas ambientales.

En varios países, especialmente en España donde la normativa ambiental para este tipo de efluentes es rigurosa [131]; se han desarrollado diversas investigaciones, donde se ha incorporado antes del tratamiento biológico diversos sistemas fotocatalíticos [132, 133] como: UV /H₂O₂, UV/TiO₂ [134], UV/H₂O₂/TiO₂ [135], UV/O₃/TiO₂ [136], UV/H₂O₂ / materiales de arcilla (bentonita) [137], fenton [138] y foto-fenton heterogéneo [139].

Estos sistemas han mostrado una gran mejora en la biodegradabilidad de los riles de la industria vitivinícola. La degradación de riles vitivinícolas simulados también se ha estudiado a escala piloto, utilizando un colector solar parabólico

(CPC), desarrollando ensayos de fotocatalisis heterogénea básicamente con el uso del semiconductor TiO_2 P-25 [140].

En esta investigación los ensayos de actividad fotocatalítica de los BiOX sintetizados, se realizaran bajo radiación solar simulada, utilizando compuestos modelo (ácido gálico y ácido cafeico).

Los resultados de esta investigación, permitirán mostrar a pequeña escala, la aplicación de microesferas nanoestructuradas de BiOX en la oxidación de los compuestos modelo seleccionados (ácido gálico y ácido cafeico), y en el posible uso de estos materiales como pre-tratamiento a los sistemas biológicos, que actualmente se usan en Chile para la remediación de riles provenientes de las industrias vitivinícolas.



1.7.- HIPÓTESIS

- Utilizando síntesis solvotermal, es posible obtener microesferas de BiOX, en condiciones reproducibles.
- Es posible tener control de la morfología de estas microesferas controlando variables experimentales como: temperatura y tiempo de reacción.
- La actividad fotocatalítica bajo radiación solar simulada de las microesferas de BiOI sintetizadas en condiciones optimizadas, será igual o superior a la presentada por el TiO₂ *Evonik* P-25 frente a compuestos fenólicos (ácido gálico y ácido cafeico) y riles de la industria vitivinícola.



1.8- OBJETIVOS

1.8.1.- Objetivos Generales

- ❖ Establecer condiciones óptimas para la síntesis de BiOX (X=F, Cl, Br, I) con morfología de microesferas.
- ❖ Evaluar la aplicación de microesferas de BiOI obtenidas bajo condiciones optimizadas en el pre-tratamiento fotocatalítico de 2 compuestos modelo (ácido gálico y ácido cafeico) y riles de la industria vitivinícola.

1.8.2. - Objetivos Específicos

- ❖ Preparar por vía solvotermal catalizadores de BiOX (X=F, Cl, Br, I) con morfología de microesferas.
- ❖ Caracterizar los catalizadores de BiOX obtenidos bajo condiciones optimizadas y los que presenten la menor actividad fotocatalítica en la degradación del compuesto modelo ácido gálico.
- ❖ Aplicar catalizadores de BiOI obtenidos en condiciones optimizadas a procesos de degradación y mineralización de compuestos modelo (ácido gálico y ácido cafeico) y riles de la industria vitivinícola.
- ❖ Determinar condiciones óptimas de pH y cantidad del catalizador (BiOI y TiO_2 *Evonik* P-25), en el proceso fotocatalítico para degradar el compuesto modelo ácido gálico.
- ❖ Evaluar el grado de degradación y mineralización del compuesto modelo ácido gálico y riles de la industria vitivinícola durante el pre-tratamiento fotocatalítico con BiOI y el referente comercial TiO_2 *Evonik* P-25 bajo condiciones fotocatalíticas optimizadas.

CAPITULO 2. – METODOLOGIA

2.1.- Preparación de los BiOX (X=F, Cl, Br, I) por ruta solvotermal.

Todos los BiOX sintetizados en esta investigación, fueron obtenidos utilizando reactivos grado analítico, los cuales no recibieron purificación adicional. Donde 10 mL de etilenglicol (Merck, 99.5%) con 1mmol de KX (X=F,Cl,Br,I) (Merck 99,0%), se adicionó a una solución de etilenglicol, que contenía 1mmol nitrato de bismuto pentahidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99,0%) y 10 mL de etilenglicol (Merck, 99.5%).

La mezcla fue agitada a temperatura ambiente por espacio de 30 minutos y luego fue transferida a un reactor de autoclave (reactor Parr) de 25 mL. El reactor Parr fue entonces calentado utilizando las diferentes temperaturas y tiempos definidos en cada uno de los ensayos realizados en esta investigación.

Finalizado cada uno de los ensayos, los reactores fueron enfriados hasta alcanzar temperatura ambiente. Todos los productos fueron separados por filtración al vacío; los polvos obtenidos se lavaron intensamente utilizando agua destilada y etanol absoluto (Merck, 99.5% v/v). Finalmente los materiales obtenidos fueron secados a 60°C por un espacio de tiempo entre 12 y 48 horas.

Los materiales obtenidos fueron caracterizados usando diferentes técnicas, las cuales serán explicadas más adelante.

2.2.- Pruebas Fotocatalíticas.

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los semiconductores sintetizados en esta investigación y del referente comercial TiO_2 Evonik P-25, se llevó a cabo utilizando los compuestos contaminantes modelo seleccionados en cada uno de los

ensayos. Las pruebas fueron realizadas en un reactor batch, como el que se muestra en la Figura 11.

Este reactor consiste en un recipiente cilíndrico elaborado en vidrio pirex con una capacidad de 500 mL, con una chaqueta para recircular agua y mantener de esta manera el proceso fotocatalítico a temperatura ambiente.

Como fuente de radiación UV-visible, se utilizó una lámpara de xenón VIPHID 6000K con una potencia de 12 W y con una longitud de onda de 380 a 900 nm, con un espectro de emisión similar al de la radiación solar [141]. En la Figura 12, se muestra el espectro de emisión de la lámpara de xenón utilizada en todos los ensayos fotocatalíticos realizados en esta investigación.

En cada uno de los ensayos fotocatalíticos, se utilizó 250 mL de solución de contaminante modelo con una concentración de 10 o 20 ppm, y en la cual se adicionó la cantidad respectiva de fotocatalizador.

Las suspensiones con BiOX antes de ser expuestas a la radiación de la lámpara de xenón fueron agitadas en la oscuridad por espacio de 40 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. Las suspensiones que contenían el referente TiO₂ P-25, fueron agitadas en la oscuridad por 20 minutos.

Luego, cada una de las suspensiones fue irradiada por un espacio de tiempo de 60 minutos. Se tomó muestra para analizar la degradación del contaminante modelo, cada 5 minutos hasta completar los 20 minutos, y cada 10 minutos hasta completar los 60 minutos. Todas las muestras fueron filtradas utilizando una membrana de nitrocelulosa (Millipore, 0,22 µm) para remover las partículas del fotocatalizador.

La concentración de cada contaminante modelo fue determinada usando un espectrofotómetro UV-visible Shimadzu UV-1601 PC y midiendo la intensidad de absorción a la longitud de onda de cada contaminante (ácido gálico 264,5 nm, ácido cafeico 312 nm, ácido gentísico 321 nm).

Las soluciones se prepararon utilizando agua Easypure Tipo I, el ajuste del pH de las soluciones, se realizó utilizando soluciones de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorhídrico y $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sodio.

El procedimiento descrito anteriormente, se realizó para cada unidad experimental según las condiciones de operación utilizadas en cada ensayo desarrollado. Además, se evaluó el efecto de luz en ausencia del catalizador, para determinar si la radiación usada en el proceso fotocatalítico en ausencia de BiOI y TiO_2 P-25 es o no es capaz de degradar el contaminante modelo.

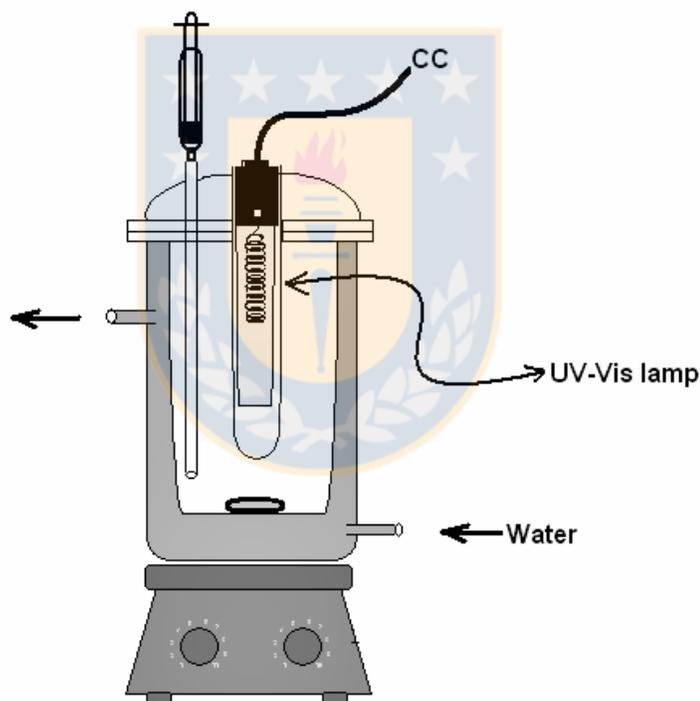


Figura 11. Sistema experimental usado en los ensayos fotocatalíticos.

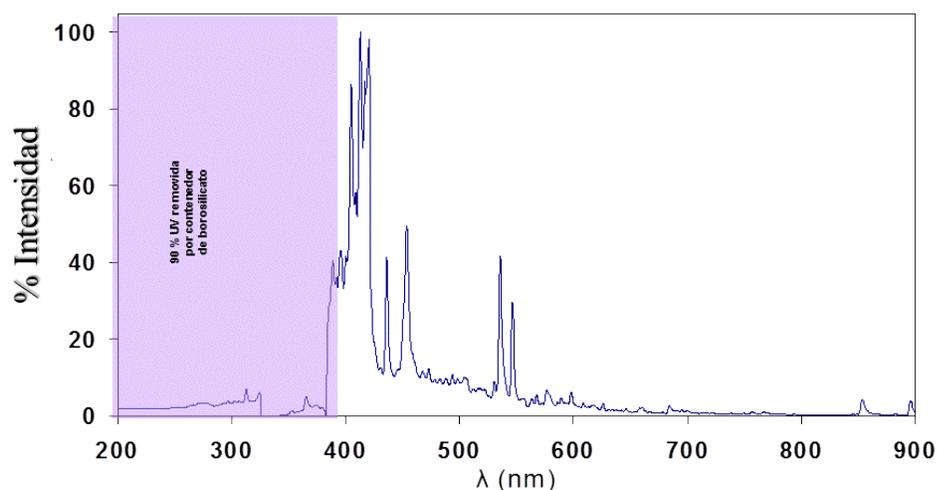


Figura 12. Espectro de emisión la lámpara de xenón 6000 K.

2.3.- Síntesis de BiOX (X= F, Cl, Br,I) preliminar.

En este ensayo, se sintetizaron los 4 oxihaluros de bismuto (BiOF, BiOCl, BiOBr, BiOI) siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.1, una temperatura de 160°C y un tiempo de reacción de 12 horas.

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se determinó utilizando el procedimiento descrito en la sección 2.2. Las pruebas fotocatalíticas de los ensayos preliminares se realizaron usando el contaminante modelo ácido caféico, por un espacio de tiempo de 140 minutos.

Además, el material que presentó la mayor actividad fotocatalítica en el ensayo anterior, se utilizó igualmente para determinar los perfiles de degradación de ácido gálico y naranja de metilo por espacio de 180 minutos bajo la misma radiación.

2.4.-Síntesis vía solvotermal del oxiyoduro de bismuto (BiOI) utilizando liquido iónico 1-Butil-3-metilimidazolioyoduro ([bmim] I) y diferentes tiempos de reacción.

Este ensayo preliminar se realizó en el Instituto de Ciencias Químicas de la Universidad de Rennes, y corresponde a una parte de la pasantía de investigación realizada en Francia.

La síntesis de los oxiyoduro de Bismuto (BiOI), se realizó a través de la ruta solvotermal, utilizando el procedimiento descrito en la sección 2.2. Sin embargo, en lugar de la sal inorgánica KI, en este ensayo se usó el líquido iónico yoduro de 1-butil-3-metilimidazolio yoduro [bmim]I. Igualmente, en este ensayo se utilizó una temperatura de 120°C y diferentes tiempos de reacción: 2, 6, 12, 24, 30 y 48 horas.

Las pruebas fotocatalíticas, se llevaron a cabo según el procedimiento descrito en la sección 2.3, utilizando como contaminante modelo ácido cafeico a una concentración de 10 ppm. En todas las pruebas de este ensayo se adicionó 0.025 g de cada uno de los BiOI sintetizados y del referente comercial TiO₂ Evonik P-25.

2.5.- Optimización de la ruta de síntesis solvotermal de los oxihaluro de bismuto (BiOX, X= F, Cl, Br,I).

En muchos casos, debido a la gran cantidad de variables que se deben controlar y que influyen en una respuesta deseada, es necesario hacer uso de los métodos estadísticos que evalúen los efectos de las variables implicadas. Así es posible optimizar las condiciones experimentales realizando un número menor de experimentos.

En este caso específico, en la optimización de la síntesis de microesferas de BiOX vía ruta solvotermal, se utilizó análisis multivariado. Para realizar un análisis multivariado, lo primero, es determinar las variables de interés para el sistema que se

desea estudiar. Dependiendo del problema, puede haber más de una variable de interés. Un estudio factorial es una técnica o conjunto de procedimientos matemático-estadísticos, cuyas principales aplicaciones consisten en:

- a) Reducir el número de variables a analizar.
- b) Clasificar las variables

Para ejecutar un estudio factorial, es preciso, en primer lugar, especificar los niveles en que cada factor será estudiado (un mínimo y un máximo). Por ejemplo, si hay k factores (variables) controladas por el experimentador, en un estudio de dos variables se requiere de la realización de 2^k ensayos diferentes.

Un planeamiento factorial de dos variables consiste en codificar los niveles superior e inferior de ambas variables a estudiar, asignándoles valores de $+1$ y -1 para el más alto y más bajo, respectivamente.

Usando esta notación se realizan todos los experimentos que contemplan las combinaciones posibles entre estos factores; para dos experimentos $2^2 = 4$ ensayos. En la Figura 13, se observa la interpretación geométrica para un planeamiento de dos variables.

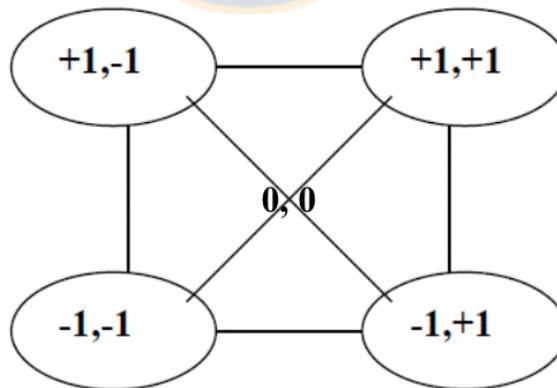


Figura 13. Interpretación geométrica de un planeamiento 2^2 .

Además, para este modelo se adicionan también 4 puntos conocidos como puntos estrella que corresponden a experimentos efectuados fuera del polígono de respuesta basal (diseño factorial), cuyos valores codificados corresponden a $(0, \sqrt{2})$ y un punto central, que representa los experimentos desarrollados con los valores medios de cada variable $(0,0)$.

El número de experimentos ideal para resolver el problema de la superficie de respuesta y la validación del modelo está definido por la ecuación 14.

$$\text{N}^\circ \text{ de experimentos} = 2^K + 2K + 3 \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde K representa el número de variables estudiadas. Además, el experimento correspondiente al punto central se realiza por triplicado y el error relativo obtenido en estos puntos se asigna como error aleatorio al resto de los experimentos, obteniendo así un planeamiento factorial para dos variables conocido como planeamiento en estrella, tal como se muestra en la Figura 14.

Para evitar que errores atípicos sean obligatoriamente asociados a determinadas combinaciones de niveles, los ensayos deben ser realizados en orden totalmente aleatorio. Una manera simple de hacer esto es sortear el orden de la realización de los experimentos [142].

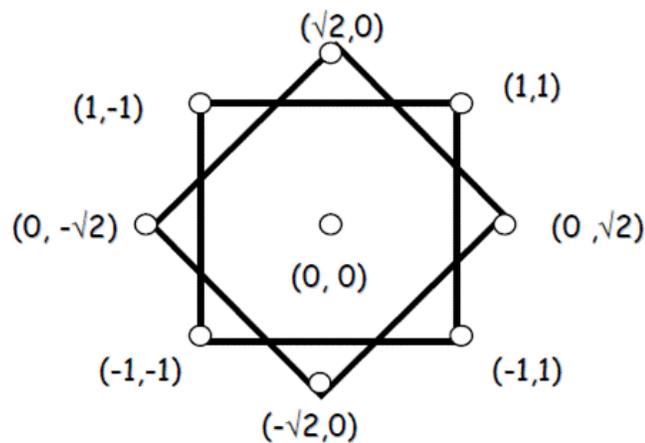


Figura 14. Representación de un planeamiento factorial con puntos estrella.

Dentro del análisis multivariado, se encuentra la Metodología de Superficies de Respuestas (MSR), la cual se basa en un conjunto de técnicas matemáticas utilizadas en el estudio de la relación entre una respuesta y un conjunto de factores o variables independientes con el objetivo de optimizar esa respuesta.

El propósito es diseñar un experimento que proporcione valores razonables de la variable de respuesta y, a continuación, determinar el modelo matemático que mejor se ajusta a los datos obtenidos y de esta manera establecer los valores de las variables o factores que optimizan el valor de la respuesta.

Considerando lo anterior, lo primero es identificar la región de respuesta óptima donde se consigue la máxima degradación del contaminante modelo, y para ello se van a utilizar modelos matemáticos, que permiten obtener un polinomio que indica las estimaciones de los coeficientes en el modelo propuesto y también permite obtener una estimación de la variación del error experimental.

De esta manera, se realizan contrastes sobre las estimaciones de los parámetros y sobre el ajuste del modelo y si el modelo se considera adecuado, puede utilizarse como función de aproximación [143, 144].

La optimización de la síntesis solvotermal de los oxihaluros de bismuto (BiOX), se llevó a cabo utilizando análisis multivariado, mediante un modelo circunscrito central compuesto (CCC). El modelo se basó en un diseño factorial con 3 puntos centrales y sus respectivos puntos estrella [145-147].

Mediante el uso de este análisis, se optimizaron 2 variables de síntesis y se determinó la influencia de cada una de estas variables sobre la actividad fotocatalítica y el rendimiento en la síntesis de los materiales. Esta optimización se realizó en función de las variables: temperatura y tiempo de reacción. Como factor de respuesta se escogió la constante de velocidad obtenida en la degradación del contaminante modelo ácido gálico bajo radiación solar simulada.

Las variables fueron codificadas y normalizadas usando valores unitarios donde -1 fue definido como la variable con el valor más bajo y +1 con el valor más alto, además el punto central fue codificado como 0 y determinando por triplicado. Las variables fueron cambiadas simultáneamente, el rango de temperatura utilizado se definió entre 120 a 200 °C y el rango de tiempo se varió entre 12 y 24 horas. Otras variables como la velocidad de agitación (300 r.p.m), temperatura (ambiente 20-25°C), cantidad de catalizador (100 ppm) e intensidad de radiación se mantuvieron constantes.

Los rangos utilizados en cada una de las variables se determinaron considerando los valores reportados en la literatura y los resultados obtenidos en los ensayos preliminares realizados en esta investigación.

El número total de experimentos fue determinado por la ecuación 14, obteniéndose para 2 variables y 2 niveles un total de 11 experimentos, de los cuales 4 corresponden a los puntos estrellas y 3 al punto central, el cual se realiza por triplicado.

El error relativo de todos los puntos se asume como el de los tres puntos centrales, los cuales se indican en la Tabla I. Se utilizó el software MODDE 7.0 (Umetrics AB, 2003) para modelar cada uno de los dominios de trabajo. Este software comercial se ha usado previamente en el estudio de otros procesos de síntesis [148].

Con los resultados obtenidos al llevar a cabo cada uno de los experimentos de la tabla I, se determinaron los coeficientes del polinomio de respuesta y las superficies de respuesta en 3D y la optimización de las variables para la síntesis de cada uno de los BiOX fueron obtenidas usando el mismo Software.

La validación estadística de cada uno de los modelos se realizó mediante el test ANOVA (ANalysis Of VAriance) con un nivel de confianza del 95% y usando el mismo programa. Esta herramienta estadística permite la separación de las diversas

fuentes de variación: una es el error aleatorio en la medida y la otra es el error sistemático.

La constante de velocidad para cada uno de los ensayos se calculó por regresión lineal considerando la cinética de reacción de la degradación del ácido gálico, la cual sigue un modelo de pseudo primer orden como se expresa en la ecuación 15 [149, 150]. Esta se utiliza generalmente en procesos de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en agua, cuando la concentración del contaminante es baja [151].

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde C_0 y C son la concentración del ácido gálico en solución a tiempo 0 y t respectivamente, y k es la constante de velocidad de pseudo primer orden.

Tabla I. Resumen diseño experimental (entre paréntesis variables codificadas).

<i>Experimento</i>	<i>Tiempo</i> <i>horas</i>	<i>Temperatura</i> <i>°C</i>
1	12 (-1)	120 (-1)
2	24 (1)	120 (-1)
3	12 (-1)	200 (1)
4	24 (1)	200 (1)
5	9,52 ($-\sqrt{2}$)	160 (0)
6	24,5 ($\sqrt{2}$)	160 (0)
7	18 (0)	103,4 ($-\sqrt{2}$)
8	18 (0)	216,6 ($\sqrt{2}$)
9	18 (0)	160 (0)
10	18 (0)	160 (0)
11	18 (0)	160 (0)

La optimización de la síntesis solvotermal de los BiOX, todos los materiales se obtuvieron utilizando el procedimiento descrito en la sección 2.2, las temperaturas y tiempos proporcionados por el diseño de experimentos obtenido usando el software Modde 7.0 (Tabla I).

Definidas las condiciones óptimas se sintetizaron dos materiales con la metodología explicada en la sección 2.2, uno utilizando KI y el segundo material con el líquido iónico yoduro de 1-butil-3-metilimidazolium ([bmim]I) (Sigma-Aldrich, 99.0%), como fuente de yoduro.

La caracterización de los sólidos se realizó únicamente a los materiales obtenidos a condiciones optimizadas, los cuales presentan la mayor actividad fotocatalítica. Además, fueron caracterizados los materiales que presentaron la menor actividad fotocatalítica en la degradación de ácido gálico bajo radiación solar simulada y al aplicar cada uno de los modelos. La actividad de cada uno de los materiales sintetizados se determinó aplicando el procedimiento descrito en la sección 2.2.

2.6.- Caracterización de los oxihaluro de bismuto (BiOX, X= F, Cl, Br,I).

2.6.1. Caracterización morfológica de los BiOX por microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental semicuantitativo (EDS).

Este análisis se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío, marca JSM-6400 operado a 20 kV, equipado con una sonda de microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDS) operada a un voltaje de aceleración de 10 kV.

Las muestras se prepararon dispersando el material en polvo sobre una película de carbón, en un portamuestra de aluminio, se retiró el exceso de polvo con aire comprimido. Posteriormente se metalizó la superficie al vacío con una capa

conductora de oro de 24 quilates mediante el uso de un equipo Edwards S150 Spitter Coater.

Las micrografías de los materiales se obtuvieron utilizando magnificaciones de 10,100 y 1000 aumentos. Para verificar la composición química de los materiales se realizaron análisis de EDS puntuales en las muestras.

2.6.2 . Caracterización morfológica de los BiOX Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para este análisis se utilizó un equipo JEOL JEM 1200 EX-II operado a un voltaje de aceleración de 120 kV. Las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata, el polvo se dispersó en hexano, para posteriormente ser depositado en una grilla de cobre, la cual se secó a temperatura ambiente. Se obtuvieron micrografías a 10 y 100 aumentos.

2.6.3.- Distribución del tamaño de partículas.

El diámetro de las partículas y su distribución en los materiales se determinó con un analizador de tamaño de partícula, para ello se hizo uso un Microtrac modelo S3500 equipado con tecnología tri-laser operado a 240V y una frecuencia de 50 Hz.

Para realizar la medición aproximadamente 0,1 g de cada uno de los polvos se adiciono a un baño de agua desionizada y se realizaron 10 mediciones a cada una de las muestras.

Los diámetros de las partículas de los materiales sintetizados en Rennes – Francia, se determinaron utilizando las micrografias SEM y el software ImagenTools.

2.6.4- Caracterización estructural de los BiOX (X= F, Cl, Br,I) por difracción de rayos-X en polvo (DRX).

Para este análisis se utilizó un difractómetro de rayos X marca Bruker modelo D4 Endeavor, el cual utiliza radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) y un detector LynxEye, se utilizó además un voltaje de 40 kV y un amperaje de 20 mA.

La caracterización de los 6 materiales de BiOI sintetizados en Rennes-Francia, se realizó utilizando difracción de rayos X de polvo con un difractómetro Bruker D8 equipado con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$).

Para todos los análisis, aproximadamente 1 g de cada material fue colocado, en un porta-muestras de acrílico con un diámetro de 20 mm. El rango de barrido del ángulo 2θ fue $5-80^\circ$ con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de 0,4 segundo por cada paso.

Para la identificación de las fases presentes en los materiales se utilizó el programa *EVA* y la base de datos de los equipos utilizados.

2.6.5.-Determinación del tamaño de cristal.

El cálculo del tamaño medio de los cristalitos se realizó utilizando la fórmula de Scherrer (Ecuación 16), la cual proporciona un estimado del tamaño de cristal del material a partir del difractograma, evaluando la reflexión más intensa en el diagrama de difracción experimental.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$), K es la constante de Scherrer ($K=0,94$), θ es el ángulo de difracción de rayos X, β es la anchura completa a la mitad del máximo de un pico de difracción después de restar la ampliación instrumental [152].

2.6.6- Propiedades térmicas de BiOX (X= F, Cl, Br,I) utilizando análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA).

Se realizó de manera simultánea el análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA), con el fin de conocer el mecanismo de descomposición térmica de los materiales.

Este análisis se desarrolló utilizando una termobalanza TG209 modelo Iris F1®. Se colocó aproximadamente 10 mg de cada una de las muestras sobre crisoles de alúmina. Todos los experimentos se realizaron a una velocidad de 10°C/min, en un rango de temperatura entre 30°C hasta 900°C, bajo un flujo constante de gas nitrógeno de 30 ml/min.

2.6.7- Propiedades ópticas de los oxihaluro de bismuto (BiOX, X= F, Cl, Br,I). Determinación de la energía de banda prohibida (Eg).

Determinar el valor de la energía de banda prohibida (Eg) en un material semiconductor, es muy importante porque permite relacionar este valor con el tipo de radiación con el que se activarán los materiales en los ensayos fotocatalíticos [153].

El análisis de las propiedades ópticas de los materiales, se realizó utilizando espectrofotometría UV-visible. El espectro de reflectancia difusa (DRS) fue obtenido usando un espectrofotómetro con esfera de integración Perkin Elmer Precisely Lambda 35 UV/Vis en el rango de longitud de onda de 200-900 nm.

El método utilizado para obtener los espectros consistió en colocar la muestra en una bolsa de polietileno para posteriormente ubicarla en medio de la esfera de integración y el detector del equipo, el blanco para el análisis fue la bolsa de polietileno sin muestra.

La banda de energía prohibida (E_g) para los materiales sintetizados se determinó mediante la representación de Tauc, utilizando la siguiente ecuación [154-156]:

$$\alpha(hU) = A (hU - E_g)^{n/2} \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde: α coeficiente de absorción, h constante de planck, U frecuencia de la radiación, E_g banda energía de la banda prohibida, y donde el exponente n muestra la naturaleza de la transición del semiconductor. Para el BiOI, el valor de n es 4 para la transición indirecta [101].

2.6.8. -Propiedades superficiales de los oxihaluro de bismuto (BiOX, X= F, Cl, Br,I).Determinación de la superficie específica (S_{BET}) y la distribución de tamaño de poro (BJH).

La determinación de la superficie específica de los materiales de BiOX, se llevó a cabo utilizando mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) utilizando un equipo Bel-Japan modelo Minisorp II, en el cual se realizó la fisisorción con nitrógeno (N_2) a 77 K.

Los materiales sintetizados en Rennes-Francia se analizaron utilizando el mismo método (BET) y el equipo Micromeritics TriStar II surface Area and Porosity analyzer, en el cual también se utilizó las isotermas de adsorción-desorción utilizando nitrógeno a 77 K.

Todas las muestras previamente fueron desgasificadas a una temperatura de 80°C por 24 horas. Para realizar el análisis se utilizó aproximadamente 150 mg del material, el cual se colocó en una celda de cuarzo que se sometió a una relación de presiones P/P_0 de 0.05 a 1.00. La distribución de tamaño de poro en los materiales se

determinó usando los resultados obtenidos en la isoterma de desorción y utilizando el método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

2.6.9.- Caracterización de los BiOX (X= F, Cl, Br,I) por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).

Este análisis se llevó a cabo mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR). Los espectros de FT-IR se obtuvieron utilizando un espectrómetro marca Nicolet modelo Nexus con detector de sulfato de triglicina deuterada (DTGS-KBr).

La técnica utilizada para realizar el análisis de los materiales fue la de formación de pastillas de KBr. Los espectros obtenidos fueron medidos en el rango de longitud de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

2.6.10.- Caracterización electroquímica de oxioduro de bismuto (BiOI) por Voltametría cíclica (VC).

La caracterización electroquímica se realizó a los BiOI obtenidos bajo condiciones optimizadas y el material que presentó la menor actividad fotocatalítica en el diseño estadístico desarrollado.

En esta investigación las voltametrías cíclicas (CV) se realizaron usando un alambre de platino como contraelectrodo, un electrodo calomel como electrodo de referencia, y un electrodo de trabajo elaborado en vidrio que contenía el BiOI .

Como electrolito se utilizó una solución de Na_2SO_4 a una concentración 0,2 mol L^{-1} . Las mediciones se llevaron a cabo en un Potenciostato VersasSTAT 3(300). La

velocidad de barrido fue 0,025 V/s, y los el número de ciclos utilizado fue de 10 veces. El rango potencial de barrido utilizado fue de -1.0V a 1,0 V.

2.6.11 – Análisis superficial del BiOI mediante XPS.

El análisis químico de la superficie mediante espectrometría de fotoelectrones (XPS), se realizó al catalizador BiOI obtenido bajo las condiciones optimizadas y la sal inorgánica KI.

Los espectros de fotoelectrones se obtuvieron en un espectrómetro de electrones Perkin Elmer modelo PHI 1257. Contiene una cámara de vacío ultra-alto, con evaporador lineal de haz de electrones, que realiza la evaporación secuencial de la muestra. Además posee, un brazo magnético que permite la transferencia de muestras desde y hacia el sistema XPS.

El equipo tiene un analizador de energía de electrones del tipo semi-esférico, una fuente de rayos X que entrega radiación no filtrada de su ánodo de aluminio, que es la línea $K\alpha$, con una energía de los fotones de 1486.6 eV.

La presión en la cámara de vacío se mantuvo en el rango de 10^{-7} Pa durante la medición. Para corregir el efecto de la carga eléctrica de la muestra, se empleó como referencia la línea 1s del C, que se fijó en 284.5 eV. Esta señal tiene como causa el grafito de la superficie de la muestra, que proviene de gases adsorbidos y reducidos por la radiación X. El rango de trabajo utilizado fue entre 0 y 1200 [eV].

2.6.12 – Análisis espectro Raman del BiOI.

El espectro Raman se realizó al BiOI sintetizado bajo condiciones optimizadas y utilizando la sal inorgánica KI. Este espectro fue obtenido utilizando un micro-

espectrómetro LabRam Dilor S.A., usando una longitud de onda de 785 nm. Para la obtención de las señales se realizaron 3 acumulaciones y un tiempo de exposición de 30 segundos.

2.7.- Reproducibilidad del método de síntesis del oxyoduro de Bismuto (BiOI).

Con el objetivo de evaluar si era posible obtener varias veces el BiOI con las mismas propiedades, se realizaron 2 ensayos adicionales de la síntesis de este catalizador utilizando KI y el líquido iónico [bmim]I.

Una vez obtenidos los materiales se caracterizaron utilizando las técnicas: DRX, y SEM, las cuales se explicaran más adelante. La actividad fotocatalítica de estos materiales fue evaluada en la degradación fotocatalítica del ácido gálico, usando el mismo procedimiento explicado en la sección 2.2.

2.8-Optimización de la degradación fotocatalítica del ácido gálico utilizando BiOI y TiO₂ Evonik P-25.

2.8.1.-Análisis Multivariado

La optimización de la degradación fotocatalítica del ácido gálico, utilizando el fotocatalizador BiOI obtenido vía solvotermal a condiciones óptimas (126 °C y 18 horas) y el TiO₂ P-25 (referente comercial), se llevó a cabo utilizando la misma metodología descrita en la sección 2.5.

En este caso las variables a optimizar son: cantidad de fotocatalizador y pH. Como factor de respuesta se escogió el porcentaje de degradación de ácido gálico obtenido a los 5 minutos de reacción fotocatalítica.

Otras variables como la velocidad de agitación (300 r.p.m), temperatura (ambiente 20-25°C) y la intensidad de radiación se mantuvieron constantes.

Las variables fueron cambiadas simultáneamente, el rango de cantidad de catalizador utilizado se definió entre 200 a 600 ppm y el rango de pH entre 4 y 8 unidades. Los cuales se indican en la Tabla II. También, fue utilizado el software MODDE 7.0 (Umetrics AB, 2003) para modelar cada uno de los dominios de trabajo. Este software comercial, se ha usado previamente en el estudio de otros procesos fotocatalíticos [158-161].

Con los resultados obtenidos al llevar al realizar cada uno de los experimentos de la tabla II, se determinaron los coeficientes del polinomio de respuesta y las superficies de respuesta en 3D y la optimización de las variables para la degradación del contaminante modelo ácido gálico fueron obtenidas usando el mismo Software.

Tabla II. Resumen diseño experimental (entre paréntesis variables codificadas).

<i>Experimento</i>	<i>Cantidad de BiOI ppm</i>	<i>pH Unidades</i>
1	4 (-1)	200 (-1)
2	8 (1)	200 (-1)
3	4 (-1)	600 (1)
4	8 (1)	600 (1)
5	3,2 ($-\sqrt{2}$)	400 (0)
6	8,8 ($\sqrt{2}$)	400 (0)
7	6 (0)	117 ($-\sqrt{2}$)
8	6 (0)	683 ($\sqrt{2}$)
9	6 (0)	400 (0)
10	6 (0)	400 (0)
11	6 (0)	400 (0)

Es necesario mencionar que se utilizó cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) para determinar las condiciones fotocatalíticas de pH y cantidad de

catalizador más favorables en la degradación de ácido gálico utilizando los catalizadores de BiOI sintetizados en condiciones optimizadas, usando la sal KI y el obtenido con el líquido iónico [bmim]I, además del referente comercial TiO₂ Evonik P-25.

Para obtener los cromatogramas se usó un cromatógrafo modular Merck Hitachi Elite Lachrom con detector UV-visible. Como fase estacionaria se utilizó una columna C-18 tipo fase reversa, de 15 cm de largo, y 4,6 mm de diámetro interno, a una temperatura de 25°C. Se usó un volumen de inyección de 20 µL. Como fase móvil se usó una mezcla 1:9 acetonitrilo: solución ácido fórmico 1% en agua a un flujo de 0,8 mL min.⁻¹ y una presión de 1190 [psi].

La longitud de onda utilizada para el análisis fue de 260 nm (según el máximo de absorbancia obtenido en el espectro de absorbancia de ácido gálico utilizando espectrofotometría UV-visible).

2.8.2 - Determinación del carbono orgánico total (COT).

La mineralización del contaminante modelo ácido gálico, se determinó mediante el seguimiento de la concentración de carbono orgánico total (COT), y esta se midió en un analizador automático de carbono Shimadzu TOC-V CPH/CPN.

Para este análisis se utilizó agua ultrapura de calidad analítica, 5-10 ppb de COT y ácido orto-fosfórico al 85% (Merck). El equipo se calibró con estándares de ftalato ácido de potasio y el equipo proporcionó directamente el valor del COT en mg/L para los estándares y las muestras.

2.9- Determinación del punto isoelectrico BiOX (X= F, Cl, Br,I).

El punto isoelectrico (PIE) teórico de los BiOX, fue calculado con el método descrito por Yoon et al. [162] y la ecuación 18, esta metodología se ha aplicado con éxito en otras investigaciones [163].

$$\text{PIE} = 18.43 - 53.12 \left(\frac{v}{L} \right) - \frac{1}{2} \log \left(\frac{2-v}{v} \right) \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde, v es la carga efectiva del metal y L la distancia del enlace metal-oxígeno.

Las medidas del punto de carga cero (PIE) experimental de los materiales de los BiOX, se realizaron en un Zeta-Meter Inc. Modelo ZM-3.0+ usando 20 mg del sólido, suspendido en 200 ml de una solución a 10^{-3} mol L⁻¹ de KCl. El pH fue ajustado usando soluciones de HCl 0,1 mol L⁻¹ o KOH 0,1 mol L⁻¹.

La influencia del pH en la degradación de ácido gálico, se evaluó con el material BiOI obtenido bajo condiciones óptimas y la sal inorgánica (KI). Se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente para las pruebas fotocatalíticas. El pH se varió usando soluciones de NaOH 0,1 mol L⁻¹ y HCl 0,1 mol L⁻¹.

2.10.- Determinación de la estabilidad del oxyoduro de Bismuto (BiOI).

2.10.1. Reciclaje del catalizador.

Para evaluar la estabilidad del BiOI, se reutilizó el material obtenido bajo las condiciones optimizadas de síntesis solvotermal y usando la sal inorgánica KI. Los ensayos de actividad fotocatalítica para estos materiales se desarrollaron bajo las mismas condiciones y usando el mismo procedimiento explicado en la sección 2.3.

Se caracterizó el material BiOI antes y después de la reacción fotocatalítica, utilizando las técnicas de difracción de rayos X en polvo (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).

2.10.2. Determinación de bismuto por espectrometría de absorción atómica por generación de hidruros (GH-AAS).

Para el análisis de bismuto en las muestras acuosas, se utilizó un equipo de Absorción Atómica marca Z-8100 acoplado a un generador de hidruros, usando un tiempo de integración de 15 segundos, una lámpara de detección EDL y una longitud de onda de 223,1 nm.

2.11. Pre-tratamiento fotocatalítico de riles de la industria vitivinícola utilizando BiOI y TiO₂ P-25.

2.11.1. Caracterización de los riles de la industria vitivinícola.

Los riles utilizados en esta investigación fueron obtenidos de la industria de vitivinícola Vinos de Neira, ubicada en el sector Altos de Guarilhue, región Bio-Bio Chile. Los efluentes utilizados fueron generados en la producción de vino Cabernet Sauvignon (cepa vinífera tradicional de origen francés).

La recolección de los desechos fue realizada por funcionarios de esta vitivinícola, la caracterización química de los desechos se realizó en el servicio y asistencia tecnológica (SAT) Universidad de Concepción. Los parámetros que fueron analizados en estos riles se reportan en la sección 3.11.1.

2.11.2.- Aplicación del tratamiento fotocatalítico a los riles de la industria vitivinícola utilizando BiOI y TiO₂.

Una vez determinadas las condiciones fotocatalíticas optimizadas (cantidad de catalizador y pH) en la degradación de ácido gálico, estas se utilizaron en el pretratamiento fotocatalítico de los riles de la industria vitivinícola seleccionada usando el catalizador BiOI obtenido con KI y el referente comercial TiO₂ *Evonik P-25*, el tiempo empleado fue de 60 minutos. Para desarrollar estos ensayos, se realizó una dilución factor 10 de los efluentes. Además, los experimentos se realizaron utilizando el mismo procedimiento seguido en los ensayos fotocatalíticos con ácido gálico, el cual se explico en la sección 2.2.



CAPITULO 3- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- Síntesis de BiOX (X=F, Cl, Br, I) preliminar, caracterización y actividad fotocatalítica.

En la presente investigación se sintetizaron oxihaluros de bismuto (BiOX), utilizando una ruta solvotermal. Inicialmente, con el fin de determinar si era posible la obtención de BiOX (X = F, Cl, Br, I) con morfología de microesfera, se realizó un ensayo preliminar, utilizando como fuente de haluros, la sal inorgánica KX (X=F, Cl, Br, I) y como solvente etilenglicol.

Especialmente, se deseaba conocer si la obtención de microesferas de oxifluoruro de bismuto (BiOF) era posible al usar fluoruro de potasio (KF), debido a que en la literatura no se reporta la síntesis de este material con este tipo de morfología.

Además, la actividad fotocatalítica de estos 4 materiales fue evaluada usando el contaminante modelo ácido cafeico. El material que presentó la mayor actividad fotocatalítica con este contaminante orgánico, se utilizó para determinar los perfiles de degradación de ácido gentísico y naranja de metilo.

Aunque el naranja de metilo no es parte de los riles de la industria vitivinícola, fue utilizado porque es el contaminante más reportado en la literatura para evaluar la actividad fotocatalítica de los BiOX [82, 83, 86, 164], especialmente de las microesferas de BiOI [79, 101, 165]. De esta manera, los resultados experimentales de actividad obtenidos con este colorante, permitió comparar nuestros resultados con los reportados.

La caracterización de los 4 materiales obtenidos vía solvotermal utilizando una temperatura de 160°C y un tiempo de reacción de 12 h, se realizó mediante las técnicas SEM (Figura 15) y TEM (Figura 16), las cuales muestran que es posible la obtención de microesferas de BiOCl, BiOBr y BiOI.

Sin embargo, el BiOF sintetizado bajo iguales condiciones de tiempo y temperatura de reacción que los otros BiOX, presenta una morfología que se aleja de una esfera perfecta, mostrando aparentemente algunas caras planas.

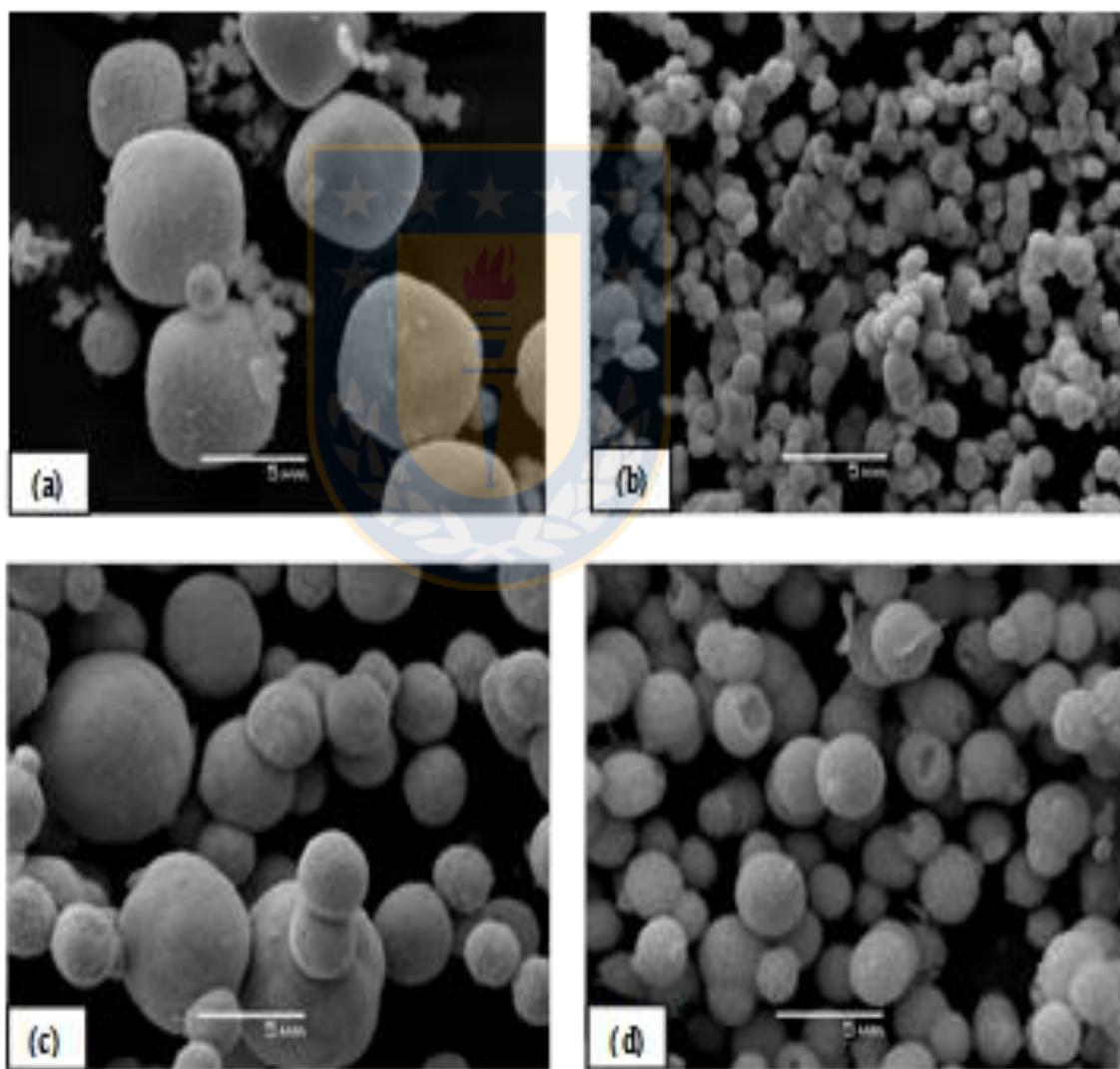


Figura 15. Imágenes SEM de los materiales: **a)** BiOF **b)** BiOCl **c)** BiOBr **d)** BiOI obtenidos a una temperatura de 160°C y 12 horas de reacción solvotermal

La difracción de rayos X en polvo de estos materiales proporciona la información de la fase y la estructura del cristal. En la Figura 16 se muestran los picos de difracción de todos los materiales sintetizados. En la tabla III, se reportan las tarjetas a las que corresponden las fases cristalinas obtenidas. Sin embargo, el BiOF presenta más de una fase, una de las cuales corresponde a la fase tetragonal BiOF y la otra posiblemente sea debida a la presencia de la fase $(\text{Bi}_2\text{O}_3)(\text{BiF})$.

Tabla III. Tarjetas JCPDS de los patrones de DRX de cada uno de los BiOX (X=F, Cl, Br, I).

<i>Oxihaluro de Bismuto</i>	<i>Fase</i>	<i>Número de Tarjeta JCPDS</i>
BiOF	Tetragonal	01-086-1648
	Ortorrómico	00-036-0457
BiOCl	Tetragonal	01-082-0485
BiOBr	Tetragonal	01-078-0348
BiOI	Tetragonal	01-073-2060

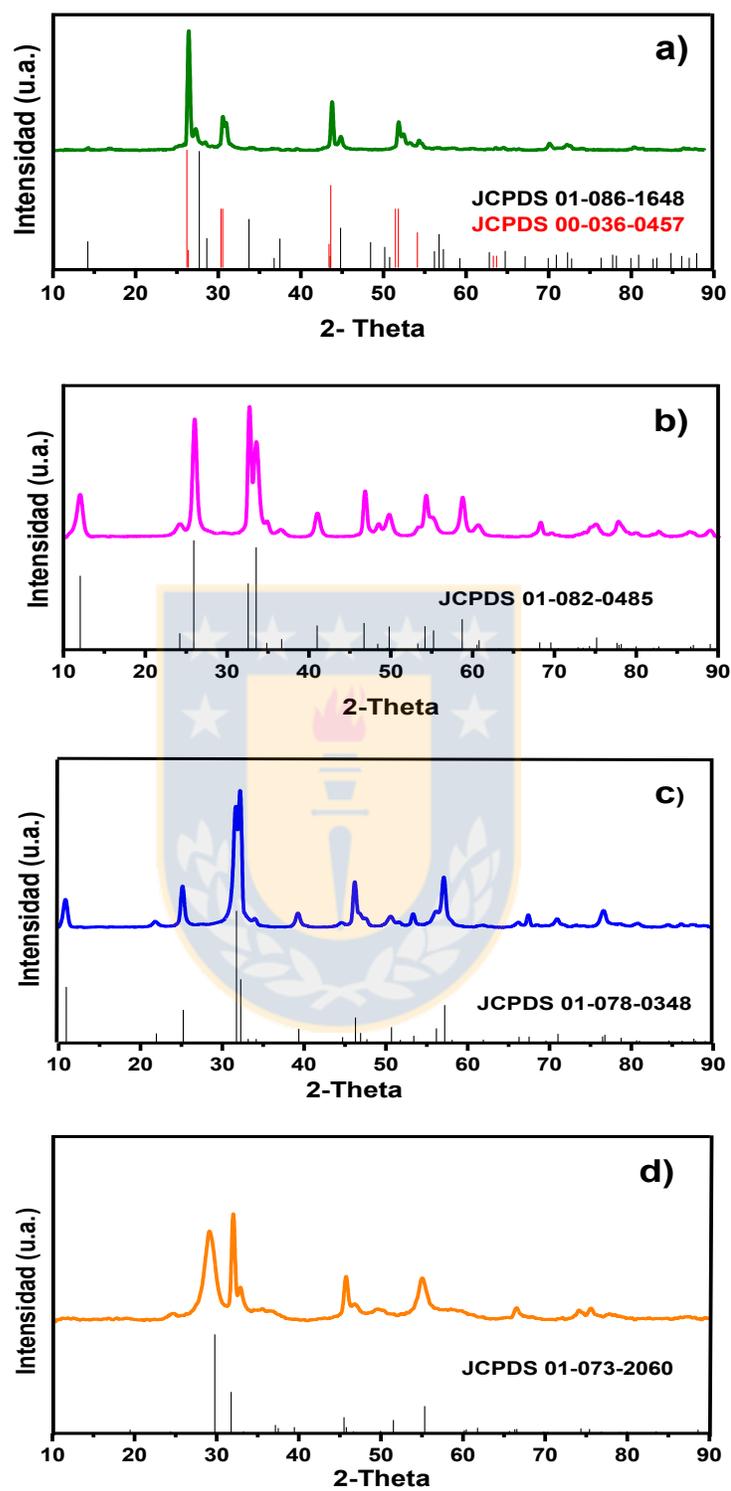


Figura 16. DRX de patrones y de los sólidos: a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI.

En conclusión, estos resultados permiten afirmar que si es posible la obtención de microesferas de BiOCl, BiOBr y BiOI, vía ruta solvotermal utilizando iguales condiciones de tiempo y temperatura de reacción. Sin embargo, aparentemente con este ensayo no fue posible obtener microesferas de BiOF, debido a que la morfología del material sintetizado en este ensayo, se aleja de la esfericidad, y además no presenta una fase cristalina definida.

A los 4 materiales sintetizados, se les evaluó la actividad fotocatalítica en la degradación de ácido cafeico bajo radiación solar simulada (lámpara de xenón). En la Figura 17, se observa que el oxihaluro que presentó la mayor actividad es el BiOI, siendo esta incluso mejor a la del TiO₂ Evonik P-25 (referente comercial). Además, los resultados obtenidos en el ensayo de fotólisis permiten determinar que se requiere de un semiconductor para lograr la eficiente degradación del contaminante modelo ácido cafeico.

Debido a que el material de BiOI presentó la mayor actividad en la degradación del ácido cafeico, este también se evaluó en la degradación de ácido gentísico, que es otro componente fenólico que es parte de los riles de la industria vitivinícola. En la Figura 18 se muestra la degradación del contaminante ácido gentísico, puede observarse que bajo las mismas condiciones experimentales, el material BiOI también presenta mayor actividad que el referente comercial (TiO₂ P-25).

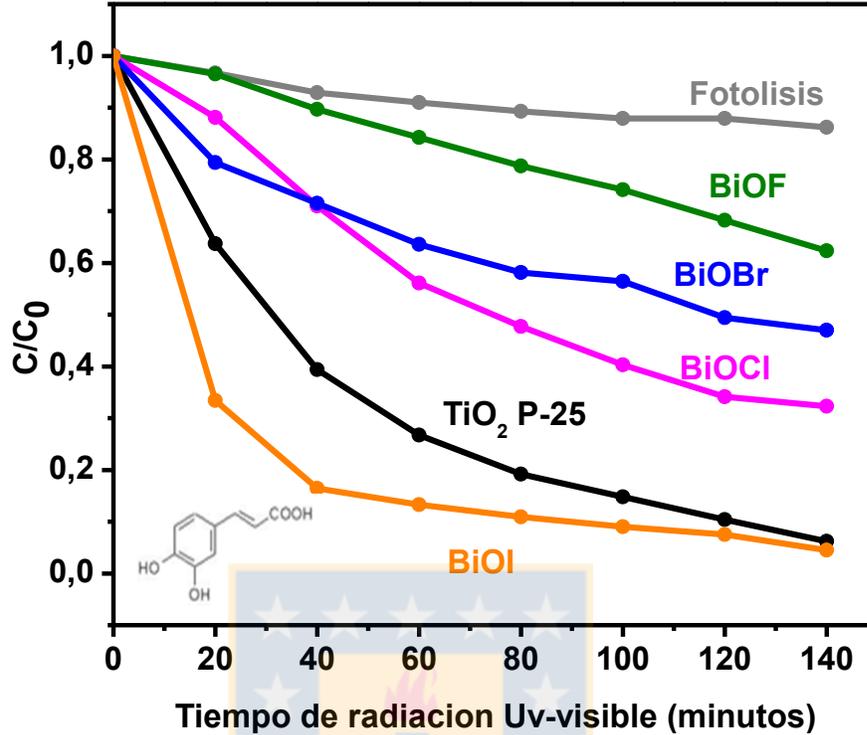


Figura 17. Perfiles de degradación del ácido cafeico al utilizar dióxido de titanio (TiO₂ P-25), Fotolisis y los materiales sintetizados: a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI obtenidos a una temperatura de 160°C y 12 horas de reacción solvotermal.

Con el propósito de comparar los resultados experimentales con los reportados en la literatura, se utilizó el colorante naranja de metilo. En la Figura 19, se observa que la degradación del colorante naranja de metilo usando las microesferas de BiOI es mayor a la que se presenta con el TiO₂ *Evonik* P-25. Igualmente, cabe destacar que el porcentaje de degradación experimental obtenido en la degradación del colorante en esta investigación (95%) es igual al porcentaje reportado en la literatura bajo las mismas condiciones de pH y cantidad de BiOI [80].

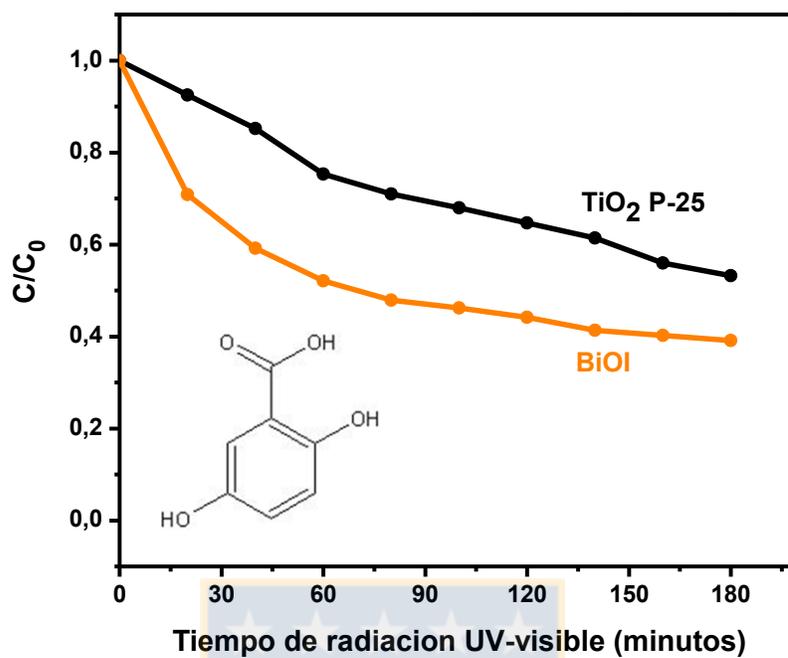


Figura 18. Perfiles de degradación del ácido gentísico al utilizar dióxido de titanio (TiO₂ P-25) y BiOI obtenido a una temperatura de 160°C y 12 horas de reacción solvotermal.

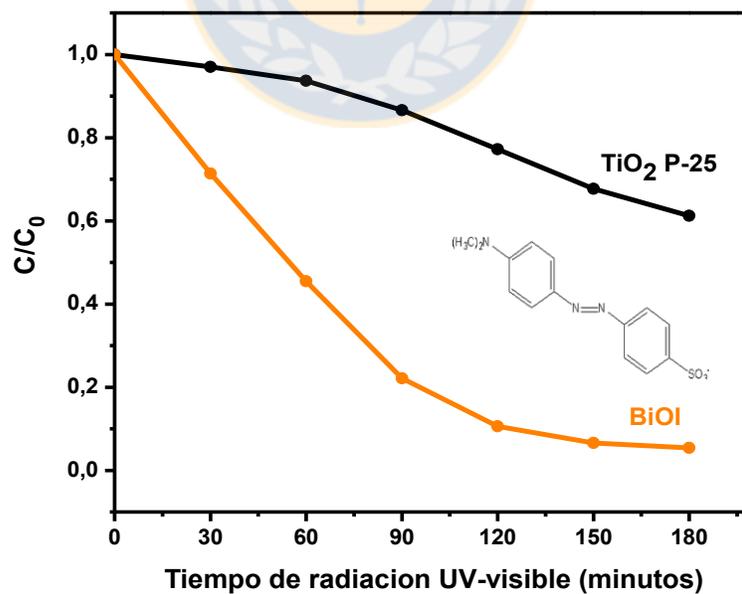


Figura 19. Perfil de degradación del naranja de metilo al utilizar dióxido de titanio (TiO₂ P-25) y BiOI obtenido a una temperatura de 160°C y 12 horas de reacción solvotermal.

Los resultados obtenidos en los ensayos de actividad, muestran que los mejores perfiles de degradación de los contaminantes orgánicos utilizados en este ensayo preliminar, se obtienen con el material BiOI, el cual muestra actividades fotocatalíticas mayores que el referente comercial TiO_2 Evonik P-25, utilizando radiación solar simulada e iguales condiciones de pH y cantidad de catalizador. Adicionalmente, se pudo comprobar que la actividad del BiOI es similar a las reportadas por J. Xia y colaboradores [80].



3.2.- Síntesis vía solvotermal del oxyoduro de bismuto (BiOI) utilizando líquido iónico yoduro 1-Butil-3-metilimidazolio ([bmim] I) y diferentes tiempos de reacción.

Teniendo en cuenta, que el ensayo preliminar anterior, muestra que de los 4 BiOX sintetizados, el material de BiOI presenta la mayor actividad fotocatalítica. En este ensayo realizado en la Universidad de Rennes (Francia), microesferas de BiOI fueron sintetizadas mediante una ruta de síntesis solvotermal, en presencia de un líquido iónico como fuente de yoduro.

Los líquidos iónicos son fluidos constituidos exclusivamente por iones. Un líquido iónico está formado por iones muy asimétricos y voluminosos, por lo que presenta fuerzas atractivas más débiles que las sales iónicas convencionales. Por lo general, poseen una estructura compuesta por un catión orgánico, que contiene un heteroátomo (N o P), asociado a un anión mineral u orgánico de elevado tamaño[166].

En este caso se utilizó el líquido iónico yoduro de 1-butil-3metilimidazolium (Figura 20), porque se ha reportado que este compuesto en presencia de etilenglicol, favorece la formación de microesferas nanoestructuradas con actividad fotocatalítica mayor a la que se obtiene con las microesferas de BiOI obtenidas con la sal inorgánica KI [81]. Además, el líquido iónico en este sistema desempeña dos funciones: primero, es una fuente de yoduro y segundo, actúa como un agente plantilla [75].

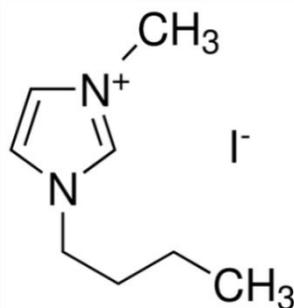


Figura 20. Estructura del líquido iónico yoduro de 1-butil-3-metilimidazolium ([bmim]I).

En este trabajo se evaluó el efecto del tiempo de reacción solvotermal en la estructura, propiedades y actividad de los materiales de BiOI sintetizados a temperatura constante.

Los materiales obtenidos en el presente ensayo fueron caracterizados por DRX, SEM, TEM, EDS, DRS, FT-IR y adsorción-desorción de nitrógeno. Además, la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados fue evaluada en la degradación y mineralización del contaminante modelo ácido cafeico y a su vez esta actividad fue comparada con el referente comercial dióxido de Titanio *Evonik* P25 bajo radiación solar simulada (UV-visible).

Es importante destacar, que también se realizaron los mismos experimentos utilizando la sal inorgánica KI como fuente de yoduro. Sin embargo, debido a que la morfología de estos materiales así sintetizados, fue menos esférica, sus áreas superficiales y sus actividades fotocatalíticas fueron relativamente menores a las obtenidas con el uso de líquido iónico, los resultados se reportan en el apéndice A, sin embargo, estos no se discuten en el presente documento.

3.2.1.-Análisis SEM y EDS.

La influencia del tiempo de reacción, se estudió a 2, 6, 12, 24, 30 y 48 h, manteniendo una temperatura constante de 120°C. La caracterización de estos materiales se realizó utilizando diferentes técnicas.

En la Figura 21, las imágenes SEM de los materiales sintetizados en este ensayo, muestran que las microesferas de BiOI pueden ser obtenidas a diferentes tiempos de reacción, incluso a tiempos cortos de 2 h y largos de 48 h.

Sin embargo, aunque la morfología muestra que en todos los casos es posible la obtención de microesferas, las estructuras más regulares se obtuvieron al usar tiempos de reacción de 12 y 24 h.

De las imágenes SEM de los materiales obtenidos a 12 y 24 h de reacción, se puede determinar que estos tienen microesferas con diámetros promedios de 4,86 μm y 4,30 μm , respectivamente.

Una imagen ampliada del SEM (Figura 22a) del fotocatalizador obtenido a 24 horas de reacción muestran que el material BiOI se encuentra constituido por esferas sólidas formadas por nanoláminas irregulares de BiOI, las cuales están conectadas entre sí para formar las estructuras esféricas.



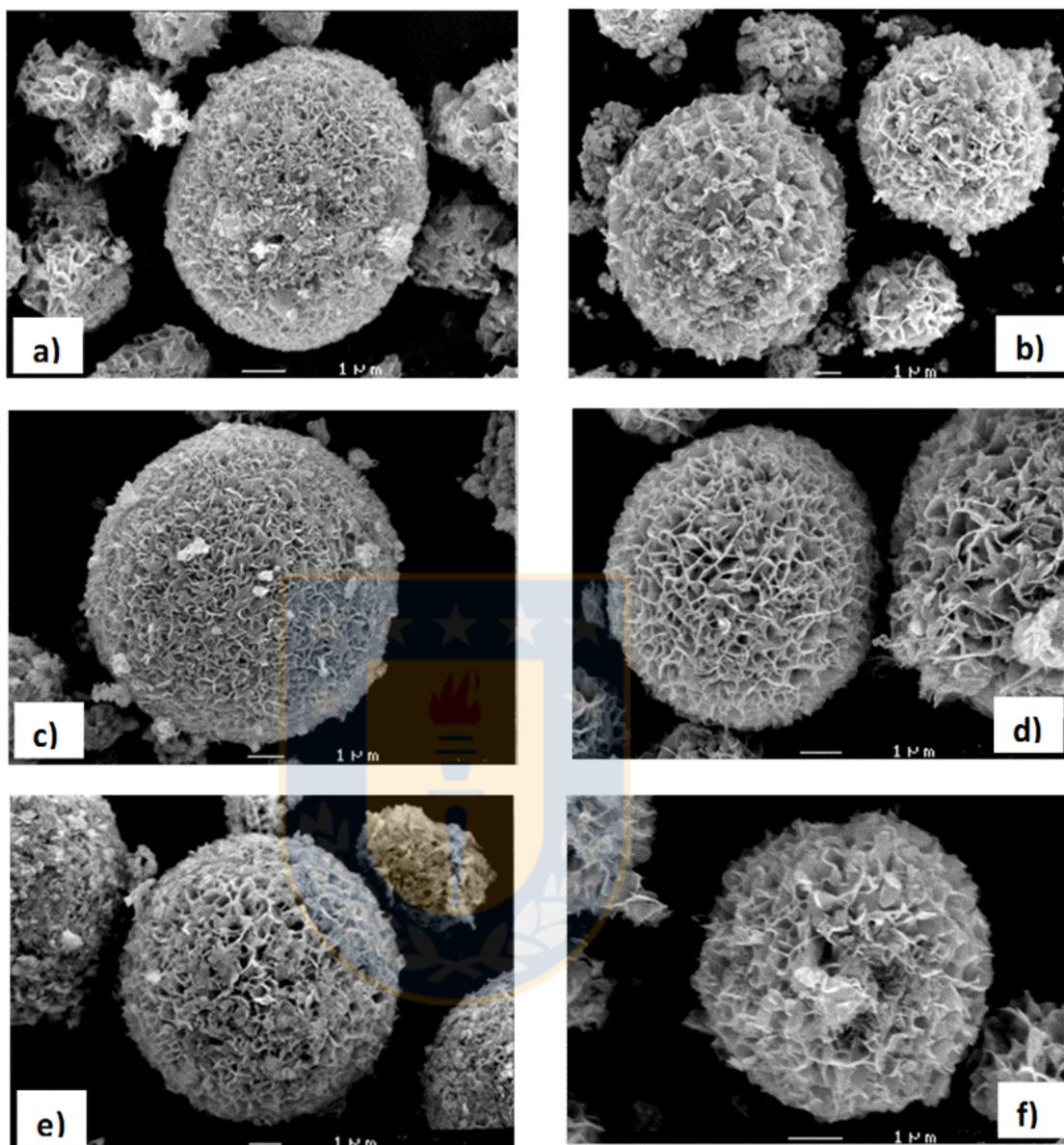


Figura 21. Imágenes SEM de las microsferas de BiOI obtenidas a tiempos de **a)** 2h, **b)** 6h, **c)** 12h, **d)** 24h, **e)** 30h, **f)** 48h.

En la Figura 22b, el análisis EDS de todos los materiales sintetizados, muestra que solo contenían los elementos Bi, O y I, e igualmente que la composición es homogénea en todos y cada uno de los materiales sintetizados.

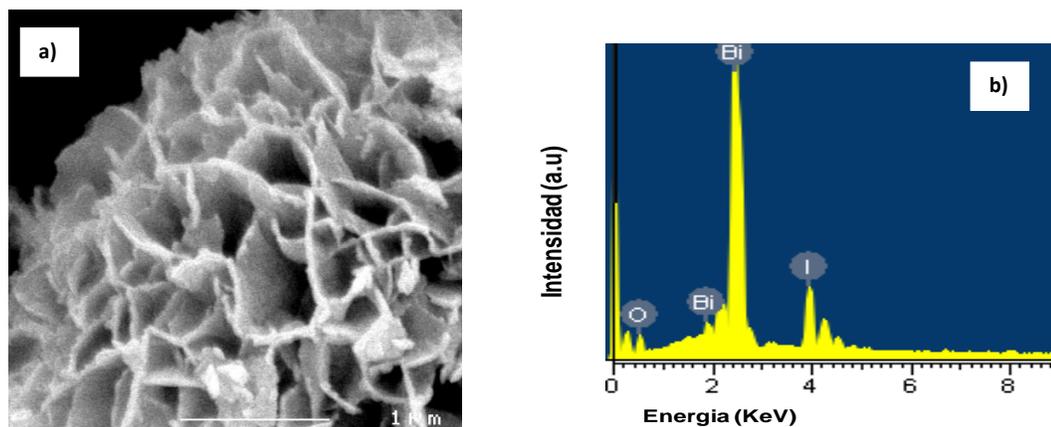


Figura 22. a) Imagen SEM ampliada de la estructura de as microsferas de BiOI obtenidas a 24h de reacción. **b)** EDS de las microsferas de BiOI sintetizadas.

En conclusión, el tiempo de reacción solvotermal afecta la morfología final del BiOI, debido a que se logran estructuras más regulares cuando se usan 12 y 24 horas. Sin embargo, cabe destacar que todos los materiales presentaron la misma composición química.

3.2.2.-Análisis isothermas adsorción – desorción.

Una de los aspectos importantes que se requiere conocer en materiales que serán usados como catalizadores es la superficie específica (S_{BET}). Para determinar S_{BET} , se obtuvieron las isothermas de adsorción–desorción de nitrógeno de cada uno de los materiales. Estas en todos los materiales de BiOI sintetizados son de tipo IV correspondiente a sólidos mesoporosos, y presentan además un ciclo de histéresis H3, que corresponde a agregados de partículas en forma de placa que dan lugar a poros en forma de hendidura (*slit-shaped*) abierta en los sólidos sintetizados [167]. En la Figura 23 se presentan las isothermas de los materiales sintetizados a 12h y 24h.

En la Figura 23 (recuadro superior), la distribución de tamaño de poro, confirma que los materiales son mesoporosos, con diámetros de poro entre 2 y 50 nm. Los

valores de diámetros promedio de poro reportados en la Tabla IV, son mayores al valor reportado en la literatura para el referente comercial (TiO_2 P-25).

Los valores de superficie específica (S_{BET}) y diámetro promedio de poro de todos los sólidos sintetizados se presentan en la Tabla V. En esta tabla se observa que superficies específicas relativamente mayores corresponden a los materiales sintetizados a 12 h y 24 h, que coincide con las estructuras más regulares obtenidas. Por otro lado se observa una alta variabilidad de los diámetros de poro sin una correlación directa con el tiempo de reacción, presentándose valores menores para los BiOI sintetizados a 12 h y 24 h.

En general, los materiales sintetizados son similares en casi todas sus características, sin embargo, los materiales que presentaron mayor actividad fotocatalítica poseen un superficie específica (S_{BET}) un poco mayor y diámetros promedio de poro más chicos.

Lo anterior, puede explicarse considerando que posiblemente a bajos tiempos de reacción, se forman las microesferas pero es necesario que se ensamblen más nanoplacas a la estructura 3D para reducir los diámetros de poro y aumentar de esta manera el S_{BET} .

A tiempos de reacción más altos, es posible que debido a la alta presión en el reactor parr y mantener a los materiales por un espacio de tiempo largo a esta presión, es posible que se produzca la sinterización de los mismos, lo cual genera la compactación de las partículas disminuyendo así el S_{BET} .

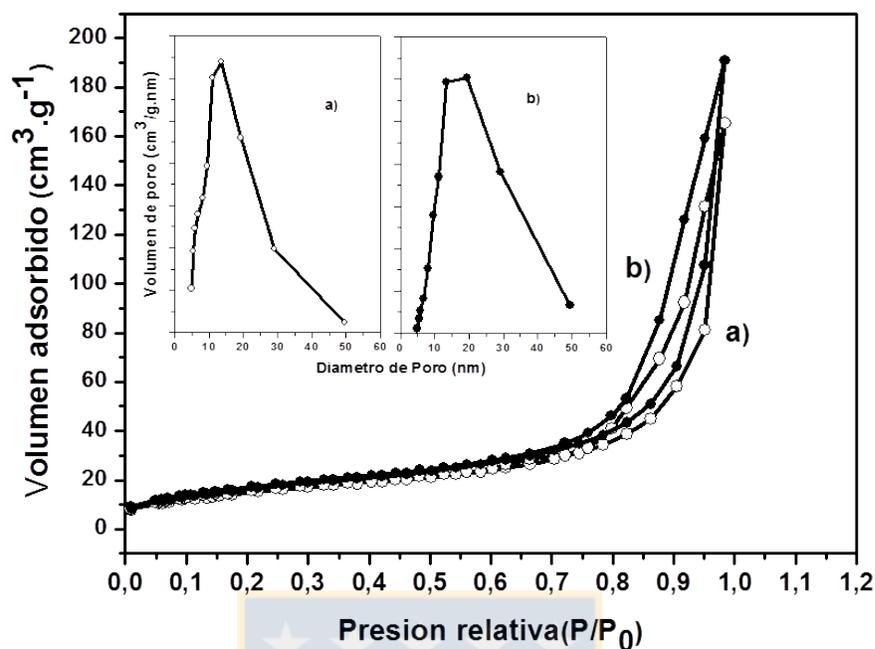


Figura 23. Isothermas de adsorción-desorción y Curva de distribución de tamaño de poro de las microesferas sintetizadas utilizando **a)** 12 horas. **b)** 24 horas.

Tabla IV. Características de los BiOI sintetizados a diferentes tiempos de reacción y a temperatura de 120 ° C.

Tiempo (h)	S _{BET} (m ² /g)	Diámetro promedio de poro (nm)	Tamaño de Cristal (nm)
2	48	19,0	3,9
6	47	21,4	8,1
12	54	19,0	8,1
24	58	18,6	8,1
30	44	23,4	8,1
48	42	24,6	4,0
TiO ₂ -P-25	52 [168]	6,9 [168]	-

3.2.3.- Análisis DRX

La difracción de rayos X de los materiales en polvo proporcionan la información de la fase y la estructura del cristal. En la figura 24, se muestra que los picos de difracción de todos los materiales sintetizados corresponden a la fase cristalina tetragonal BiOI de acuerdo a la tarjeta JCPDS 01-073-2026. No se observan picos de impurezas, ni la presencia de otras fases. Cabe señalar que el primer pico, alrededor de $7-9^\circ$, corresponde al plano (0 0 1). El desplazamiento de este pico en los diferentes tiempos utilizados, se puede explicar porque cuando se llevó a cabo la reacción, a cortos tiempos de reacción las fases cristalinas no se encuentran bien definidas.

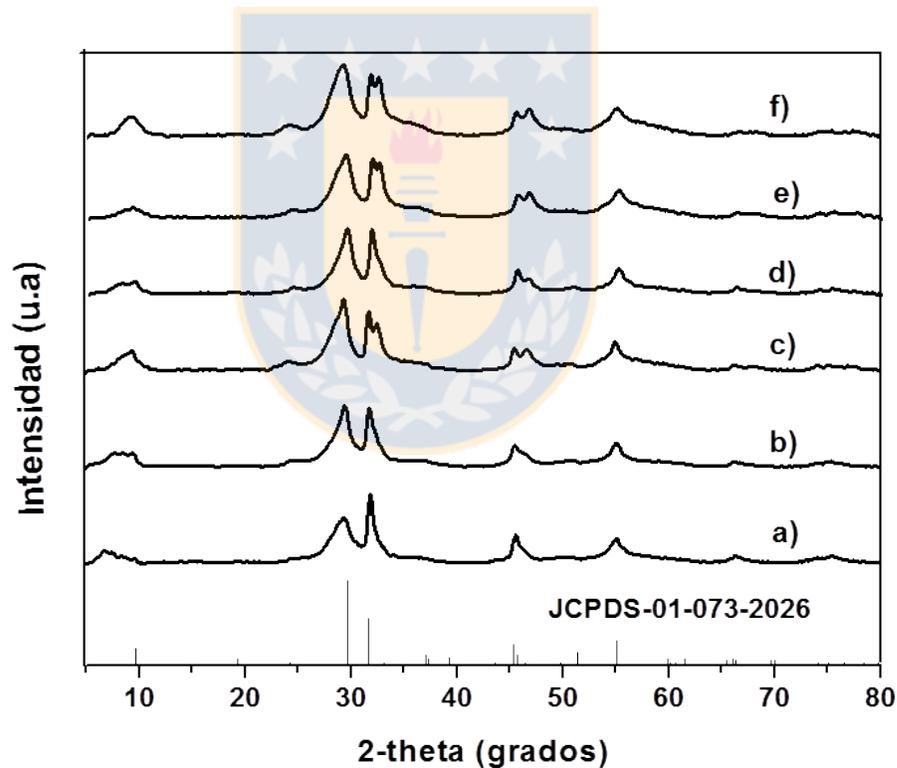


Figura 24. DRX del patrón y de las microesferas de BiOI obtenidas a tiempos de a) 2h, b) 6h, c) 12h, d) 24h, e) 30h, f) 48h.

Con respecto al tamaño medio de los cristalitas, este se determinó usando la fórmula de Scherrer. Los valores se reportan en la Tabla IV, en esta se muestra un valor igual para el tamaño del cristal (8,1 nm) de todos los materiales sintetizados entre 6 h y 30 h de reacción solvotermal, disminuyendo este valor a tiempos y menores de los informados.

3.2.4.-Análisis de FT- IR

Con el fin de identificar la presencia de algún residuo orgánico en de los BiOI sintetizados, se registraron los espectros de FT-IR del etilenglicol, el líquido iónico utilizado como fuente de yoduro y del material BiOI obtenido a 12 horas de reacción, los cuales se presentan en la Figura 25.

En la Figura 25c se observa que el procedimiento de lavado fue adecuado, debido a que no se observan residuos orgánicos en el material de BiOI. En la Tabla V, se reportan las señales del espectro del BiOI puro, obtenidas en el infrarrojo medio y lejano, las cuales fueron identificadas en todos los materiales sintetizados y se encuentra de acuerdo con las reportadas en la literatura para este tipo de BiOI [169, 170].

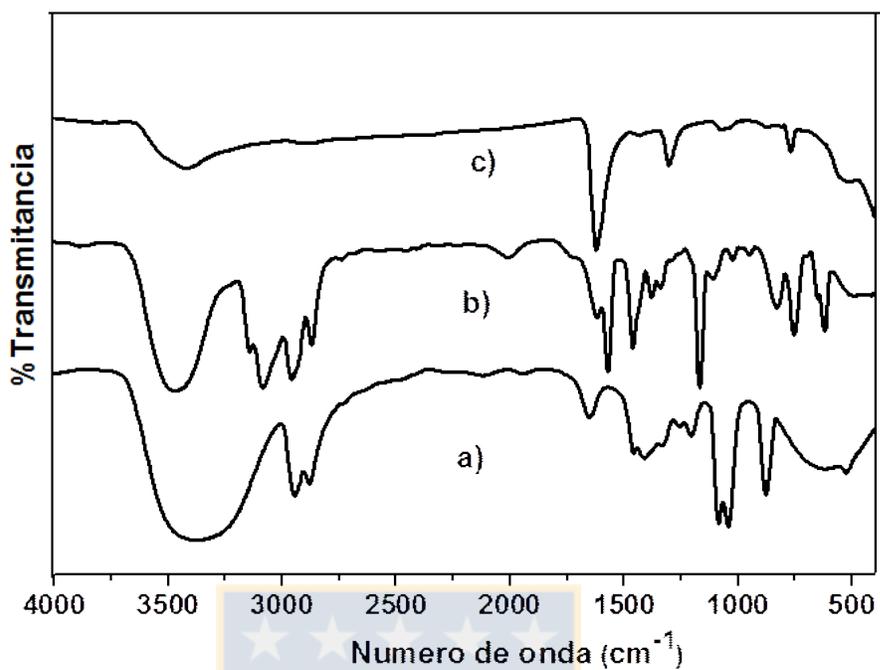


Figura 25. Espectros de IR de: **a)** Etilenglicol, **b)** Líquido iónico [bmim]I, **c)** Microesferas de BiOI obtenidas a 12 horas de reacción y 120°C.

Tabla V. Señales de FT-IR presentada por los BiOI sintetizados.

Señal (cm ⁻¹)	Asignación
3430	Estiramiento de grupos -OH
1620	Flexión libre de grupos -OH
778	Estiramiento Bi-O
512	Estiramiento Bi-O
500 a 1554	Estiramiento de los enlaces en el cristal tetragonal del BiOI

3.2.5.- Análisis de las propiedades ópticas.

Para determinar las propiedades ópticas de los BiOI, se realizaron los espectros de reflectancia difusa (DRS) entre 200 a 800 nm. En la Figura 28 se observa que los bordes ópticos determinados por el método de punto de inflexión para los materiales obtenidos a 12 y 24 horas son 590 nm y 578 nm, respectivamente [153]. Esta información permitió determinar la banda de energía prohibida (E_g) de los materiales mediante la representación de Tauc. En el recuadro superior de la Figura 26, la representación de Tauc indica que los valores de E_g son 1,95 eV y 1,98 eV para las materiales sintetizados a 12 h y 24 h, respectivamente.

El valor de los bordes ópticos y E_g obtenidos para los demás materiales sintetizados se reportan en la tabla VI, siendo los valores calculados similares a los reportados recientemente en la literatura [171, 172].

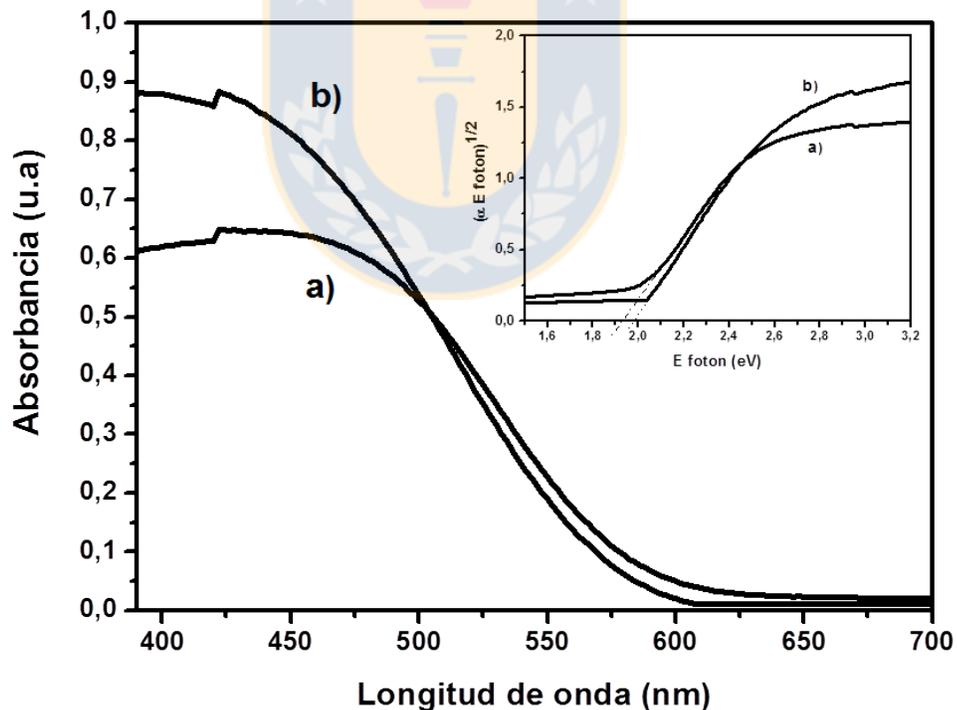


Figura 26. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible y Representación de Tauc $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ (recuadro superior) para realizar el cálculo del band gap (E_g), de las microesferas de BiOI obtenidas a tiempos de: **a)** 12horas **b)** 24 horas.

Tabla VI. Datos de características ópticas de los materiales BiOI sintetizados a diferentes tiempos y a temperatura de 120°C.

Tiempo	Bordes ópticos	E_g
Horas	nm	eV
2	570	2,00
6	580	2,05
12	590	1,95
24	578	1,98
30	582	2,00
48	585	2,05
TiO ₂ -P-25	-	3,20 [168]

3.2.6.- Actividad Fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados fue evaluada en la degradación de ácido cafeico, contaminante modelo que es parte de los riles de la industria vitivinícola.

La reacción fotocatalítica se realizó con el catalizador en suspensión, usando una lámpara de xenón como fuente de fotones, con un espectro similar a la radiación solar.

La Figura 27 muestra los perfiles de degradación del ácido cafeico, utilizando los materiales sintetizados a 12 h y 24 h, los cuales se encuentran normalizados con respecto al S_{BET}. Estos resultados permiten concluir que en ausencia de catalizador no se observa una degradación significativa del contaminante modelo después de 60 minutos de irradiación.

Todos los materiales presentaron actividad fotocatalítica, siendo los más activos los obtenidos a 12 y 24 h, como se observa en la tabla VII. En esta tabla se observa

que todos los BiOI sintetizados muestran una actividad mayor que el TiO_2 P-25, referente comercial y fotocatalizador usado tradicionalmente para la degradación de contaminantes en agua [30, 42, 52].

Utilizando la ecuación 19, fue posible determinar las velocidades iniciales de todos los catalizadores y compararlos con el TiO_2 P-25. Es posible observar (Tabla VII), que los catalizadores que se obtienen a 12 h y 24 h presentan velocidades iniciales relativamente más elevadas, lo cual concuerda con que estos materiales tienen forma esférica más regular y mayor S_{BET} [149].

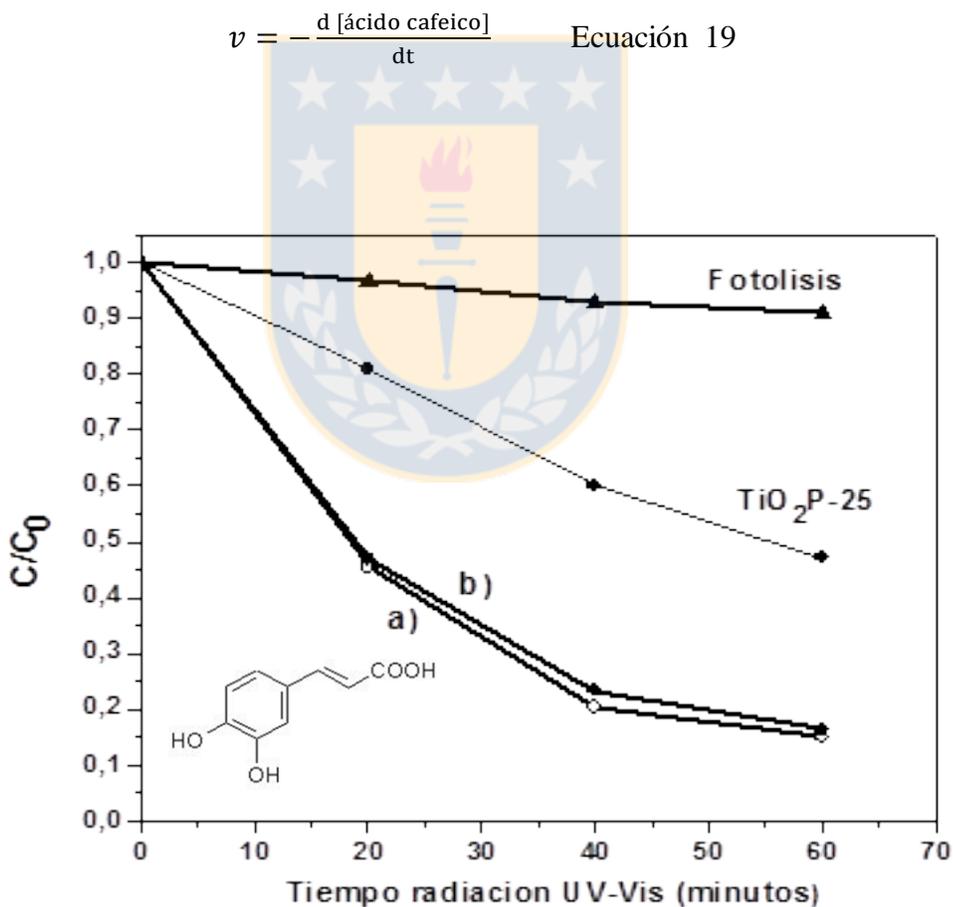


Figura 27. Perfiles de degradación de ácido cafeico en presencia de las microesferas de BiOI sintetizadas utilizando a) 12 horas, b) 24 horas, fotólisis y TiO_2 P-25 bajo radiación UV-visible.

Tabla VII . Datos de cinéticos de los materiales BiOI sintetizados a diferentes tiempos de reacción y a una temperatura de 120 °C.

Tiempo	Degradación	Velocidad inicial
Horas	%	mg L⁻¹min⁻¹
2	81,2	0,0260
6	83,0	0,0264
12	85,5	0,0273
24	84,7	0,0268
30	76,8	0,0241
48	76,2	0,0211
TiO ₂ -P-25	53,0	0,0095

En la figura 28, se observa el espectro de absorción en función del tiempo de la solución de ácido cafeico en presencia del material obtenido a 12 horas de reacción solvotermal, bajo la radiación solar simulada por un espacio de tiempo de 120 minutos. Se puede observar que la absorbancia a 312 nm, disminuye notablemente con el tiempo de irradiación y prácticamente después de los 120 minutos de proceso fotocatalítico esta desaparece completamente. También es posible observar un desplazamiento del espectro. Esto indica que el contaminante está sufriendo transformación estructural, con la formación de intermediarios [173].

La mineralización del ácido cafeico mostrada en la Figura 29, fue determinada con la medida de TOC por 120 minutos. Este análisis muestra que el material sintetizado a 12 h, presenta un porcentaje de mineralización relativamente mayor frente al material obtenido al utilizar 24 h de reacción, esto indica que aproximadamente que el 50% del compuesto original está siendo transformado a CO₂.

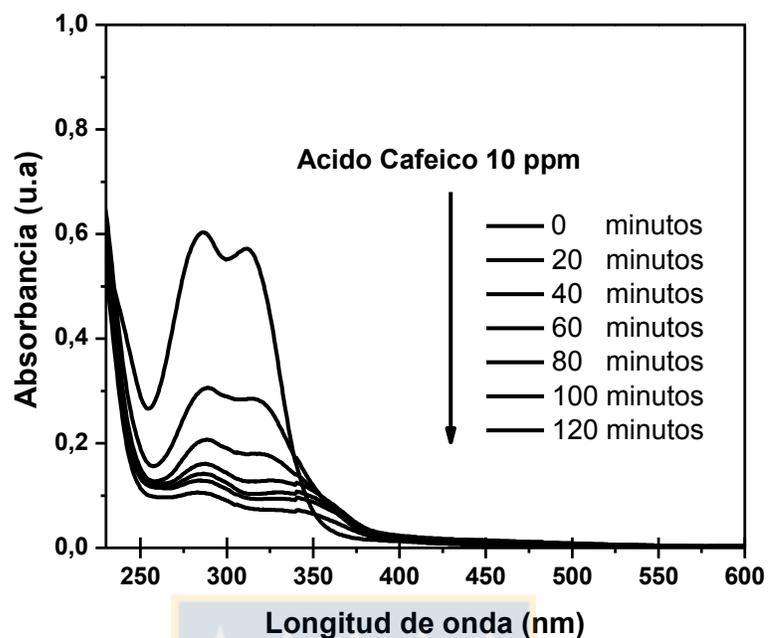


Figura 28. Variación del espectro de absorción UV-visible en el tiempo durante el proceso fotocatalítico en la degradación de ácido cafeico en solución acuosa.

Es importante, resaltar que después de 1 h, la eliminación de TOC se mantiene casi sin cambios. Este comportamiento en el TOC puede explicarse teniendo en cuenta la formación de intermediarios refractarios resistentes a la oxidación. Recientemente, Augugliaro et al. [174] han reportado la oxidación utilizando TiO_2 de compuestos fenólicos que contienen un grupo de ácido carboxílico, estos investigadores encontraron durante el proceso fotocatalítico la formación de intermedios fenólicos, ácidos dicarboxílicos y carboxílicos. También en un sistema homogéneo (reacción de foto-fenton) los intermedios identificados fueron compuestos fenólicos y anhídridos formados por reacciones de condensación[175]. Todos estos compuestos intermediarios son conocidos como difíciles oxidar [176].

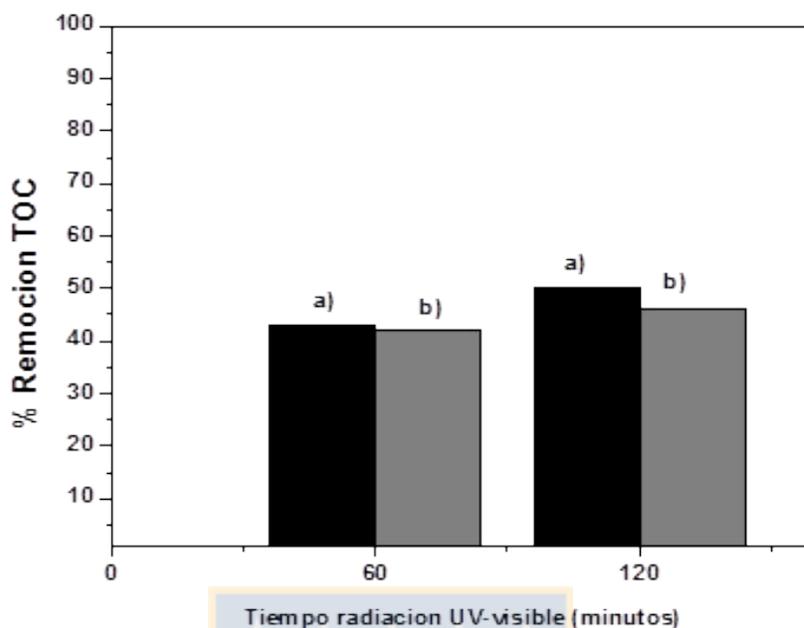


Figura 29. Porcentaje removido de COT de la solución de ácido cafeico que muestran las microesferas obtenidas **a)** 12 horas **b)** 24 horas de reacción solvotermal.

3.2.7.- *Reciclaje de las microesferas de BiOI*

Con el fin de evaluar la posibilidad reutilizar las microesferas de BiOI sintetizadas a 12 h, después de un ensayo fotocatalítico, este material fue filtrado y se reutilizó una vez más bajo las mismas condiciones fotocatalíticas utilizadas en el primer ciclo.

En la Figura 30, se muestra que la degradación del contaminante fenólico ácido cafeico hasta 120 minutos de reacción fotocatalítica. En el primer ciclo se obtuvo una degradación del 90% y de 80% para el segundo ciclo.

En conclusión es posible afirmar que hay una pérdida leve de actividad fotocatalítica. Con estos resultados, se puede establecer que este material presenta una buena estabilidad y un buen rendimiento fotocatalítico durante los dos ciclos de reacción.

La disminución de la actividad fotocatalítica posiblemente se podría atribuir a la pérdida de masa especialmente en el proceso de filtración del material y también a la disminución en la capacidad de adsorción del catalizador. Aparentemente esta disminución no significativa, no se debe a la foto corrosión del catalizador, ya que este presenta alta estabilidad en el tiempo, según los resultados obtenidos con el análisis de absorción atómica (Ver sección 3.9.2).

Los resultados obtenidos permiten suponer que el material mesoporoso sintetizado por ruta solvotermal, es estable para ser utilizado en procesos de fotocatalisis heterogénea para la degradación de compuestos fenólicos como el ácido cafeico y otros de estructura similar. Esto es importante considerarlo para su aplicación práctica y futura en el tratamiento de riles de la industria vitivinícola, los cuales presentan un porcentaje importante de este tipo de contaminantes fenólicos.

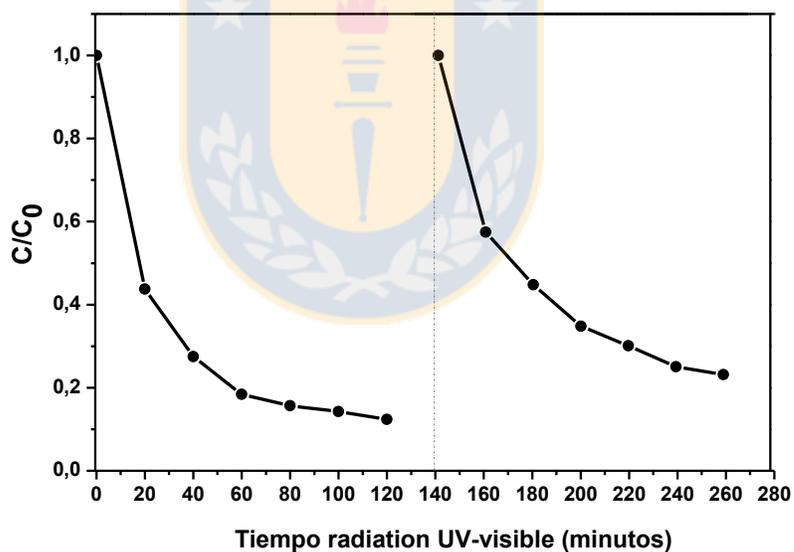


Figura 30. Reutilización de las microesferas obtenidas a 12 horas de reacción

En resumen, es posible la obtención de microesferas de BiOI a través de una ruta solvotermal, utilizando cortos y largos tiempos de reacción, sin embargo, este

estudio mostró que los mejores materiales para la degradación del compuesto modelo utilizado se obtienen con los BiOI obtenidos a 12 y 24 horas.

Igualmente, es importante destacar que todos los materiales de BiOI sintetizados en este ensayo, presentan actividades fotocatalíticas mayores a las obtenidas con el TiO_2 *Evonik* P-25 (referente comercial) bajo idénticas condiciones y utilizando radiación solar simulada.

Con este ensayo se muestra además, que las microesferas de BiOI obtenidas a 12 h y 24 h de reacción solvotermal, son más activas fotocatalíticamente debido a una adecuada interacción de una morfología más definida, una mayor área superficie específica y su valor de banda prohibida (E_g).

3.2.8.- Secuencia propuesta para la formación de microesferas de BiOX (X=F, Cl, Br, I) por ruta solvotermal.

En la Figura 31, se presenta el posible proceso de formación de las microesferas de BiOX cuando se usa un solvente como el etilenglicol (EG). En este, primero el $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se disuelve en el solvente, porque los polioles se coordinan al metal para generar alcóxidos de bismuto.

Los alcóxidos de bismuto se podrían debilitar debido a la temperatura y alta presión generada durante el tratamiento solvotermal, produciéndose gradualmente especies BiO^+ . De esta manera, la velocidad de nucleación puede ser controlada, lo cual es beneficioso para la formación de pequeñas nanoláminas. Luego las especies (BiO^+) van a reaccionar con el respectivo haluro (X^-), el cual también se encuentra disuelto en el solvente.

Los pequeños núcleos amorfos de BiOX formados crecen y se agregan juntos debido a los efectos electrostáticos de cargas polares. A continuación, los agregados

se desarrollan gradualmente en nanoláminas para minimizar su energía de superficie total por proceso de maduración de Ostwald [92].

Es importante destacar, que la viscosidad del etilenglicol es mucho mayor que la que presenta el agua, esta propiedad posiblemente conduce a la formación de nanoláminas más delgadas y más pequeñas, ya que la velocidad de difusión de iones en etilenglicol es más lenta que en el agua.

Además, el etilenglicol puede actuar como agente para formar una red de polímeros, por efecto de enlaces hidrogeno entre los grupos hidroxilo. Lo anterior, puede jugar un papel crucial en el direccionamiento del ensamblaje y la formación de las estructuras jerarquizadas [71,78, 165].

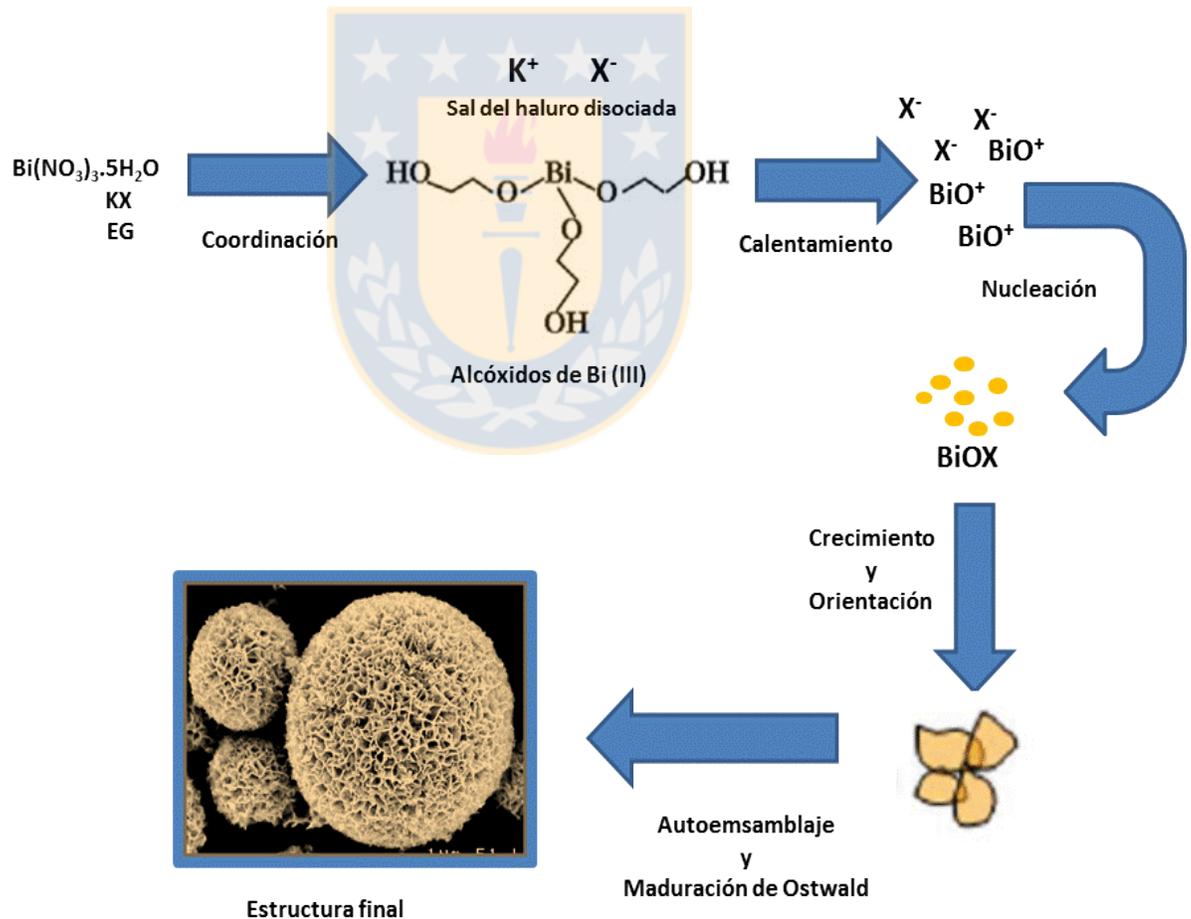


Figura 31. Posible proceso de formación de las microesferas de BiOX.

Recientemente, se ha reportado el uso de líquidos iónicos para la síntesis de BiOX. Cuando se utiliza este tipo de compuestos, estos no solamente sirven como fuente de los haluros correspondientes, sino que además, son directores estructurales durante el proceso de síntesis. Se ha mostrado en diferentes estudios que el uso de líquidos iónicos mejora en los materiales la morfología, aumenta el área superficial y se logra una mayor actividad fotocatalítica comparada con la obtenida al usar los materiales de BiOX sintetizados con sales inorgánicas [80, 81].

3.3.- Optimización de la ruta de síntesis solvotermal de los oxihaluro de bismuto (BiOX, X= F, Cl, Br,I).

Los oxihaluros de bismuto (BiOX (X=F, Cl, Br, I)) presentan propiedades fotocatalíticas. En particular, BiOBr y BiOI han sido recientemente sintetizados con alta fotoactividad y buena respuesta en el rango de la radiación visible. En la actualidad, aún no hay reportes que muestren una ruta de síntesis optimizada, tampoco se han evaluado los efectos de la temperatura y el tiempo de síntesis en la morfología y propiedades fotocatalíticas en este tipo de compuestos. En consecuencia, se hace necesario sistematizar la síntesis de estos materiales nanoestructurados, evaluando su actividad fotocatalítica.

Las variables operacionales que pueden incidir en la síntesis solvotermal de los BiOX son la temperatura y el tiempo de reacción. En la literatura reporta la obtención de este tipo de materiales, utilizando tiempos de reacción que se encuentran entre 12 h y 24h, y temperaturas entre 120°C y 200°C. En este capítulo, se reporta la optimización de las condiciones de síntesis de BiOX empleando métodos multivariados.

En esta investigación para la optimización de la ruta solvotermal se utilizó análisis multivariado, mediante el uso de un modelo circunscrito central compuesto

(CCC). Donde se modificaron simultáneamente las variables: temperatura y tiempo de reacción solvotermal. Y como factor de respuesta se escogió la constante de velocidad obtenida en la degradación del contaminante modelo ácido gálico bajo radiación solar simulada. Este compuesto modelo fue escogido por estar presente en los efluentes vitivinícolas. Todo el planteamiento y el análisis de los datos se realizó utilizando el software comercial MODDE 7.0.

Definidos los valores optimizados de las variables, se sintetizaron bajo estas condiciones los BiOX correspondientes con la sal inorgánica KX, además se sintetizó otro material de BiOI usando el líquido iónico yoduro de 1-butil-3-metilimidazolio (BiOI/[bmim]I), con el fin de comparar la microestructura, propiedades y actividad fotocatalítica con su homólogo obtenido con la sal inorgánica KI (BiOI/KI).

Las nanoestructuras de BiOX, sintetizadas bajo las condiciones optimizadas con el modelo estadístico y los materiales que presentaron las menores actividades fotocatalíticas al aplicar cada uno de los modelos, se caracterizaron utilizando SEM, TEM, DRX, TGA-DTA, DRS, FT-IR y Adsorción-desorción de nitrógeno a 77K. Adicionalmente, el BiOI también fue caracterizado usando VC, XPS y análisis Raman.

Análisis Multivariado

Con el desarrollo del diseño experimental CCC planteado en la tabla 1, para optimizar las condiciones de síntesis de cada uno de los oxihaluros (BiOX), se obtuvieron 44 materiales y se llevaron a cabo 44 cinéticas fotocatalíticas para la degradación del contaminante modelo ácido gálico.

Los valores de las constantes de velocidad (k), obtenidos para los 11 experimentos de síntesis realizados para cada uno de los BiOX, siguiendo el diseño experimental CCC se muestran en las Tablas VIII-XI. Todas las constantes de

velocidad (k) fueron determinadas siguiendo el procedimiento del apéndice D. Además, para el cálculo de k se consideró el primer orden de reacción de los 2 que presenta la reacción fotocatalítica estudiada. En este punto es importante mencionar que en algunos estudios fotocatalíticos se ha observado que las degradaciones pueden tener dos órdenes de reacción uno inicial y otro después de transcurrido un tiempo. El cambio de un orden parcial a otro, significa que la recombinación comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles o que el sustrato no puede generar más pares electrón-hueco [18].

Es importante señalar, que se trabajó en el rango de tiempo de 12 h (codificado como -1) y 24 h (codificado como +1), el rango de temperatura se varió entre 120 °C (-1) y 200 °C (+1).

Tabla VIII . Valores de constantes de velocidad experimentales y teóricas al aplicar el diseño CCC para la síntesis solvotermal del BiOF.

<i>Experimento</i>	<i>Tiempo horas</i>	<i>Temperatura °C</i>	<i>k (s⁻¹) Experimental</i>	<i>k (s⁻¹) Calculado</i>
1	12 (-1)	120 (-1)	3,44 x10 ⁻⁵	3,29 x10 ⁻⁵
2	24 (1)	120 (-1)	2,90 x10 ⁻⁵	3,12 x10 ⁻⁵
3	12 (-1)	200 (1)	1,70 x10 ⁻⁵	1,66 x10 ⁻⁵
4	24 (1)	200 (1)	1,52 x10 ⁻⁵	1,49 x10 ⁻⁵
5	9,52 (-√ 2)	160 (0)	2,01 x10 ⁻⁵	2,18 x10 ⁻⁵
6	24,5 (√ 2)	160 (0)	2,26 x10 ⁻⁵	2,55 x10 ⁻⁵
7	18 (0)	103,4 (-√ 2)	3,89 x10 ⁻⁵	3,87 x10 ⁻⁵
8	18 (0)	216,6 (√ 2)	1,60 x10 ⁻⁵	1,57 x10 ⁻⁵
9	18 (0)	160 (0)	3,10 x10 ⁻⁵	3,47 x10 ⁻⁵
10	18 (0)	160 (0)	3,60 x10 ⁻⁵	3,47 x10 ⁻⁵
11	18 (0)	160 (0)	3,70 x10 ⁻⁵	3,47 x10 ⁻⁵

Tabla IX. Valores de constantes de velocidad experimentales y teóricas al aplicar el diseño CCC para la síntesis solvotermal del BiOCl

<i>Experimento</i>	<i>Tiempo horas</i>	<i>Temperatura °C</i>	<i>k (s⁻¹) Experimental</i>	<i>k (s⁻¹) Calculado</i>
1	12 (-1)	120 (-1)	3,61 x10 ⁻⁵	3,59 x10 ⁻⁵
2	24 (1)	120 (-1)	3,63 x10 ⁻⁵	3,55 x10 ⁻⁵
3	12 (-1)	200 (1)	3,35 x10 ⁻⁵	3,10 x10 ⁻⁵
4	24 (1)	200 (1)	3,31 x10 ⁻⁵	3,06 x10 ⁻⁵
5	9,52 (-√ 2)	160 (0)	3,00 x10 ⁻⁵	3,03 x10 ⁻⁵
6	24,5 (√ 2)	160 (0)	2,80 x10 ⁻⁵	3,00 x10 ⁻⁵
7	18 (0)	103,4 (-√ 2)	4,00 x10 ⁻⁵	4,00 x10 ⁻⁵
8	18 (0)	216,6 (√ 2)	2,90 x10 ⁻⁵	3,30 x10 ⁻⁵
9	18 (0)	160 (0)	5,20 x10 ⁻⁵	5,40 x10 ⁻⁵
10	18 (0)	160 (0)	5,40 x10 ⁻⁵	5,40 x10 ⁻⁵
11	18 (0)	160 (0)	5,60 x10 ⁻⁵	5,40 x10 ⁻⁵

Tabla X. Valores de constantes de velocidad experimentales y teóricas al aplicar el diseño CCC para la síntesis solvotermal del BiOBr.

<i>Experimento</i>	<i>Tiempo horas</i>	<i>Temperatura °C</i>	<i>k (s⁻¹) Experimental</i>	<i>k (s⁻¹) Calculado</i>
1	12 (-1)	120 (-1)	4,30 x10 ⁻⁵	4,53 x10 ⁻⁵
2	24 (1)	120 (-1)	4,00 x10 ⁻⁵	4,33 x10 ⁻⁵
3	12 (-1)	200 (1)	3,70 x10 ⁻⁵	3,34 x10 ⁻⁵
4	24 (1)	200 (1)	3,10 x10 ⁻⁵	3,15 x10 ⁻⁵
5	9,52 (-√ 2)	160 (0)	4,00 x10 ⁻⁵	4,13 x10 ⁻⁵
6	24,5 (√ 2)	160 (0)	4,10 x10 ⁻⁵	4,41 x10 ⁻⁵
7	18 (0)	103,4 (-√ 2)	4,90 x10 ⁻⁵	4,53 x10 ⁻⁵
8	18 (0)	216,6 (√ 2)	2,60 x10 ⁻⁵	2,84 x10 ⁻⁵
9	18 (0)	160 (0)	4,80 x10 ⁻⁵	5,27 x10 ⁻⁵
10	18 (0)	160 (0)	5,10 x10 ⁻⁵	5,27 x10 ⁻⁵
11	18 (0)	160 (0)	5,90 x10 ⁻⁵	5,27 x10 ⁻⁵

Tabla XI. Valores de constantes de velocidad experimentales y teóricas al aplicar el diseño CCC para la síntesis solvotermal del BiOI.

<i>Experimento</i>	<i>Tiempo horas</i>	<i>Temperatura °C</i>	<i>k (s⁻¹) Experimental</i>	<i>k (s⁻¹) Calculado</i>
1	12 (-1)	120 (-1)	3,50 x10 ⁻⁴	3,50 x10 ⁻⁴
2	24 (1)	120 (-1)	3,30 x10 ⁻⁴	3,70 x10 ⁻⁴
3	12 (-1)	200 (1)	7,40 x10 ⁻⁵	8,54 x10 ⁻⁵
4	24 (1)	200 (1)	8,90 x10 ⁻⁵	1,05 x10 ⁻⁴
5	9,52 (-√ 2)	160 (0)	2,40 x10 ⁻⁴	2,40 x10 ⁻⁴
6	24,5 (√ 2)	160 (0)	3,00 x10 ⁻⁴	3,16 x10 ⁻⁴
7	18 (0)	103,4 (-√ 2)	4,10 x10 ⁻⁴	3,90 x10 ⁻⁴
8	18 (0)	216,6 (√ 2)	2,80 x10 ⁻⁵	1,50 x10 ⁻⁵
9	18 (0)	160 (0)	3,80 x10 ⁻⁴	3,80 x10 ⁻⁴
10	18 (0)	160 (0)	3,90 x10 ⁻⁴	3,80 x10 ⁻⁴
11	18 (0)	160 (0)	3,70 x10 ⁻⁴	3,80 x10 ⁻⁴

Con el fin de corroborar si los modelos son estadísticamente válidos se realizó el análisis de varianza (test ANOVA), con un 95% de confianza. En estos análisis se presentan los valores de las pruebas de significancia, según la distribución de Fisher (F) y el contraste de probabilidad ($p < 0,05$).

El ANOVA compara los diversos valores medios para determinar si algunos de ellos difieren significativamente del resto. Si los resultados proporcionados por los diversos valores de las variables temperatura y tiempo, no contienen errores sistemáticos, y si los valores respectivos no difieren mucho los unos de los otros. Los resultados obtenidos del análisis ANOVA para cada uno de los BiOX, se muestran en las Tablas XII-XV.

Tabla XII. Tabla ANOVA del análisis multivariado para la optimización de la síntesis solvotermal del BiOF.

k (s⁻¹)	Grados de libertad	p	F
Total corregido	10		
Regresión	4	0,001	24,930
Residuales	6		
Falta de ajuste	4	0,655	0,713
Error puro	2		

Tabla XIII. Tabla ANOVA del análisis multivariado para la optimización de la síntesis solvotermal del BiOCl.

k (s⁻¹)	Grados de libertad	p	F
Total corregido	10		
Regresión	4	0,000	44,147
Residuales	6		
Falta de ajuste	4	0,404	1,690
Error puro	2		

Tabla XIV. Tabla ANOVA del análisis multivariado para la optimización de la síntesis solvotermal del BiOBr.

k (s⁻¹)	Grados de libertad	p	F
Total corregido	10		
Regresión	4	0,010	9,150
Residuales	6		
Falta de ajuste	4	0,779	0,443
Error puro	2		

Tabla XV. Tabla ANOVA del análisis multivariado para la optimización de la síntesis solvotermal del BiOI.

k (s⁻¹)	Grados de libertad	p	F
Total corregido	10		
Regresión	4	0,000	75,392
Residuales	6		
Falta de ajuste	4	0,101	9,138
Error puro	2		

Con el fin de evaluar la calidad del ajuste realizado al modelo, se determinaron los coeficientes de correlación R^2 y Q^2 , estos valores se muestran para cada uno de los modelos en la Tabla XVI. El R^2 es el coeficiente de correlación que representa la linealidad que determina el nivel de variación de la respuesta en función de la variabilidad de los parámetros temperatura y tiempo, al igual que sus interacciones. La literatura consultada indica que los valores reportados en la tabla XVI, son confiables, porque el R^2 es mayor de 0,8, este valor permite que se acepten los modelos propuestos. Por otro lado, Q^2 permite evaluar la validez predictiva del modelo, utilizando una regresión lineal múltiple (RLM). Valores superiores a 0,5 indican una capacidad de predicción, en nuestro caso son mayores de 0,5 para todos los oxihaluros.

En conclusión es posible afirmar que los modelos tienen una buena capacidad de predictiva y los errores que se presentan son debido a errores aleatorios y no a errores sistemáticos.

Además, como se muestra en la tabla XVI, los valores obtenidos para la síntesis de los BiOX, son mayores a 0,5, lo que indica que los modelos se pueden validar y predicen de manera aceptable y con errores pequeños la variable de respuesta.

Tabla XVI . Valores de R^2 y Q^2 obtenidos en el análisis de varianza ANOVA para la síntesis de los BiOX.

Semiconductor	R^2	Q^2
BiOF	0,943	0,786
BiOCl	0,967	0,861
BiOBr	0,859	0,518
BiOI	0,980	0,912

El diseño CCC, además permitió obtener los polinomios de respuesta, los cuales fueron determinados por regresión lineal múltiple (RLM), utilizando los resultados de las tablas IX-XII, los cuales fueron ajustado a un modelo polinomial, usando el

software MODDE 7.0.

Estos polinomios de respuesta permiten predecir la respuesta de los sistemas estudiados (Y), y también describen el efecto de la temperatura (T) y el tiempo (t) de reacción solvotermal en la degradación de ácido gálico por cada uno de los BiOX sintetizados.

Las ecuaciones 20-23, muestran los polinomios de respuesta, donde los valores en paréntesis representan la desviación estándar de cada uno de los coeficientes codificados. Los valores codificados para la temperatura (T) y el tiempo de reacción (t) se obtuvieron usando las ecuaciones del apéndice E.

$$Y(k \text{ BiOF}) = 3,47 \times 10^{-5} (\pm 1,67 \times 10^{-6}) - 8,33 \times 10^{-7} (t) (\pm 1,02 \times 10^{-6}) - 8,15 \times 10^{-6} (T) (\pm 1,02 \times 10^{-6}) - 7,04 \times 10^{-6} (t)^2 (\pm 1,22 \times 10^{-6}) - 3,73 \times 10^{-6} (T)^2 (\pm 1,22 \times 10^{-6}) \quad \text{Ecuación 20}$$

$$Y(k \text{ BiOCl}) = 5,40 \times 10^{-5} (\pm 1,40 \times 10^{-6}) - 2,02 \times 10^{-7} (t) (\pm 8,55 \times 10^{-7}) - 2,49 \times 10^{-6} (T) (\pm 8,55 \times 10^{-7}) - 1,20 \times 10^{-5} (t)^2 (\pm 1,02 \times 10^{-6}) - 8,75 \times 10^{-6} (T)^2 (\pm 1,02 \times 10^{-6}) \quad \text{Ecuación 21}$$

$$Y(k \text{ BiOBr}) = 5,27 \times 10^{-5} (\pm 2,60 \times 10^{-6}) - 9,48 \times 10^{-7} (t) (\pm 1,59 \times 10^{-6}) - 5,94 \times 10^{-6} (T) (\pm 1,59 \times 10^{-6}) - 6,39 \times 10^{-6} (t)^2 (\pm 1,90 \times 10^{-6}) - 7,90 \times 10^{-6} (T)^2 (\pm 1,90 \times 10^{-6}) \quad \text{Ecuación 22}$$

$$Y(k \text{ BiOI}) = 3,80 \times 10^{-4} (\pm 1,46 \times 10^{-5}) + 9,98 \times 10^{-6} (t) (\pm 8,96 \times 10^{-6}) - 1,32 \times 10^{-4} (T) (\pm 8,96 \times 10^{-6}) - 6,34 \times 10^{-5} (t)^2 (\pm 1,07 \times 10^{-5}) - 8,89 \times 10^{-5} (T)^2 (\pm 1,07 \times 10^{-5}) \quad \text{Ecuación 23}$$

De los polinomios el término (tT), se ha suprimido porque la desviación estándar es mayor que el coeficiente del término evaluado y por tanto se considera que este término no proporciona un efecto significativo en la variable de respuesta.

Se muestra claramente, que la variable más significativa en la síntesis solvotermal de todos los BiOX es la temperatura, en todos los casos las magnitudes son negativas y mayores a sus errores, de tal forma esta variable influyen de manera

negativa en la actividad fotocatalítica de los materiales cuando su valor se incrementa.

En contraste, la variable tiempo tiene una baja influencia en la síntesis solvotermal de todos los BiOX, sin embargo, para el caso del BiOF, BiOCl y BiOBr, la influencia es negativa al aumentar el valor de esta variable, y es positiva en el caso de aumentar la temperatura para la síntesis del BiOI.

Además, se puede determinar en todos los polinomios de respuesta que no se presenta sinergia o antagonismo entre las variables en el dominio estudiado. Es decir el coeficiente de las variables tiempo y temperatura, resultó ser menor que el error. Igualmente, el efecto cuadrático asociado a ambas variables es negativo.

En las Figuras 32 - 35, se muestra la representación tridimensional de cada uno de los polinomios para cada uno de los semiconductores. La zona de color rojo en la superficie de respuesta corresponde a la región con los mayores valores de k en la degradación de ácido gálico, es decir, representa los valores de las variables donde se genera una reacción de degradación fotocatalítica más eficiente. Los valores óptimos de tiempo y temperatura para cada uno de los BiOX se presentan en la tabla XVII.

Aunque no en todas las superficies en tres dimensiones se observa la región de máxima inflexión, las condiciones experimentales determinadas son las más adecuadas para la síntesis de cada uno de los materiales de interés.

Las superficies de respuesta confirman que la variable que más influye en la síntesis solvotermal de los BiOX corresponde a la temperatura, a diferencia de la variable tiempo, que no muestra una dependencia igualmente significativa. En estas superficies se observa que existe un tiempo máximo en el cual se obtienen los materiales con la mayor actividad fotocatalítica en el dominio estudiado.

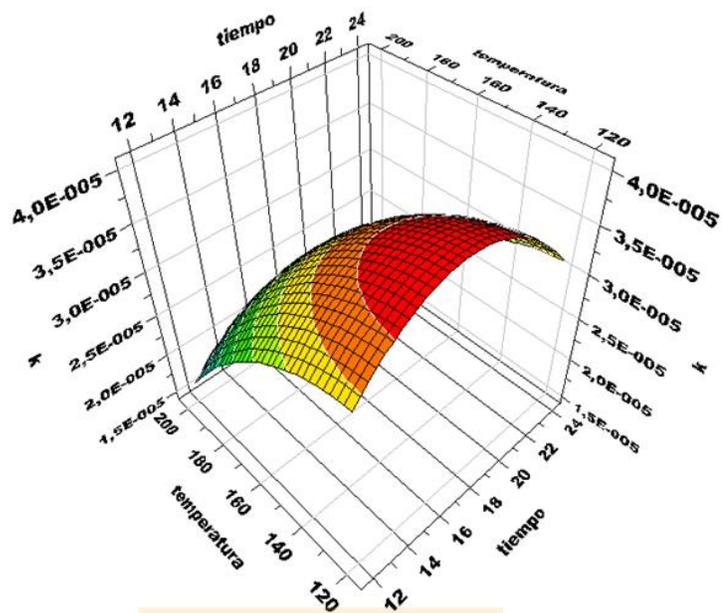


Figura 32. Superficie de respuesta para la síntesis de BiOF

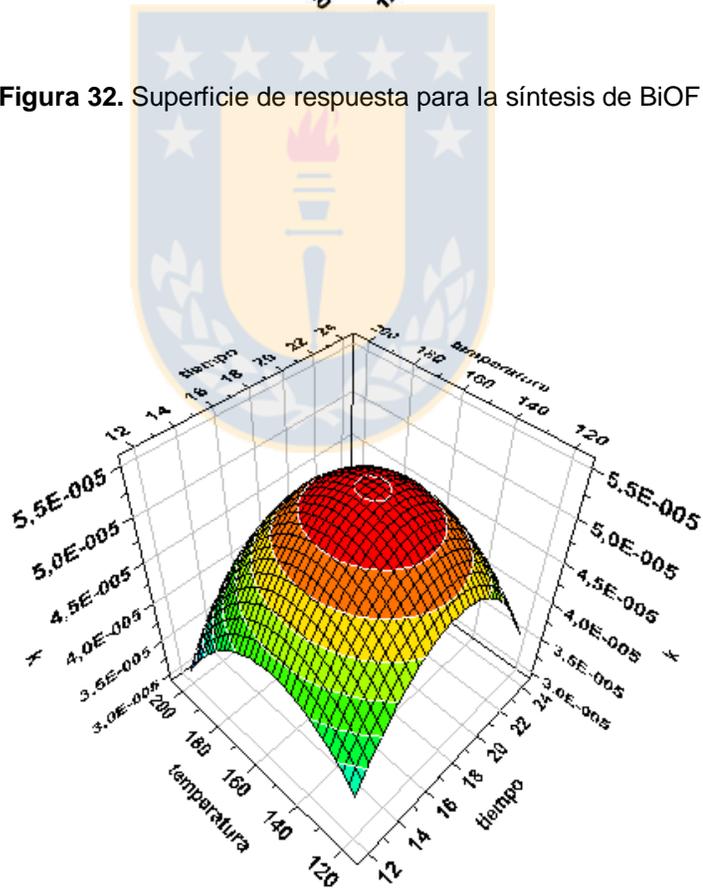


Figura 33. Superficie de respuesta para la síntesis de BiOCl

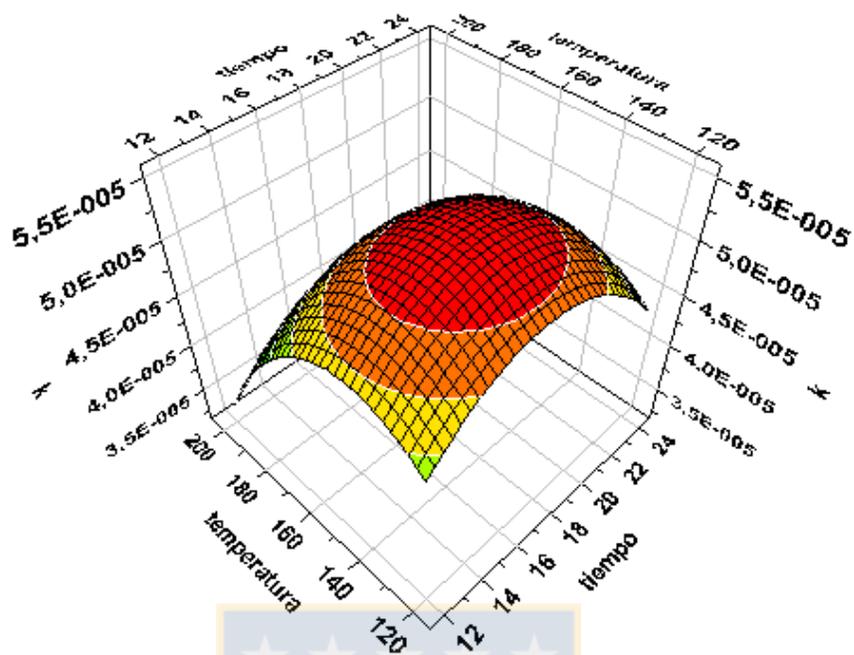


Figura 34. Superficie de respuesta para la síntesis de BiOBr

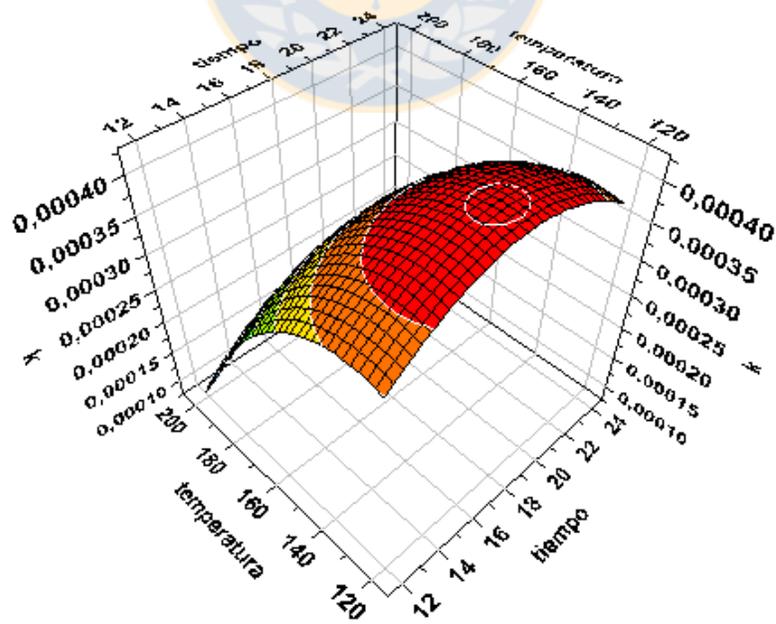


Figura 35. Superficie de respuesta para la síntesis de BiOI.

En la tabla XVII, se reportan las condiciones de temperatura y tiempo más favorables para sintetizar cada uno de los materiales de BiOX que proporcione un valor de constante de velocidad elevado en la degradación fotocatalítica del contaminante ácido gálico.

En esta tabla, se reportan además para comparación, los valores obtenidos con BiOI/KI y BiOI/[bmim]I. Además, en la tabla, se indican los valores experimentales de las constantes de velocidad para los materiales, y se comparan con los valores de esta variable calculados con el modelo. Es posible observar una gran coincidencia del valor experimental y el rango de valores que predice el análisis multivariado. Este resultado permite afirmar que el modelo aplicado representa en forma adecuada, el efecto de las variables en la síntesis de los BiOX.

En la Tabla XVII, Igualmente, se presentan los porcentajes de rendimiento obtenidos al realizar la síntesis de los diferentes BiOX bajo las condiciones optimizadas, donde se muestra claramente que los mayores rendimientos se logran en la síntesis de BiOI/KI y BiOI/[bmim]I.

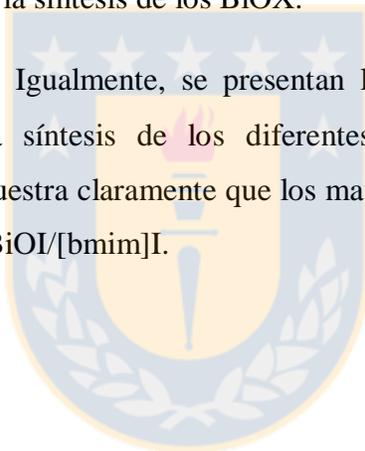


Tabla XVII. Valores de rendimiento de síntesis y constante de velocidad (k) calculadas y experimentales obtenidas usando las condiciones optimizadas para los BiOX.

Semiconductor	Tiempo h	Temperatura °C	Fuente Halógeno	k s ⁻¹ Experimental	k s ⁻¹ Calculado	% Rendimiento
BiOF	18	116	KF	3,52X10 ⁻⁵	3,50e ⁻⁵ 4,32e ⁻⁵	26,2
BiOCl	18	154	KCl	5,20X10 ⁻⁵	5,08e ⁻⁵ 5,76e ⁻⁵	30,9
BiOBr	18	144	KBr	6,00X10 ⁻⁵	4,76e ⁻⁵ 6,00e ⁻⁵	50,2
BiOI	18	126	KI	3,70X10 ⁻⁴	3,53e ⁻⁴ 3,93e ⁻⁴	75,0
BiOI	18	126	[bmim]I	3,90 X10 ⁻⁴	3,53e ⁻⁴ 3,93e ⁻⁴	90,0

3.4.- Caracterización de los oxihaluro de bismuto (BiOX, X= F, Cl, Br,I).

Se caracterizaron los BiOX sintetizados bajo las condiciones optimizadas determinadas por análisis multivariado. Por comparación se caracterizaron aquellos materiales de BiOX que presentaron bajas actividades fotocatalíticas, los cuales se obtuvieron a temperaturas mayores de 200 °C (Ver tablas de VIII-XI). Para esta caracterización se emplearon diversas técnicas porque permitieron definir sus características morfológicas, sus propiedades estructurales, electrónicas y ópticas.

3.4.1. Caracterización morfológica de los BiOX por microscopía electrónica de barrido (SEM) .

Las Figura 36, muestra las imágenes SEM de los materiales sintetizados en condiciones optimizadas. Se observa que todos los materiales presentan morfología de microesferas. Además, en la figura la morfología del BiOI/[bmim]I (figura 36E), presenta una estructura similar al BiOI/ KI(Figura 36D).

En contraste, en la Figura 37 se muestran las micrografías de los BiOX (X= F, Cl, Br, I) que presentaron las menores constantes de velocidad (temperaturas > 200°C). Se observa que estos materiales presentan morfología de placas irregulares de diversos tamaños y formas.

En consecuencia, la morfología de los BiOX está fuertemente influenciada por la variable temperatura, debido a que todos los materiales fueron obtenidos utilizando el mismo tiempo de reacción (18 horas).

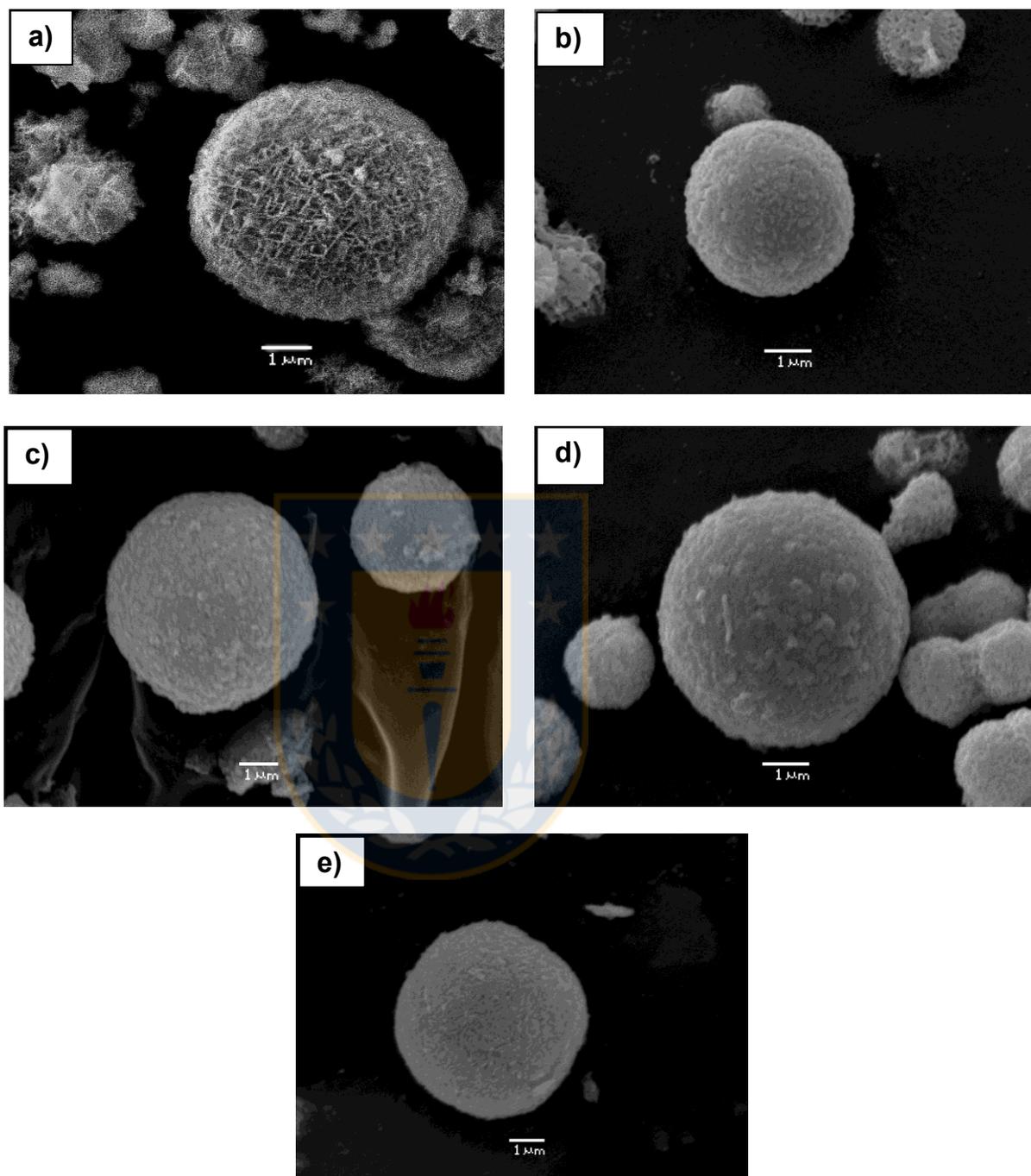


Figura 36. Imágenes SEM de: a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI e) BiOI con [bmim]I sintetizados a condiciones optimizadas.

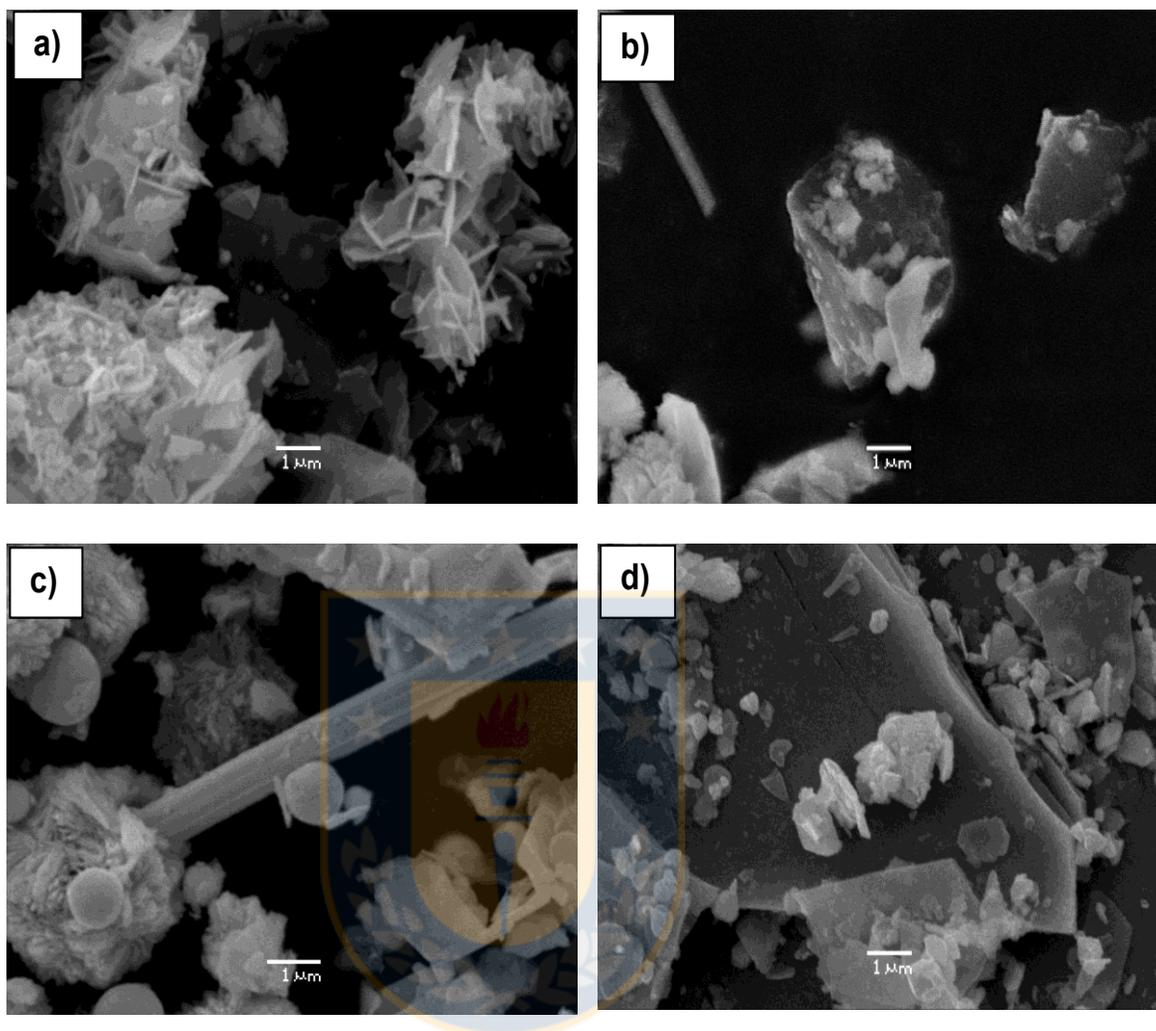


Figura 37. Imágenes SEM de: a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI sintetizados a una temperatura de 217°C y 18 horas de reacción solvotermal.

3.4.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y análisis elemental (EDS).

La Figura 38 muestra las imágenes TEM de los materiales obtenidos bajo a las condiciones optimizadas. En ellas se observa que los BiOX obtenidos se encuentra constituido por esferas sólidas formadas por nanoláminas de formas irregulares.

En la Figura 39 se reportan los análisis de EDS, donde se puede observar que todos los materiales sintetizados bajo estas condiciones solo contienen los elementos

Bi, O y X (X= F, Cl, Br, I), además mediante este análisis se determinó que la composición es homogénea y no contiene impurezas en todos y cada uno de los materiales obtenidos, tal como se informa en la Tabla XVIII. Es importante señalar que el BiOI/KI y el BiOI/[bmim]I presentan características morfológicas y de composición similares.

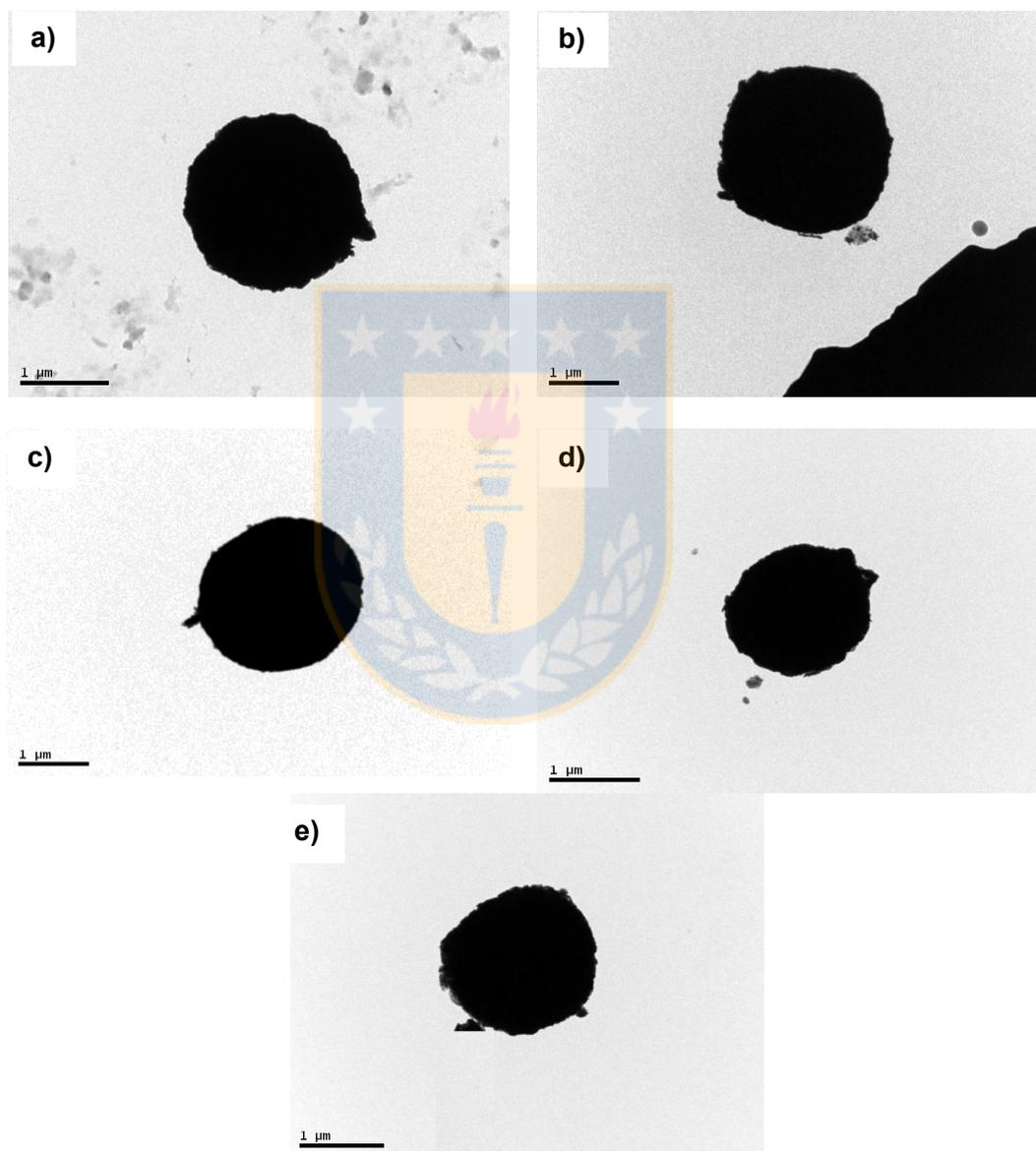


Figura 38. Imágenes TEM de: a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI e) BiOI con [bmim]I sintetizados a condiciones óptimas.

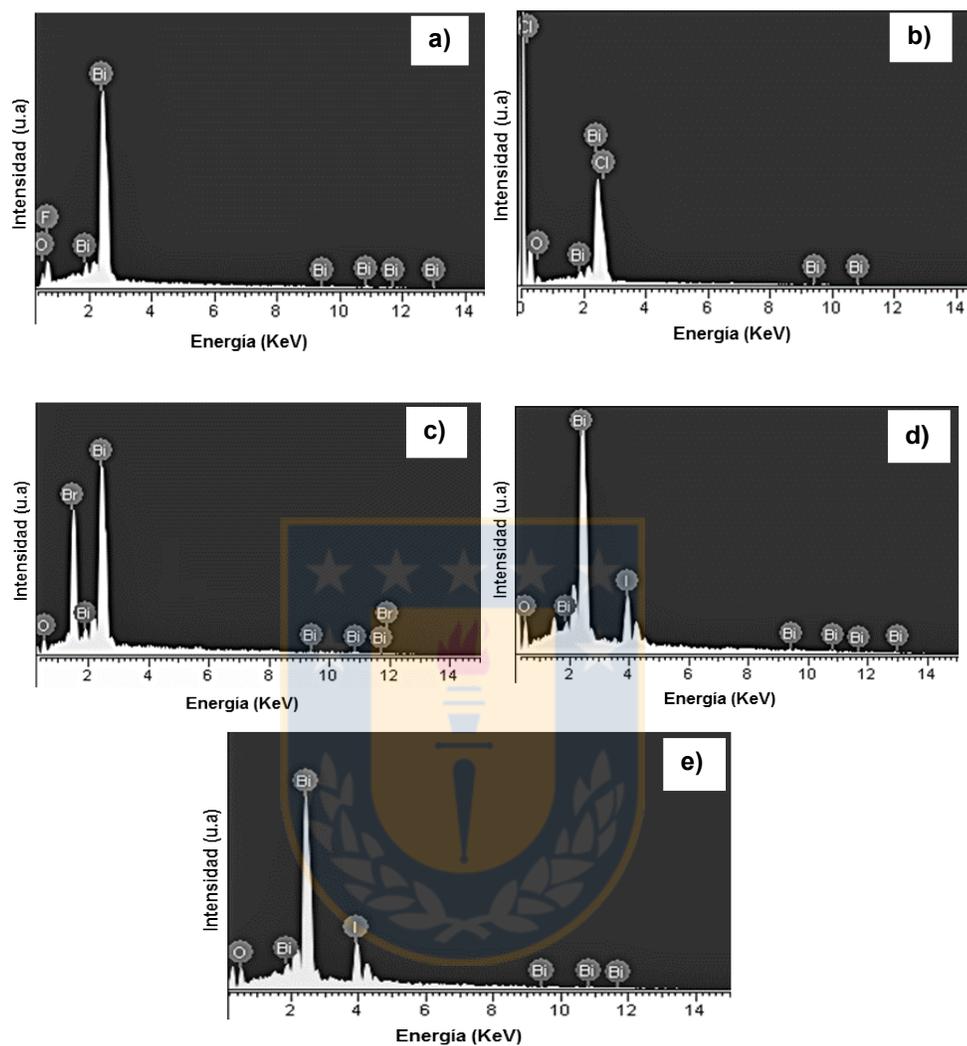


Figura 39. Imágenes EDS de: **a)** BiOF **b)** BiOCl **c)** BiOBr **d)** BiOI **e)** BiOI con [bmim] sintetizados a bajo condiciones optimizadas.

Tabla XVIII. Resultados del análisis elemental semicuantitativo promedio de los materiales de BiOX sintetizados bajo las condiciones óptimas.

BiOX	%Bi	%O	%F	%Cl	%Br	%I
BiOF	73	10	17			
BiOCl	70	19		11		
BiOBr	60	19			21	

BiOI	63	19	18
BiOI con [bmim]I	64	18	18

Los materiales que presentaron la menor actividad fotocatalítica, según lo análisis TEM se encuentran constituidos por placas irregulares de diferentes formas y tamaños (Figura 40).

En cuanto a la composición de los materiales menos activos, el análisis del EDS reportado en la tabla XIX indica que presenta un menor porcentaje de los elementos de halógeno y oxígeno, y además un mayor porcentaje de bismuto, comparado con el presentado por los materiales más activos. En conclusión, aparentemente al sintetizar los materiales a alta temperatura no solamente cambia su morfología sino que también cambia su composición, generando materiales con menor actividad fotocatalítica.

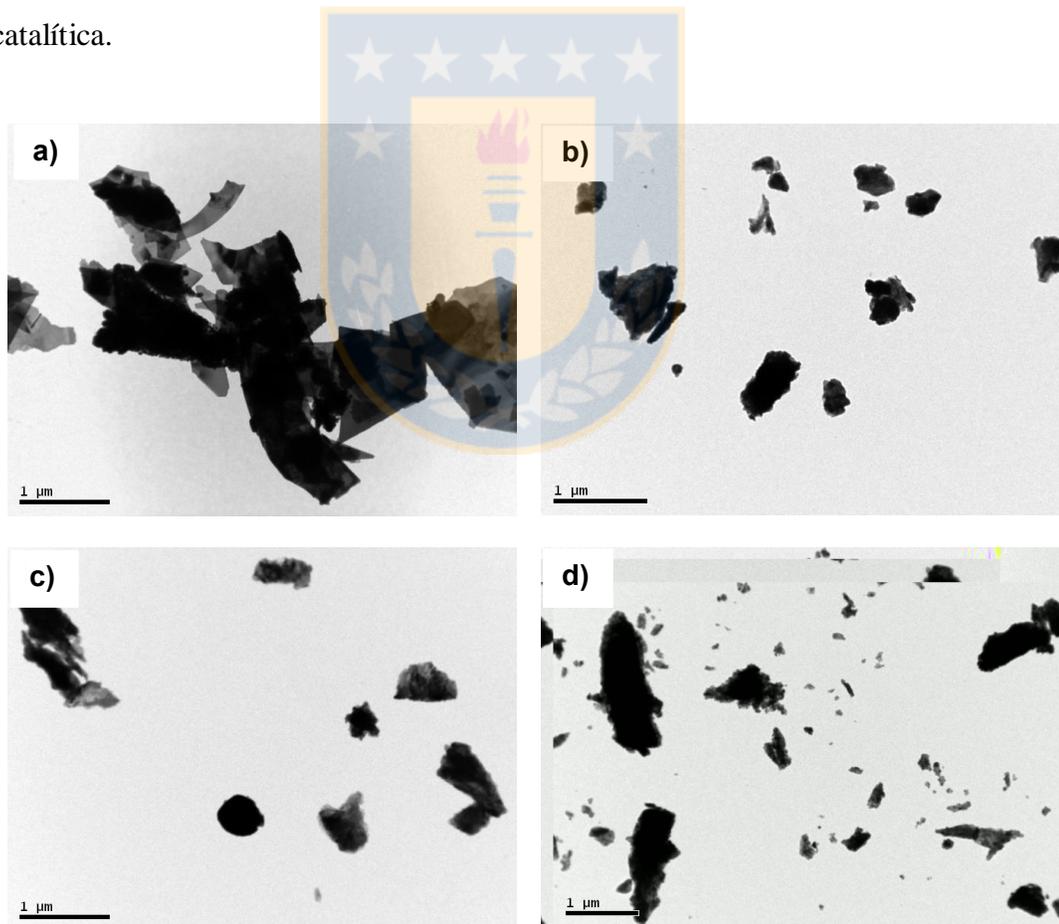


Figura 40. Imágenes TEM de: a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI sintetizados a una temperatura de 217°C y 18 horas de reacción solvotermal.

Tabla XIX. Resultados del análisis elemental semicuantitativo promedio de los materiales de BiOX sintetizados a 217°C y 18 horas.

BiOX	%Bi	%O	%F	%Cl	%Br	%I
BiOF	86	6	8			
BiOCl	74	17		9		
BiOBr	66	15			19	
BiOI	68	17				15

3.4.3.- Distribución del tamaño de partículas.

Utilizando la metodología de *light scattering*, fue posible obtener la distribución del tamaño y el tamaño de las partículas en los materiales sintetizados. En la tabla XX, se reporta la distribución y el tamaño promedio de las partículas de BiOX. Se puede observar en todos los materiales sintetizados que la gran mayoría de las partículas presenta valores mayores a 3,4µm, y una pequeña proporción de las de partícula menor que 1 µm.

Cabe destacar que de todos los BiOX, solamente el BiOBr presenta un tamaño de partícula homogéneo. Es importante señalar además, que para BiOI/KI y BiOI/[bmim]Ise obtienen tamaños de partículas similares. Finalmente, el BiOI obtenido a alta temperatura, y que presento menor actividad fotocatalítica tiene un tamaño de partícula cercano a 18 µm.

Tabla XX. Distribución del tamaño de partícula promedio de los materiales de BiOX sintetizados a: 127°C / 18 horas y BiOI obtenido a 217°C / 18 horas.

BiOX	Tamaño de partículas μm	Fracción en peso de los picos (%)
BiOF	3,41	82
	0,62	18
BiOBr	6,1	100
BiOCl	3,40	66
	0,45	34
BiOI	4,45	70
	0,55	30
BiOI con [bmim]I	4,83	70
	0,59	30
BiOI (217°C / 18h)	18,11	70
	3,51	30

3.4.4- Caracterización estructural de los BiOX (X= F, Cl, Br,I) por difracción de rayos-X en polvo (DRX).

En la Figura 41, se presentan los picos de difracción de todos los BiOX sintetizados. Se puede observar que en todos los materiales se presenta una sola fase, y no se evidencia la presencia de picos correspondientes a impurezas o a la presencia de otras fases.

En la tabla XXI, se reportan los números de las tarjetas correspondientes a la fase cristalina de cada uno de los BiOX. Todos los BiOX sintetizados, a excepción del BiOF presentan la fase cristalina tetragonal. En el caso del BiOF utilizando temperatura de 116°C y 18 horas, se forma un oxihaluro de bismuto no

estequiométrico con fase cúbica. Es importante, mencionar que no se observan diferencias en el difractogramas del BiOI/KI y el BiOI/[bmim]I.

Tabla XXI. Tarjetas JCPDS de los patrones de DRX de cada uno de los BiOX (X=F, Cl, Br, I) sintetizados bajo las condiciones optimizadas.

Oxihaluro de Bismuto	Fase	Número de Tarjeta JCPDS	Color del solido obtenido
BiO_{0,51}F_{1,98}	Cúbica	00-024-0147	Blanco
BiOCl	Tetragonal	01-082-0485	Blanco
BiOBr	Tetragonal	01-078-0348	Blanco
BiOI	Tetragonal	01-073-2060	Naranja
BiOI/[bmim]I	Tetragonal	01-073-2060	Naranja



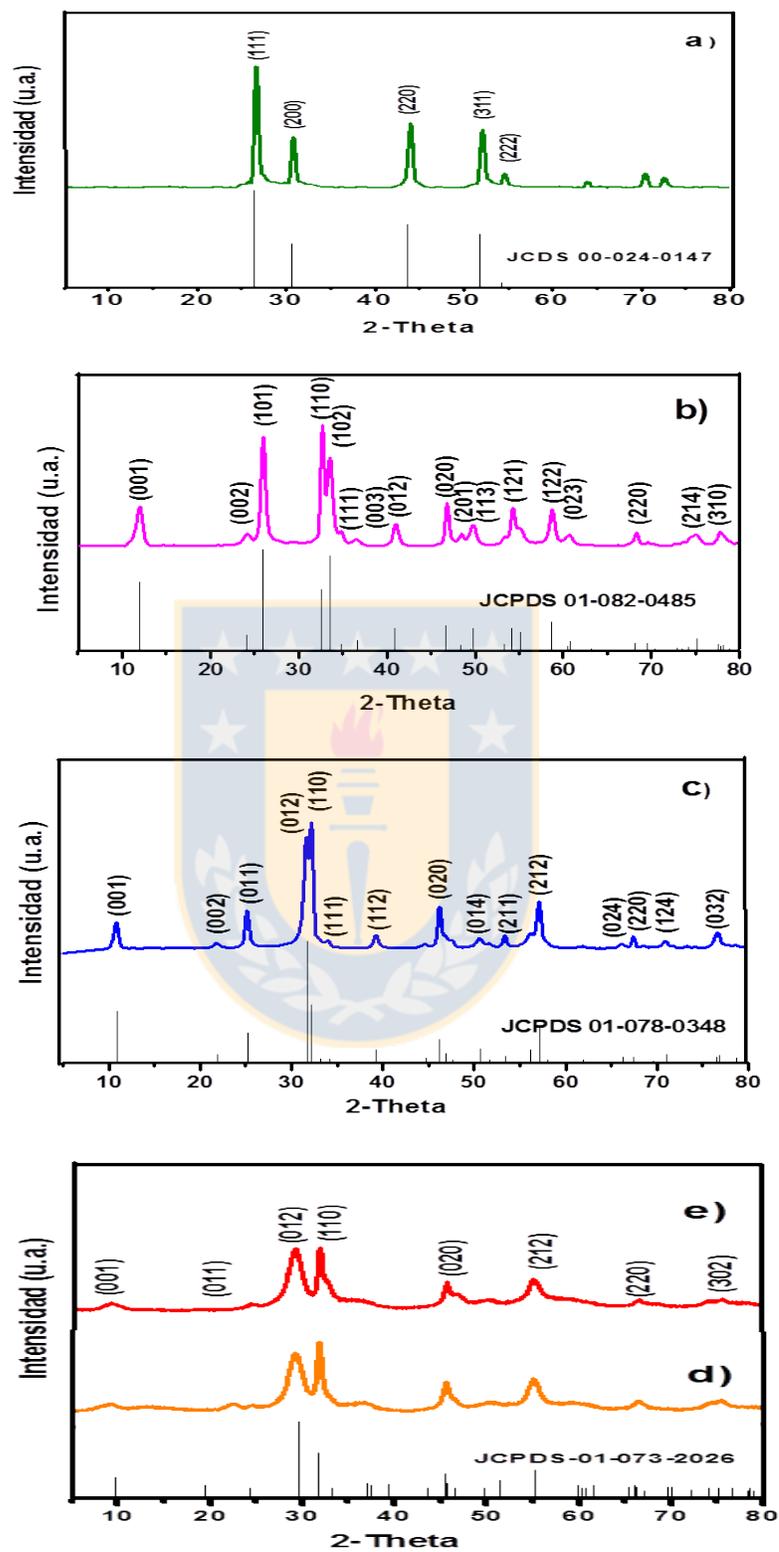


Figura 41. DRX de patrones y de los sólidos sintetizados bajo condiciones óptimas: a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI e) BiOI con [bmim].

Por otro lado, en la Figura 42, se puede observar que los materiales que presentaron menor actividad fotocatalítica, muestran picos de difracción menos ensanchados que los presentados por los materiales de mayor actividad. Esto podría predecir que los tamaños de cristal son mayores en el caso de los materiales menos activos.

De acuerdo a la información proporcionada por las tarjetas JCPDS, estos materiales con baja actividad presentan más de una fase, una de las cuales pertenece a la fase cristalina tetragonal del BiOX correspondiente. La otra fase que se observa, posiblemente corresponda a Bi_2O_3 con fase cúbica centrada en la cara. Además, en el caso del BiOF la otra fase también puede ser posiblemente Bi_2O_3 , sin embargo, su estructura es triclínica. Esta información permitiría explicar la disminución del porcentaje de halógenos en los análisis de EDS de estos materiales. En la tabla XXII, se reportan las fases y el número de tarjeta correspondiente para estos materiales.

Tabla XXII. Tarjetas JCPDS de los patrones de DRX de cada uno de los BiOX (X=F, Cl, Br, I) sintetizados a altas temperaturas (> 200°C).

Oxihaluro de Bismuto	Fase	Número de Tarjeta JCPDS	Color del sólido obtenido
BiOF	Tetragonal	01-086-1648	Gris
BiOCl	Tetragonal	01-082-0485	Gris
BiOBr	Tetragonal	01-078-0348	Gris
BiOI	Tetragonal	01-073-2060	Negro
Bi_2O_3	Cúbica centrada en la cara	01-077-0374	-
Bi_2O_3	Triclínica	00-050-1088	-

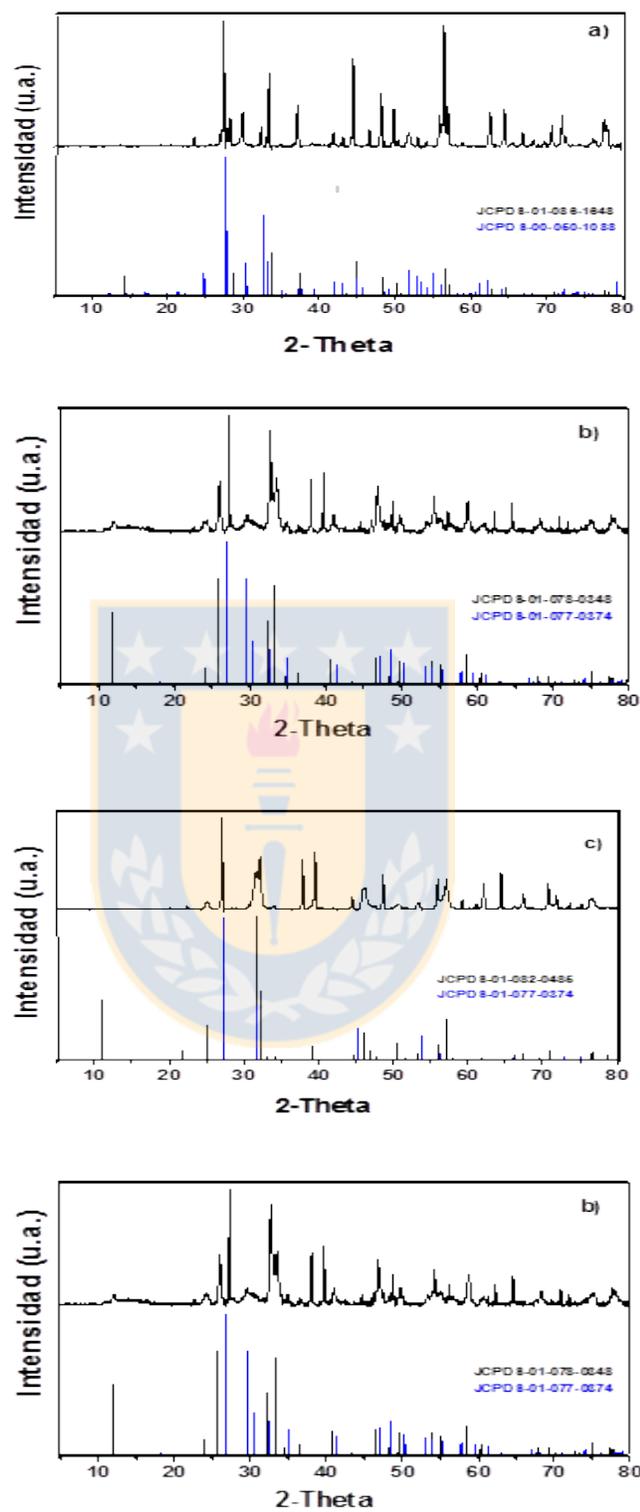


Figura 42. DRX de patrones y de los sólidos que presentaron la más baja actividad fotocatalíticas **a)** BiOF **b)** BiOCl **c)** BiOBr **d)** BiOI.

Se debe destacar que el etilenglicol actúa como solvente de los reactivos, también es estabilizador y un agente de coordinación para evitar la hidrólisis rápida del nitrato de bismuto, generando ácido nítrico como subproducto, en la síntesis solvotermal de los BiOX (ecuación 24).



Ecuación 24

Si el calentamiento de la mezcla es controlado, el $\text{Bi}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ reacciona lentamente con el agua y KX para formar el correspondiente BiOX, y liberar etilenglicol (ecuación 25).



Ecuación 25

Sin embargo, cuando se trabaja a temperatura muy alta y en condiciones de autoclave, es posible que el HNO_3 se descomponga (ecuación 26) y actúe como agente oxidante fuerte, consumiendo haluros, transformándose el X^- en X_2 , como se muestra en la ecuación 27 para el caso BiOI.



Ecuación 26



Ecuación 27

La reacción de la ecuación 24, produce iones H^+ , mientras en las reacciones descritas por las ecuaciones 26 y 27 se consume H^+ . Se ha reportado que en la síntesis de BiOI, la condición ácida es favorable, mientras que un pH básico beneficia la formación de oxioduros de bismuto pobres en yodo [165]. Lo mismo, ha sido reportado para la síntesis solvotermal del BiOBr [164, 178].

Considerando lo anterior, es posible que en todos BiOX sintetizados a alta temperatura ($>200^{\circ}C$), se aumente el pH favoreciendo la formación de BiOX pobres en el halógeno correspondiente, llegando a formarse en algunos puntos de los materiales Bi_2O_3 .

Cabe señalar, que en los materiales obtenidos a elevada temperatura se observó experimentalmente la formación de gas o compuestos altamente coloreados, los cuales fueron removidos con lavados y que podrían corresponder a X_2 .

3.4.5.-Determinación del tamaño de cristal.

El tamaño de cristal de los materiales sintetizados fue determinado a partir de los diagramas de difracción de rayos-X usando la ecuación de Scherrer, descrita en la sección 2.6.5 .

La tabla XXIII muestra los tamaños de cristal calculados, se observa que el BiOI/KI y el BiOI/[bmim]I presentan un tamaño de cristal claramente menores sin diferencia significativa entre ellos. En cuanto a los demás BiOX estos presentan valores más grandes y tampoco presentan diferencias significativas entre ellos.

Con relación a los materiales obtenidos a alta temperatura ($> 200^{\circ}C$) (Tabla XXIV) se observa un tamaño de cristal significativamente mayor en todos los casos, tal como se había predicho a partir de los difractogramas. Es posible, que la disminución en el ensanchamiento de los picos se deba a la obtención de un sistema

cristalino más ordenado, generado por la formación de placas en este tipo de materiales.

Tabla XXIII.- Tamaño de cristal de los BiOX obtenidos bajo condiciones optimizadas.

BiOX X=F,Cl,Br,I	Tamaño del cristal nm
BiOF	15,0
BiOCl	14,0
BiOBr	14,2
BiOI/KI	5,65
BiOI/ [bmim]I	6,30

Tabla XXIV.- Tamaño de cristal de los BiOX obtenidos a 217°C y 18 h.

BiOX X=F,Cl,Br,I	Tamaño del cristal nm
BiOF	28,5
BiOCl	25,7
BiOBr	40,7
BiOI/KI	45,9

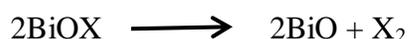
3.4.6.- Propiedades térmicas de los BiOX (X= F, Cl, Br,I) utilizando análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA).

La Figura 43 muestra los termogramas de los BiOX sintetizados bajo condiciones optimizadas. Los materiales BiOF, BiOCl y BIOBr presentan una curva que se aproxima a un proceso de descomposición de simple.

El BiOI/KI y el BiOI/[bmim]I presentan otro tipo de curva, la cual corresponde a una descomposición en multietapas donde los productos intermedios no son estables.

Los termogramas de la Figura 43 junto con la tabla XXV, permiten determinar que los materiales de BiOX, sufren pérdida de peso durante el análisis realizado. Entre los 40 a 300 °C, se presentan un decrecimiento no significativo de peso (alrededor del 5%), lo cual está asociado a la pérdida de agua de hidratación.

La primera pérdida significativa de peso en los materiales, posiblemente se genera por la descomposición térmica de las microesferas en monóxido de bismuto (BiO) y el respectivo X₂ (Ecuación 28) [173].



Ecuación 28

La última pérdida de peso que se presenta en las curvas de los materiales de BiOX, podría deberse a la descomposición del BiO en Bi₂O₃ y bismuto metálico (Ecuación 29), el cual sale con el flujo de nitrógeno, quedando como residual probablemente el compuesto Bi₂O₃ [179].



Ecuación 29

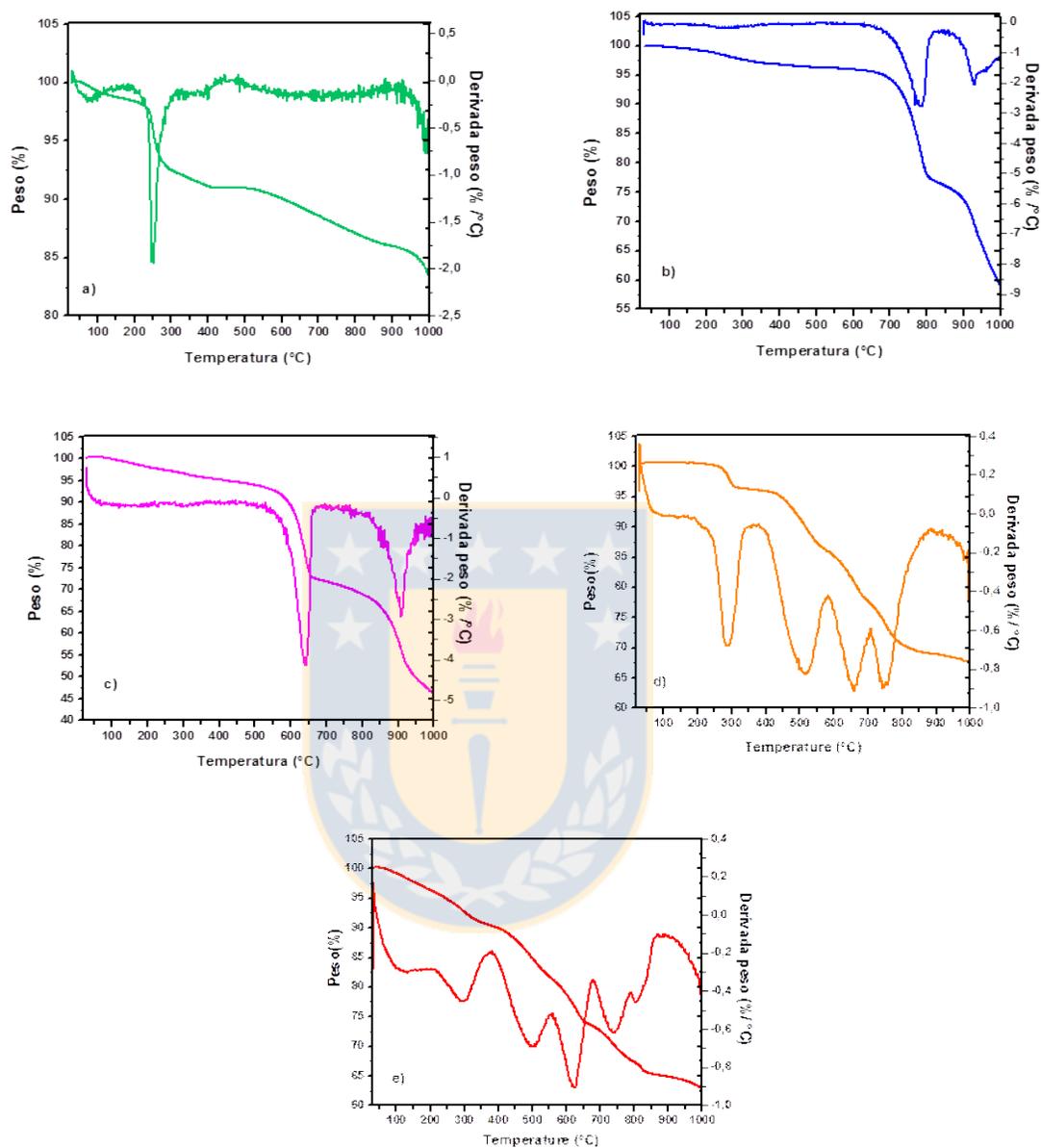


Figura 43. Perfiles de TGA-DTA de los sólidos sintetizados bajo condiciones óptimas: **a)** BiOF **b)** BiOCl **c)** BiOBr **d)** BiOI **e)** BiOI con [bmim].

Tabla XXV. Valores de temperatura, pérdida de peso y masa residual de los materiales sintetizados bajo las condiciones optimizadas.

BiOX (X=F,Cl,Br,I)	Temperatura Máxima (°C)	Pérdida de peso (%)	Masa Residual (%)
BiOF	252.5	8	83,57
BiOCl	781.2	20	59,28
	929.4	18	
BiOBr	642.1	20	46,07
	909.0	26	
BiOI/KI	285.0	10	67,47
	515.4	10	
	741.3	10	
BiOI / [bmim]I.	293.4	5	62.83
	498.3	15	
	736.7	10	

Todos los materiales sintetizados a alta temperatura (>200°C) no presentan en general una pérdida de masa significativa. Los termogramas de la Figura 44 y la Tabla XXVI muestran que las curvas de TGA se aproximan a una descomposición en multietapas con intermediarios relativamente más estables [42].

Con los resultados obtenidos se determina que estos materiales podrían ser más estables térmicamente que los materiales obtenidos a condiciones optimizadas. Aun así presentan una estabilidad que permite su utilización como catalizadores en procesos fotocatalíticos que normalmente ocurren a temperatura ambiente.

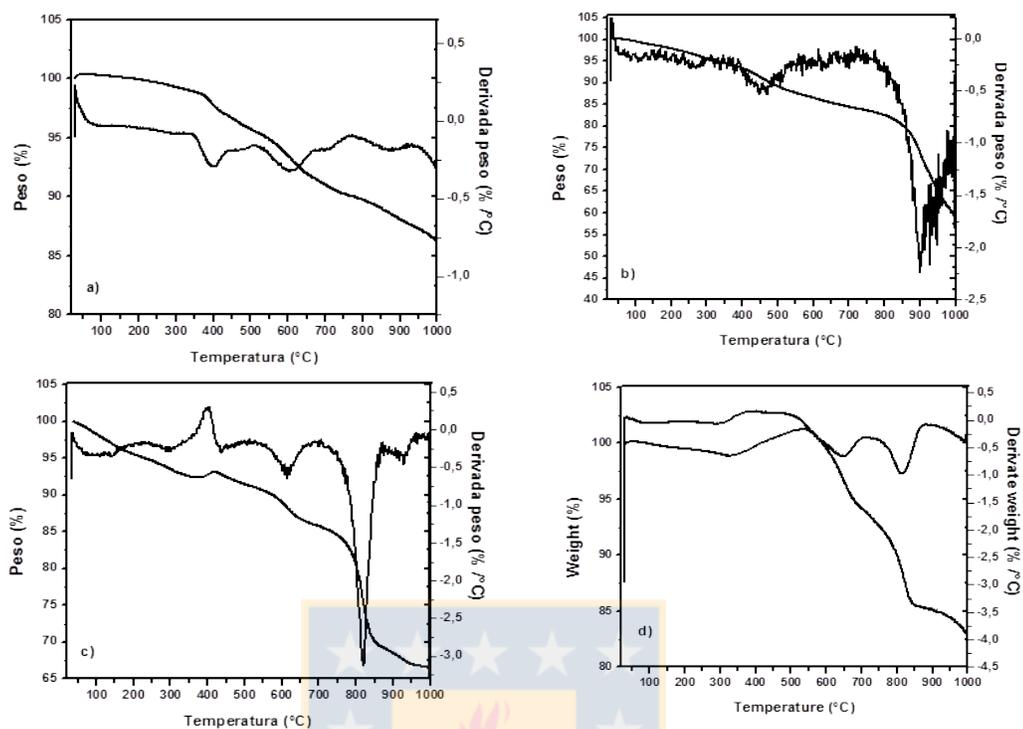


Figura 44. Perfiles de TGA –DTA de los sólidos que presentaron la más baja actividad fotocatalíticas **a)** BiOF **b)** BiOCl **c)** BiOBr **d)** BiOI .

Tabla XXVI. Valores de temperaturas máximas, pérdidas de peso y masas residuales de los materiales sintetizados a alta temperatura (> 200 °C).

BiOX (X=F,Cl,Br,I)	Temperatura Máxima (°C)	Pérdida de peso (%)	Masa Residual (%)
BiOF	401.1	1	86,22
	603.1	4	
	870.1	9	
BiOCl	470.5	10	59,10
	900.5	24	
BiOBr	403.7	8	66,52
	615.0	6	
	820.1	18	
BiOI	639.8	5	82,92
	810.5	9	

3.4.7.- Propiedades ópticas de los oxihaluro de bismuto (BiOX) X= F, Cl, Br,I) y cálculo de la energía de banda prohibida (Eg).

Las propiedades ópticas se determinaron utilizando espectroscopia de reflectancia difusa (DRS). El Eg de los materiales sintetizados fue obtenido utilizando la ecuación 17 y el método descrito en la sección 2.6.7.

En la Figura 45, se pueden observar las gráficas de Tauc que permiten determinar los respectivos valores de Band gap (Eg), como la intersección de la extrapolación con el eje x.

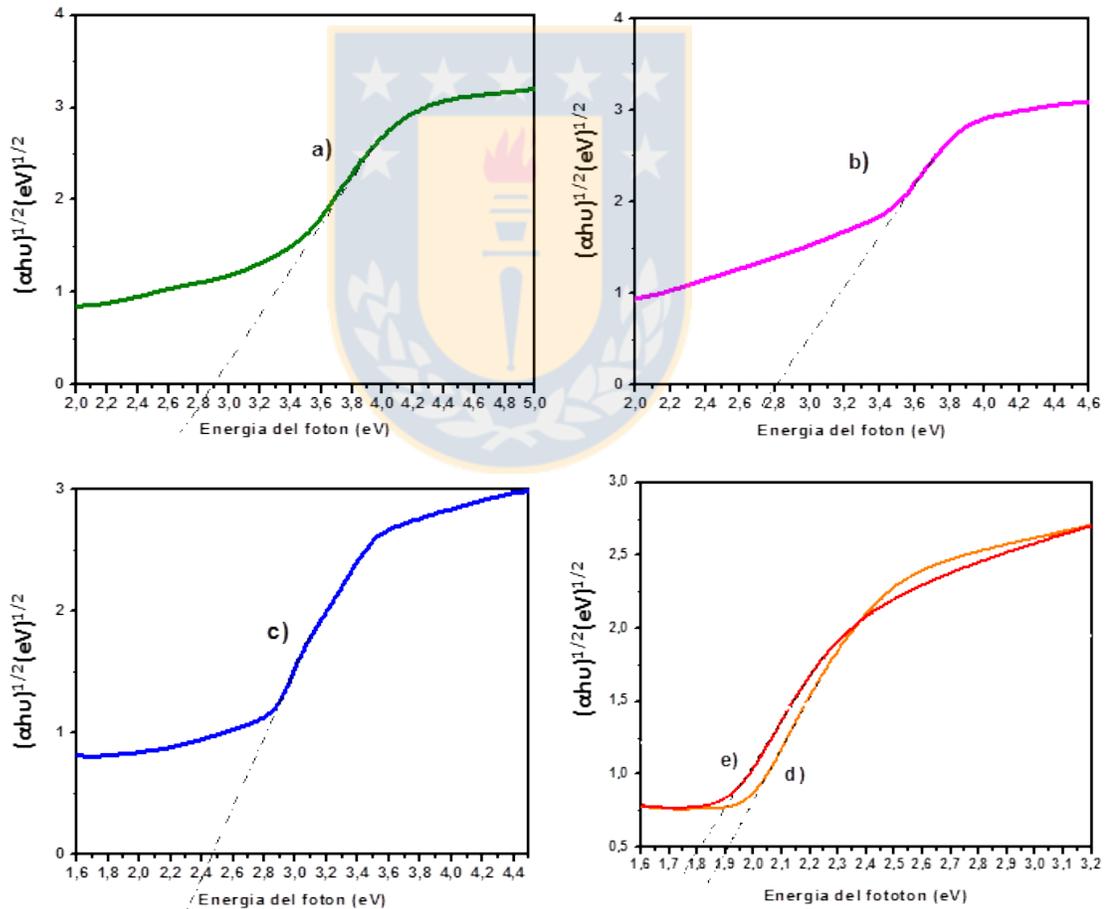


Figura 45. Gráficas de Tauc de los sólidos sintetizados bajo condiciones óptimas: **a)** BiOF **b)** BiOCl **c)** BiOBr **d)** BiOI **e)** BiOI con [bmim].

En la tabla XXVII se reportan los valores de E_g de cada uno de los materiales sintetizados. Se puede observar que el menor de E_g , se obtiene con los materiales que contienen yoduro y que también mostraron una mayor actividad fotocatalítica bajo radiación solar simulada. En la misma tabla se muestran los valores de band gap reportados en la literatura y obtenidos con cálculos teóricos, valores que se encuentran en el mismo orden de magnitud que los determinados experimentalmente en esta investigación. Finalmente, la última columna de la tabla muestra valores de band gap reportados en la literatura en condiciones experimentales diferentes a las utilizadas en este trabajo y que también se encuentran en el rango de los BiOX sintetizados en esta investigación.

Tabla XXVII. Valores de E_g de los materiales sintetizados bajo las condiciones optimizadas.

BiOX	E_g experimental (eV)	E_g Cálculos teóricos (eV)	E_g reportados (eV)
BiOF	2,90	3,00-3.20 [66, 67]	-
BiOCl	2,80	2,92-2.60 [66, 67]	2,92-3,10 [83]
BiOBr	2,44	2,65-2.24 [66, 67]	2,54 [180]
BiOI/KI	1,90	1,75-1,63 [66, 67]	1,86 [181]-2,04[56]
BiOI /[bmim]I.	1,80	-	1,84 [80]

Se ha reportado que al aumentar el número atómico del halógeno en los BiOX, se observa una disminución del band gap. En otro estudio donde se sintetizó vía solvotermal y de manera simultánea BiOCl, BiOBr y BiOI, se reporta que los valores de band gap estimados fueron 3,22, 2,64 y 1,77 respectivamente [77]. De esta manera puede verse que tanto los resultados de E_g de la literatura como en los experimentales, se observa que el band gap se va estrechando al incrementarse el número atómico de X. Una posible explicación para esto se basa, en la teoría Pearson, o también conocida como teoría ABDB, (ácido-base duro-blando) la cual tiene una definición cualitativa denominada dureza química (η) [172].

Basados en el análisis de orbitales de frontera, se puede decir que las especies duras presentan una gran diferencia de energía entre HOMO y LUMO, mientras que las especies blandas presentan una pequeña diferencia de energía entre estos orbitales [172].

En la Figura 46, se puede observar, que la blandura aumenta de flúor a yodo, lo que corresponde a una creciente disminución de la energía entre HOMO y LUMO [182].

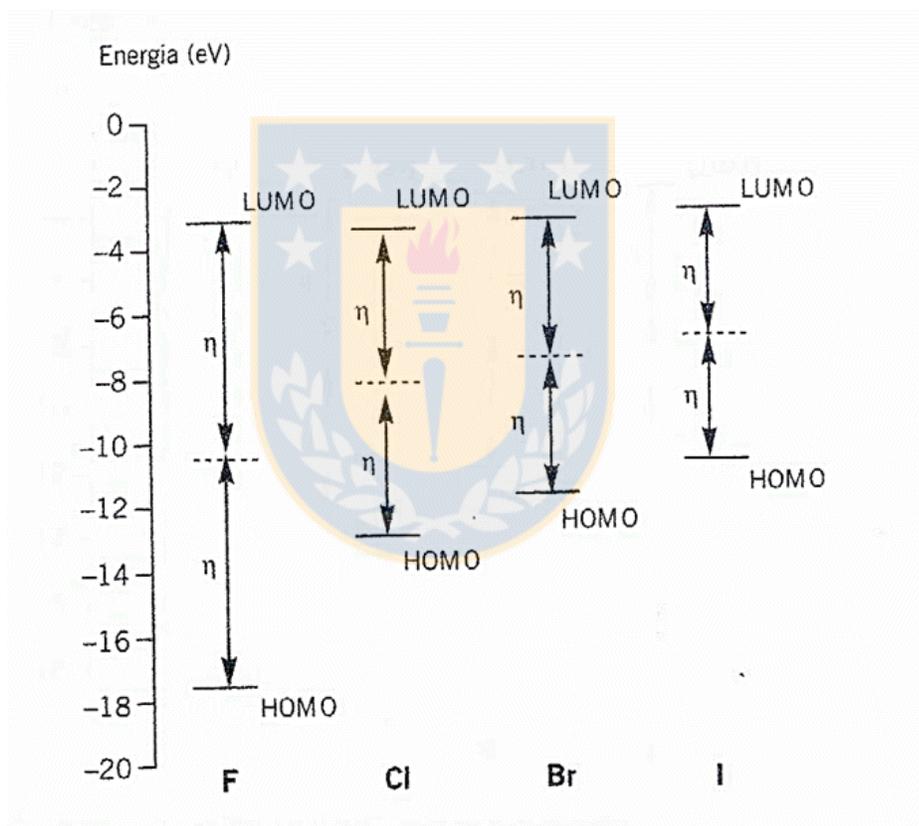


Figura 46. Energía de HOMO y LUMO para los halógenos.

En el caso de los materiales sintetizados a alta temperatura (> 200 °C), no se pudo calcular el E_g desde la figura 47. En estos casos los valores de E_g fueron entonces determinados a partir de los espectros de absorción obtenidos por reflectancia difusa y la ecuación de la energía. En el apéndice B se describe la

metodología seguida para realizar la estimación de los valores de E_g para estos materiales.

La tabla XXVIII, se puede ver que los valores de banda de energía prohibida presentados por estos materiales son similares a los determinados para los materiales obtenidos bajo condiciones optimizadas, igualmente el band gap decrece con el aumento del número atómico de X y son del mismo orden de magnitud.

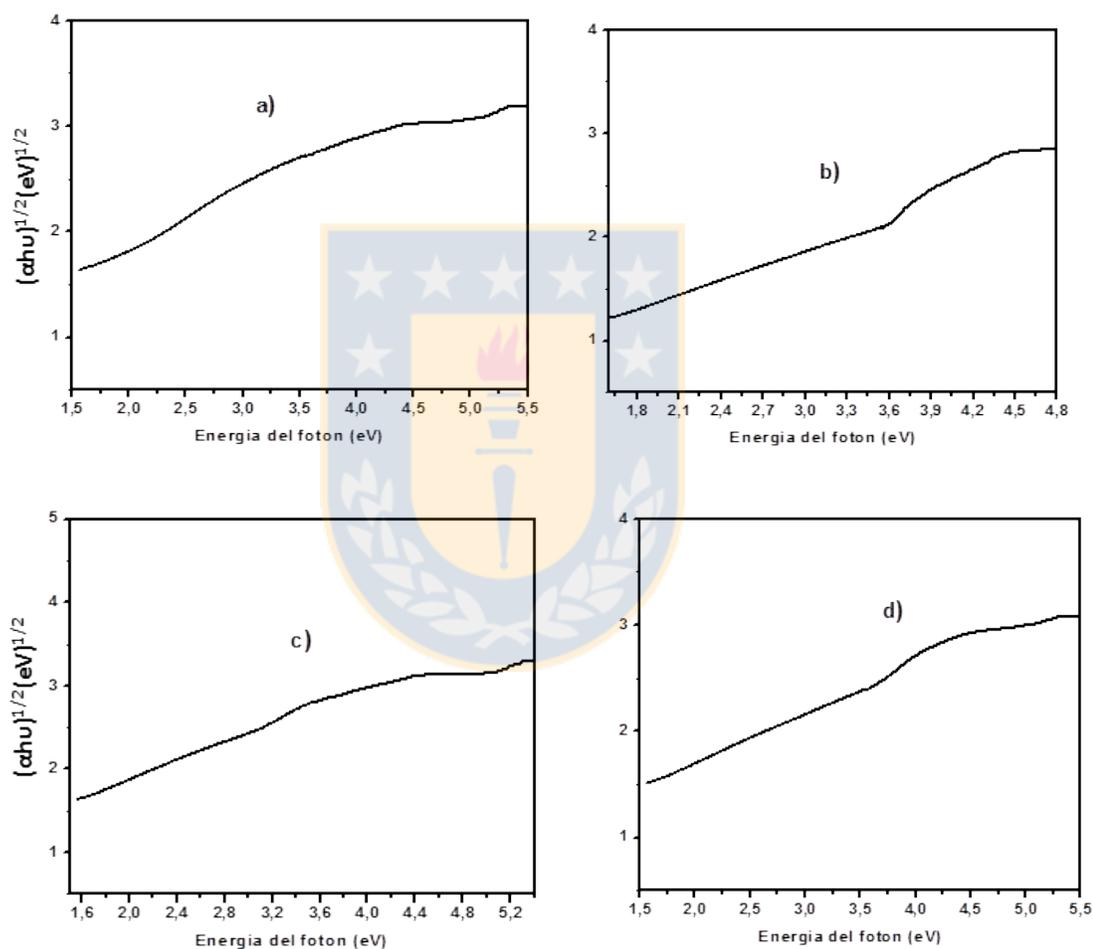


Figura 47. Gráficas de Tauc de los sólidos que presentaron la más baja actividad fotocatalíticas a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI .

Tabla XXVIII. Valores de E_g de los materiales obtenidos a 217°C y 18h.

BiOX	E_g (eV)
BiOF	3,10
BiOCl	2,75
BiOBr	2,20
BiOI	2,10

3.4.8- Propiedades superficiales de los BiOX (X= F, Cl, Br,I). Determinación del área superficial (S_{BET}) y distribución de tamaño de poro (BJH).

Las propiedades texturales de los catalizadores fueron determinados por adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. En la Figura 48, se pueden observar las isotermas de adsorción-desorción de los materiales sintetizados bajo las condiciones optimizadas, las cuales son de tipo IV que corresponde a sólidos mesoporosos, estas isotermas presentan un ciclo de histéresis H3 que corresponde a agregados de partículas en forma de placa que dan lugar a poros en forma de hendidura (*slit-shaped*) abierta con paredes paralelas, además este ciclo muestra la presencia de tamaños de poros no uniformes en los sólidos obtenidos.

La distribución de tamaño de poro de los dos materiales obtenidos bajo las condiciones optimizadas, en la Figura 48 (recuadros superiores), muestra que los materiales son todos mesoporosos, debido a que la mayoría de los diámetros de poro se encuentran entre 2 y 35 nm, se observa también que los diámetros de poro están situados principalmente alrededor de los 10 nm.

En contraste, en la Figura 49 los materiales de BiOX obtenidos a elevada temperatura ($> 200^\circ\text{C}$) y que presentan menor actividad fotocatalítica presentan isotermas tipo II, características de sólidos no porosos [167].

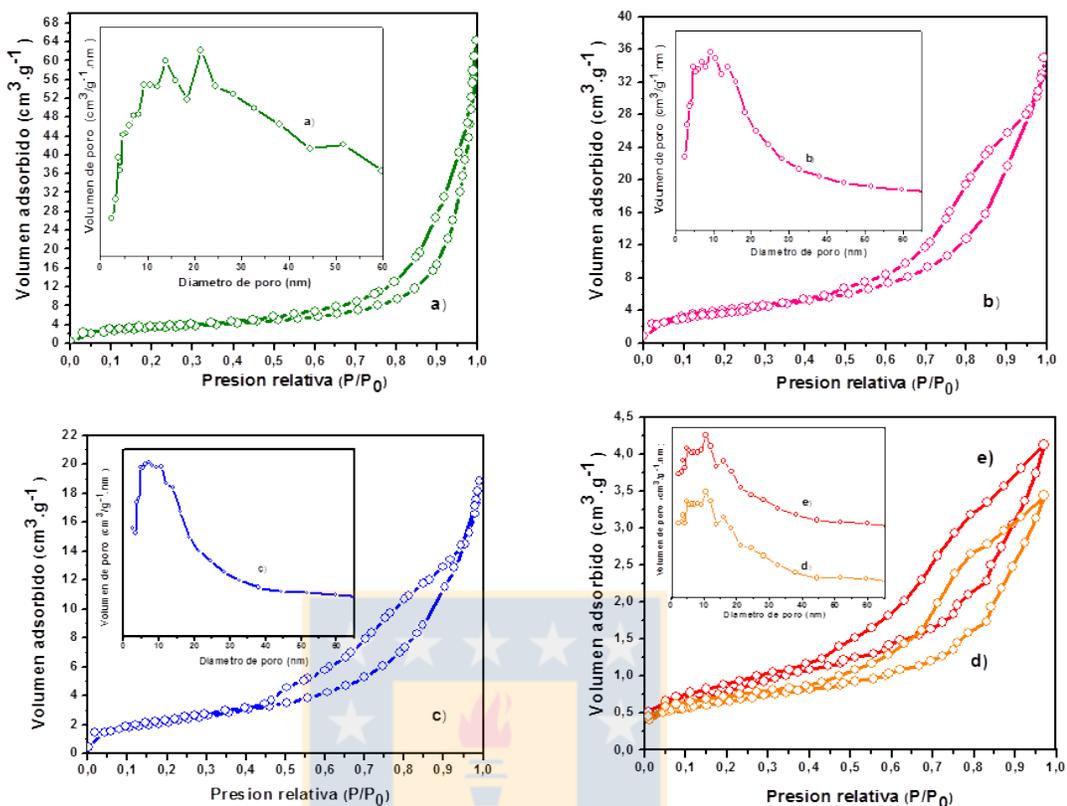


Figura 48. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poro (recuadro superior) de de los sólidos sintetizados bajo condiciones óptimas: **a)** BiOF **b)** BiOCl **c)** BiOBr **d)** BiOI **e)** BiOI con [bmim]I.

Por otro lado, en la Figura 49 (recuadros superiores) las distribuciones de tamaño de poro, de los materiales obtenidos a elevada temperatura (> 200°C), muestran claramente que estos materiales carecen de poros, es decir, se confirma que son no porosos.

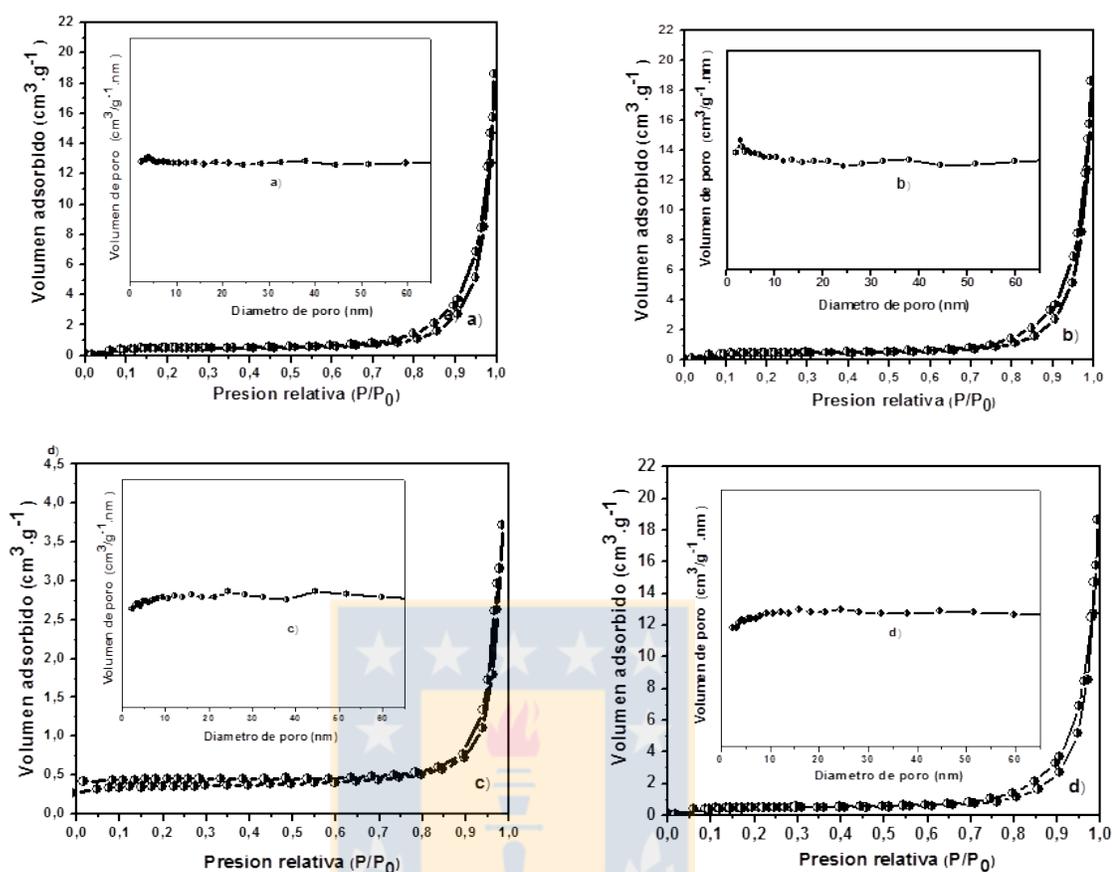


Figura 49. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poro (recuadro superior) de que presentaron la más baja actividad fotocatalíticas a) BiOF b) BiOCl c) BiOBr d) BiOI .

En la tabla XIX se reportan los valores de superficie específica (S_{BET}), diámetro promedio de poro y volumen total de poro, obtenidos experimentalmente y reportados en la literatura. Los materiales sintetizados bajo estas condiciones, presentan en general valores similares a los reportados, a excepción del BiOBr. Las S_{BET} del BiOI/KI y el BiOI/[bmim]I sintetizados bajo las condiciones optimizadas, son mucho más elevadas en comparación a la S_{BET} que presenta el semiconductor comercial TiO_2 -P25. Además, todos estos materiales presentan una superficie mayor a la que se ha reportado previamente para BiOI, los cuales se han sintetizado bajo condiciones similares a las utilizadas en esta investigación (ver tabla XIX) [77, 80].

Tabla XIX. Valores experimentales y teóricos de propiedades superficiales de los BiOX obtenidos bajo condiciones óptimas.

BiOX	S_{BET} exp. m²/g	dp exp. nm	Vp exp. cm³/g	S_{BET} rep. m²/g	dp rep. nm	Vp Rep. cm³/g
BiOF	3	46,3	0,04	-	-	-
BiOCl	19	15,2	0,05	18,3 [77]	-	0,046[77]
BiOBr	9	14,0	0,05	6,8[77] 24,45 [180]	17,0[180]	0,021[77]
BiOI	57	15,0	0,18	22,7[77] 55,22 [177]	17,2[177]	0,069[77]
BiOI/bmiml	63	14,0	0,20	61,63 [79]	9,3[79]	-
TiO₂-P-25	-	-	-	52 [168]	6,9[168]	-

Exp.=Experimental
Rep.= Reportado

En la tabla XXX se reportan los valores de S_{BET} de los materiales obtenidos a alta temperatura (> 200 °C), los valores de todos estos materiales son mucho más bajos que los reportados experimentalmente para los materiales sintetizados a las condiciones optimizadas.

Los datos indican que la temperatura tiene un efecto sobre la superficie específica, ya que al incrementarse la temperatura de síntesis, el área superficial de los materiales disminuye, debido posiblemente a que a mayor temperatura ocurre una sinterización del material, generado por el aumento de presión en la síntesis solvotermal que provoca la compactación de las partículas.

Tabla XXX. Valores experimentales de propiedades superficiales de los BiOX obtenidos a altas temperaturas (> 200 °C).

BiOX	S_{BET} experimental m ² /g	dp experimental nm	Vp experimental cm ³ /g
BiOF	2	71,2	0,02
BiOCl	7	39,8	0,08
BiOBr	3	59,5	0,05
BiOI	3	65,5	0,05

3.4.9- Caracterización de los BiOX (X= F, Cl, Br,I) por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF)

En la Figura 50 se muestran los espectros de BiOX de los materiales sintetizados. En la tabla XXXI, se muestra un resumen de las principales señales observadas en los BiOX obtenidos en condiciones optimizadas.

Tabla XXXI. Señales de FT-IR presentadas por los BiOI sintetizados.

Señal (cm ⁻¹)	Asignación
≈ 3500	Estiramiento de grupos -OH
≈ 1600	Flexión libre de grupos -OH
≈ 700	Estiramiento Bi-O
≈ 500	Estiramiento Bi-O
500 a 1500	Estiramiento de los enlaces en el cristal tetragonal de BiOX

Para descartar la presencia de agua libre y confirmar la presencia de grupos -OH sobre la superficie de los BiOX, se realizaron dos pruebas: calentamiento y liofilización (Ver apéndice C) [169, 183-187]. Las señales registradas en el infrarrojo medio y lejano de los BiOX, se encuentran de acuerdo con las reportadas en la literatura para este tipo de materiales [170, 188-190] [191].

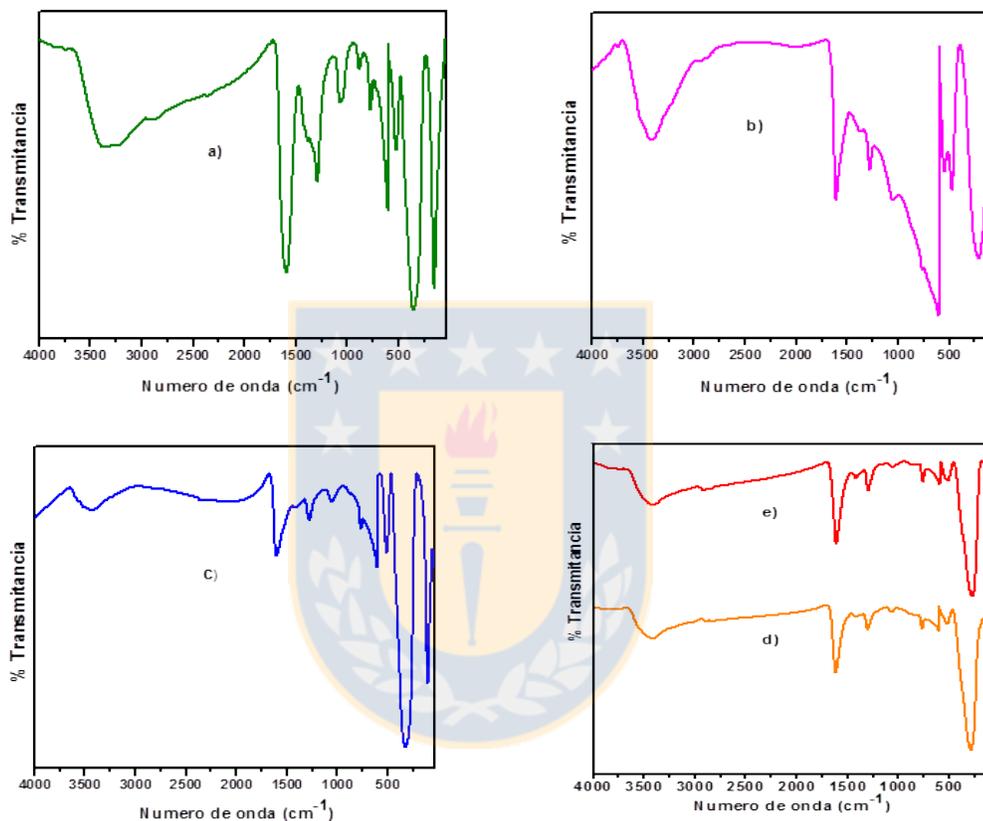


Figura 50. Espectros de FT-IR de los sólidos sintetizados bajo condiciones óptimas: **a)** BiOF **b)** BiOCl **c)** BiOBr **d)** BiOI **e)** BiOI con [bmim]I.

Con relación a los materiales obtenidos a alta temperatura ($>200^{\circ}\text{C}$), los espectros de FT-IR se muestran en Figura 51, se puede observar en todos estos materiales que los picos ubicados aproximadamente a 3500 y 1600 cm^{-1} , se encuentran disminuidos en intensidad, incluso en el caso del BiOI no se presentan picos en el infrarrojo medio. Lo anterior, puede deberse a que en la superficie de estos materiales no existe la presencia de grupos -OH.

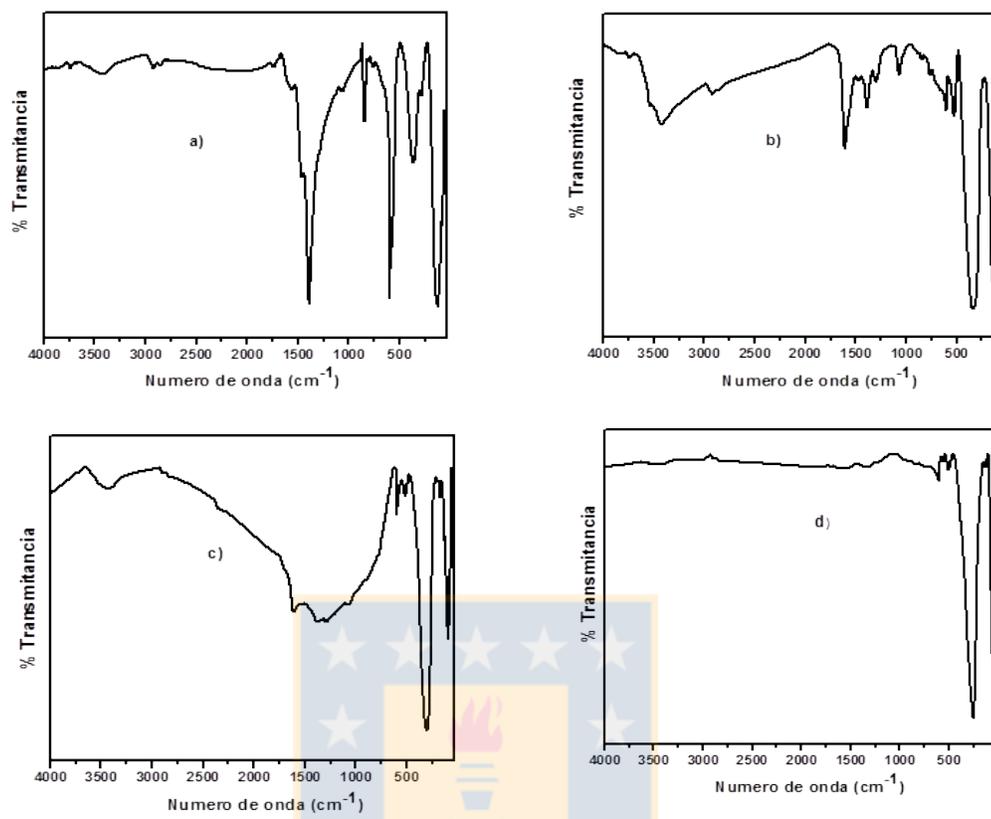


Figura 51. Espectros de FT-IR de los sólidos que presentaron la más baja actividad fotocatalítica **a)** BiOF **b)** BiOCl **c)** BiOBr **d)** BiOI .

3.4.10-Voltametría Cíclica (VC) de oxioduro de bismuto (BiOI).

Visto que los análisis preliminares muestran que la mayor actividad fotocatalítica la presenta el BiOI, se realizaron mediciones de voltametría cíclica (CV) o voltamperometría con el propósito de conocer las propiedades electroquímicas de este material.

Esta técnica se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo (material BiOI), tanto en el sentido directo como en el inverso, esto permite caracterizar el sistema electroquímico, que es especialmente útil para estudiar procesos redox, el registro de la respuesta se realiza en un voltamperograma, en el

cual se relaciona la corriente en función del potencial aplicado, la forma de la curva de barrido registrada en este voltamperograma, podría ayudar a explicar el fenómeno fotocatalítico.

En la Figura 52, se muestran los voltamperogramas del BiOI/KI (Figura 59a) y el BiOI/[bmim]I (Figura 52b). Ambos materiales presentan características similares, presentando ciclos de histéresis comparables. Cabe resaltar, que los ciclos de histéresis de estos materiales (Figura 52 a y b), muestran curvas similares a las que presentan los sistemas reversibles. Es decir, la transferencia de electrones es más rápida que en un sistema irreversible, y son lo suficientemente rápidos para mantener la concentración de equilibrio de reactivo y producto en la superficie del material [192].

Sin embargo, entre los dos materiales se presentan diferencias en los picos catódicos y anódicos. El BiOI/KI (Figura 52a) presenta un pico catódico alrededor de $-0,42\text{V}$ y un pico anódico a $-0,54\text{V}$. En contraste, el material BiOI/[bmim]I obtenido (Figura 58b) presenta dos picos catódicos ($+0,72\text{V}$ y $-0,18\text{V}$) y dos picos anódicos ($-0,54\text{V}$ y $-0,03\text{V}$). Esto podría indicar que el BiOI obtenido con KI, presenta solamente una reacción redox, mientras que en el material obtenido con líquido iónico (Figura 52b) da lugar a dos reacciones redox.

Además el material BiOI/[bmim]I, presenta mayores intensidades de corriente. Esto entonces, podría significar que este material presente una mejor capacidad redox y una mayor velocidad de transferencia de electrones durante el proceso fotocatalítico [104]. Esto permitiría suponer que la actividad fotocatalítica del BiOI/[bmim]I es superior a la que presenta por el BiOI/KI.

En el caso del material obtenido a alta temperatura ($>200^{\circ}\text{C}$) y que presenta la menor actividad fotocatalítica, el ciclo de histéresis (Figura 52c) difiere del presentado en los otros dos materiales. En este caso, el ciclo de histéresis sugiere un proceso de tipo irreversible, porque en ese tipo de procesos los picos catódicos y

anódicos están desplazados y más separados, lo que genera un proceso de oxidación lento, sin lograr que se mantenga un equilibrio en la superficie del material [192]. Este material presenta un pico catódico alrededor de +0,74V y un pico anódico de -0,124V. Es posible entonces, que este material en su superficie no pueda ceder con facilidad los electrones y por tanto los procesos de oxidación sean más lentos. Se podría predecir que este material presente una menor actividad fotocatalítica.

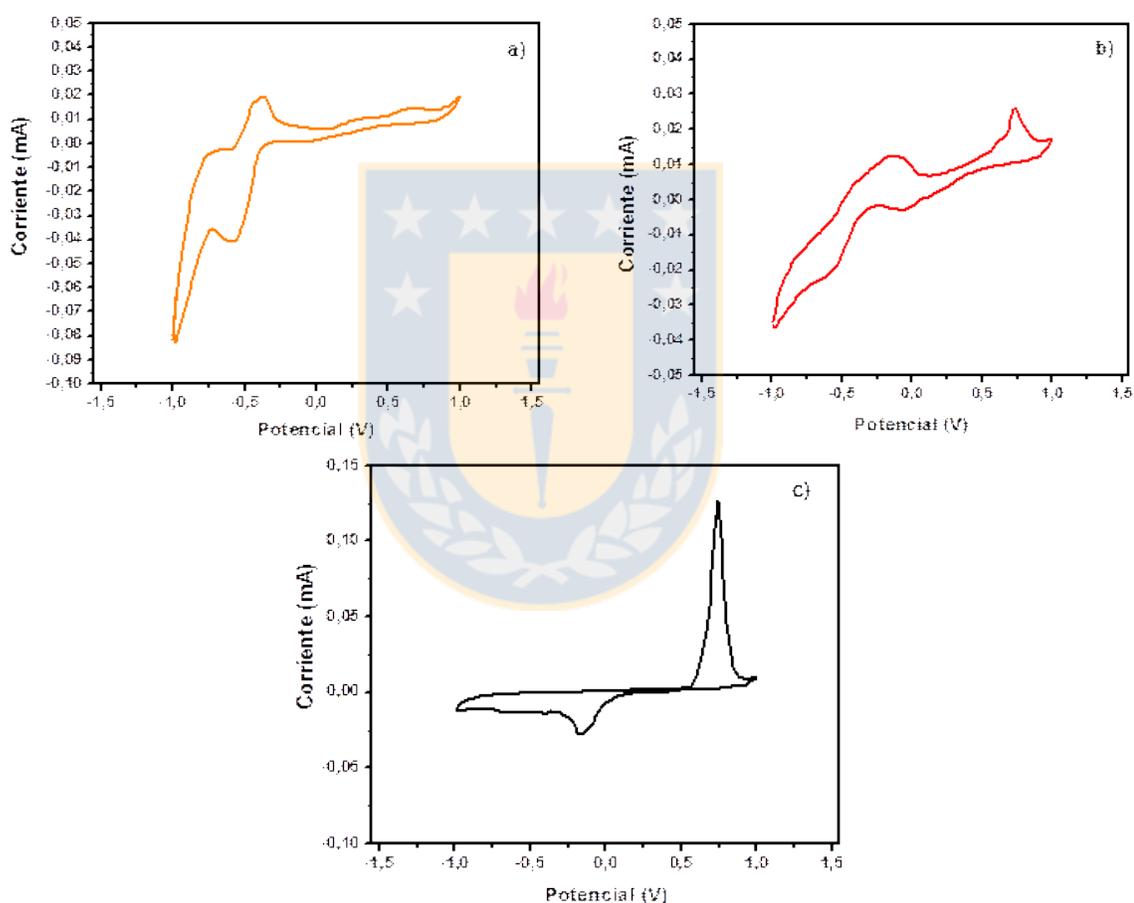


Figura 52. Voltamperograma cíclico de BiOI sintetizado: **a)** 126°C/18h/KI. **b)** 126°C/18h/[bmim]I. **c)** 217°C/18h/KI.

3.4.11-Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) del oxyduro de bismuto (BiOI).

Las mediciones de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) proporcionan información de la composición de la superficie del BiOI.

En la Figura 53a, el espectro de XPS del BiOI sintetizado bajo las condiciones optimizadas y la sal inorgánica KI, muestra la existencia de 4 elementos: Bi, O, I, y una pequeña cantidad de carbono.

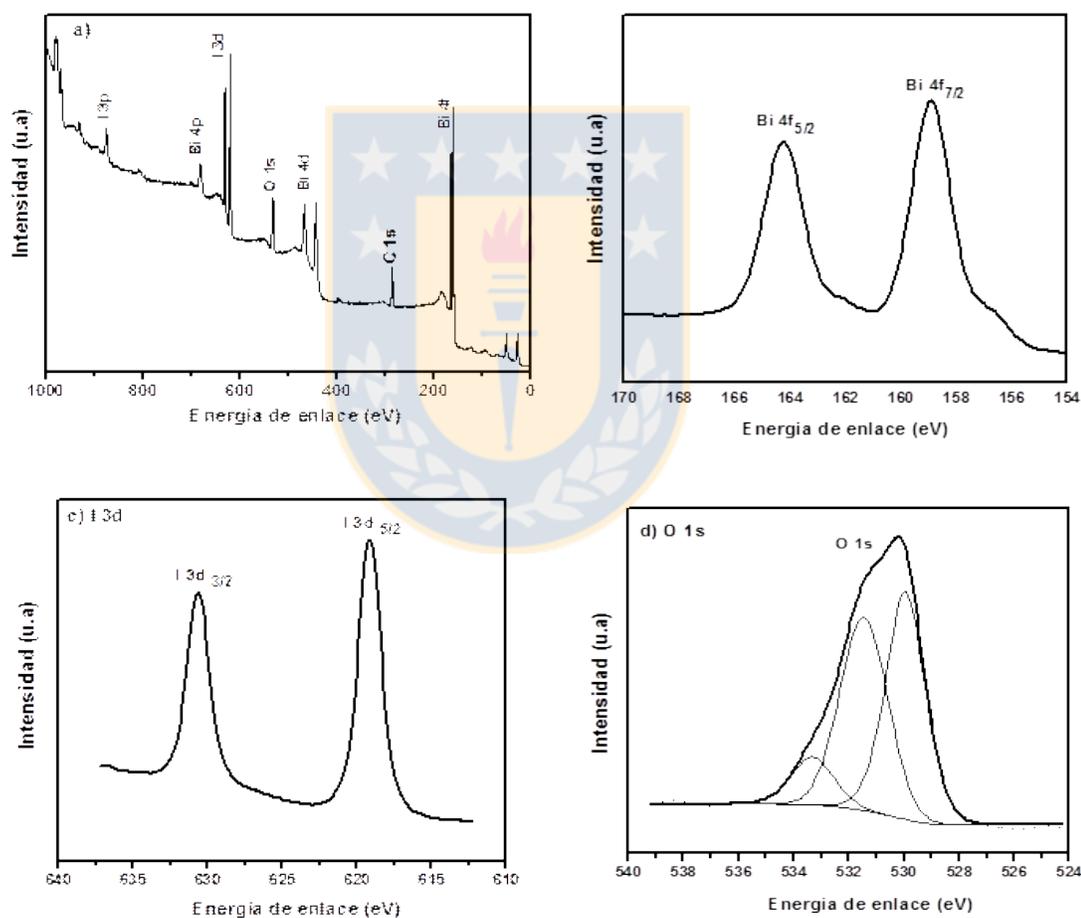


Figura 53. a) Espectro XPS de BiOI. Espectro XPS de: **b)** Bi 4f **c)** I 3d **d)** O 1s.

Las figuras 53b, 53c y 53c muestran los XPS de las regiones Bi 4f, I3d y O 1s del catalizador BiOI. El ajuste de las curvas de los espectros reveló un doblete para Bi que contiene los picos $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$ (Figura 53b) y un doblete de I que contiene los picos $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ (Figura 53c). Mientras que en la región del O 1s aparecen tres picos que se superponen (Figura 53d).

La tabla XXXII resume las energías de ligadura de los picos más intensos: Bi $4f_{7/2}$ y $3d_{5/2}$ y las energías de ligadura de los picos O 1S, además se reporta su proporción relativa. En la tabla XXXII se visualiza la contribución de Bi $4f_{7/2}$ con energía de ligadura de 158,9 eV, que se puede asignar a Bi^{+3} , mientras que la contribución $3d_{3/2}$ con energía de ligadura de 617,2 eV puede ser atribuido a I^{-1} . Además, para O 1s el pico a 530, 1 eV es característico del enlace de bismuto-oxígeno en el BiOI, el segundo pico a 531,5 eV se atribuye generalmente a grupos -OH sobre la superficie del material y el último pico a 532,8 eV corresponden a especies de carbonato sobre la superficie de la muestra [56, 81, 165, 193]. Además, la tabla se muestra una baja presencia de especies carbonato, que puede ser atribuido a la adsorción de CO_2 en la superficie del catalizador de BiOI.

Tabla XXXII. Energías de enlace (eV) y su proporción relativa, obtenidas con XPS.

Catalyst	Bi $4f_{7/2}$ eV	I $3d_{3/2}$ eV	O1s eV
BiOI			530.1 (41)
	158.9	617.2	531.5 (44)
			532.8 (15)

3.4.12.- Análisis Raman del oxyoduro de bismuto (BiOI).

En general, la espectroscopía Raman es una técnica experimental para conocer las propiedades vibracionales. Esta se puede utilizar para medir la simetría de cristales y determinar el estado de tensión en los materiales.

En la Figura 54, el espectro Raman del BiOI sintetizado bajo las condiciones optimizadas y la sal inorgánica KI, aunque no presenta bandas intensas, si es posible observar tres picos, los cuales se encuentran comunmente en los oxihaluros de bismuto [85].

Las bandas Raman inferiores a 200 cm^{-1} se asignan a modos que implican el movimiento de los átomos de halógeno. Dado que las vibraciones simétricas generalmente dan lugar a bandas más intensas en Raman que las vibraciones asimétricas. El pico más fuerte ubicado alrededor de 144 cm^{-1} es posible que corresponda al modo A_{1g} debido al estiramiento interno Bi-I.

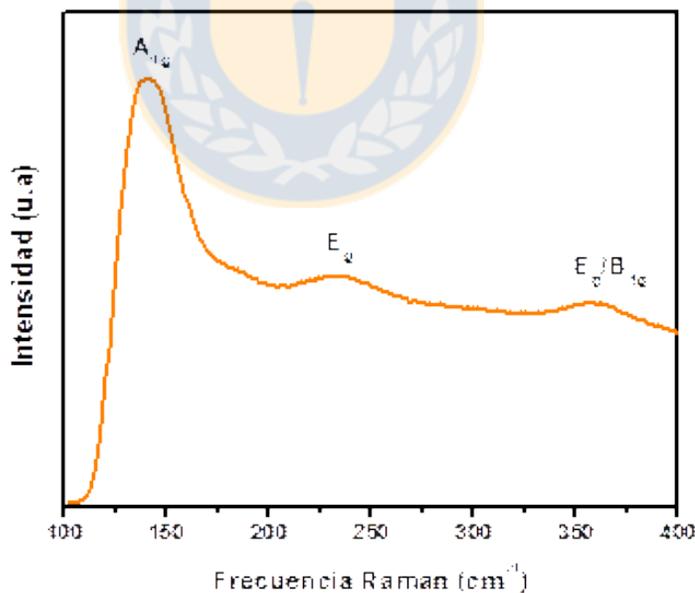


Figura 54. Espectro Raman del BiOI sintetizado a $216^\circ\text{C}/18\text{h}/\text{KI}$.

De manera similar el pico alrededor de 230 cm^{-1} se podría asignar al modo E_g correspondiente al estiramiento interno B_i-I .

El pico más débil alrededor de 370 cm^{-1} es posible que corresponda a los modos E_g / B_{1g} que implican el movimiento de átomos de oxígeno.

Algunos estudios cristalográficos, indica que los oxihaluros de bismuto no tienen una estructura molecular, sino más bien un estructura iónica de grupo espacial D_{4h} , con 2 fórmulas moleculares por celda unidad.

El método de correlación de Fateley et al. [194] indica que para esta estructura, los modos ópticos de vibración son los siguientes:

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2A_{2u} + B_{1g} + 3E_g + 2E_u$$

Donde: A_{1g} , B_{1g} y $3E_g$ son activos en Raman, y los modos u son activos en infrarrojo solamente.

Cabe destacar que los picos de la Figura 61, se encuentran desplazados con respecto a los valores de los picos reportados en la literatura [194]. Esto puede estar relacionado con los estados de estrés que pueden presentar las estructuras de BiOI o por la presencia de algún error experimental.

3.5. -Propiedades Fotocatalíticas de BiOX ($X=\text{F, Cl, Br, I}$).

Se realizaron ensayos fotocatalíticos en solución utilizando BiOX sintetizados en suspensión sobre ácido gálico. Este compuesto se utilizó como modelo, porque hace parte de los efluentes generados en la industria vitivinícola. Como fuente de fotones se utilizó una lámpara de xenon con espectro de emision similar al de la radiación solar.

3.5.1. – Degradación fotocatalítica de ácido gálico usando los BiOX (X=F, Cl, Br, I) sintetizados a condiciones optimizadas.

En una primera aproximación se utilizaron 100 ppm del catalizador BiOX, 20 ppm del compuesto modelo ácido gálico y pH natural (4,5).

En la Figura 55, se presentan los perfiles de degradación de ácido de gálico, utilizando los BiOX obtenidos a condiciones optimizadas y el referente comercial TiO₂ P-25. Igualmente, es importante destacar que todas las actividades se encuentran normalizadas con respecto al área superficial S_{BET} de cada uno de los materiales.

Además, se muestra los resultados del BiOI/KI y el BiOI/[bmim]I, ambos muestran una mayor actividad que el referente comercial (TiO₂ P-25). Por otro lado, los semiconductores BiOF, BiOCl y BiOBr tienen una actividad fotocatalítica muy por debajo de los anteriores.

Cabe mencionar, que el BiOCl muestra actividad fotocatalítica levemente mayor que el BiOBr, lo anterior, se contrapone a la literatura consultada [77]. En este caso, esto se puede explicar porque el BiOCl sintetizado bajo condiciones optimizadas presenta un S_{BET} 2 veces mayor (19 m²/g) que la determinada para el BiOBr (9 m²/g) (Ver tabla XXX). Además, el tamaño de partícula del BiOCl en esta investigación es menor comparado con el tamaño de partícula que presenta el BiOBr (Tabla XX).

La tabla XXXIII presenta un resumen de los porcentajes de degradación obtenidos a los 10 minutos de iniciada la reacción, se escoge este tiempo porque en este se presenta la mayor caída de la curva de degradación, en la tabla también se reportan los porcentajes obtenidos a los 60 minutos de reacción fotocatalítica.

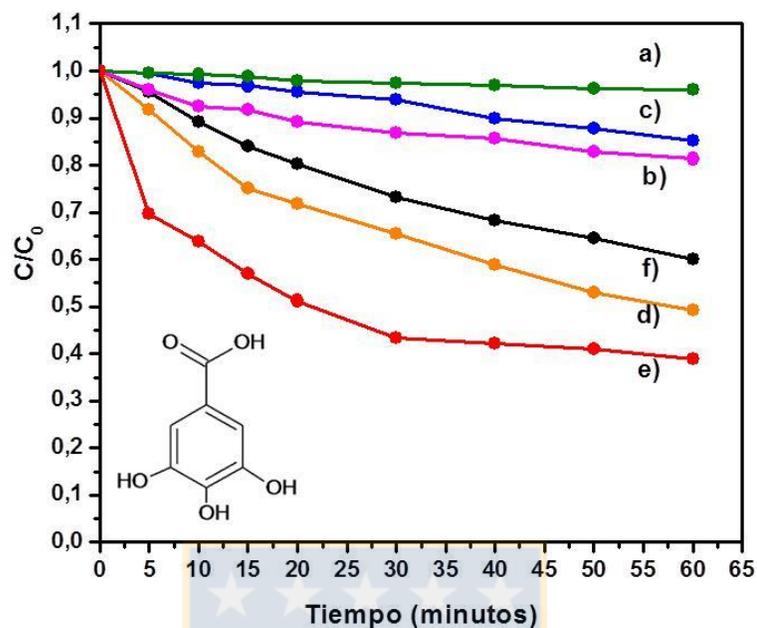


Figura 55. Perfiles de degradación para ácido gálico utilizando los materiales sintetizados bajo condiciones óptimizadas: **a)** BiOF **b)** BiOCl **c)** BiOBr **d)** BiOI **e)** BiOI con [bmim]I **f)** TiO₂ P-25.

Tabla XXXIII. Porcentajes de degradación para ácido gálico al utilizar BiOX y el referente comercial TiO₂ P-25.

Semiconductor	Tiempo	Temperatura °C	Fuente Halógeno	% Degradación	
	Horas			(10 minutos)	(60 minutos)
BiOF	18	116	KF	1,0	1,2
BiOCl	18	154	KCl	7,6	15,0
BiOBr	18	144	KBr	2,0	4,7
BiOI/KI	18	126	KI	17,2	50,8
BiOI/[bmim]I	18	126	[bmim]I	35,6	63,5
TiO₂ P-25	-	-	-	10,8	39,9

Con relación a los materiales BiOX obtenidos a altas temperaturas ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) se observaron actividades fotocatalíticas mínimas. En la tabla XXXIV se reportan los valores de porcentaje de degradación de estos materiales a los 10 minutos.

Tabla XXXIV. Porcentajes de degradación para ácido gálico al utilizar BiOX sintetizados a una temperatura de 217°C y 18 horas de reacción solvotermal.

Semiconductor	Tiempo Horas	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Fuente Halógeno	%Degradación 10 minutos
BiOF	18	217	KF	0,8
BiOCl	18	217	KCl	1,0
BiOBr	18	217	KBr	0,7
BiOI	18	217	KI	0,9

Es importante recordar que estos materiales presentan morfología de placas irregulares, mayores tamaños de partícula y cristal, baja S_{BET} , alta presencia de macroporos, baja presencia de grupos $-\text{OH}$ en la superficie y propiedades muy diferentes a las presentadas por los BiOX obtenidos bajo condiciones optimizadas. Lo anterior, coincide con la baja actividad presentada por estos materiales. Además a tiempos largos de irradiación ninguno de estos BiOX llega a porcentajes de degradación del compuesto modelo mayores al 15%.

3.6.- Reproducibilidad del método de síntesis vía ruta solvotermal para el BiOI.

Con el fin de evaluar la reproducibilidad del método de síntesis utilizando ruta solvotermal, se sintetizaron 2 materiales más utilizando la sal inorgánica KI y un material más usando el líquido iónico [bmim]I. Estos materiales fueron caracterizados utilizando SEM y DRX, además se evaluó su actividad fotocatalítica en la degradación de ácido gálico utilizando las condiciones optimizadas que se obtuvieron con la técnica de espectrofotometría UV-visible (Ver apéndice F).

En la Figura 56, las imágenes SEM permiten determinar que es posible la obtención de materiales de BiOI con morfología similar bajo las condiciones optimizadas de síntesis utilizando KI.

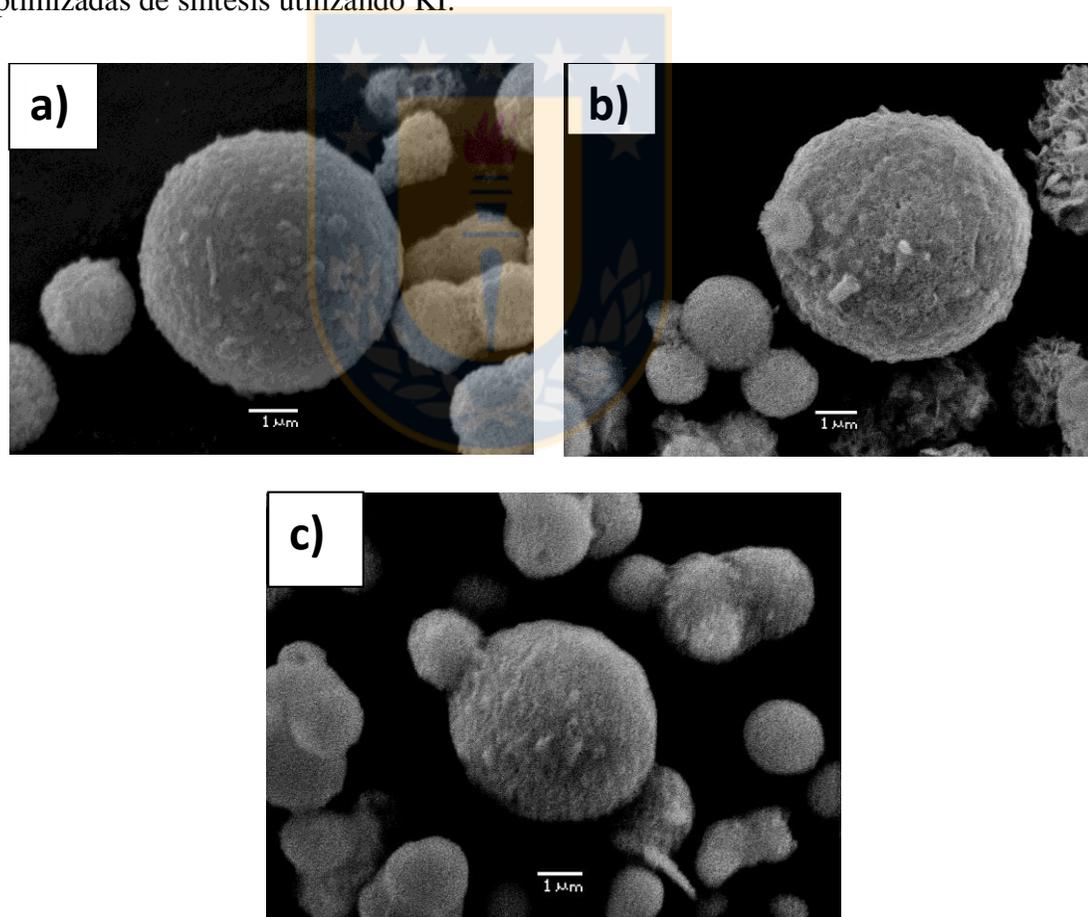


Figura 56. Imágenes SEM de BiOI obtenido usando KI, 126 °C y 18 horas de reacción solvotermal: **a)** Primera síntesis **b)** Segunda síntesis **c)** Tercera síntesis.

Por otro lado, cuando se realiza la síntesis de BiOI usando líquido iónico como fuente de yoduro, se observa también que la morfología de estos dos materiales es comparable (Figura 57), es decir, es posible la obtención de estos materiales con similar morfología.

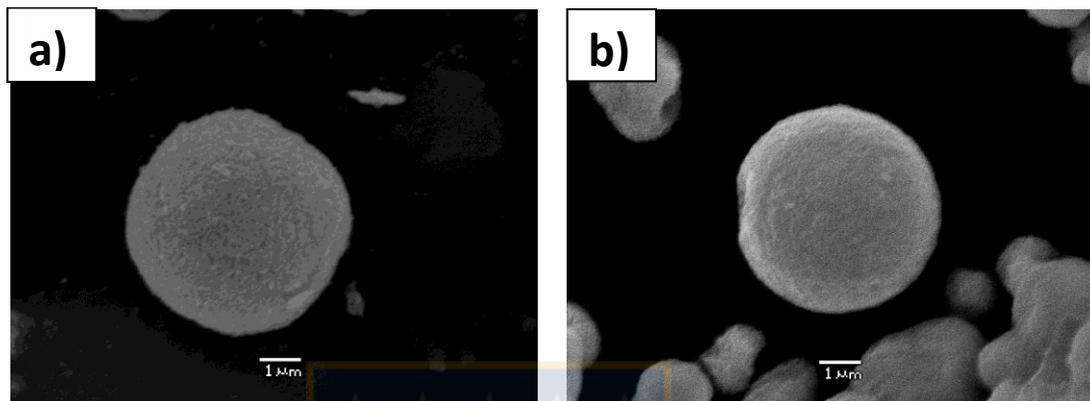


Figura 57. Imágenes SEM de BiOI obtenido usando [bmim]I, 126 °C y 18 horas de reacción solvotermal: **a)** Primera síntesis **b)** Segunda síntesis.

En la Figura 58, se observa que todos los difractogramas de los materiales de BiOI obtenidos con KI, corresponden a la fase cristalina tetragonal JCPDS-01-073-2026. Además, en la tabla XXXV, se observa que los tamaños del cristal en todos los materiales sintetizados son del mismo orden de magnitud.

En la Figura 59, los difractogramas de los 2 materiales de BiOI obtenidos con líquido iónico, también corresponden a la fase cristalina tetragonal JCPDS-01-073-2026. La tabla XXXV, muestra que los tamaños del cristal de estos materiales son similares.

De esta manera, bajo las condiciones optimizadas es posible obtener BiOI/KI y BiOI/[bmim]I estructuralmente reproducibles.

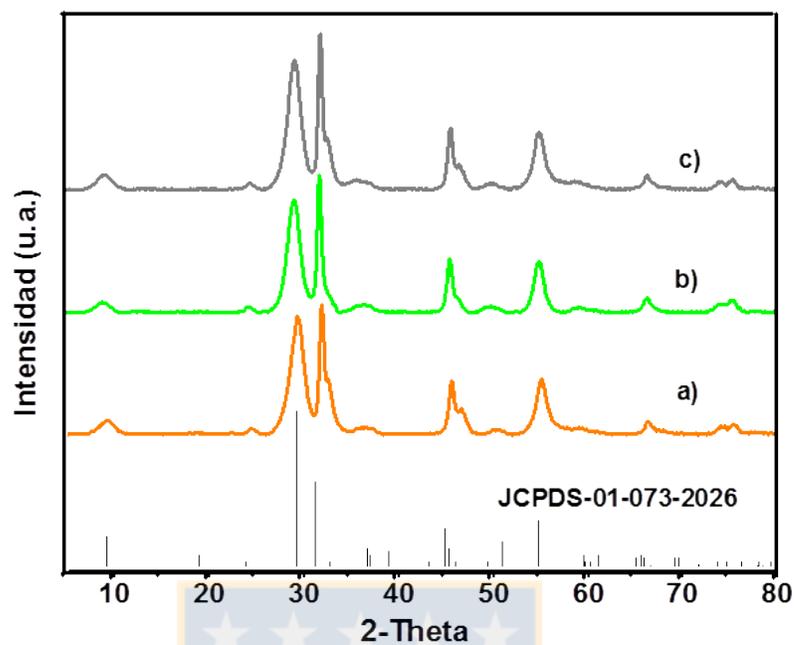


Figura 58. DRX de BiOI obtenido usando KI, 126 °C y 18 horas de reacción solvotermal: **a)** Primera síntesis **b)** Segunda síntesis **c)** Tercera síntesis.

Tabla XXXV.- Tamaño de cristal del BiOI obtenido en las 3 síntesis utilizando KI.

Síntesis	Tamaño del cristal	
	nm	
1	5,65	
2	5,60	
3	5,63	

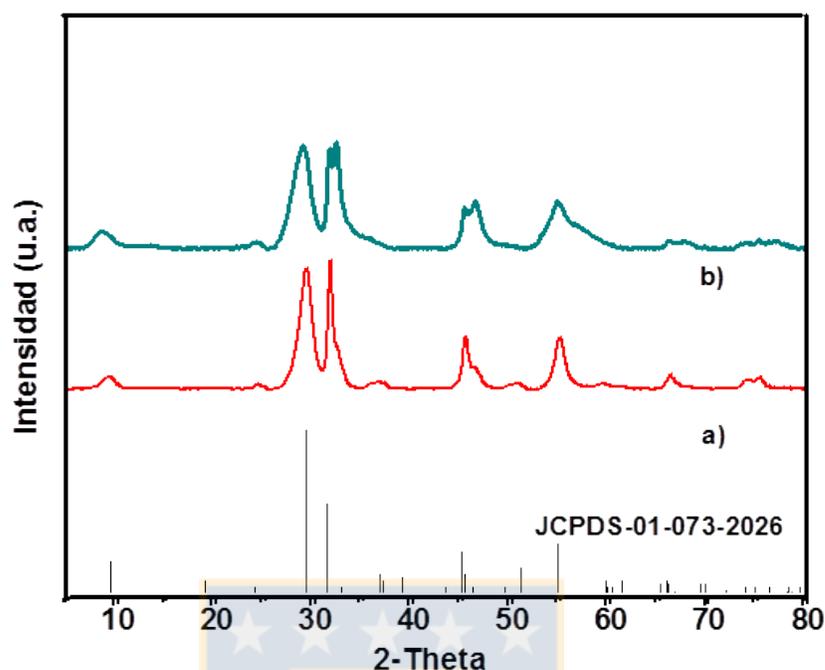


Figura 59. DRX de BiOI obtenido usando [bmim]I, 126 °C y 18 horas de reacción solvotermal: **a)** Primera síntesis **b)** Segunda síntesis.

Tabla XXXVI.- Tamaño de cristal del BiOI obtenido en las 2 síntesis utilizando [bmim]I.

Síntesis	Tamaño del cristal	
	nm	
1	6,30	
2	6,55	

La Figura 60, muestra las cinéticas de degradación de ácido gálico obtenidas al usar los BiOI obtenidos en cada una de las síntesis con la sal inorgánica KI. Se observa que todos los materiales presentan perfiles similares. En la tabla XXXVII se reportan los porcentajes de degradación obtenidos con estos materiales a los 10 y 60 minutos de reacción.

En resumen, los resultados muestran que el método de síntesis de BiOI bajo las condiciones optimizadas y utilizando como fuente de yoduro la sal inorgánica KI, es altamente reproducible.

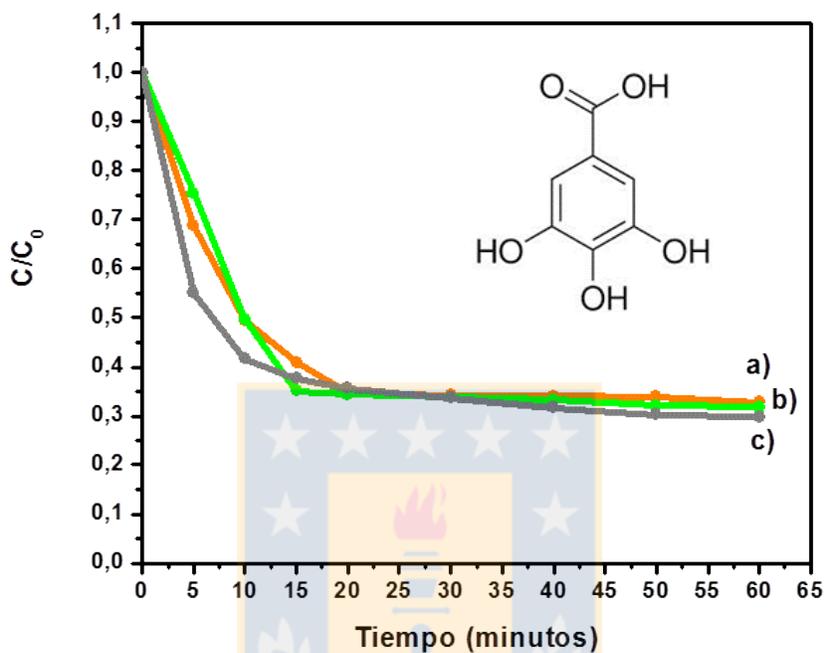


Figura 60. Perfiles de degradación de ácido gálico usando BiOI obtenido usando KI, 126 °C y 18 horas de reacción solvotermal: **a)** Primera síntesis **b)** Segunda síntesis **c)** Tercera síntesis.

Tabla XXXVII.- Porcentajes de degradación de ácido gálico obtenido con BiOI/KI en las 3 síntesis.

Síntesis	% degradación	
	10 minutos	60 minutos
1	50,5	67,2
2	50,8	66,8
3	52,9	68,3

En la Figura 61, se muestran las cinéticas de degradación de ácido gálico obtenidas con los materiales de BiOI sintetizados usando el líquido iónico [bmim]I. Se observa que los materiales presentan perfiles y porcentajes de degradación comparables (Tabla XXXVIII).

En resumen, la síntesis de BiOI en condiciones optimizadas y utilizando como fuente de yoduro líquido iónico [bmim]I, es reproducible, como en el caso de los BiOI sintetizados con la sal inorgánica KI.

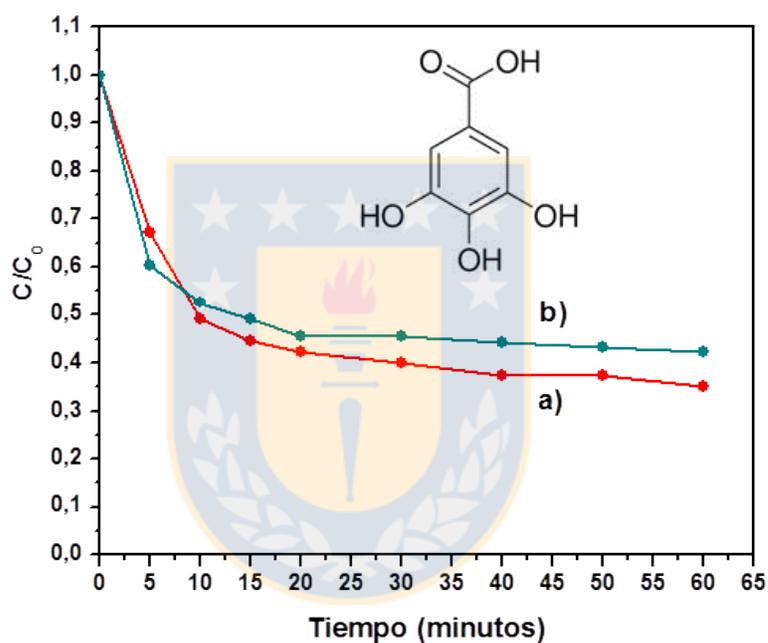


Figura 61. Perfiles de degradación de ácido gálico usando BiOI obtenido usando [bmim]I, 126 °C y 18 horas de reacción solvotermal: **a)** Primera síntesis **b)** Segunda síntesis.

Tabla XXXVIII.- Porcentajes de degradación de ácido gálico obtenidos con BiOI/[bmim]I en las 2 síntesis.

Síntesis	% degradación	
	10 minutos	60 minutos
1	55,8	68,1
2	47,6	64,8

3.7. Optimización de la degradación fotocatalítica de ácido gálico utilizando BiOI y TiO₂.

3.7.1. Análisis Multivariado.

Considerando que el BiOI fue el material que presentó la mayor actividad fotocatalítica en la degradación del compuesto modelo y que el TiO₂ Evonik P-25 es el referente comercial más utilizado en fotocatalisis heterogénea para descontaminación de aguas. Se procedió a determinar las condiciones operacionales optimizadas de pH y cantidad de catalizador bajo las cuales los dos materiales presentan un proceso fotocatalítico más eficiente. Es importante señalar que la optimización de las variables se realizó para hacer la comparación entre catalizadores empleando las mejores condiciones para cada uno de ellos.

Aunque el BiOI obtenido con líquido iónico [bmim]I muestra una mayor actividad fotocatalítica su costo de producción es excesivamente alto debido al precio del líquido iónico. En consecuencia, la optimización de las condiciones fotocatalíticas se realizó con el BiOI sintetizado con la sal inorgánica KI.

Se hace necesario comentar que se encontraron diferencias notables en los espectros obtenidos a diferentes tiempos de reacción fotocatalítica con la técnica UV-visible al usar el BiOI y el TiO₂ P-25 en la degradación de ácido gálico (Figura 62a). Para el caso del catalizador BiOI los espectros UV-visible muestran que el pico ubicado a la longitud de onda de 264.5 nm desaparece a los 15 minutos de transcurrido el proceso fotocatalítico, después de ese tiempo y durante el tiempo de reacción restante (45 minutos) se registra un valor de absorbancia prácticamente constante a ese valor de longitud de onda (264,5 nm), además se observa un marcado desplazamiento batocrómico de la banda ubicada a 213 nm del espectro durante la reacción fotocatalítica (Figura 62a).

En contraste, en los espectros UV-visible obtenidos utilizando TiO₂ P-25 (Figura 62b), durante el transcurso de la reacción fotocatalítica no se registra un valor

constante de absorbancia a la longitud de onda de 264,5 nm y tampoco se presenta desplazamiento del espectro (Figura 62b).

Los resultados obtenidos con espectrofotometría UV-visible muestran claramente que bajo las condiciones fotocatalíticas optimizadas utilizando esta técnica analítica, hasta los 20 minutos de reacción los BiOI sintetizados presentan mayor actividad que el referente comercial (Figura 63). Sin embargo, finalizado el tiempo de reacción fotocatalítica (60 minutos), la técnica de espectrofotometría UV-visible no permite definir con claridad si los BiOI utilizados en la degradación de ácido gálico presentan mayor o menor actividad que el referente comercial TiO_2 P-25. Lo anterior, se puede deber a que posiblemente se pueda presentar un efecto interferente en las medidas de absorción a la longitud de onda seleccionada (264,5 nm), generado porque algunos productos de reacción formados absorben a la misma longitud de onda que el ácido gálico.

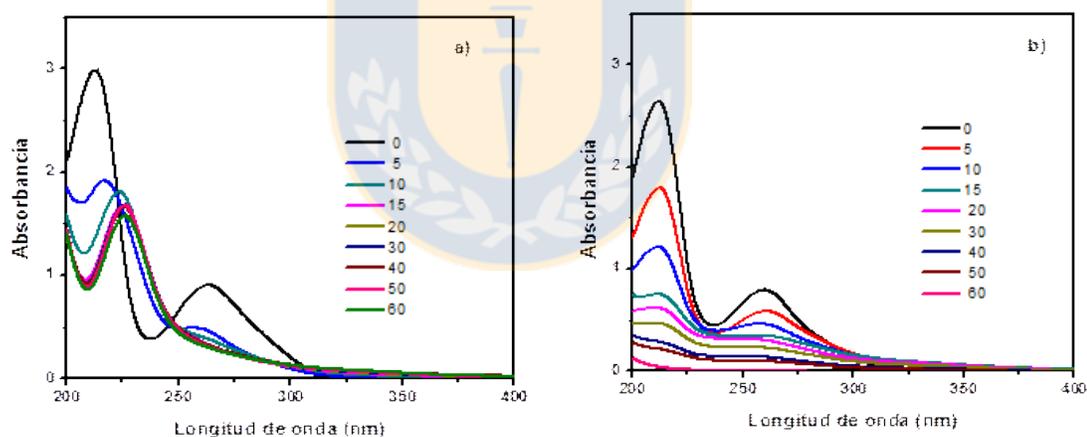


Figura 62. Espectros UV-visible obtenidos en la degradación de ácido gálico bajo condiciones de pH y cantidad de catalizador: **a)** BiOI/KI **b)** TiO_2 P-25.

Considerando lo anterior, en esta investigación se utilizó, adicionalmente la técnica de cromatografía de alto rendimiento (HPLC) para determinar las condiciones operacionales optimizadas de pH y cantidad catalizador (BiOI y TiO_2 P-25) en la degradación del ácido gálico, utilizando el tiempo de retención del compuesto

modelo (3,0 minutos) y la ecuación de la curva de calibración de HPLC (ver anexo G).

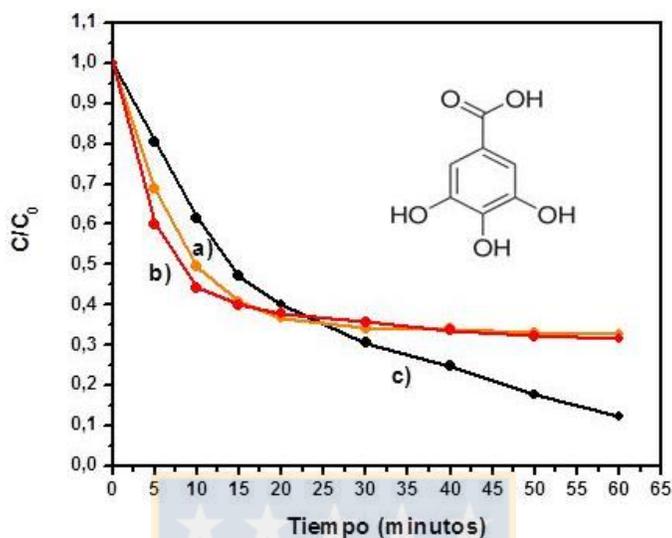


Figura 63. Perfiles de degradación de ácido gálico bajo condiciones optimizadas de pH y cantidad de catalizador: **a)** BiOI/KI **b)** BiOI/[bmim]I **c)** TiO₂ P-25.

Se desarrolló el diseño experimental CCC descrito en la tabla XXXIX para optimizar estas variables (pH y cantidad de catalizador) para el BiOI y de la misma manera se realizó para el referente comercial TiO₂ P-25 (Tabla XL). De esta manera se realizaron 22 cinéticas fotocatalíticas, con las que se obtuvieron los valores de porcentaje de degradación del ácido gálico entre los 0 y 60 minutos de reacción.

El factor de respuesta seleccionado en este caso fue el porcentaje de degradación de ácido gálico obtenido a los 5 minutos de reacción fotocatalítica. No fue posible determinar la velocidad inicial y la constante de velocidad (k) porque este estudio fotocatalítico muestra que la degradación del ácido gálico usando los 2 catalizadores tiene dos órdenes de reacción, uno inicial y otro después de transcurrido los 5 minutos de reacción, sin embargo, la reacción con el BiOI es muy rápida dificultando con ello obtener valores cinéticos con una elevada precisión y exactitud en los rangos de tiempo seleccionados para seguir la degradación de este compuesto modelo. Además, es importante resaltar que todas las actividades se

encuentran normalizadas con respecto a la superficie específica S_{BET} de cada uno de los materiales.

Tabla XXXIX. Valores de porcentaje de degradación de ácido gálico a los 5 minutos de reacción fotocatalítica experimentales y teóricos al aplicar el diseño CCC en la degradación de ácido gálico utilizando BiOI.

Experimento	Cantidad de BiOI	pH	% Degradación ácido gálico (5 minutos)	
	ppm	Unidades	Y Experimental	Y Calculada
1	200 (-1)	4 (-1)	33,2	36,8
2	200 (-1)	8 (1)	20,8	21,4
3	600 (1)	4 (-1)	39,4	47,0
4	600 (1)	8 (1)	29,2	31,6
5	400 (0)	3,2 ($-\sqrt{2}$)	66,2	59,2
6	400 (0)	8,8 ($\sqrt{2}$)	38,7	37,6
7	117 ($-\sqrt{2}$)	6 (0)	9,2	12,2
8	683 ($\sqrt{2}$)	6 (0)	27,8	26,7
9	400 (0)	6 (0)	22,2	19,4
10	400 (0)	6 (0)	19,6	19,4
11	400 (0)	6 (0)	25,4	19,4

La validez estadística de los modelos se estableció utilizando análisis de varianza (test ANOVA), con un 95% de confianza. Los resultados obtenidos del análisis para el BiOI se presentan en la tabla XLI y para el TiO_2 P-25 se reporta en la tabla XLII.

Tabla XL. Valores de porcentaje de degradación de ácido gálico a los 5 minutos de reacción fotocatalítica experimentales y teóricos al aplicar el diseño CCC en la degradación de ácido gálico utilizando TiO_2 P-25.

Experimento	Cantidad de TiO_2 P25	pH	% Degradación ácido gálico (5 minutos)	
	ppm	Unidades	Y Experimental	Y Calculada
1	200 (-1)	4 (-1)	5,7	5,4
2	200 (-1)	8 (1)	24,7	23,5
3	600 (1)	4 (-1)	9,2	18,2
4	600 (1)	8 (1)	34,0	36,3
5	400 (0)	3,2 ($-\sqrt{2}$)	5,7	8,2
6	400 (0)	8,8 ($\sqrt{2}$)	26,1	33,6
7	117 ($-\sqrt{2}$)	6 (0)	8,5	11,8
8	683 ($\sqrt{2}$)	6 (0)	35,7	29,9
9	400 (0)	6 (0)	28,6	20,9
10	400 (0)	6 (0)	29,1	20,9
11	400 (0)	6 (0)	22,1	20,9

Tabla XLI. Tabla ANOVA del análisis multivariado en la degradación de ácido gálico utilizando BiOI.

%Degradación	Grados de libertad	p	F
Total corregido	11		
Regresión	1	0,000	27,5878
Residuales	10		
Falta de ajuste	3	0,228	3,66063
Error puro	7		

Tabla XLII. Tabla ANOVA del análisis multivariado en la degradación de ácido gálico utilizando TiO_2 P-25.

%Degradación	Grados de libertad	p	F
Total corregido	11		
Regresión	1	0,004	12,1812
Residuales	10		
Falta de ajuste	5	0,256	3,2134
Error puro	8		

Los valores de R^2 y Q^2 se muestran para cada uno de los modelos en la Tabla XLIII. Se observa que los valores de R^2 obtenidos son mayores a 0,7, que permiten validar los modelos propuestos. Por otro lado, los valores de Q^2 son mayores a 0,5, lo que indica que se puede validar la capacidad predictiva de los modelos.

Tabla XLIII. Valores de R^2 y Q^2 obtenidos en el análisis de varianza ANOVA en la degradación de ácido gálico utilizando BiOI y TiO_2 P-25.

Semiconductor	R^2	Q^2
BiOI	0,922	0,754
TiO_2 P-25	0,753	0,539

Usando el factor de respuesta (Y experimental) para cada catalizador, se obtuvieron los polinomios de respuesta que describen el porcentaje de degradación en todo el dominio seleccionado. Las ecuaciones 30 y 31, corresponden a los polinomios de respuesta de los sistemas estudiados, los cuales permiten predecir (Y calculado) la variable respuesta (% degradación de ácido gálico en 5 minutos) en función del pH y la cantidad de catalizador utilizando BiOI y TiO_2 P-25 (Evonik). Los valores en paréntesis en el polinomio de respuesta representan la desviación estándar de cada uno de los coeficientes codificados.

$$Y(\%) = 19,4(\pm 4,9) - 7,7 pH(\pm 4,1) + 5,1[BiOI](\pm 4,1) + 14,75 pH^2(\pm 4,7)$$

Ecuación 30

$$Y(\%) = 20,9(\pm 4,4) + 9,1 pH(\pm 5,2) + 6,4 [TiO_2 P-25](\pm 5,2)$$

Ecuación 31

Algunos términos se han suprimido de los polinomios de respuesta porque la desviación estándar es mayor que el coeficiente del término evaluado y por tanto se

considera que este término no proporciona un efecto significativo en la variable de respuesta.

Para los dos catalizadores, las ecuaciones 30 y 31 muestran claramente que la variable más significativa en la degradación de ácido gálico utilizando estos semiconductores, es el pH. En el caso del BiOI si el valor de pH aumenta influye de manera negativa en la actividad fotocatalítica del catalizador, en el caso del TiO₂ P25 sucede lo contrario, debido a que si el pH aumenta la actividad fotocatalítica se ve favorecida. Además, se determinó con estas ecuaciones que para los dos materiales, la variable cantidad de catalizador tiene una influencia positiva menor en la degradación del compuesto modelo. Para ambos catalizadores no se presenta antagonismo, ni sinergia entre las variables.

En la Figura 64, se presenta la superficie de respuesta de la degradación de ácido gálico utilizando BiOI. Se puede observar que la zona de color rojo en la superficie de respuesta corresponde a la región con los mayores porcentajes de degradación del contaminante modelo. Esta superficie permitió, determinar en el rango de estudio, los valores optimizados de las variables, mostrando que a un pH de 3,2 y cantidad de semiconductor de 561 mg/L, se logra obtener un porcentaje de degradación a los 5 minutos de 72,6%.

Para el caso del TiO₂ P-25, la superficie de respuesta se muestra en la figura 65, el máximo porcentaje de degradación de ácido gálico a los 5 minutos (27,9%) se obtiene con los valores optimizados de pH igual a 8 y utilizando 632 mg/L del catalizador.

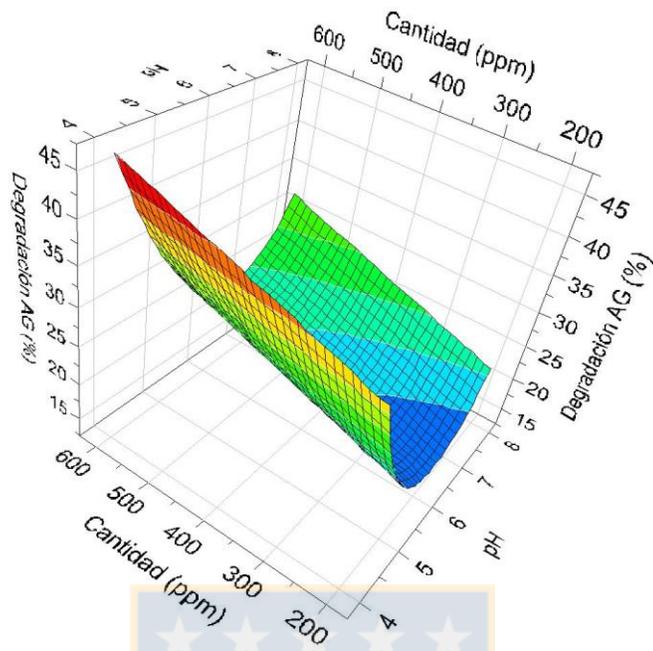


Figura 64. Superficie de respuesta en la degradación del ácido gálico utilizando BiOI.

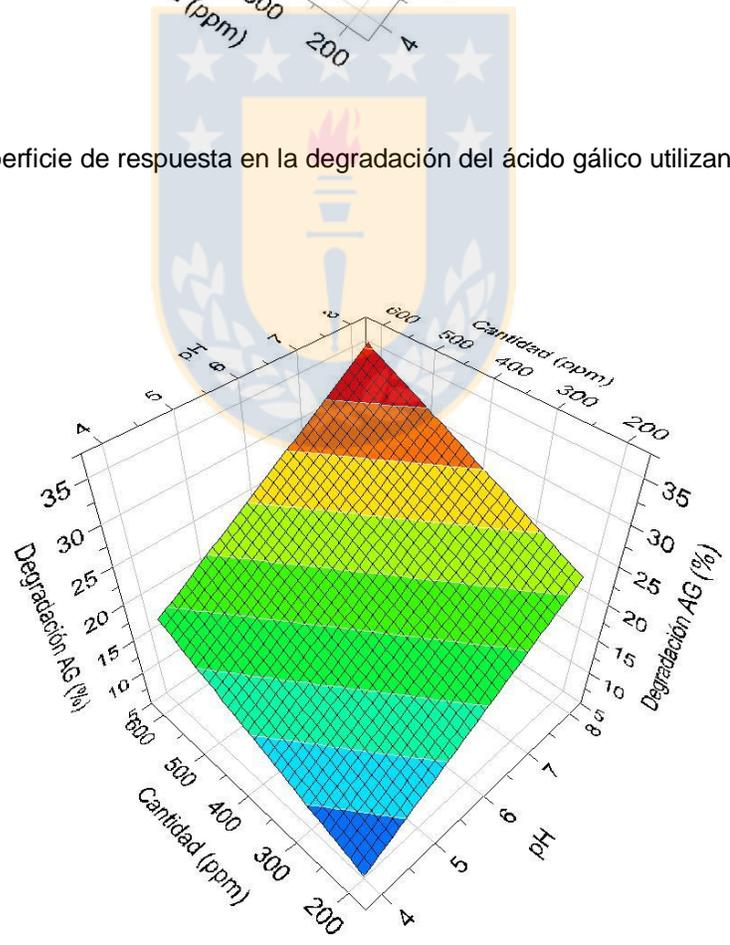


Figura 65. Superficie de respuesta en la degradación del ácido gálico utilizando TiO₂ P-25.

En la tabla XLIV, se resumen las condiciones de pH y cantidad de semiconductor más favorables que permiten obtener un elevado porcentaje de degradación del ácido gálico a los 5 minutos de reacción fotocatalítica. En esta tabla, se reportan además los valores experimentales y los rangos calculados por el modelo de los porcentajes de degradación del ácido gálico, cuando se aplican las condiciones optimizadas de pH y cantidad de semiconductor. Por comparación se indican igualmente el valor experimental y el rango calculado del porcentaje de degradación del ácido gálico obtenidos al utilizar el BiOI sintetizado con líquido iónico (BiOI/[bmim]I). Es importante señalar que al usar el material BiOI/[bmim]I bajo las mismas condiciones que el material sintetizado con KI, se obtiene un aumento de alrededor del 10% en el porcentaje de degradación a los 5 minutos de irradiación.

Tabla XLIV. Valores calculados y experimentales de los porcentajes de degradación de ácido gálico a los 5 minutos usando las condiciones fotocatalíticas optimizadas.

Semiconductor	pH	Cantidad de semiconductor (ppm)	%Degradación ácido gálico (5 minutos)	
			Experimental	Calculado
BiOI/KI	3,2	561	72,6	53,7 - 72,7
TiO₂ P-25	8,0	632	38,8	28,2 - 46,5
BiOI/[bmim]I	3,2	561	81,9	53,7 - 72,7

En la Figura 66, se muestran los perfiles de degradación del ácido gálico utilizando TiO₂ P-25, BiOI/KI y BiOI/[bmim]I, bajo las condiciones optimizadas de pH y cantidad de catalizador. Se puede observar, que BiOI/KI y BiOI/[bmim]I muestran mayor actividad fotocatalítica que el referente comercial (TiO₂ P-25), empleado radiación solar simulada. Este resultado ratifica la hipótesis que indica que las esferas de BiOI presentan actividad similar o mayor que la titania P-25.

En la Tabla XLV se compara los porcentajes de degradación del ácido gálico obtenidos a los 5, 30 y 60 minutos de reacción fotocatalítica, obtenidos bajo las condiciones optimizadas y utilizando los diferentes semiconductores. Es importante destacar que optimizar las condiciones fotocatalíticas (pH y cantidad de catalizador) permite un aumento relevante en la degradación del compuesto modelo.

Tabla XLV. Porcentajes de degradación fotocatalítica de ácido gálico obtenidos en condiciones optimizadas de pH y cantidad de catalizador.

% Degradación de ácido gálico en condiciones optimizadas			
Material	5 minutos	30 minutos	60 minutos
BiOI/KI	72,6	91,3	100
BiOI/[bmim]I	81,9	91,5	100
TiO₂ P-25	38,8	82,8	94,9

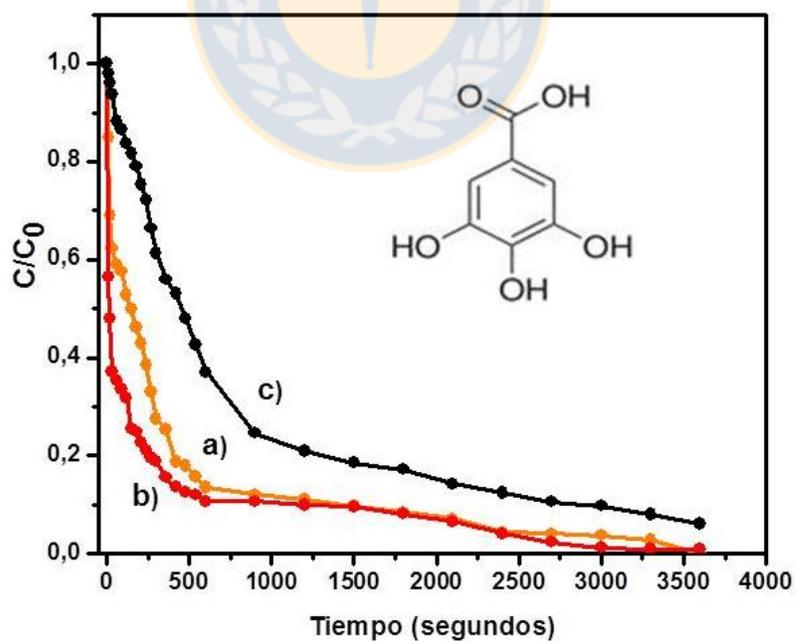


Figura 66. Perfiles de degradación de ácido gálico bajo condiciones optimizadas de pH y cantidad de catalizador: **a)** BiOI/KI **b)** BiOI/[bmim]I **c)** TiO₂ P-25.

Los resultados obtenidos muestran claramente que bajo las condiciones optimizadas los BiOI sintetizados presentan mayor eficiencia fotocatalítica que el referente comercial TiO_2 P-25. Lo anterior, se confirma con los valores de velocidad inicial calculados para cada uno de los catalizadores (Ver Tabla XLVI y Gráfica 67)

Tabla XLVI. Valores de velocidad inicial obtenidos en la degradación fotocatalítica de ácido gálico obtenidos bajo condiciones optimizadas de pH y cantidad de catalizador.

Material	Velocidad inicial ($\text{mg L}^{-1} \text{s}^{-1}$)
BiOI/KI	$2,0 \times 10^{-2}$
BiOI/[bmim]I	$1,3 \times 10^{-2}$
TiO_2 P-25	$2,1 \times 10^{-3}$

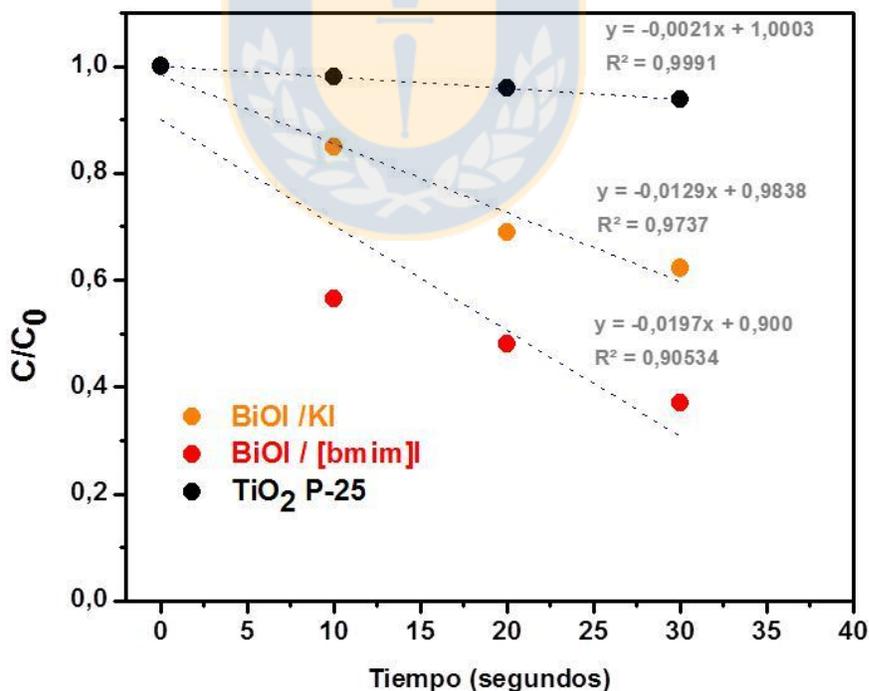


Figura 67. Determinación de la velocidad inicial en la degradación de ácido gálico usando BiOI/KI, BiOI/[bmim]I y TiO_2 P-25.

Aunque la identificación de los intermediarios no es un objetivo de esta investigación, si fue posible observar en los cromatogramas obtenidos (Ver apéndice H), que con el uso de los materiales de BiOI se obtienen productos diferentes de oxidación al compararlos con los obtenidos con el referente comercial (TiO₂ P-25).

Los cromatogramas permitieron determinar los tiempos de retención de algunos de los intermediarios obtenidos en el transcurso de la reacción fotocatalítica, estos resultados se reporta en la tabla XLVII y permiten sugerir que posiblemente el mecanismo de degradación del ácido gálico usando BiOI es diferente al que se obtiene con TiO₂ P-25, debido a que los tiempos de retención de los intermediarios son diferentes para cada uno de los perfiles de degradación evaluados.

Tabla XLVII. Valores de tiempos de retención (minutos) de los intermediarios formados en la degradación fotocatalítica de ácido gálico usando BiOI y TiO₂ P-25 bajo condiciones optimizadas de pH y cantidad de catalizador.

Material	Tiempos de retención (minutos)
BiOI	2,1
	2,8
	3,7
	4,3
	6,3
TiO ₂ P-25	3,2
	3,6
	4,0

Las variaciones observadas en los tiempos de retención de los intermediarios generados al usar cada uno de los materiales (BiOI y TiO₂ P-25) pueden ser explicadas teniendo en cuenta los mecanismos que se pueden presentar en la degradación del ácido gálico usando fotocatalisis heterogénea.

Para el caso del TiO₂ P-25, el mecanismo de transferencia de electrones desde el grupo carboxilato a las especies $\cdot\text{OH}$ (Figura 68) da como resultado la liberación de CO₂ (descarboxilación) generando el radical trihidroxifenil (A). La adición de oxígeno al radical trihidroxifenil (A) da lugar a intermediarios quinoides (lo que podría explicar la coloración amarilla en todas las muestras obtenidas al usar este catalizador), posteriormente con el transcurso del tiempo de reacción tiene lugar la apertura del anillo y la formación de ácidos carboxílicos alifáticos hasta completar la mineralización [195-197]. Se ha mostrado que el ácido oxálico es un intermediario abundante y común en los procesos fotocatalíticos donde se utiliza TiO₂ P-25, ácido que se mineraliza con facilidad [198].

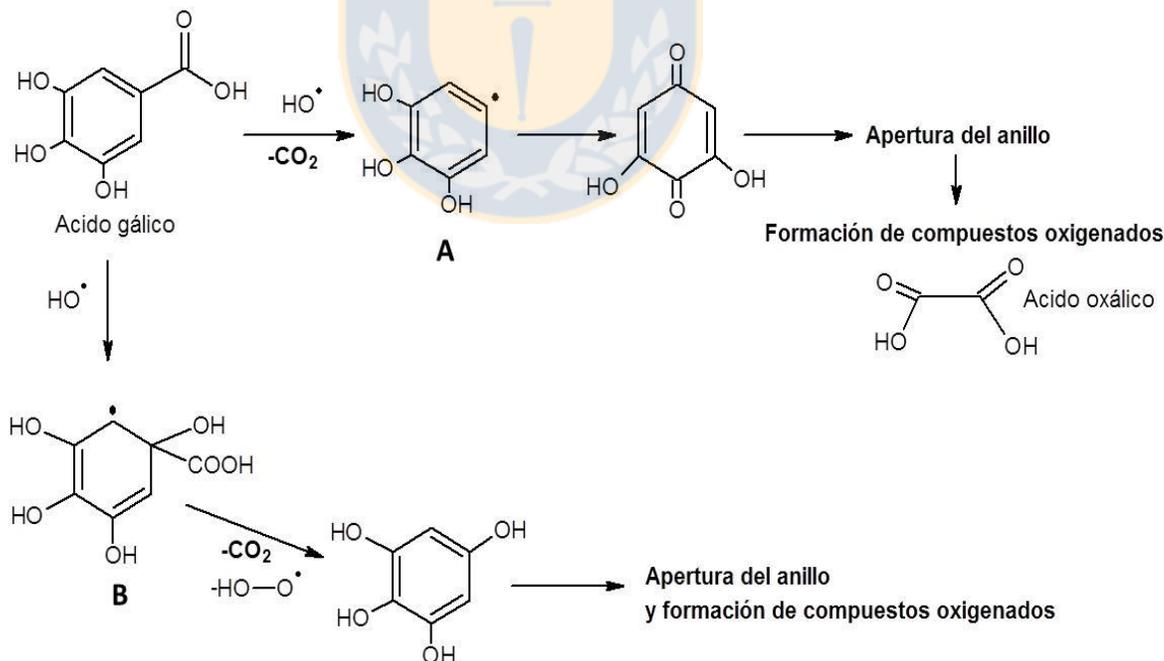


Figura 68. Mecanismos propuestos para la degradación oxidativa de ácido gálico [193-196].

Por otro lado una reacción posible de los ácidos carboxílicos es la interacción directa con los huecos (o vacancias) produciendo la descarboxilación directa (Ecuación 32) [199].



En las reacciones fotocatalíticas donde se usa el BiOI se podría presentar un mecanismo de sustitución electrofílica de especies $\cdot\text{OH}$ (Figura 68) que inicialmente genera la formación de especies transitorias como el radical ciclohexadienil (**B**), en presencia de oxígeno estos radicales pueden sufrir descarboxilación generando derivados hidroxilados o intermediarios quinoides. Aparentemente en este caso no se producen estructuras quinoides porque en ninguna de las muestras obtenidas con este catalizador se presenta coloración amarilla como sí se presentó al usar TiO_2 P-25. Igualmente, en este mecanismo se abrirá el anillo y se formaran compuestos orgánicos oxigenados hasta alcanzar la completa mineralización del compuesto modelo [193-195]. Cabe destacar que con la técnica de HPLC estos productos intermediarios no pudieron ser identificados debido a la falta de los compuestos de referencia.

3.7.2.-Determinación del carbono orgánico total (COT).

En el caso de estudio, el carbono orgánico total representa la cantidad de carbono (en mg C por litro de solución) que se mantiene disuelta durante el proceso fotocatalítico. La diferencia con el valor inicial se debe al dióxido de carbono (CO_2) liberado durante la oxidación de un compuesto orgánico y se reporta como mineralización. Su valor es independiente del estado de oxidación de los compuestos presentes en el sistema. Por ejemplo, iguales concentraciones de CH_4 , CH_3OH o CH_2O dan idénticos valores de COT [200].

El análisis de carbono orgánico total (COT) durante la oxidación de ácido gálico, permitió determinar el grado de mineralización del contaminante modelo empleando los materiales de BiOI y TiO₂ P-25 bajo las condiciones optimizadas para cada semiconductor.

En la Figura 69, se puede observar una importante reducción del carbono orgánico total a los primeros minutos de reacción utilizando los BiOI, señalando que durante los primeros minutos hay una descarboxilación donde se libera una alta cantidad de CO₂. Después de los 3 minutos de reacción posiblemente se forman compuestos más estables a la oxidación, manteniéndose de esta manera prácticamente constante la mineralización (Tabla XLVIII). En el caso del TiO₂ P-25 aunque la mineralización que se presenta es menor, esta parece no detenerse con el transcurso de la reacción fotocatalítica. Sin embargo, la mineralización obtenida del ácido gálico es similar al usar BiOI/KI o BiOI/[bmim]I, y mayor a la obtenida con el referente comercial (Tabla XLVIII).

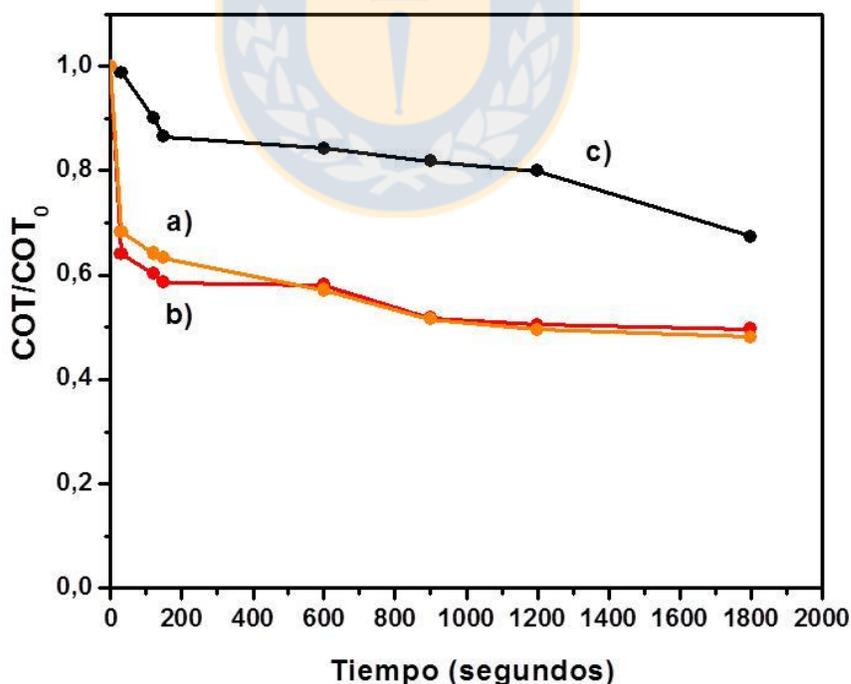


Figura 69. Perfiles de mineralización de ácido gálico obtenidos bajo condiciones optimizadas de pH y cantidad de catalizador: **a)** BiOI/KI **b)** BiOI/[bmim]I **c)** TiO₂ P-25.

Tabla XLVIII. Grado de mineralización del ácido gálico utilizando BiOI y TiO₂ P-25.

Semiconductor	Grado de mineralización (%)	
	15 minutos	30 minutos
BiOI/KI	48,5	51,8
BiOI/ [bmim]I	43,3	51,0
TiO ₂ P-25	18,2	42,7

3.8.-Influencia del pH en la actividad fotocatalítica.

El modelo estadístico desarrollado para el BiOI, muestra que la variable que más influye en la degradación eficiente del ácido gálico es el pH y que este comportamiento se relaciona con la carga superficial del catalizador. El punto isoeléctrico (PIE) es un importante indicador de la carga superficial y su medición proporciona una información clara para el entendimiento y control de los fenómenos relacionados con dicha carga. En esta investigación, las medidas de PIE del BiOI/KI y BiOI/ [bmim]I, fueron determinadas mediante movilidad electroforética. Además, se evaluó la influencia del pH en el proceso fotocatalítico estudiado, variando los valores de pH y manteniendo constante la cantidad de catalizador (400 mg/L BiOI).

En la figura 70, se muestra el efecto del pH sobre el potencial zeta de estos materiales, estos valores permitieron determinar el punto isoeléctrico (PIE, pH para el cual el potencial zeta es igual a 0) para cada semiconductor. Los valores experimentales obtenidos para ambos materiales se encuentran muy cercanos entre ellos, alrededor de 2,9. Esto significa que la superficie del catalizador presentará una carga de superficie media de cero a pH de 2,9, siendo positiva o negativa a valores de pH más bajos o más altos de 2,9, respectivamente [201].

Adicionalmente se calculó el punto isoeléctrico teórico de estos materiales utilizando el método descrito en la sección 2.8, usando una distancia de enlace Bi-O alrededor de 2,30 Å [69, 202] y suponiendo un número de coordinación del Bi en la

superficie del material de 3, según los resultados obtenidos con la técnica de XPS. El valor teórico del PIE fue 2,43, menor que el valor experimental y similar al obtenido por migración electroforética.

Es importante mencionar que valores de PIE de los BiOX aún no se han reportado en la literatura, en el apéndice I se reportan los PIE teóricos y experimentales para BiOF, BiOCl y BiOBr.

En la tabla XLIX, se reportan los valores de PIE experimentales y teóricos de los materiales de BiOI. Como se conoce, el pH es un parámetro que influye en el proceso fotocatalítico, porque esta variable afecta simultáneamente la carga de la superficie del catalizador y la estructura del sustrato orgánico [41, 203].

Tabla XLIX. Valores de PIE teóricos y experimentales.

Semiconductor	PIE teórico	PIE Experimental
BiOI/KI	2,43	2,89
BiOI/ [bmim]I	2,43	2,91
TiO₂ P-25	-	6,20 [204]

Considerando en este caso que la afinidad entre el catalizador y el compuesto orgánico depende del pH, es importante conocer que grupos funcionales intervienen en el proceso de adsorción superficial. Algunos estudios muestran que para el TiO₂ P-25 el grupo –COOH no se encuentra involucrado en la formación de los complejos con átomos de Ti, a valores de pH alrededor de 6,5 el grupo carboxilato se encuentra libre y por tanto el compuesto orgánico se adsorbe sobre la superficie de este catalizador a través de los dos grupos –OH adyacentes (Figura 71a) [205]. Lo anterior explica la razón por la cual con este catalizador se presentan mayores eficiencias fotocatalíticas a valores de pH mayores a 6.

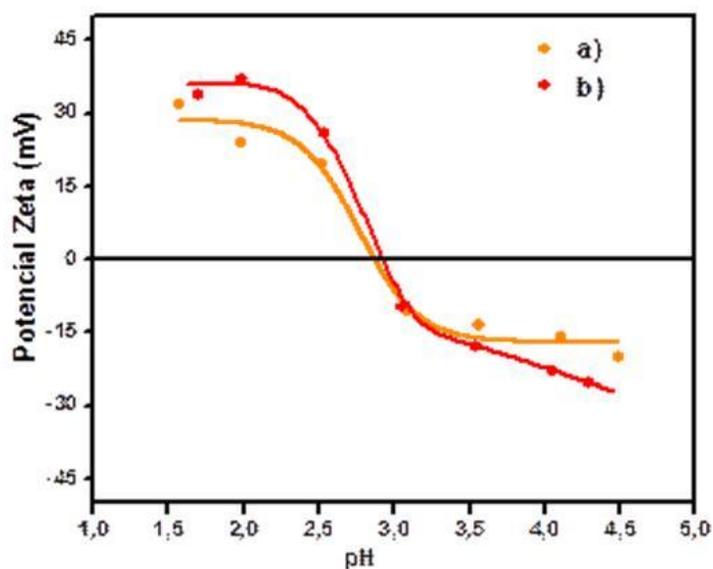


Figura 70. Efecto del pH sobre el potencial zeta en presencia de BiOI sintetizados a 126 °C -18 h utilizando: a) KI y b) [bmim]I.

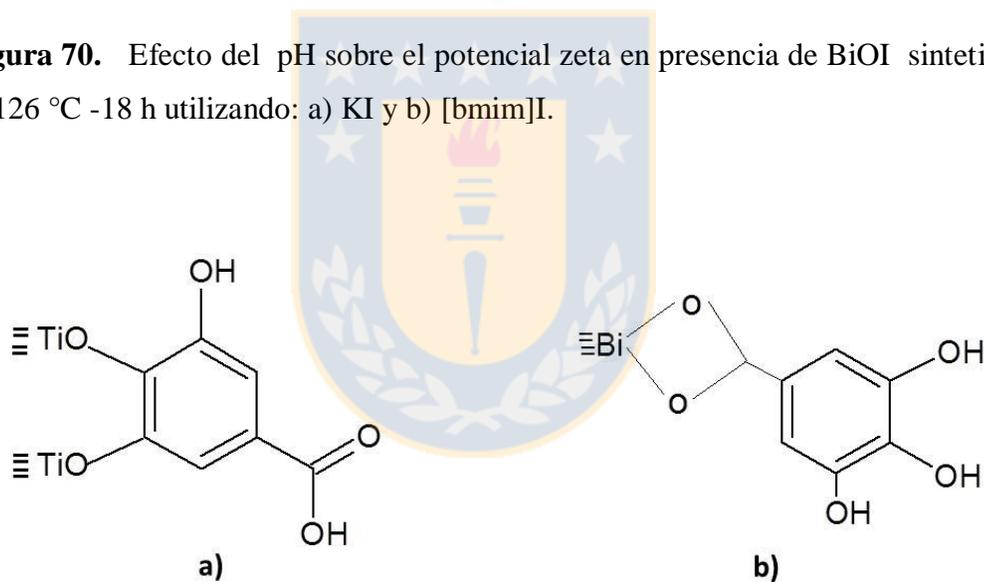


Figura 71. Posibles estructuras de los complejos formados en la superficie en el proceso de adsorción de ácido gálico sobre **a)** TiO₂ P-25 (pH= 8) **b)** BiOI (pH=3,2).

Para el BiOI, manteniendo la cantidad de catalizador constante se determinó que a un pH de 3,2 se logra el máximo de oxidación del compuesto modelo a los 5 minutos de reacción fotocatalítica (Figura 72). Esto se puede explicar teniendo en

cuenta que el primer pKa de ácido gálico se encuentra alrededor de 4,40 [206], significa que a valores inferiores a este pH y superiores a 2,9, el catalizador se encuentra con carga negativa y el ácido gálico tiene carga positiva (Figura 73), esto provoca una asociación fuerte y una elevada adsorción del ácido gálico en la superficie del catalizador.

A pH menores de 3 (2,0 y 2,5), se observa una disminución en la oxidación del compuesto modelo a los 5 minutos del proceso fotocatalítico (Figura 72), esto se debe a que el ácido gálico a estos valores se encuentra protonado y el catalizador está cargado positivamente (Figura 73), provocando con ello una asociación débil y por ende una adsorción muy baja del compuesto modelo sobre la superficie del material.

A medida que el pH tiende a valores mayores a 3,2 (4 y 6), la degradación del ácido gálico a los 5 minutos de reacción también disminuye (Figura 72), debido a las fuerzas de repulsión que se generan porque la superficie del catalizador es más negativa y el ácido gálico también se encuentra con carga negativa [196].

A medida que el pH se vuelve más básico (pH=8,8), se espera que la degradación del ácido gálico disminuya, debido a las fuerzas de repulsión que se generan porque la superficie del catalizador es más negativa y el ácido gálico también es más negativo por la pérdida de un segundo protón (pKa 8,5) [207]. Sin embargo, en este caso el porcentaje de degradación que se obtiene a este valor de pH, es similar al alcanzado a pH 4 (Figura 72), este comportamiento se podría explicar teniendo en cuenta que a este pH, el ácido gálico está presente en forma de fenóxido (Figura 73), el cual se oxida rápidamente para dar un radical tipo fenoxil, que es bastante estable [208]. Por otro lado a pH alcalinos se promueve la oxidación de los aniones hidróxido por lo huecos, para formar radicales hidroxilos adicionales, promoviendo la oxidación (ver ecuación 8, página 16).

El comportamiento mostrado por el catalizador BiOI a diferentes valores de pH, puede sugerir que la adsorción del compuesto orgánico se realiza por la coordinación

3.9.- Determinación de la estabilidad del oxyoduro de bismuto (BiOI).

3.9.1. Reciclaje del catalizador

Con el fin de evaluar la posible reutilización la microesferas de BiOI, el primer material obtenido a condiciones optimizadas y con la sal inorgánica KI, después del ensayo fotocatalítico de 60 minutos, fue usado una vez más, bajo las condiciones optimizadas con la técnica de UV-visible ($\text{pH}=5,8$ y $[\text{BiOI}]= 283 \text{ ppm}$). El material antes y después de la primera reacción fotocatalítica fue caracterizando usando SEM, DRX y FT-IR.

En la Figura 74, se muestra que la degradación del contaminante fenólico a los 10 minutos, en el primer ciclo fue de 60,2%, y de 45,7% para el segundo ciclo. Los resultados muestran que el material pierde aproximadamente un 27,5 % del rendimiento en los dos ciclos consecutivos de reacción fotocatalítica.

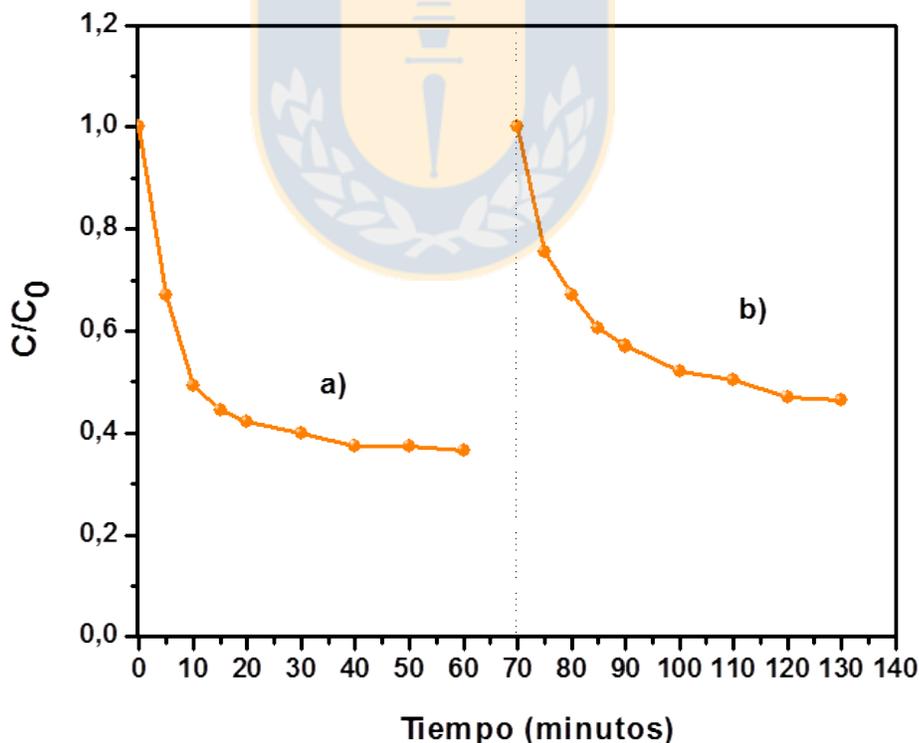


Figura 74. Reutilización de las microesferas sintetizadas a $126^{\circ}\text{C}/18\text{h}/\text{KI}$.

En la Figura 75, los datos de DRX obtenidos, muestran que no hay cambios apreciables en la fase cristalina o el tamaño de cristal en el material antes y después de la reacción fotocatalítica. Sin embargo, las imágenes SEM (Figura 76) permiten determinar que finalizado el primer ciclo, hay una leve pérdida de la forma esférica de las microesferas, que posiblemente hacen que la actividad fotocatalítica disminuya.

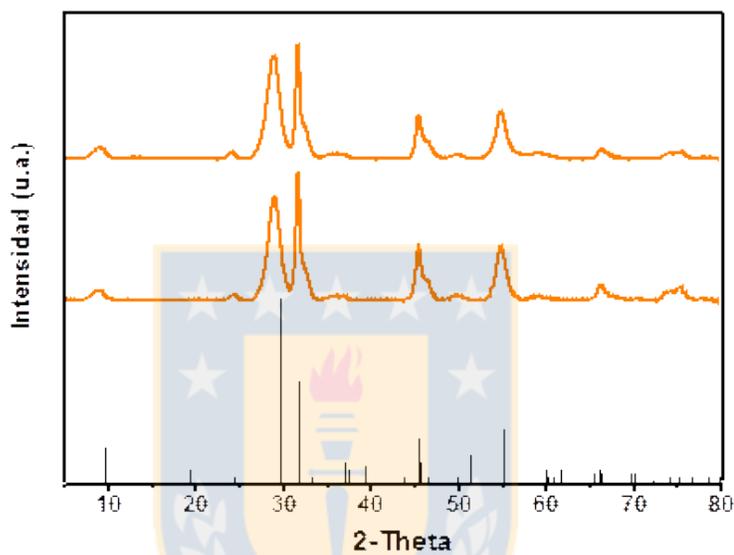


Figura 75. DRX de microesferas sintetizadas a 126°C/18h/KI. Antes y después de la reacción fotocatalítica.

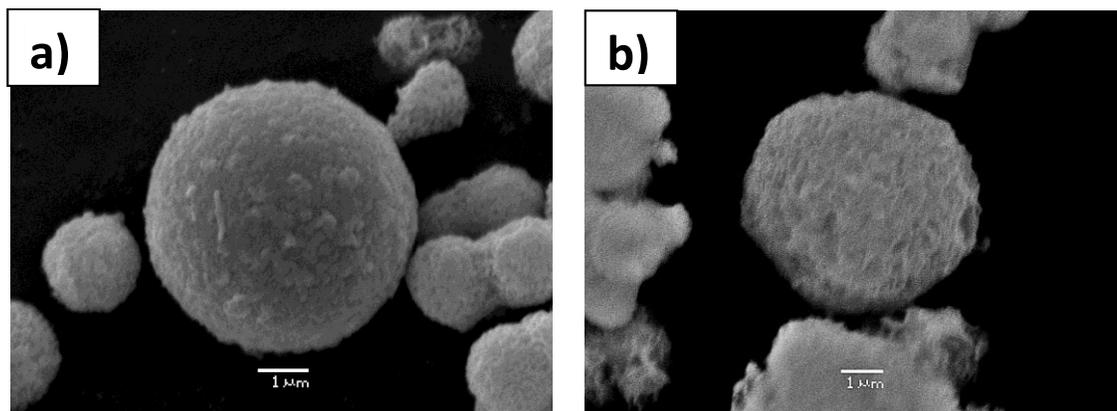


Figura 76. Imágenes SEM de microesferas sintetizadas a 126°C/18h/KI: **a)** antes **b)** después de la reacción foto catalítica.

Puede presentarse también disminución de la actividad fotocatalítica, debido a la pérdida de la capacidad de adsorción del catalizador. Esta puede ser evidenciado en la leve disminución del porcentaje de adsorción en el tiempo que se determinó para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción, que para el caso del material en el primer ciclo fue alrededor del 35% y para el mismo material en el segundo ciclo estuvo alrededor del 25%. Además, el espectro FT-IR inicial comparado con el obtenido al finalizar el primer ciclo (Figura 77), muestra una leve disminución de los picos que corresponden a los grupos –OH que están en la superficie del catalizador y que sirven de ancla para los grupos funcionales del compuesto modelo [210].

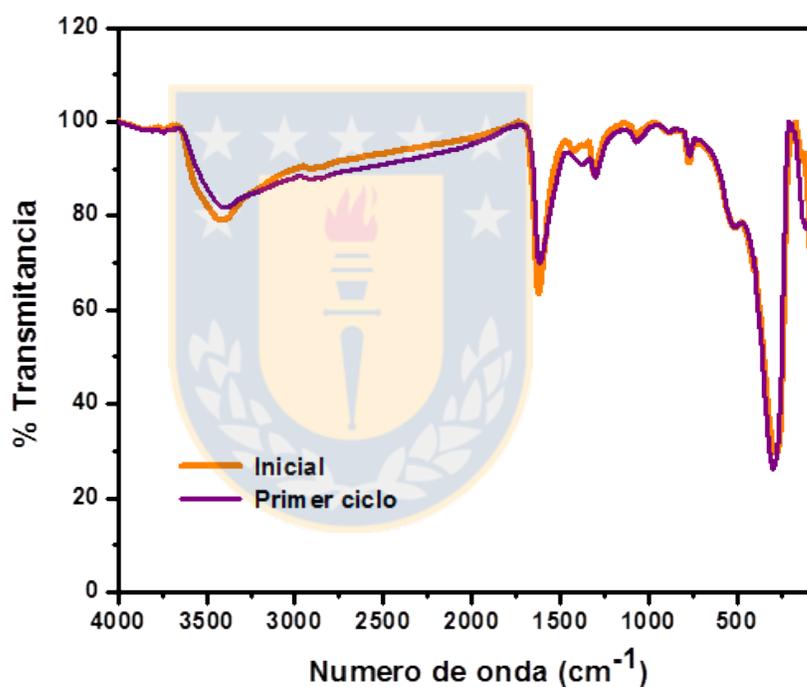


Figura 77. FT-IR DRX de microesferas sintetizadas a 126°C/18h/KI. Antes y después de la reacción fotocatalítica.

Los análisis utilizando la técnica de HPLC permitieron definir que el catalizador BiOI/KI perdió su actividad en alrededor de un 10%, al ser utilizado en un segundo ciclo de reacción fotocatalítica (Ver apéndice J).

3.9.2. Ensayos de absorción atómica por generación de hidruros y toxicidad del bismuto.

Con el fin de determinar si se presenta lixiviación del metal bismuto durante el proceso fotocatalítico, se llevaron a cabo ensayos de absorción atómica por generación de hidruros. En la tabla L se reportan los resultados obtenidos.

Tabla L. Datos de Bi obtenidos con absorción atómica por generación de hidruros.

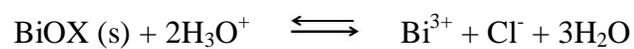
Muestra	Bi (ppm)
Agua utilizada en el ensayo	0,000
Después del equilibrio de adsorción-desorción (40 minutos a la oscuridad)	0,048
Después del proceso fotocatalítico (60 minutos bajo la radiación de la lámpara de xenón).	0,093

Los resultados, determinan claramente que existe lixiviación del metal bismuto desde el equilibrio de adsorción-desorción que se realiza en la oscuridad por espacio de 40 minutos. Además, que la lixiviación se incrementa casi al doble durante el proceso fotocatalítico, finalizada la reacción catalítica (60 minutos).

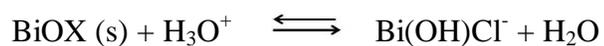
El bismuto total en la cantidad de fotocatalizador BiOI (293 ppm) utilizado bajo condiciones optimizadas con la técnica UV-visible es de 174 ppm. El porcentaje de lixiviación que se presenta es del 0,05%. Aunque este porcentaje es bastante bajo, es posible que se esté presentando disgregación de las partículas, generando con ello la pérdida de morfología esférica, y presentándose una menor degradación del contaminante modelo al utilizar el material en un segundo ciclo.

Además, cabe mencionar que los BiOX son insolubles en agua, pero pueden disolverse en medio muy ácido, esto se puede presentar por reacciones de

neutralización (Ecuación 33) o por un mecanismo de protonación (Ecuación 34-36) [211]:



Ecuación 33



Ecuación 34



Ecuación 35



Ecuación 36

Cabe destacar, que las cantidades de bismuto lixiviadas al realizar el tratamiento fotocatalítico utilizando BiOI no son nocivas para el ambiente y tampoco para los seres humanos, considerando lo discutido en la sección 1.5.

3.10. Pre-tratamiento fotocatalítico de riles de la industria vitivinícola usando BiOI y TiO₂ P-25.

3.10.1 Caracterización de los riles de la industria vitivinícola.

En la tabla LI, se reportan los valores de los parámetros que fueron analizados en los riles recolectados por la industria vitivinícola Vinos de Neira.

Tabla LI. Valores de los parámetros analizados en los Riles de la vitivinícola.

Parámetros	Unidades	Resultado
Hierro	mg/L	0,12
Cobre	mg/L	0,063
Calcio	mg/L	7,84
Potasio	mg/L	187
Magnesio	mg/L	4,09
Sodio	mg/L	8,82
Bario	mg/L	-
Manganeso	mg/L	0,052
Cloruros	mg/L	-
Indice de fenol	mg/L	0,018
Turbiedad	FTU	145
Fosforo	mg/L	0,92
Conductividad	μs/cm	580
Amonio NH₄⁺	mg/L	1,67
Oxígeno disuelto	mg/L	0,7
Color aparente	Pt-Co	335
NO₃⁻	mg/L	9,3
pH (22 °C)	unidades	4,05

Cabe mencionar que el valor de la cantidad de fenólicos presentes en estos riles no es un valor confiable, debido a que para el análisis del índice de fenol no se fijó la muestra *in situ*, lo que posiblemente pudo generar que este valor sea relativamente más bajo en comparación a los valores reportados en la literatura.

3.10.2. Aplicación del pre-tratamiento fotocatalítico en los riles de la industria vitivinícola utilizando BiOI y TiO₂.

Una vez determinadas las condiciones más favorables de pH y cantidad de fotocatalizador, se procedió a realizar el pre-tratamiento fotocatalítico en los riles vitivinícolas utilizando el material de BiOI sintetizado con KI y el referente comercial TiO₂ *Evonik P-25*.

La Figura 78, muestra los perfiles de degradación de los riles utilizando un factor de dilución de 10 y los dos semiconductores. Cabe resaltar que el seguimiento de la degradación usando la técnica de espectrofotometría UV-visible que se reporta en la figura 78 corresponde a un espacio de tiempo de 5 minutos, aunque el pre-tratamiento se aplicó por una hora (60 minutos), la absorbancia obtenida a 276 nm (longitud de onda máxima presentada en estos riles) desapareció a los 5 minutos de transcurrido el proceso fotocatalítico cuando se usó el catalizador BiOI. Este ensayo permite determinar que el proceso de degradación fotocatalítica es más eficiente al utilizar el catalizador BiOI, alcanzando a los 5 minutos un porcentaje de degradación de alrededor del 25% y del 17% con el TiO₂ P-25.

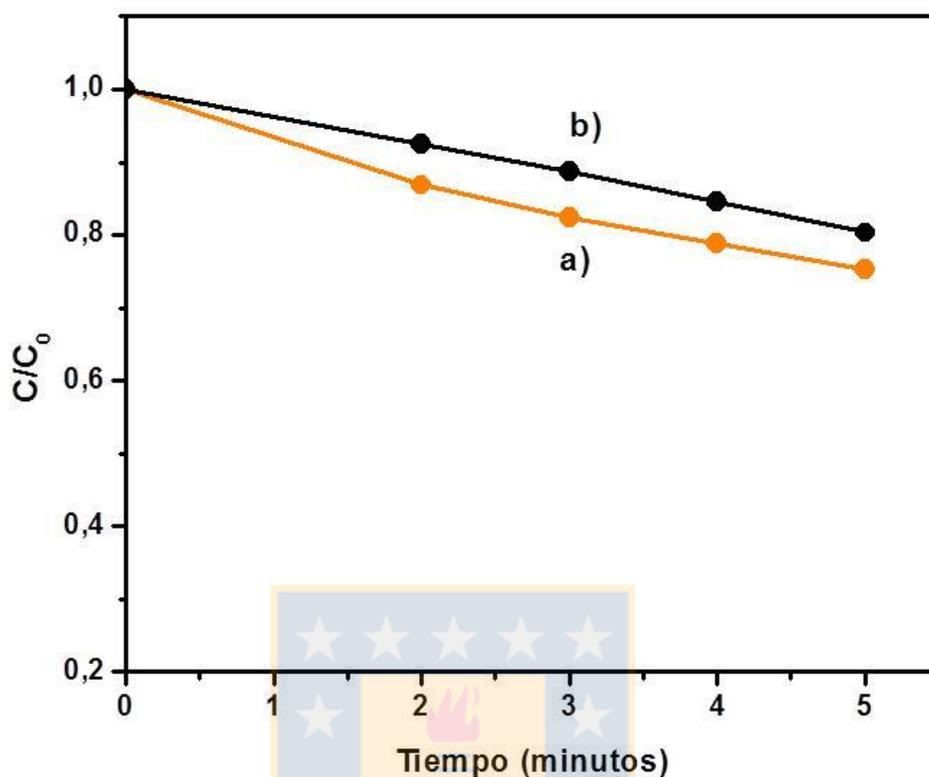


Figura 78. Perfiles de degradación de los riles vitivinícolas bajo condiciones optimizadas de pH y cantidad de catalizador: **a)** BiOI/KI **b)** TiO₂ P-25.

En la Figura 79, los resultados de COT permiten determinar que el mejor porcentaje de mineralización de los riles vitivinícolas se alcanza a los 60 minutos de reacción fotocatalítica al utilizar el semiconductor BiOI (9,8%), mientras que con el referente comercial se alcanza un porcentaje de alrededor del 6,1%. Cabe mencionar que los riles vitivinícolas sin diluir presentan un valor de 907.5 mg COT/ L, el cual es bastante alto si se considera que para el agua subterránea este parámetro tiene un valor de 1 mg COT/L y que en la mayoría de las agua residuales este se encuentra por encima de 100 mg COT/ L [212].

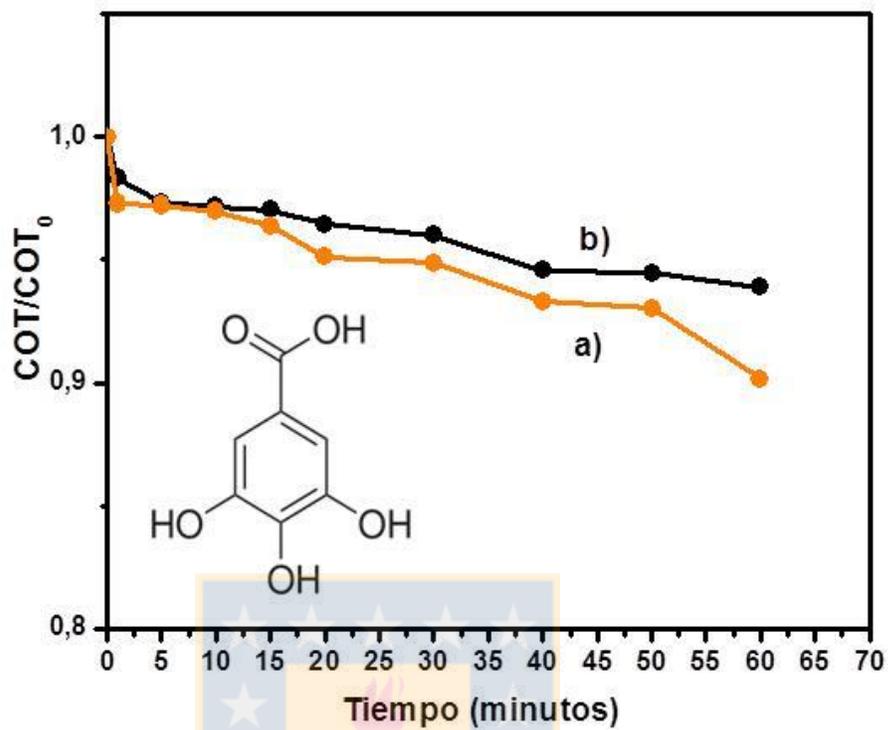


Figura 79. Perfiles de COT de los riles vitivinícolas bajo condiciones optimizadas de pH y cantidad de catalizador: **a)** BiOI/KI **b)** TiO₂ P-25.

CAPITULO 4.-CONCLUSIONES.

- ✚ Esta investigación permitió determinar que es posible obtener microesferas de BiOX (X=F, Cl, Br, I), a través de una ruta solvotermal usando etilenglicol como solvente. Además, se comprobó para el caso del BiOI que el método de síntesis es altamente reproducible.
- ✚ Con las diferentes técnicas de caracterización (SEM, TEM, EDS, DRX, XPS, DRS, TGA-DTA, VC, FT-IR) utilizadas en esta investigación, se logró determinar que la morfología, la fase cristalina, la estructura, la superficie específica, las propiedades ópticas y electroquímicas de los materiales de BiOX (X=F, Cl, Br, I), se encuentran fuertemente influenciadas por la variable temperatura que afecta, a su vez, su actividad fotocatalítica. Además, se definió que existe un tiempo máximo en el cual se logra obtener microesferas de BiOX con alta actividad fotocatalítica.
- ✚ Con los modelos estadísticos y bajo los rangos de estudio de las variables (temperatura y tiempo) utilizados en esta investigación, se logró definir que las condiciones más favorables para sintetizar por vía solvotermal materiales nanoestructurados de BiOX (X=F, Cl, Br, I), con morfología de microesfera y con alta actividad fotocatalítica para la degradación del contaminante modelo ácido gálico son: BiOI 126 °C-18 horas, BiOBr 144 °C-18horas, BiOCl 154°C-18horas y para el BiOF 116°C-18 horas.
- ✚ De los 4 oxihaluros de bismuto sintetizados bajo las condiciones optimizadas, el material que mostró mayor eficiencia fotocatalítica en la degradación del contaminante modelo ácido gálico fue el BiOI. Igualmente, cuando este material se sintetizó utilizando el líquido iónico [bmim]I como fuente de yoduro, este presentó mayor actividad fotocatalítica que su homólogo obtenido con la sal inorgánica KI.

- ✚ Todos los materiales nanoestructurados de BiOX (X=F, Cl, Br, I), sintetizados bajo las condiciones optimizadas, presentan valores de PIE en el rango ácido. Conocer estos valores es relevante para definir el rango de pH en el cual el catalizador en el proceso fotocatalítico será más eficiente para degradar cualquier tipo de contaminante.
- ✚ Para el BiOI y el referente comercial (TiO_2 *Evonik* P-25) fue posible definir las condiciones fotocatalíticas óptimas (pH y cantidad de catalizador) en la degradación del contaminante modelo ácido gálico bajo radiación solar simulada. Las cuales son: pH =3,2- [561 ppm] para el BiOI y pH=8,0-[632 ppm] para el referente.
- ✚ El pre-tratamiento fotocatalítico de los riles de la industria vitivinícola, muestra que se obtiene mayor degradación y mineralización de estos efluentes al utilizar el BiOI que el referente comercial.
- ✚ Los resultados reportados en esta investigación abren la posibilidad de utilizar los materiales de BiOI obtenidos en condiciones optimizadas de síntesis solvotermal en la degradación de otro tipo de contaminantes.

CAPITULO 5.-PROYECCIONES.

- Con el objetivo de conocer con exactitud las rutas de degradación del ácido gálico al utilizar los semiconductores BiOI y TiO₂ P-25, se debe usar cromatografía de gases/masas (GC-MS), para confirmar o rechazar los mecanismos propuestos en esta investigación.
- Realizar ensayos biológicos, especialmente a las muestras de los riles pre-tratadas con los semiconductores, puede posiblemente determinar el impacto de los productos de degradación en los sistemas biológicos que se usan generalmente para el tratamiento de este tipo de aguas residuales.
- Con el fin de conocer más sobre el comportamiento, estabilidad y selectividad de los materiales de BiOI sintetizados bajo condiciones optimizadas, se hace necesario utilizarlos en la degradación y mineralización de otro tipo de contaminantes como: colorantes, plaguicidas, medicamentos, y efluentes agroindustriales diferentes a los utilizados en esta investigación.

REFERENCIAS.

- [1] P.R. Gogate, A.B. Pandit, *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*, Advances in Environmental Research, 8 (2004) 501-551.
- [2] W.X. Domenech, M. I. Litter, *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), (2001) 3-26.
- [3] V. Sarria, S. Kenfack, O. Guillod, C. Pulgarin, *An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 159 (2003) 89-99.
- [4] M. Antonopoulou, E. Evgenidou, D. Lambropoulou, I. Konstantinou, *A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media*, Water Research, 53 (2014) 215-234.
- [5] F. Arsac, D. Bianchi, J.M. Chovelon, P. Conchon, C. Ferronato, A. Lair, M. Sleiman, *Photocatalytic degradation of organic pollutants in water and in air. An analytical approach*, Materials Science and Engineering: C, 28 (2008) 722-725.
- [6] M. Zaw, M.T. Emmett, *Arsenic removal from water using advanced oxidation processes*, Toxicology Letters, 133 (2002) 113-118.
- [7] R.D. Villa, A.G. Trovó, R.F.P. Nogueira, *Environmental implications of soil remediation using the Fenton process*, Chemosphere, 71 (2008) 43-50.
- [8] J.-M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, Catalysis Today, 53 (1999) 115-129.
- [9] E. Neyens, J. Baeyens, *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*, Journal of hazardous materials, 98 (2003) 33-50.
- [10] I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, *Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review*, Science of The Total Environment, 409 (2011) 4141-4166.
- [11] A. Primo, H. García, Chapter 6 - Solar Photocatalysis for Environment Remediation, in: S.L. Suib (Ed.) *New and Future Developments in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 145-165.

- [12] W.A. Arnold, K. McNeill, Chapter 3.2 *Transformation of pharmaceuticals in the environment: Photolysis and other abiotic processes*, in: M. Petrović, D. Barceló (Eds.) *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, 2007, pp. 361-385.
- [13] H.F. Fogler, *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, tercera ed., 2001.
- [14] D. Robert, S. Malato, *Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification*, *Science of The Total Environment*, 291 (2002) 85-97.
- [15] M.B. Roberto Candal; Sara Bilmes, *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.*, in, *Solarwater*, Almeria, España, 2001.
- [16] S.L.H. Andrew Mills, *An overview of semiconductor photocatalysis*, *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1997) 1-35.
- [17] E.M. Lesley Smart, *Química del estado sólido*, Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington USA, 1995.
- [18] U.I. Gaya, *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*, Springer, New York, 2014.
- [19] J.R. Candal, *Semiconductores con actividad fotocatalítica*, Plataforma Solar Almeria, Almeria España, 2001.
- [20] T.E. Agustina , V.K. Vareek, *A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment*, *Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6 (2005) 264–273.
- [21] A.B. Gogate Parag R, *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions.*, *Advances in Environmental Research*, 8 (2004) 501-551.
- [22] U.I.Gaya, *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*, *Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (2008) 1-12.
- [23] J.-M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, *Catalysis Today*, 53 (1999) 115–129.
- [24] M. Beller, Rutger Van Santen, *Catalysis From Principles to applications*, WILEY-VCH, Germany, 2012.

- [25] Y. Nosaka, *Identification and Roles of the Active Species Generated on Various Photocatalysts*, in: G.Q.M. Lu (Ed.) *Photocatalysis and Water Purification From Fundamentals to Recent Applications*, Wiley-VCH, Germany, 2013, pp. 3-20.
- [26] B. Bayarri, M.N. Abellán, J. Giménez, S. Esplugas, *Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis*, *Catalysis Today*, 129 (2007) 231-239.
- [27] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, *Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 37 (2002) 1-15.
- [28] S. Qourzal, N. Barka, M. Tamimi, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, *Photodegradation of 2-naphthol in water by artificial light illumination using TiO₂ photocatalyst: Identification of intermediates and the reaction pathway*, *Applied Catalysis A: General*, 334 (2008) 386-393.
- [29] K.E. O'Shea, C. Cardona, *The reactivity of phenol in irradiated aqueous suspensions of TiO₂. Mechanistic changes as a function of solution pH*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 91 (1995) 67-72.
- [30] M.A. Henderson, *A surface science perspective on photocatalysis*, *Surface Science Reports*, 66 (2011) 185-297.
- [31] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney, *Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (2004) 7683-7696.
- [32] G.R. Bamwenda, H. Arakawa, *The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders*, *Applied Catalysis A: General*, 210 (2001) 181-191.
- [33] H. Xu, A. Navrotsky, Y. Su, M.L. Balmer, *Perovskite Solid Solutions along the NaNbO₃-SrTiO₃ Join: Phase Transitions, Formation Enthalpies, and Implications for General Perovskite Energetics*, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 1880-1886.
- [34] A. R. Yuste Pilar, M. J. López Muñoz, trabajo fin de carrera ingeniero químico: *Degradación fotocatalítica del fenol*. Universidad Rey Juan Carlos, Mostoles, España, 2003.
- [35] R.J. Candal , M.A. Blesa *Semiconductores con Actividad Fotocatalítica.*, Eliminación de contaminantes para Fotocatálisis Heterogénea, CYTED, Universidad de Buenos Aires Argentina, 2005, pp. 79-101.
- [36] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases*, *Journal of Catalysis*, 203 (2001) 82-86.

- [37] L. Marta, *Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions photocatalytic systems*, Applied Catalysis B: Environmental 23 (1999) 89-114.
- [38] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, Chemical Reviews, 95 (1995) 69-96.
- [39] S.M. Didier Roberta, *Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification*, The Science of the Total Environment, 291 (2002) 85–97.
- [40] B.J. Meng Nan Chong, Christopher W.K., Chris Saint *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, water research*, 44 (2010) 297-307.
- [41] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, *Heterogeneous photocatalysis : an emerging technology for water treatment*, Catalysis Today, 17 (1993) 7-20.
- [42] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 9 (2008) 1-12.
- [43] A. Alinsafia, E.M. Abdulkarima, M.N. Ponsa, O. Zahraac, A. Benhammoub, A. Yaacoubib, A. Nejmeddineb, *Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis*, Dyes and Pigments, 74 (2007) 439–445.
- [44] Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, *Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications*, Nano Energy, 2 (2013) 1031-1045.
- [45] M.A. Henderson, *A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis*, Surface Science Reports, 66 (2011) 185–297.
- [46] S. Malato, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*, Catalysis Today, 147 (2009) 1–59.
- [47] Z.Wang, W. Ma, J.Zao, *Sensitization of Titania Semiconductor: A Promising Strategy to Utilize Visible Light*, in: G.Q.M. Lu (Ed.) *Photocatalysis and Water Purification from Fundamentals to Recent Applications*, Wiley-VCH, Germany, 2013, pp. 199-231.
- [48] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*, Applied Catalysis B: Environmental, 125 (2012) 331-349.

- [49] A. Di Paola, Giuseppe Marcà, Leonardo Palmisano, *A survey of photocatalytic materials for environmental remediation*, *Hazardous Materials*, 212 (2012) 3-29.
- [50] K.R. Tacconi, *Solution combustion synthesis of oxide semiconductors for solar energy conversion and environmental remediation*, *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 1984–1998.
- [51] P. Reddy, K.-H. Kim, Y.-H. Kim, *A Review of Photocatalytic Treatment for Various Air Pollutants*, *Asian Journal of Atmospheric Environment (AJAE)*, 5 (2011).
- [52] A. Di Paola, E. García-López, G. Marcà, L. Palmisano, *A survey of photocatalytic materials for environmental remediation*, *Journal of hazardous materials*, 211–212 (2012) 3-29.
- [53] C.L. Li Erjun, Zhang Qiang, Li Wenhua, Yin Shuangfeng, *Bismuth-Containing Semiconductor Photocatalysts*, *Progress in Chemistry*, 22 (2010) 2282-2289.
- [54] H. Suzuki, *Introduction: elemental bismuth*, in: Y.M. Hitomi Suzuki (Ed.) *Organobismuth Chemistry*, Elsevier Science, Amsterdam, 2001, pp. 1-25.
- [55] H.-T. Sun, J. Zhou, J. Qiu, *Recent advances in bismuth activated photonic materials*, *Progress in Materials Science*. 64 (2014) 1–72.
- [56] X. Zhang, L. Zhang, *Electronic and Band Structure Tuning of Ternary Semiconductor Photocatalysts by Self Doping: The Case of BiOI*, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 18198-18206.
- [57] H. An, Y. Du, T. Wang, C. Wang, W. Hao, J. Zhang, *Photocatalytic properties of BiOX (X = Cl, Br, and I)*, *Rare Metals*, 27 (2008) 243-250.
- [58] R.a. He, S. Cao, P. Zhou, J. Yu, *Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts*, *Chinese Journal of Catalysis*, 35 (2014) 989-1007.
- [59] Y.Q. Wei Pingyu, Guo Lin, *Bismuth Oxyhalide Compounds as Photocatalysts*, *Progress in Chemistry*, 21 (2009) 1734-1741.
- [60] H. Zhang, L. Liu, Z. Zhou, *First-principles studies on facet-dependent photocatalytic properties of bismuth oxyhalides (BiOXs)*, *RSC Advances*, 2 (2012) 9224-9229.
- [61] E. Keller, V. Kramer, *Experimental versus expected halide-ion size differences; structural changes in three series of isotopic bismuth chalcogenide halides*, *Acta Crystallographica Section B*, 62 (2006) 417-423.

- [62] J. Xia, H. Li, H. Xu, Y. Yan, Q. Zhang, *Self-Assembly and Enhanced Photocatalytic Properties of BiOI Hollow Microspheres via a Reactable Ionic Liquid*, *Langmuir*, 27 (2011) 1200–1206.
- [63] J.M. Coronado, M. D. Hernandez-Alonso, R. Portela, *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*, Madrid, España, 2013.
- [64] X. Xiao, C. Liu, R. Hu, X. Zuo, J. Nan, L. Li, L. Wang, *Oxygen-rich bismuth oxyhalides: generalized one-pot synthesis, band structures and visible-light photocatalytic properties*, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 22840-22843.
- [65] X. Xiao, *Facile synthesis of nanostructured BiOI microspheres with high visible light-induced photocatalytic activity*, *Materials Chemistry*, 20 (2010) 5866–5870.
- [66] W.L. Huang, Q. Zhu, *Electronic structures of relaxed BiOX (X=F, Cl, Br, I) photocatalysts*, *Computational Materials Science*, 43 (2008) 1101-1108.
- [67] W.L. Huang, *Electronic structures and optical properties of BiOX (X = F, Cl, Br, I) via DFT calculations*, *Journal of computational chemistry*, 30 (2009) 1882-1891.
- [68] W.L. Huang, *Electronic structures and optical properties of BiOX (X = F, Cl, Br, I) via DFT calculations.*, *Journal of computational chemistry*, 30 (2009) 1882-1891.
- [69] W.L. Huang, Q. Zhu, *Structural and electronic properties of BiOX (X=F, Cl, Br, I) considering Bi 5f states*, *Computational Materials Science*, 46 (2009) 1076-1084.
- [70] J.F.X. J.G Yu, JF, B. Cheng, *Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi₂WO₆ powders*, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 1968-1972.
- [71] J. Li, Y. Yu, L. Zhang, *Bismuth oxyhalide nanomaterials: layered structures meet photocatalysis*, *Nanoscale*, 6 (2014) 8473-8488.
- [72] H. Cheng, B. Huang, Y. Dai, *Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications*, *Nanoscale*, 6 (2014) 2009-2026.
- [73] L. Ye, Y. Su, X. Jin, H. Xie, C. Zhang, *Recent advances in BiOX (X = Cl, Br and I) photocatalysts: synthesis, modification, facet effects and mechanisms*, *Environmental Science: Nano*, 1 (2014) 90-112.

- [74] X. Chang, J. Huang, Q. Tan, M. Wang, G. Ji, S. Deng, G. Yu, *Photocatalytic degradation of PCP-Na over BiOI nanosheets under simulated sunlight irradiation*, *Catalysis Communications*, 10 (2009) 1957-1961.
- [75] Y. Li, J. Wang, H. Yao, L. Dang, Z. Li, *Efficient decomposition of organic compounds and reaction mechanism with BiOI photocatalyst under visible light irradiation*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 334 (2011) 116-122.
- [76] X. Shi, X. Chen, X. Chen, S. Zhou, S. Lou, *Solvothermal synthesis of BiOI hierarchical spheres with homogeneous sizes and their high photocatalytic performance*, *Materials Letters*, 68 (2012) 296-299.
- [77] X. Zhang, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, *Generalized One-Pot Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) Nanoplate Microspheres*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 747-753.
- [78] X. Zhang, Falong Jia, and Lizhi Zhang, *Generalized One-Pot Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Hierarchical BiOX (X= Cl, Br, I) Nanoplate Microspheres*, *physical chemistry* 112 (2008) 747-753.
- [79] J. Xia, S. Yin, H. Li, H. Xu, Y. Yan, Q. Zhang, *Self-Assembly and Enhanced Photocatalytic Properties of BiOI Hollow Microspheres via a Reactable Ionic Liquid*, *Langmuir*, 27 (2010) 1200-1206.
- [80] J. Xia, S. Yin, H. Li, H. Xu, L. Xu, Q. Zhang, *Enhanced photocatalytic activity of bismuth oxyiodine (BiOI) porous microspheres synthesized via reactable ionic liquid-assisted solvothermal method*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 387 (2011) 23-28.
- [81] Y. Wang, K. Deng, L. Zhang, *Visible Light Photocatalysis of BiOI and Its Photocatalytic Activity Enhancement by in Situ Ionic Liquid Modification*, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 14300-14308.
- [82] X. Qin, H. Cheng, W. Wang, B. Huang, X. Zhang, Y. Dai, *Three dimensional BiOX (X=Cl, Br and I) hierarchical architectures: facile ionic liquid-assisted solvothermal synthesis and photocatalysis towards organic dye degradation*, *Materials Letters*, 100 (2013) 285-288.
- [83] F. Chen, H. Liu, S. Bagwasi, X. Shen, J. Zhang, *Photocatalytic study of BiOCl for degradation of organic pollutants under UV irradiation*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 215 (2010) 76-80.
- [84] J. Xiong, G. Cheng, F. Qin, R. Wang, H. Sun, R. Chen, *Tunable BiOCl hierarchical nanostructures for high-efficient photocatalysis under visible light irradiation*, *Chemical Engineering Journal*, 220 (2013) 228-236.

- [85] W.J. Kim, D. Pradhan, B.-K. Min, Y. Sohn, *Adsorption/photocatalytic activity and fundamental natures of BiOCl and BiOCl_x1-*x* prepared in water and ethylene glycol environments, and Ag and Au-doping effects*, Applied Catalysis B: Environmental, 147 (2014) 711-725.
- [86] J. Liu, J. Hu, L. Ruan, Y. Wu, *Facile and environment friendly synthesis of hierarchical BiOCl flowery microspheres with remarkable photocatalytic properties*, Chinese Science Bulletin, 59 (2014) 802-809.
- [87] Y. Feng, L. Li, J. Li, J. Wang, L. Liu, *Synthesis of mesoporous BiOBr 3D microspheres and their photodecomposition for toluene*, Journal of hazardous materials, 192 (2011) 538-544.
- [88] Z. Liu, B. Wu, D. Xiang, Y. Zhu, *Effect of solvents on morphology and photocatalytic activity of BiOBr synthesized by solvothermal method*, Materials Research Bulletin, 47 (2012) 3753-3757.
- [89] Y. Huo, J. Zhang, M. Miao, Y. Jin, *Solvothermal synthesis of flower-like BiOBr microspheres with highly visible-light photocatalytic performances*, Applied Catalysis B: Environmental, 111-112 (2012) 334-341.
- [90] X. Shi, X. Chen, X. Chen, S. Zhou, S. Lou, Y. Wang, L. Yuan, *PVP assisted hydrothermal synthesis of BiOBr hierarchical nanostructures and high photocatalytic capacity*, Chemical Engineering Journal, 222 (2013) 120-127.
- [91] M.W. Zhang, B. Jiang, G. Li, J. C. Yu, *Ionothermal synthesis of hierarchical BiOBr microspheres for water treatment*, Hazardous Materials, x (2011) xxx-xxx.
- [92] Y. Feng, J. Li, J. Wang, L. Liu, *Synthesis of mesoporous BiOBr 3D microspheres and their photodecomposition for toluene*, Hazardous Materials, 192 (2011) 538-544.
- [93] X.L. Zhang, X.T. Chen, Z.L. Xue *BiOBr hierarchical microspheres: Microwave-assisted solvothermal synthesis, strong adsorption and excellent photocatalytic properties*, Colloid and Interface Science, 354 (2011) 630-636.
- [94] Y. Huo, M. Miao, Y. Jin, *Solvothermal synthesis of flower-like BiOBr microspheres with highly visible-light photocatalytic performances*, Applied Catalysis B: Environmental, 111-112 (2012) 334-341.
- [95] W.M. Jian Xu, Yuan Zhang, Lei Li, Changsheng Guo, *Photocatalytic degradation of tetrabromobisphenol A by mesoporous BiOBr: Efficacy, products and pathway*, Applied Catalysis B: Environmental, 107 (2011) 355-362.

- [96] Y. Li, H. Yao, L. Dang, Z. Li, *Efficient decomposition of organic compounds and reaction mechanism with BiOI photocatalyst under visible light irradiation*, *Molecular Catalysis A: Chemical*, 334 (2011) 116–122.
- [97] J. Xia, H. Li, H. Xu, L. Xu, Q. Zhanga, *Enhanced photocatalytic activity of bismuth oxyiodine (BiOI) porous microspheres synthesized via reactable ionic liquid-assisted solvothermal method*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 387 (2011) 23–28.
- [98] X. Shi, X. Chen, S. Zhou, S. Lou *Solvothermal synthesis of BiOI hierarchical spheres with homogeneous sizes and their high photocatalytic performance*, *Materials Letters*, 68 (2012) 296–299.
- [99] R. Hao, X. Zuo, J. Nan, W. Zhang, *Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres*, *Journal of Hazardous Materials*, xx (2012) xxx-xxx.
- [100] K. Ren, K. Zhang, J. Liu, H. Luo, Y. Huang, X. Yu, *Controllable synthesis of hollow/flower-like BiOI microspheres and highly efficient adsorption and photocatalytic activity*, *CrystEngComm*, 14 (2012) 4384-4390.
- [101] Y. Lei, G. Wang, S. Song, W. Fan, M. Pang, J. Tang, H. Zhang, *Room temperature, template-free synthesis of BiOI hierarchical structures: Visible-light photocatalytic and electrochemical hydrogen storage properties*, *Dalton Transactions*, 39 (2010) 3273-3278.
- [102] P. Sennett, J.P. Olivier, *colloidal dispersions, electrokinetic effects, and the concept of zeta potential*, *Industrial & Engineering Chemistry*, 57 (1965) 32-50.
- [103] R. Libanori, T. Giraldi, E. Longo, E. Leite, C. Ribeiro, *Effect of TiO₂ surface modification in Rhodamine B photodegradation*, *J Sol-Gel Sci Technol*, 49 (2009) 95-100.
- [104] W. Ling-Li, M. Wan-Hong, W. Shu-Lian, Z. Yu, J. Man-Ke, L. Rui-Ping, Z. Ai-Qing, H. Ying-Ping, *The Contrastive Research in the Photocatalytic Activity of BiOBr Synthesized by Different Reactants*, *Journal of Nanomaterials*, 2012 (2012) 9.
- [105] B. Pare, B. Sarwan, S.B. Jonnalagadda, *The characteristics and photocatalytic activities of BiOCl as highly efficient photocatalyst*, *Journal of Molecular Structure*, 1007 (2012) 196-202.
- [106] A. Slikkerveer, F. Wolff, *Pharmacokinetics and Toxicity of Bismuth Compounds*, *Med Toxicol Adverse Drug Exp*, 4 (1989) 303-323.

- [107] W.J. Serfontein, R. Mekel, *Bismuth toxicity in man II. Review of bismuth blood and urine levels in patients after administration of therapeutic bismuth formulations in relation to the problem of bismuth toxicity in man*, Research communications in chemical pathology and pharmacology, 26 (1979) 391-411.
- [108] Y. Sano, H. Satoh, M. Chiba, M. Okamoto, K. Serizawa, H. Nakashima, K. Omae, *Oral toxicity of bismuth in rat: single and 28-day repeated administration studies*, Journal of occupational health, 47 (2005) 293-298.
- [109] OMS/OPS, *estudio de la calidad de fuentes utilizadas para consumo humano y Plan de mitigación por contaminación por uso doméstico y agroquímico*, Lima Peru, 2012.
- [110] Ministerio del ambiente, *Manual para la gestión de vertidos*, Barcelona España, 2009.
- [111] O.i.v.a.w.I. organisation, *Statistics of the world vitiviniculture sector*, 2011.
- [112] R.R.Ganesh, J. V. Thanikal, R. A. Ramanujam, M. Torrijos, *Anaerobic treatment of winery wastewater in fixed bed reactors*, *Bioprocess Biosyst Engineering*, 33 (2010) 619–628.
- [113] A. Antonio J. Pirra, L. Arroja, I. Capela, *The influence of port wine in winery effluent production* *Fresenius Environmental Bulletin*, 19 (2010) 3177-3184.
- [114] A.L. Eusebi, G. Gatti, P. Battistoni and F. Cecchi, *From conventional activated sludge to alternate oxic/anoxic process: the optimisation of winery wastewater treatment*, *Water Science & Technology*, 60 (2009) 267-287.
- [115] A.D. Marco S. Lucas, Rui M. Bezerra, Jose A. Peres, *Gallic acid photochemical oxidation as a model compound of winery wastewaters*, *Environmental Science and Health Part A* 43 (2008) 1288–1295.
- [116] A. D. Bravo, V. Valdivia, M. Torrijos, G. Ruiz-Filippi, R. Chamy, *Anaerobic sequencing batch reactor as an alternative for the biological treatment of wine distillery effluents*, *Water Science & Technology*, 60 (2009) 1155-1160.
- [117] A.B. Casares Faulín, *Análisis de polifenoles en los vinos mediante técnicas de separación*, Química (Ed.), Universidad Politécnica de Catalunya (UPC) Barcelona, España, 2010.
- [118] Z. Piñeiro Méndez, E. López Cabarcos, *Desarrollo de nuevos métodos de extracción para el análisis de compuestos de interés enológico*, Cádiz (Ed.), Universidad de Cádiz, Cádiz, España, 2005.

- [119] G.T. Heather, L. Shepherd, *Treatment of High-Strength Winery Wastewater using a Subsurface Flow Constructed Wetland Water*, *environmental research*, 73 (2001) 394-404.
- [120] X.L. Melamane, J.E. Burgess, *Treatment of Wine Distillery Wastewater: A Review with Emphasis on Anaerobic Membrane Reactors*, *South african journal for enology and viticulture*, 28 (2007) 25-36.
- [121] F. J. Benitez, F. J. Real, J. L. Acero, *Wine vinasses treatments by ozone and an activated sludge system in continuous reactors*, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 23 (2000).
- [122] J.P. Marco S. Lucas, Bing Yan Lan, Gianluca Li Puma, *Ozonation kinetics of winery wastewater in a pilot-scale bubble column reactor*, *Water research*, 43 (2009) 1523–1532.
- [123] A.K. M. Akassou, A. Crolla and C. Kinsley, *Statistical modelling of the impact of some polyphenols on the efficiency of anaerobic digestion and theco-digestion of the wine distillery wastewater with dairy cattle manure and cheese whey*, *Water Science & Technology*, 62 (2010) 890-910.
- [124] E.C. Michele Arienzo, b, Wendy C. Quaylea, *Phytotoxicity testing of winery wastewater for constructed wetland treatment*, *Hazardous Materials*, 169 (2009) 94–99.
- [125] R. Paradelo, *Treatment of red wine vinasses with non-conventional substrates for removing coloured compounds*, *Water Science & Technology*, 59 (2009) 1585-1592.
- [126] E.W.Christen,M.A.Marcoux,M.Arienzo,N.S.Jayawardane,*Winery wastewater treatment using the land filter technique*, *Environmental Management*, 91 (2010) 1665-1673.
- [127] F.C. Quiroz, *Tratamiento de RILes vitivinícolas*, Trabajo de titulación para obtener el título de ingeniero ambiental Universidad Santiago de Chile, Santiago de Chile, 2007, pp. 1 -138.
- [128] Chile que produce limpio, Acuerdo de Producción mas limpia de la industria Vitivinicola Chilena, in: G.d. Chile (Ed.), Consejo Nacional de Producción Limpia, Santiago de Chile, 2003.
- [129] Tecnolimpia, Guia de manejo sustentable de RILes vitivinícolas, in: C.N.d.P.m. Limpia (Ed.), Gobierno de Chile, Santiago de Chile, 2010.

- [130] Manejo de Herramientas en Producción Limpia, Medio ambiente y producción más limpia, in: C.N.d.P. Limpia (Ed.), Gobierno de Chile, Santiago de Chile, 2011.
- [131] P.Q. Muñoz, *Sustancias peligrosas y límites de emisión de vertidos indirectos en la legislación autonómica*, Aguas (Ed.), Subdirección General de Gestión Integrada del Dominio Público Hidráulico, Madrid, España, 2008.
- [132] R. J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, C. Valdés do Campo, J.A. Herrera-Melidán, O. González-Díaz and J. Pérez-Peña, *Highly concentrated phenolic wastewater treatment by heterogeneous and homogeneous photocatalysis: mechanism study by FTIR-ATR*, *Water Science and Technology*, 44 (2001) 229-236.
- [133] L. Rizzo, *Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment*, *Water Research*, 45 (2011) 4311-4340.
- [134] T.E. Agustina, V.K. Pareek, *Treatment of winery wastewater using a photocatalytic/photolytic reactor*, *Chemical Engineering* 135 (2008) 151-156.
- [135] P. Navarro, D. Sierra, S. Esteban and J.L. Ovelleiro, *Degradation of wine industry wastewaters by photocatalytic advanced oxidation*, *Water Science & Technology*, 51 (2005) 113-120.
- [136] O. Gimeno, F. J. Beltrán, M. Carbajo, *Photocatalytic Ozonation of Winery Wastewaters*, *Agriculture Food Chemistry*, 55 (2007) 9944-9950.
- [137] E. Rodríguez, J. C. Carpintero, F. J. Beltrán, P. Alvarez, *Sequential Use of Bentonites and Solar Photocatalysis to Treat Winery Wastewater*, *Agriculture Food Chemistry*, 56 (2008) 11956-11961.
- [138] M. P. Ormad, C. Ibarz, J.L. Ovelleiro, *Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 66 (2006) 58-63.
- [139] R. Mosteo, M. P. Ormad, J. L. Ovelleiro, *Sequential solar photo-fenton-biological system for the treatment of winery wastewaters.*, *Agriculture Food Chemistry*, 56 (2008) 7333-7338.
- [140] R.M. Marco S. Lucas, Manuel I. Maldonado, Sixto Malato, José A. Peres, *Solar Photochemical Treatment of Winery Wastewater in a CPC Reactor*, *Agriculture Food Chemistry*, 57 (2009) 11242-11248.
- [141] B. Leckner, *The spectral distribution of solar radiation at the earth's surface—elements of a model*, *Solar Energy*, 20 (1978) 143-150.

- [142] B. Neto, R. Edward, *Planejamento e Optimizacáo de Experimentos*, Universidad de Campinas (Ed.), UNICAMP, Campinas, Brasil, 2001.
- [143] G.F. Preciado, *Optimizacón de una superficie de respuesta utilizando JMP IN*, Mosaicos Matemáticos, 11 (2003) 17-23.
- [144] C. D. Fernández Melcón, *Superficie de respuesta. Métodos y diseños*, Universidad de Oviedo, Asturias, España, 2005.
- [145] T. Lundstedt, E. Seifert, L. Abramo, B. Thelin, Å. Nyström, J. Pettersen, R. Bergman, *Experimental design and optimization, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 42 (1998) 3-40.
- [146] S.I. Barros B, Bruns RE Como Fazer *Experimentos. Pesquisa e Desenvolvimento na Ciencia e na Indústria*, Segunda ed., Campinas Brasil, 2001.
- [147] D. Contreras, J. Freer, J. Rodríguez, *Veratryl alcohol degradation by a catechol-driven Fenton reaction as lignin oxidation by brown-rot fungi model*, International Biodeterioration & Biodegradation, 57 (2006) 63-68.
- [148] D.Contreras, Y. Salgado, G. Cardenas, R. Baggio,O. Peña, J.Y.Pivan, *synthesis and optimization of experimental variables of a hybrid organic -inorganic compound*, New Journal of Chemistry, 31 (2007) 1751-1754.
- [149] H.L. Pardue, *Kinetic aspects of analytical chemistry*, Analytica Chimica Acta, 216 (1989) 69-107.
- [150] A.I. Kontos, I.M. Arabatzis, D.S. Tsoukleris, A.G. Kontos, M.C. Bernard, D.E. Petrakis, P. Falaras, *Efficient photocatalysts by hydrothermal treatment of TiO₂*, Catalysis Today, 101 (2005) 275-281.
- [151] J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-ichou, G. Lassaletta, A.R. González-Elipe, A. Fernández, *Characterization and photocatalytic activity in aqueous medium of TiO₂ and Ag-TiO₂ coatings on quartz*, Applied Catalysis B: Environmental, 13 (1997) 219-228.
- [152] D.-M. Smilgies, *Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors*, Journal of Applied Crystallography, 42 (2009) 1030-1034.
- [153] A.B. Murphy, *Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 91 (2007) 1326-1337.

- [154] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*, *physica status solidi (b)*, 15 (1966) 627-637.
- [155] D.L. Wood, J. Tauc, *Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors*, *Physical Review B*, 5 (1972) 3144-3151.
- [156] P. Sathishkumar, R. Sweena, J.J. Wu, S. Anandan, *Synthesis of CuO-ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution*, *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 136-140.
- [157] N. Baram, D. Starosvetsky, J. Starosvetsky, M. Epshtein, R. Armon, Y. Ein-Eli, *Enhanced inactivation of E. coli bacteria using immobilized porous TiO₂ photoelectrocatalysis*, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 3381-3386.
- [158] M. Pérez-Moya, M. Graells, L.J. del Valle, E. Centelles, H.D. Mansilla, *Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol: Multivariate analysis and toxicity monitoring*, *Catalysis Today*, 124 (2007) 163-171.
- [159] F. Torrades, M. Pérez, H.D. Mansilla, J. Peral, *Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents*, *Chemosphere*, 53 (2003) 1211-1220.
- [160] C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, H.D. Mansilla, *Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions*, *Catalysis Today*, 76 (2002) 235-246.
- [161] J. Fernández, J. Kiwi, C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, H.D. Mansilla, *Factorial experimental design of Orange II photocatalytic discolouration*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 151 (2002) 213-219.
- [162] R.H. Yoon, T. Salman, G. Donnay, *Predicting points of zero charge of oxides and hydroxides*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 70 (1979) 483-493.
- [163] N. Escalona, J. Ojeda, R. Cid, G. Alves, A. López Agudo, J.L.G. Fierro, F.J.G. Llambías, *Characterization and reactivity of Re(x)/ γ -Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of gas oil: effect of Re loading*, *Applied Catalysis A: General*, 234 (2002) 45-54.
- [164] P. Xiao, L. Zhu, Y. Zhu, Y. Qian, *Selective hydrothermal synthesis of BiOBr microflowers and Bi₂O₃ shuttles with concave surfaces*, *Journal of Solid State Chemistry*, 184 (2011) 1459-1464.
- [165] X. Xiao, W.-D. Zhang, *Hierarchical Bi₇O₉I₃ micro/nano-architecture: facile synthesis, growth mechanism, and high visible light photocatalytic performance*, *RSC Advances*, 1 (2011) 1099-1105.

- [166] R.D. Rogers, K.R. Seddon, *Ionic Liquids--Solvents of the Future?*, Science, 302 (2003) 792-793.
- [167] S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*, Pure and Applied Chemistry, 57 (1985) 603-619.
- [168] B. Zielińska, J. Grzechulska, B. Grzmil, A.W. Morawski, *Photocatalytic degradation of Reactive Black 5: A comparison between TiO₂-Tytanpol A11 and TiO₂-Degussa P25 photocatalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, 35 (2001) L1-L7.
- [169] J. Cao, X. Li, H. Lin, S. Chen, X. Fu, *In situ preparation of novel p-n junction photocatalyst BiOI/(BiO)₂CO₃ with enhanced visible light photocatalytic activity*, Journal of hazardous materials, 239-240 (2012) 316-324.
- [170] Z. Liu, X. Xu, J. Fang, X. Zhu, J. Chu, B. Li, *Microemulsion synthesis, characterization of bismuth oxyiodine/titanium dioxide hybrid nanoparticles with outstanding photocatalytic performance under visible light irradiation*, Applied Surface Science, 258 (2012) 3771-3778.
- [171] R. Hao, X. Xiao, X. Zuo, J. Nan, W. Zhang, *Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres*, Journal of hazardous materials, 209-210 (2012) 137-145.
- [172] M. Su, C. He, L. Zhu, Z. Sun, C. Shan, Q. Zhang, D. Shu, R. Qiu, Y. Xiong, *Enhanced adsorption and photocatalytic activity of BiOI-MWCNT composites towards organic pollutants in aqueous solution*, Journal of hazardous materials, 229-230 (2012) 72-82.
- [173] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*, Water Research, 44 (2010) 2997-3027.
- [174] F. Parrino, V. Augugliaro, G. Camera-Roda, V. Loddo, M.J. López-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, G. Palmisano, L. Palmisano, M.A. Puma, *Visible-light-induced oxidation of trans-ferulic acid by TiO₂ photocatalysis*, Journal of Catalysis, 295 (2012) 254-260.
- [175] M. Antolovich, D.R. Bedgood, A.G. Bishop, D. Jardine, P.D. Prenzler, K. Robards, *LC-MS Investigation of Oxidation Products of Phenolic Antioxidants*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52 (2004) 962-971.
- [176] L.G. Wade, *Química orgánica Volumen 2*, Pearson, 2012.

- [177] J. Hu, S. Weng, Z. Zheng, Z. Pei, M. Huang, P. Liu, *Solvents mediated-synthesis of BiOI photocatalysts with tunable morphologies and their visible-light driven photocatalytic performances in removing of arsenic from water*, Journal of hazardous materials, 264 (2014) 293-302.
- [178] X. Xiao, R. Hu, C. Liu, C. Xing, X. Zuo, J. Nan, L. Wang, *Facile microwave synthesis of novel hierarchical Bi₂₄O₃1Br₁₀ nanoflakes with excellent visible light photocatalytic performance for the degradation of tetracycline hydrochloride*, Chemical Engineering Journal, 225 (2013) 790-797.
- [179] J.-M. Song, C.-J. Mao, H.-L. Niu, Y.-H. Shen, S.-Y. Zhang, *Hierarchical structured bismuth oxychlorides: self-assembly from nanoplates to nanoflowers via a solvothermal route and their photocatalytic properties*, CrystEngComm, 12 (2010) 3875-3881.
- [180] J. Zhang, F. Shi, J. Lin, D. Chen, J. Gao, Z. Huang, X. Ding, C. Tang, *Self-Assembled 3-D Architectures of BiOBr as a Visible Light-Driven Photocatalyst*, Chemistry of Materials, 20 (2008) 2937-2941.
- [181] J. Hu, S. Weng, Z. Zheng, Z. Pei, M. Huang, P. Liu, *Solvents mediated-synthesis of BiOI photocatalysts with tunable morphologies and their visible-light driven photocatalytic performances in removing of arsenic from water*, Journal of hazardous materials, 264 (2014) 293-302.
- [182] P. Costa, V. Ferreira, P. Esteves, M. Vasconcellos, *Acidos e Bases em Química Orgânica*, Sociedade Brasileira de Química, Porto Alegre, 2009.
- [183] J. Tang, Z. Zou, J. Ye, *Efficient Photocatalytic Decomposition of Organic Contaminants over CaBi₂O₄ under Visible-Light Irradiation*, Angewandte Chemie International Edition, 43 (2004) 4463-4466.
- [184] X. Tu, S. Luo, G. Chen, J. Li, *One-Pot Synthesis, Characterization, and Enhanced Photocatalytic Activity of a BiOBr-Graphene Composite*, Chemistry – A European Journal, 18 (2012) 14359-14366.
- [185] J. Fu, Y. Tian, B. Chang, F. Xi, X. Dong, *BiOBr-carbon nitride heterojunctions: synthesis, enhanced activity and photocatalytic mechanism*, Journal of Materials Chemistry, 22 (2012) 21159-21166.
- [186] J. Di, J. Xia, S. Yin, H. Xu, M. He, H. Li, L. Xu, Y. Jiang, *Ag-C₃N₄/BiOBr visible-light-driven composite: synthesis via a reactable ionic liquid and improved photocatalytic activity*, RSC Advances, 3 (2013) 19624-19631.

- [187] L. Ye, J. Chen, L. Tian, J. Liu, T. Peng, K. Deng, L. Zan, *BiOI thin film via chemical vapor transport: Photocatalytic activity, durability, selectivity and mechanism*, Applied Catalysis B: Environmental, 130–131 (2013) 1-7.
- [188] D. Skoog, *Análisis Instrumental.*, Cuarta edición ed., McGraw Hill, Madrid 1994.
- [189] Z. Liu, B. Wu, Y. Zhu, D. Yin, L. Wang, *Fe-Ions Modified BiOBr Mesoporous Microspheres with Excellent Photocatalytic Property*, Catal Lett, 142 (2012) 1489-1497.
- [190] F. Gao, D. Zeng, Q. Huang, S. Tian, C. Xie, *Chemically bonded graphene/BiOCl nanocomposites as high-performance photocatalysts*, Physical Chemistry Chemical Physics, 14 (2012) 10572-10578.
- [191] D. Skoog, *Química Analítica.* , Septima edición ed., McGraw- Hill, Mexico D.F, 2000.
- [192] D. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, Editorial Reverté, Barcelona-España, 2007.
- [193] Z. Liu, W. Xu, J. Fang, X. Xu, S. Wu, X. Zhu, Z. Chen, *Decoration of BiOI quantum size nanoparticles with reduced graphene oxide in enhanced visible-light-driven photocatalytic studies*, Applied Surface Science, 259 (2012) 441-447.
- [194] J.E.D. Davies, *Solid state vibrational spectroscopy—III The infrared and raman spectra of the bismuth(III) oxide halides*, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 35 (1973) 1531-1534.
- [195] G.R. Wentworth, H.A. Al-Abadleh, *DRIFTS studies on the photosensitized transformation of gallic acid by iron(III) chloride as a model for HULIS in atmospheric aerosols*, Physical chemistry chemical physics : PCCP, 13 (2011) 6507-6516.
- [196] N. Quici, M.I. Litter, A.M. Braun, E. Oliveros, *Vacuum-UV-photolysis of aqueous solutions of citric and gallic acids*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 197 (2008) 306-312.
- [197] N. Quici, M.I. Litter, *Heterogeneous photocatalytic degradation of gallic acid under different experimental conditions*, Photochemical & photobiological sciences : Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology, 8 (2009) 975-984.

- [198] F.J. Beltrán, O. Gimeno, F.J. Rivas, M. Carbajo, *Photocatalytic ozonation of gallic acid in water*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 81 (2006) 1787-1796.
- [199] R. Palominos, J. Freer, M.A. Mondaca, H.D. Mansilla, *Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine*, Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry, 193 (2008) 139-145.
- [200] R.N. Reeve, Environmental Analysis, WILEY, New York USA, 1994.
- [201] S. Mishra, V. Singh, *Inorganic particulates in removal of toxic heavy metal ions*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 241 (1999) 341-346.
- [202] W.L. Huang, *Electronic structures and optical properties of BiOX (X = F, Cl, Br, I) via DFT calculations*, Journal of computational chemistry, 30 (2009) 1882-1891.
- [203] P. Calza, V.A. Sakkas, A. Villioti, C. Massolino, V. Boti, E. Pelizzetti, T. Albanis, *Multivariate experimental design for the photocatalytic degradation of imipramine: Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products*, Applied Catalysis B: Environmental, 84 (2008) 379-388.
- [204] Y.-S. Wang, J.-H. Shen, J.-J. Horng, *Chromate enhanced visible light driven TiO₂ photocatalytic mechanism on Acid Orange 7 photodegradation*, Journal of hazardous materials, 274 (2014) 420-427.
- [205] P.Z. Araujo, P.J. Morando, M.A. Blesa, *Interaction of catechol and gallic acid with titanium dioxide in aqueous suspensions. 1. Equilibrium studies*, Langmuir, 21 (2005) 3470-3474.
- [206] P.Z. Araujo, P.J. Morando, M.A. Blesa, *Interaction of Catechol and Gallic Acid with Titanium Dioxide in Aqueous Suspensions. 1. Equilibrium Studies*, Langmuir, 21 (2005) 3470-3474.
- [207] P. Reckziegel, L.R. Peroza, L.F. Schaffer, M.C. Ferrari, C.M. de Freitas, M.E. Bürger, R. Fachinetto, *Gallic acid decreases vacuous chewing movements induced by reserpine in rats*, Pharmacology Biochemistry and Behavior, 104 (2013) 132-137.
- [208] P. Dwibedy, G. R. Dey, D. B. Naik, K. Kishore, P. N. Moorthy, *Pulse radiolysis studies on redox reactions of gallic acid: one electron oxidation of gallic acid by gallic acid-OH adduct*, Physical Chemistry Chemical Physics, 1 (1999) 1915-1918.

[209] D.-H. Wang, G.-Q. Gao, Y.-W. Zhang, L.-S. Zhou, A.-W. Xu, W. Chen, *Nanosheet-constructed porous BiOCl with dominant {001} facets for superior photosensitized degradation*, *Nanoscale*, 4 (2012) 7780-7785.

[210] D.H. Wang, G.Q. Gao, Y.W. Zhang, L.S. Zhou, A.W. Xu, W. Chen, *Nanosheet-constructed porous BiOCl with dominant {001} facets for superior photosensitized degradation*, *Nanoscale*, 4 (2012) 7780-7785.

[211] D. Diemente, *Why Is Bismuth Subchloride Soluble in Acid?*, *Journal of Chemical Education*, 74 (1997) 398.

[212] C. Baird, M. Cann, *Química ambiental*, Reverté, 2014.



Apéndice A.

En la pasantía realizada en Rennes Francia, paralelamente a los materiales de BiOI obtenidos con [bmim]I, se sintetizaron además materiales utilizando la sal inorgánica KI. Finalmente, se escogieron los materiales obtenidos con el líquido iónico por presentar estos relativamente mayor actividad fotocatalítica.

Igualmente, a los materiales utilizando KI se les realizó ensayos de DRX, SEM, IR-TF y solo a 3 de ellos se les determinó la S_{BET} . Los DRX de estos materiales muestran la fase cristalina tetragonal esperada y se observa que no hay presencia de otras fases y tampoco de impurezas.

Las imágenes SEM de la Figura A1, muestran que se obtienen microesferas, sin embargo, estas son menos esféricas y menos regulares en comparación a las obtenidas al utilizar líquido iónico. En este caso, las microsferas obtenidas a 24 horas presentan una estructura más esférica. Además las superficies son relativamente menores.

Con los resultados obtenidos se puede determinar que al usar el líquido iónico en la síntesis de los materiales de BiOI, este compuesto mejora la morfología, aumenta relativamente la superficie S_{BET} (Tabla A1) y mejora la actividad fotocatalítica en la degradación del compuesto modelo ácido cafeico (Tabla A2).

Sin embargo, como el aumento en la actividad no es muy significativo, podría usarse el KI, para minimizar los costos de síntesis. En este trabajo se escogieron los materiales obtenidos con el líquido iónico porque fueron los que presentaron las mejores características para ser publicadas.

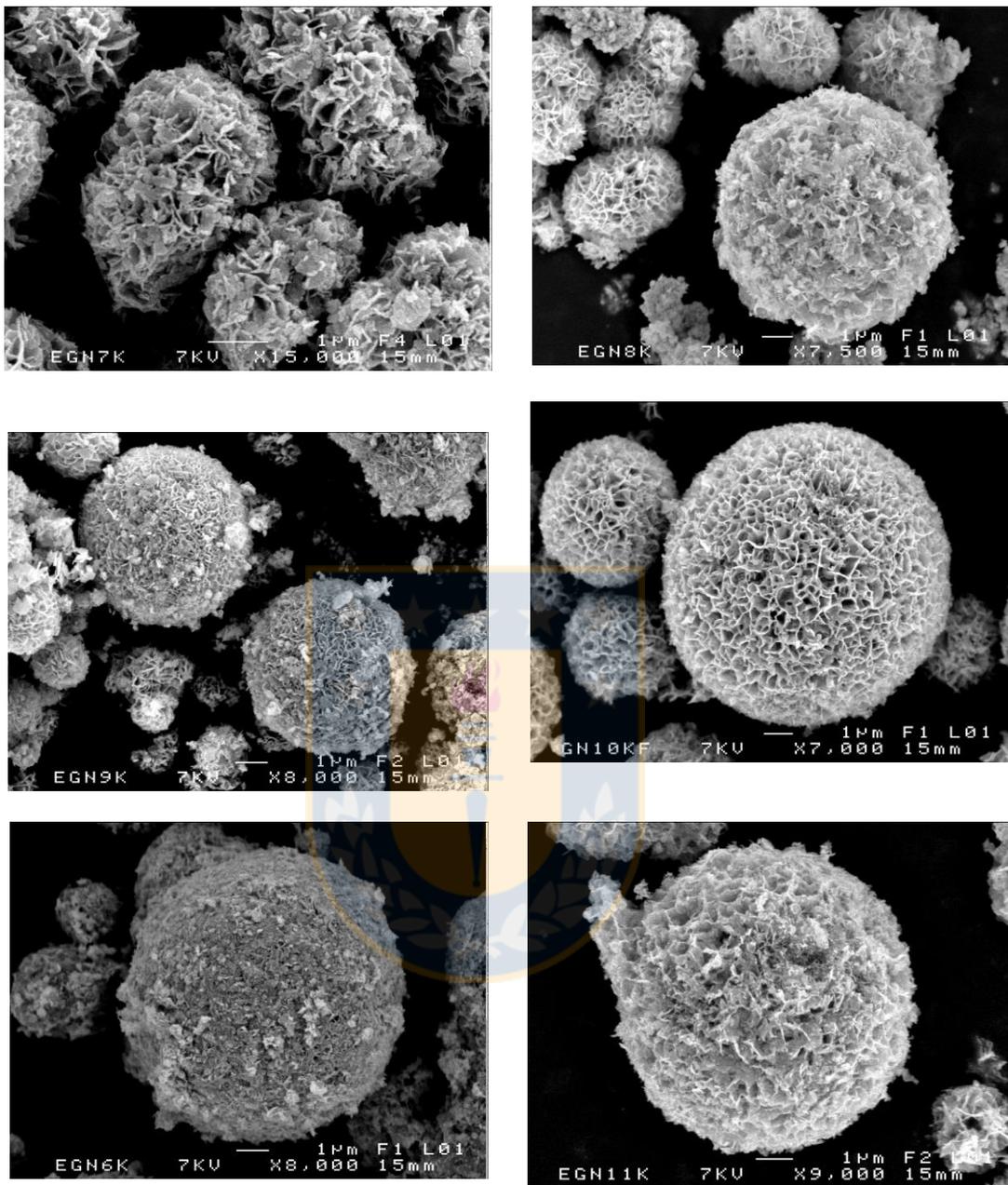


Figura A1. Imágenes SEM de las microsferas de BiOI obtenidas con KI y a tiempos de a) 2h, b) 6h, c) 12h, d) 24h, e) 30h, f) 48h.

Tabla A1. Superficies específicas de los materiales de BiOI sintetizados a diferentes tiempos de reacción y a temperatura de 120 ° C.

Time (h)	SBET(m ² /g)	SBET(m ² /g)
	KI	Líquido iónico
2	44	48
6	-	47
12	51	54
24	55	58
30	-	44
48	-	42
TiO ₂ P-25	50	50

Tabla A2. Datos de porcentaje de degradación obtenidos con los BiOI sintetizados a diferentes tiempos de reacción y a una temperatura de 120 °C.

Tiempo (h)	Degradación (%)	Degradación (%)
	KI	Líquido iónico
2	76,4	81,2
6	79,0	83,0
12	82,2	85,5
24	83,7	84,7
30	74,8	76,8
48	74,2	76,2
TiO ₂ P-25	53,0	53,0

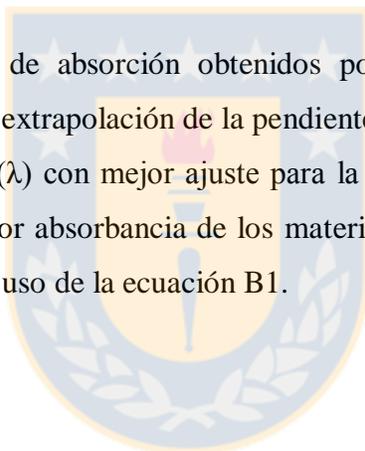
Apéndice B.

La banda de energía prohibida (E_g) de algunos de los materiales que presentaron la actividad fotocatalítica más baja, se calculó utilizando la ecuación B1:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación B1}$$

Donde: h representa la constante de Planck (6.63×10^{-34} J-s); c la velocidad de la luz (3×10^8 m/s) y λ la longitud de onda a la cual absorbe el fotocatalizador.

Con los espectros de absorción obtenidos por reflectancia difusa de estos materiales, y mediante la extrapolación de la pendiente del gráfico de absorbancia (A) contra longitud de onda (λ) con mejor ajuste para la ordenada en cero, se obtuvo la longitud de onda de mayor absorbancia de los materiales, para finalmente obtener el valor del E_g mediante el uso de la ecuación B1.



Apéndice C.

Con el fin de confirmar la presencia de grupos -OH , en la superficie de los catalizadores de BiOX obtenidos bajo condiciones optimizadas. Se realizaron pruebas de liofilización y calentamiento del material.

En las Figuras C1 y C2 se muestran los resultados obtenidos con el material BiOI. Estas pruebas se realizaron a todos los materiales de BiOX, obteniéndose resultados similares para todos.

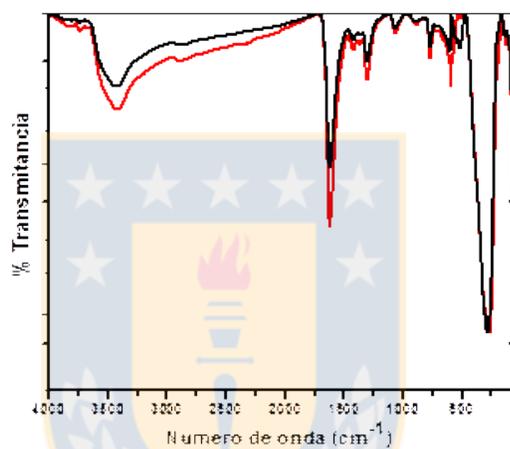


Figura C1. Espectros de IR-TF de BiOI con obtenido con KI. Antes de la liofilización (Rojo) y después de la liofilización (Negro).

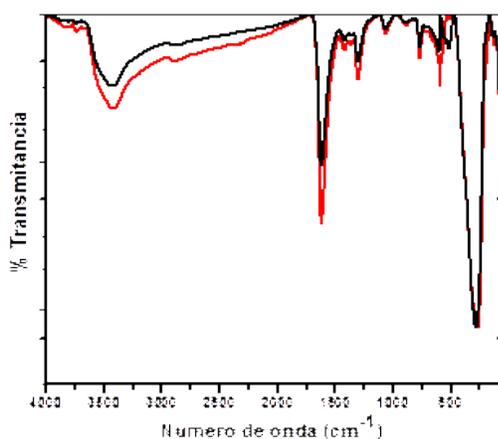


Figura C2. Espectros de IR-TF de BiOI con obtenido con KI. Antes del calentamiento (Rojo) y después del calentamiento (Negro)

Apéndice D

La constante de velocidad para cada uno de los ensayos se calculó por regresión lineal considerando que la cinética de reacción de la degradación del ácido gálico, sigue un modelo de pseudo primer orden como se expresa en la ecuación D1 [149, 150], la cual se utiliza generalmente en los procesos de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en agua, cuando la concentración del contaminante es baja [151].

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (D1)$$

Donde C_0 y C son la concentración del ácido gálico en solución a tiempo 0 y t respectivamente, y k es la constante de velocidad de pseudo primer orden.

Si la concentración inicial es C_0 en el tiempo $t=0$, y más tarde, en un tiempo t la concentración a caído a C , la integración de la ecuación anterior es:

$$\int_{C_0}^{C_t} \frac{dC_c}{C_c} = - \int_0^t k dt \quad (D2)$$

Resolviendo la integral se obtiene:

$$\ln \left[\frac{C_0}{C_t} \right] = kt \quad (D3)$$

Usando la ecuación D3 se obtiene la gráfica F1, que muestra algunos de los perfiles de degradación obtenidos y que relaciona el $\ln (C_0/C_t)$ del ácido gálico contra el tiempo de reacción fotocatalítica (60 minutos).

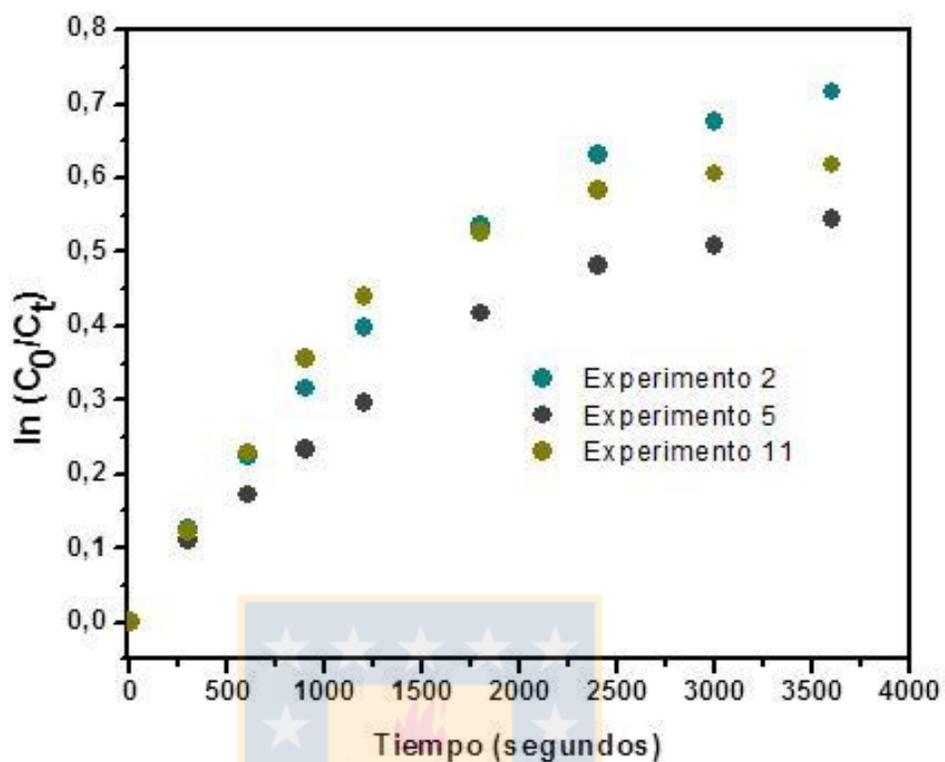


Figura D1. $\ln C_0/C_t$ de ácido gálico en función del tiempo.

En la gráfica D1 se puede observar que la degradación del ácido gálico presenta 2 órdenes de reacción, y que se obtiene una línea recta únicamente hasta los 20 minutos de reacción, considerando esto, los valores de k para cada BiOX (X=F, Cl, Br, I) se calcula para todos los casos considerando el primer orden de reacción, como se muestra en la gráfica F2.

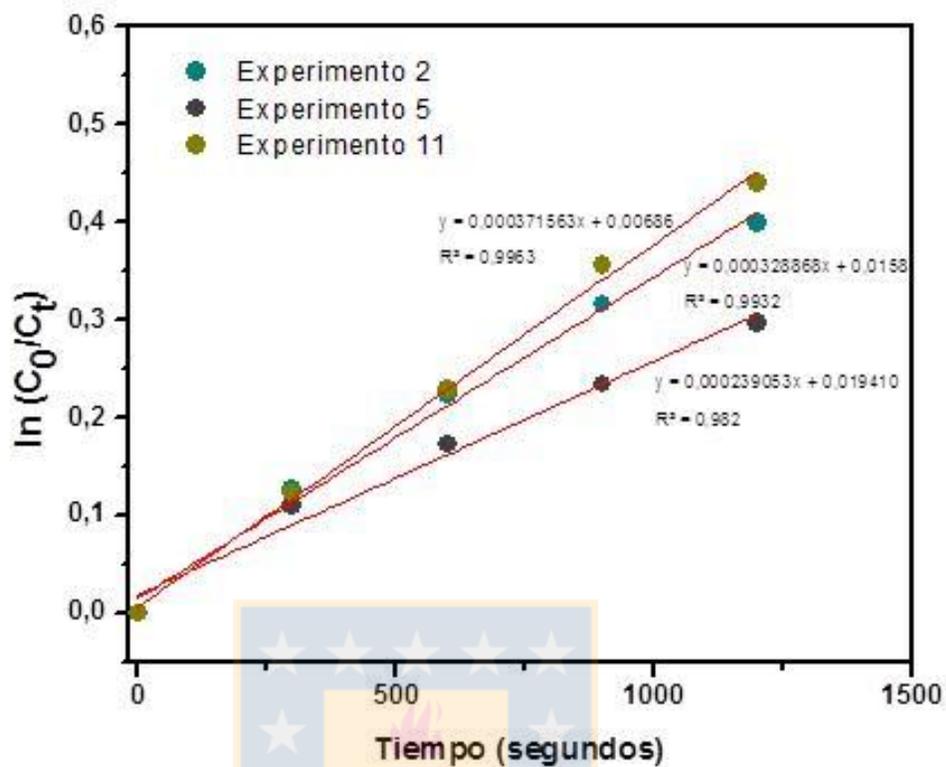


Figura D2. Determinación de la constante de velocidad (k) para los experimentos 2, 5 y 11.

Además, resultados estadísticos similares se obtienen al calcular en lugar de k, las velocidades iniciales de la degradación fotocatalítica de ácido gálico usando cada uno de los BiOX (X= F, Cl,Br,I), las tablas D1, D2, D3 y la gráfica D1 muestran los resultados obtenidos para el caso del BiOI.

Tabla D1. Valores de velocidad inicial al aplicar el diseño CCC para la síntesis solvotermal del BiOI.

<i>Experimento</i>	<i>Tiempo</i> <i>horas</i>	<i>Temperatura</i> <i>°C</i>	<i>Velocidad inicial</i> <i>(ppm s⁻¹)</i>
1	12 (-1)	120 (-1)	1,64 x10 ⁻²
2	24 (1)	120 (-1)	1,78 x10 ⁻²
3	12 (-1)	200 (1)	1,60 x10 ⁻³
4	24 (1)	200 (1)	7,20 x10 ⁻³
5	9,52 (-√ 2)	160 (0)	1,58 x10 ⁻²
6	24,5 (√ 2)	160 (0)	1,10 x10 ⁻²
7	18 (0)	103,4 (-√ 2)	1,66 x10 ⁻²
8	18 (0)	216,6 (√ 2)	1,40 x10 ⁻³
9	18 (0)	160 (0)	1,76 x10 ⁻²
10	18 (0)	160 (0)	1,62x10 ⁻²
11	18 (0)	160 (0)	1,48 x10 ⁻²

Tabla D2. Tabla ANOVA del análisis multivariado para la optimización de la síntesis solvotermal del BiOI.

Velocidad inicial (ppm s⁻¹)	Grados de libertad	p	F
Total corregido	10		
Regresión	4	0,002	15,8932
Residuales	6		
Falta de ajuste	4	0,219	7,99495
Error puro	2		

Tabla D3 . Valores de R^2 y Q^2 obtenidos en el análisis de varianza ANOVA para la síntesis de BiOI.

Semiconductor	R^2	Q^2
BiOI (k)	0,980	0,912
BiOI (Velocidad inicial)	0,914	0,634

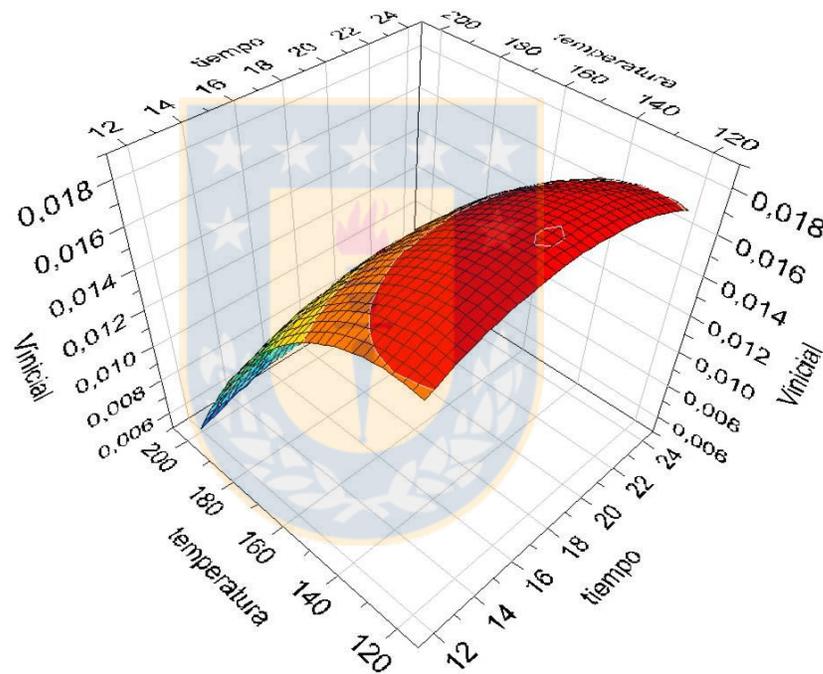


Figura D3. Superficie de respuesta para la síntesis de BiOI.

Tabla D4. Valores de constante de velocidad (k) y velocidad inicial obtenidas usando condiciones optimizadas para el BiOI.

Semiconductor	Tiempo h	Temperatura °C	Fuente Halógeno	k s⁻¹	Velocidad inicial ppm s⁻¹
BiOI	18	126	KI	$3,70 \times 10^{-4}$	0,186



Apéndice E

Los valores codificados para la temperatura (T) y el tiempo de reacción (T) se obtuvieron usando las ecuaciones 1 y 2, respectivamente.

$$t = \frac{\text{tiempo}-18}{6} \quad [1]$$

$$T = \frac{\text{Temperatura}-160}{40} \quad [2]$$



Apéndice F.

Utilizando espectrofotometría UV-visible, se desarrolló el diseño experimental CCC descrito en la F1. De la misma manera se optimizaron las mismas variables para el TiO₂ P-25 (F2). De esta manera se llevaron a cabo 22 cinéticas fotocatalíticas, con las que se obtuvieron los valores de las constantes de velocidad (k), que corresponde al factor de respuesta.

La validez estadística de los modelos se realizó utilizando análisis de varianza (test ANOVA), con un 95% de confianza. Los resultados obtenidos del análisis para el BiOI se presentan en la tabla F3 y para el TiO₂ P-25 se reporta en la tabla F4.

Tabla F1. Valores de constantes de velocidad experimentales y teóricas al aplicar el diseño CCC en la degradación de ácido gálico utilizando BiOI.

Experimento	Cantidad de BiOI	pH	k (s ⁻¹)	k (s ⁻¹)
	ppm	Unidades	Experimental	Calculada
1	200 (-1)	4 (-1)	4,9x10 ⁻⁴	4,89x10 ⁻⁴
2	200 (-1)	8 (1)	4,0x10 ⁻⁴	3,81x10 ⁻⁴
3	600 (1)	4 (-1)	9,8x10 ⁻⁵	8,18x10 ⁻⁵
4	600 (1)	8 (1)	3,3x10 ⁻⁴	3,28x10 ⁻⁴
5	400 (0)	3,2 (-√ 2)	2,9x10 ⁻⁴	2,84x10 ⁻⁴
6	400 (0)	8,8 (√ 2)	3,4x10 ⁻⁴	3,58x10 ⁻⁴
7	117 (-√ 2)	6 (0)	4,8x10 ⁻⁴	4,92x10 ⁻⁴
8	683 (√ 2)	6 (0)	2,0x10 ⁻⁴	1,88x10 ⁻⁴
9	400 (0)	6 (0)	5,6x10 ⁻⁴	5,55x10 ⁻⁴
10	400 (0)	6 (0)	5,5x10 ⁻⁴	5,55x10 ⁻⁴
11	400 (0)	6 (0)	5,49x10 ⁻⁴	5,55x10 ⁻⁴

Tabla F2. Valores de constantes de velocidad experimentales y teóricas al aplicar el diseño CCC en la degradación de ácido gálico utilizando TiO₂ P-25.

Experimento	Cantidad de TiO ₂ P-25	pH	k (s ⁻¹)	k (s ⁻¹)
	ppm	Unidades	Experimental	Calculada
1	200 (-1)	4 (-1)	3,78x10 ⁻⁴	2,66x10 ⁻⁴
2	200 (-1)	8 (1)	5,13x10 ⁻⁴	5,03x10 ⁻⁴
3	600 (1)	4 (-1)	3,81x10 ⁻⁴	3,68x10 ⁻⁴
4	600 (1)	8 (1)	8,40x10 ⁻⁴	9,24x10 ⁻⁴
5	400 (0)	3,2 (-√ 2)	2,37x10 ⁻⁵	4,56x10 ⁻⁵
6	400 (0)	8,8 (√ 2)	7,16x10 ⁻⁴	6,65x10 ⁻⁴
7	117 (-√ 2)	6 (0)	3,90x10 ⁻⁴	4,63x10 ⁻⁴
8	683 (√ 2)	6 (0)	8,90x10 ⁻⁴	4,64x10 ⁻⁴
9	400 (0)	6 (0)	6,63x10 ⁻⁴	6,90x10 ⁻⁴
10	400 (0)	6 (0)	7,30x10 ⁻⁴	6,90x10 ⁻⁴
11	400 (0)	6 (0)	6,72x10 ⁻⁴	6,90x10 ⁻⁴

Tabla F3. Tabla ANOVA del análisis multivariado en la degradación de ácido gálico utilizando BiOI.

k (s ⁻¹)	Grados de libertad	p	F
Total corregido	11		
Regresión	1	187,164	0,000
Residuales	10		
Falta de ajuste	5	10,993	0,085
Error puro	5		

Tabla F4. Tabla ANOVA del análisis multivariado en la degradación de ácido gálico utilizando TiO₂ P-25.

k (s ⁻¹)	Grados de libertad	p	F
Total corregido	11		
Regresión	1	15,400	0,004
Residuales	10		
Falta de ajuste	5	8,388	0,108
Error puro	5		

Los valores de R^2 y Q^2 se muestran para cada uno de los modelos en la Tabla F5. Se observa que los valores de R^2 obtenidos son mayores a 0,9, valor que permite que se acepten los modelos propuestos. Por otro lado, los valores de Q^2 son mayores a 0,5, lo que indica que se puede validar la capacidad predictiva de los modelos.

Tabla F5. Valores de R^2 y Q^2 obtenidos en el análisis de varianza ANOVA en la degradación de ácido gálico utilizando BiOI y TiO₂ P-25.

Semiconductor	R^2	Q^2
BiOI	0,995	0,964
TiO ₂ P-25	0,939	0,595

Las ecuaciones 1 y 2, corresponden a los polinomios de respuesta de los sistemas estudiados, las cuales predicen la variable respuesta (k) en función del pH y la cantidad de catalizador en ppm en la degradación de ácido gálico utilizando BiOI y TiO₂ P-25. Los valores en paréntesis en el polinomio de respuesta representan la desviación estándar de cada uno de los coeficientes codificados.

$$Y(k \text{ BiOI}) = 5,55 \times 10^{-4} (\pm 2,36 \times 10^{-5}) - 2,66 \times 10^{-5} \text{pH} (\pm 1,44 \times 10^{-5}) - 1,07 \times 10^{-4} [\text{BiOI}] (\pm 1,44 \times 10^{-5}) - 1,93 \times 10^{-4} \text{pH}^2 (\pm 1,72 \times 10^{-5}) - 1,07 \times 10^{-4} [\text{BiOI}]^2 (\pm 1,22 \times 10^{-6}) + 8,05 \times 10^{-5} \text{pH} [\text{BiOI}] (\pm 2,00 \times 10^{-5}) \text{ Ecuación 1.}$$

$$Y(k \text{ TiO}_2 \text{ P-25}) = 6,90 \times 10^{-4} (\pm 1,32 \times 10^{-4}) + 1,98 \times 10^{-4} \text{pH} (\pm 8,11 \times 10^{-5}) + 1,31 \times 10^{-4} [\text{BiOI}] (\pm 8,11 \times 10^{-5}) - 1,54 \times 10^{-4} \text{pH}^2 (\pm 1,66 \times 10^{-5}) \text{ Ecuación 2.}$$

En el caso del BiOI, la ecuación 1 y la Figura F1, muestran claramente, que la variable más significativa en la degradación de ácido gálico utilizando este semiconductor, es la cantidad de catalizador, Se observa una sinergia entre ambas variables.

Para el TiO_2 P-25, la ecuación 2 y la figura F2 muestran que la variable más significativa utilizando este semiconductor en la degradación de ácido gálico, es el pH. En este caso no hay antagonismo, ni sinergia entre las variables.

En la Figura F1, se presenta la superficie de respuesta de la degradación de ácido gálico utilizando BiOI. Se puede observar que la zona de color rojo en la superficie de respuesta corresponde a la región con los mayores valores de k en la degradación del contaminante modelo. Esta superficie permitió, determinar en el rango de estudio, los valores óptimos de pH (5,8) y cantidad de semiconductor (293 mg/L), obteniéndose un valor de constante $8,80 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

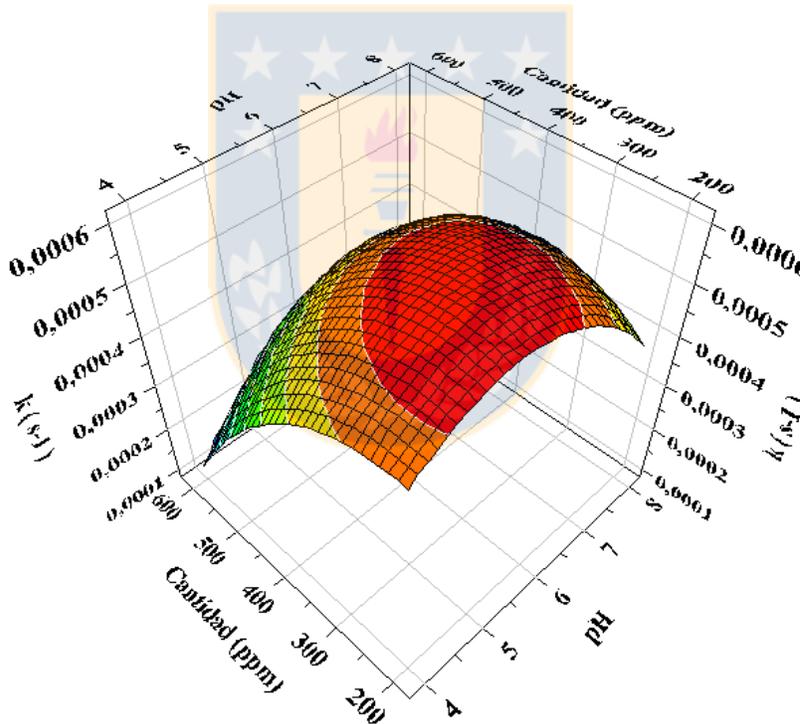


Figura F1. Superficie de respuesta en la degradación del ácido gálico utilizando BiOI.

Para el caso del TiO_2 P-25, la superficie de respuesta se muestra en la figura F2, en la cual confirma que la variable que más influye en la degradación del

contaminante modelo es el pH. La máxima constante de velocidad ($8,40 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) en la degradación de ácido gálico se obtiene a pH cercanos a 8 y utilizando 680 mg/L de catalizador.

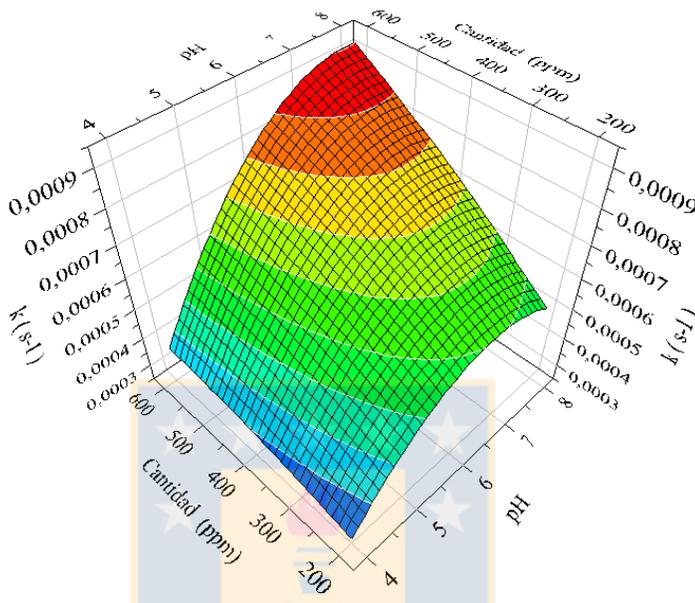


Figura F2. Superficie de respuesta en la degradación del ácido gálico utilizando TiO_2 P-25.

En la tabla F6, se resumen las condiciones de pH y cantidad de semiconductor más favorable en la degradación de ácido gálico que permitirán obtener un valor alto de constante de velocidad y por ende una mayor degradación del contaminante. En esta tabla, se reportan además los valores experimentales y los rangos calculados por el modelo de las constantes de velocidad, cuando se aplican las condiciones optimizadas de pH y cantidad de semiconductor. Por comparación se indican igualmente el valor experimental y el rango calculado de la constante de velocidad obtenidos al utilizar el BiOI sintetizado con líquido iónico (BiOI/[bmim]I). Es importante señalar que al usar el material BiOI/[bmim]I bajo las mismas condiciones que el material sintetizado con KI, se obtiene una constante de velocidad mayor y una degradación levemente superior a los 10 minutos de irradiación

Tabla F6. Valores de constante de velocidad (k) calculadas y experimentales obtenidas usando las condiciones optimizadas en la degradación de ácido gálico.

Semiconductor	pH	Cantidad de semiconductor (ppm)	k s ⁻¹ Experimental	k s ⁻¹ Calculado	% Degradación (10 minutos)
BiOI/KI	5,8	293	8,85X10 ⁻⁴	5,60X10 ⁻⁴ 8,90X10 ⁻⁴	50,5
TiO ₂ P-25	8,0	682	8,40X10 ⁻⁴	7,35X10 ⁻⁴ 1,25x10 ⁻³	38,4
BiOI/[bmim]I	5,8	293	1,18 X10 ⁻³		55,8

En la Tabla F7 se compara los porcentajes de degradación del ácido gálico a los 10 minutos de reacción, obtenidos en condiciones fotocatalíticas sin optimizar y bajo las condiciones optimizadas. Es evidente, que optimizar las condiciones fotocatalíticas (pH y cantidad de catalizador) es muy importante porque permite un aumento relevante en la degradación del compuesto modelo.

Tabla F7. Porcentajes de degradación fotocatalítica de ácido gálico en condiciones sin optimizar y optimizadas.

Material	% Degradación bajo condiciones sin optimizar (10 minutos).	% Degradación bajo condiciones optimizadas (10 minutos).	Aumento (%)
BiOI/KI	17,2	50,5	193,6
BiOI/[bmim]I	35,6	55,8	56,7
TiO ₂ P-25	10,8	38,4	255

Apéndice G.

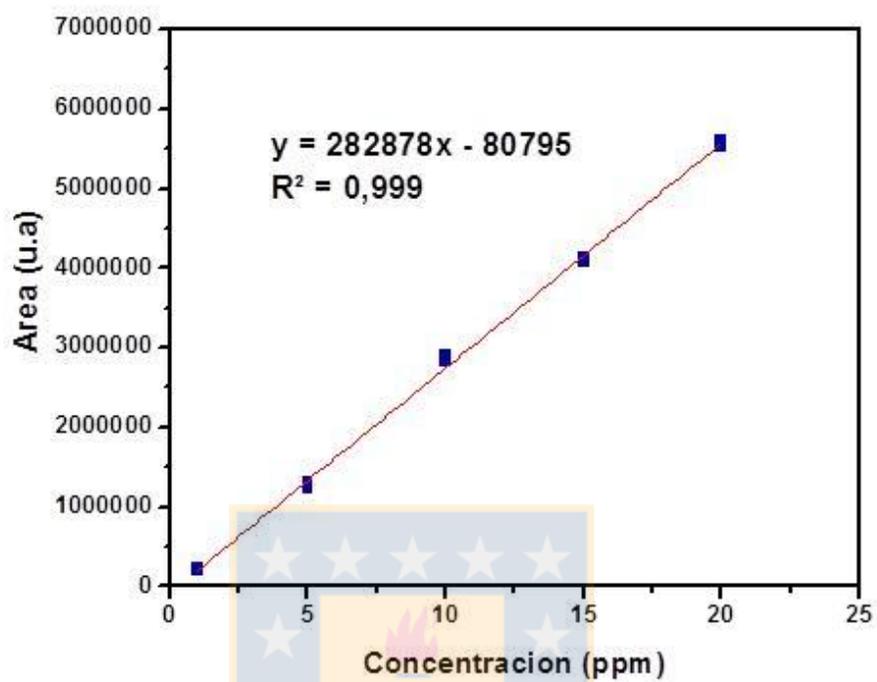


Figura G1. Curva de calibración HPLC para el contaminante modelo ácido gálico.

Apéndice H.

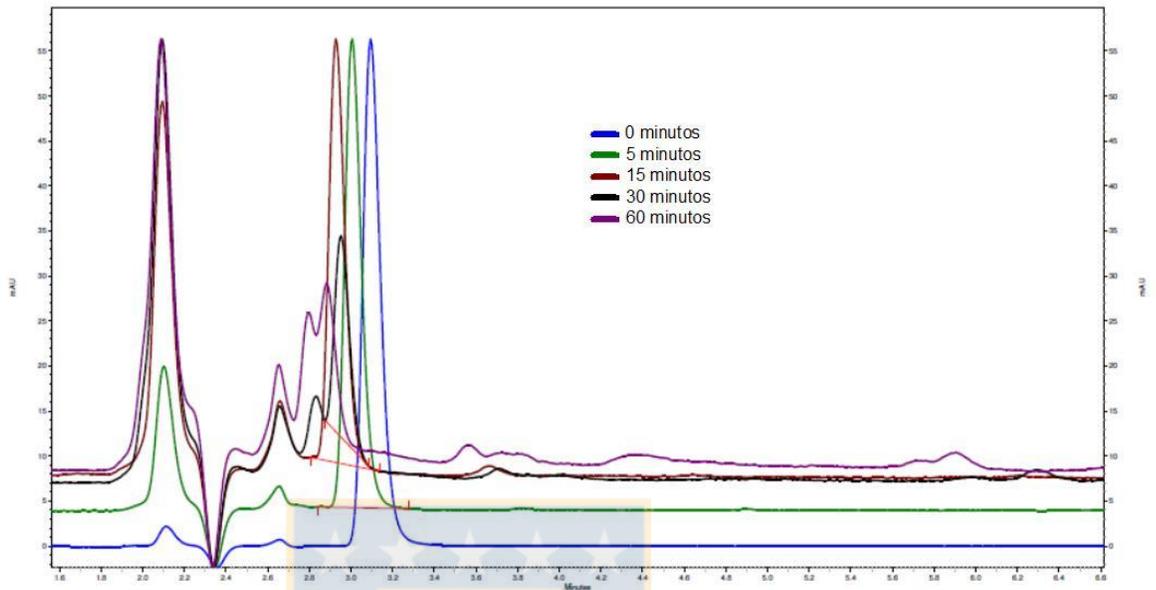


Figura H1. Cromatogramas obtenidos a diferentes tiempos de reacción fotocatalítica utilizando el catalizador BiOI.

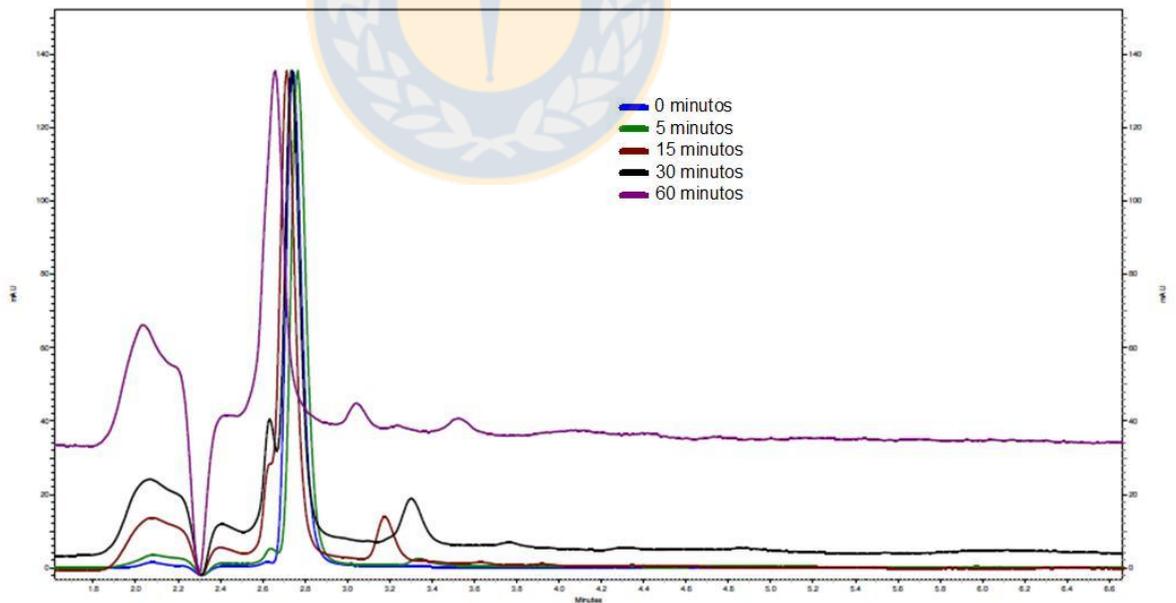


Figura H2. Cromatogramas obtenidos a diferentes tiempos de reacción fotocatalítica utilizando el catalizador TiO_2 Evonik P-25.

Apéndice I.

En la Figura I1, se muestra el diagrama de potencial PZ de los BiOX sintetizados utilizando KX. En la Tabla I1 se reportan los valores de PIE teóricos y experimentales de todos los BiOX.

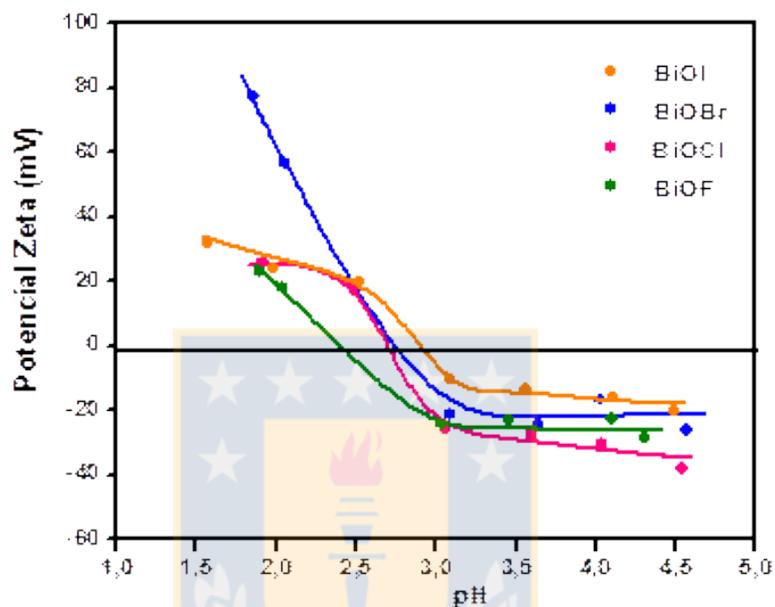


Figura I1. Efecto del pH sobre el potencial zeta en presencia de los diferentes BiOX sintetizados a 126°C 18h y utilizando KX.

Tabla I1. Valores de PIE teóricos y experimentales de los BiOX sintetizados con KX (X=F,Cl,Br,I).

Semiconductor	PIE Teórico	PIE Experimental
BiOF	2,13	2,47
BiOCl	2,31	2,73
BiOBr	2,35	2,76
BiOI	2,43	2,89

Apéndice J.

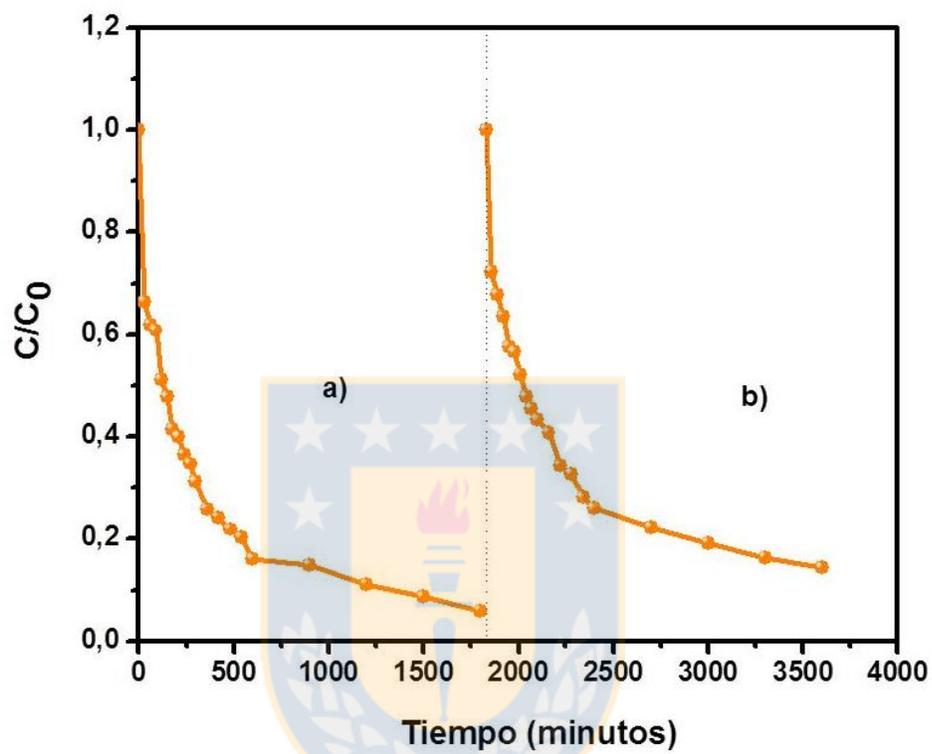


Figura K1. Perfiles de degradación del ácido gálico obtenidos con la técnica HPLC en la reutilización de las microesferas sintetizadas a 126°C/18h/KI.

Artículos y presentaciones en Congresos

Artículos Publicados

Solvothermal synthesis of BiOI microspheres. Effect of the reaction time on the morphology and photocatalytic activity. Adriana C. Mera/ Yanko Moreno/ Jean-Yves Pivan/Octavio Peña/Héctor D. Mansilla. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile. Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226, Université de Rennes-1,35042, Rennes, France. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 289 (2014) 7–13.

Artículos Enviados

Synthesis optimization of highly ordered BiOI microspheres semiconductors with photocatalytic activity under simulated solar light Adriana C. Mera/Yanko Moreno/David Contreras/N. Escalona/M.F. Meléndrez/Héctor D. Mansilla/Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Concepción, Chile. Departamento de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Concepción, Chile. *Applied Catalysis B: Environmental*.

Presentación en Congresos

Ponencias

- ✓ *Síntesis Solvotermal, Caracterización y Aplicación Fotocatalítica de BiOX (X=F,Cl,Br,I). XXX Jornadas Chilenas de Química. Gran Hotel Pucón, Chile. Noviembre 12 al 15 de 2013.*
- ✓ *Synthesis of Bismuth Oxyiodine (BiOI) Nanostructures with Photocatalytic Activity Using Solar Radiation. VII EPOA-I CIPOA. Recife-Brasil. Octubre 15 al 18 de 2013.*
- ✓ *Oxihaluros de Bismuto BiOX (X= F, Cl, Br, I) para la degradación fotocatalítica de Contaminantes orgánicos. Publicado en el libro de resúmenes: VII Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción. Termas de Catillo, VII Región, Chile. Noviembre 21 al 23 de 2012.*
- ✓ **Synthesis of bismuth oxyiodine (BiOI) microspheres for degradation of phenolic compounds.** II Workshop Aplicaciones en Química Ambiental y Forense. Universidad de Cocepción. Concepción. Chile. Agosto 15 y 16 de 2012.

Posters

- ✓ *Effect of the reaction time in the synthesis of BiOI microspheres obtained by solvothermal route. SPEA 8. Junio 25 al 28 de 2014. Thessaloniki-Grecia.*
- ✓ *Síntesis de microesferas de BiOI para la degradación de compuestos fenólicos. XIV Encuentro de Química Inorgánica. Olmue, Chile. Noviembre 6 al 9 de 2012.*