



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE BIOLOGÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

Síntesis de estructuras de Bi_2MoO_6 /Grafeno impurificadas con nitrógeno y su actividad fotocatalítica en la degradación de 2-clorofenol

TESIS

que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

presenta

IBQ. Jorge Rodríguez López

Director de Tesis:

Dr. José Ricardo Rangel Segura

Asesora Externa:

Dra. Patricia Quintana Owen

Morelia, Michoacán, Septiembre del 2016

Resumen

Síntesis de estructuras de Bi_2MoO_6 /Grafeno impurificadas con nitrógeno y su actividad fotocatalítica en la degradación de 2-clorofenol

Por

Jorge Rodríguez López

Agosto del 2016

Maestro en ciencias en Ingeniería Ambiental

Dirigida por: Dr. J. Ricardo Rangel Segura

El presente trabajo de investigación tuvo como finalidad preparar catalizadores de molibdato de bismuto ($\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$) soportados en óxido de grafeno (OG) e impurificados con nitrógeno con formulación $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ y $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6\text{/OG-N}$. Estos compuestos fueron utilizados con éxito para la degradación de 2-clorofenol. La fotodegradación se llevó en solución acuosa y en presencia de energía UV y visible.

El $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ fue sintetizado vía microondas. El óxido de grafeno (OG) se preparó mediante una variación del método Hummers. La impurificación con nitrógeno del $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ y OG se realizó vía microondas usando diferentes precursores de nitrógeno (Etilendiamina, urea, tiourea e hidrazina). La preparación de los sistemas mixtos $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6\text{/OG}$ fue llevada a cabo vía ultrasonido.

Las propiedades estructurales y morfológicas de los catalizadores se determinaron mediante difracción de rayos X (XRD), espectroscopía UV-Vis, espectroscopía de energía dispersiva (EDS), microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), medición del área superficial específica (BET) y espectroscopía Raman.

Los compuestos fueron probados inicialmente en la degradación de azul de metileno (AM) con irradiación de energía visible con el fin de efectuar un estudio comparativo acerca de su eficiencia. El porcentaje de degradación de AM con energía visible en los compuestos γ -Bi₂MoO₆-N/OG alcanzó un 75% en un tiempo de (11-14) minutos. El compuesto γ -Bi₂MoO₆/OG-N con etilendiamina como precursor de nitrógeno (BOGNE) presentó el mejor rendimiento de los catalizadores con formulación γ -Bi₂MoO₆/OG-N, logrando un 50% en 15 minutos. En el caso del 2-clorofenol utilizando energía UV se alcanzó una degradación del 65% en los primeros 20 minutos de reacción con los compuestos BOGNE y γ -Bi₂MoO₆-N/OG cuando se empleó hidrazina como precursor de nitrógeno (BNHOG).

Los compuestos mostraron actividad fotocatalítica al emplear energía en el intervalo de luz visible para el 2-clorofenol debido a que se obtuvo un 80% de degradación en los primeros 65 min de reacción, siendo el compuesto BOGNE el que mostró mayor actividad fotocatalítica.

Palabras clave: Fotocatálisis, Grafeno, Molibdato de bismuto, Impurificación, Degradación.

Abstract

Synthesis of Bi₂MoO₆/Graphene doped-nitrogen structures and its photocatalytic activity in the degradation of 2-chlorophenol

By

Jorge Rodriguez Lopez

September 2016

Master of Science in Environmental Engineering

Supervised by: Dr. J. Ricardo Rangel Segura

This research aimed to prepare catalysts bismuth molybdate (γ -Bi₂MoO₆) supported on graphene oxide (OG) and doped with nitrogen formulation γ -Bi₂MoO₆-N/OG and γ -Bi₂MoO₆/OG-N, these compounds they were used successfully for the degradation of 2-chlorophenol. Photodegradation was in aqueous solution and in the presence of UV and visible energy.

The γ -Bi₂MoO₆ was synthesized via microwave. Graphene oxide (OG) was prepared by a variation of Hummers method. The doped with nitrogen of γ -Bi₂MoO₆ and OG was conducted via microwave using different nitrogen precursors (ethylenediamine, urea, thiourea and hydrazine), the γ -Bi₂MoO₆/OG system was prepared via ultrasound.

The structural and morphological properties of the catalysts were determined by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis, energy dispersive spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), specific surface area measurement (BET) and Raman spectroscopy. .

The compounds were tested initially by the degradation of methylene blue (MB) with visible irradiation energy in order to make a comparative study on efficiency. The percentage degradation of MB with visible energy in compounds

γ -Bi₂MoO₆-N/OG reached 75% in a time of (11-14) minutes. The compound γ -Bi₂MoO₆/OG-N with ethylenediamine as nitrogen precursor (BOGNE) the best with formulation γ -Bi₂MoO₆/OG-N, achieving 50% in 15 minutes. In the case of 2-chlorophenol using energy UV degradation of 65% was achieved in the first 20 minutes of reaction with compounds BOGNE and γ -Bi₂MoO₆-N/OG with hydrazine as nitrogen precursor (BNHOG).

The compounds showed photocatalytic activity by employing energy in the visible light range for 2-chlorophenol because a 80% degradation in the very first 65 minutes of reaction being the compound BOGNE, which presented the higher photocatalytic activity.

Dedicatoria

A Dios Por permitirme estar aquí, y así poder conocer personas y cosas muy bellas, gracias a las cuales pude lograr esta meta en mi vida.

A mis padres Salomón y Ma. Oralia (Elia), por su apoyo, ejemplo y consejo durante el transcurso de mi vida. A mis hermanos Maricela y Germán con los que hemos aprendido a vivir y siempre me han brindado sus compañía y apoyo, compartiendo triunfos y fracasos.

A mis amigos y seres queridos con lo que he disfrutado parte de mi vida, compartiendo grandes momentos, sin los cuales este camino no hubiera sido tan divertido, en especial a Dul, Edson, Armando, Fernando, Enrique y Chelis.

Y a todas las personas que de alguna u otra forma contribuyeron a mi crecimiento tanto personal como profesional.

Agradecimientos

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo mediante la división de estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química que me ha permitido desarrollar mi formación profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para la realización de los estudios de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental.

Al COMITÉ TUTORAL DE TESIS por las aportaciones hechas para fortalecer este trabajo, Dr. Luis Ignacio Salcedo Estrada, Dra. Maricela Villicaña Méndez, Dra. Yazmín Carreón Abud y M.C. Gabriel Martínez Herrera.

Al CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL IPN unidad Mérida, por las facilidades y apoyo durante mi estancia de investigación.

Al Dr. Pascual Bartolo Pérez por la invitación realizada para la estancia.

Al Dr. Juan José Alvarado Gil por la ayuda brindada en el uso de equipos en el departamento de Física Aplicada en el periodo de mi estancia.

A la Dra. Patricia Quintana Owen por el apoyo dedicado en el uso de equipos en el departamento de Física Aplicada durante la estancia.

Al Dr. Daniel Macías, por su colaboración para realizar las mediciones de reflectancia difusa. Al Dr. José Bante y a la M. en C. Beatriz Heredia C. Por su apoyo en la medición de las muestras por espectroscopía Raman. También agradezco a ellos su apoyo en la interpretación y análisis de los resultados obtenidos.

A Daniel Héctor Aguilar Treviño por el apoyo brindado para realizar los estudios de difracción de rayos X.

A la M.C. Dora A. Huerta técnico de MEB y Biol. Ana Ruth Cristóbal Ramos por su cooperación para obtener las imágenes del material sintetizado por medio de microscopia electrónica de barrido.

Al Ing. Willian Javier Cauich Ruiz por su asistencia en la caracterización de las muestras a través de la técnica de Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.

A Michel y a la Dra. Andrea Loria por su apoyo y atención en las diferentes técnicas de caracterización realizadas.

A todas las personas que de alguna u otra manera ayudaron a la realización de este trabajo.

Índice General

Resumen	ii
Abstarct	iii
Dedicatoria	v
Agradecimientos.....	vi
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tablas	xiv
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Justificación.....	3
1.2 Hipótesis	3
1.3 Objetivo.....	3
1.3.1 Objetivos particulares.....	3
Capítulo 2. Marco Teórico.....	5
2.1 Catálisis	5
2.2 Fotocatálisis	6
2.3 Semiconductor	9
2.3.1 Semiconductores tipo N y Tipo P	10
2.3.1.1 Conducción en semiconductores N.....	10
2.3.1.2 Conducción en semiconductores P	11
2.4 Parametros que influyen en la fotocatálisis.....	12
2.4.1 Características y concentración del catalizador	12
2.4.2 Temperatura.....	12
2.4.3 pH	12
2.4.4 Flujo de radiación.....	13
2.5 Aplicaciones de la fotocatálisis	13
2.6 Procesos hidrotérmicos.....	13
2.7 Síntesis en microondas.....	14
2.8 Estructura del grafeno.....	15

2.8.1 Comportamiento metálico del grafeno y el efecto del campo eléctrico.....	16
2.8.2 Los electrones del grafeno	16
2.9 Molibdato de Bismuto.....	17
2.10 Impurificación con nitrógeno	18
2.11 Antecedentes	20
2.11.1 Uso de la fotocatalisis	20
2.11.2 Degradación de clorofenoles.....	21
2.11.3 Obtención de materiales por microondas.....	22
Capítulo 3. Metodología Experimental.....	24
3.1 Preparación de los catalizadores	24
3.1.1 Molibdato de bismuto	24
3.1.2 Óxido de grafeno.....	24
3.1.3 Impurificación de Bi_2MoO_6 con nitrógeno.....	26
3.1.4 Impurificación de OG con nitrógeno.....	26
3.1.5 Sistemas soportados.....	27
3.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	27
3.2.1 Azul de metileno.....	28
3.3 Caracterización	28
3.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	28
3.3.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	29
3.3.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	30
3.3.4 Medición del área superficial mediante fisisorción de N_2	30
3.3.5 Espectroscopía UV-Vis en forma de reflectancia difusa (UV-Vis medición de gap).....	30
3.3.6 Espectroscopía Raman.....	31
Capítulo 4. Resultados.....	32
4.1 Caracterización de fotocatalizadores	32
4.1.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	32
4.1.2 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).....	37
4.1.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	44
4.1.3.1 Molibdato de bismuto	44

4.1.4 Espectroscopía de fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	47
4.1.5 Espectroscopía Raman.....	60
4.1.6 Medición del área superficial específica (BET)	65
4.1.7 Espectroscopía UV-Vis en forma de reflectancia difusa (UV-Vis medición de gap).....	66
4.2 Prueba de la actividad fotocatalítica de los catalizadores, en la degradación de azul de metileno	69
4.3 Pruebas de actividad fotocatalítica de los catalizadores, en la degradación de 2-clorofenol	71
Conclusiones	78
Bibliografía	80
Apéndices.....	90

Índice de Figuras

Figura 2.1. Procesos químicos en el semiconductor durante la irradiación con energía suficiente para provocar la formación del par electrón-hueco.	7
Figura 2.2. Esquemas de semiconductores tipo n y p.	11
Figura 2.3. Efecto molecular de la interacción del campo eléctrico con la materia: a) redistribución de la carga, b) redistribución dipolar.	15
Figura 2.4. Representaciones esquemáticas de alótropos del carbón a nivel nanométrico (a) fullereno, (b) nanotubo de carbón y (c) grafeno.	16
Figura 2.5. Fase cristalina γ – Bi_2MoO_6	17
Figura 3.1. Obtención del óxido de grafeno.	25
Figura 3.2. Reactor de microondas Marca Anton Para modelo Synthos 3000.	25
Figura 3.3. Impurificación de Bi_2MoO_6 con nitrógeno.	26
Figura 3.4. Impurificación de OG con nitrógeno.	27
Figura 3.5 a) Lámpara de mercurio y b) lámpara de halógeno.	28
Figura 3.6. Microscopio Electrónico de Barrido JSM-5300.	29
Figura 3.7. Equipo de Difracción de Rayos X.	29
Figura 3.8. Equipo de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.	30
Figura 3.9. Equipo de reflectancia difusa.	31
Figura 4.1. Imágenes de microscopía SEM, de Bi_2MoO_6 con incrementos 10000X, b) 20000X y c) 50000X.	33
Figura 4.2. Imágenes de microscopía SEM de óxido de grafeno con incrementos 10000X, b) 20000X y c) 50000X.	34
Figura 4.3. Imágenes de microscopía SEM de Bi_2MoO_6 con etilendiamina como precursor de N con incrementos 1000X, b) 2000X.	34
Figura 4.4. Imágenes de microscopía SEM de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N}$ con hidrazina como precursor de N con incrementos 1000X, b) 2000X.	35
Figura 4.5. Imágenes de microscopía SEM de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ con etilendiamina como precursor de N con incrementos 500X, b) 1000X.	35
Figura 4.6. Imágenes de microscopía SEM de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ con hidracina como precursor de N con incrementos 500X, b) 1000X.	36
Figura 4.7. Imágenes de microscopía SEM de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{/OG-N}$ con etilendiamina como precursor de N con incrementos 1000X, b) 2000X.	36
Figura 4.8. Imágenes de microscopía SEM de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{/OG-N}$ con hidrazina como precursor de N con incrementos 1000X, b) 2000X.	36
Figura 4.9. Imágenes de microscopía SEM de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{/OG-N}$ con tiourea como precursor de N con incrementos 1000X, b) 2000X.	37
Figura 4.10. Imágenes de microscopía SEM de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{/OG-N}$ con urea como precursor de N con incrementos 1000X, b) 2000X.	37
Figura 4.11. Análisis químico por EDS de Bi_2MoO_6	38

Figura 4.12. Análisis químico por EDS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N}$ con etilendiamina como precursor de N.....	38
Figura 4.13. Análisis químico por EDS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N}$ con hidrazina como precursor de N.....	39
Figura 4.14. Análisis químico por EDS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ con etilendiamina como precursor de N.....	40
Figura 4.15. Análisis químico por EDS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ con hidrazina como precursor de N.....	40
Figura 4.16. Análisis químico por EDS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{/OG-N}$ con etilendiamina como precursor de N.....	41
Figura 4.17. Análisis químico por EDS de	42
Figura 4.18. Análisis químico por EDS de	42
Figura 4.19. Análisis químico por EDS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{/OG-N}$ con urea como precursor de N.....	43
Figura 4.20. DRX de Bi_2MoO_6	45
Figura 4.21. DRX de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N}$ usando como precursor de N a) etilendiamina y b) hidrazina.....	45
Figura 4.22. DRX de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ usando como precursor de N a) etilendiamina y b) hidrazina.....	46
Figura 4.23. DRX de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{/OG-N}$ usando como precursor de N a) etilendiamina, b) hidrazina, c) tiourea y d) urea.....	47
Figura 4.24. Análisis XPS de Bi_2MoO_6	48
Figura 4.25. Análisis XPS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N}$ con etilendiamina como precursor de N ..	48
Figura 4.26. Análisis XPS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N}$ con hidrazina como precursor de N	49
Figura 4.27. Ventana de energía del N1s que corresponde al $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N}$ con hidrazina como precursor de N.	49
Figura 4.28. Análisis XPS de óxido de grafeno con etilendiamina como precursor de N.....	50
Figura 4.29. Análisis XPS de óxido de grafeno con hidrazina como precursor de N.....	51
Figura 4.30. Análisis XPS de óxido de grafeno con tiourea como precursor de N. ..	51
Figura 4.31. Análisis XPS de óxido de grafeno con urea como precursor de N.	52
Figura 4.32. Ventana de energía del N1s que corresponde al	52
Figura 4.33. Ventana de energía del N1s que corresponde al óxido de grafeno con tiourea como precursor de N.	53
Figura 4.34. Ventana de energía del C1s que corresponde al óxido de grafeno con etilendiamina como precursor de N.....	54
Figura 4.36. Análisis XPS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ con etilendiamina como precursor de N.	55
Figura 4.37. Análisis XPS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ con hidrazina como precursor de N. ..	56
Figura 4.38. Análisis XPS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{/OG-N}$ con etilendiamina como precursor de N.	56

Figura 4.39. Análisis XPS de Bi ₂ MoO ₆ /OG-N con hidracina como precursor de N. .	57
Figura 4.40. Análisis XPS de Bi ₂ MoO ₆ /OG-N con tiourea como precursor de N.	57
Figura 4.41. Análisis XPS de Bi ₂ MoO ₆ /OG-N con urea como precursor de N.....	58
Figura 4.42. Ventana de energía del N1s que corresponde al Bi ₂ MoO ₆ -N/OG con etilendiamina como precursor de N.....	59
Figura 4.43. Ventana de energía del C1s que corresponde al Bi ₂ MoO ₆ /OG-N con tiourea como precursor de N.....	59
Figura 4.44. Ventana de energía del N1s que corresponde al Análisis XPS de Bi ₂ MoO ₆ /OG-N con hidrazina como precursor de N.....	60
Figura 4.45. Espectro Raman de Bi ₂ MoO ₆ impurificado y sin impurificar.....	61
Figura 4.46. Espectro Raman de Bi ₂ MoO ₆ -N/OG con etilendiamina como precursor de N.....	62
Figura 4.47. Espectro Raman de Bi ₂ MoO ₆ -N/OG con hidrazina como precursor de N.	62
Figura 4.48. Espectro Raman de Bi ₂ MoO ₆ /OG-N con etilendiamina como precursor de N.....	63
Figura 4.49. Espectro Raman de Bi ₂ MoO ₆ /OG-N con hidrazina como precursor de N.	63
Figura 4.50. Espectro Raman de Bi ₂ MoO ₆ /OG-N con tiourea como precursor de N.	64
Figura 4.51. Espectro Raman de Bi ₂ MoO ₆ /OG-N con urea como precursor de N....	64
Figura 4.52. Band Gap del Bi ₂ MoO ₆	67
Figura 4.53. Band Gap de Bi ₂ MoO ₆ -N con etilendiamina como precursor de N.....	68
Figura 4.54. Degradación de azul de metileno con energía visible para los sistemas Bi ₂ MoO ₆ -N/OG y Bi ₂ MoO ₆ /OG-N con etilendiamina e hidrazina como precursor de N.	69
Figura 4.55. Degradación de 2-clorofenol sin catalizador.....	71
Figura 4.56. Degradación de 2-clorofenol con Bi ₂ MoO ₆ -N con etilendiamina e hidrazina como precursor de N.	72
Figura 4.57. Degradación de 2-clorofenol con energía UV de los sistemas Bi ₂ MoO ₆ -N/OG (etilendiamina e hidracina) y Bi ₂ MoO ₆ /OG-N (etilendiamina, hidracina, tiourea y urea) con los diferentes precursores de N.	73
Figura 4.58. Degradación de 2-clorofenol con energía visible de los sistemas Bi ₂ MoO ₆ -N/OG y Bi ₂ MoO ₆ /OG-N con etilendiamina e hidrazina como precursor de N.	73
Figura 4.59. Espectro de degradación de 2-clorofenol con energía UV de Bi ₂ MoO ₆ /OG-N con etilendiamina como precursor de N.	74
Figura 4.60. Espectro de degradación de 2-clorofenol con energía visible de Bi ₂ MoO ₆ /OG-N con etilendiamina como precursor de N.	74

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Tipos de catalizadores para sólidos.	6
Tabla 2.2. Métodos de impurificación con nitrógeno en el grafeno.	18
Tabla 4.3. Área superficial específica.	65
Tabla 4.4. Valores de brecha de energía prohibida.	68
Tabla 4.5. Tiempo en el que se alcanza el mayor porcentaje de degradación de azul de metileno, en presencia de energía visible.	70
Tabla 4.6. Tiempo en el que se alcanza el mayor porcentaje de degradación de 2-clorofenol, en presencia de energía UV.	75
Tabla 4.7. Tiempo en el que se alcanza el mayor porcentaje de degradación de 2-clorofenol, en presencia de energía visible.	75

Capítulo 1. Introducción

Las actividades industriales generan, inevitablemente, una gran cantidad de contaminantes y desechos como resultado de sus operaciones internas de transformación. Estos contaminantes se forman a través de todo el ciclo de vida del producto, bien sea en la consecución de las materias primas, en su transformación y distribución; o en última instancia, durante su uso por parte del consumidor final. Como resultado, el ambiente sufre graves afecciones.

Las emisiones industriales no controladas han contribuido a la destrucción de pesca. Han deteriorado el ambiente de las ciudades, afectado la productividad agrícola dando lugar a repercusiones desfavorables en la salud pública y espacios de recreación. Esto ha llevado a que la actitud pública cambie drásticamente. La creciente inquietud por el ambiente, obliga a las industrias a iniciar programas para reducir la contaminación a través del control y tratamiento de residuos dentro de la planta (Hamza, 1991).

Los clorofenoles forman parte de los compuestos organoclorados y constituyen una categoría importante de contaminantes orgánicos. Estos compuestos se introducen al ambiente como resultado de varias actividades humanas como la desinfección, preservación de la madera, producción de herbicidas y plaguicidas (Yalfani et al., 2011). También se pueden formar como resultado de la cloración de materia húmica o de ácidos carboxílicos naturales durante la cloración del agua potable municipal (Chemicaland, 2002).

Estos compuestos generan preocupación por su toxicidad, carcinogenicidad y persistencia en el ambiente. Los clorofenoles son transformados o degradados muy lentamente por procesos naturales por lo que es usual usar procesos de oxidación avanzada para su eliminación. (Naeen y Ouyang, 2013).

Los residuos líquidos pueden llegar a ser un problema muy complejo debido a la gran variedad de químicos y sus niveles de concentración entre los cuales pueden encontrarse los clorofenoles, las personas expuestas a los clorofenoles presentan acné y lesiones al hígado y sistema inmunitario; así como pérdida de peso. Ya que la contaminación ambiental y la escasez de energía se están convirtiendo en las

cuestiones temáticas en el desarrollo sostenible de la sociedad (Li et al., 2015), la fotocatalisis, como una forma potencial para resolver la producción de energía y el control de contaminantes del medio ambiente, ha llamado la atención, pues presenta una ventaja sobre las técnicas comúnmente utilizadas como el tratamiento primario y secundario. (Garcés et al., 2004).

Un medio efectivo para la degradación de los compuestos fenólicos, es la oxidación fotocatalítica (Tseng y Huang, 1991). Esta consiste en la destrucción de los contaminantes mediante el empleo de radiación proveniente de la región ultravioleta y en presencia de catalizadores con el objetivo de formar radicales hidroxilo; los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos. En este proceso la oxidación tiene lugar directamente en la superficie de la partícula que se utiliza como catalizador o semiconductor, siendo la radiación solar la única fuente de energía (Márquez y Tiscareño, 1999).

Algunos de los fotocatalizadores empleados pueden mejorar su rendimiento cuando se agregan elementos como impurificantes, o bien, cuando se combinan procesos como el caso de la oxidación fotoelectrocatalítica (López et al., 2011).

Un caso reciente es el que reporta para compuestos a los cuales se ha introducido un anión, como puede ser el azufre (Xiang et al., 2011), el hidrógeno (Rojas et al., 2008) o el nitrógeno (Rangel et al., 2013); los cuales permiten incrementar su actividad fotocatalítica, al tiempo que permiten que la degradación ocurra bajo energía de la región visible (Cheng et al., 2013).

Un compuesto empleado con éxito en degradación fotocatalítica es el molibdato de bismuto. El cual ha sido aplicado a diversos compuestos; entre ellos, la rodamina B (Li et al., 2009), ibuprofeno y naproxeno (Zhao et al., 2009), por mencionar algunos.

Un compuesto de uso reciente como soporte en sistemas catalíticos y fotocatalíticos es el grafeno (Perera et al., 2012). En catálisis se usa como soporte de materiales como platino (Li et al., 2010), paladio (Zhao et al., 2011) y óxido de cobre (Tran et al., 2012) mejorando la actividad catalítica comparada con los nanotubos de carbono; mientras en la fotocatalisis se emplea en materiales como molibdatos facilitando el proceso de separación de electrones y huecos fotogenerados, lo que

resulta en una alta actividad fotocatalítica (Lin et al., 2016). Su estudio en esta área es incipiente y se espera una gran cantidad de reportes en el futuro próximo.

1.1 Justificación

Debido a lo anterior, el presente proyecto será enfocado a llevar a cabo estudios de fotodegradación catalítica del compuesto 2-clorofenol en presencia de un catalizador constituido por nanopartículas de molibdato de bismuto soportadas en grafeno. La estructura de baja dimensionalidad del grafeno permite la incorporación de diversos elementos que pueden propiciar un comportamiento sinérgico favorable del elemento empleado como fotocatalizador y del grafeno como soporte. Una variable adicional a considerar en nuestro estudio, será buscar la impurificación de estos sistemas con nitrógeno, con el propósito de modificar la adsorción de energía radiante, y así la absorción de la luz se extenderá a la región visible, para probablemente, facilitar el proceso de transferencia de electrones y consecuentemente mejorando la actividad fotocatalítica.

1.2 Hipótesis

Los sistemas de fotocatalizadores $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Grafeno}$ impurificados con nitrógeno, degradarán eficientemente al 2-clorofenol.

1.3 Objetivo

Producir catalizadores con formulación $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N}/\text{Grafeno}$, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Grafeno-N}$ mediante síntesis hidrotérmica asistida por microondas, para posteriormente probar su eficiencia en el proceso de degradación fotocatalítica del 2-clorofenol.

1.3.1 Objetivos particulares

- Probar los sistemas de compuestos $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N}/\text{Grafeno}$, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Grafeno-N}$ como fotocatalizadores para la degradación fotocatalítica del 2-clorofenol.
- Determinar si el nitrógeno introducido se encuentra ubicado en sitios intersticiales o en la superficie de los compuestos.

- Determinar las características fisicoquímicas y estructurales de estos compuestos a fin de relacionar estas con su reactividad química en la fotodegradación del 2-clorofenol.
- Determinar si el contenido de nitrógeno introducido o fijado en estos compuestos permitirá una mejor eficiencia en la fotodegradación catalítica del 2-clorofenol.

Capítulo 2. Marco Teórico

En el presente capítulo se hará una descripción detallada de los elementos teóricos que se utilizarán en el desarrollo y diseño de este trabajo de investigación.

2.1 Catálisis

El término catálisis agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permite la modificación de la velocidad con la que transcurre una reacción; en la mayoría de los casos, acelerando la velocidad con la que se alcanza el equilibrio. Esta es una rama de la cinética química. Otra definición menciona que es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción.

De acuerdo con las condiciones en las que se lleven a cabo las reacciones es posible separar el fenómeno catalítico en:

- Catálisis homogénea: Donde todas las especies cinéticamente activas, incluyendo el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido. La naturaleza de los productos tampoco influye. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más fácil para poder aislar las especies intermedias.
- Catálisis heterogénea: El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es un grupo de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

La catálisis heterogénea está limitada al estudio de reacciones provocadas en las moléculas por el campo de fuerza del sólido y se limita a algunos angstroms. Debe hacerse notar que la mayor parte de catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos silicatos, fosfatos) con alta energía reticular, ver Tabla 2.1 (ILCE, 2012).

Tabla 2.1 Tipos de catalizadores para sólidos.

Tipos de sólidos	Reacciones	Catalizadores
Conductores	Hidrogenación Deshidrogenación Hidrólisis	Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru
Semiconductores (Óxidos y sulfuros)	Oxidación (Hidrogenación)	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃
	Desulfuración (Hidrogenación)	Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ WS ₂ , MoS ₂
(Aislantes) Óxidos	Deshidratación	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
Ácidos	Isomerización	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , SiO ₂
	Polimerización	Al ₂ O ₃
	Craqueo alquilación	Zeolitas

2.2 Fotocatálisis

La fotocatalisis heterogénea es un proceso catalítico en el que algunas de las etapas ocurren mediante pares de electrón-hueco en la superficie de un

semiconductor que es irradiado con la longitud de onda adecuada. En la fotocatalisis oxidativa, los huecos pueden oxidar las moléculas adsorbidas, directamente o a través de la formación de OH^\cdot , mientras los electrones son atrapados por un oxidante. Cuando la fotocatalisis se emplea para degradar compuestos inorgánicos, como cationes metálicos o CO_2 , estos capturan los electrones fotogenerados, mientras que grupos hidroxilo u otras moléculas adsorbidas susceptibles de oxidación ceden electrones a los huecos (Figura 2.1).

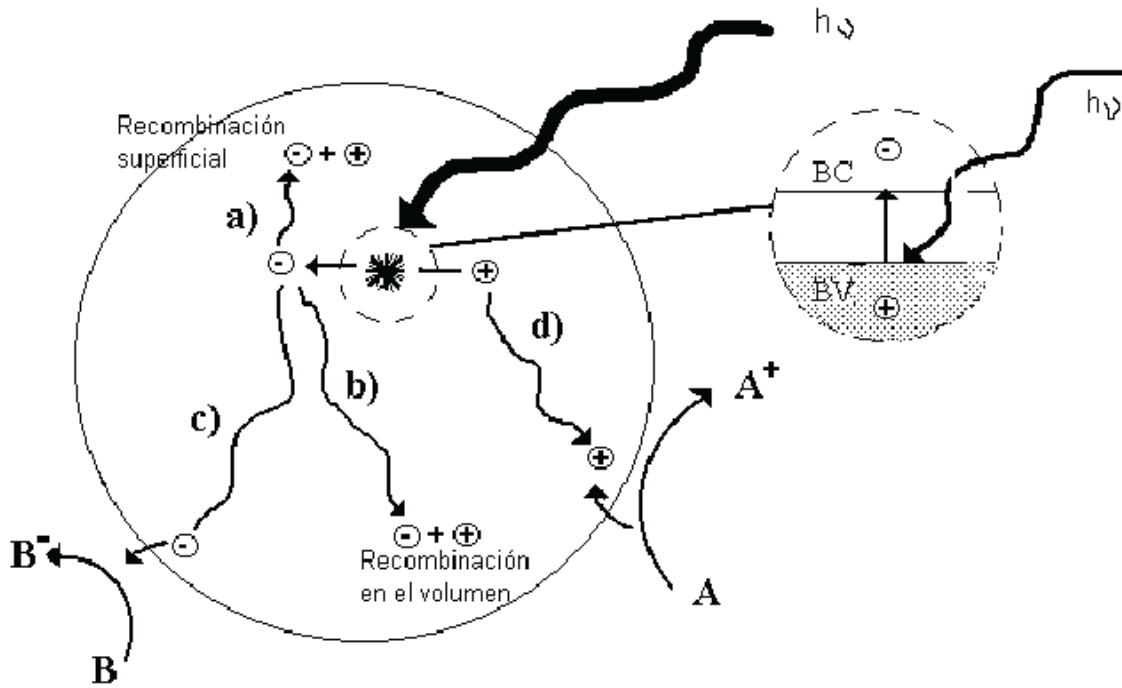


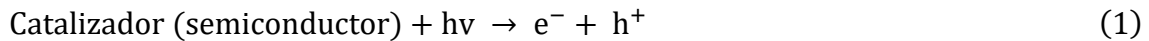
Figura 2.1. Procesos químicos en el semiconductor durante la irradiación con energía suficiente para provocar la formación del par electrón-hueco.

Cuando el fotocatalizador es irradiado con fotones cuya energía es mayor que su ancho de banda ($h\nu \geq E_g$), la absorción de los fotones promueve el salto de un electrón de la banda de valencia a la de conducción, generando pares electrón-hueco. Si el semiconductor tiene especies adsorbidas en su superficie se produce la transferencia de los electrones de la banda de conducción hacia las moléculas aceptoras (con potencial redox menos negativo que el de los e^-), mientras que

moléculas oxidantes (con potencial redox menos positivo que el del h^+) ceden electrones a los huecos de la banda de valencia. Si no han sido previamente capturados, transferidos o separados por un campo eléctrico (fotoelectrocatalisis), electrones y huecos se recombinan en tiempos del orden de los nanosegundos, similares a los de los procesos redox, siendo ésta la principal causa del bajo rendimiento fotónico de las reacciones fotocatalíticas, ya que se pierde parte de la energía suministrada (Portela, 2008).

El siguiente mecanismo se emplea para la mayoría de los semiconductores, sin embargo no toma en cuenta los compuestos intermediarios formados entre las reacciones y sus efectos en el desempeño fotocatalítico.

Cuando la energía incurre sobre la superficie del semiconductor se genera el par $e^- - h^+$:



El h^+ en la banda de valencia al entrar en contacto con la solución genera:



La demasía de e^- en la banda de conducción excita una reacción con el oxígeno molecular para crear radicales superóxido y peróxido de hidrogeno:



El superóxido como el peróxido de hidrogeno son precursores del radical hidroxilo:





El radical $\text{OH}\cdot$ es la principal especie oxidante responsable de la fotodegradación de la mayoría de los compuestos orgánicos. El radical $\text{OH}\cdot$ ataca la molécula orgánica, abstrayendo un protón (H^+) para generar un radical orgánico $\text{R}\cdot$:



El radical orgánico formado reacciona con el oxígeno disponible y se oxida para generar el radical peroxiacil:



El radical peroxiacil reacciona nuevamente con el oxígeno y se descompone en dióxido de carbono, agua más otros compuestos inorgánicos altamente oxidados:



Los procesos fotocatalíticos son procesos complejos que dependen de la magnitud de variables, las cuales pueden modificar los procesos de adsorción-desorción, los fenómenos de transporte (transferencia de materia y de energía radiante) o la cinética intrínseca de la reacción, lo que dificulta enormemente el conocimiento detallado y la comparación de procesos catalíticos llevados a cabo en condiciones diferentes, y por consiguiente tanto al análisis como al diseño de fotorreactores. (Portela, 2008).

2.3 Semiconductor

Los criterios más importantes para la selección del semiconductor son:

- Inercia química: resistencia a la fotocorrosión, al ataque de los reactivos e insolubilidad en agua.
- Potencial redox de la banda de conducción suficientemente positivo para oxidar los hidroxilos o el contaminante directamente y potencial redox de la banda de valencia suficientemente negativo para reducir el oxígeno o la especie que se requiera reducir.
- Ancho de banda que permita la activación de la luz solar, es decir, con radiación visible o UVA.
- Baja toxicidad.
- Bajo costo.

Se han ensayado múltiples compuestos como fotocatalizadores, que son poco eficientes o poco estables. Para mejorar la eficiencia fotocatalítica de la luz del sol, se han reportado estudios prometedores para reducir la banda gap de los semiconductores entre ellos CdS, Fe₂O₃, Cu₂O y In₂O₃, que responden al rango de luz visible (Li et al., 2015).

2.3.1 Semiconductores tipo N y Tipo P

En la práctica, para mejorar la conductividad eléctrica de los semiconductores, se utilizan impurezas añadidas voluntariamente. Esta operación se denomina impurificación, utilizándose dos tipos de impurezas pentavalentes y trivalentes.

2.3.1.1 Conducción en semiconductores N

Son semiconductores N a los que se les ha añadido una pequeña sustancia pentavalente (cinco electrones en la capa de valencia), llamada impureza. Si la adición se hace correctamente, se produce una aleación o disolución sólida, en la que la estructura cristalina no se altera. Pero en algunos lugares de la red, aparecen átomos pentavalentes. En un semiconductor tipo N el número de electrones es mayor que el número de huecos. Esto no quiere decir que la carga neta de un semiconductor tipo N sea negativa (Figura 2.2). Un semiconductor siempre debe tener una carga neta igual a cero. En efecto, cuando se rompe un enlace y aparece un electrón de conducción, el átomo correspondiente queda ionizado con carga positiva y la carga neta siempre es cero. Los átomos ionizados están fijos a la red y

no contribuyen a la conducción. Así a temperatura ambiente en un semiconductor tipo N, hay más electrones que huecos y la conducción se realiza principalmente por los electrones (Espí et al., 2006).

2.3.1.2 Conducción en semiconductores P

Son semiconductores P a los que se les ha añadido una pequeña cantidad de sustancia trivalente (tres electrones en la capa de valencia). Si la adición se hace correctamente, se produce una aleación o solución sólida en la que la estructura cristalina no se altera, pero en algunos lugares de la red, aparece un átomo de tipo trivalente. Esto quiere decir que en los enlaces donde haya un átomo de impureza faltara un electrón, es decir hay un hueco (Figura 2.2). Así, a temperatura ambiente, en un semiconductor de tipo P, hay más huecos que electrones y la conducción se produce principalmente por medio de huecos (Espí et al., 2006).

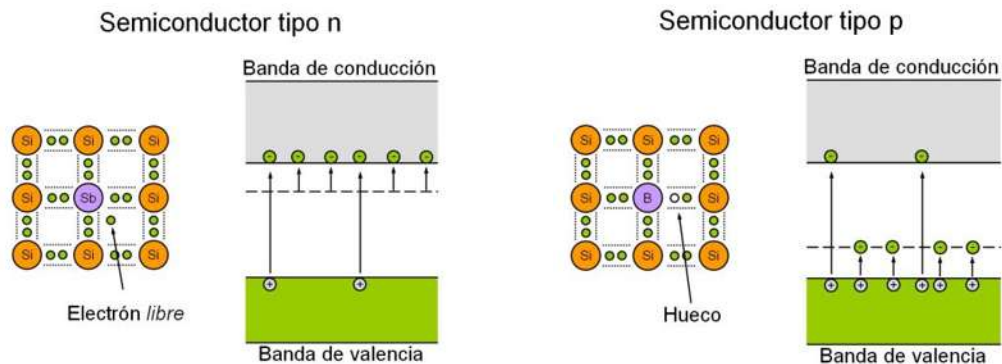


Figura 2.2. Esquemas de semiconductores tipo n y p.

Un cristal real tiene una superficie con aproximadamente 10^{15} átomos/cm². Los orbitales de estos átomos y los enlaces entre ellos con los primeros vecinos debajo de la superficie son diferentes a los del seno del material. La sola existencia de la superficie introduce estados localizados o estados superficiales intrínsecos. Algunos de estos estados localizados tienen energías dentro de la brecha de energía entre la banda de conducción y la de valencia, lo cual refleja el debilitamiento de las uniones con respecto al seno del sólido. Además, la superficie puede presentar defectos, impurezas o especies adsorbidas que también introducen estados

localizados o estados superficiales extrínsecos. Sólo los estados superficiales con energías dentro de la brecha de energía influyen sobre las propiedades eléctricas y catalíticas del material; pueden ser centros de recombinación, reduciendo el camino libre medio de electrones y huecos; pueden actuar como trampas de portadores, modificando la distribución de potencial en la superficie (Candal et al., 2004).

2.4 Parametros que influyen en la fotocatalisis

Existen varios parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de óxido-reducción fotocatalítico y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. A continuación se mencionan algunos de los más importantes.

2.4.1 Características y concentración del catalizador

Las características principales para un fotocatalizador deben ser una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, una forma esférica de las partículas y la ausencia de porosidad interna. La anatasa parece ser la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares hueco-electrón (Ohtani, 2011).

2.4.2 Temperatura

En términos generales, el proceso fotocatalítico no se ve muy influenciado por la temperatura. Esto se debe a que la energía de activación del semiconductor es mucho mayor que la energía de activación térmica, por lo que el proceso de generación del par electrón-hueco recae por completo en ella. Así, no resulta necesaria la aplicación de calor al sistema (Castellar y Osorio, 2012).

2.4.3 pH

En términos generales, el proceso de fotocatalisis está más favorecido para medios con pH entre 3 y 5. Su importancia recae en cómo afecta a las propiedades superficiales del catalizador, así como a la especie química a degradar,

traduciéndose estas alteraciones en la velocidad de oxidación del contaminante y en la tendencia a flocular por parte del catalizador (Blesa, 2001).

2.4.4 Flujo de radiación

Se ha demostrado, para todo tipo de reacciones fotocatalíticas, que la velocidad de reacción r es proporcional al flujo radiante Φ . Esto confirma la participación de cargas eléctricas fotoinducidas (electrones y huecos) en el mecanismo de la reacción. Sin embargo, por encima de cierto valor, que se estimó alrededor de los 25 mW/cm² (Herrmann, 1999), la velocidad de reacción r se vuelve proporcional a $\Phi^{1/2}$, lo que indica que la velocidad de formación de pares electrón-hueco es mayor que la velocidad fotocatalítica, la utilización óptima de la energía de la luz corresponde al dominio dentro del cual la velocidad de reacción es proporcional al flujo de radiación Φ (Castellar y Osorio, 2012).

2.5 Aplicaciones de la fotocatalisis

La fotocatalisis se puede emplear para la oxidación de múltiples compuestos orgánicos e inorgánicos, lo que la convierte en una tecnología muy interesante para reducir la contaminación del aire o del agua. Desde los primeros ensayos hechos a finales de los años 70 en aguas (eliminación de PCBs y cianuro) y ya en los años 80 también en aire (eliminación de tolueno), se han investigado un gran número y tipo de compuestos.

La eficiencia de los procesos fotocatalíticos de descontaminación depende de numerosos factores, los principales son:

- Naturaleza y concentración del contaminante.
- Tipo y método de preparación del catalizador.
- Fuente de radiación empleada.
- Condiciones operativas (temperatura, humedad, caudal, etc.).
- Configuración del reactor, el fotocatalizador y la fuente de radiación.

2.6 Procesos hidrotérmicos

Los procesos hidrotérmicos se utilizaban tradicionalmente para materiales zeotipo meta-estables, como los aluminosilicatos, aluminofosfatos, sílices

mesoporosas, etc. Entre las diversas tecnologías disponibles hoy en procesamiento de materiales avanzados, los procesos hidrotérmicos ocupan un lugar único debido a sus ventajas con respecto a las tecnologías convencionales (Beale y Sankar, 2003).

El tratamiento hidrotérmico de materiales avanzados presenta numerosas ventajas y se pueden utilizar para dar alta pureza al producto, homogeneidad, simetría de cristal, compuestos estables con propiedades únicas, distribución de tamaño de partículas estrechas, menor temperatura de sinterización, una amplia gama de composiciones químicas, requisitos de energía más bajos, tiempos de reacción más rápidos, bajo tiempo de residencia, así como para el crecimiento de cristales con modificaciones polimórficas, el crecimiento de cristales con baja a ultra baja solubilidad, y una serie de otras aplicaciones. (Byrappa y Adschiri, 2007).

2.7 Síntesis en microondas

En la radiación de microondas, a diferencia de la calefacción convencional, la transferencia de energía no se produce por convección o conducción, sino por pérdidas dieléctricas. Por lo tanto, que la energía de microondas se convierta en calor depende de las propiedades dieléctricas del disolvente o reactivo empleado. A menores valores de constante dieléctrica, la absorción será más eficiente favoreciendo un rápido calentamiento. (Bazán et al., 2012).

El origen de este calentamiento nace de la interacción del campo eléctrico con las moléculas o partículas que tienen una distribución de carga no nula (Figura 2.3), bien desplazándolas de lugar (fenómeno de conducción), bien haciéndolas girar alrededor de su posición de equilibrio (fenómeno de polarización) (Díaz et. al, 2004). El campo eléctrico oscilante es aplicado a un componente dieléctrico polar, y el campo obliga a los dipolos a alinearse (polarizarse). El cambio en la polarización genera una corriente de desplazamiento en el material dieléctrico generando calor (Reyes et al., 2010).

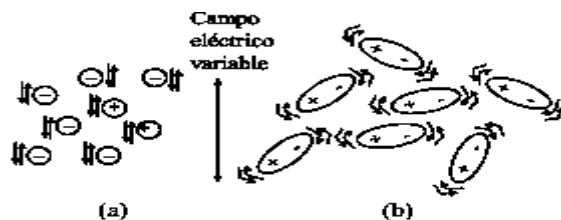


Figura 2.3. Efecto molecular de la interacción del campo eléctrico con la materia: a) redistribución de la carga, b) redistribución dipolar.

En los últimos años, se ha apostado por la radiación microondas en síntesis de muchos materiales porosos debido a las ventajas tales como el drástico acortamiento de los tiempos de síntesis y de los tiempos de cristalización; la selectividad de fases, la variedad de morfologías y tamaños que se pueden obtener. Una ventaja adicional es la facilidad para evaluar los parámetros de reacción (Klinowski et al., 2011). Así mismo este método permite obtener compuestos más homogéneos, con mayor rendimiento, reproducibilidad; así como un ahorro energético y económico (Xie et al., 2008).

2.8 Estructura del grafeno

El grafeno fue obtenido por Geim y Novoselov (Beltrán et al., 2011). El grafeno es una nanoestructura bidimensional de una sola capa de átomos de carbono, fuertemente cohesionados, con enlaces C-C sp^2 (Liu et al., 2016), dispuestos en una red cristalina ligeramente ondulada y con una configuración atómica hexagonal (Sadhukhan et al., 2016) (Figura 2.4). De estas características se derivan sus excepcionales propiedades tales como su gran área superficial de hasta $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ (Yang et al., 2016), alta conductividad eléctrica, estabilidad. Así mismo es posible sintonizar algunas de sus características superficiales (Ye et al., 2014), lo cual se observó desde los primeros reportes dedicados a su estudio (García, 2010). En años recientes se han estudiado intensamente sus propiedades relacionadas con una amplia gama de aplicaciones. Entre las cuales se puede mencionar la electrónica (Chen et al., 2012), la optoelectrónica (Huang et al., 2011), la catálisis (Jacob et al., 2015) y el almacenamiento de energía (Huang et al., 2014).

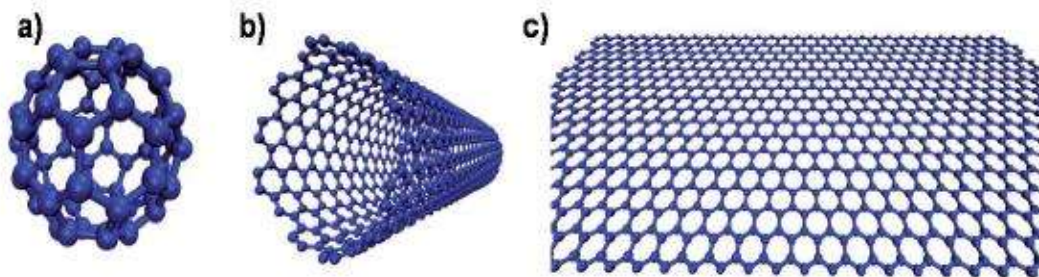


Figura 2.4. Representaciones esquemáticas de alótropos del carbón a nivel nanométrico (a) fullereno, (b) nanotubo de carbón y (c) grafeno.

2.8.1 Comportamiento metálico del grafeno y el efecto del campo eléctrico

El grafeno presenta propiedades que corresponden a los metales: se comporta como un semiconductor de gap variable o como semimetal de muy pequeño traslape, lo que convierte al grafeno en un excelente conductor, mientras que otros materiales bidimensionales (Bi_2 , Sr_2 , CaCu_2O_x) se comportarían como altamente aislantes para tales efectos (Novoselov et al., 2004), la ausencia de una brecha de energía intrínseca en el material hace que sus aplicaciones puedan darse en dispositivos electrónicos (Tang et al., 2014).

2.8.2 Los electrones del grafeno

En el caso de materiales constituidos por átomos que no tienen sus capas electrónicas completas, existen huecos (ausencia de electrones en la banda de valencia) que también pueden separarse de los núcleos si se les adiciona energía. En el grafeno los electrones o huecos se comportan como partículas que se mueven a una velocidad constante, viajando distancias del orden de micras (1×10^{-6} m) sin sufrir dispersión. Este hecho determina valores de la movilidad de los electrones que a temperaturas de 4 K pueden sobrepasar $200\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ en comparación a los $140\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ en el silicio (Novoselov et al., 2005).

Los portadores de carga del grafeno se mueven de esa manera debido a su estructura electrónica. En un material convencional, la relación de dispersión de energía de un electrón o hueco es del tipo parabólico/cuadrática; en el grafeno, la relación de dispersión de la energía alrededor del nivel de Fermi que define la

energía más alta de los orbitales moleculares ocupados por los electrones a la temperatura de 0 K es aproximadamente lineal. (Méndez et al., 2012)

2.9 Molibdato de Bismuto

Los molibdatos de bismuto tiene un formula química general $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$ donde $n = 1, 2$ o 3 , y corresponden a $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$. El molibdato de bismuto ha recibido mucha atención durante las últimas décadas, debido a que cuenta con propiedades catalíticas selectivas importantes (Tan et al., 2010), y su impurificación con iones metálicos, ha sido objeto de un interés considerable debido a su aplicación catalítica en la oxidación selectiva (Beale y Sankar, 2003).

Así mismo es efectivo en la degradación de compuestos orgánicos, bajo irradiación de luz ultravioleta (Zhang et al., 2010), en los últimos años la degradación de indicadores como azul de metileno, naranja de metilo y rodamina B han sido llevados a cabo por este compuesto (Luévano et al., 2014); en el tratamiento de aguas el molibdato de bismuto cuenta con tres fases polifórmicas: α , β y γ (Jung et al., 2008), siendo la fase γ (Figura 2.5) la que presenta mayor actividad catalítica (Wei et al., 2015).

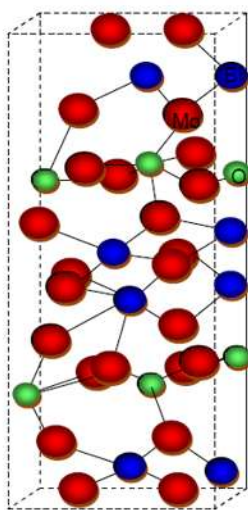


Figura 2.5. Fase cristalina γ – Bi_2MoO_6 .

2.10 Impurificación con nitrógeno

La impurificación con nitrógeno ha sido una manera eficaz de adaptar las propiedades del grafeno y hacer que su uso sea potencial para diversas aplicaciones. Tres configuraciones de unión comunes se obtienen normalmente cuando el grafeno se impurifica con nitrógeno: N-piridínico, N-pirrólico y N-grafítico, algunos métodos de impurificación de grafeno con nitrógeno se muestran en la Tabla 2.2 (Wang et al., 2012).

Tabla 2.2. Métodos de impurificación con nitrógeno en el grafeno.

No.	Método de síntesis	Precusores	N contenido %	Aplicaciones
1	CVD	Películas de Cu sobre Si como catalizador, CH ₄ /NH ₃	1.2-8.9	FET
2	CVD	Hojas de Cu como catalizador, NH ₃ /He	1.6-16	ORR
3	CVD	Películas de Ni sobre SiO ₂ /Si como catalizador, NH ₃ /CH ₄ /H ₂ /Ar	4	ORR
4	CVD	Hojas de Cu como catalizador, acetronitrilo	9	Batería de Litio
5	CVD	Hojas de Cu como catalizador, piridina	2.4	FET
6	Segregación de crecimiento	C contenido en Ni sobre N contenido en Boro	0.3-2.9	FET
7	Solvotérmico	Li ₃ N/CCl ₄ o N ₃ C ₃ Cl ₃ /Li ₃ N/CCl ₄	4.5 o 16.4	ORR
8	Descarga de arco	Transformación de nanodiamante/He/Piridina	1.4	
9	Tratamiento térmico	N ⁺ ion irradiado con grafeno, NH ₃	1.1	FET
10	Tratamiento térmico	Oxido de grafito después de expansión térmica,	2-2.8	ORR

NH ₃ /Ar				
11	Tratamiento térmico	GNR, NH ₃		FET
12	Tratamiento térmico	GO, NH ₃ /Ar (10% NH ₃)	3-5	FET
13	Tratamiento térmico	GO, NH ₃	6.7-10.78	Oxidación del metanol
14	Tratamiento térmico	GO, Melanina	7.1-10.1	ORR
15	Tratamiento de plasma	Oxido de grafito después de expansión térmica, Plasma de N ₂	8.5	ORR
16	Tratamiento de plasma	Oxido de grafito después de expansión térmica, Plasma de N ₂	3	ORR
17	Tratamiento de plasma	Grafeno sintetizado químicamente, Plasma de N ₂	1.3	Biosensores
18	Tratamiento de plasma	GO tratado primero con Plasma de H ₂ y después con Plasma de N ₂	1.68-2.51	Ultracapacitor
19	Tratamiento de plasma	Grafeno exfoliado mecánicamente o bicapa de grafeno crecido por CVD, Plasma de NH ₃		FET
20	Tratamiento con N ₂ H ₄	GO, N ₂ H ₄ , NH ₃	4.01-5.21	
21	Tratamiento con N ₂ H ₄	Oxido de grafito después de expansión térmica, N ₂ H ₄	1.04	Sensor electroquímico

Se ha demostrado que la impurificación de grafeno con nitrógeno es una manera eficaz de modificar su actividad química local y su propiedad electrónica

debido a su tamaño atómico similar en comparación con los átomos de carbono. Cada átomo de N tiene cinco electrones de valencia, que ocupan los orbitales 2s y 2p que están disponibles para formar enlaces fuertes de átomos de C (Gao et al., 2012). Sin embargo, sigue siendo un reto el preparar grafeno impurificado con nitrógeno a gran escala. La hidrazina humeante es una estrategia fácil y eficaz para la impurificación con nitrógeno (Tang et al., 2014)

2.11 Antecedentes

Se ha encontrado en la fotocatalisis una alternativa para el tratamiento de aguas residuales con mezclas complejas de contaminantes orgánicos, con la característica principal de ser poco biodegradables.

2.11.1 Uso de la fotocatalisis

La fotocatalisis fue descrita por primera vez por Fujishima y Honda en 1972, y ya que la purificación del aire y agua debe ser considerada como un reto importante en los años venideros la fotocatalisis juega un papel muy importante. Sin embargo el mecanismo para estos procesos aún no está bien detallado, y nuevos enfoques experimentales pueden ayudar a obtener una imagen más clara (Bahrini et al., 2010).

Una de las principales aplicaciones de la catálisis heterogénea y homogénea es para la degradación de colorantes. En muchos de los casos, la aplicación de estas metodologías ha llevado a la disminución de la concentración del contaminante a tratar, uno de los compuestos más usados es el TiO_2 con resultados de remoción de hasta el 98% de colorante en los efluentes (Garcés et al., 2005).

Estudiar el efecto de la concentración del óxido de aluminio en óxidos mixtos de titanio-aluminio (Lozano et al., 2006) sobre la estructura y orientación de las especies superficiales de óxidos níquel-molibdeno, resulta de gran interés, ya que se pretende ver qué efecto tienen, y así, poder ver si es factible su uso como catalizadores en la desulfuración.

Así mismo la modificación de los compuestos sigue siendo un punto clave para la mejora del proceso fotocatalítico, nanotubos de TiO_2 mejorados con óxido de

grafeno preparados por un proceso hidrotérmico mostraron una mejora de 3 veces en la eficiencia fotocatalítica sobre los nanotubos puros. Se espera que esta síntesis pueda ser una estrategia prometedora para la preparación de otros tipos de fotocatalizadores (Perera et al., 2012).

2.11.2 Degradación de clorofenoles

La descomposición de compuestos orgánicos por la luz requiere de una gran cantidad de energía, y si no se suministra adecuadamente origina una incompleta degradación de los contaminantes, y en algunos casos puede formar productos más tóxicos que el compuesto original. Para mejorar la eficiencia de la reacción, la fotólisis puede ser realizada en presencia de un semiconductor (TiO_2 , ZnO , F_2O_3) que absorbe luz, promoviendo la transferencia de electrones de la banda de conducción del metal. (Llopis et al., 1994)

Una de las primeras degradaciones fotocatalíticas fue realizada por Tseng y Huang (1991) donde se logró la completa mineralización de 3-clorofenol, 4-clorofenol, 2,4,-diclorofenol, 2-5,diclorofenol y 2,6-diclorofenol, pero no pudieron degradar pentaclorofenol.

Años después (Stafford et al., 1997.) se muestra que un catalizador como TiO_2 muestra que puede degradar el 4-clorofenol mediante fotocatalisis, incrementando pequeñas concentraciones del compuesto y de la cantidad de luz, se observó que la degradación se llevó a cabo con concentraciones altas y condiciones de baja intensidad de luz.

De igual manera la oxidación catalítica por vía húmeda es una posibilidad para la descontaminación del 2-clorofenol de aguas residuales, empleando un catalizador de $\text{CuOAl}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ preparado por el método de sol-gel. Los resultados del estudio sugieren que este sistema es una opción viable para la oxidación de clorofenoles, ya que se obtuvieron conversiones superiores al 85% y un buen desempeño cinético, lo cual permitió afirmar que los catalizadores de aluminato de cobre son activos y estables para la oxidación del 2-clorofenol en fase acuosa (Olvera et al., 2008).

La actividad fotocatalítica del γ - Bi_2MoO_6 ha sido probada para la degradación de rodamina B (RhB) (Luévano et al., 2014) en solución acuosa bajo irradiación similar a la del sol, en ausencia del fotocatalizador, la concentración RhB se mantuvo constante, lo que indica que el fotocatalizador combinado con la irradiación de la luz son necesarios para eliminar el colorante orgánico de la solución. De igual manera obtuvieron que las muestras de γ - Bi_2MoO_6 sintetizadas con ultrasonido mostraran un notable aumento de la actividad fotocatalítica para la reacción de degradación de RhB.

2.11.3 Obtención de materiales por microondas

Desde el primer dispositivo generador de radiación por microondas llamado magnetron creado por Randall y Booth en la Universidad de Birmingham durante la Segunda Guerra Mundial hasta nuestros días el uso de la radiación por microondas se ha extendido en todo el mundo (Carballido, 2007).

El primer trabajo de aplicación de microondas en síntesis fue realizado por Vanderhoffen 1969 para la polimerización de monómeros vinílicos solubles en agua (Carballido, 2007).

Vasilievna y Robledo en 2004, obtuvieron nanoestructuras de carbón mediante el calentamiento por irradiación de microondas, volatilizaron polvo de grafito en un microondas de tipo doméstico y utilizando cuarzo como portamuestras para la sublimación del carbono y la acumulación de las nanoestructuras, además para optimizar la sublimación se utilizó como catalizador pintura de plata.

Martínez en 2007 sintetizó nanopartículas semiconductoras de CdS por medio de microondas, utilizó Tioacetamida (TAA) y CdCl_2 como precursores, controló térmicamente el microondas a una potencia de 1000W, con un tiempo de 60 segundos y ajustó el pH a diferentes valores (Martínez et al., 2007).

La preparación hidrotérmica es uno de los métodos adecuados para la preparación de cristales anisotrópicos ya que el crecimiento es influenciado por condiciones tales como temperatura, composición del precursor dependiendo del

tamaño, forma, orientación, alineación y dimensionalidad deseada (Amano et al., 2008).

Un método hidrotermico (Wei et al., 2015) fácil y simple para la preparación de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ en nanoplacas es utilizando nanovarillas $h\text{-MoO}_3$ como precursores con diferente tensoactivos, tales como bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), dodecilsulfato de sodio (SDS), polivinilpirrolidona (PVP-30). El análisis de las muestras mostró que el $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ cuenta con una morfología de cuadrados laminares.

Capítulo 3. Metodología Experimental

En el presente capítulo se describe la metodología utilizada para la obtención de los diferentes materiales utilizados en el estudio de la degradación del 2-clorofenol. Así mismo, se describe cada técnica utilizada para efectuar la caracterización de los sistemas fotocatalíticos en estudio.

3.1 Preparación de los catalizadores

En este apartado se describe la elaboración de los materiales, así mismo se menciona como se realizó la impurificación y la técnica utilizada para soportar los materiales.

3.1.1 Molibdato de bismuto

El método de co-precipitación radica en preparar dos soluciones, en la primera se disolvió 1.5789g de $(\text{BiNO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL de etilenglicol, y en la solución 2 se disolvió 4.0081g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ en 20 mL de agua, todo esto bajo agitación vigorosa y constante (Wang et al., 2012). Posteriormente se llevó al microondas a 150 °C durante 20 min con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, para luego ser calcinado a 500 °C durante 4 h.

3.1.2 Óxido de grafeno

Para la elaboración del óxido de grafeno (OG) se utilizó el método de Hummers modificado (Chen et al., 2013), se colocó en un vaso de precipitado de 1L 70 mL de H_2SO_4 y se agregaron 3 g de grafito, posteriormente se agregó 9 g de KMnO_4 sin que la mezcla pasará de 20 °C y se agitó durante 10 min. Posteriormente se mantuvo la mezcla en agitación en un baño de aceite durante 30 min a 40 °C, pasado ese tiempo se añadió 150 mL de agua (da un color marrón) y se agitó durante 15 min a 95 °C. Finalmente se añadió 500 mL de agua y lentamente se agregaron 15 mL de H_2O_2 , se agitó durante 10 min.

La neutralización de la solución anterior se llevó a cabo con una solución de 250 mL de HCl al 10%, se lavó y centrifugó con agua hasta un pH neutro. Finalmente se secó a 90°C durante 24h (Figura 3.1).

El equipo de microondas utilizado para la síntesis de los materiales, así como para su impurificación, es un microondas marca Anton Para, modelos Synthos 3000 (Figura 3.2), la potencia fijada en el reactor fue de 600 W.

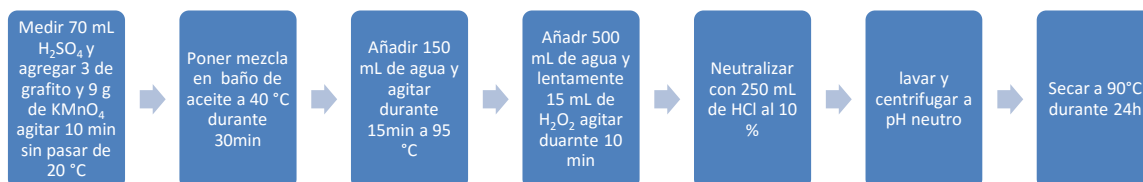


Figura 3.1. Obtención del óxido de grafeno.



Figura 3.2. Reactor de microondas Marca Anton Para modelo Synthos 3000.

3.1.3 Impurificación de Bi_2MoO_6 con nitrógeno

Se tomó un gramo de Bi_2MoO_6 al cual se le agregó directamente una solución 4M del precursor de nitrógeno (etilendiamina e hidrazina), se agitó durante 10 min. Posteriormente se colocó en el ultrasonido durante 30 min y fue llevado al microondas bajo las siguientes condiciones 90 °C, 20 min de reacción y 5 °C/min de rampa de calentamiento. La elección de las condiciones de estudio para el microondas se llevó a cabo en base a estudios realizados por este grupo de trabajo (García, 2012) Finalmente se lavó con agua destilada hasta un pH neutro, se secó a 100 °C durante 24 h (Figura 3.3).

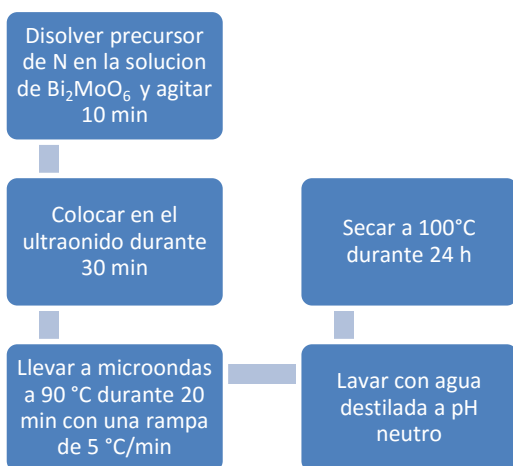


Figura 3.3. Impurificación de Bi_2MoO_6 con nitrógeno.

3.1.4 Impurificación de OG con nitrógeno

Se colocaron 0.2g de óxido de grafeno en un vaso de precipitado y se agregó alguno de los precursores de nitrógeno mencionados a continuación, en las siguientes proporciones 3 mL de etilendiamina, 3 mL de hidrazina, 10 g de urea o 10 g de tiourea (los reactivos sólidos se disuelven en agua, quedando una solución 4M); se agitó durante 30 min. Posteriormente se sometió a ultrasonido por 1 h. De igual manera fue llevado al horno de microondas a 140 °C durante 30 min. El material

resultante se lavó con agua destilada y etanol y finalmente se secó a 90 °C durante 48h (Figura 3.4).

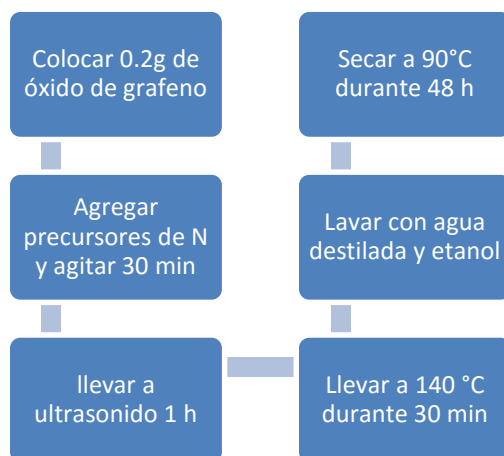


Figura 3.4. Impurificación de OG con nitrógeno.

3.1.5 Sistemas soportados

Para soportar los materiales se utilizó un baño de ultrasonido, en el cual, se colocaron viales con 5 mL de isopropanol para dispersar nuestros compuestos con una relación en peso 20% de fase activa y 80% de soporte, con lo cual se obtuvieron los sistemas N-Bi₂MoO₆/OG y Bi₂MoO₆/N-OG con cada precursor de N respectivamente. Posteriormente los sistemas fueron secados a 83 °C durante 24 h.

Posteriormente fueron caracterizados mediante las técnicas de: difracción de rayos X, microscopía de barrido, microscopía de transmisión, medición de área superficial y se llevaron a cabo pruebas de actividad fotocatalítica según se describe a continuación.

3.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica

Los estudios de la actividad fotocatalítica se realizará en dos partes, primero con el colorante azul de metileno debido a que es un colorante ampliamente utilizado como un estándar para estudios de degradación fotocatalítica, ya que su molécula es relativamente simple; y en una segunda etapa se evaluará la degradación del 2-

clorofenol. Para la degradación mediante radiación UV, se utilizó una lámpara de 200 W, la cual posee un pico de emisión en los 250 nm; la configuración del reactor se muestra en la Figura 3.5. Para la degradación en presencia de luz visible se utilizó una lámpara de halógeno de 50 W.

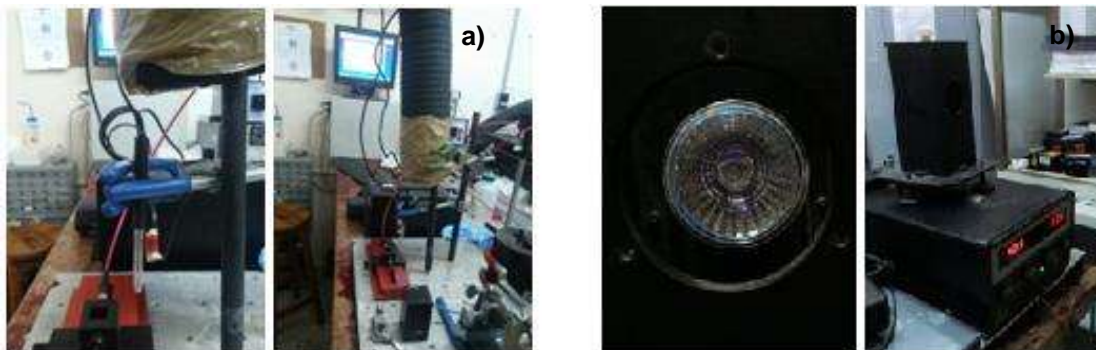


Figura 3.5 a) Lámpara de mercurio y b) lámpara de halógeno.

3.2.1 Azul de metileno

Para el estudio de actividad fotocatalítica empleando el colorante azul de metileno se preparó una solución de 20 ppm. A esta solución se agregó el catalizador a una concentración de 62.5 mg/L, se agitó durante 20 minutos sin presencia de luz para equilibrar el proceso de adsorción-desorción del colorante en la superficie del catalizador. Posteriormente la solución se irradió con luz visible de 50 watts y 12 volts. Los espectros de UV-Vis en forma de reflectancia difusa se obtuvieron mediante un equipo AvaSpec-2048 con una lámpara de deuterio halógeno (Mod Avalight DH-S-BAL) a una longitud de onda de 664nm.

3.3 Caracterización

Para la caracterización de los materiales sintetizados se utilizaron las técnicas y equipos mostrados a continuación.

3.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Para esta técnica se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo JSM-5300 JOEL Noran Instruments, con condiciones de trabajo de 20 KeV y 10^{-6} Torr (Figura 3.6). Esta técnica nos permite observar la morfología y topología de

una muestra, utilizando los electrones secundarios producidos por un haz de electrones de alta energía incidente sobre la superficie de la muestra.



Figura 3.6. Microscopio Electrónico de Barrido JSM-5300.

3.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica permite determinar la existencia de diferentes estructuras y fases en una muestra, basada en su comportamiento característico bajo la radiación de rayos X, así como los cambios en el tamaño de cristal en los principales planos cristalográficos.

La caracterización se llevó a cabo en un equipo de difracción de rayos X Philips X'Pert, $\text{CuK}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$, a 40 KV y 30 mA, con un tamaño de paso de 0.02° (2θ) en un intervalo de análisis de $10\text{-}90^\circ$ (Figura 3.7).



Figura 3.7. Equipo de Difracción de Rayos X.

3.3.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es empleada para determinar el estado químico y la composición superficial de los materiales sólidos, así como para realizar perfiles de concentración en algunos casos. El equipo utilizado es un espectroscopio de fotoelectrones de rayos X K-Alpha Thermo Scientific, con una fuente de rayos X proveniente de un monocromador de AlK α y un área de análisis de 400 μm (Figura 3.8).



Figura 3.8. Equipo de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.

3.3.4 Medición del área superficial mediante fisisorción de N₂

Esta técnica se basa en la adsorción física de un gas en una superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de N₂ gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición. Fue propuesto por Brunauer, Emmett y Teller en 1938, que explica la adsorción de gases en capas multimoleculares en sólidos, considerando superficies con grietas, hendiduras y poros.

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

Con esta técnica se obtienen espectros de absorbancia distinguiendo las transiciones electrónicas en el régimen de estudio: ultravioleta (UV 190-370 nm), visible (Vis 370-700 nm), e infrarrojo cercano. Se utilizó un equipo AvaSpec-2048 con una lámpara de deuterio halógeno (Mod Avalight DH-S-BAL) (Figura 3.9).



Figura 3.9. Equipo de reflectancia difusa.

3.3.6 Espectroscopía Raman

Los análisis de espectroscopía Raman se realizaron en un equipo Witec Alpha 300, utilizando un láser como fuente de iluminación (633 nm) y un detector CCD enfriado eléctricamente. El equipo está acoplado a un microscopio con una magnificación de 100X. Esta técnica se basa en el fenómeno de la dispersión inelástica de la luz en la interacción entre los fotones y las moléculas. Debido a la extrema sensibilidad de esta técnica con las fases cristalinas de un sólido, entrega información adicional y complementaria respecto a otras metodologías, como DRX, por ejemplo.

Capítulo 4. Resultados

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos en la investigación, divididos en tres partes caracterización de los materiales, degradación de azul de metileno y degradación de 2-clorofenol.

4.1 Caracterización de fotocatalizadores

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas empleadas para caracterizar los compuestos sintetizados.

4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las siguientes imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran las estructuras de los compuestos en los cuales se emplearan los siguientes acrónimos para hacer más ágil la lectura B: Bi_2MoO_6 , OG: óxido de grafeno, N: nitrógeno, E: etilendiamina, U: urea, T: tiourea, H: hidrazina (BOGNE, BOGNH, BOGNT y BOGNU).

Las imágenes de la Figura 4.1 (a, b) muestran que en el material se observaron aglomerados y estructuras cristalinas que oscilan entre 0.3 y $1\mu\text{m}$, de igual manera en la tercera imagen (4.1c) se apreció la forma hexagonal de los cristales.

Las imágenes de la Figura 4.2 que corresponde al grafeno mostraron aglomerados de estructuras laminares (4.2a). Se observó que el material presenta ciertos pliegues (rugosidad) (4.2b). En la tercera imagen (4.2c) se apreció que las estructuras cristalinas están bien definidas y tienen la formación laminar del grafeno.

En las imágenes de la Figuras 4.3 y 4.4 se presentan formaciones granulares de aproximadamente 10 y 20 micrómetros homogéneamente distribuidas.

Las Figuras 4.5 a 4.10 mostraron que los materiales presentan una formación laminar con tamaños de láminas rectangulares de 10 a $25\mu\text{m}$, las láminas presentan pliegues, las aglomeraciones laminares no tienen un orden aparente, ya que los tamaños de las mismas están distribuidos aleatoriamente. Se observó que los materiales se soportaron homogéneamente, variando los tamaños de la

aglomeraciones del molibdato de bismuto sobre la superficie de las láminas de grafeno, con tamaños que van desde 10 μm (Figuras 4.5, 4.6 y 4.10) a 1 o 2 μm (Figuras 4.7, 4.8 y 4.9).

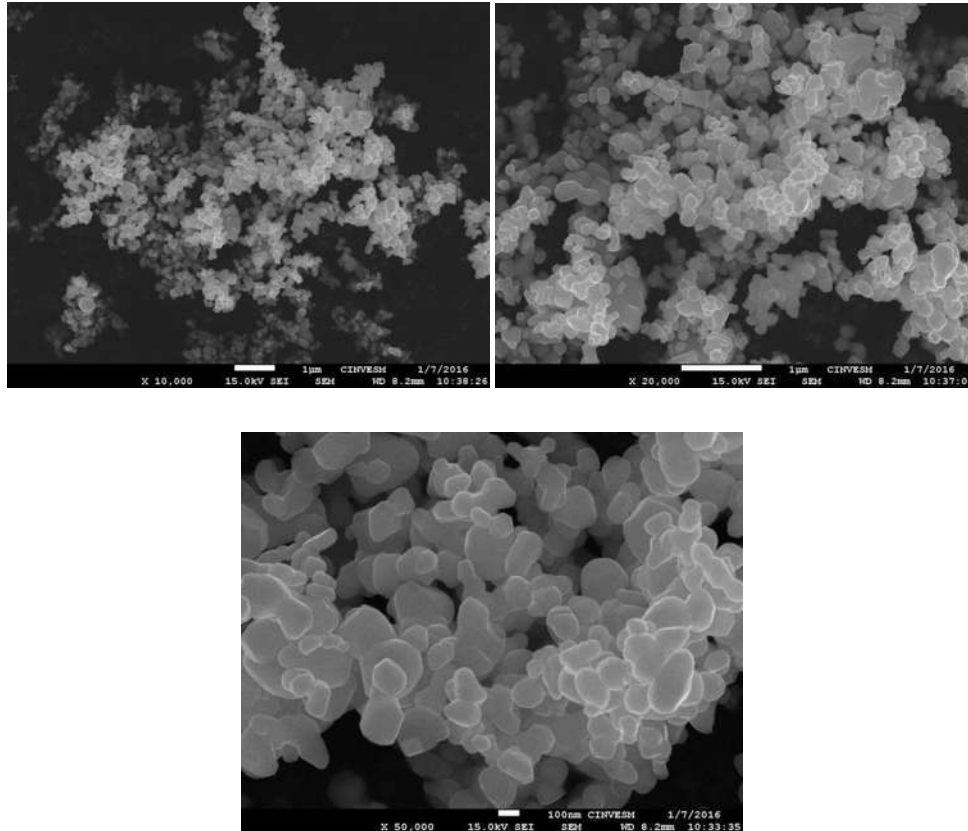


Figura 4.1. Imágenes de microscopía SEM, de Bi_2MoO_6 con incrementos 10000X, b) 20000X y c) 50000X.

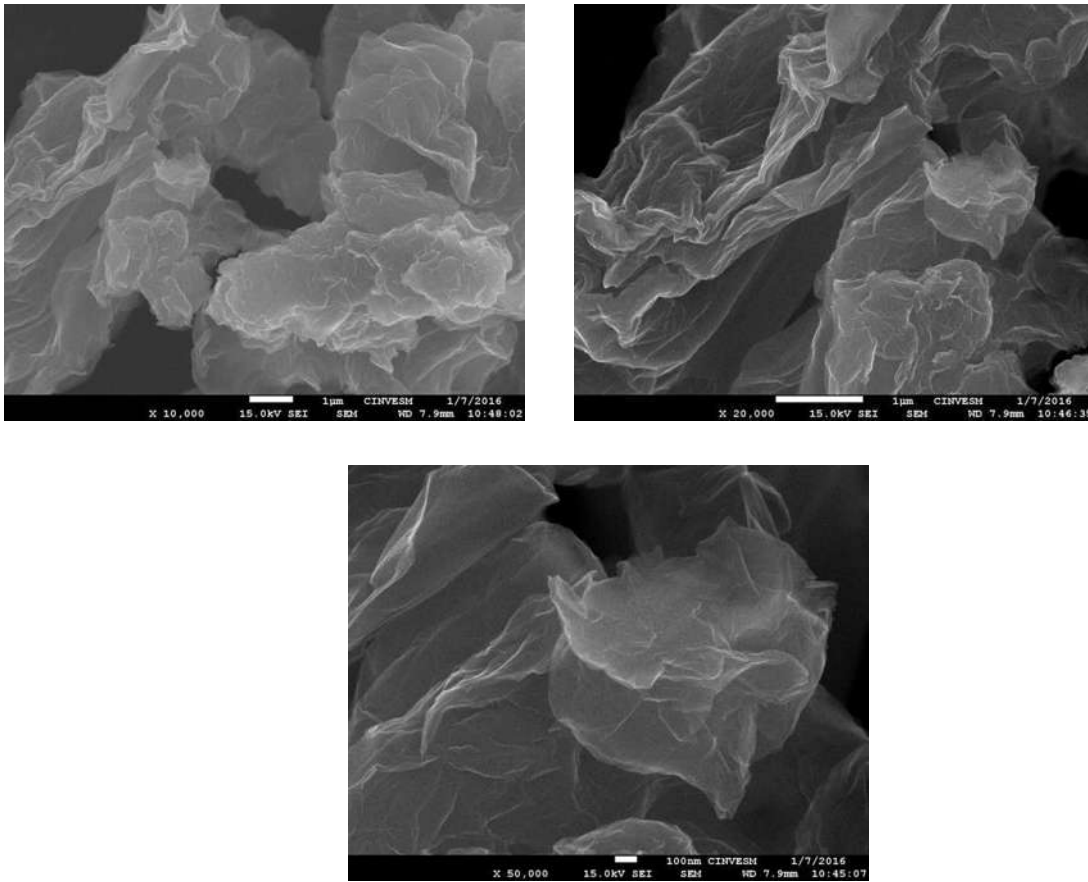


Figura 4.2. Imágenes de microscopía SEM de óxido de grafeno con incrementos 10000X, b) 20000X y c) 50000X.

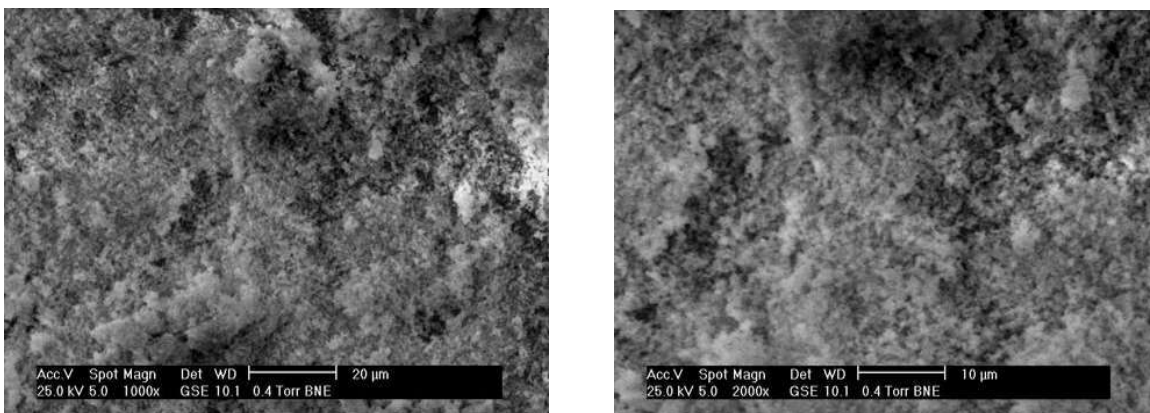


Figura 4.3. Imágenes de microscopía SEM de Bi_2MoO_6 con etilendiamina como precursor de N con incrementos 1000X, b) 2000X.

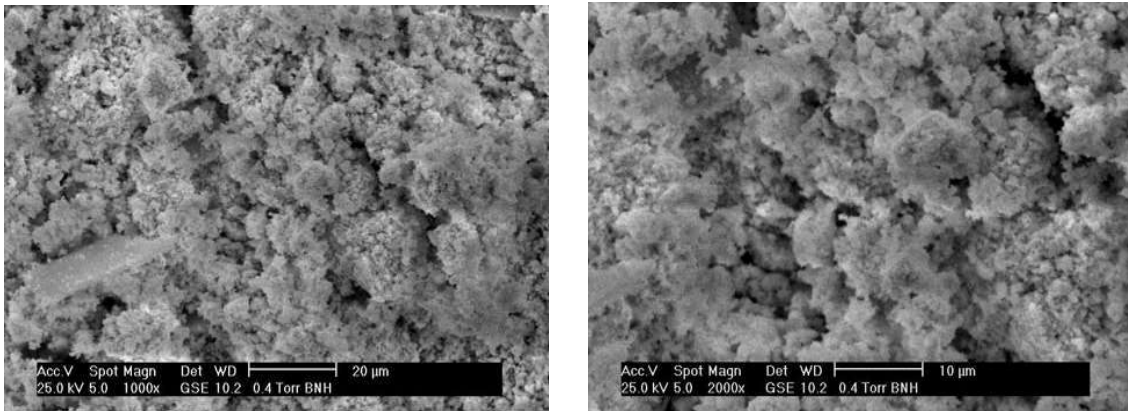


Figura 4.4. Imágenes de microscopía SEM de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N}$ con hidrazina como precursor de N con incrementos 1000X, b) 2000X.

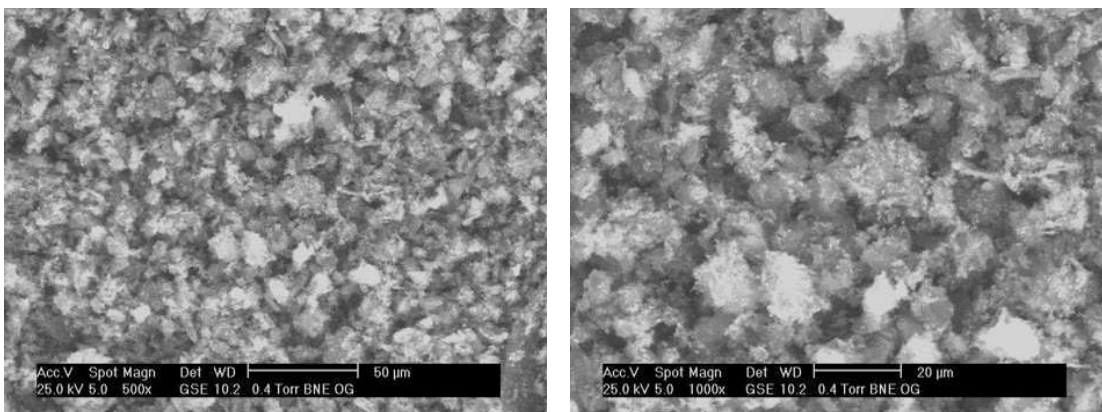


Figura 4.5. Imágenes de microscopía SEM de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ con etilendiamina como precursor de N con incrementos 500X, b) 1000X.

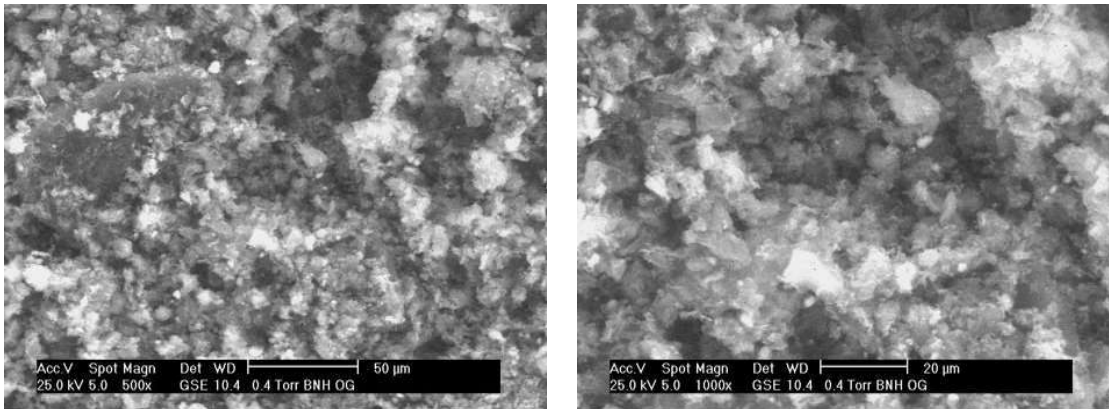


Figura 4.6. Imágenes de microscopía SEM de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ con hidracina como precursor de N con incrementos 500X, b) 1000X.

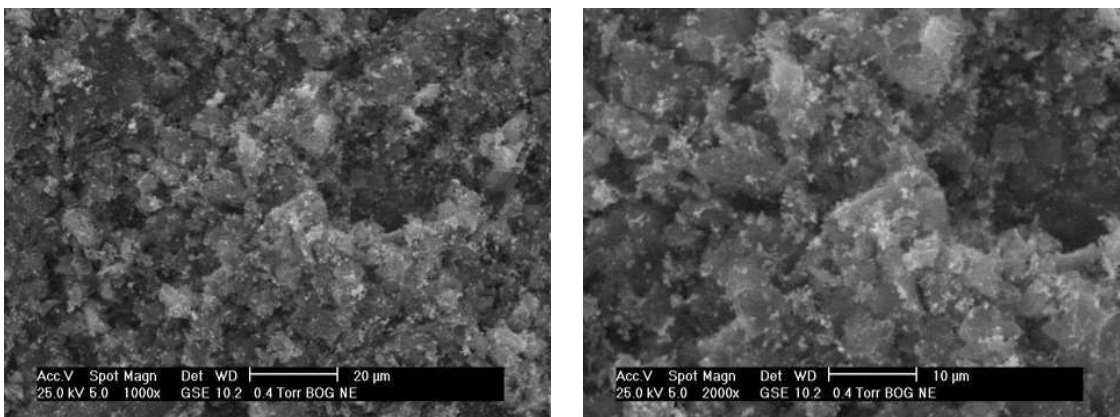


Figura 4.7. Imágenes de microscopía SEM de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{/OG-N}$ con etilendiamina como precursor de N con incrementos 1000X, b) 2000X.

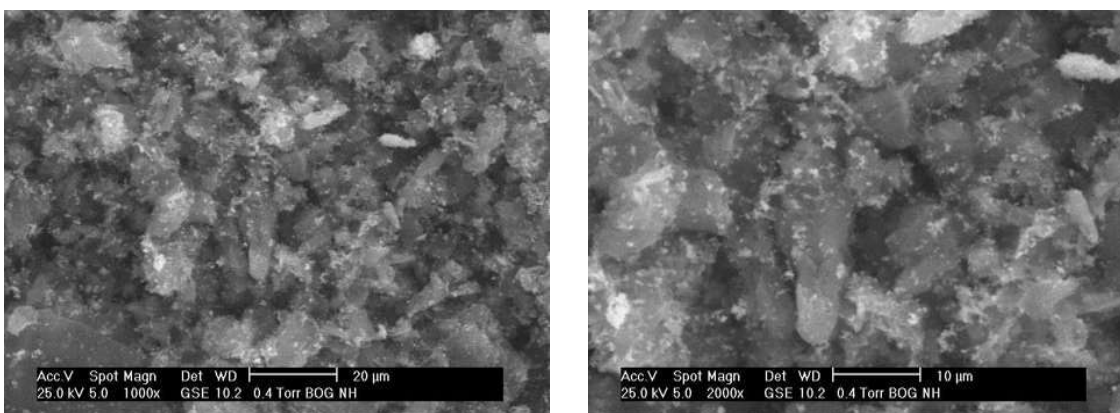


Figura 4.8. Imágenes de microscopía SEM de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{/OG-N}$ con hidrazina como precursor de N con incrementos 1000X, b) 2000X.

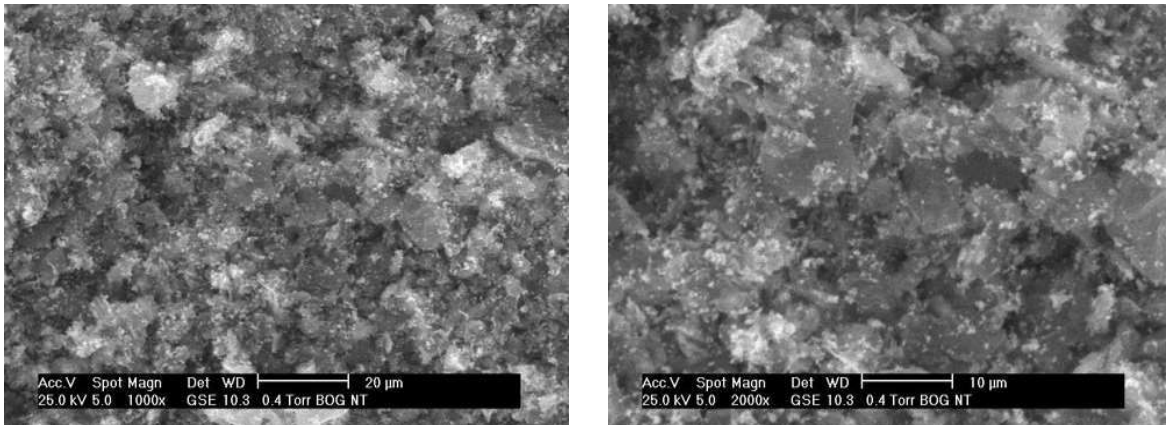


Figura 4.9. Imágenes de microscopía SEM de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{OG-N}$ con tiourea como precursor de N con incrementos 1000X, b) 2000X.

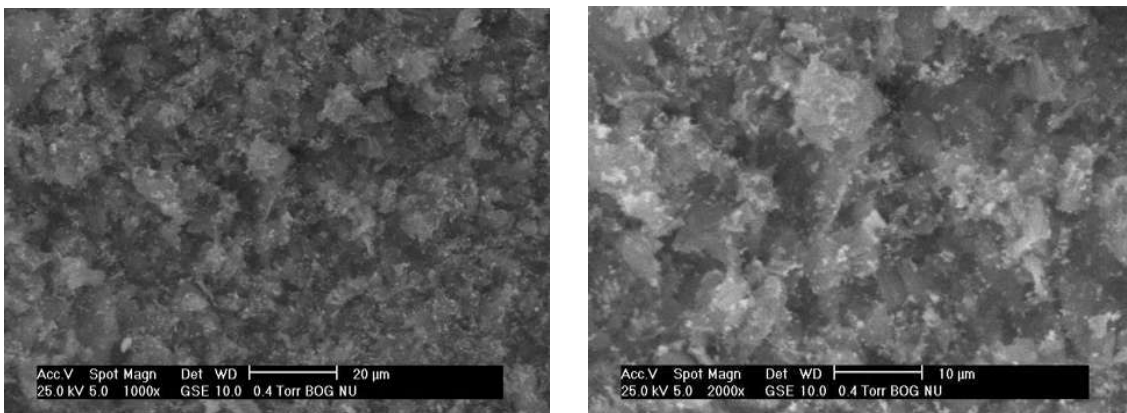


Figura 4.10. Imágenes de microscopía SEM de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{OG-N}$ con urea como precursor de N con incrementos 1000X, b) 2000X.

4.1.2 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

El análisis de EDS permitió identificar la composición elemental de nuestros materiales, cada elemento tiene una longitud de onda característica y puede ser identificado por esta. En las Figuras 4.11 a 4.19 se presentan los análisis para los materiales, mostrando los picos de los elementos en los siguientes niveles de energía respectivamente, N 0.392 keV, C 0.282 keV, O 0.523 keV, Mo 2.293 keV y Bi 2.423 keV.

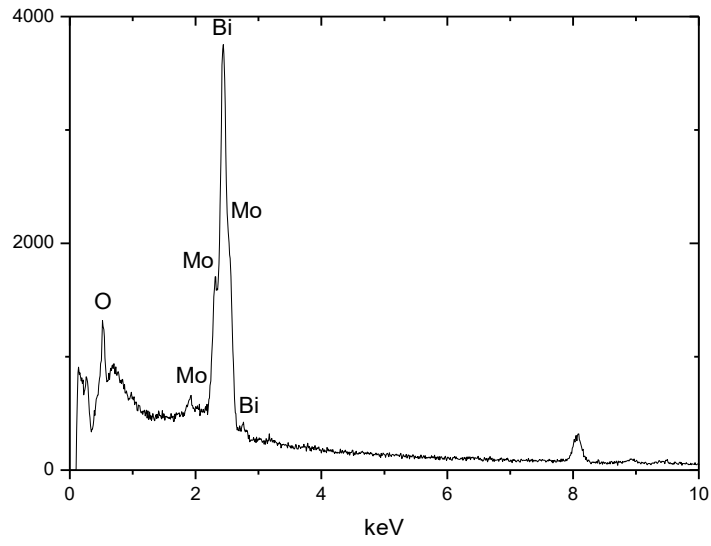


Figura 4.11. Análisis químico por EDS de Bi₂MoO₆.

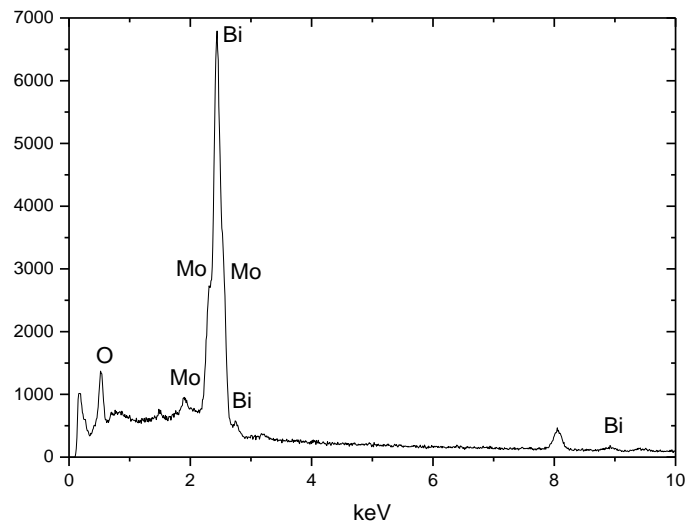


Figura 4.12. Análisis químico por EDS de Bi₂MoO₆-N con etilendiamina como precursor de N.

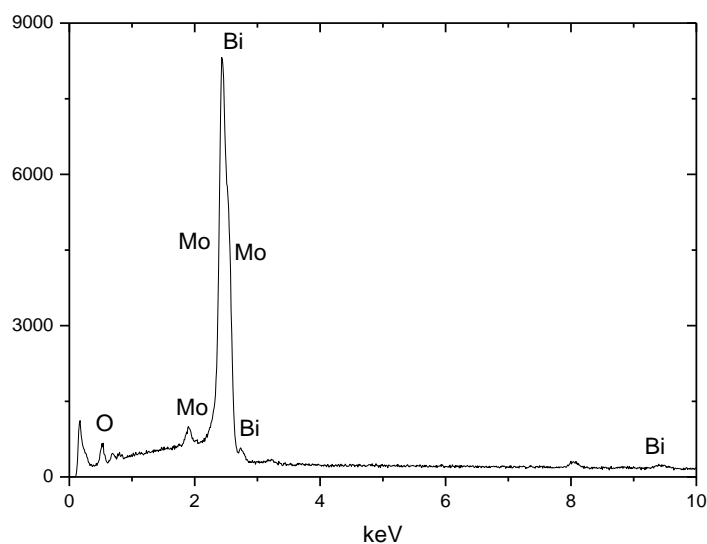


Figura 4.13. Análisis químico por EDS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N}$ con hidrazina como precursor de N.

El porcentaje en peso y atómico obtenidos por el análisis EDS, mostró los siguientes valores para el molibdato de bismuto impurificado y sin impurificar (Tabla 4.1), así como para los sistemas soportados (Tabla 4.2).

Tabla 4.1. Análisis químico por EDS para el Bi_2MoO_6 impurificado y sin impurificar.

Elemento	Bi_2MoO_6		BNE		BNH	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
N	-	-	-	-	-	-
O	22.56	75.42	19.47	71.47	5.06	39.20
Bi	15.67	8.80	17.83	10.91	6.45	8.33
Mo	61.67	15.78	62.70	17.62	88.49	52.47

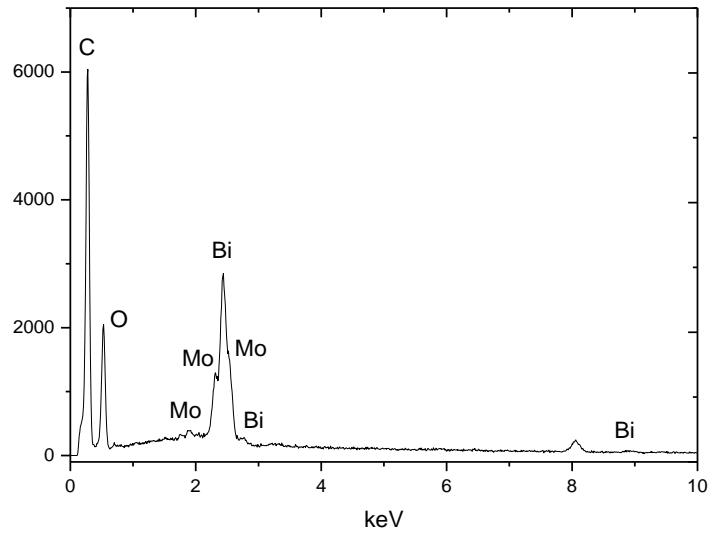


Figura 4.14. Análisis químico por EDS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ con etilendiamina como precursor de N.

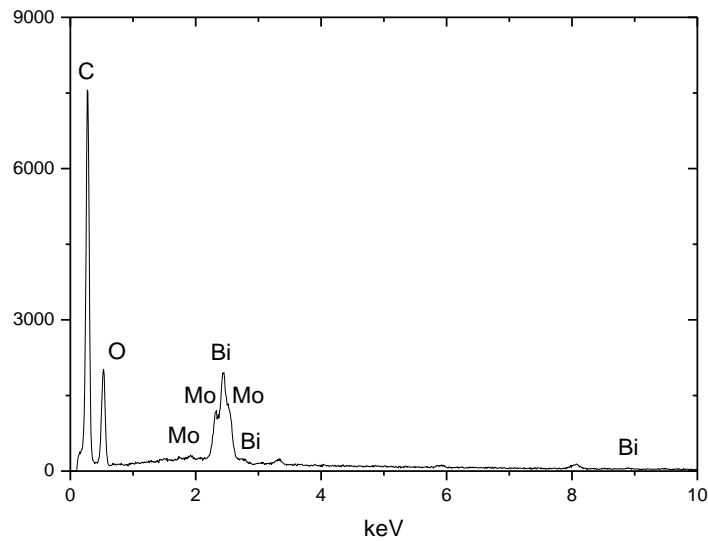


Figura 4.15. Análisis químico por EDS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ con hidrazina como precursor de N.

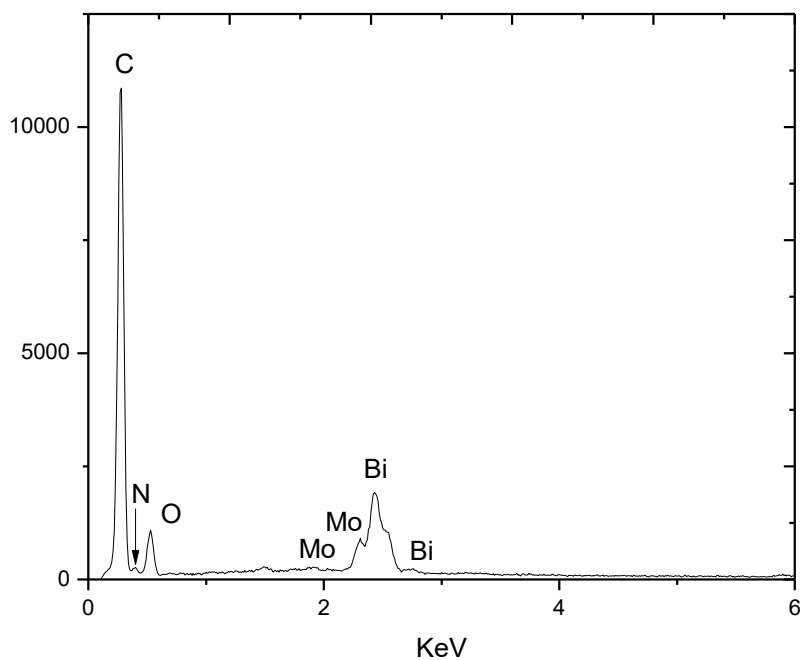


Figura 4.16. Análisis químico por EDS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{OG-N}$ con etilendiamina como precursor de N.

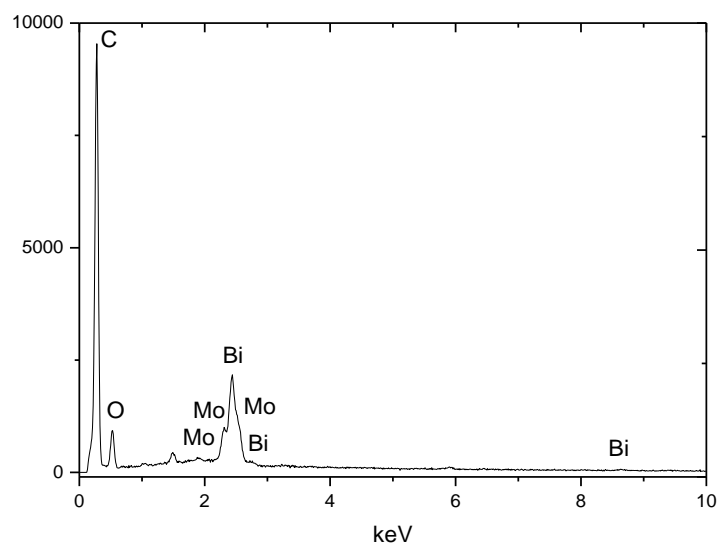


Figura 4.17. Análisis químico por EDS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{OG-N}$ con hidrazina como precursor de N.

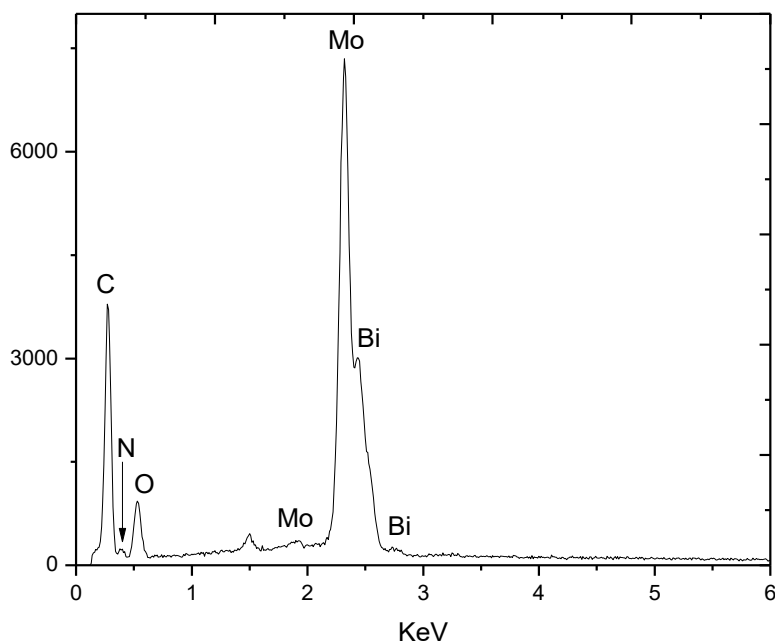


Figura 4.18. Análisis químico por EDS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{OG-N}$ con tiourea como precursor de N.

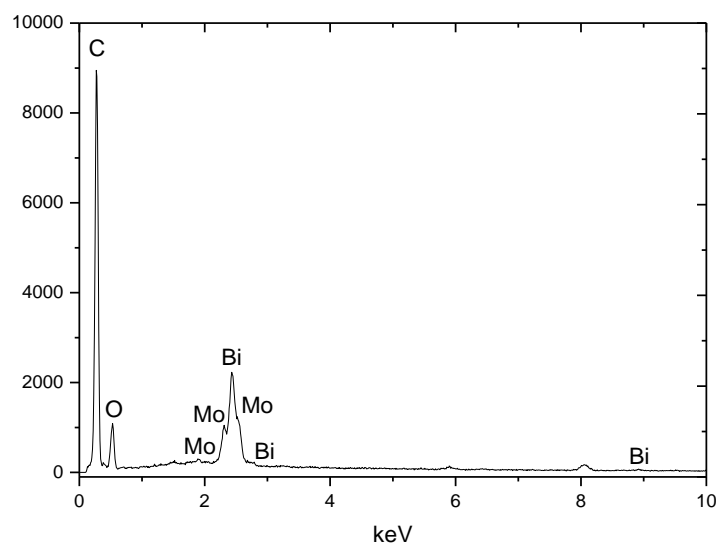


Figura 4.19. Análisis químico por EDS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{OG-N}$ con urea como precursor de N.

Tabla 4.2. Análisis químico por EDS para sistemas soportados.

Elemento	BNEOG		BNHOG		BOGNE		BOGNH		BOGNT		BOGNU	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	Peso	Atómico	Peso	Atómico	Peso	Atómico	Peso	Atómico	Peso	Atómico	Peso	Atómico
C	61.76	79.52	66.95	81.13	72.87	84.26	62.35	80.36	51.91	77.46	74.86	88.90
N	-	-	-	-	6.36	6.31	-	-	5.66	7.25	-	-
O	19.39	18.74	19.39	17.64	9.82	8.53	17.59	18.14	9.17	10.27	11.11	9.91
Bi	14.92	1.10	10.34	0.72	8.73	0.58	13.78	0.85	11.76	1.01	11.10	0.76
Mo	3.92	0.63	3.32	0.50	2.18	0.32	6.28	0.65	21.51	4.02	2.92	0.43

Los análisis mostraron que el contenido de nitrógeno se presenta en mayor proporción en los sistemas BOGNE y BOGNT. Los resultados de XPS muestran contenido de nitrógeno, lo cual no fue posible observar en los análisis EDS, debido a los límites de detección de la técnica. Por otro lado se observa que la relación en peso de nuestro soporte y fase activa es muy próxima a la relación propuesta 20:80.

4.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)

En seguida se muestran los difractogramas para el γ - Bi_2MoO_6 impurificado y sin impurificar, así como de nuestros compuestos soportados.

4.1.3.1 Molibdato de bismuto

En la Figura 4.20, se muestra el espectro para el molibdato de bismuto calcinado a una temperatura de 500°C , encontrando la fase gama (ortorrómbica) de acuerdo a la ficha técnica 84-0787 de la base de datos de los perfiles de difracción de polvos (PDF por su siglas en inglés), y su orientación principal se ubica en el plano (1 3 1), donde no se aprecian impurezas. El tamaño de cristal obtenido a esas condiciones es de 57.40 nm, el cual calculado con la ecuación de Scherrer (Khataee et al., 2009).

$$B = \frac{K \cdot \lambda}{w \cdot \cos\theta} \quad (13)$$

Donde $K=0.94$, $\lambda=0.15405$ nm, θ es el ángulo en el que se hace la medición, B es el ancho del pico a la mitad de su altura, y w es el tamaño del cristal.

La Figura 4.21b muestra el difractograma de impurificado con hidrazina donde se observan los picos característicos de la estructura cristalina ortorrómbica, sin embargo mostró un crecimiento preferencial en un plano cristalino diferente (1 4 0), el cual corresponde a la fase β - Bi_2MoO_6 . Es decir que para este caso se encuentra una mezcla de fases β - Bi_2MoO_6 y γ - Bi_2MoO_6 .

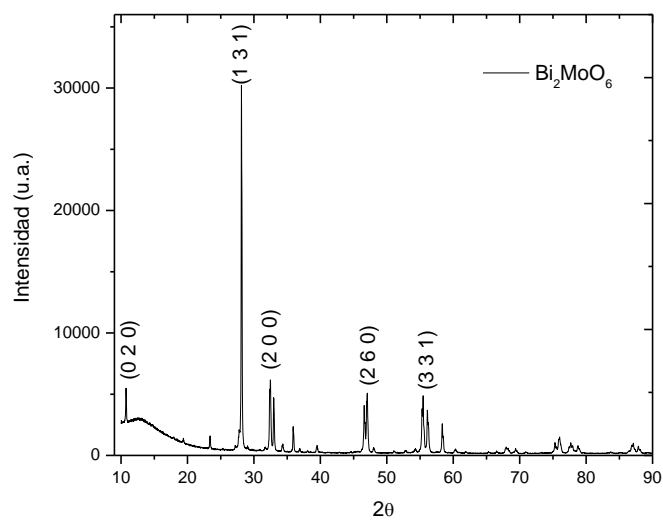


Figura. 4.20 DRX de Bi_2MoO_6 .

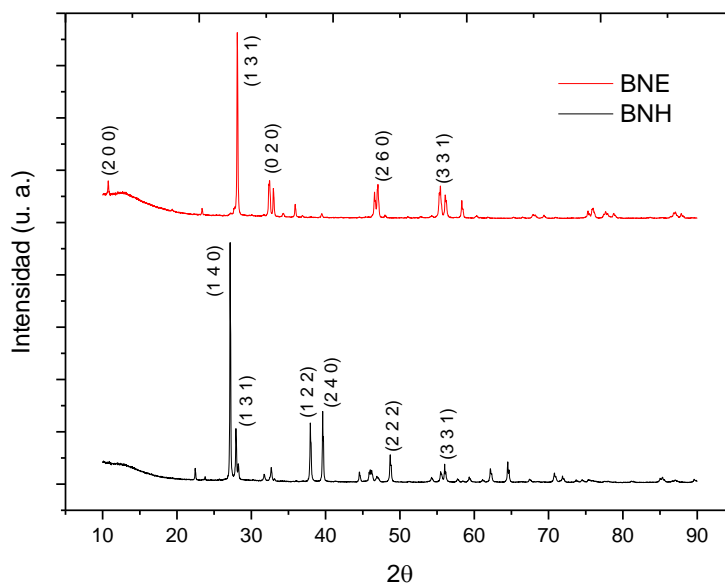


Figura 4.21. DRX de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N}$ usando como precursor de N a) etilendiamina y b) hidrazina.

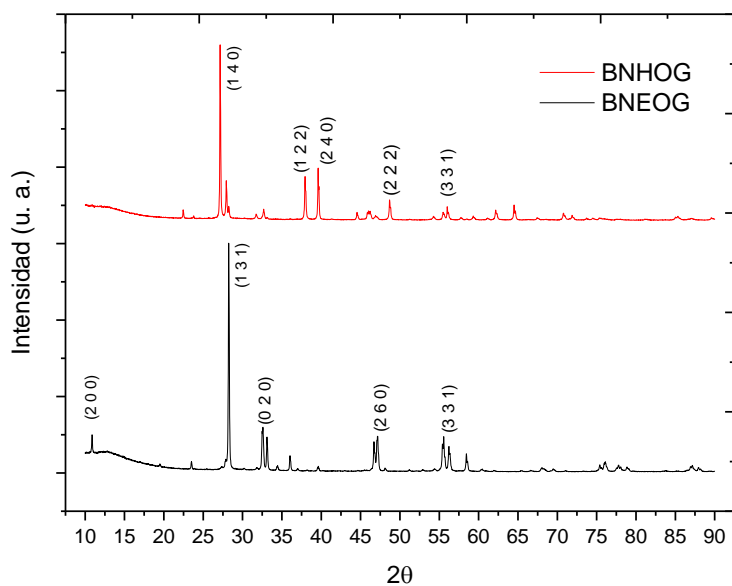


Figura 4.22. DRX de Bi_2MoO_6 -N/OG usando como precursor de N a) etilendiamina y b) hidrazina.

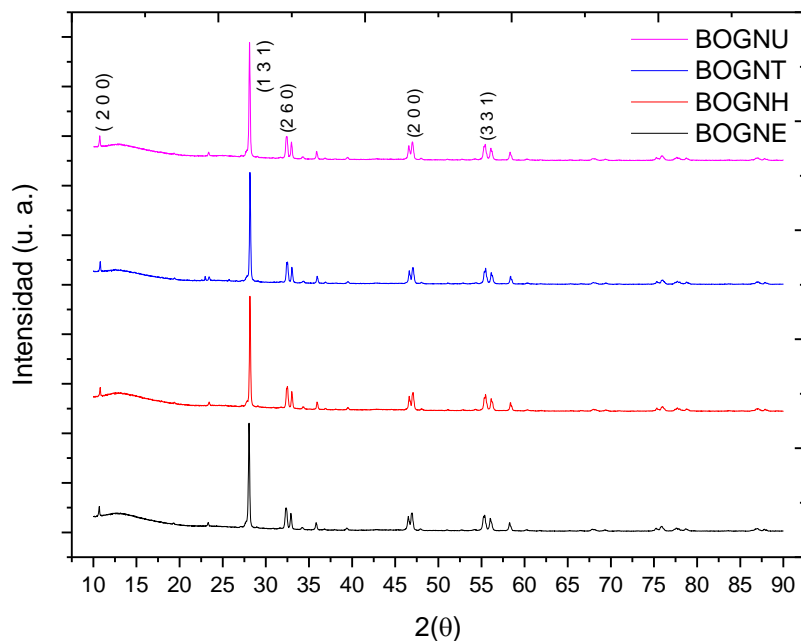


Figura 4.23. DRX de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{OG-N}$ usando como precursor de N a) etilendiamina, b) hidrazina, c) tiourea y d) urea.

En las Figuras 4.22 y 4.23 se muestran los análisis de DRX para los sistemas soportados donde se puede apreciar que los picos de difracción del Bi_2MoO_6 concuerdan con la fase ortorrómbica, solo presentando un crecimiento en un plano diferente el sistema BNHOG, por el cambio en la orientación debido a la impurificación realizada con hidrazina.

4.1.4 Espectroscopía de fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica nos permitió conocer los estados de oxidación en el que se encuentra nuestros elementos principales e impurificantes que constituyen nuestros sistemas fotocatalíticos, así como determinar si el nitrógeno de manera superficial o está dentro de la red cristalina presentes en nuestros sistemas fotocatalíticos, así como la cuantificación superficial de cada uno de los elementos que tenemos presentes en nuestros materiales. En las siguientes figuras se muestran los XPS de los compuestos de Bi_2MoO_6 , $\text{N-Bi}_2\text{MoO}_6$, N-Grafeno , $\text{N-Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Grafeno}$ y $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{N-Grafeno}$.

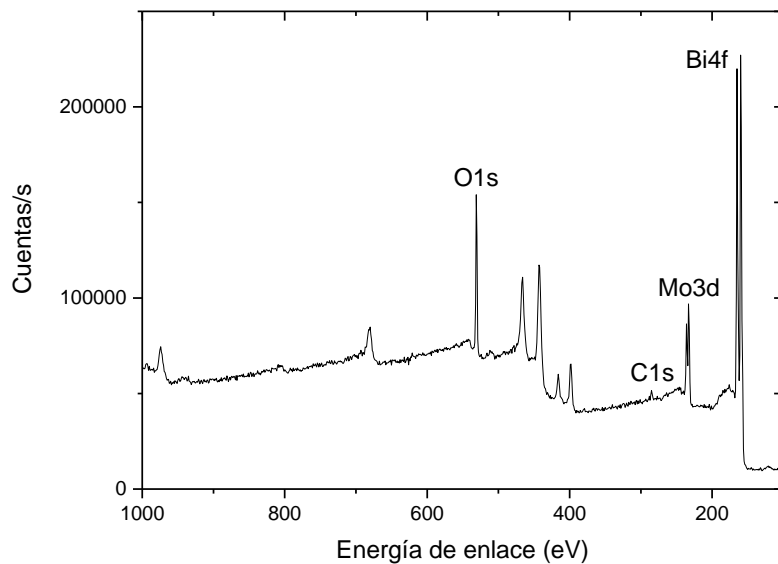


Figura 4.24. Análisis XPS de Bi₂MoO₆.

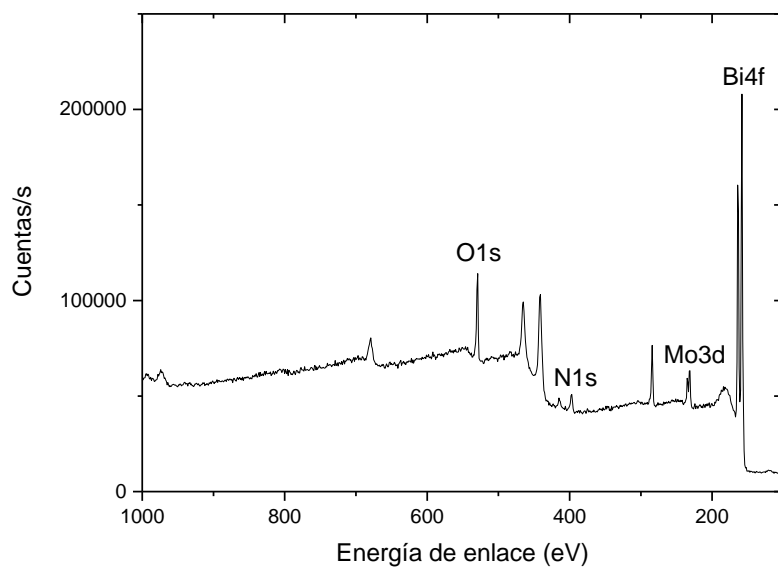


Figura 4.25. Análisis XPS de Bi₂MoO₆-N con etilendiamina como precursor de N.

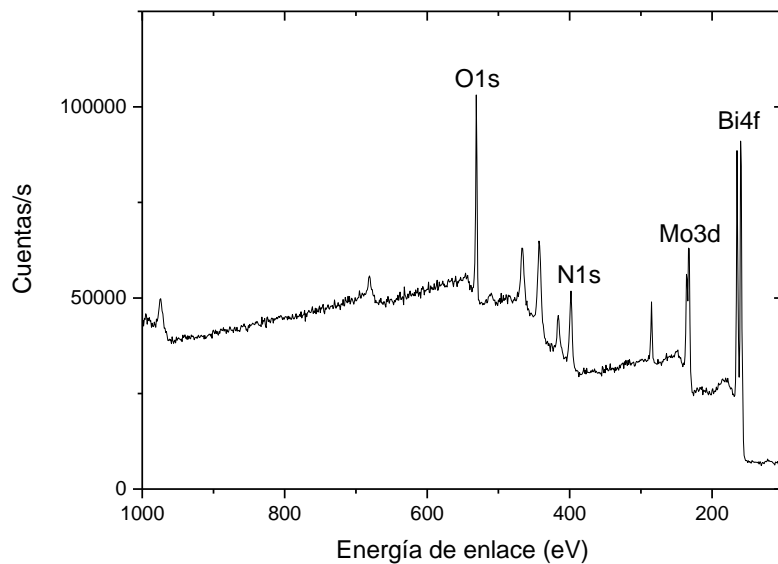


Figura 4.26. Análisis XPS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N}$ con hidrazina como precursor de N.

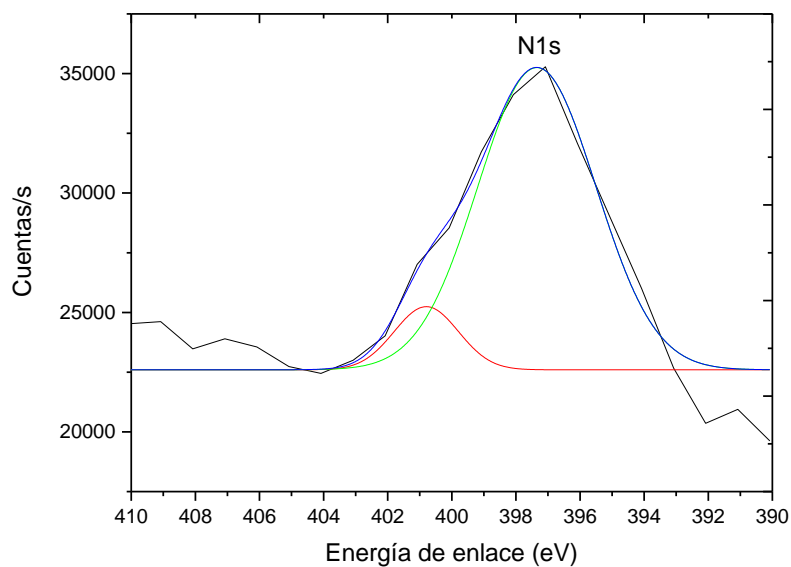


Figura 4.27. Ventana de energía del N1s que corresponde al $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N}$ con hidrazina como precursor de N.

En las figuras 4.24 a 4.26 se presentan los análisis de XPS para el γ - Bi_2MoO_6 impurificado y sin impurificar, los elementos encontrados en el análisis con su respectivo estado de oxidación fueron O1s (530.3 eV), Mo3d (232.3 eV) Bi4f (159.3 eV) y N1s (399.7 eV), también se observó la presencia un pico de carbono (C1s) a 284,8 eV que se explica típicamente por la contaminación de carbono accidental, ya que es comúnmente utilizado como pico de referencia (Vikerman y Gilmore, 2003). La figura 4.27 muestra la ventana de energía del N1s donde se encontraron dos picos secundarios en 397.3 y 400.7 eV, algunos autores ubican en valor de N entre 396 y 400 eV, afirman que es posible identificar en valor de 396 eV para el nitrógeno superficial, 398 eV para el nitrógeno sustitucional y 400 eV para el intersticial.

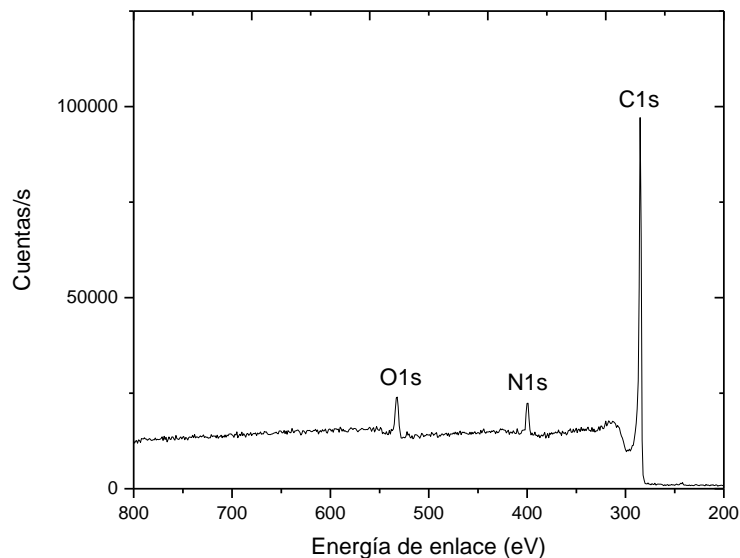


Figura 4.28. Análisis XPS de óxido de grafeno con etilendiamina como precursor de N.

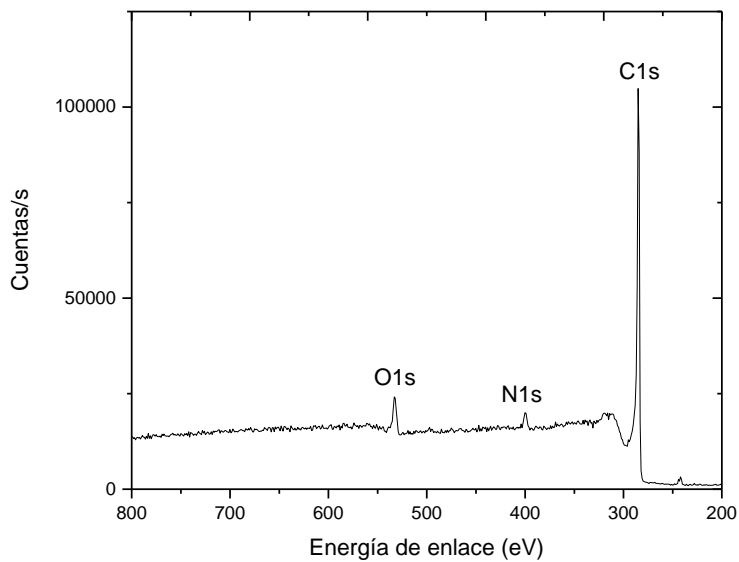


Figura 4.29. Análisis XPS de óxido de grafeno con hidrazina como precursor de N.

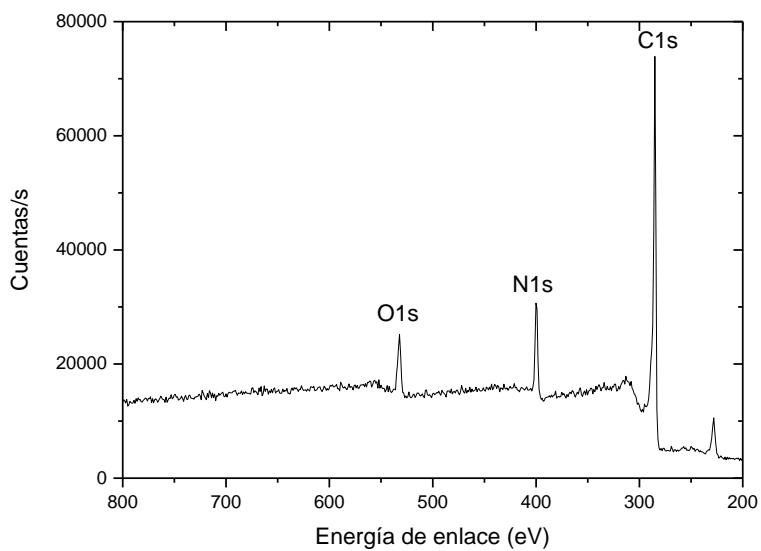


Figura 4.30. Análisis XPS de óxido de grafeno con tiourea como precursor de N.

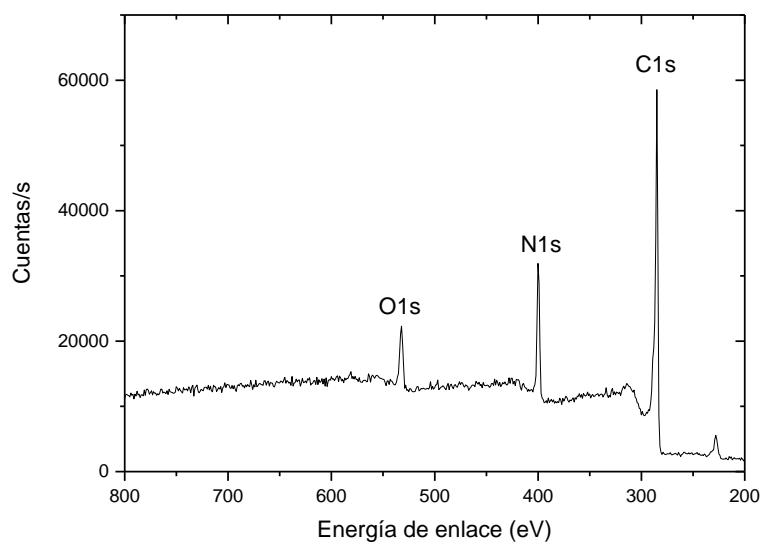


Figura 4.31. Análisis XPS de óxido de grafeno con urea como precursor de N.

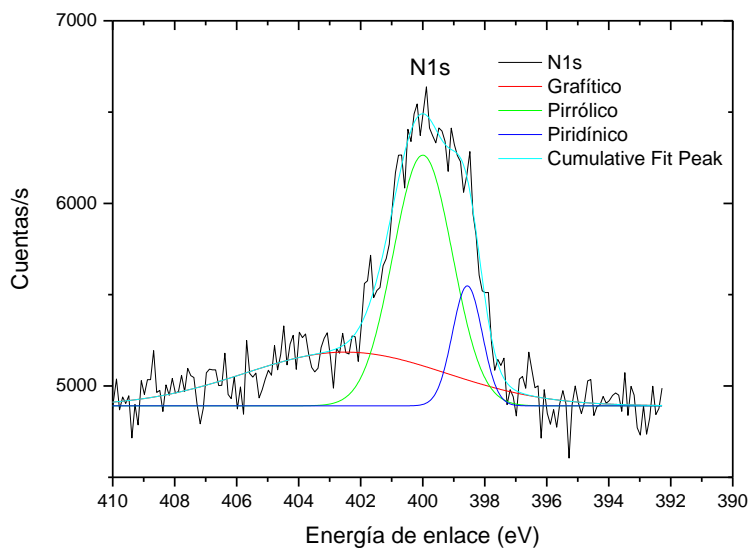


Figura 4.32. Ventana de energía del N1s que corresponde al óxido de grafeno con hidrazina como precursor de N.

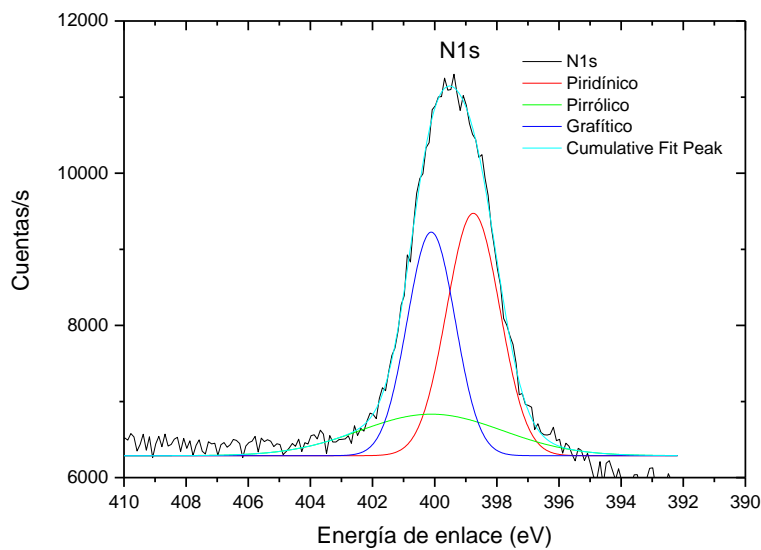


Figura 4.33. Ventana de energía del N1s que corresponde al óxido de grafeno con tiourea como precursor de N.

En las figuras 4.28 a 4.31 se presentan los barridos generales de los compuestos de OG impurificados con nitrógeno, encontraron la presencia de C1s (284.68 eV), O1s (532.1) y N1s (399.8 eV), en los cuatro compuestos se detectó la presencia de nitrógeno. La ventana de energía del N1s (Figuras 4.32 y 4.33) nos permitió identificar tres picos a 398.5, 400.01 y 402.35 eV, valores que cercanos a los reportados cuando se impurifica el OG con nitrógeno correspondientes a N-Piridínico (398.1 - 399.3 eV), N-Pirrólico (399.8 – 401.2 eV) y N-Cuaternario (401.1 – 402.7 eV)). En el gráfico-N, el nitrógeno reemplaza al carbono dentro de la capa de grafeno y forma tres enlaces con átomos de carbono (Wang et al., 2012).

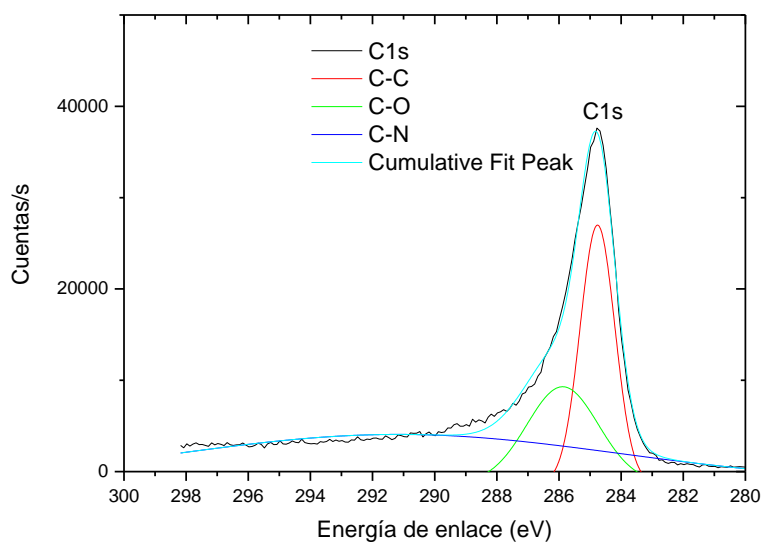


Figura 4.34. Ventana de energía del C1s que corresponde al óxido de grafeno con etilendiamina como precursor de N.

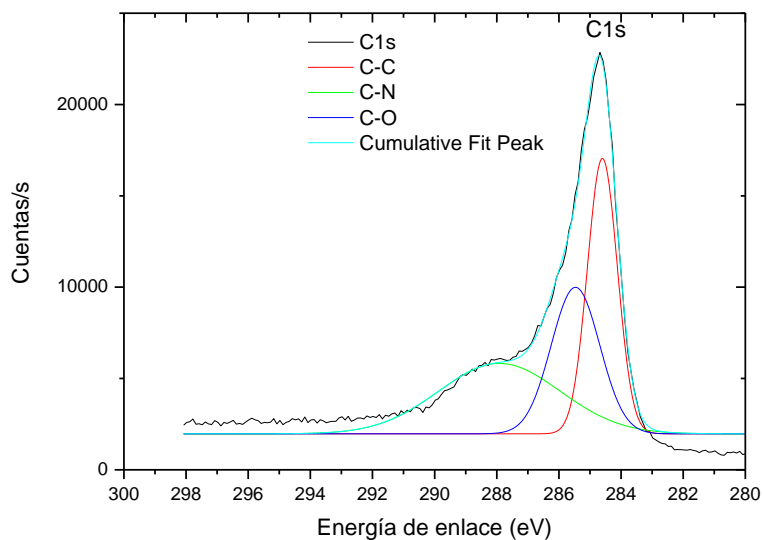


Figura 4.35. Ventana de energía del C1s que corresponde al óxido de grafeno con urea como precursor de N.

Por otra lado la ventana de energía del C1s (Figuras 4.34 y 4.35) permitió identificar tres picos 284.7, 285.9 y 287.78 eV aproximadamente, los cuales

corresponden a los enlaces C-C, C-O y C-N respectivamente. Así la impurificación de OG con nitrógeno puede ser confirmada tanto por el pico de N1s de 402.35 eV como por el de C1s de 287.78.

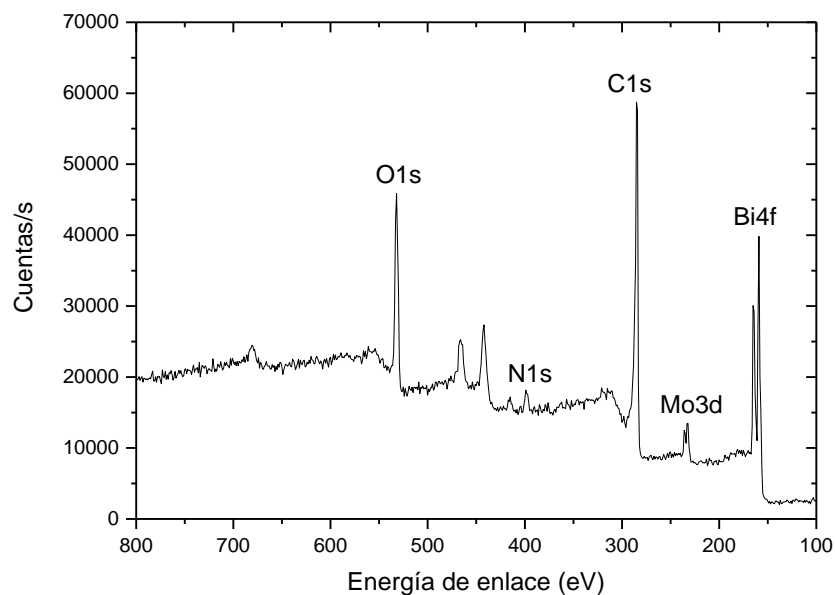


Figura 4.36. Análisis XPS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ con etilendiamina como precursor de N.

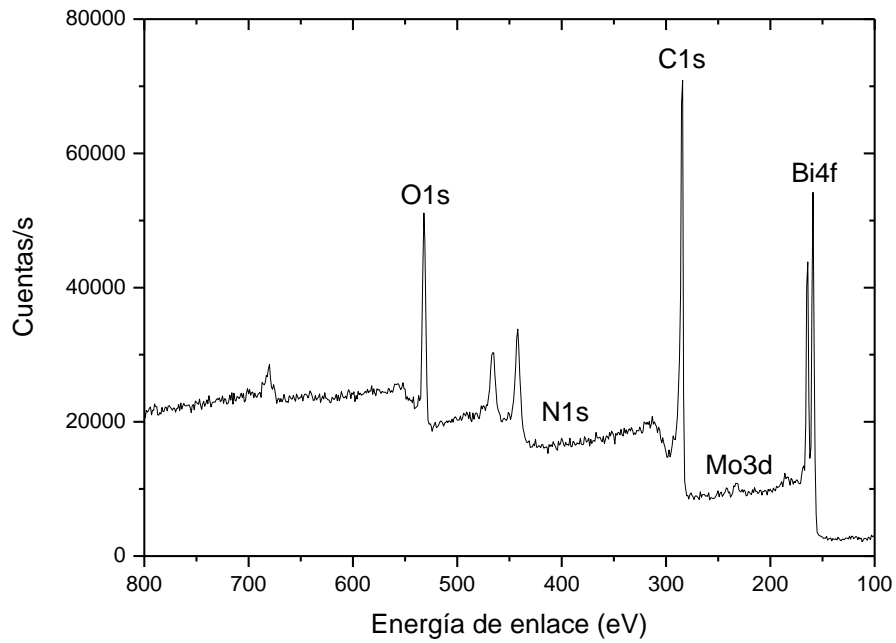


Figura 4.37. Análisis XPS de Bi₂MoO₆-N/OG con hidrazina como precursor de N.

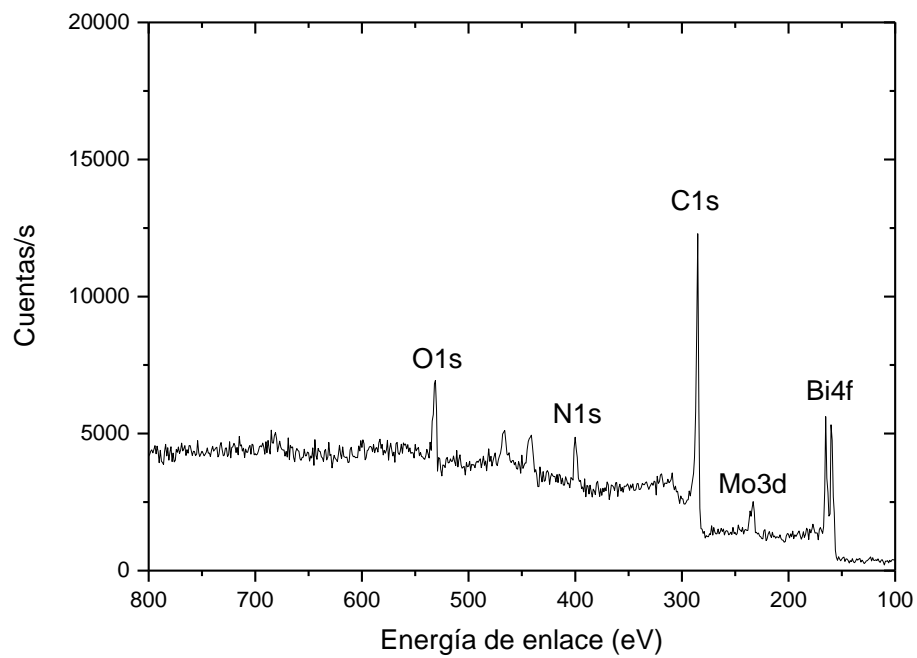


Figura 4.38. Análisis XPS de Bi₂MoO₆/OG-N con etilendiamina como precursor de N.

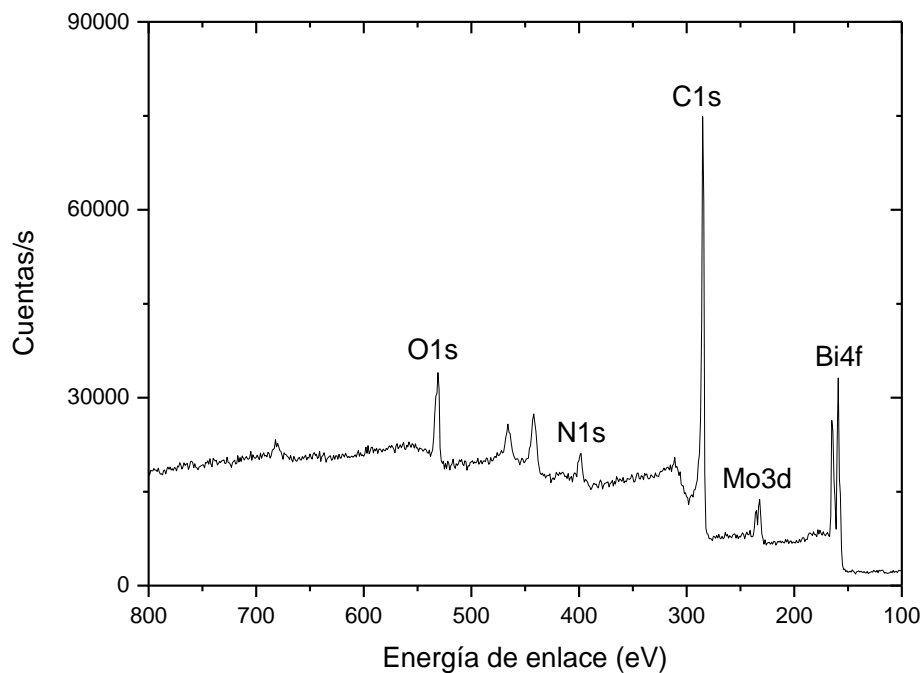


Figura 4.39. Análisis XPS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{OG-N}$ con hidracina como precursor de N.

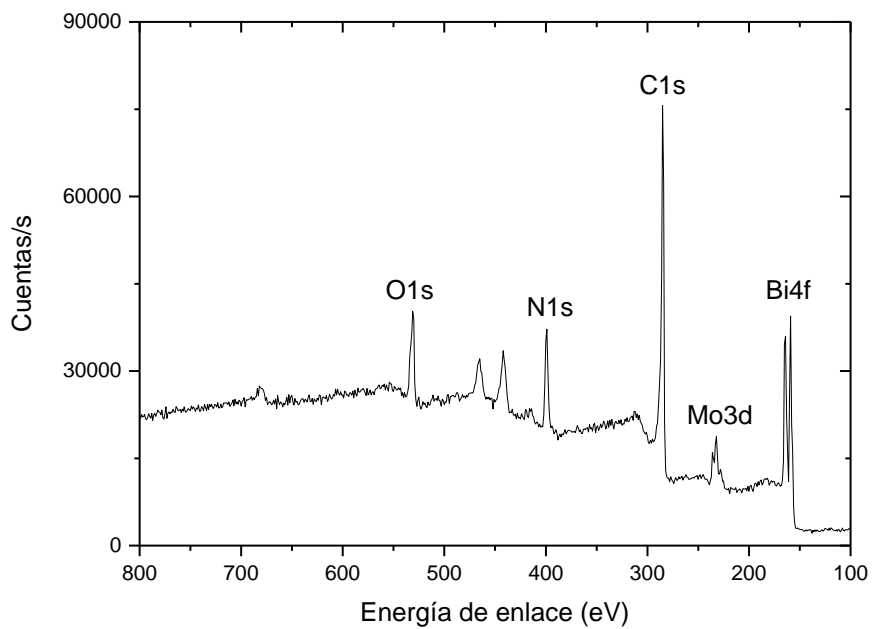


Figura 4.40. Análisis XPS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{OG-N}$ con tiourea como precursor de N.

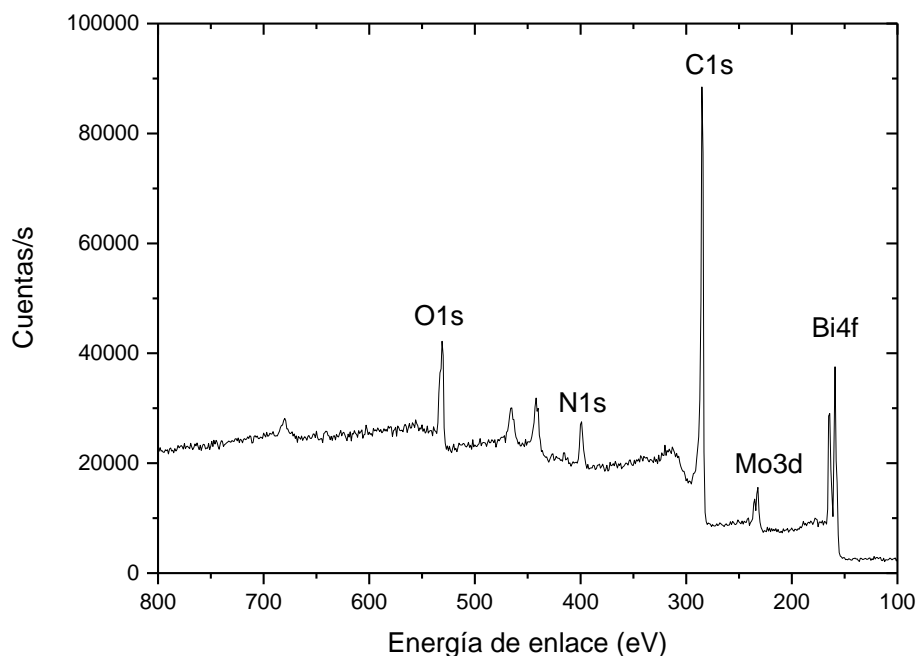


Figura 4.41. Análisis XPS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{OG-N}$ con urea como precursor de N.

Las Figuras 4.36 a 4.41 presentan los barridos generales de los sistemas $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ y $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6/\text{OG-N}$, con el fin de reafirmar la incorporación del nitrógeno en los sistemas. Los elementos principales son C1s (284.5 eV), O1s (530.57 eV) que se atribuye principalmente a los enlaces Bi-O (527,4 eV) y Mo-O (529.9 eV). También se presentan los picos para el Mo3d y Bi4f respectivamente. Los picos a 235.66 y 232,63 eV (Li et al., 2015) se pueden atribuir al estado de oxidación del Mo^{6+} , mientras que los picos a 164.63 y 159,37 eV se asignan al estado de oxidación del Bi^{3+} . (Ratova et al., 2016). En la Figuras 4.42 a 4.44 se muestran algunas de las ventanas de energía de N1s y C1s de los sistemas soportados. Corroborando así la presencia de nitrógeno en los sistemas, y demostrando que el método de síntesis introdujo exitosamente el nitrógeno en los compuestos sintetizados, los resultados de la caracterización se deben únicamente a la muestra ya que esta técnica se realiza a alto vacío.

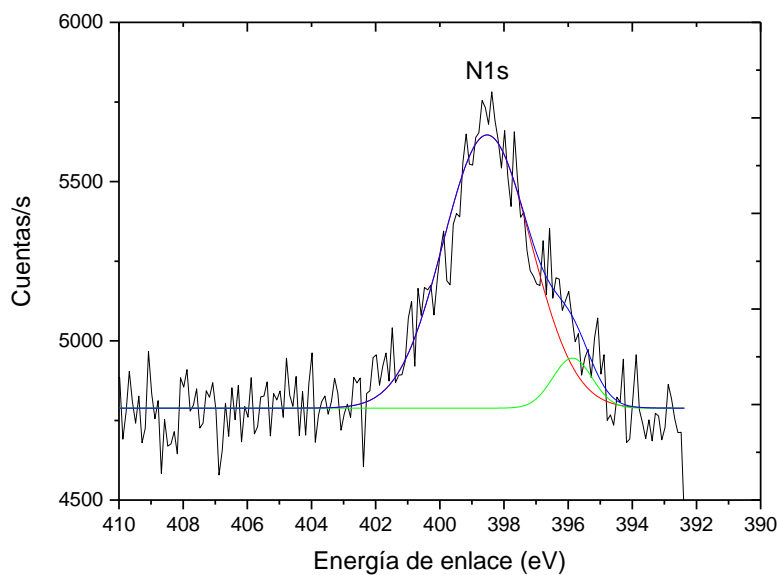


Figura 4.42. Ventana de energía del N1s que corresponde al $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ con etilendiamina como precursor de N.

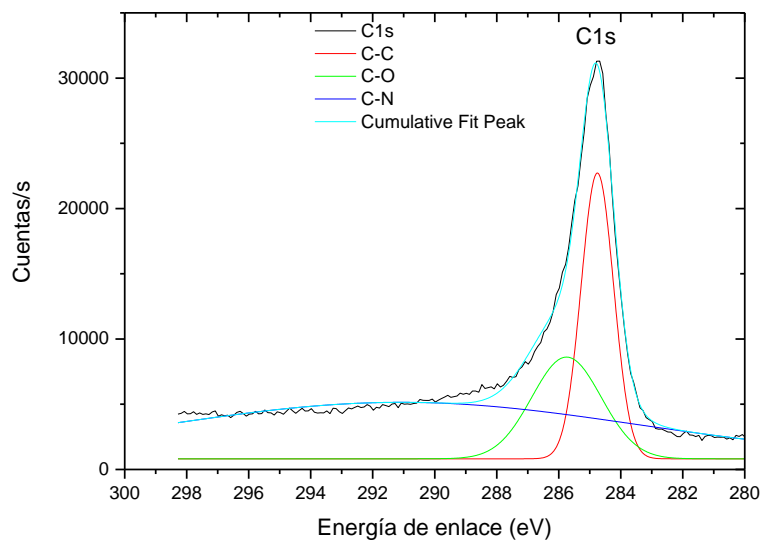


Figura 4.43. Ventana de energía del C1s que corresponde al $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{/OG-N}$ con tiourea como precursor de N.

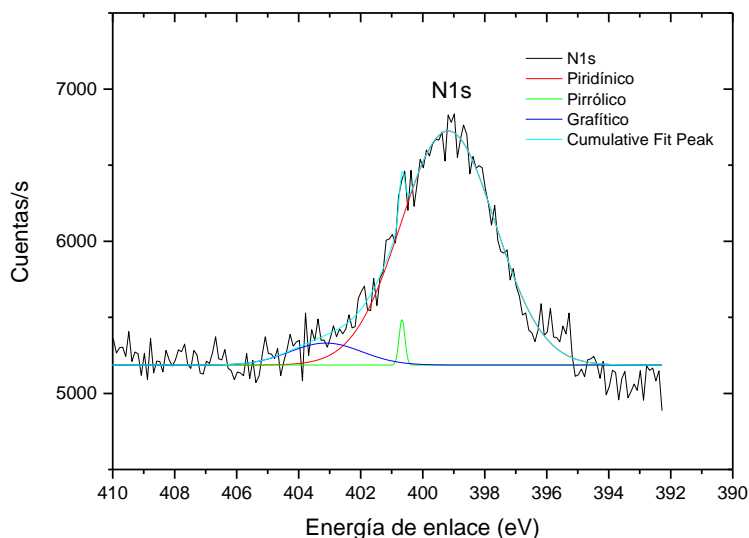


Figura 4.44. Ventana de energía del N1s que corresponde al Análisis XPS de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{OG-N}$ con hidrazina como precursor de N.

4.1.5 Espectroscopía Raman

Los espectros de Raman de Bi_2MoO_6 , $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N}$, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ y $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{OG-N}$ se muestran en las figuras 48 a 59.

Para el caso del molibdato de bismuto Figura 4.45, se muestra el espectro obtenido para la fase gamma, con picos característicos en valores de 68, 137.85, 287.5 y 791 cm^{-1} (Thang, 2005). Por otro lado de las Figuras 4.46 a 4.51, se muestran el espectro del grafeno mostrando dos picos característicos de sus bandas vibracionales D (1350 cm^{-1}) y G (1583 cm^{-1}) (Rao et al., 2009).

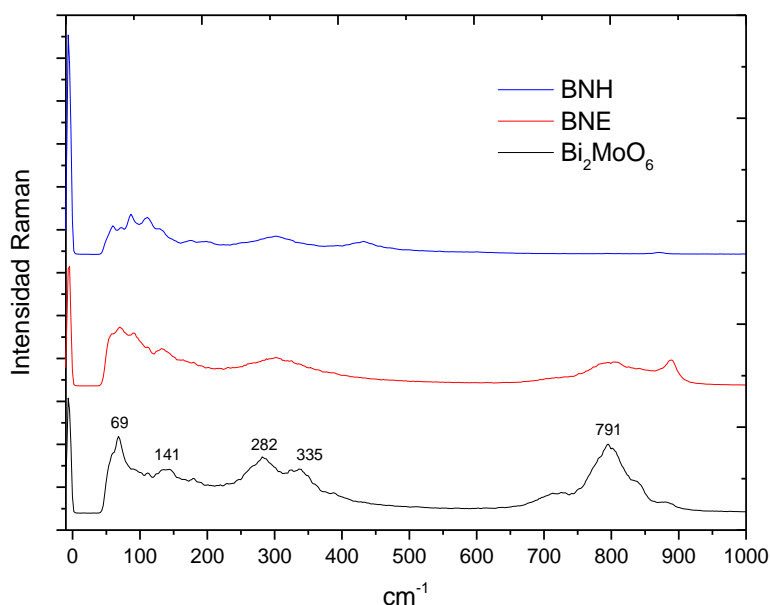


Figura 4.45. Espectro Raman de Bi_2MoO_6 impurificado y sin impurificar.

También coinciden con los espectros Raman de otros autores que mencionan que para el $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ se observa una banda muy fuerte en 808 cm^{-1} con dos bandas de intensidad media a 852 y 722 cm^{-1} , correspondientes a estiramientos Mo-O de los octaedros MoO_6 distorsionados (Adhikari et al, 2011), además de dos bandas de intensidad media en 356 y 283 cm^{-1} (Li et al., 2009) correspondiente a los estiramientos Bi-O-Mo y/o Bi-O (Ratova et al., 2016).

La espectroscopía Raman es una herramienta esencial para la caracterización de materiales a base de carbono, particularmente para los cambios C-C, C=C (Liu et al., 2016), la dispersión Raman es fuertemente dependiente de la estructura electrónica, por lo que puede ser una herramienta útil para reconocer la características de una sola capa de OG (Sadhukhan et al, 2016).

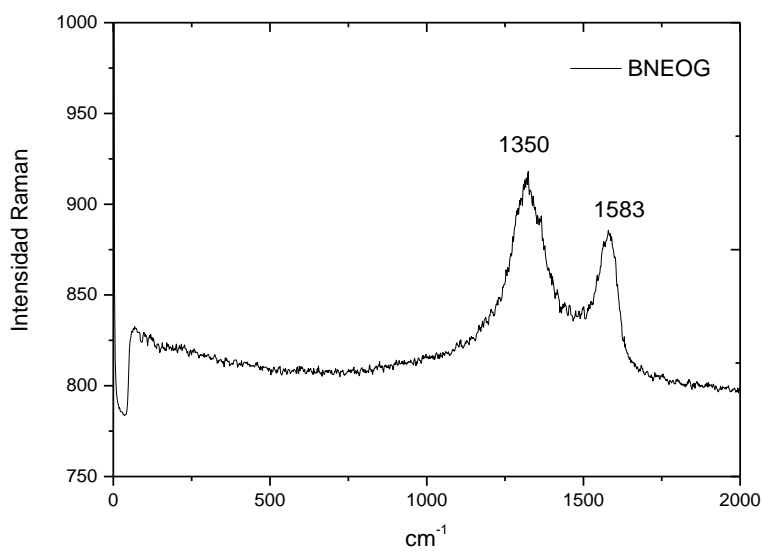


Figura 4.46. Espectro Raman de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ con etilendiamina como precursor de N.

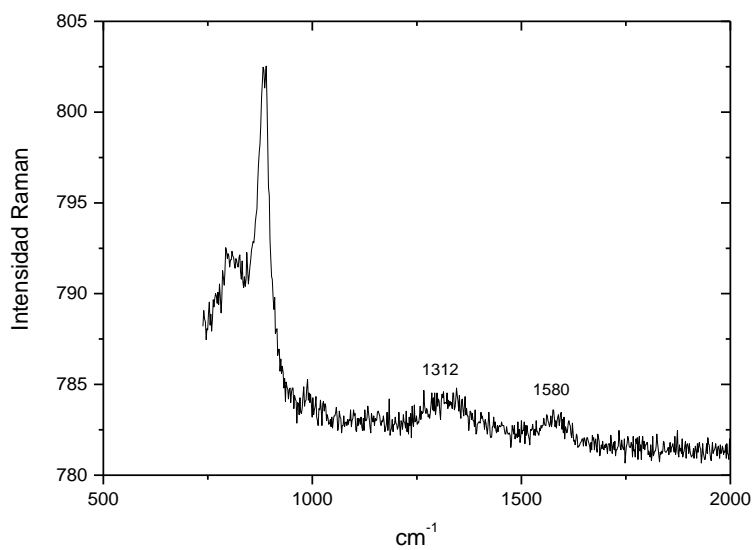


Figura 4.47. Espectro Raman de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ con hidrazina como precursor de N.

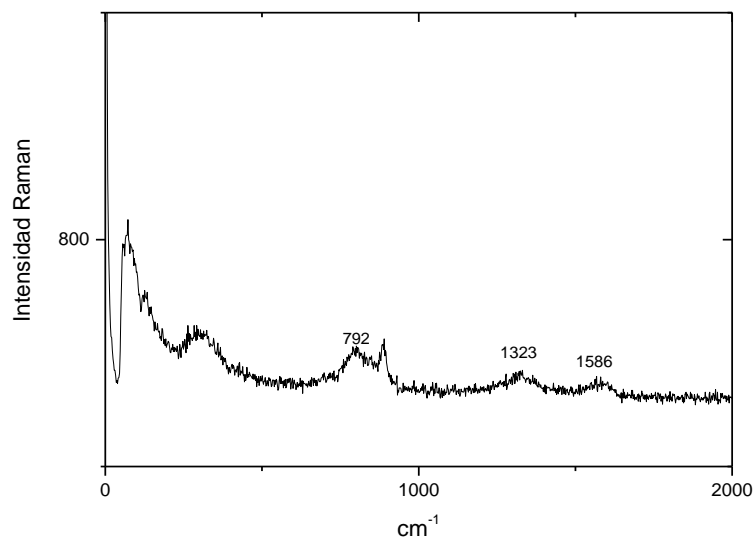


Figura 4.48. Espectro Raman de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{OG-N}$ con etilendiamina como precursor de N.

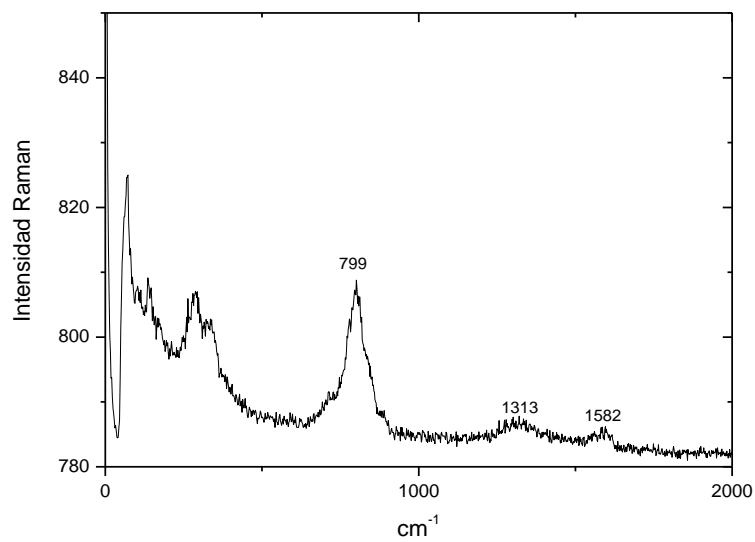


Figura 4.49. Espectro Raman de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{OG-N}$ con hidrazina como precursor de N.

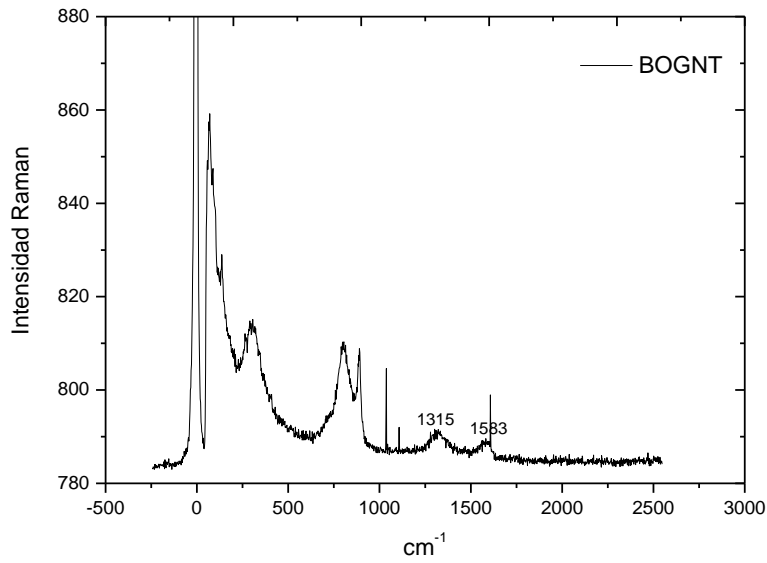


Figura 4.50. Espectro Raman de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{OG-N}$ con tiourea como precursor de N.

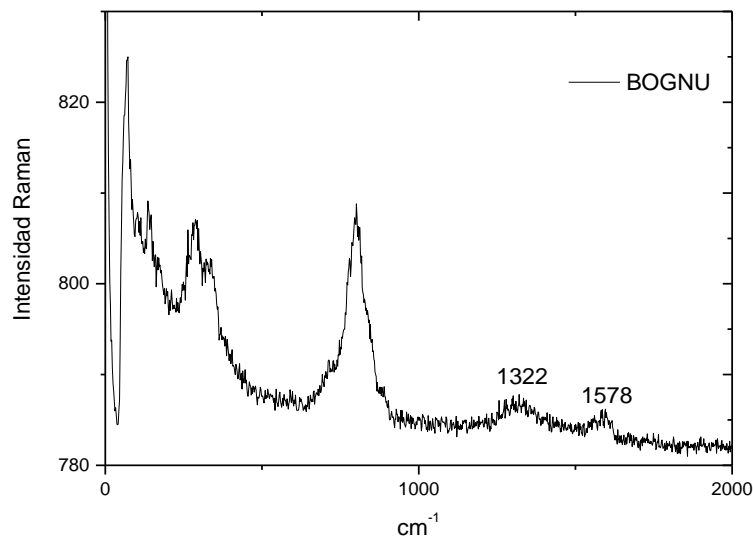


Figura 4.51. Espectro Raman de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{OG-N}$ con urea como precursor de N.

Por otro lado de las Figuras 4.46 a 4.51, se muestran el espectro del OG donde se señalan dos de sus bandas vibracionales características, D (1312-1350 cm^{-1}

¹) y G (1576-1586cm⁻¹) las cuales concuerdan con los valores reportados por Rao correspondientes a 1350cm⁻¹ y 1583cm⁻¹ (Rao et al., 2009). La banda D es una característica común de los defectos o desordenes sp³ en el carbono, mientras que la banda G proporciona información útil acerca de la vibración en el planos de átomos de carbono sp² enlazados a una red hexagonal 2-D (Lei et al., 2014). La intensidad relativa de la banda D con respecto a la banda G, la cual se define como $R = I_D/I_G$ y que representa la regularidad estructural del grafeno. A medida que sea menor el valor R, mayor regularidad estructural se tendrá (Yang et al., 2016). Los valores de I_D/I_G de nuestros materiales oscila entre 0.99 y 1.03 lo que indica un alto grado de defectos en la estructura del OG.

4.1.6 Medición del área superficial específica (BET)

Los análisis realizados en la medición del área superficial específica, de los compuestos impurificados y sin impurificar, así como de los sistemas soportados, presentan los siguientes valores mostrados en la Tabla 4.3:

Tabla 4.3. Área superficial específica.

Compuesto	Área superficial específica (m ² /g)
γ -Bi ₂ MoO ₆	<1
BNE	-
BNH	3.734
OG	11.680
OGNE	-
OGNH	-
OGNT	7.058
OGNU	-
BNEOG	70.810
BNHOG	48.923
BOGNE	18.255
BOGNH	37.058
BOGNT	3.649
BOGNU	24.850

De los valores de la Tabla 4.3 se observó que en la impurificación del OG con nitrógeno hay una disminución del área superficial específica, mientras los compuestos soportados presentaron áreas mayores al OG, en los sistemas γ -Bi₂MoO₆-N/OG una mayor área representó mayor actividad, mientras que en los γ -Bi₂MoO₆/OG-N una menor área mostró ser más reactiva. Para este estudio el área superficial parece no ser directamente proporcional a la actividad.

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

La determinación de la banda prohibida del γ -Bi₂MoO₆ impurificado y sin impurificar se realizó utilizando la relación de Kubelka-Munk, que relaciona los valores de reflectancia con el coeficiente de absorción (α). Aplicando la relación tenemos:

$$\alpha = \frac{S F(R)}{2v_p} \quad (14)$$

Donde S es el coeficiente de dispersión, v_p es el volumen de las especies absorbentes y F(R) es la función de Kubelka-Munk que está relacionada con la reflectancia difusa como (Ocakoglu et al., 2015):

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (15)$$

Dejando de lado de dependencia del coeficiente de dispersión, S, en la longitud de onda digitalizada de la luz incidente, la función Kubelka-Munk se puede reducir a la relación proporcional con el coeficiente de absorción:

$$\alpha = \frac{S}{2v_p} F(R) = \text{constante} * F(R) \quad (16)$$

Así, se puede reemplazar el coeficiente de absorción, α por F(R) de la ecuación de Tauc para semiconductores de banda prohibida directa (Ocakoglu et al., 2015), $(\alpha h\nu)^2 \propto (h\nu - E_g)$

$$(F(R)hv)^2 \propto (hv - E_g) \tag{17}$$

En las Figuras 4.52 y 4.53 muestran las gráficas de $(F(R)hv)^2$ vs hv el γ - Bi_2MoO_6 impurificado y sin impurificar. El γ - Bi_2MoO_6 (2.91eV) tiene una banda prohibida cercana a los valores que se tienen reportados en la literatura (2.9 eV) (Vera y Aragón, 2005). Para el caso del γ - Bi_2MoO_6 impurificado con etilendiamina, su valor de banda prohibida es menor (ver Tabla 4.4) ambos materiales presentaron una color ligeramente amarillo, no obstante la impurificación de γ - Bi_2MoO_6 con hidrazina presentó una coloración oscura, y como esta técnica mide la cantidad de energía reflejada, el material absorbió toda la energía. Se sugiere que la absorción de la luz visible por el γ - Bi_2MoO_6 se debe a que los fotoelectrones pueden ser excitados desde la banda de valencia de los orbitales $\text{Bi}6s$ y $\text{O}2p$ a la banda de conducción derivada de los orbitales primarios $\text{Mo}4d$ de los octaedros MoO_6 y de los orbitales secundarios del $\text{Bi}6p$. (Zhao et al., 2009).

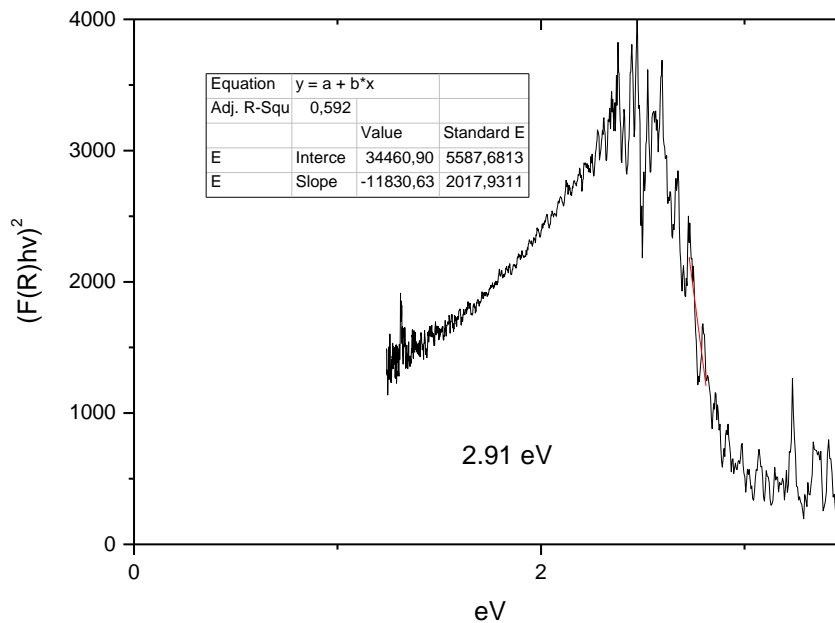


Figura 4.52. Band Gap del Bi_2MoO_6 .

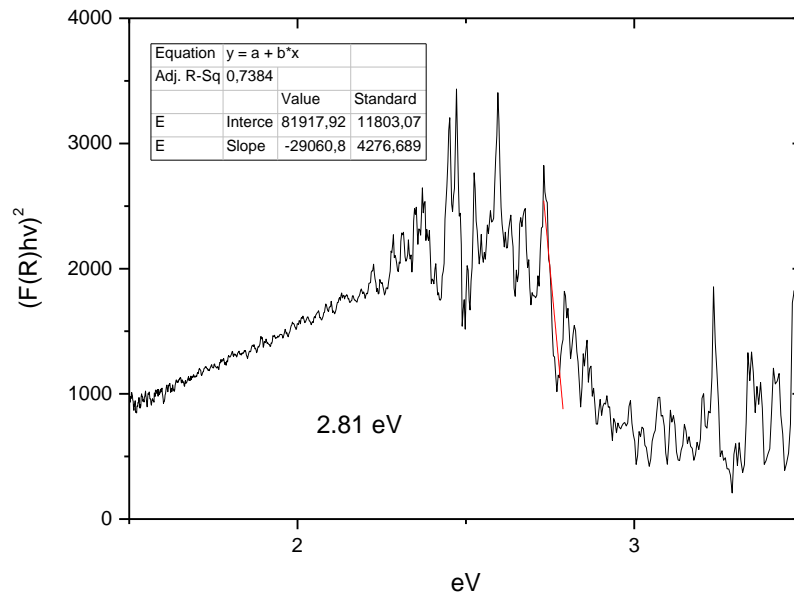


Figura 4.53. Band Gap de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N}$ con etilendiamina como precursor de N.

Tabla 4.4. Valores de brecha de energía prohibida.

Compuesto	Band Gap (eV)
$\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$	2.91
BNE	2.81
BNH	-

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

La degradación de azul de metileno se realizó con una solución de 20 ppm y 62.5 mg/L de fotocatalizador, bajo la influencia de energía visible con una lámpara de 50 watts, obteniendo los siguientes resultados (Figura 4.54).

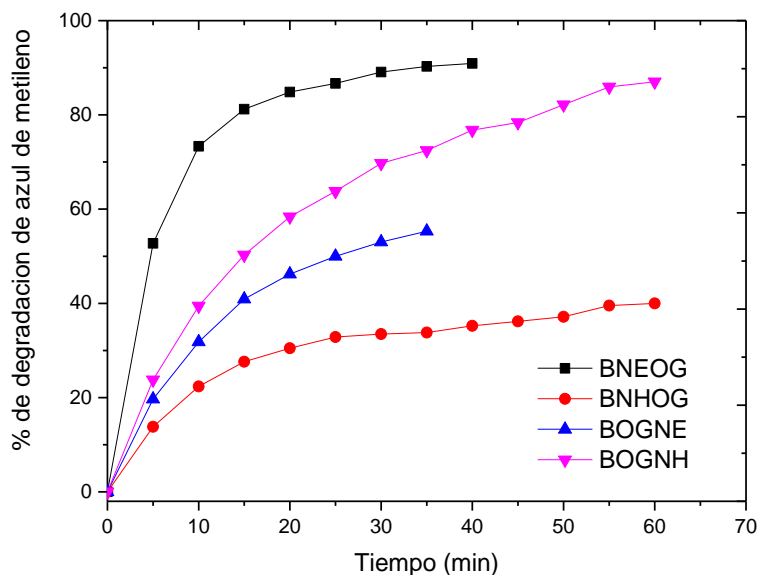


Figura 4.54. Degradación de azul de metileno con energía visible para los sistemas $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ y $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{/OG-N}$ con etilendiamina e hidrazina como precursor de N.

En la Tabla 4.5, encontramos el tiempo al cual, se alcanzó el mayor porcentaje de degradación de azul de metileno.

Tabla 4.5. Tiempo en el que se alcanza el mayor porcentaje de degradación de azul de metileno, en presencia de energía visible.

Compuesto	% de degradación	Tiempo (min)
BNEOG	91.40	40
BNHOG	41.47	58
BOGNE	55.8	35
BOGNH	87.13	59

Hou y colaboradores en su estudio con microesferas de γ - Bi_2MoO_6 proponen un posible mecanismo de reacción para la fotodegradación de azul de metileno con luz visible, la fotodegradación viene acompañada de una fotosensibilización, donde los electrones generados son inyectados inmediatamente a la banda de conducción del γ - Bi_2MoO_6 , atribuido a una transición intramolecular π - π^* en el azul de metileno. Como resultado, los electrones colectados pueden reaccionar con los aceptores de electrones anión $\cdot\text{O}^{2-}$. Como el potencial redox de su catalizador $\text{Bi}^{\text{V}}/\text{Bi}^{\text{III}}$ es menor que el potencial de $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ sugieren que los huecos fotogenerados en la banda de valencia no pueden reaccionar con $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ para formar $\cdot\text{OH}$. Sin embargo como el potencial redox de $\text{Bi}^{\text{V}}/\text{Bi}^{\text{III}}$ es mayor que el de azul de metileno, los huecos de la banda de valencia pueden oxidar directamente al azul de metileno. Así, el azul de metileno puede que sea oxidado a CO_2 , H_2O y productos minerales por el $\cdot\text{OH}$ (Hou et al., 2015).

Podemos observar de la Tabla 4.5 que, de los sistemas soportados, los que tuvieron una mejor degradación de azul de metileno fueron BNEOG y BOGNH los cuales degradaron más del 75% de compuesto, sin embargo el sistema BNEOG mostró una eficiencia mayor al alcanzar este porcentaje en los primeros 11 minutos de la reacción.

4.3 Pruebas de actividad fotocatalítica de los catalizadores, en la degradación de 2-clorofenol

Para la degradación se preparó una solución de 30 ppm de 2-clorofenol a la cual se añadió 62.5 mg/L del fotocatalizador correspondiente, la cual se dejó en agitación durante 20 min para equilibrar el proceso de adsorción-desorción, antes de ser llevada al reactor, en el cual se usó una lámpara de 200 y 50 watts. Las degradaciones se hicieron tanto con energía UV como con energía visible.

En la Figura 4.55 se muestra la exposición del 2-clorofenol a la radiación de energía UV sin la presencia de catalizador para ver el efecto de la lámpara en el compuesto a degradar (fotólisis). También se realizó un ensayo de degradación de 2-clorofenol con energía UV utilizando los compuestos de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ impurificados con nitrógeno, con los cuales en un tiempo de reacción de 90 min, no mostraron un porcentaje de degradación mayor al 48% (Figura 4.56).

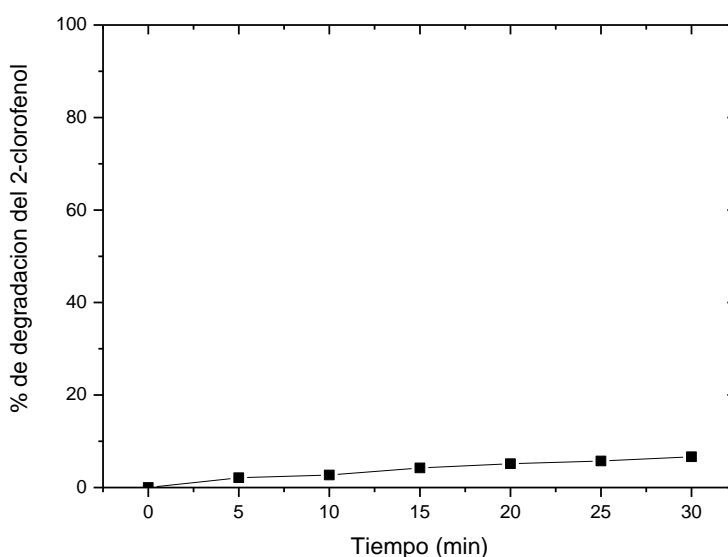


Figura 4.55. Degradación de 2-clorofenol sin catalizador.

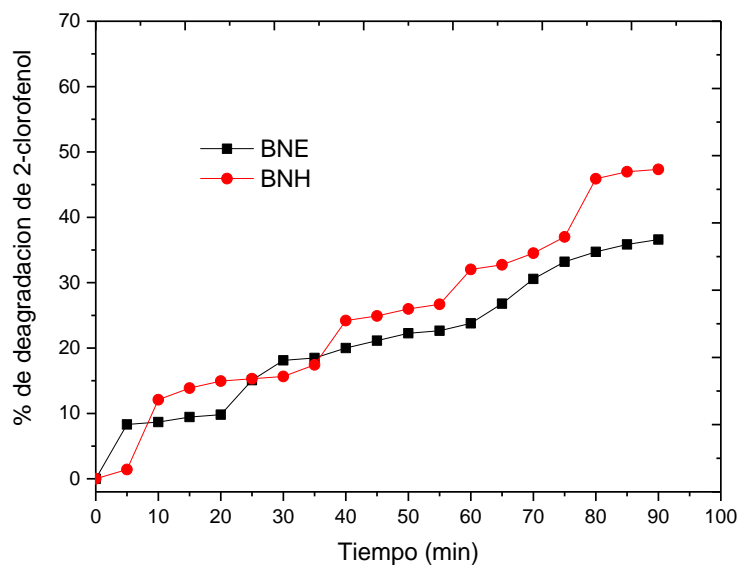


Figura 4.56. Degradación de 2-clorofenol con $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N}$ con etilendiamina e hidrazina como precursor de N.

En la Figura 4.57 se presentan las degradaciones de 2-clorofenol en presencia de energía UV de los dos sistemas propuestos, mientras que en Figura 4.58 se muestra la degradación de 2-clorofenol con energía visible, utilizando los dos mejores compuestos de cada sistema.

En las Figuras 4.59 y 4.60 se muestran espectros UV-Vis de la degradación de 2-clorfenol.

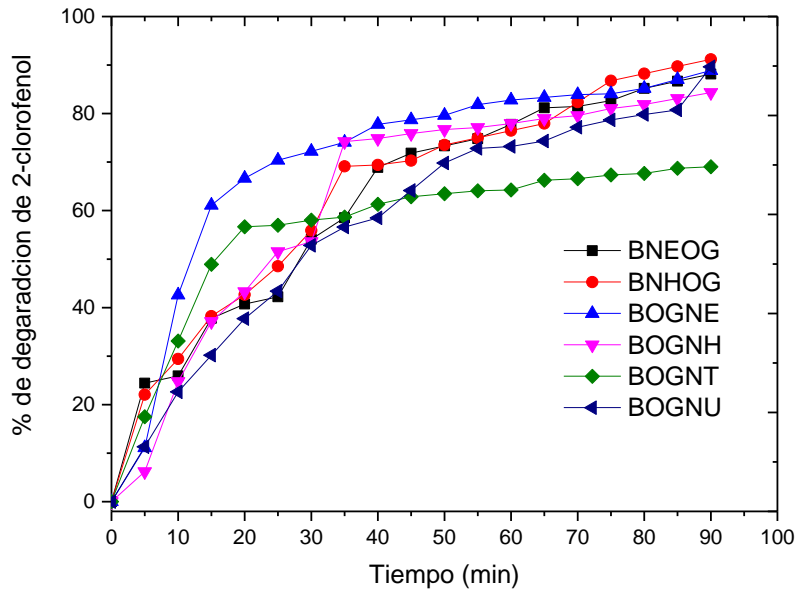


Figura 4.57. Degradación de 2-clorofenol con energía UV de los sistemas $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ (etilendiamina e hidracina) y $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{/OG-N}$ (etilendiamina, hidracina, tiourea y urea) con los diferentes precursores de N.

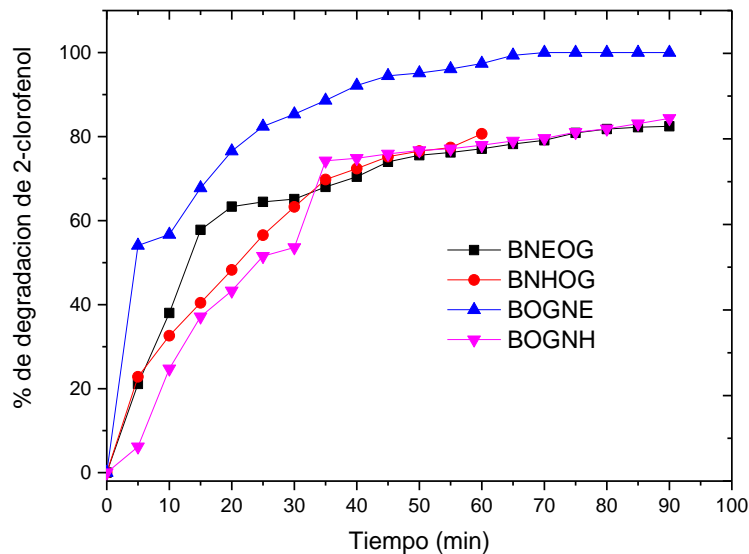


Figura 4.58. Degradación de 2-clorofenol con energía visible de los sistemas $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-N/OG}$ y $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{/OG-N}$ con etilendiamina e hidrazina como precursor de N.

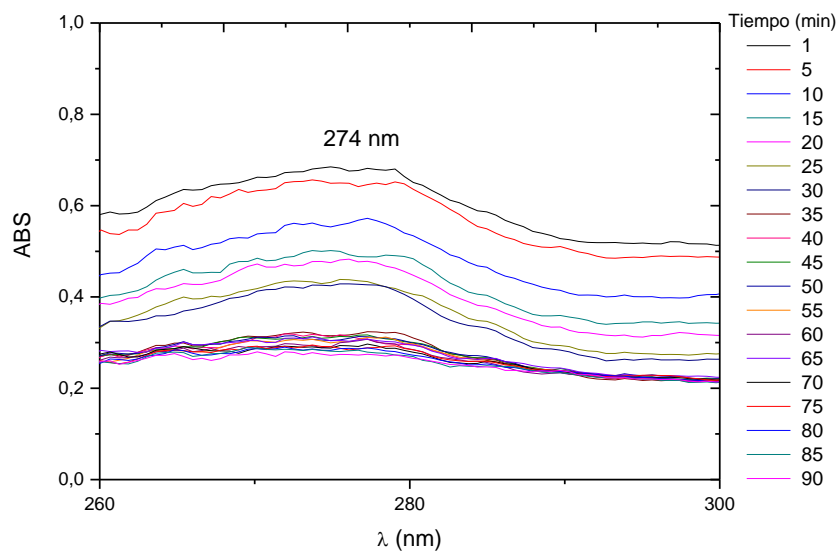


Figura 4.59. Espectro de degradación de 2-clorofenol con energía UV de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{OG-N}$ con etilendiamina como precursor de N.

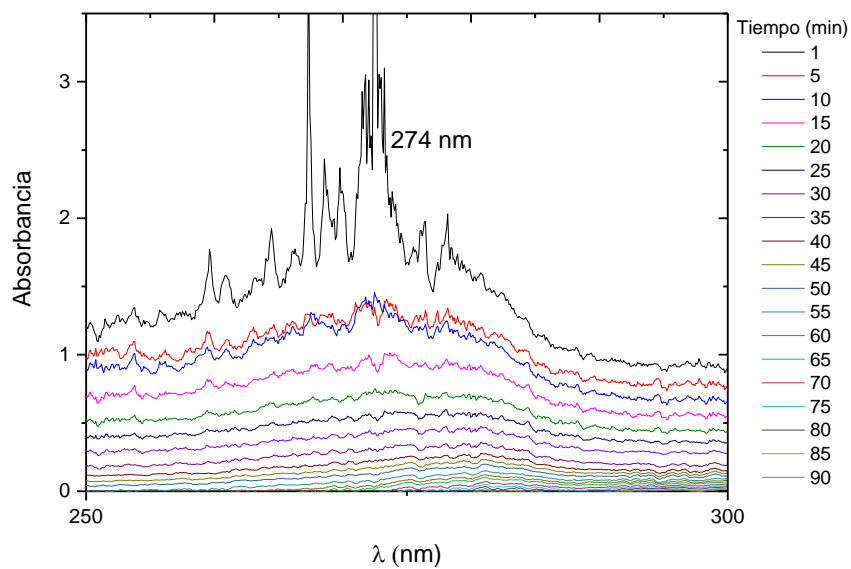


Figura 4.60. Espectro de degradación de 2-clorofenol con energía visible de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{OG-N}$ con etilendiamina como precursor de N.

En las siguientes Tablas 4.6 y 4.7, encontramos el tiempo al cual, se alcanzó el mayor porcentaje de degradación de 2-clorofenol en presencia de energía UV y Visible respectivamente.

Tabla 4.6. Tiempo en el que se alcanza el mayor porcentaje de degradación de 2-clorofenol, en presencia de energía UV.

Compuesto	% de degradación	Tiempo (min)
Bi₂MoO₆	45.3	69
BNE	36.50	88
BNH	47.44	85
BNEOG	87.05	87
BNHOG	90.01	87
BOGNE	88.02	89
BOGNH	83.35	87
BOGNT	68.14	85
BOGNU	79.92	81

Tabla 4.7. Tiempo en el que se alcanza el mayor porcentaje de degradación de 2-clorofenol, en presencia de energía visible.

Compuesto	% de degradación	Tiempo (min)
BNEOG	81.75	80
BNHOG	81.22	60
BOGNE	100	75
BOGNH	84.17	88

De la Tabla 4.6 podemos observar que los sistemas soportados, mostraron una buena degradación del 2-clorfenol en presencia de energía UV, ya que de todos ellos únicamente el BOGNT no alcanzó el 75% de degradación en los 90 minutos que duró la reacción. Por otro lado los sistemas BOGNE y BOGNH mostraron la mayor eficiencia al degradar el 75% del compuesto en 35 y 40 minutos respectivamente, de igual manera el sistema BNHOG mostró el mayor porcentaje de degradación con un 90.01% en el tiempo que duro la reacción.

La Tabla 4.7 presenta la degradación de 2-clorofenol en presencia de energía visible, mostrando la eficiencia del sistema BOGNE que alcanzó el 50% de degradación en 11 min, el 75% en 37 min y el 100% en 75 min. De los resultados anteriormente reportados se observó que en los sistemas soportados, la impurificación del OG con nitrógeno presenta una mayor eficiencia degradativa de 2-clorfenol respecto al $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ impurificado con nitrógeno, así de los sistemas soportados, la etilendiamina mostró ser el precursor de nitrógeno que tiene más influencia en la degradación fotocatalítica.

Los resultados obtenidos se encuentran cercanos a los reportados por Barakat y colaboradores, quienes obtiene un porcentaje de degradación de 2-clorofenol de 96.4% con radiación UV utilizando un catalizador de TiO_2 impurificado con cobalto, en un tiempo de reacción de 3 h (Barakat et al., 2004).

Posiblemente el OG utilizado como soporte actuó como aceptor de los electrones fotogenerados por el $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, promoviendo un mayor transporte de carga debido a la alta conductividad del OG. Basado en el estudio de Sharma y Lee, bajo irradiación de energía visible los electrones de un semiconductor son excitados de la banda de valencia a la de conducción, y de ahí pasan al OG, separando así los electrones fotogenerados y dificultando la recombinación de la carga en el proceso de transferencia de electrones, mejorando así la actividad fotocatalítica (Sharma y Lee, 2016). La diferencia de la actividad fotocatalítica de los sistemas fue debido a que la impurificación con nitrógeno del OG mostró una mejora en las propiedades químicas y electrónicas, mayor a la que presentó la impurificación de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ con nitrógeno.

Por otro lado el área superficial específica no parece ser proporcional a la actividad fotocatalítica de los sistemas, y más bien, responde al contenido de nitrógeno particular de cada compuesto. Siendo entonces el contenido de nitrógeno un factor muy importante.

Conclusiones

A través del presente estudio fue posible lograr el objetivo inicial planteado de degradar el 2-clorofenol empleando los catalizadores γ - Bi_2MoO_6 -N/OG y γ - Bi_2MoO_6 /OG-N sintetizados por microondas.

Como observaciones generales podemos enunciar las siguientes:

Fue posible llevar a cabo la síntesis hidrotérmica asistida por microondas de los sistemas propuestos. Confirmando en la mayoría de los casos, la estructura cristalina ortorrómbica del γ - Bi_2MoO_6 , mediante la técnica de DRX.

La impurificación química de los compuestos empleando como fuente de nitrógeno los distintos precursores, fue lograda, modificando sus propiedades y con ello su actividad fotocatalítica. Lo cual fue corroborado mediante las técnicas espectroscópicas XPS, reflectancia difusa y raman.

Con el cálculo de la brecha de energía (gap), fue posible establecer que los compuestos de γ - Bi_2MoO_6 impurificados con nitrógeno poseen un valor menor en su gap. Lo que indica una mayor facilidad para la generación de electrones de la banda de valencia hacia la de conducción, lo cual tuvo consecuencias en los estudios fotocatalíticos.

La impurificación del OG con nitrógeno presenta un mayor efecto sinérgico, más trascendente, en la degradación de 2-clorfenol bajo irradiación de energía visible con respecto al γ - Bi_2MoO_6 impurificado con nitrógeno.

Se logró la degradación de 2-clorfenol, mediante la irradiación de energía UV y energía visible, empleando los fotocatalizadores propuestos.

Para los sistemas γ - Bi_2MoO_6 -N/OG se observó un mayor porcentaje de degradación de 2-clorfenol mientras mayor era el área superficial específica. Por otro lado para los sistemas γ - Bi_2MoO_6 /OG-N una menor área superficial específica representó un mayor porcentaje de degradación de 2-clorfenol.

La mayor degradación de 2-clorofenol, fue obtenida con el catalizador BOGNE que mostró una degradación del 100 % de 2-clorofenol en 75 min de reacción. Estos valores fueron comparativamente mejores, con los valores alcanzados por el mejor catalizador del otro sistema propuesto (BNEOG) que logro un 81.75 % de degradación en 80 min de reacción. Esto posiblemente debido a que el OG-N utilizado como soporte actuó como aceptor de los electrones fotogenerados por el γ -Bi₂MoO₆, promoviendo un mayor transporte de carga y separación debido a la alta conductividad del OG.

Por lo anterior, se concluye que los sistemas propuestos para el presente estudio resultaron eficientes en la degradación del 2-clorofenol. Lo cual presenta una aportación ambiental en el diseño de fotocatalizadores que permitan eliminar contaminantes presentes en los cultivos o cuerpos de agua.

Bibliografía

Adhikari R., Joshie B., García R. N., De la Rosa E., Lee W. S. (2016). Microwave hydrothermal synthesis and infrared to visible upconversion luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped bismuth molybdate nanopowder. *Journal of Luminescence*. 145, 866-871.

Amano F., Nogami K., Abe R. y Ohtani B. (2008). Preparation and Characterization of Bismuth Tungstate Polycrystalline Flake-Ball Particles for Photocatalytic Reactions. *Journal Physics Chemistry*. 112, 9320–9326.

Bahrini C., Parker A., Schoemaeker C., Fittschen C. (2010). Direct detection of OH^{\cdot} radicals in the vicinity of TiO_2 photocatalytic surfaces using cw-CRDS. *Applied Catalysis B: Environmental*. 99, 413–419.

Barakat M. A., Schaeffer H., Hayes G., Ismat-Shah S. (2004). Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO_2 nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*. 57, 23–30.

Bazán B., Barabdika G., Calderon-Casado A., Fidalgo-Marijuan A., Llano-Tomé F., Urtiga m. K., Arriota M. I. (2012). Metodologías Sintéticas para la Obtención de Compuestos de Coordinación Metal-Orgánicos. *Revista de la sociedad española de mineralogía*. 16, junio 2012.

Beltrán C. A., Sepúlveda G. S., De la Cruz H. W.J., Cruz S. R. (2011). Obtención del grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito. *Ingenierías (Julio-Septiembre)*. 14, 52.

Blesma M.A. (2001). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red Cyted VIII-G (2001).

Beale A. M. y Sankar G. (2003). In Situ Study of the Formation of Crystalline Bismuth Molybdate Materials under Hydrothermal Conditions. *Chemistry Materials*. 15, 1.

Byrappa K. y Adschiri T. (2007). Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 53, 117-166.

Candal R. J., Bilmes S. A., Blesa M. A. (2004). Semiconductores con Actividad Fotocatalítica Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea (pp. 79–101). Madrid: CYTED.

Carballido R. M.R. (2007). Síntesis asistida por microondas de compuestos de interés biológico e industrial: haloarenos, fulvenos, tricloropirrolidonas, azoles y flavonoides. Modelado de espectros de absorción electrónica de flavonoides. Memorias para obtener el grado de Doctora en Química por la Universidad de Santiago de Compostela. Santiago de Compostela, España.

Castellar R. M.I. y Osorio T. J.C. (2012). Estado del arte de la fotocatalisis solar como técnica para la remoción de efluentes químicos provenientes de laboratorios. Tesis de Licenciatura. Universidad de San Buenaventura. Cartagena de Indias. 3-20.

Cheng X., Yu X., Li B., Yan L., Xing Z., Li J. (2013). Enhanced visible light activity and mechanism of TiO₂ codoped with molybdenum and nitrogen. *Materials Science and Engineering B*. 178, 1, 425– 430.

Chemicaland, Seoul. (2001). Chlorophenol. <http://www.chemicaland21.com/arokorhi/specialtychem/finechem/CHLOROPHENOL.htm>. (Accesada en Diciembre de 2014).

Clarendon P. (1987). *Structural organic chemistry*. Oxford University Press. Edición en español Editorial Reverté S.A. Encarnacion Barcelona. Pp 168-183.

Díaz M. A., Monzó C. J., Domínguez T. E., Requena P. M. E. (2004). *Principios Fundamentales y Aplicaciones del Calentamiento por Microondas*. Escuela Técnica

(Accesada en Diciembre 2014).

Espí L. J., Camps V. G., Muñoz M. J. (2006). Fundamentos de electrónica analógica. Universidad de Valencia. Editorial Maite Simon. Pp 39-40.

Gao H., Song L., Guo W., Huang L., Yang D., Wang F., Zuo Y., Fan X., Liu Z., Gao W., Vajtai R., Hackenberg K., Ajayan P. M. (2012). A simple method to synthesize continuous large area nitrogen-doped graphene. Carbon. 53, 4476-4482.

Garcés G. L. F., Mejía F. E. A., Santamaría A. J.J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Revista Lasallista de Investigación. 1, 1, 83-92.

García E. J. D. (2012). Síntesis de estructuras mesoporosas de $N_yTi_{x-1}Ce_xO_{2-y}$ y su actividad fotocatalítica en la degradación de lignina (Tesis de Maestría). UMSNH, Morelia, Michoacán, México.

García N. G. (2010). Premio nobel 2010: el descubrimiento del grafeno. Instituto de física de la UNAM (Noviembre 2010), No. 14.

Hamza A. (1991). Impacts of Industrial and Small-Scale Manufacturing Wastes on Urban Environment in Developing Countries: Preparado para Urban Management Programme/UNCHS, Nairobi.

Hermann J.M. (1999). Heterogeneous photocatalysis; fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today. 53, 115-129.

Hou L., Hua H., Gan L., Yuan C. (2015). Template-free solvothermal fabrication of hollow Bi_2MoO_6 micro-spheres with enhanced visible light photocatalytic activity. Materials Letters 159, 35–38

Huang X., Tan C., Yin Z., Zhang H. (2014). 25th Anniversary Article: Hybrid Nanostructures Based on Two-Dimensional Nanomaterials. *Advance Materials*. 26, 2185-2204.

ILCE (Instituto Latinoamericano de la Comunicación Educativa). (2012). <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec5.html> (Accesada en Diciembre de 2014).

Jung J.C., Lee H., Kim H., Chung Y-M., Kim T.J., Lee J.J. Oh S-H., Kim Y.S., Song I.K. (2008). Effect of Oxygen capacity and Oxygen Mobility of Pure Bismuth Molybdate and Multicomponent Bismuth Molybdate on their catalytic Performance in the Oxidative Dehydrogenation of n-Butene to 1,3-Butadiene. *Catalysis Letter*. 124, 262-267.

Khataee A. R., Pons M. N., Zahraa, O. (2009). Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO_2 nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), 451-457

Klinowski J., Almeida P. F. A., Silva, P., Rocha J. (2011). Microwave Assisted Synthesis of Metal-Organic Frameworks. *Dalton. Trans.* 40, 321-330.

Li H., Li K., Wang H. (2009). *Mater. Chem. Phys.* 116, 134.

Li Y., Gao W., Wang C., Ajayan P. M. (2010). Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation. *Carbon*. 48, 4, 1124-1130.

Li J., Liu X., Sun Z., Sun Y., Pan L. (2015). Novel yolk-shell structure bismuth rich bismuth molybdate microspheres for enhanced visible light photocatalysis. *Journal of Colloid and Interface Science*. 452, 109-115.

Lin X., Yu S., Gao Z., Zhang X., Che G. (2016). Heterostructured RGO/Bi_{3.64}Mo_{0.36}O_{6.55}nanospheres: Synthesis and enhanced visible-light-driven photocatalytic. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 411, 40-47.

Liu S. H., Wei Y. S., Lu J. S. (2016). Visible-light-driven photodegradation of sulfamethoxazole and methylene blue by Cu₂O/rGO photocatalysts. *Chemosphere*. 156, 118-123.

Llopis J. F., Morton B. J., Corma A. (1999). Análisis comparativo de la densidad de centros activos en muestras de zeolita y desaluminizadas. *Información Tecnológica*. 5, 6, 41.

López O. G.C., Vargas Z. A.V., Gutiérrez L. M.R., Ramírez Z. R.M., Durán M. A. (2011). Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO₂. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 27, 1, 75-84.

Lozano H. G., Lozada A. E.M., Guevara L. A. (2006). Efecto de la composición del soporte sobre las estructuras superficiales de óxidos de níquel y molibdeno soportados en óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 5, 3, 311-320.

Luévano E. H., Martínez de la Cruz A., López C. (2014). Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of γ -Bi₂MoO₆ prepared by co-precipitation assisted with ultrasound irradiation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 45, 2749-2754

Márquez L. H. y Tiscareño L. F. (1999). La foto-oxidación en el tratamiento de aguas residuales. *Ingeniería Química*. Madrid. 31, 358, 101-107.

Martínez S., Serrano T., Gómez I., Hernández A. (2007). Síntesis y caracterización de nanopartículas de CdS obtenidas por microondas. *Sociedad Española de Cerámica*. 46, 2, 97-101.

Mendéz M.G., Rosu H. C., Torres G. L.A. (2012). Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono. 22, 3, 20-23.

Naeem K., Ouyang F. (2013). Influence of supports on photocatalytic degradation of phenol and 4-chlorophenol in aqueous suspensions of titanium dioxide. Journal of Environmental Sciences. 25, 2, 399-404.

Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon film. Science. 306, 5696, 666-669.

Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F., Booth T. J., Khotkevich V. V., Morozov S. V., Geim A. K. (2005). Two dimensional atomic crystals. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 102, 30, 10451-10453.

Ocakoglu K., Mansour S. A., Yildirimcan S., Al-Ghamdi A. A., El-Tantawy F., Yakuphanoglu F. (2015). Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 148, 362-368.

Ohtani B. (2011). Photocatalysis by inorganic solid materials: Revisiting its definition, concepts, and experimental procedures. Advances in Inorganic Chemistry. 63, 395-430.

Olvera J., Cortes R., Bravo R. (2008). Tratamiento de aguas residuales contaminadas con 2-clorofenol mediante oxidación catalítica por vía húmeda. Revista: Tecnología, Ciencia, Educación. 23, 2.

Perera D. S., Ruperto G. M., Vu K., Nour N., Seitz O., Chabal Y. y Balkus K. J. Jr. (2012). Hydrothermal Synthesis of Graphene-TiO₂ Nanotube Composites with Enhanced Photocatalytic Activity. American Chemical Society: Catalysis. 2, 949-956.

Portela R. R. (2008). Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. Memorias para obtener el grado

de Doctora en Ingeniería Química por la Universidad de Santiago de Compostela. Santiago de Compostela, España.

Rangel J.R., García E. D, Espitia C. I., Alvarado G. J.J., Quintana P., Bartolo P. P., R. Trejo T. R. (2013). Synthesis of Mesoporous of $N_yTi_{1-x}Ce_xO_{2-y}$ Structures and its Visible Light Induced Photocatalytic Performance. *Nano*, World Scientific. 8.

Rao C. N., Sood A. K., Subrahmanyam K. S., Govindaraj A. (2009). Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. *Angew Chem Int Ed Engl.* 48, 42, 7752-77.

Ratova M., Kelly P. J., West G. T., Xia X., Gao Y. (2016). Deposition of Visible Light Active Photocatalytic Bismuth Molybdate Thin Films by Reactive Magnetron Sputtering. *Materials.* 9, 67.

Reyes G. V., López-Malo A., Sosa-Morales M. E. (2010). Efectos del calentamiento con microondas en alimentos fluidos. *Temas selectos de Ingeniería de Alimentos.* 4, 2, 38-47.

Rojas H., Borda G., Rosas D., Martínez J., Reyes P. (2008) Hidrogenación de furfural sobre catalizadores Ir/Nb₂O₅. Estudio cinético. *Dyna.* 75, 155, 115-122.

Sadhukhan S., Ghosh T. K., Rana D., Roy I., Bhattacharyya A., Sarkar G., Chakraborty M., Chattopadhyay D. (2016). Studies on synthesis of reduced graphene oxide (RGO) via green route and its electrical property. *Material Research Bulletin.* 79, 41-51.

Sharma A. y Lee B. (2016). Rapid photo-degradation of 2-chlorophenol under visible light irradiation using cobalt oxide-loaded TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposite from aqueous media. *Journal of Environmental Management.* 165, 1-10.

Stafford U., Gray K. A., Kamat P. V. (1996). Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol: The Effects of Varying TiO₂ Concentration and Light Wavelength. *Journal of catalysis.* 167, 25-32.

Tan K., Zhang H., Xie C., Zheng H., Yuzong G., Zhang W.F. (2010). Visible light adsorption and photocatalytic activity in molybdenum and nitrogen-codoped TiO₂. *Catal. Commun.* 11, 331-335.

Tang J., Yang J., Zhou X., Chen G., Xie J. (2015). Toward N-doped graphene nanosheets via hydrazine steaming process. *Materials Letters.* 131, 340–343.

Thang M. L. (2005). Synthesis and application of bismuth molybdates, Tesis Doctoral, Department of Inorganic and Physical Chemistry, Universiteit Gent, 80-85.

Tran P. D., Batabval S. K., Pramana S. S., Barber J., Wong L. H., Loo C. J. (2012). A cuprous oxide–reduced graphene oxide (Cu₂O–rGO) composite photocatalyst for hydrogen generation: employing rGO as an electron acceptor to enhance the photocatalytic activity and stability of Cu₂O. *Nanoscale.* 4, 3875-3878.

Tseng J.M. y Huang C.P. (1991). Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation. *Water Science and Technology.* 23, 377.

Vasilievna K. O. y Robledo J. C.L. (2004). Síntesis de nanoestructuras de carbono mediante microondas. 7, 23.

Vera C., Aragón R. (2005). Evidencia óptica de semiconducción directa en γ -Bi₂MoO₆. *ANALES AFa.* 17, 170-172.

Wang P., Ao Y., Wang C., Hou J., Qian J. (2012). A one-pot method for the preparation of graphene–Bi₂MoO₆ hybrid photocatalysts that are responsive to visible-light and have excellent photocatalytic activity in the degradation of organic pollutants. *CARBON.* 50, 5256–5264

Wang H., Maiyalagan T., Wang X. (2012). Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. *ACS Catal.* 2, 781–794.

Wei W., Gao J., Jiang Z., Lü X., Xie J. (2015). Transforming MoO₃ macrorods into bismuth molybdate nanoplates via the surfactant assisted Hydrothermal method. *Ceramics International*.

Xiang Q., Yu J., Wang W., Jaroniec M. (2011). *Chem. Commun.* 47, 6906.

Xie H., Shen D., Wang X., Shen G. (2008). Microwave hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic activity of γ -Bi₂MoO₆ nanoplates. *Material Chemistry and Physics*. 110, 332-336.

Yalfani S. M., Georgi A., Contreras S., Medina F., Kopinkeb F.D (2011). Chlorophenol degradation using a one-pot reduction–oxidation process. *Applied Catalysis B: Environmental*. 104, 1, 161-168.

Yang W. E., Li Y. R., Lee Y. C. (2016). Synthesis of r-GO/TiO₂composites via the UV-assisted photocatalyticreduction of graphene oxide. *Applied Surface Science*. Doi: 10.1016/apsusc.2016.01.118.

Ye L., Fu J., Xu Z., Yuan R., Li Z. (2014). Facile One-Pot Solvothermal Method to Synthesize Sheet-on-Sheet Reduced Graphene Oxide (RGO)/ZnIn₂S₄ Nanocomposites with Superior Photocatalytic Performance. *ACS: Applied Material & Interfaces*. 6, 3483-3490.

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

Zhao X., Qu J., Liu H., Qiang Z., Liu R., Hu C. (2009). *Appl. Catal. B: Environ.* 91, 539.

Zhao X., Xu T., Yao W., Zhu Y. (2009). Photodegradation of dye pollutants catalyzed by γ -Bi₂MoO₆ nanoplate under visible light irradiation. *Applied Surface Science*. 255, 8036–8040.

Zhao Y., Zhan L., Tian J., Nie S., Ning Z. (2011). Enhanced electrocatalytic oxidation of methanol on Pd/polypyrrole–graphene in alkaline medium. *Electrochimica Acta*. 56, 5, 1967-1972.

Apéndices

Apéndice A

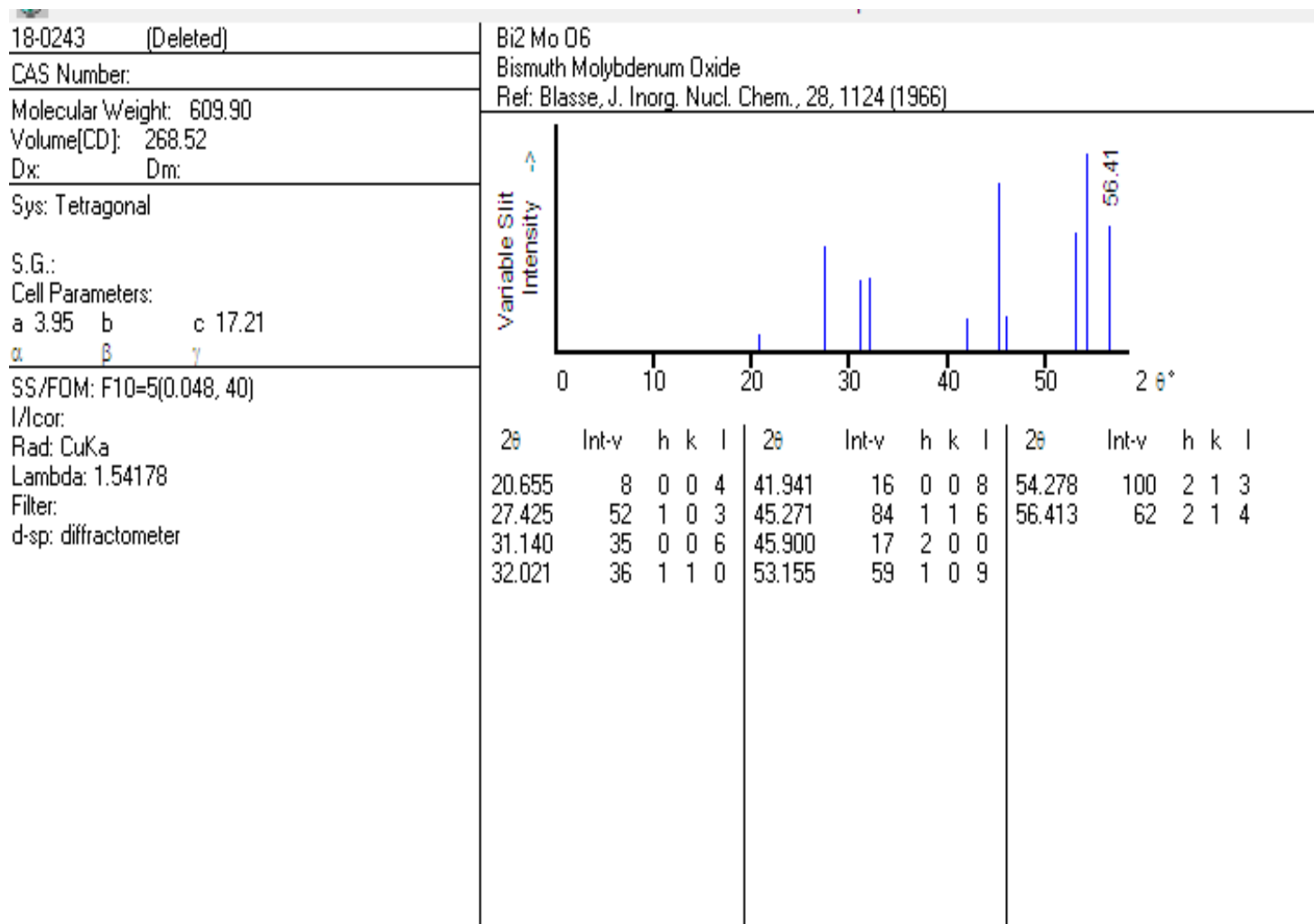
Cartas cristalográficas

γ -Bi₂MoO₆

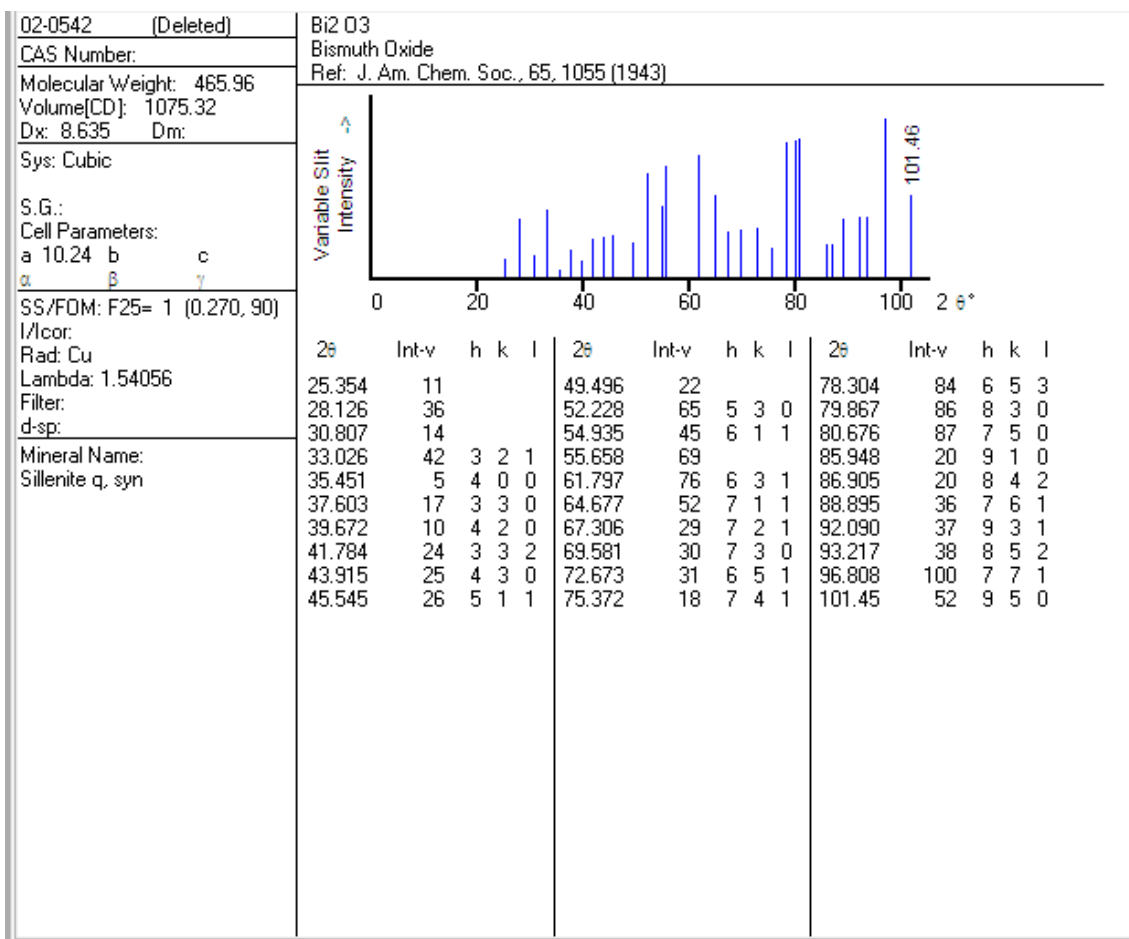
84-0787	Quality: C	Bi ₂ MoO ₆
CAS Number:		Bismuth Molybdenum Oxide
Molecular Weight: 609.90		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 491.09		Ref: Theobald, F., Laarif, A., Hewat, A.W., Ferroelectrics, 56, 219 (1984)
Dx: 8.249 Dm:		
Sys: Orthorhombic		
Lattice: Primitive		
S.G.: Pca2 ₁ (29)		
Cell Parameters:		
a 5.489 b 16.22 c 5.513		
α β γ		
I/lor: 16.98		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 201685		
Mineral Name:		
Koehnline		

2 θ	Int-v	h	k	l	2 θ	Int-v	h	k	l	2 θ	Int-v	h	k	l	
5.442	0	0	1	0	45.514	0	1	7	1	60.405	3	3	5	1	
10.896	6	0	2	0	46.310	1	2	5	1	60.588	1	2	0	3	
16.375	0	0	3	0	46.662	23	2	0	2	60.884	1	2	1	3	
17.037	0	1	1	0	47.034	21	2	1	2	60.994	0	3	1	2	
19.508	1	1	2	0	47.034	21	0	6	2	60.994	0	3	6	0	
21.892	0	0	4	0	47.138	27	2	6	0	61.396	0	0	9	2	
23.066	0	1	3	0	48.066	3	2	2	2	61.484	0	2	9	0	
23.499	3	1	1	1	49.779	0	2	3	2	61.876	1	3	2	2	
25.372	0	1	2	1	50.045	0	1	6	2	61.876	1	1	10	1	
27.314	1	1	4	0	50.128	0	3	1	0	62.958	0	0	11	0	
28.235	100	*	1	3	1	50.585	0	0	9	0	63.223	0	2	3	3
32.454	19	0	0	2	50.719	0	1	8	1	63.451	0	1	6	3	
32.597	20	2	0	0	51.130	1	3	2	0	63.623	0	3	6	1	
33.097	18	2	1	0	51.466	0	0	7	2	64.000	0	1	9	2	
33.097	18	0	6	0	51.564	0	2	7	0	64.000	0	2	9	1	
34.331	2	0	2	2	52.107	0	2	4	2	65.336	1	3	4	2	
34.467	2	2	2	0	52.792	1	3	3	0	65.464	1	1	11	0	
36.011	9	1	5	1	52.792	1	1	1	3	66.556	2	2	8	2	
36.540	0	2	0	1	52.984	1	3	1	1	67.147	0	1	7	3	
36.540	0	0	3	2	53.448	0	1	9	0	67.313	0	3	7	1	
36.686	0	2	3	0	53.758	0	1	2	3	67.957	5	1	11	1	
36.972	1	2	1	1	53.949	0	3	2	1	67.957	5	0	0	4	
36.972	1	1	6	0	54.367	1	2	7	1	68.289	4	0	1	4	
38.148	1	1	2	2	55.007	1	2	5	2	68.289	4	4	0	0	
38.241	0	2	2	1	55.007	1	3	4	0	69.068	1	0	2	4	
39.492	2	0	4	2	55.343	26	1	3	3	69.068	1	3	8	0	
39.613	3	2	4	0	55.530	32	3	3	1	69.284	1	1	10	2	
40.193	0	1	3	2	56.186	25	1	9	1	69.452	4	4	2	0	
40.282	0	2	3	1	56.356	16	2	8	0	69.452	4	0	12	0	
40.596	0	1	6	1	57.513	0	1	4	3	70.444	0	0	3	4	
42.288	0	1	7	0	57.695	0	3	4	1	70.677	0	1	1	4	
42.918	0	1	4	2	58.395	19	2	6	2	70.677	0	4	0	1	
43.002	0	2	4	1	58.936	0	1	8	2	70.951	1	3	6	2	
43.002	0	0	5	2	59.342	0	1	10	0	70.951	1	4	1	1	
44.639	1	0	8	0	60.229	2	1	5	3	71.465	0	3	8	1	

γ -Bi₂MoO₆



Bi₂O₃



Apéndice B

El tamaño de cristal de nuestros compuestos se determina mediante la siguiente fórmula:

$$B(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{w \cdot \cos\theta}$$

Donde $K=0.94$, $\lambda=0.15405$ nm, θ es el ángulo en el que se hace la medición, $B(2\theta)$ es el ancho del pico a la mitad de su altura, y w es el tamaño del cristal.

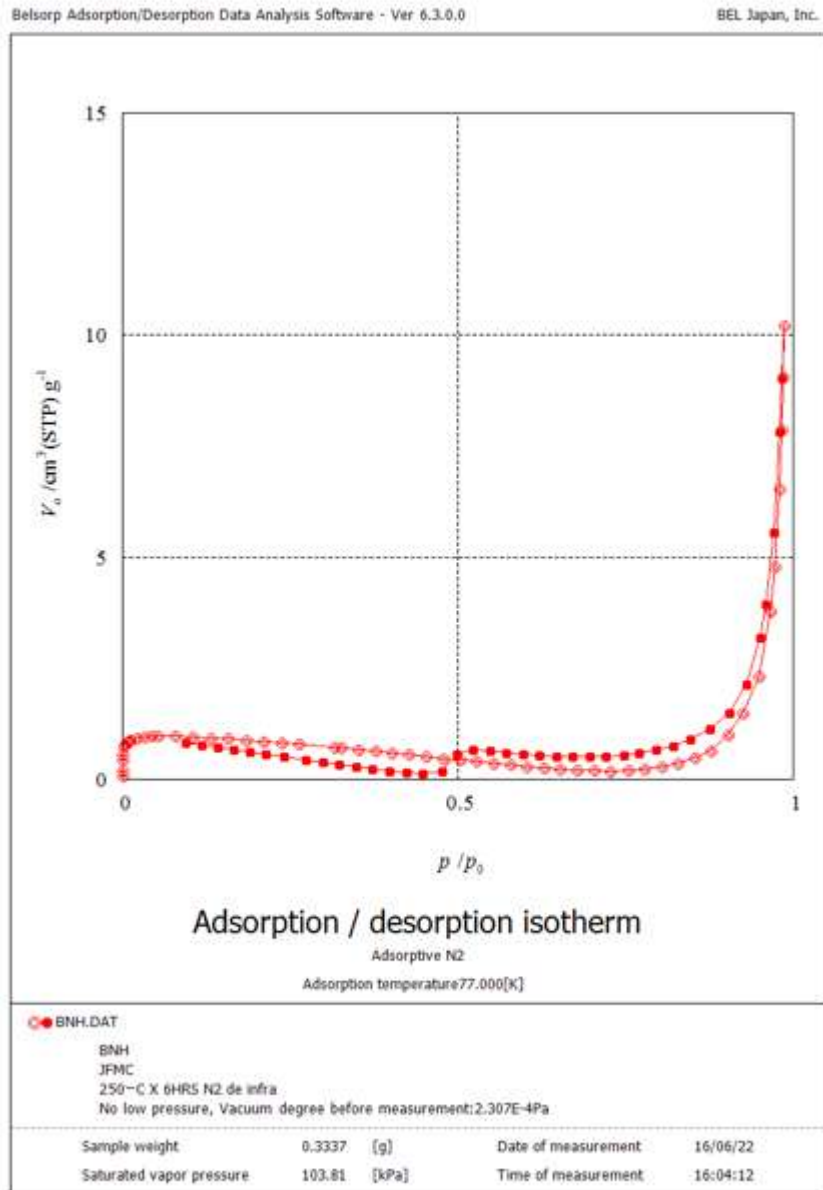
Tabla AB1. Tamaños de cristal para el γ - Bi_2MoO_6 impurificado y sin impurificar.

Compuesto	2θ	Int-f	Plano cristalino	$B(2\theta)$ nm
γ - Bi_2MoO_6	28.069	999	1 3 1	62.21
BNE	28.050	999	1 3 1	51.18
BNH	27.099	999	1 4 0	25.88

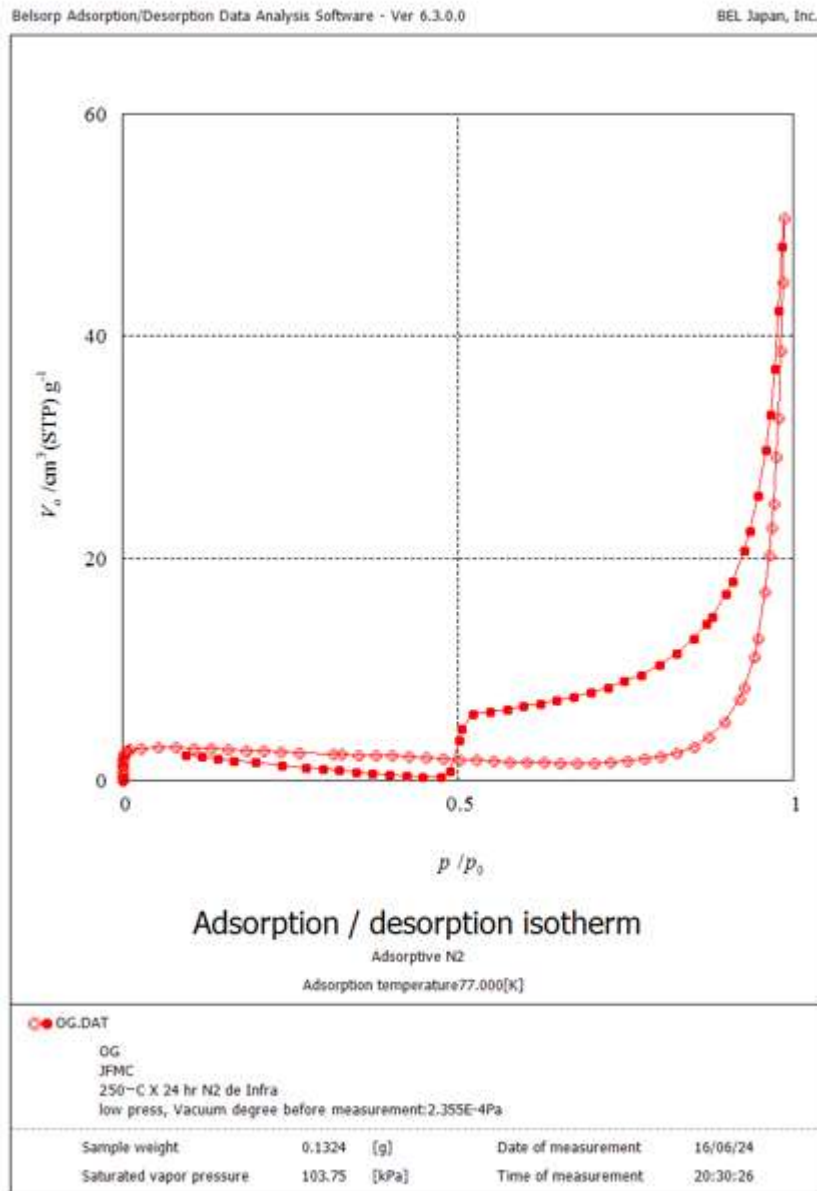
Apéndice C

Isotermas de adsorción/desorción

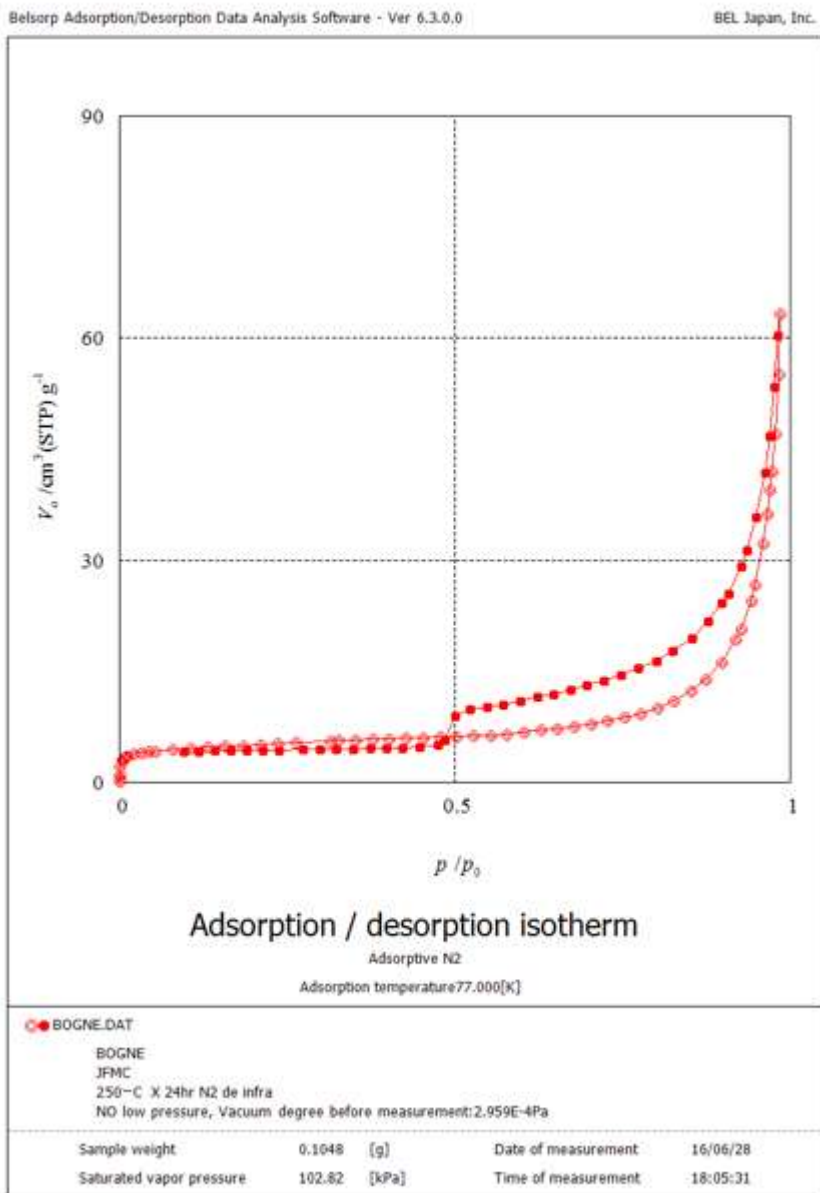
BNH



OG



BOGNE

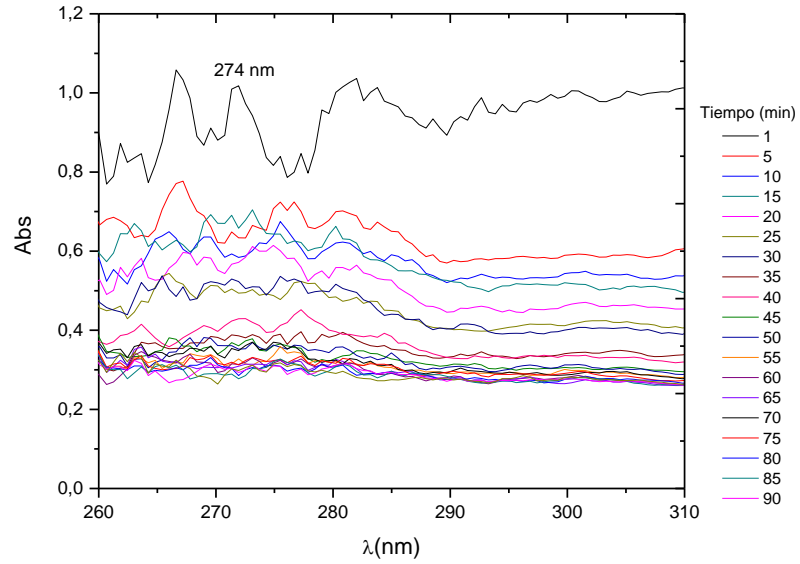


Apéndice D

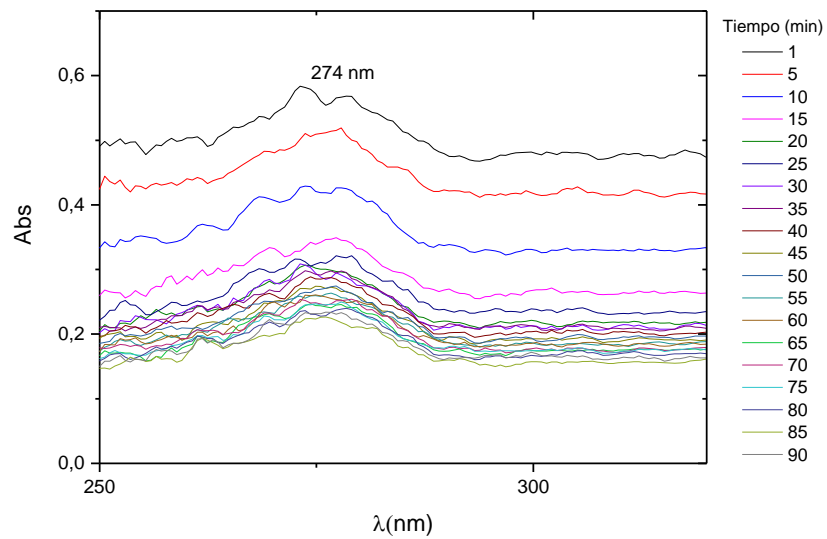
Espectros de degradación de 2-clorofenol con energía UV y Visible.

BNEOG

UV

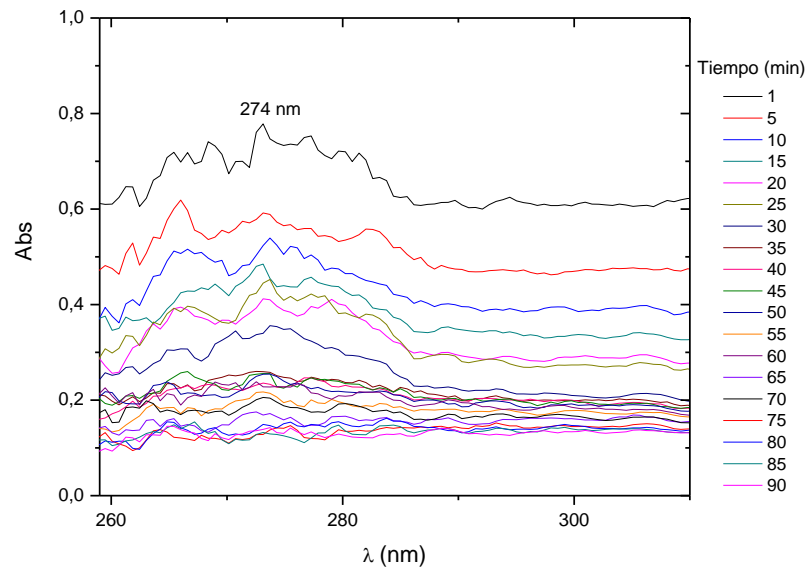


Visible



BNHOG

UV



Visible

