



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



Desarrollo de nanomateriales de TiO₂/BiFeO₃ y su evaluación fotocatalítica

TESIS

para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería

Presenta:

Ing. Angel Madrigal Magaña

Director:

Dr. David Salvador García Zaleta



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



DIRECCIÓN

OFICIO: DIR/DAIA/2945/2019

FECHA: 22 de octubre de 2019

ASUNTO: El que se indica

C. ING. ÁNGEL MADRIGAL MAGAÑA
PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
PRESENTE.

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis denominado:

"DESARROLLO DE NANOMATERIALES DE $TiO_2/BiFeO_3$ Y SU EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA"

Para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería y en el cual el Dr. David Salvador García Zaleta ha sido el Director de Tesis.

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen de obtención de grado.

Sin otro particular, le envío un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE

DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ
DIRECTOR

UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE
INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



C.c.p. Archivo

DR. GPH/ DRA'MAAL/apl"



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura**



JEFATURA DEL ÁREA DE POSGRADO

Cunduacán, Tabasco, a 10 de julio de 2019
MEM/MCI/020/2019

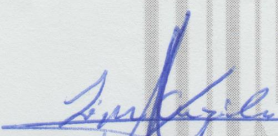
PARA: DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ
DIRECTOR DE LA DAIA
DE: COMISIÓN SINODAL
ASUNTO: APROBACIÓN DE IMPRESIÓN TESIS DE MAESTRÍA

Una vez hecha la revisión detallada del Trabajo de Tesis denominado:

"DESARROLLO DE NANOMATERIALES DE $TiO_2/BiFeO_3$ Y SU EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA"

Desarrollado por el C. **ING. ÁNGEL MADRIGAL MAGAÑA** de la **Maestría en Ciencias en Ingeniería**, le comunicamos que aceptamos la impresión del trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

COMISIÓN SINODAL


DR. ROSENDO LÓPEZ GONZÁLEZ
PRESIDENTE


DRA. MAYRA ANGÉLICA ÁLVAREZ LEMUS
SECRETARIO


DR. DAVID SALVADOR GARCÍA ZAleta
VOCAL 1


DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ
VOCAL 2


DRA. MARÍA GUADALUPE HERNÁNDEZ CRUZ
VOCAL 3

CARTA DE AUTORIZACION

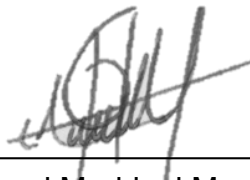
El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominado "**Desarrollo de nanomateriales de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ y su evaluación fotocatalítica**", de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será únicamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 29 días del mes de Octubre del año 2019.

AUTORIZO



Ing. Angel Madrigal Magaña

AGRADECIMIENTOS

Le doy las gracias a Dios por el don de la vida y por la bendición que es la familia para mí. Al pueblo de México, que me da la oportunidad de formarme profesionalmente, a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco y todos los profesores que con mucha entrega y humildad compartieron su saber conmigo, especialmente a mi asesor el Dr. David salvador García Zaleta, Dra. Gabriela Jácome Acatitla, Dr. Rosendo López Gonzales, Dra. Mayra Angélica Alvares Lemus, Dra. María Guadalupe Hernández Cruz, Dr. Jorge Alberto Galaviz Pérez; a todos mis respetos y admiración.

A los chicos de la carrera de nanotecnología de la DAMJM, quienes tuvieron siempre la disposición para ayudarme y quienes hicieron con su compañía en el laboratorio más fácil el trabajo: urbano, mariana, amauri, Javier, José angel, Miguel Angel, también a Evaristo y a todos con quienes conviví en el laboratorio, muchas gracias.

A mis compañeros de generación, por su camaradería y amistad gracias de igual manera.

A mis padres, hermanos y mi esposa e hijo que son la motivación para conseguir este objetivo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologia CONACYT, por la beca otorgada para hacer posible este logro profesional.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo, a mi esposa Fabiola del Carmen Campos Peregrino a mi hijo Angel Madrigal Campos, a mis padres Remedios Madrigal Hernández y Guadalupe Magaña Córdoba, y mis hermanos Pedro Luis y Emmanuel Madrigal Magaña por ser la razón para crecer diariamente. Este logro es para ustedes.

México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

ÍNDICE GENERAL

Índice De Figuras	iii
Índice De Tablas	vii
Resumen.....	ix
Abstract.....	x
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Organización del trabajo.....	5
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1 Tratamiento de aguas residuales en México	7
2.2 Los procesos de oxidación avanzada.....	9
2.3 Fotogeneración de pares e^-/h^+ en semiconductores.....	11
2.4 Ferrita de Bismuto (BiFeO_3)	11
2.5 Dióxido de Titanio (TiO_2).....	13
2.6 Métodos de síntesis.....	15
2.6.1. Método Pechini	15
2.6.2. Método Sol-Gel	17
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	21
3.1 Síntesis de las nanopartículas de BiFeO_3	21
3.2 Síntesis de las nanopartículas de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$	22
3.3 Técnicas de caracterización empleadas.....	24
3.3.1. Difracción de rayos X.....	24
3.3.2. Análisis Rietveld.....	26
3.3.3. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	28
3.3.4. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (MET-AR)	29
3.3.5. Espectroscopia UV-VIS.....	30
3.3.6. Fisisorción de Nitrógeno	32
3.4 Fotocatálisis.....	32

3.4.1. Sistema de reacción.....	33
3.4.2. Determinación de la concentración a través de UV-VIS de líquidos	35
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
4.1 Caracterización de los nanomateriales sintetizados.....	37
4.2 Difracción de rayos X (DRX).....	37
4.3 Análisis Rietveld	43
4.4 Morfología de las muestras por microscopia electrónica de barrido (MEB)	49
4.5 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.....	55
4.6 Determinación de la energía de banda prohibida mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.....	58
4.7 Determinación del área superficial específica (método BET).....	61
CAPÍTULO 5. Evaluación Fotocatalítica	65
5.1 Reacciones de fotólisis.....	65
5.2 Degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz UV de 4-clorofenol y P- cresol utilizando TiO ₂ y BiFeO ₃	66
5.3 Degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz UV de 4-clorofenol y P- cresol utilizando los óxidos mixtos TiO ₂ /BiFeO ₃	69
5.4 Degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible de 4-clorofenol	74
CONCLUSIONES	76
ALCANCES Y PERSPECTIVAS.....	77
BIBLIOGRAFÍA	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Estadísticas de publicaciones del BiFeO ₃ en aplicaciones de fotodegradación. (FUENTE: scopus "BiFeO ₃ and photodegradation").....	2
Figura 2. Tecnologías incluidas en los Procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de aguas residuales.	10
Figura 3. Mecanismo general de fotoactivación de un semiconductor (TiO ₂)...	11
Figura 4. Estructura de la fase tipo perovskita de BiFeO ₃	12
Figura 5. Estructuras cristalinas de las fases del TiO ₂ , a) Anatasa, b) Rutilo, c) Brookita. Obtenida del sitio: http://www.bo.emb-japan.go.jp/itpr_es/Becas-Prieto.html	13
Figura 6. Esquema del método Pechini mostrando la formación de la estructura tipo perovskita BiFeO ₃ (AMX ₃) y sus posibles fases secundarias.	17
Figura 7. Etapas del método sol-gel, así como la variedad de productos que es posible obtener.....	18
Figura 8. Esquema de la metodología de síntesis del compuesto BiFeO ₃ por el método Pechini.	22
Figura 9. Esquema de la metodología de síntesis del compuesto TiO ₂ /BiFeO ₃ por el método de Sol-gel.	24
Figura 10. Estructura química de: a) 4-Clorofenol y b) P-cresol.....	33
Figura 11. a) Esquema del reactor empleado en este trabajo y b) Montaje experimental del mismo.	34

Figura 12. Imagen del simulador solar empleado para las reacciones con fuente de radiación mayor a 400 nm.....	35
Figura 13. Patrón de difracción de la muestra de BiFeO ₃ sin fases secundarias obtenidas por el método Pechini y calcinada a 600 °C.	38
Figura 14. Patrones de difracción de las muestras del compuesto 25%/75% calcinado a 400, 500 y 600 °C.	40
Figura 15. Patrones de difracción de las muestras del compuesto 50%/50% calcinado a 400, 500 y 600 °C.	41
Figura 16. Patrones de difracción de las muestras del compuesto 75%/25% calcinado a 400, 500 y 600 °C.	42
Figura 17. Gráfica del ajuste por refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra de BiFeO ₃	44
Figura 18. Tamaño promedio de cristalito de las distintas fases formadas en los compósitos.	46
Figura 19. Gráficas de los ajustes por refinamiento Rietveld de los difractogramas de las muestras TiO ₂ /BiFeO ₃ 25%/75% calcinadas a a) 400, b) 500 y c) 600°C.	47
Figura 20. Gráficas de los ajustes por refinamiento Rietveld de los difractogramas de las muestras TiO ₂ /BiFeO ₃ 50%/50% calcinadas a a) 400 y b) 500 °C.	48
Figura 21. Micrografías de MEB por a) electrones secundarios y b) electrones retrodispersados de la muestra de BiFeO ₃ pura calcinada a 600 °C.	49
Figura 22. Micrografía de MEB y mapeo elemental de la muestra de BiFeO ₃ de rojo el oxígeno, verde el hierro y azul el bismuto.	50

Figura 23. Microscopias de MEB por electrones retrodispersados de los compósitos $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$.	52
Figura 24. Microscopia de MEB por electrones secundarios de los compósitos $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$.	53
Figura 25. Imágenes de MET y MET-AR de la muestra de BiFeO_3 . Las imágenes centrales muestran la transformada de Fourier (FFT) de las zonas encerradas en recuadros, con sus respectivos espaciados e índices de Miller (hkl)	56
Figura 26. Imágenes de MET y MET-AR de la muestra $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ 25%/75% calcinada a a) 500 °C y b) 600 °C. La imagen inferior izquierda muestra el patrón de difracción de área seleccionada de la muestra policristalina.	57
Figura 27. Espectros de absorción de BiFeO_3 , TiO_2 y la mezcla de óxidos a distintas proporciones calcinadas a 600 °C.	58
Figura 28. Determinación del ancho de banda prohibida para los catalizadores desarrollados (a) BiFeO_3 , (b) serie 25%/75%, (c) serie 50%/50%.	60
Figura 29. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para las muestras a distintas proporciones de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ a) 25%/75% y b) 50 /50	63
Figura 30. Distribución del tamaño de poro para los compósitos de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ calcinados a 500 °C.	65
Figura 31. Reacción de fotólisis de 4-Clorofenol y P-cresol.	66
Figura 32. Espectros de absorción de la degradación de 4-clorofenol y P-cresol seguida por espectroscopia ultravioleta-visible (uv-vis), utilizando las muestras TiO_2 y BiFeO_3 .	67
Figura 33. Comparación de la capacidad de degradación del TiO_2 y BiFeO_3 con las dos moléculas de prueba.	68

Figura 34. Espectro de UV-Vis de 4-clorofenol de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ 50%/50% calcinado a 500 °C	70
Figura 35. Fotodegradación de 4-clorofenol a 30 ppm utilizando los compósitos seleccionados de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$	70
Figura 36.. Espectro de UV-Vis de P-cresol de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ 25%/75% calcinado a 600 °C	72
Figura 37. Fotodegradación de P-cresol a 30 ppm utilizando los compósitos seleccionados de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$	73
Figura 38. Espectros de absorción del 4-clorofenol con a) BiFeO_3 y b) $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ 50%/50% 500°C.....	74

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla I. Descargas de aguas residuales municipales y no municipales, 2015. ...	7
Tabla II. Tipos de tratamientos de aguas residuales industriales, 2015.	9
Tabla III. Ventajas y desventajas de los procesos avanzados de oxidación.....	10
Tabla IV. Radicales alcóxidos comúnmente utilizados.	19
Tabla V. Lista de compósitos sintetizados mediante la metodología propuesta.	23
Tabla VI. Lista de materiales a utilizar en el presente proyecto.....	43
Tabla VII. Posición de los átomos dentro de la celda unitaria de BiFeO_3	44
Tabla VIII. Datos obtenidos en el refinamiento Rietveld del BiFeO_3	45
Tabla IX. Datos obtenidos en el refinamiento rietveld de las muestras seleccionadas de los compósitos $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ calcinados a 400, 500 y 600 °C46	
Tabla X. Resultados de análisis elemental en porcentaje masa y atómico de los constituyentes del BiFeO_3 calcinado a 600 °C.	51
Tabla XI. Composición de los polvos del compósito $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$	54
Tabla XII. Resumen de los resultados de energía de banda prohibida obtenidos mediante DRS de las distintas muestras preparadas.	61
Tabla XIII. Datos del análisis de BET.	62
Tabla XIV. Comparación de los porcentajes de degradación del TiO_2 y del BiFeO_3 para las moléculas de prueba (4-clorofenol y P-cresol).	68

Tabla XV. Resumen de resultados de la degradación de 4-clorofenol bajo la irradiación de luz UV..... 71

Tabla XVI. Resumen de resultados de la degradación de P-cresol bajo la irradiación de luz UV..... 73

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

RESÚMEN

En este trabajo se muestran los resultados obtenidos de la síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de los compósitos formados de TiO_2 y BiFeO_3 desarrollados por medio de los métodos Pechini y sol-gel. La naturaleza y cantidad de las diferentes fases presentes se vieron modificadas debido a la variación en la temperatura de tratamiento térmico a 400, 500 y 600 °C.

El análisis cualitativo y cuantitativo de las estructuras cristalinas de los polvos fue realizado por difracción de rayos-X y la técnica de refinamiento Rietveld. La morfología de los polvos fue observada por microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (MET-AR). La energía de banda prohibida (E_g) se determinó por espectrofotometría UV-Vis. El área superficial específica de las muestras se determinó usando el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET). Los difractogramas exhibieron una sola fase de BiFeO_3 , sin la presencia de fases secundarias. En el caso del TiO_2 una combinación de las fases anatasa y rutilo fue observada, para el caso de los compósitos $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ se presentó la anatasa como única estructura cristalina del TiO_2 en todas las muestras, pero con el proceso de post-calcinación aparecieron fases secundarias como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y Fe_2O_3 . Los resultados de MET-AR confirmaron los resultados obtenidos. El área superficial específica mostró una disminución con el incremento de la temperatura de calcinación de 43 a 8 m^2/g , pero aumentó a mayor contenido de TiO_2 , lo cual favoreció el proceso de degradación. Los compósitos mostraron un E_g menor al TiO_2 , variando en orden de magnitud de 2.13 a 2.23 eV, teniendo una mejor respuesta en la región visible del espectro electromagnético. Finalmente, los mejores resultados fueron obtenidos mediante los compósitos 50% TiO_2 /50% BiFeO_3 a 500 °C en la fotodegradación de 4-clorofenol activándolos mediante luz UV.

Palabras clave: $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$, Refinamiento Rietveld, Fotodegradación

ABSTRACT

In this work the results obtained from the synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of the composites made of TiO_2 and BiFeO_3 developed by means of the Pechini and sol-gel methods are shown. The nature and quantity of the different phases present were modified due to the variation in the heat treatment temperature at 400, 500 and 600 ° C.

The qualitative and quantitative analysis of the crystalline structures of the powders was carried out by X-ray diffraction and the Rietveld refinement technique. The morphology of the powders was observed by scanning electron microscopy (SEM) and high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). The band gap energy (E_g) was determined by UV-Vis spectrophotometry. The specific surface area of the samples was determined using the Brunauer, Emmett and Teller method (BET). The diffractograms exhibited a single phase of BiFeO_3 , without the presence of secondary phases. In the case of TiO_2 , a combination of anatase and rutile phases was observed, for the $\text{TiO}_2 / \text{BiFeO}_3$ composite, the anatase was presented as the only crystalline structure of the TiO_2 in all the samples, but with the post-calcination process secondary phases appeared such as $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and Fe_2O_3 , which were accentuated with the increase in temperature and percentage of TiO_2 . HR-TEM results confirmed the results obtained. The specific surface area showed a decrease with the increase in the calcination temperature from 43 to 8 m^2/g , but increased to a higher content of TiO_2 , which favored the degradation process. The composites showed an E_g smaller than TiO_2 , varying in order of magnitude from 2.13 to 2.23 eV, having a better response in the visible region of the electromagnetic spectrum. Finally, the best results were obtained by composites 50% $\text{TiO}_2 / 50\%$ BiFeO_3 at 500 ° C in the photodegradation of 4-chlorophenol activating them by UV light..

Keywords: $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$, Rietveld Refinement, Photodegradation

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

En la actualidad, existe un grave problema de contaminación debido al uso continuo de sustancias tóxicas, las cuales, tienen una presencia significativa en agua. Lo anterior, ha sobrepasado a los procesos que utilizan las plantas tradicionales de tratamiento de aguas residuales, resultando un peligro debido a la exposición humana, ya que provocarían efectos en la salud y daños ambientales.

En este sentido, desarrollar métodos alternativos que sean económicos y reproducibles para reducir los contaminantes a una cantidad permitida por la legislación local (preferiblemente eliminarlos por completo) es un reto para la comunidad científica. Para tal efecto se han propuesto diversos métodos, tales como, la aplicación de adsorbentes poliméricos, separación por membrana y tratamientos de oxidación avanzados donde destaca la fotocatalisis¹.

La fotocatalisis es la aceleración de una fotorreacción en presencia de un catalizador², la cual ocurre cuando un material (generalmente un semiconductor) es excitado con luz de suficiente energía y esto genera especies oxidantes que pueden provocar la mineralización de los contaminantes³, algunas de sus aplicaciones son la descoloración de los tintes industriales, la fijación del nitrógeno en la agricultura y la eliminación de contaminantes en el aire⁴.

Un material que ha despertado interés recientemente, es la ferrita de bismuto (BiFeO_3). Este compuesto fue sintetizado por primera vez en Rusia a mediados de los años cincuenta⁵⁻⁶, y su característica principal son las propiedades multiferroicas que presenta, ya que exhibe simultáneamente propiedades ferroeléctricas y antiferromagnéticas a temperatura ambiente, características que ofrecen potenciales aplicaciones en espintrónica, medios para almacenamiento de información, piezoeléctricos, etc⁷⁻⁸. No obstante, ofrece nuevas oportunidades

para su aplicación en fotocatalisis, ya que, a partir del año 2007, comienza a probarse en la degradación de contaminantes⁹⁻¹⁰.

El BiFeO_3 exhibe valores de band gap que van de 2.1 eV a 2.8 eV¹¹⁻¹⁴, esto puede hacer que la activación se lleve a cabo con una fuente de luz con menor energía que la UV y podría aprovechar la energía electromagnética proveniente del sol. Esta energía representa aproximadamente el 48% de la energía solar total. De igual forma, el BiFeO_3 presenta bajo costo y buena estabilidad química¹⁵.

Tomando como referencia la base de datos de Scopus, se puede observar un incremento en las publicaciones relacionadas con la ferrita de bismuto y su aplicación en la fotocatalisis, como se muestra en la Figura 1.

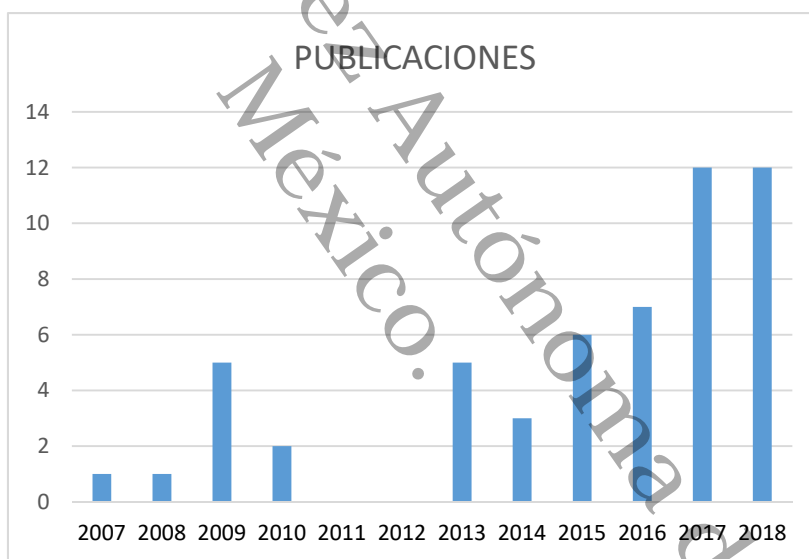


Figura 1. Estadísticas de publicaciones del BiFeO_3 en aplicaciones de fotodegradación. (FUENTE: scopus "BiFeO₃ and photodegradation").

Para los años 2007 y 2008 se encuentran las primeras publicaciones relacionadas con el tema, es de notarse también, que pese a este incremento en las publicaciones, estas aún siguen siendo muy pocas en comparación con la cantidad de publicaciones que se hacen cada año con otros materiales, tales como: TiO_2 , ZnO , entre otros.

Sin embargo, la eficiencia fotocatalítica reportada de BiFeO₃ todavía no es destacada para aplicaciones prácticas en fotocatálisis, debido a su baja conductividad y alta tasa de recombinación de los pares e-/h+ fotogenerados. Por lo tanto, se han realizado esfuerzos considerables para mejorar la actividad fotocatalítica del BiFeO₃, y muchas estrategias tales como variar sus parámetros estructurales como: morfología, tamaño de grano y dimensiones, el dopaje con otros elementos y metales nobles se han empleado con este fin¹⁶.

Por otra parte, entre los semiconductores empleados para aplicaciones fotocatalíticas, el dióxido de titanio (TiO₂) es en la actualidad el catalizador más ampliamente usado y estudiado, debido a que cuenta con características como su excelente estabilidad fotoquímica, alta eficiencia, bajo costo y no toxicidad¹⁷.

Sin embargo, uno de los factores que limitan el uso del TiO₂ para estas aplicaciones es su band gap, que es aproximadamente 3.0 eV y 3.2 eV para sus fases rutilo y anatasa respectivamente, debido a esto, absorben cantidades significativas de luz solamente en la porción ultravioleta del espectro. Por lo tanto, el TiO₂ es capaz de absorber sólo una pequeña cantidad de la radiación electromagnética disponible emitida por el sol de aproximadamente 5 a 8%¹⁸.

Una de las estrategias que se han aplicado para incrementar la actividad con luz visible de diversos fotocatalizadores es el acoplamiento de dos semiconductores, en la cual las bandas de energía de los dos semiconductores forma una heterounión en la que uno de tipo N y otro de tipo P se acoplan.

La síntesis de diferentes semiconductores acoplados, tales como: ZnS/TiO₂¹⁹, CdS/TiO₂²⁰ y TiO₂/Bi₂S₃²¹ han probado mejoras en la eficiencia de la fotocatálisis debido en parte a la disminución de la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados. Estos acoplamientos también pueden compensar las desventajas de los componentes individuales, e inducir un efecto sinérgico tal como una separación de carga eficiente y mejora de la fotoestabilidad. Por lo anterior, el desarrollo de nanomateriales basados en el acoplamiento de

semiconductores que puedan ser impulsados por la luz visible para descomponer la materia orgánica son de gran interés²⁰.

Como ejemplo de la utilización de esta estrategia se reportó la preparación de la heterounión de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ con una estructura tipo core-shell por el método de coprecipitación con el Bi_2S_3 como el shell y el TiO_2 como el core. Los experimentos fotocatalíticos realizados bajo irradiación de luz ultravioleta, usando naranja de metilo como contaminante, revelaron que la actividad fotocatalítica del material mencionado mejoraba la actividad del material en comparación con el TiO_2 con una cantidad apropiada de Bi_2S_3 ; sin embargo, un exceso de este último produce un decremento en la actividad del material²¹.

Li y col.²² reportaron que los compuestos de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ exhiben una alta actividad para la fotodegradación del colorante rojo Congo debido a la mejora en la promoción eficaz de la separación de electrones y huecos. Sin embargo, la desventaja de la estructura es que las partículas en suspensión se pierden fácilmente en el proceso de reacción fotocatalítica y separación, lo que puede volver a contaminar el agua tratada.

Recientemente, Yang y col.²³ reportaron la obtención de nanofibras de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ con alta actividad fotocatalítica de luz visible mediante un proceso hidrotermal seguido de la técnica de electrospinning. El compuesto se probó en la degradación de azul de metileno, y mostró mejora en la actividad fotocatalítica, misma que fue atribuida a la heterounión p-n formada entre el BiFeO_3 y el TiO_2 .

Zhang y col.²⁴ fabricaron heteroestructuras de película delgada de TiO_2 sobre sustratos de BiFeO_3 mediante el método de deposición por láser pulsado, que puede fotoreducir bajo irradiación de luz visible eficientemente cationes acuosos de plata en nanopartículas de plata, pero su actividad fotocatalítica es reducida debido a la baja área superficial.

Basándose en que los nanocompuestos tipo $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ son recientes y por lo tanto poco explorados, se podría generar nuevo conocimiento sobre el diseño de fotocatalizadores de alta eficiencia y posiblemente su potencial aplicación en tecnología de procesos avanzados de oxidación, como la fotocatálisis heterogénea.

En este trabajo, se presenta una ruta para sintetizar nanocompuestos de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ por una combinación de métodos Pechini y sol-gel, la caracterización del compuesto es llevada a cabo para conocer su estructura cristalina, tamaño de cristalito, porcentajes de fase presentes, morfología, propiedades ópticas y texturales. Además, la evaluación fotocatalítica se lleva a cabo en la degradación de P-cresol y 4-Clorofenol bajo la irradiación de diferentes fuentes de radiación para su activación.

1.2 Organización del trabajo

La organización del trabajo se encuentra establecida de la siguiente manera: en el capítulo dos se describe el fundamento teórico, relacionado con los procesos de oxidación avanzada (POA) poniendo especial atención en la fotocatálisis. Además, se da una descripción de las etapas y química de los métodos de síntesis empleados para la preparación de los fotocatalizadores en forma de polvos. En este capítulo, también se describe el proceso general de fotoactivación de un semiconductor para la degradación fotocatalítica de un contaminante.

En el capítulo tres, se establecen las condiciones de los procesos de síntesis empleados para la obtención de los materiales de estudio y se mencionan las técnicas experimentales utilizadas en la caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos.

En el capítulo cuatro, se presentan los resultados obtenidos de las diversas técnicas empleadas, así como su respectiva discusión, comparándolos con resultados obtenidos de trabajos de investigación previos.

El capítulo cinco, comprende la evaluación fotocatalítica de los materiales sintetizados en la degradación de los contaminantes modelo (P-cresol y 4-Clorofenol), realizada por los diversos materiales desarrollados

Por último, se plantean las conclusiones obtenidas de este trabajo y se proponen nuevos alcances, además, se definen las perspectivas para futuras investigaciones, con base a los resultados obtenidos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Tratamiento de aguas residuales en México

El tratamiento de aguas residuales para su reúso es una parte importante dentro de los esfuerzos para disminuir el impacto ambiental sobre las aguas disponibles para aprovechamiento humano, entre las ventajas del reúso, destaca su menor costo, que disminuye las presiones sobre las fuentes de agua y satisface demandas que no exigen calidad potable.

Las descargas de aguas residuales se clasifican en municipales y no municipales, las descargas municipales corresponden a las aguas colectadas en los sistemas de alcantarillado rurales y urbanos mientras que los no municipales pueden ser originados de la industria y descargarse directamente a cuerpos de agua sin pasar por el sistema de alcantarillado. Durante el año 2015 se trató en las plantas del país el 57% del flujo de agua recolectado en los sistemas de alcantarillado, la Tabla I muestra el gasto tratado de agua durante el año 2015²⁵.

Tabla I. Descargas de aguas residuales municipales y no municipales, 2015.

Centros urbanos (descargas municipales):		
Volumen		
Aguas residuales municipales	7.23	miles de hm ³ /año (229.1 m ³ /s)
Se recolectan en alcantarillado	6.69	miles de hm ³ /año (212.0 m ³ /s)
Se tratan	3.81	miles de hm ³ /año (120.9 m ³ /s)
Carga contaminante		
Se generan	1.95	millones de toneladas de DBO5* al año
Se recolectan en alcantarillado	1.81	millones de toneladas de DBO5* al año
Se remueven en los sistemas de tratamiento	0.84	millones de toneladas de DBO5* al año
Usos no municipales, incluyendo a la industria:		
Volumen		
Aguas residuales no municipales	6.77	miles de hm ³ /año (214.6 m ³ /s)
Se tratan	2.22	miles de hm ³ /año (70.5 m ³ /s)
Carga contaminante		
Se generan	10.15	millones de toneladas de DBO5* al año
Se remueven en los sistemas de tratamiento	1.49	millones de toneladas de DBO5* al año

*La DBO es la cantidad de oxígeno disuelto que se requiere para la descomposición de la materia orgánica por los microorganismos transcurridos 5 días y se expresa en mg de O₂/litro

El impacto negativo que reciben los cuerpos de agua es demasiado grande al verter grandes cantidades de agua sin tratar en sus efluentes, por esto la necesidad de desarrollar tecnologías que ayuden a mitigar este serio problema. Actualmente, se aplican cuatro tipos generales de tratamiento:

- a) Pretratamiento. Es un proceso preliminar en el que se utilizan rejillas y cribas para separar residuos sólidos voluminosos.
- b) Tratamiento primario. Los procesos que incluye este tratamiento son el desaceitado y desengrase, la sedimentación primaria, la filtración, floculación, precipitación, neutralización y la desorción.
- c) Tratamiento secundario. Consiste en procesos biológicos y químicos en los cuales se trata el agua con lodos activos que están cargados con microorganismos como bacterias las cuales digieren la materia orgánica existente en el agua, este proceso se realiza comúnmente después del tratamiento primario y el agua se lleva a tanques que tienen sistemas de agitación y burbujeo para propiciar las condiciones aerobias para el crecimiento de microorganismos.
- d) Tratamientos terciarios. Son procesos físicos y químicos especiales que se utilizan para limpieza de aguas con contaminantes muy persistentes y que no se eliminan con los procesos mencionados anteriormente. Estos tratamientos avanzados incluyen electrodiálisis, ultrafiltración, procesos con membranas, procesos de oxidación convencional y procesos avanzados de oxidación.

La Tabla II muestra un desglose, por tipo de tratamiento, de los flujos de aguas residuales tipo industriales, tratadas en México durante el año 2015 y resulta evidente que, mediante los procesos terciarios aún se trata un muy pequeño porcentaje (2.1%)²⁵ lo cual se traduce en un mayor peligro para el ser humano debido a la posible exposición a bacterias, virus y otras sustancias capaces de provocar alteraciones en la salud debido a la constante exposición a estas sustancias.

Tabla II. Tipos de tratamientos de aguas residuales industriales, 2015.

Tipo de tratamiento	Propósito	Número de plantas	Gasto de operación (m ³ /s)	Porcentaje
Primario	Ajustar el pH y remover materiales orgánicos y/o inorgánicos en suspensión con tamaño igual o mayor a 0.1 mm.	913	27.65	39.2
Secundario	Remover materiales orgánicos coloidales y disueltos.	1660	35.37	50.2
Terciario	Remover materiales disueltos que incluyen gases, sustancias orgánicas naturales y sintéticas, iones, bacterias y virus.	85	1.47	2.1
No especificado		174	6.02	8.5
	Total	2 832	70.50	100.0

2.2 Los procesos de oxidación avanzada

Los procesos avanzados de oxidación se refieren a un conjunto de procesos químicos diseñados para remover materiales orgánicos e inorgánicos en aguas residuales por oxidación; mineralizándolos y transformándolos en CO₂, H₂O y ácidos minerales. Un esquema con las diferentes técnicas que incluyen este tipo de procesos y su clasificación de acuerdo a los sistemas de reacción empleados se muestra en la Figura 2²⁶. El principal mecanismo de acción de estos procesos radica en la generación de poderosas especies transitorias oxidantes como el radical hidroxilo (OH•), que reacciona rápidamente y no selectivamente con casi todos los compuestos orgánicos ricos en electrones, lo cual permite la oxidación de una gran variedad de contaminantes, incluidos aquellos que presentan una alta estabilidad química. Aunque su tiempo de vida media es muy corto, estas especies son extremadamente reactivas ya que tienen un potencial de oxidación de 2.8 V lo cual lo posiciona como una de las especies existentes más reactivas

por encima de otros oxidantes tradicionales como el ozono (2.07 V), peróxido de hidrógeno (1.78 V), dióxido de cloro (1.57 V), y cloro (1.36 V).

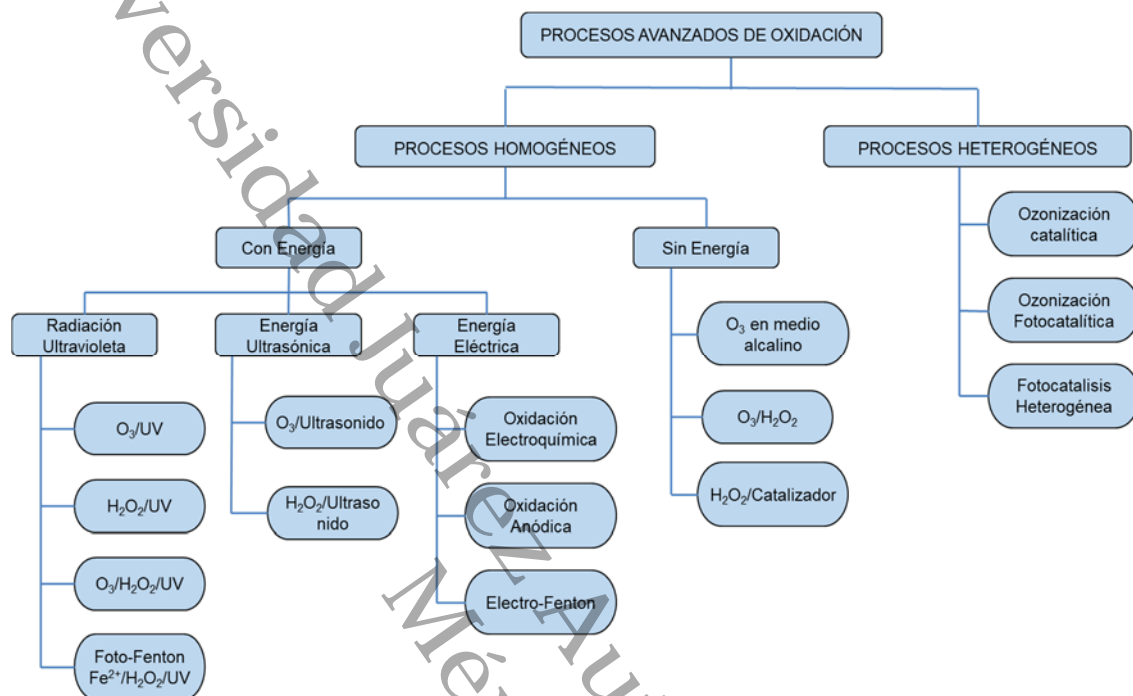


Figura 2. Tecnologías incluidas en los Procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de aguas residuales.

En la Tabla III se presentan las ventajas y desventajas de este tipo de procesos²⁷.

Tabla III. Ventajas y desventajas de los procesos avanzados de oxidación.

Ventajas	Desventajas
Velocidades rápidas de reacción	Elevado costo
Bajo impacto ambiental.	La química compleja debe adaptarse a una aplicación específica.
Potencial para reducir la toxicidad y posiblemente completar la mineralización de los compuestos orgánicos tratados.	Para algunas aplicaciones se requiere el enfriamiento del exceso de peróxido.
No concentra los desechos para su posterior tratamiento con métodos tales como membranas.	
No produce materiales que requieran futuros tratamientos tal como "carbón gastado" de absorción de carbón activado.	
No crea lodos como con procesos físicos químicos o procesos biológicos (residuos de lodos biológicos).	

2.3 Fotogeneración de pares e^-/h^+ en semiconductores

La excitación de un electrón con luz de un nivel de energía igual o superior a la de la banda prohibida de un semiconductor, promueve el salto de ese electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, creando así una vacante electrónica o hueco en la banda de valencia, de esta manera se crean pares electrón-hueco (e^-/h^+), según indica la Figura 3, estos electrones con carga negativa, tienen capacidad reductora y los huecos a su vez con carga positiva, tienen capacidad oxidante, y son los que propician la degradación de los compuestos indeseados ya sea por oxidación o reducción de los mismos²⁸.

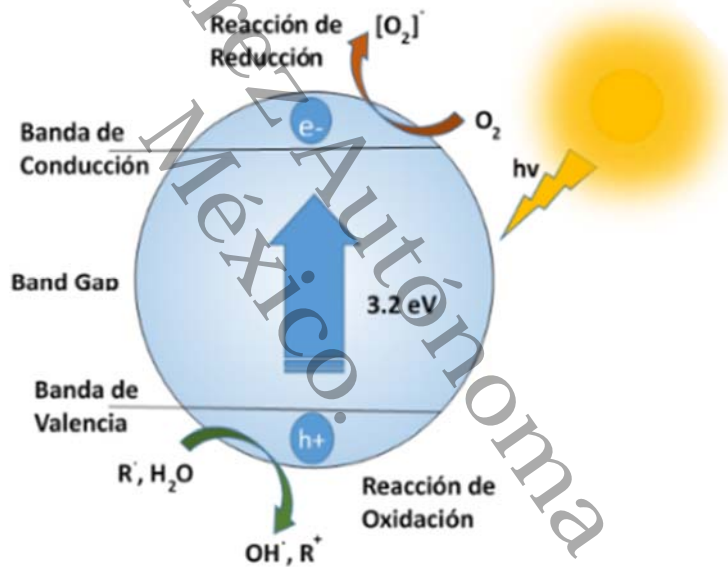


Figura 3. Mecanismo general de fotoactivación de un semiconductor (TiO_2).

2.4 Ferrita de Bismuto (BiFeO_3)

La ferrita de Bismuto es un compuesto químico inorgánico que físicamente se presenta con un color café a rojizo y puede mostrarse en forma de polvos, pastillas o como películas delgadas, tiene una estructura cristalina tipo perovskita romboédrica distorsionada (Figura 4) en la cual un catión Fe de valencia +3,

forma un octaedro de coordinación con 6 oxígenos vecinos; este octaedro está unido a otros por los vértices, formando una red tridimensional.

Para balancear la carga de la estructura, el catión Bi, de valencia +3 se introduce en el centro del cubo formado por ocho octaedros, formando así la estructura.

Este material cuenta con propiedades ferroeléctricas y antiferromagnéticas a temperatura ambiente, con una temperatura de Curie $T_C = 830\text{ }^\circ\text{C}$ y una temperatura de Neel, $T_N = 370\text{ }^\circ\text{C}$. Por lo anterior muchas investigaciones se enfocaban a las aplicaciones en electrónica, dejando de lado su potencial aplicación en fotocatalisis lo cual abre una ventana de oportunidades en la investigación y desarrollo de nuevos materiales.

Recientemente el BiFeO_3 ha llamado mucho la atención tanto para la disociación del agua como para la degradación de contaminantes orgánicos y ha surgido un gran interés en los últimos años debido a su respuesta a la luz visible y su estrecha energía de band gap, bajo costo y buena estabilidad química^{15-16, 29}.

Por otra parte, México ocupó en 2016, el tercer lugar a nivel mundial en la producción de bismuto con 539 toneladas métricas³⁰ aunque este material ofrece una rentabilidad financiera relativamente baja, debido a que es comercializado a granel y a sus aplicaciones tecnológicas poco desarrolladas.

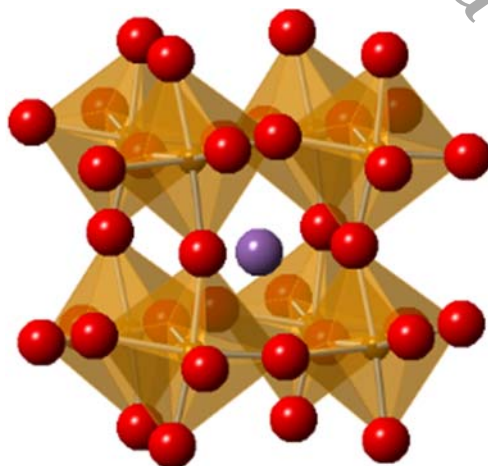


Figura 4. Estructura de la fase tipo perovskita de BiFeO_3 .

En este sentido Gao y col.³¹, por ejemplo, en el año 2007 sintetizaron nanopartículas de Ferrita de Bismuto que se utilizaron como fotocatalizador para la degradación de naranja de metilo.

2.5 Dióxido de Titanio (TiO₂)

En la actualidad el catalizador más ampliamente usado y estudiado es el dióxido de titanio debido a su excelente estabilidad fotoquímica, alta eficiencia, no toxicidad y bajo costo, también a la abundancia relativa del titanio en la corteza terrestre (0.63%, el séptimo metal más abundante)²².

El TiO₂ es un material cerámico polimórfico. Sus estructuras cristalinas más comunes son brookita, anatasa y rutilo (Figura 5), aunque existen otras de baja temperatura como la β -TiO₂ monoclinica. Las estructuras del TiO₂ se pueden encontrar bajo diferentes condiciones de síntesis y cada una presenta propiedades específicas y útiles para diversas aplicaciones.

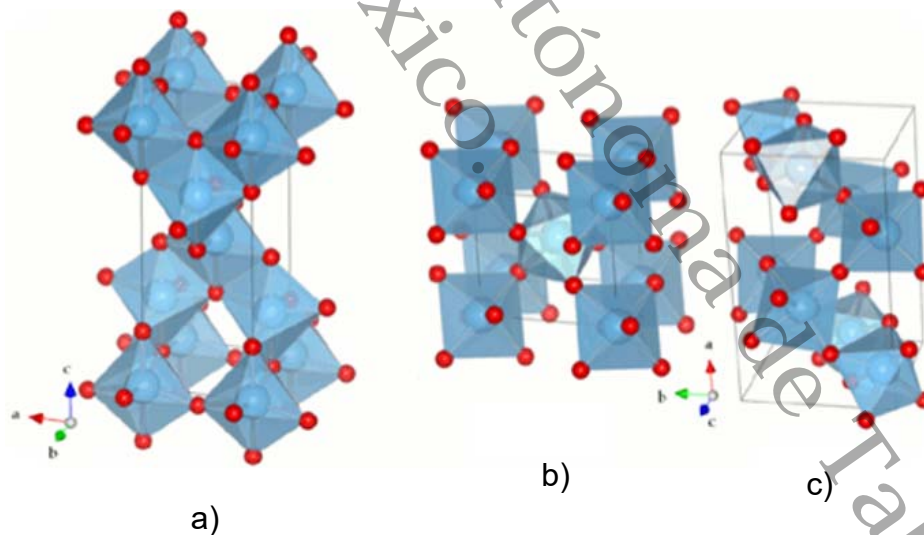


Figura 5. Estructuras cristalinas de las fases del TiO₂, a) Anatasa, b) Rutilo, c) Brookita. Obtenida del sitio: http://www.bo.emb-japan.go.jp/itpr_es/Becas-Prieto.html.

Desde el descubrimiento del efecto fotocatalítico en la separación del agua en hidrogeno y oxigeno por el Dr. Akira Fujishima y el Dr. Kenichi Honda en 1972 en una celda electroquímica bajo iluminación de luz ultravioleta, numerosas

investigaciones lo han probado como un poderoso fotocatalizador para la degradación y separación de numerosos compuestos, así en 1977 la fotocatálisis mediada por dióxido de titanio fue utilizada por primera vez para la remediación de contaminantes ambientales y fueron S.N Frank y A. J. Bard quienes reportaron la reducción de cianuro (CN-) en agua^{3, 29}.

A finales de la década de los 80's comenzaron a desarrollarse estudios acerca del dióxido de titanio, el objetivo era producir un fotocatalizador activo bajo luz visible y UV. En otras palabras, que el semiconductor pudiera absorber y hacer utilizable ambos espectros: UV (290-400 nm) y visible (400-700 nm). De tal manera, que la luz solar pudiera ser usada en la fotocatálisis con mayor eficiencia.

Fue en 1986 cuando S. Sato descubrió que la adición de hidróxido de amonio (NH₄OH) en un sol de óxido de titanio, daba como resultado un material que exhibía respuesta a la región visible del espectro electromagnético. Posteriormente, R. Asahi y col. en el año 2001 exploraron por primera vez la actividad del TiO₂ dopado con nitrógeno activado por la irradiación de la luz visible^{3, 32}.

El TiO₂ dopado con nitrógeno ha demostrado que tiene estados electrónicos aproximadamente 0.75 eV por encima del borde de la banda de valencia. En general, el dopaje aumenta la actividad fotocatalítica de TiO₂ en el rango 400-600 nm.

Sin embargo, los dopantes también se convierten en centros de recombinación que disminuyen la eficiencia del proceso³³. Cuando ocurre la recombinación, el electrón excitado vuelve a la banda de valencia sin reaccionar con las especies adsorbidas disipando la energía como luz o calor.

La recombinación puede producirse tanto en la superficie como en el seno de la partícula del fotocatalizador y en general está facilitada por impurezas, defectos

o todos los factores que introducen imperfecciones en el interior o superficiales en el cristal.

Esta cuestión es una de las principales limitantes para su utilización más extensiva en las plantas de tratamiento de aguas residuales.

2.6 Métodos de síntesis

2.6.1. Método Pechini

En diversas investigaciones se ha señalado la dificultad de obtener una fase pura de BiFeO_3 , ya que en muchas ocasiones se obtienen productos multifásicos, en los que el BiFeO_3 se combina con pequeñas cantidades de fases parásitas como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ entre otras.

Para tratar de resolver este inconveniente, modificaciones en la temperatura, el tiempo o la atmósfera del tratamiento térmico, la molienda o incluso la adición de pequeñas cantidades (<0.5% en moles) de un tercer componente han sido variantes en la búsqueda de una fase pura.

En este sentido, una ruta química para síntesis de materiales cerámicos de alta pureza es el método precursor polimérico, técnica conocida también con el nombre de método Pechini que recibe este nombre de su pionero M. Pechini quien en 1967 patentó el procedimiento para obtener titanatos alcalinotérreos para su utilización como dieléctricos de condensadores.

Esta metodología se ha utilizado para la obtención de materiales cerámicos debido a sus atractivas características como son su control sobre la composición química del material y homogeneidad, las bajas temperaturas de síntesis y principalmente por la alta pureza de las fases producidas. La implementación de esta técnica es sencilla ya que requiere únicamente químicos no muy costosos, horno, agitador magnético, parrilla y una mufla.

El método consiste en la preparación de una solución acuosa formada de etilenglicol, ácido cítrico y sales, con los iones metálicos de interés, que son polimerizados para formar una resina polimérica rígida a escala molecular, en la cual se reduce al mínimo la movilidad de los iones metálicos adecuados, a este proceso se le llama poliesterificación.

La poliesterificación tiene lugar después de que se da la formación de un complejo citrato- metálico entre los tres componentes, luego mediante el incremento de temperatura sobre los 100 °C se da la policondensación del etilenglicol y el ácido cítrico con lo que la viscosidad de la solución aumenta drásticamente, con esto se acelera la formación del poliéster. Si esta reacción no ocurre de manera completa se produciría la precipitación del ion metálico que no reaccionó, ocasionando segregación del metal en el sistema.

Después de la formación del gel parecido a una resina, la temperatura se incrementa hasta remover el exceso de etilenglicol, comúnmente en un intervalo de temperaturas de 250 °C a 400 °C. Posteriormente la sustancia relativamente dura que se obtiene deberá ser calcinada a la temperatura adecuada para obtener la fase cristalina deseada.

El resultado de este proceso es la formación del material esperado con un alto grado de homogeneidad. Los pasos esenciales de este método son presentados en la Figura 6³⁴.

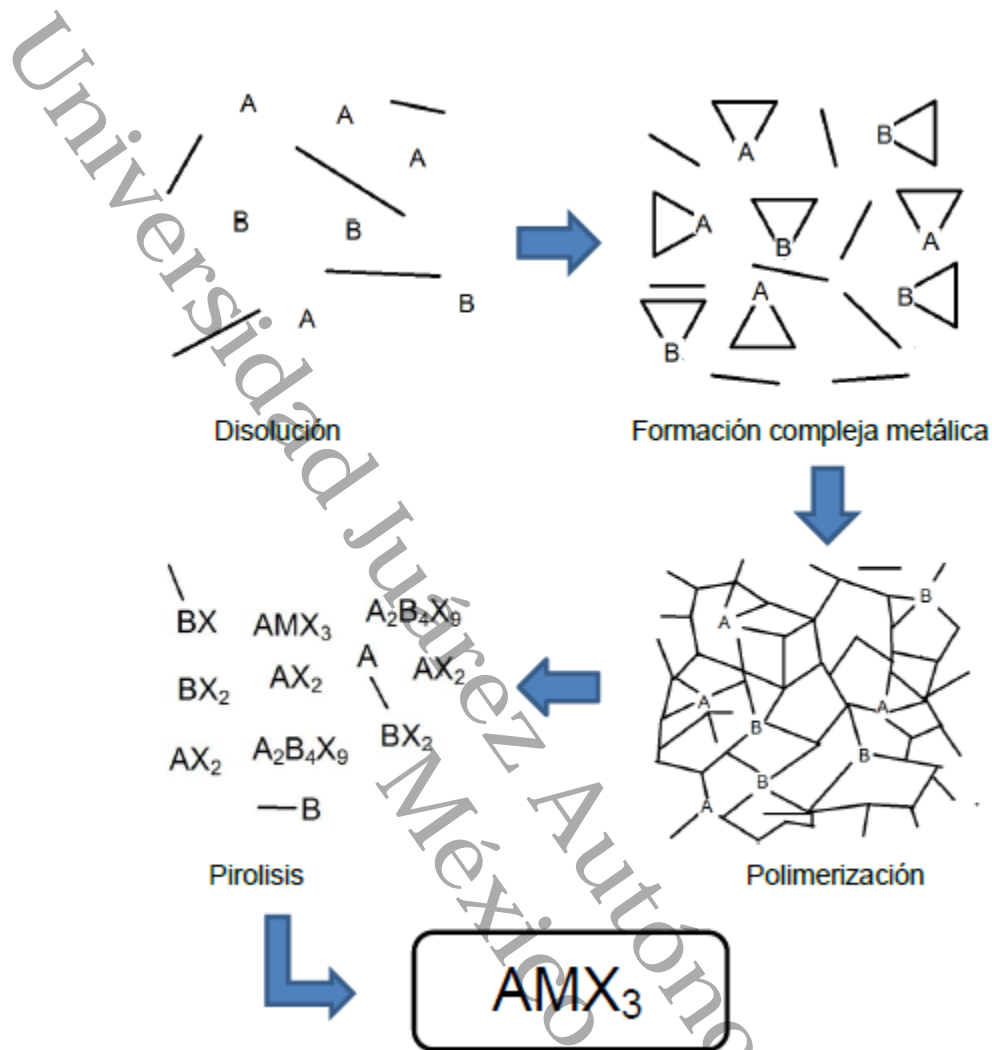


Figura 6. Esquema del método Pechini mostrando la formación de la estructura tipo perovskita $BiFeO_3$ (AMX_3) y sus posibles fases secundarias.

2.6.2. Método Sol-Gel

La técnica sol-gel es un método de síntesis químico para la producción de materiales sólidos, especialmente óxidos metálicos. La primera síntesis sol-gel se publicó en el año de 1846 por el químico francés Jaques Ebelmen, posteriormente en 1939 se menciona en una patente un recubrimiento sol-gel por inmersión. Alrededor de 1970 se publica la síntesis de óxidos multicomponentes y desde esa fecha se publican cada año una gran cantidad de investigaciones relacionadas con este proceso de síntesis.

Las principales ventajas que se pueden mencionar de este método son la pureza de los materiales obtenidos, pueden producirse casi todos los óxidos multicomponentes con estequiometría definida, las bajas temperaturas para la densificación de los materiales en comparación con métodos convencionales y la gran variedad de productos que es posible producir por este método como: fibras, recubrimientos, piezas monolíticas, membranas y polvos. La Figura 7³⁵ muestra las etapas que se presentan en este método, al igual que los diferentes productos que es posible obtener.

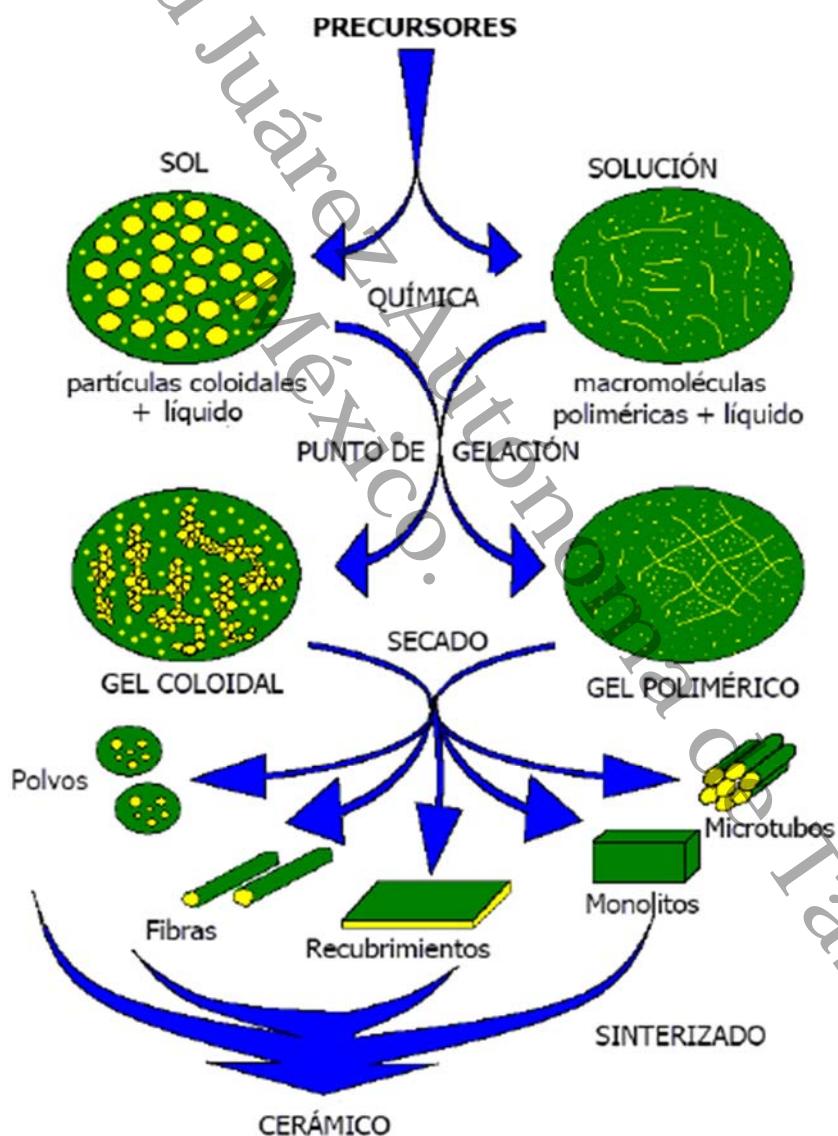


Figura 7. Etapas del método sol-gel, así como la variedad de productos que es posible obtener.

El método sol-gel se basa en la formación de una suspensión coloidal (sol) la cual es un conjunto de partículas sólidas con diámetros que van desde 1 hasta 1000 nm dispersadas en un líquido. Los precursores suelen ser comúnmente alcóxidos los cuales tienen moléculas con enlace metal-oxígeno $M(OR)_n$ donde R es un grupo alquilo como CH_3 , C_2H_5 o C_3H_7 y n es la valencia del átomo del metal. En la Tabla IV se muestran algunos radicales alcóxidos utilizados comúnmente.

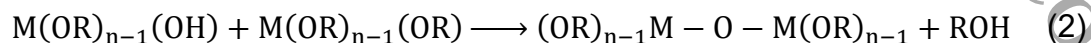
Tabla IV. Radicales alcóxidos comúnmente utilizados.

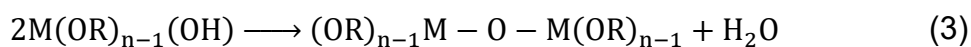
Alcóxidos	
Metoxi	$-OCH_3$
Etoxi	$-OCH_2CH_3$
n-propoxi	$-O(CH_2)_2CH_3$
iso-propoxi	$H_3C(-O)CHCH_3$
n-butoxi	$-O(CH_2)_3CH_3$
Sec-butoxi	$H_3C(-O)CHCH_2CH_3$
Iso-butoxi	$-OCH_2CH(CH_3)_2$
Ter-butoxi	$-OC(CH_3)_3$

En la etapa de formación del sol se llevan a cabo las reacciones iniciales de los precursores con el disolvente, estas reacciones son conocidas como hidrólisis y condensación. La reacción conocida como hidrólisis, es debido a que un ion hidroxilo es capaz de enlazarse a un átomo metálico cuando un ligando OR es reemplazado por un grupo hidroxilo como se esquematiza en la ecuación (1)



Una vez iniciada la reacción de hidrolisis, las partículas coloidales se forman por reacciones de condensación entre las moléculas parcialmente hidrolizadas produciéndose cadenas M-O-M, liberando moléculas de alcohol o agua tal y como se muestra en las ecuaciones (2) y (3) respectivamente.





Este tipo de reacciones pueden continuar y construir largas cadenas por medio del proceso de polimerización formando un gel e incrementándose la viscosidad de la solución.

Luego de estas reacciones y de la formación del gel sigue una etapa de secado en la cual se evaporarán el disolvente, agua, alcohol y otros compuestos volátiles a una temperatura moderada de ~ 100 °C resultando un gel seco llamado xerogel el cual va acompañado de una contracción y densificación del material.

Después, un tratamiento térmico es normalmente requerido, para la eliminación de los compuestos orgánicos y agua enlazada químicamente al sistema, esto ocurre en la etapa inicial entre los 270 y 400 °C. Posteriormente, a temperaturas mayores a 400°C la estructura se colapsa, con esto se logra la densificación y por lo tanto el aumento del tamaño de grano, mejorando características mecánicas y estabilidad estructural.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de las nanopartículas de BiFeO₃

La síntesis de la fase pura o con una mínima proporción de fases secundarias de la ferrita de bismuto presenta en sí mismo un reto ya que durante el tratamiento térmico se presentan fases secundarias o impurezas como la silenita (Bi₂₅FeO₃₉) o la mulita (Bi₂Fe₄O₉).

En este trabajo se buscó sintetizar este material mediante el método Pechini, debido a que como se mencionó en la sección 2.4, es una técnica simple, rentable y con ahorro de energía. En el esquema de la Figura 8 se muestran las etapas seguidas en el desarrollo experimental de este proyecto.

En la primera etapa, se preparó la disolución de nitrato de hierro nonahidratado (Fe (NO₃)₃ 9H₂O) (Sigma-Aldrich 98.0%) agregando ácido cítrico (C₆H₈O₇) (Sigma-Aldrich 99.5%) (1:4 mol%), etilenglicol (C₂H₆O₂) (Sigma-Aldrich 99.8%) (1:16 mol%) con agitación constante para obtener una mezcla homogénea. Después, se preparó la disolución con nitrato de bismuto pentahidratado (Bi (NO₃)₃ 5H₂O) (Sigma- Aldrich, 98.0%), ácido cítrico y etilenglicol en la misma proporción que la solución de hierro.

Posteriormente, las dos soluciones formadas se mezclaron bajo agitación constante y se vertieron sobre una caja de petri para luego incrementar la temperatura a 90 °C en una parrilla de calentamiento con el fin de acelerar la formación de la red polimérica, debido a la reacción entre el ácido cítrico y el etilenglicol.

La mezcla se sometió a evaporación a una temperatura de 350 °C para remover el exceso de etilenglicol, este paso se realizó en una mufla, una vez realizado el calentamiento se procedió a recolectar el polvo resultante para después molerlo en un mortero de ágata. Los polvos obtenidos se sometieron a tratamiento térmico para eliminar los compuestos orgánicos y obtener la fase deseada, para

esto se calentó el polvo hasta alcanzar una temperatura de 600 °C durante una hora, finalmente se obtuvo la fase solida del BiFeO₃.

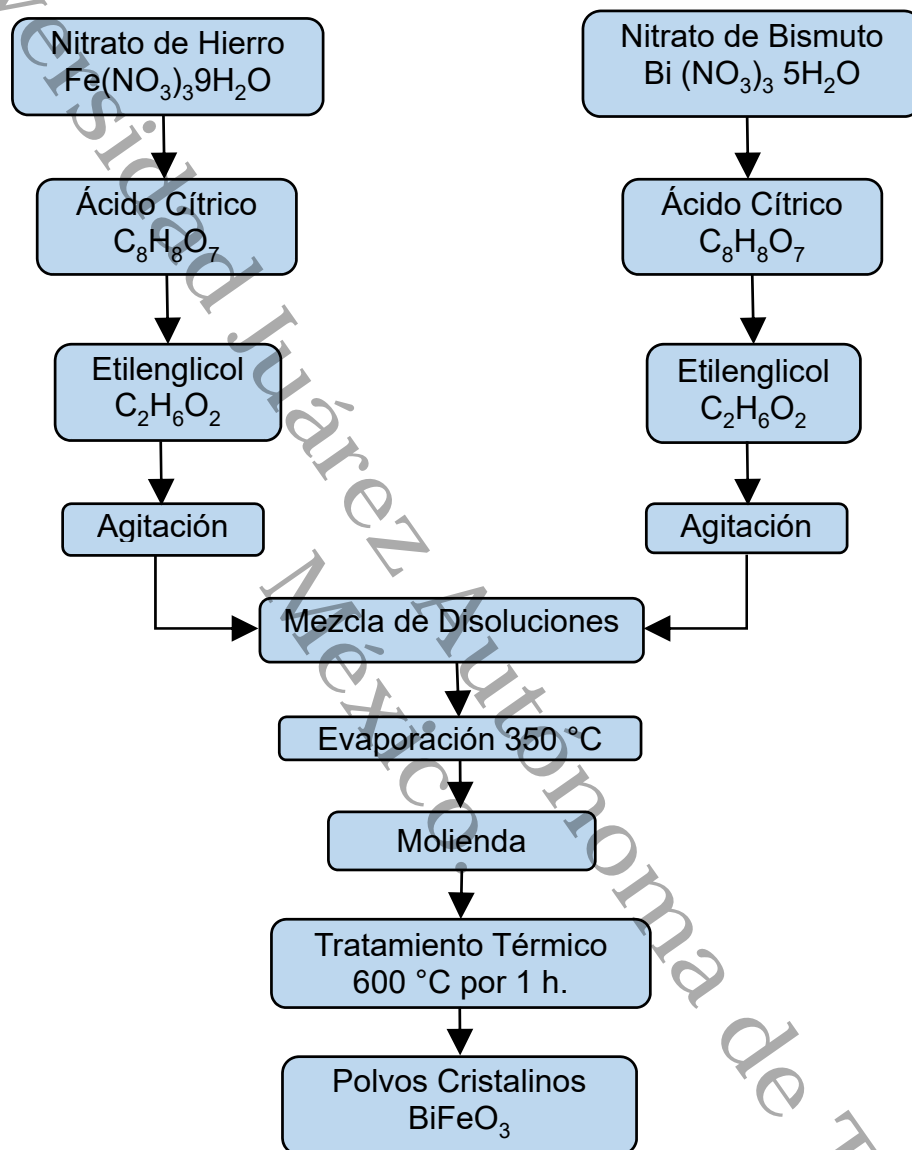


Figura 8. Esquema de la metodología de síntesis del compuesto BiFeO₃ por el método Pechini.

3.2 Síntesis de las nanopartículas de TiO₂/BiFeO₃

La síntesis del material compuesto se realizó mediante el método de sol-gel.

La primera etapa consistió en la mezcla de tetra-isopropóxido de titanio $Ti [OCH(CH_3)_2]_4$ (Sigma-Aldrich, 97.0%) con isopropanol ($CH_3CHOHCH_3$) (Sigma-Aldrich), ácido acético (CH_3COOH) (Sigma-Aldrich) y metanol (CH_3OH), agitándose para obtener una mezcla homogénea (sol).

En la segunda etapa se realizó la mezcla con del polvo cristalino de $BiFeO_3$, que previamente es sonificado por 2 h, dispersado con metanol en un baño ultrasónico para mejorar la dispersión de la mezcla de óxidos, manteniendo una agitación vigorosa para obtener una mezcla homogénea, después en la etapa tres el sol se transforma en un gel húmedo luego de un tiempo de reposo, una vez obtenido este gel se somete a un proceso de secado con una duración de 24 horas a una temperatura de entre 90 y 100 °C para obtener el xerogel.

El xerogel es molido manualmente en un mortero de ágata y posteriormente se sometió a tratamiento térmico a 400, 500, y 600 °C durante un tiempo de una hora para promover la formación de las fases buscadas en el TiO_2 y cristalinidad del material, finalmente en la etapa 4 se obtuvo el compuesto $TiO_2/BiFeO_3$ que se preparó a diferentes proporciones en peso. En la Tabla V se presenta la lista de materiales sintetizados.

Tabla V. Lista de compósitos sintetizados mediante la metodología propuesta.

Muestras	Temp. De calcinación (°C)
25% TiO_2 /75% $BiFeO_3$	400
25% TiO_2 /75% $BiFeO_3$	500
25% TiO_2 /75% $BiFeO_3$	600
50% TiO_2 /50% $BiFeO_3$	400
50% TiO_2 /50% $BiFeO_3$	500
50% TiO_2 /50% $BiFeO_3$	600
75% TiO_2 /25% $BiFeO_3$	400
75% TiO_2 /25% $BiFeO_3$	500
75% TiO_2 /25% $BiFeO_3$	600

El procedimiento seguido se esquematiza en la Figura 9.

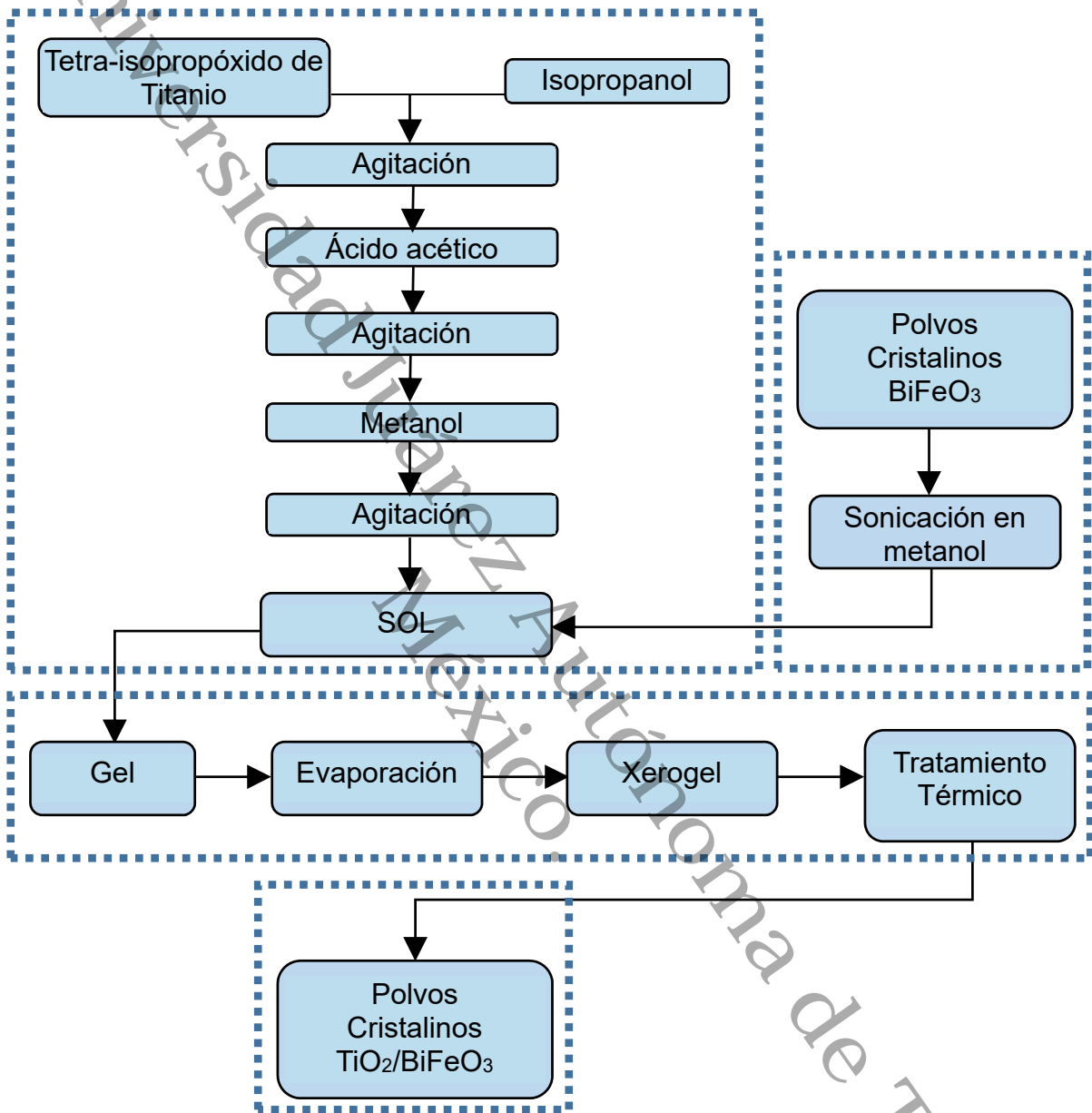


Figura 9. Esquema de la metodología de síntesis del compuesto $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ por el método de Sol-gel.

3.3 Técnicas de caracterización empleadas

3.3.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica analítica que tiene entre sus aplicaciones fundamentales la identificación de fases cristalinas, la determinación del tamaño

de cristalito y simetría cristalina mediante el cálculo de planos, distancias interplanares y parámetros reticulares.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con longitud de onda entre 10 nm y 0.01 nm, estas longitudes de onda son similares en magnitud a las distancias que forman los átomos en la red cristalina del sólido.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un material sólido, parte de esa radiación es dispersada elásticamente con sus ondas en fase, amplificándose por interferencia constructiva, cuando esta interferencia es detectada en el instrumento se obtiene un pico que indica a qué ángulo se tiene dicha interferencia esto se conoce como difractograma. La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa en la ley de Bragg (4):

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta) \quad (4)$$

Siendo:

- n es un número entero

- λ es la longitud de onda de los rayos X

- d es la distancia entre los planos de la red cristalina y

- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

De los patrones de difracción resueltos es posible calcular el tamaño de cristalito promedio en la muestra, esto es posible a partir de la ecuación de Debye-Scherrer que está expresada como (5):

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (5)$$

Donde:

- λ es la longitud de onda de la radiación utilizada
- K es un factor de forma adimensional de 0.89, pero varía con la forma real del cristalito y la distribución del tamaño de cristalito.
- β es el ancho a media altura del pico de difracción (expresado en radianes) y
- θ es la posición angular del pico de difracción.

Esta técnica de caracterización se llevó a cabo utilizando un difractómetro Bruker D2 phaser, con un detector Lynxeye, el difractómetro cuenta con un ánodo de cobre ($K\alpha_1$ 1.5406 Å) y opera con un voltaje de aceleración de 30 kV y 10 mA de corriente.

Todas las muestras se analizaron aplicando los siguientes parámetros de operación: el tiempo por paso de barrido fue de 2 segundos por paso y el rango de barrido de 2θ fue de 10 a 90° con un incremento de 0.02°.

Al obtener los difractogramas de rayos X de las diferentes muestras, se realizó una búsqueda en la base de datos de la ICDD (International Centre for Diffraction Data) en el software de identificación de fases Diffrac EVA, el cual se usó para determinar las fases cristalinas presentes en cada una de las muestras analizadas.

3.3.2. Análisis Rietveld

El refinamiento Rietveld es una técnica utilizada para el refinamiento de estructuras cristalinas que usa una aproximación de mínimos cuadrados para minimizar la diferencia entre el patrón de difracción del material y un modelo estructural muy similar a la estructura real del compuesto que incluya aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, etc. e instrumentales como la anchura a la altura

media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (*slits*) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos X en la muestra, etc.

Para aplicar el método Rietveld es necesario tener identificadas las fases cristalinas presentes en la muestra y contar con los datos cristalográficos de cada una de las fases (grupo espacial, posición de los átomos, parámetros de red, etc.) además de disponer de la función instrumental del difractómetro de rayos X.

Este método es una herramienta que tiene dentro de sus aplicaciones el análisis cuantitativo de las fases cristalinas, refinamiento de los parámetros reticulares y el estudio de micro deformaciones. Este método toma mayor relevancia en muestras poli cristalinas en donde puede existir una superposición de picos de difracción, y por lo tanto es difícil asegurar la presencia de fases cristalográficas diferentes.

La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo y está definida por la siguiente ecuación (6):

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (6)$$

En esta expresión y_i son las intensidades experimentales del patrón de difracción, y_{ci} son las intensidades calculadas y W_i es el peso asignado a cada una de las intensidades.

Con la finalidad de identificar si el modelo usado es el correcto y determinar la calidad del ajuste del refinamiento existen unos criterios a considerar los cuales son:

- R_{wp} (Residuo del patrón medido), este criterio indica el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo, que se está minimizando en el refinamiento.

- R_{exp} (Residuo esperado), este criterio refleja la calidad de los datos obtenidos del patrón de difracción.

- χ^2 (ajuste de bondad), este criterio se obtiene de el cociente R_{wp}/R_{exp} . Si los datos del patrón de difracción no tienen la estadística adecuada, R_{exp} podría ser grande y χ^2 podría ser menor que 1. Si el tiempo de toma de los datos de los difractograma de rayos X fue suficientemente grande, no dominaran los errores estadísticos, R_{exp} podría ser muy pequeña y la χ^2 para una estructura cristalina refinada podría ser mayor que 1.

- R_{Bragg} (Residuo del factor de Bragg), hace referencia a la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria y parámetros de red.

3.3.3. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La microscopia electrónica de barrido (MEB) es una técnica que se emplea para determinar la morfología, tamaño de los aglomerados y partículas, creando una imagen ampliada de la superficie de las muestras, explorando la superficie punto por punto. Esto se logra haciendo chocar un haz de electrones contra una muestra y en esta interacción se captan por diferentes detectores señales simultáneamente como: electrones secundarios, retrodispersados y de rayos X.

Estos detectores son prácticamente una pantalla fluorescente, la cual al recibir los electrones emite fotones; a su vez estos son detectados y transformados en una señal eléctrica, mediante un tubo foto multiplicador.

Cuando el haz de electrones incidente ingresa a la muestra, se producen electrones secundarios a partir de la emisión de los electrones de valencia de los átomos constituyentes en la muestra.

Como la energía de los electrones secundarios es muy pequeña (menor a 50 eV) la muestra absorbe rápidamente los electrones generados en una región profunda. Solo los electrones generados en la superficie superior de la muestra

se emiten fuera de la muestra. Por lo tanto, los electrones secundarios se usan para observar la topografía de la superficie de la muestra.

La señal de electrones retro dispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV. Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones

La intensidad de la señal de electrones retro dispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad) este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor número atómico se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico. Esta es la aplicación principal de la señal de electrones retrodispersados.

El microscopio electrónico de barrido se puede equipar además con un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar un análisis semi cuantitativo y de distribución de elementos en la superficie de la muestra ya que la energía de rayos X es característica del elemento del que proviene.

El microscopio electrónico de barrido que se utilizó en el presente trabajo es de la marca Jeol modelo JSM-6010LA+ operado a 20 kV.

3.3.4. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (MET-AR)

En la microscopia electrónica de transmisión una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por la muestra y otros lo atraviesan, son estos últimos los llamados electrones transmitidos con los cuales se forman las imágenes de los objetos aumentadas hasta un millón de veces. Lo cual permite la formación de imágenes de la estructura cristalográfica de una muestra en una escala atómica,

por esta razón es utilizada esta herramienta para el estudio de nanoestructuras de materiales cristalinos como los semiconductores.

Para esta investigación se utilizó el equipo TEM-AR de marca JEOL modelo JEM-2100, las imágenes obtenidas se analizaron utilizando el programa Digital Micrograph, versión 3.2 (Gatan Inc.). En la preparación de las muestras, se tomó una muestra del polvo obtenido y se dispersó en isopropanol mediante ultrasonido, inmediatamente después una gota de dicha dispersión se depositó sobre una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro, dicha rejilla con la muestra es la que se introduce al microscopio para su análisis.

3.3.5. Espectroscopia UV-VIS

Cuando un haz de luz se hace incidir sobre un material, la luz está sujeta a fenómenos como transmisión, reflexión y dispersión en la superficie, aquella luz que se transmite puede ser absorbida por el material. El análisis de la luz absorbida por el medio es la que permite determinar una característica muy importante de los materiales semiconductores como lo es el band gap.

La espectroscopia de absorción UV-Visible es la técnica que se utiliza con normalidad para determinar el band gap con buenos resultados, tanto en materiales diluidos como en películas delgadas, gracias a la poca dispersión que este tipo de muestras presentan. En muestras en polvo hay una mayor dispersión ya que existe una mayor exposición del área superficial de la muestra, por esta razón si se utiliza la técnica de absorción UV-Vis y el haz incide perpendicularmente a la muestra, entonces la luz dispersada contará como absorbida, por lo cual para muestras que produzcan alta dispersión no será una técnica confiable.

Otra opción también muy utilizada consiste en diluir el polvo en un solvente como agua o etanol, aunque esta opción presenta el problema de la precipitación del material, por lo cual no hay homogeneidad en toda la celda, lo cual hace difícil el

análisis del espectro. Para evitar estos problemas, se utiliza la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS, Diffuse Reflectance Spectroscopy), la cual permite obtener el valor del band gap de materiales en polvo, esta técnica de caracterización describe el comportamiento electrónico presente en la estructura del sólido. A través de los espectros de absorción, la espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa brinda información sobre las transiciones electrónicas de los diferentes orbitales de un sólido.

Esta técnica se sustenta en la teoría de Kubelka-Munk, la cual asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción (k) y de la dispersión (s)³⁶. El método de Kubelka-Munk está basado en la ecuación (7):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (7)$$

En donde:

- R es la reflectancia
- F (R) es proporcional al coeficiente de absorción (α).

Para determinar el band gap de las muestras en este trabajo, se midió el porcentaje de reflectancia medido por espectroscopia de reflectancia difusa en un equipo Shimadzu UV-2600 equipado con una esfera de integración ISR-2600PLUS y se usó como referencia BaSO₄. Estos valores fueron convertidos en absorción siguiendo el método de Kubelka-Munk y finalmente se obtuvo el band gap de las diferentes muestras mediante la extrapolación de la porción lineal de la gráfica de $F(R)$ versus $h\nu$, tal representación se conoce como el método de Tauc.

3.3.6. Fisisorción de Nitrógeno

El área superficial específica es una propiedad de los sólidos que expresa la relación del área de la superficie total del catalizador con el peso del mismo y por lo tanto esta medida se expresa en m^2/g .

El método más utilizado para la determinación de áreas superficiales es el método BET (Brunauer, Emmett y Teller), esta técnica usa el principio físico de fisisorción de un gas inerte (nitrógeno) que consiste en que al poner en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las que se encuentran en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. Si la temperatura es constante se puede obtener la relación entre las moléculas adsorbidas y la presión en una isoterma de adsorción.

Las isotermas se componen de una curva de adsorción u otra de desorción que cuando no coinciden forman un ciclo de histéresis. Estas isotermas proporcionan información del volumen adsorbido a cierta presión, permitiendo calcular áreas superficiales del sólido, tamaño de poro y su distribución.

En este proyecto de investigación se utilizó este método para determinar el área superficial de las muestras de ferrita de bismuto y $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$. El equipo empleado para realizar los análisis ha sido el modelo Micromeritics Tristar II. Antes de llevar a cabo la medición se sometió el sólido a un proceso de desgasificación durante 2 h a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

3.4 Fotocatálisis

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se examinó mediante la reacción fotocatalítica del P-cresol ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$) de 99% de pureza marca SIGMA-ALDRICH y del 4-Clorofenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$) de 99% de pureza marca SIGMA-

ALDRICH. Las estructuras químicas de estos compuestos se muestran en la Figura 10.

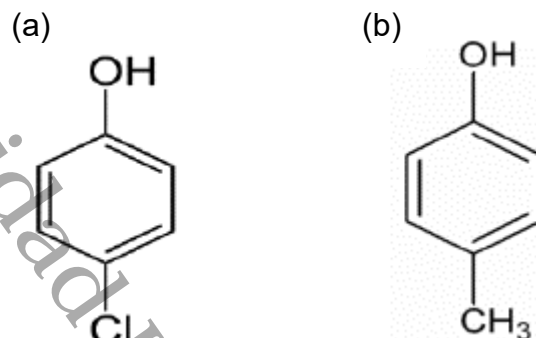


Figura 10. Estructura química de: a) 4-Clorofenol y b) P-cresol.

3.4.1. Sistema de reacción

La evaluación fotocatalítica se llevó a cabo en un reactor de vidrio con un diseño que permite introducir la lámpara UV y que esta quede completamente sumergida en la solución a analizar.

Como fuente de luz para la excitación de los materiales sintetizados se utilizó una lámpara de mercurio de alta presión tipo pen-ray marca Ultra-Violet Products Ltd. que emite luz con una longitud de onda de 254 nm y con una potencia de 2.16 watts. Esta lámpara utiliza una fuente de poder de marca analitkjena.

Esta lámpara se introduce en un tubo de cuarzo con el fin de poder sumergirla en la solución de trabajo (agua con el contaminante de estudio) y de esta manera irradiar de forma más homogénea la solución, además de esto, el cuarzo transmite excelentemente la energía radiante en la zona espectral de trabajo (ultravioleta) por lo cual es el medio adecuado para proteger la lámpara sin absorber la luz emitida para excitar el material que se desea evaluar.

La solución se encuentra de manera permanente en agitación dentro del reactor para evitar la precipitación y sedimentación de la suspensión del semiconductor.

en la solución de trabajo, esto se logra colocando el reactor sobre una parrilla de agitación magnética y una bola de agitación.

En la Figura 11a se muestra el esquema del sistema para fotocatalisis heterogénea con sus componentes principales, así como una fotografía en la Figura 11b del sistema en operación.

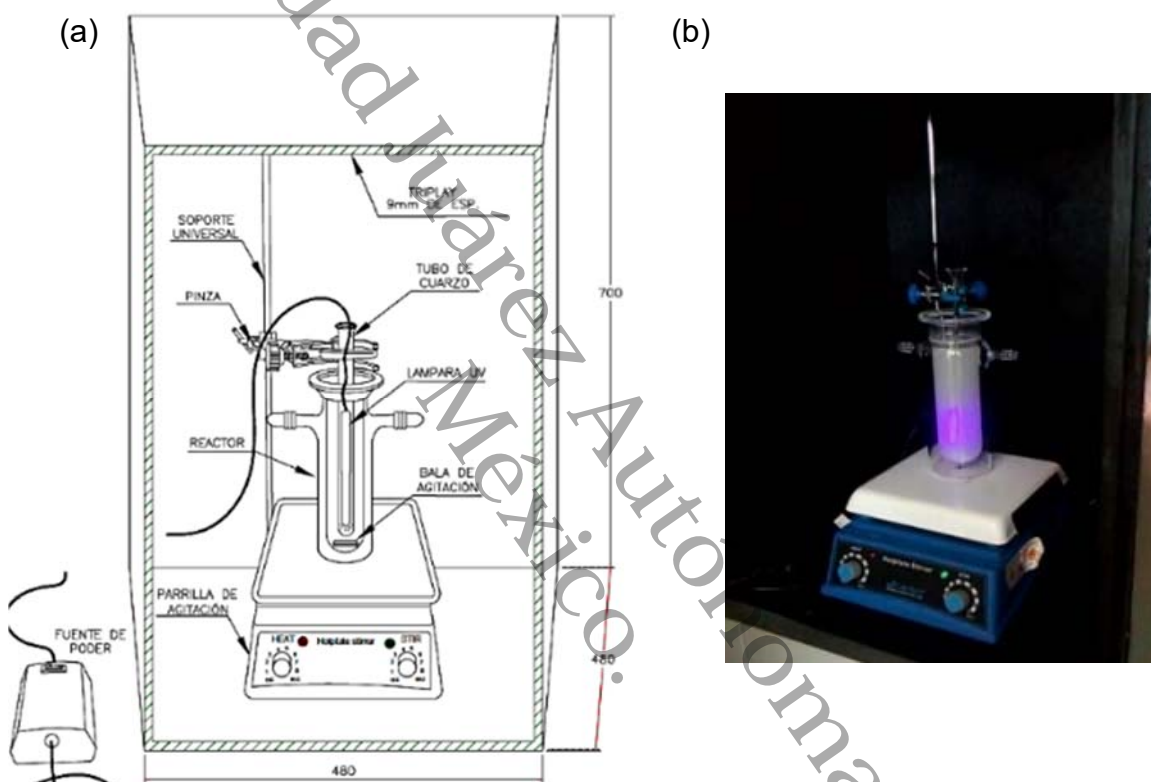


Figura 11. a) Esquema del reactor empleado en este trabajo y b) Montaje experimental del mismo.

Para el caso de las reacciones con una fuente de radiación electromagnética mayor a 400 nm se empleó el equipo de simulación solar SUNTEST CPS+ de la marca AMETEK y que cuenta con una lámpara de xenón de 1500 W de potencia ajustable, que en nuestro caso, para las pruebas realizadas se fijó en 300 W. El procedimiento para la toma de las muestras es similar al que se siguió para el caso de la lámpara UV. En la Figura 12 se muestra una imagen del equipo mencionado.



Figura 12. Imagen del simulador solar empleado para las reacciones con fuente de radiación mayor a 400 nm.

3.4.2. Determinación de la concentración a través de UV-VIS de líquidos

En este trabajo la medición de la concentración se realizó a través de la espectroscopia de UV-Vis, esta técnica tiene su fundamento en la ley de Lambert Beer, que establece que, la relación entre la absorbancia de una sustancia presente en una solución, es directamente proporcional a la concentración de la misma sustancia en una celda de espesor constante, y se expresa como (8):

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (8)$$

Donde:

- A es la absorbancia
- ε es el coeficiente de extinción molar ($M^{-1}cm^{-1}$) y es característico de cada sustancia
- l es la longitud de la celda (cm) y
- c es la concentración.

En este procedimiento para la medición de la concentración mediante espectrofotometría, inicialmente se añaden al reactor 200 mL de solución a fotodegradar con una concentración de 30 ppm en constante agitación durante un periodo de media hora en completa oscuridad con 0.1 g del catalizador a probar.

Pasado este tiempo la solución se irradia con la lámpara sumergida en la solución y se extraen alícuotas cada 20 minutos durante 3 horas, en cada muestra se toman 4 mL de solución a través de un filtro con tamaño de poro de 0.45 μm de la marca NYLON ACRODISC PALL con un tamaño de diámetro del filtro de 2.5 cm el cual se encuentra conectado a una jeringa de 5 mL; esto con el fin de evitar introducir sólidos en la muestra que pudieran afectar la medición de absorción; posteriormente se deposita la muestra ya filtrada en viales.

La totalidad de las muestras que se obtuvieron, se analizarón por medio de espectrofotometría UV-Vis de líquidos, siguiendo sus principales bandas de absorción (277 nm del P-cresol y 280 nm del 4-Clorofenol) para determinar la degradación de la molécula. El equipo utilizado para esta tarea fue un espectrofotómetro marca Shimadzu UV-Vis 2600, las muestras se introducen en celdas de cuarzo con una longitud de celda de 1 cm de anchura.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de los nanomateriales sintetizados

La importancia de las distintas técnicas de caracterización empleadas, sobre los materiales desarrollados en este proyecto, radica en poder conocer las propiedades que pudieran afectar el proceso fotocatalítico, e intentar establecer una correlación entre estas propiedades y la actividad fotocatalítica observada en las reacciones de fotodegradación de las moléculas modelo, para conocer los factores y aspectos del material que puedan influir en su desempeño.

Las propiedades sobre las cuales se ha tratado de discernir su naturaleza son del tipo físico-químicas, tales como, la estructura cristalina del material en cuanto a la simetría de la estructura, parámetros de red, tamaños de cristalito y porcentajes de fase, en cuanto a sus características ópticas, su ancho de banda prohibida fue el principal interés en este trabajo, el análisis textural fue estudiado para la cuantificación del área superficial, el análisis elemental permitió corroborar la presencia de los elementos que conforman el compuesto y su distribución con un mapeo, también, por las técnicas microscópicas se pudo observar la morfología y estructura de los materiales.

4.2 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 13, se muestra el patrón de difracción de la muestra de BiFeO_3 libre de impurezas. En este difractograma, se puede observar una buena intensidad en los picos, lo cual indica que se trata de un material cristalino y sugiere la formación de un material con tamaño de cristalito nanométrico. Además, se observa que únicamente se obtuvieron los picos de las reflexiones características correspondientes a la fase pura de BiFeO_3 , que se encuentran en los ángulos $2\theta = 22.41^\circ$ (0 1 2), 31.75° (1 0 4), 32.06° (1 1 0), 39.47° (2 0 2), 45.75° (0 2 4), 51.31° (1 1 6) y 56.96° (2 1 4) (se mencionan únicamente las reflexiones de mayor intensidad) la cual presenta una estructura tipo perovskita romboédrica.

distorsionada perteneciente al grupo espacial R3c de acuerdo a la tarjeta JCPDS 01-075-6667 la cual sustituye a la tarjeta JCPDS 01-086-1518 que es la más comúnmente reportada en la literatura³⁷⁻³⁸, con parámetros de red $a = b = 5.5775 \text{ \AA}$ y $c = 13.8616 \text{ \AA}$.

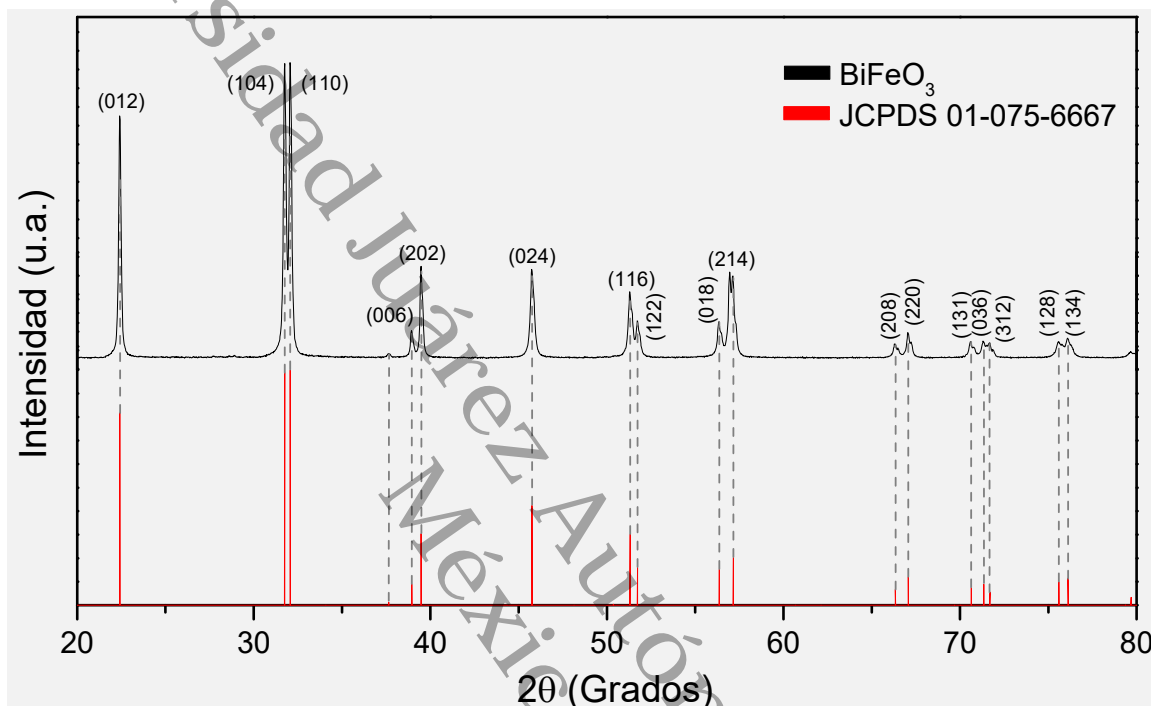


Figura 13. Patrón de difracción de la muestra de BiFeO_3 sin fases secundarias obtenidas por el método Pechini y calcinada a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Es necesario resaltar que la síntesis de la ferrita de bismuto pura presenta complicaciones debido a que la región en que presenta estabilidad térmica es reducida, también debido a la afinidad del Fe y el Bi por el oxígeno, en muchas ocasiones se obtienen fases segregadas de óxidos como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, Bi_2O_3 o Fe_2O_3 en lugar del material en una sola fase buscado, por lo tanto, se puede concluir que la síntesis por el método Pechini fue exitosa para el desarrollo de los polvos de BiFeO_3 comparado con otros métodos de síntesis reportados en la literatura³⁹⁻

41.

En la Figura 14 se presentan los patrones de difracción después de incorporar el TiO_2 para formar los compósitos de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ en una proporción de 25% $\text{TiO}_2/75\%$ BiFeO_3 de la mezcla de óxidos y calcinados a 400, 500 y 600 °C.

En todos los casos se puede observar que se conservan los picos correspondientes a la ferrita de bismuto y no se observaron fases secundarias, lo cual indica que el TiO_2 se cargó con éxito en las partículas del BiFeO_3 sin destruir la estructura cristalina del BiFeO_3 durante el proceso de síntesis y posterior calcinación.

Además, la caracterización por rayos X no mostro picos relevantes de TiO_2 después de incorporarse sobre las nanopartículas de BiFeO_3 . Esta ausencia de picos correspondientes al TiO_2 en el compósito de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ puede atribuirse al alto grado de dispersión y a la pequeña cantidad de TiO_2 existente en la muestra, así como a la alta cristalinidad del BiFeO_3 .

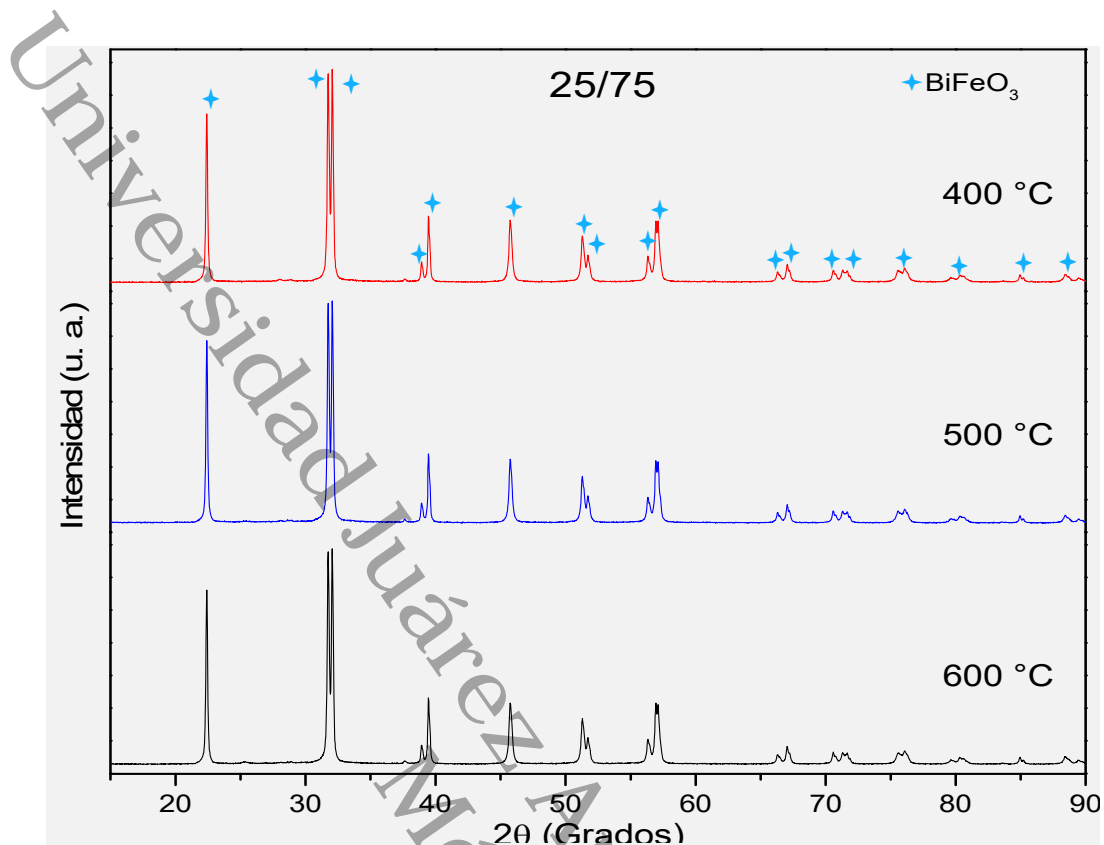


Figura 14. Patrones de difracción de las muestras del compuesto 25%/75% calcinado a 400, 500 y 600 °C.

En la Figura 15 se presentan los patrones de difracción de los compósitos de TiO₂/BiFeO₃ en una proporción de 50% TiO₂/50% BiFeO₃ de la mezcla de óxidos y calcinados de igual manera a 400, 500 y 600 °C. En el caso de los compósitos calcinados a 400 y 500 °C se observan únicamente las reflexiones correspondientes al BiFeO₃.

En el caso de la muestra calcinada a 600 °C puede apreciarse la aparición de un pico en la posición $2\theta = 25.35$ correspondiente a el plano (1 0 1) asociado a la fase anatasa del TiO₂ (JCPDS 01-089-4921)⁴² la cual presenta una estructura cristalina tipo tetragonal perteneciente al grupo espacial I41/amd con parámetros de red $a = b = 3.777 \text{ \AA}$ y $c = 9.501 \text{ \AA}$. Es necesario resaltar que bajo las mismas condiciones de síntesis por sol-gel en especial su temperatura de calcinación y en ausencia de otros metales como el hierro y el bismuto, se ha reportado que el TiO₂ cristaliza en la fase rutilo⁴³, por lo que, el tener la fase anatasa en estas

condiciones y no encontrar trazas de rutilo o brookita resulta favorable para su aplicación en fotocatalisis, debido a que la anatasa tiene una mejor actividad fotocatalítica que otras fases⁴⁴⁻⁴⁶. Además, la presencia de señales correspondientes al TiO_2 en los difractogramas de los compósitos $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ sintetizados sugiere la coexistencia de BiFeO_3 y el TiO_2 en los nanocompuestos.

Con el incremento de la temperatura de calcinación se observaron reflexiones de impurezas asociadas al BiFeO_3 . Esta fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (JCPDS 00-025-0090), tiene una estructura cristalina ortorrómbica con parámetros de red $a= 7.9711 \text{ \AA}$, $b= 8.4391 \text{ \AA}$ y $c= 6.0003 \text{ \AA}$.

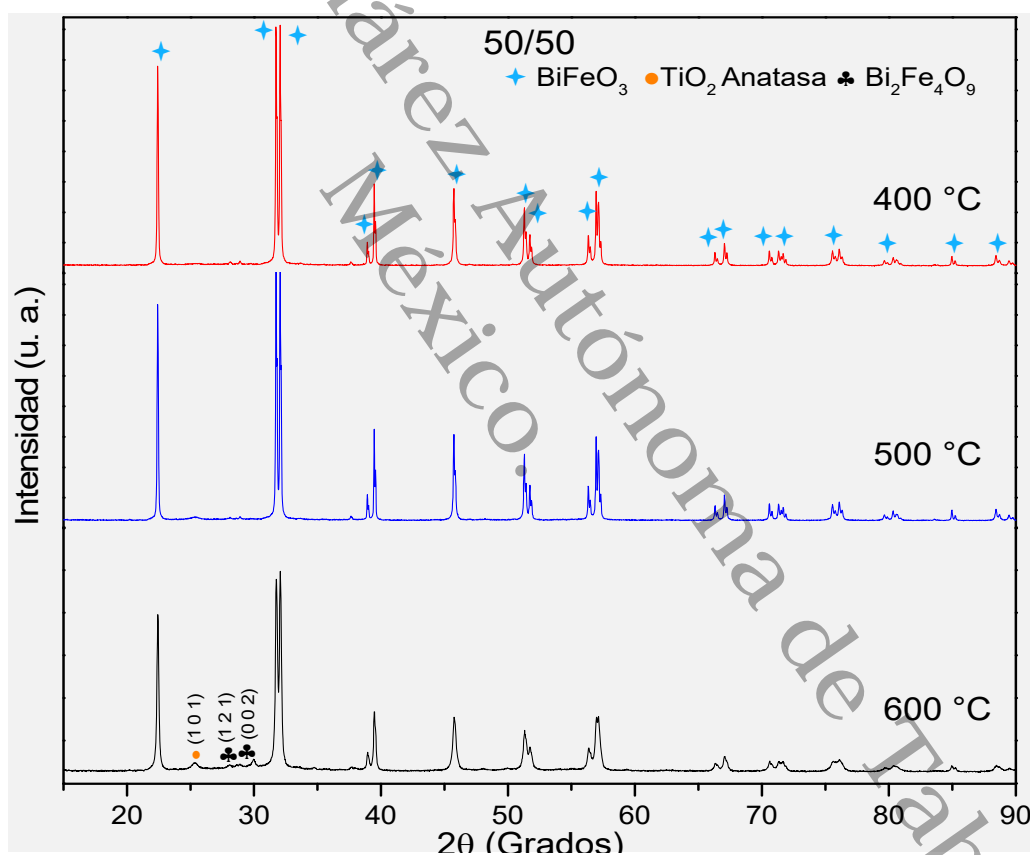


Figura 15. Patrones de difracción de las muestras del compuesto 50%/50% calcinado a 400, 500 y 600 °C.

Para el caso de los compósitos formados en una proporción $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$, (75%/25%) la aparición de otros conjuntos de picos ajenos a la ferrita de bismuto es mucho más evidente, como se muestra en la Figura 16, con la formación de

otras fases secundarias, además de las que se presentaron en el caso anterior, como el β - Bi_2O_3 (JCPDS 00-027-0050), esto puede deberse a que en el intervalo de temperatura de 446-766 °C la ferrita de bismuto es un material metaestable⁴⁷, por lo cual al recibir nuevamente un tratamiento térmico se promovió la formación de otras estructuras cristalinas posiblemente más estables^{39, 48}.

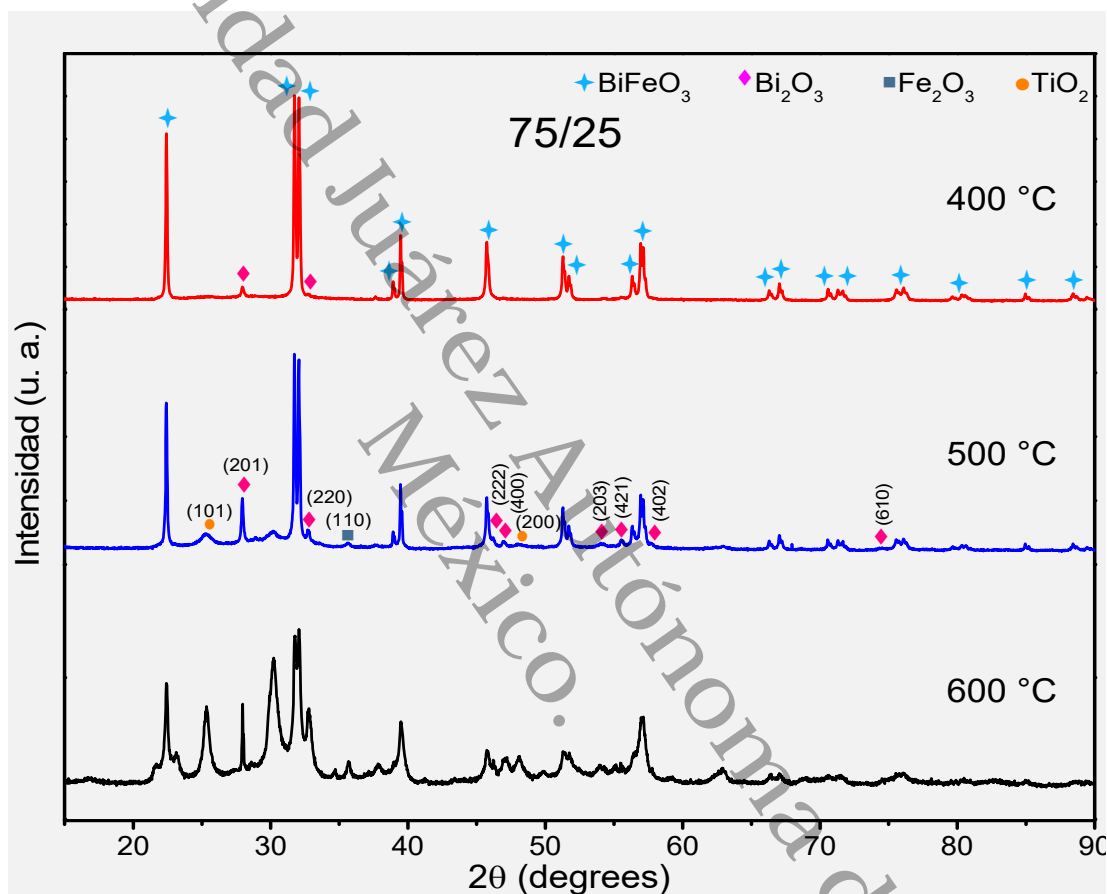


Figura 16. Patrones de difracción de las muestras del compuesto 75%/25% calcinado a 400, 500 y 600 °C.

De los resultados obtenidos para las distintas proporciones en los compósitos, se observa que la relación 50%/50% entre el TiO_2 y el BiFeO_3 es la proporción en la cual el pico del TiO_2 se manifiesta, aunque débilmente en el ángulo $2\theta = 25.28^\circ$ correspondiente al plano cristalino (1 0 1), a menor cantidad de TiO_2 en el compuesto, no existe rastro alguno de su presencia, este comportamiento no es único de este tipo de mezclas, sino que existen muchos reportes en la literatura⁴⁹⁻

⁵³ en los cuales el BiFeO_3 es un componente, y la presencia del otro componente de la mezcla de óxidos se manifiesta a medida que este va aumentando hasta alcanzar una cantidad detectable para el difractómetro de rayos X.

De los patrones de difracción que se presentan es posible hacer una selección de materiales para las posteriores caracterizaciones y pruebas de degradación, en las cuales solo se incluirán los materiales que no hayan presentado otras fases diferentes BiFeO_3 y TiO_2 , debido a que existen reportes para las fases como el óxido de bismuto en las cuales se les atribuye actividad fotocatalítica⁵⁴⁻⁵⁷ o el óxido de hierro con el cual puede ocurrir el proceso foto-fenton y para tener la seguridad de que la actividad fotocatalítica que se registre en este trabajo se pueda atribuir únicamente a la acción de los compósitos deseados.

En la Tabla VI, se presentan los materiales seleccionados que se utilizarán para las demás caracterizaciones y pruebas de degradación. La muestra 50% TiO_2 / 50% BiFeO_3 calcinada a 600 °C y 75% TiO_2 / 25% BiFeO_3 calcinada a 400, 500 y 600 °C fueron descartadas de las subsecuentes caracterizaciones en este estudio por presentar fases secundarias.

Tabla VI. Lista de materiales a utilizar en el presente proyecto.

Muestras	Temp. De calcinación (°C)
25%/75%	400
25%/75%	500
25%/75%	600
50%/50%	400
50%/50%	500

4.3 Análisis Rietveld

El objetivo principal de la aplicación de esta técnica de análisis, es la determinación y cuantificación de fases, debido a que la presencia de otras fases cristalinas en las muestras, podría influir en sus propiedades finales.

El análisis por el método Rietveld se realizó utilizando diferentes modelos estructurales para el compuesto de BiFeO_3 , tales como R3c, R3m, R-3c, Pnam, Pnma y Pm3m; sin embargo, únicamente el grupo espacial R3c tuvo un ajuste adecuado. Además, se probaron cartas de la misma simetría R3c, pero con diversos parámetros de red para asegurar el mejor ajuste en el refinamiento.

La posición de los átomos en la celda que se tomó como modelo de partida para el caso de la estructura R3c del BiFeO_3 se muestra en la Tabla VII.

Tabla VII. Posición de los átomos dentro de la celda unitaria de BiFeO_3 .

Átomo	Sitio	X	Y	Z
Bi	6a	0	0	0
Fe	6a	0	0	0.220
O	18b	0.447	0.019	0.952

Los resultados indican que la estructura cristalina coincide con la reportada en la base de datos, confirmando la obtención de un compuesto con una sola fase. En la Figura 17 se muestra el ajuste gráfico obtenido donde se aprecia el patrón observado, el patrón calculado, la diferencia entre los anteriores y las posiciones de Bragg.

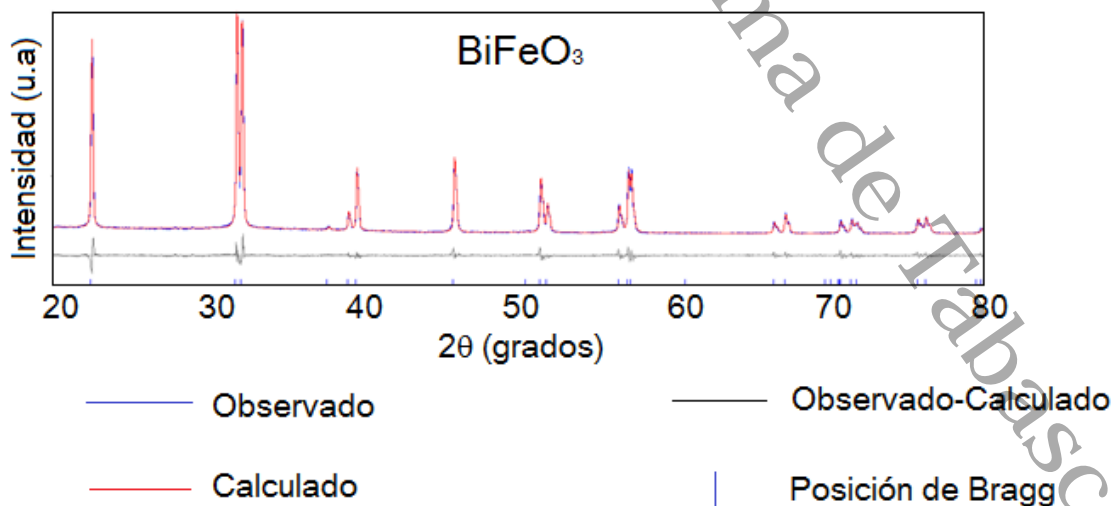


Figura 17. Gráfica del ajuste por refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra de BiFeO_3 .

Tabla VIII. Datos obtenidos en el refinamiento Rietveld del BiFeO₃.

Muestra	% de Fases			R _{exp}	R _{wp}	R _p	χ^2
	BiFeO ₃	Bi ₂ O ₃	Bi ₂ Fe ₄ O ₉				
BiFeO ₃	100 (93 nm)	-	-	4.14	6.05	4.78	1.46

La Tabla VIII se presentan los datos obtenidos en el refinamiento de la muestra de BiFeO₃, observándose que los factores de ajuste como χ^2 y los factores R del refinamiento son menores en comparación con algunos reportes previos^{48, 58-59}. Lo anterior, sugiere que el refinamiento fue adecuado.

En la Tabla IX se muestran los porcentajes de las fases presentes en los distintos compósitos que fueron seleccionados y los valores de los criterios de ajuste. Es importante resaltar que el análisis Rietveld revela la presencia de otras fases en distintos porcentajes en algunos materiales, algo que no fue identificado inicialmente en el estudio de los difractogramas, y esto fue atribuido a la reducida intensidad de las reflexiones correspondiente a esas fases.

Además, una estimación del tamaño de cristalito fue obtenida con el refinamiento Rietveld y los resultados se muestran en la Figura 18. El tamaño promedio de cristalito para el BiFeO₃ se presentó con valores en el intervalo de 87 a 230 nm. Con excepción de la muestra 25%/75% 500 °C que tuvo un promedio de 87 nm el resto de las muestras tuvieron un incremento, mostrando una tendencia al alza en el tamaño de cristalito, en comparación con la muestra de BiFeO₃ puro con 93 nm, esto es posiblemente al segundo proceso de calcinación al que se sometieron las muestras, lo que promovió la aglomeración de partículas en el material. Para el TiO₂ el tamaño promedio de cristal se reporta como cero debido a que en los difractogramas no se presentaron los picos característicos de este material.

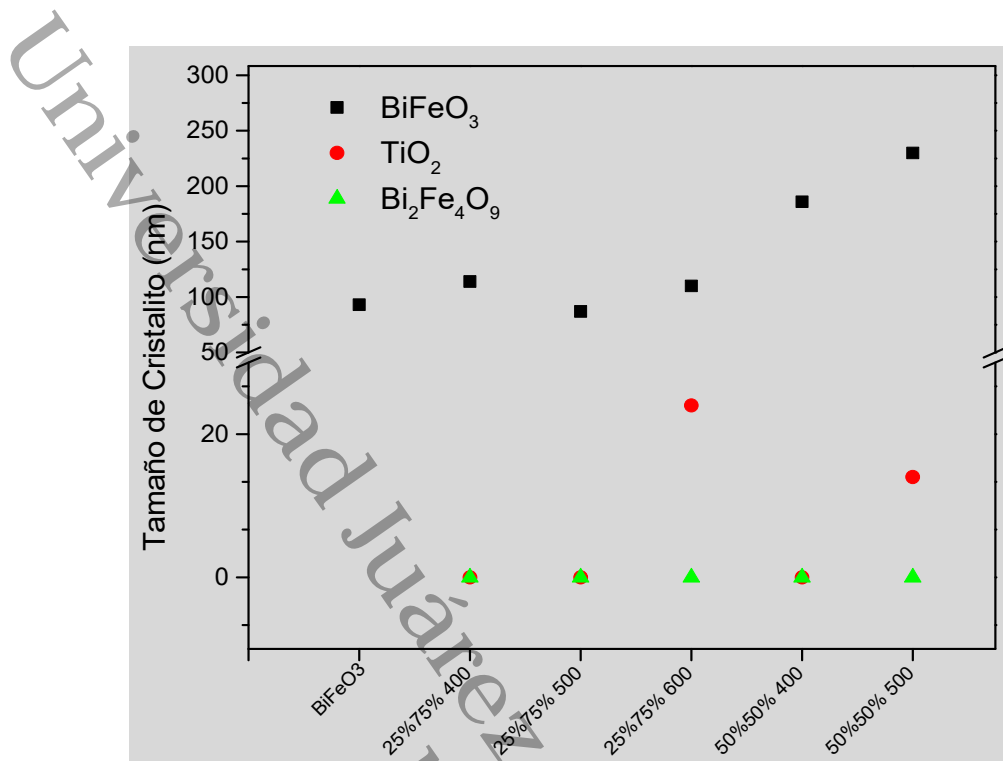


Figura 18. Tamaño promedio de cristalito de las distintas fases formadas en los compósitos.

Además en la Figura 19 y se presentan los esquemas de ajuste de los difractogramas correspondientes a las muestras de los distintos compósitos TiO₂/BiFeO₃ que se sinterizaron, calcinados a 400, 500 y 600 °C, donde se aprecia el patrón observado, el patrón calculado por el software, la diferencia entre los anteriores y se indican las posiciones de Bragg.

Tabla IX. Datos obtenidos en el refinamiento rietveld de las muestras seleccionadas de los compósitos TiO₂/BiFeO₃ calcinados a 400, 500 y 600 °C

Muestra	% de Fases			R _{exp}	R _{wp}	R _p	χ ²
	BiFeO ₃	TiO ₂	Bi ₂ Fe ₄ O ₉				
25%/75% 400 °C	97.2	0.2	2.6	2.22	4.36	3.27	1.97
25%/75% 500 °C	97.2	1.2	1.6	2.18	4.34	3.24	1.99
25%/75% 600 °C	94.8	3.8	1.4	2.21	4.24	3.18	1.92
50%/50% 400 °C	95.8	1.8	2.4	2.36	5.67	4.06	2.41
50%/50% 500 °C	90.0	8.9	1.1	2.31	6.05	4.28	2.62

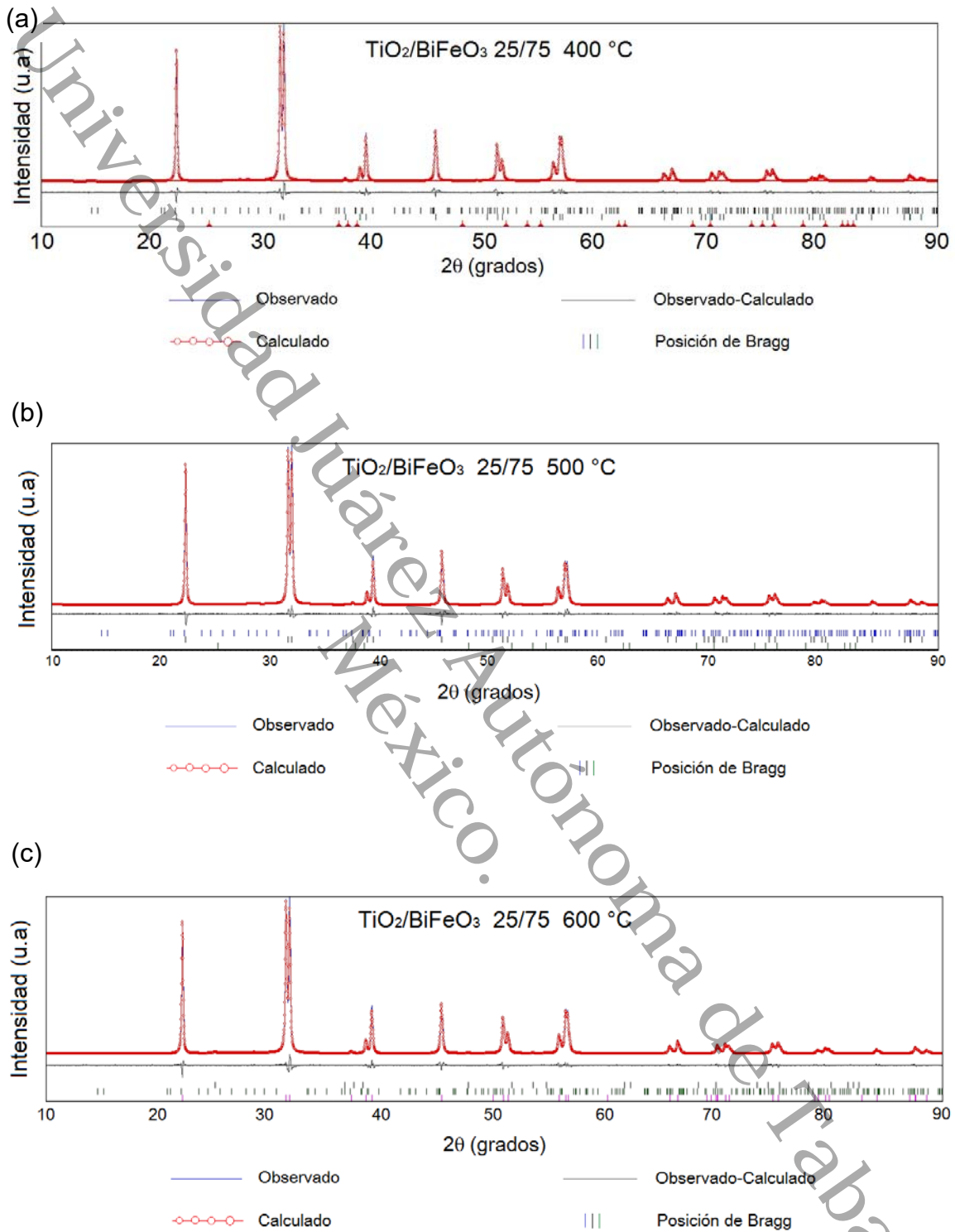


Figura 19. Gráficas de los ajustes por refinamiento Rietveld de los difractogramas de las muestras $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ 25%/75% calcinadas a a) 400, b) 500 y c) 600°C.

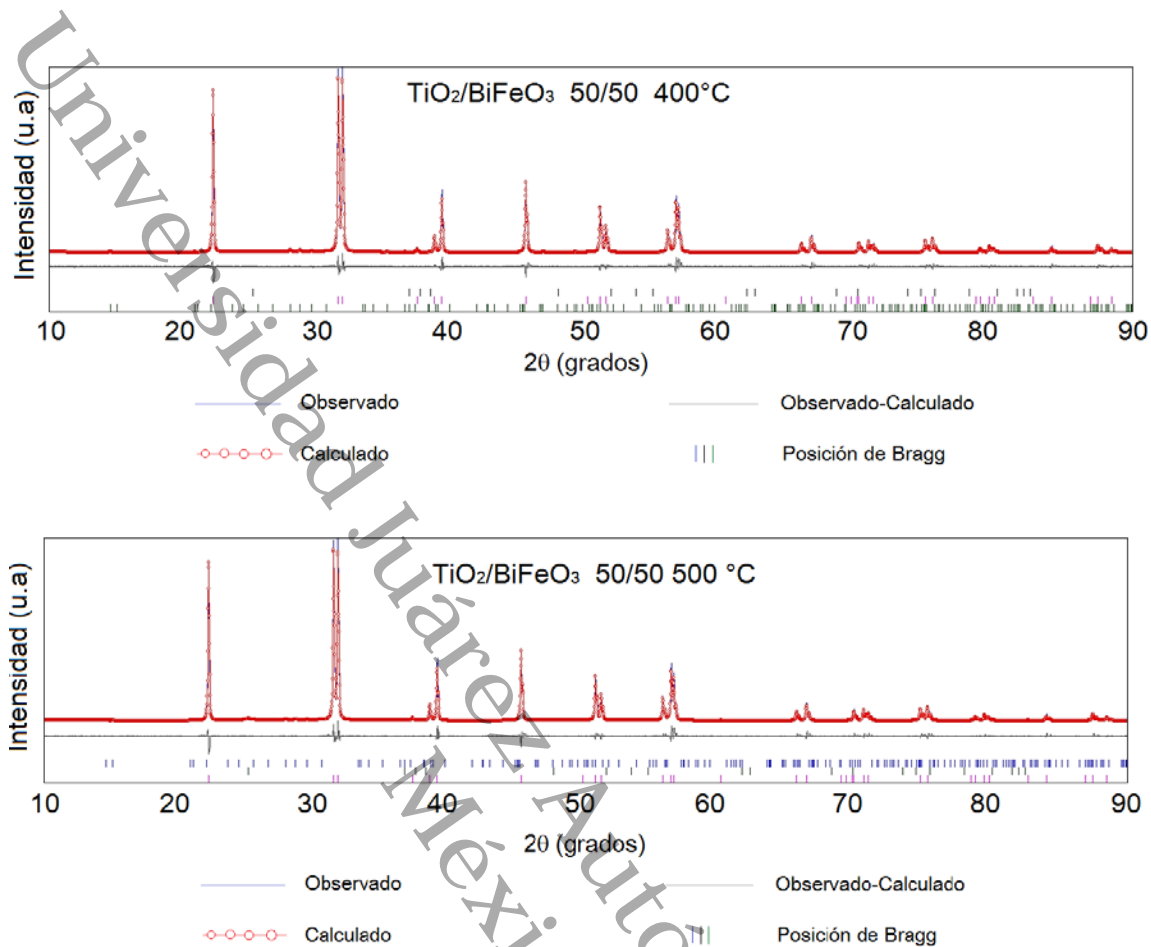


Figura 20. Gráficas de los ajustes por refinamiento Rietveld de los difractogramas de las muestras $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ 50%/50% calcinadas a a) 400 y b) 500 °C.

Para el caso de la serie 25%/75% a las temperaturas de calcinación de 400 y 500 °C puede notarse que no aparece señales de picos correspondientes al TiO_2 lo cual hace pensar en un material amorfo, razón por la cual no es posible cuantificar un tamaño promedio de cristal. Al hacer un acercamiento en el intervalo 2θ de 24 a 30° se aprecia un pequeño pico no bien definido en el ángulo $2\theta = 25.3551$ correspondiente a el plano (1 0 1), que confirma la presencia del TiO_2 con la fase cristalina anatasa con un tamaño de cristalito de 24 nm, además se observa la presencia de la fase parásita $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ en los ángulos $2\theta = 28.1$ y 28.8 que corresponden a los planos (1 2 1) y (2 1 1) respectivamente.

Para el caso de la serie 50%/50% se hace más pronunciada la aparición de la fase secundaria $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y el incremento en la intensidad del pico del TiO_2

conforme la temperatura de recalcinación aumenta. En el caso de 400 °C se obtuvo un valor de 21 nm para este último, para el BiFeO₃ el tamaño promedio de cristalito fue de 186 nm. En el caso de la muestra 50%/50% calcinada a 500 °C se nota un aumento en el porcentaje en peso del TiO₂, pasando de 1.8 % en 400 °C a 8.9% a 500 °C, acompañado de una reducción en el tamaño de cristalito a 11.2 nm.

4.4 Morfología de las muestras por microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la Figura 21a) se muestra la micrografía de MEB por electrones secundarios de la muestra de BiFeO₃ pura, en estas se observa que los granos poseen formas irregulares y no definidas con una superficie porosa y además que existe aglomeración entre las partículas, este resultado coincide con lo reportado por Srinivas y col.⁶⁰.

También en la Figura 21b) mediante el análisis por electrones retrodispersados se puede observar que no existen zonas de diferente tonalidad de grises que contrasten lo cual es indicativo y confirmatorio de la presencia de una sola fase en el material.

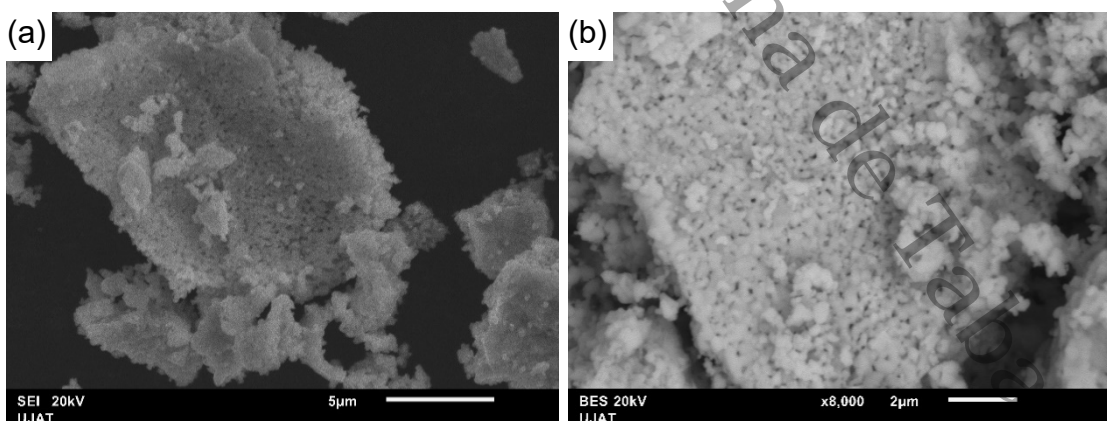


Figura 21. Micrografías de MEB por a) electrones secundarios y b) electrones retrodispersados de la muestra de BiFeO₃ pura calcinada a 600 °C.

Por otra parte, la espectroscopia de energía dispersiva (EDS) se empleó para examinar la composición elemental del compuesto demostrando que se encuentran presentes los elementos Bi, Fe y O, distribuidos de forma homogénea, lo que está de acuerdo con la obtención de una sola fase por difracción de rayos X, tal y como se puede observar en la Figura 22.

En esta imagen es posible observar una distribución de colores uniforme en el mapeo, lo que indica que no hay segregaciones de fase ricas en Fe o Bi; de color rojo se muestra la distribución de Oxígeno, de verde el hierro y el bismuto de color azul.

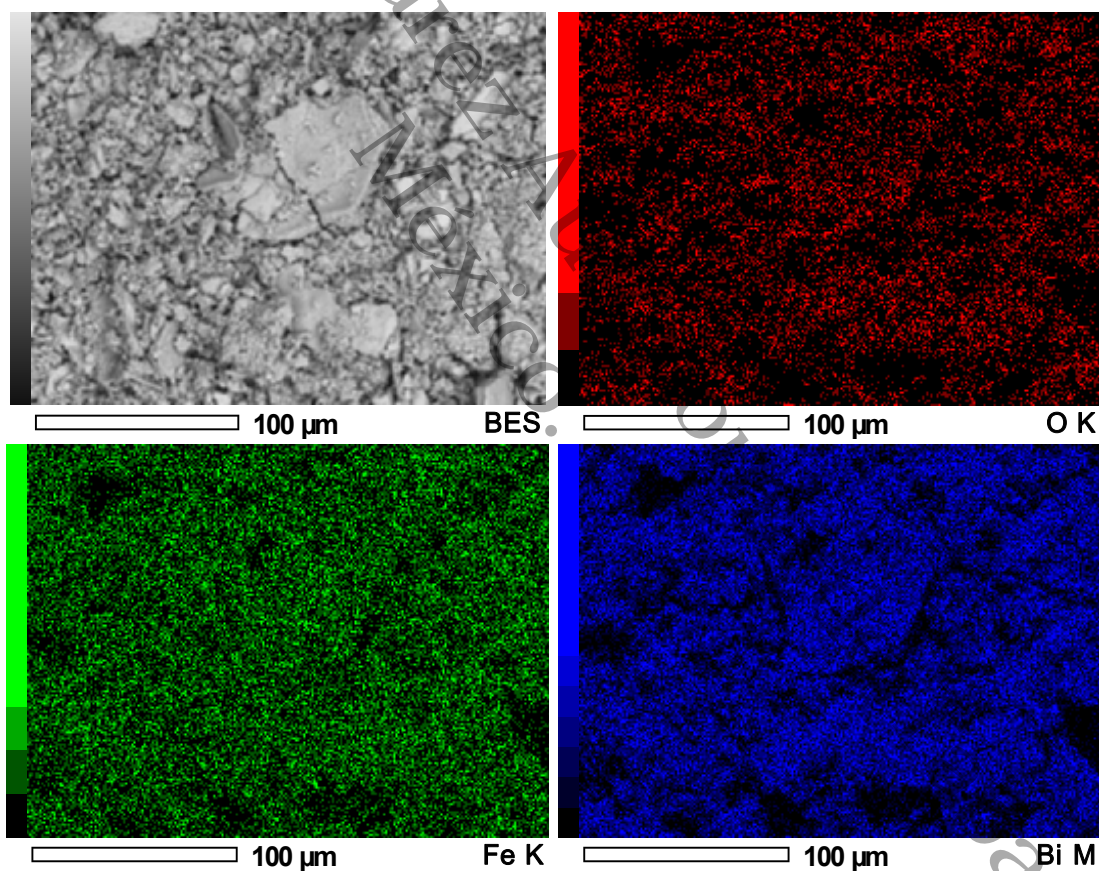


Figura 22. Micrografía de MEB y mapeo elemental de la muestra de BiFeO_3 de rojo el oxígeno, verde el hierro y azul el bismuto.

Los porcentajes obtenidos de cada elemento se obtuvieron mediante un análisis EDS semicuantitativo y se compararon con los porcentajes teóricos del compuesto BiFeO_3 reportados en la tarjeta de la ICDD. La Tabla X presenta estos valores. Los datos obtenidos están cerca de los valores estequiométricos teóricos, considerando el error instrumental.

Tabla X. Resultados de análisis elemental en porcentaje masa y atómico de los constituyentes del BiFeO_3 calcinado a 600 °C.

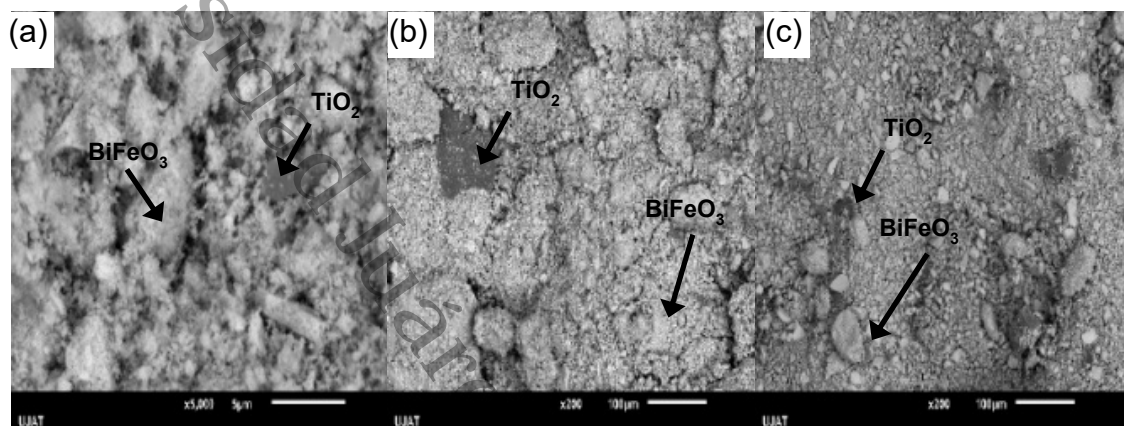
Símbolo	Elemento	Peso atómico	Átomos	% masa (Teórico)	% masa (Medido)	% mol (Teórico)	% mol (Medido)
Bi	Bismuto	208.9	1	66.8	68.96	20	21.57
Fe	Hierro	55.8	1	17.85	19.25	20	22.52
O	Oxígeno	15.9	3	15.34	11.78	60	55.91

Las imágenes del MEB por electrones retrodispersados para los compósitos sintetizados de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ se muestran en la Figura 23.

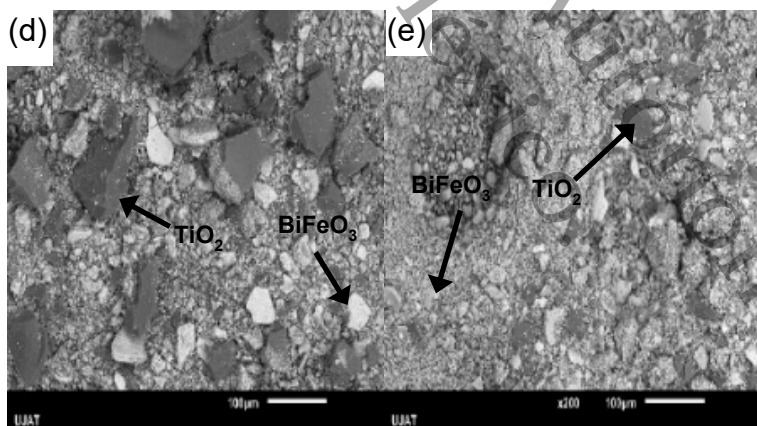
Las imágenes están ordenadas del inciso (a) al (c) para las muestras 25%/75% $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$, calcinadas a 400, 500 y 600 °C respectivamente, del inciso (d) al (e) para las muestras 50%/50% $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ calcinadas a 400 y 500 °C respectivamente.

Las imágenes muestran en todos los casos la presencia de partículas de TiO_2 y BiFeO_3 , lo cual confirma la presencia del TiO_2 en los compósitos, a pesar de no observarse ningún pico característico de este material en los patrones de difracción obtenidos, para las muestras 25% $\text{TiO}_2/75\%$ BiFeO_3 calcinadas a 400,500 y 600 °C así como también de las muestras 50% $\text{TiO}_2/50\%$ BiFeO_3 calcinadas a 400 y 500 °C.

Las zonas más oscuras dentro de la imagen indican la presencia de un elemento de menor número atómico, en este caso, el óxido de titanio es el que presenta el número atómico más pequeño por lo cual es posible señalar en cada una de las imágenes el TiO_2 y el BiFeO_3 .



(a) $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ 25%/75% 400 (b) $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ 25%/75% 500 (c) $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ 25%/75% 600



(d) $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ 50%/50% 400 (e) $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ 50%/50% 500

Figura 23. Microscopías de MEB por electrones retrodispersados de los compósitos $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$.

En la Figura 24 se presentan las micrografías por electrones secundarios de los compósitos preparados. En estas, se observa a las partículas del TiO_2 depositadas sobre el BiFeO_3 dando la apariencia de tener escarcha en su superficie, este comportamiento se obtuvo en cada una de las muestras. Un resultado similar fue reportado por Zhu y col⁶¹., en su estudio nanopartículas de

BiFeO₃ fueron incorporados sobre nanotubos de TiO₂ dando una mejora en la degradación de rodamina B bajo irradiación de luz visible, atribuido a un efecto sinérgico entre la tasa más baja de recombinación de pares electrón- hueco gracias a la modificación de la superficie y a la mejora en la respuesta del material ante un espectro más amplio. Niu y col⁶². Reportaron un compuesto CuO/BiFeO₃ con una superficie muy similar al reportado en este trabajo, en el estudio hecho por Niu partículas de CuO estaban dispersadas sobre una superficie de BiFeO₃ y sugiere que la formación de este tipo de superficies es benéfica al proporcionar más sitios activos para la reacción fotocatalítica y la separación de pares electrón- hueco, lo cual conduce a la mejora en los rendimientos fotocatalíticos.

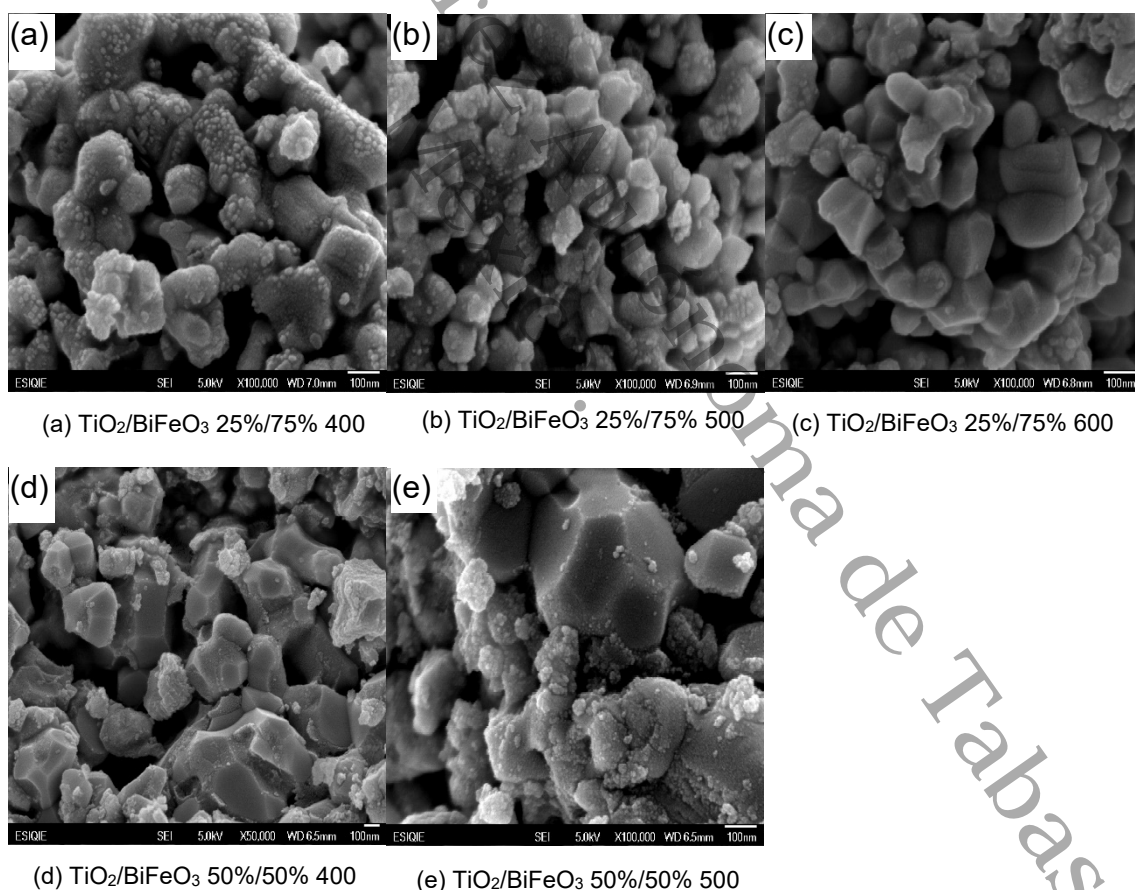


Figura 24. Microscopia de MEB por electrones secundarios de los compósitos TiO₂/BiFeO₃.

En la Tabla XI se muestran los resultados obtenidos de los microanálisis obtenidos por EDS para los compósitos sintetizados en este trabajo. Los datos obtenidos por el microanálisis indican que las muestras de los compósitos preparados contienen los elementos O, Ti, Fe y Bi, también se aprecia un aumento en el contenido de Ti como era de esperarse.

Elemento	% masa	% mol
O	8.21	40.42
Ti	4.29	7.05
Fe	18.94	26.70
Bi	68.56	25.83

Composición de muestra 25%/75% 400°C

Elemento	% masa	% mol
O	8.23	40.41
Ti	4.62	7.58
Fe	18.67	26.26
Bi	68.48	25.75

Composición de muestra 25%/75% 500°C

Elemento	% masa	% mol
O	7.49	38.22
Ti	3.53	6.03
Fe	19.59	28.64
Bi	69.39	27.11

Composición de muestra 25%/75% 600°C

Elemento	% masa	% mol
O	16.08	52.07
Ti	20.91	22.62
Fe	14.26	13.23
Bi	48.75	12.09

Composición de muestra 50%/50% 400°C

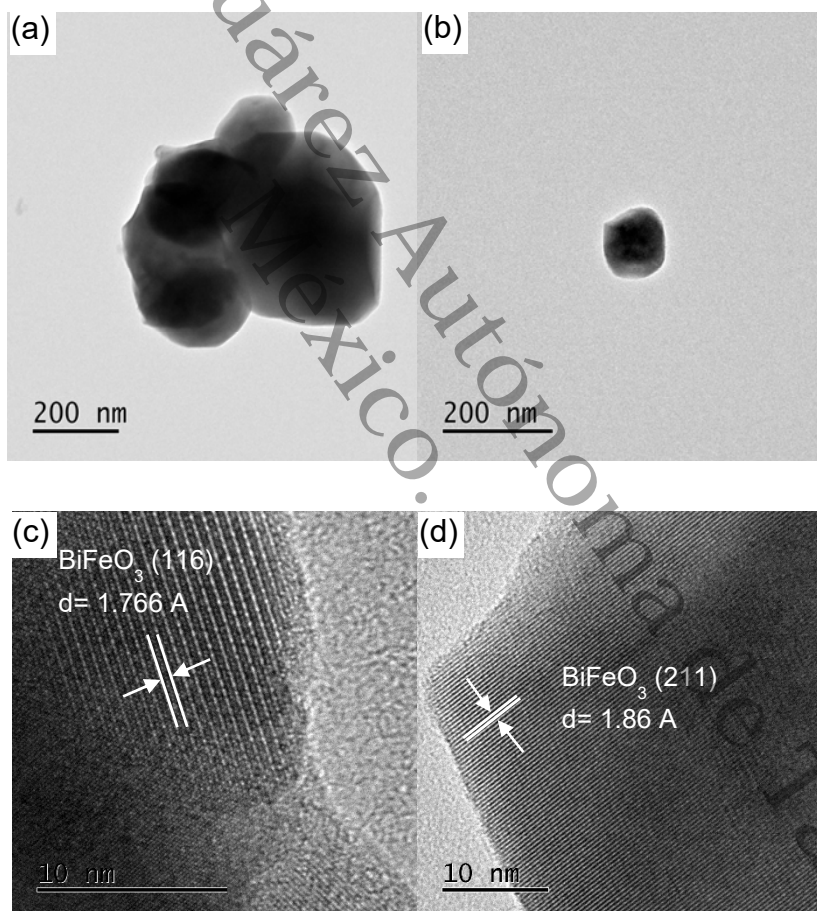
Elemento	% masa	% mol
O	14.13	48.51
Ti	20.63	23.66
Fe	14.82	14.58
Bi	50.41	13.25

Composición de muestra 50%/50% 500°C

Tabla XI. Composición de los polvos del compósito TiO₂/BiFeO₃.

4.5 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

En cuanto a la caracterización por microscopia electrónica de transmisión, se seleccionaron tres de las muestras sintetizadas en el presente estudio. Dichas muestras fueron la de BiFeO_3 , y los compósito $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ 25%/75% calcinado a 500 y 600 °C, debido a que fue la serie que no presento fases secundarias y la cual, tuvo mayor porcentaje de degradación de esa serie, como se verá más adelante. En las micrográficas de la Figura 25 a-f se observan las nanopartículas de BiFeO_3 calcinado a 600 °C.



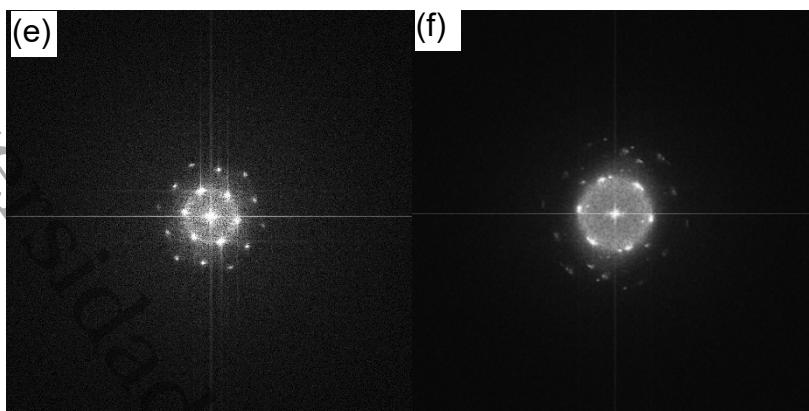


Figura 25. Imágenes de MET y MET-AR de la muestra de BiFeO₃. Las imágenes centrales muestran la transformada de Fourier (FFT) de las zonas encerradas en recuadros, con sus respectivos espaciados e índices de Miller (hkl)

En las imágenes de alta resolución se distinguen los espaciados indicando la buena cristalinidad de las muestras, además al medir las distancias interplanares se muestra en uno de los puntos una distancia de 1.76 Å que corresponde al plano cristalográfico (1 1 6) y un segundo punto que corresponde al plano (2 1 1) con una distancia entre planos de 1.86 Å, estos resultados confirman los obtenidos por DRX con la obtención de la fase deseada. En la parte inferior de la imagen se muestran los patrones de difracción, característicos de un monocristal.

En el caso de los compósitos preparados, las imágenes que se obtuvieron de las muestras se presentan en la Figura 26 a) 500 °C y b) 600 °C, conforme a lo que se esperaba a lo obtenido en DRX, no se apreció en las imágenes de MET partículas correspondientes al TiO₂, observándose exclusivamente partículas de BiFeO₃, en las imágenes de alta resolución se distinguen los espaciados correspondientes a la ferrita de bismuto con sus respectivos índices de Miller. Para el caso de la muestra calcinada a 500 °C, se midió una distancia de 0.19 nm correspondiente al plano cristalino (0 2 4) y para el caso de la muestra a 600 °C una distancia entre planos de 0.39 nm correspondiente al plano (0 1 2). Además en la imagen inferior se muestran los patrones de difracción de área seleccionada característicos de muestras policristalinas, en la que se identifican

las distancias interplanares 3.96 Å, 2.78 Å y 2.38 Å correspondientes a los planos (0 1 2), (1 1 0) y (1 1 3) respectivamente.

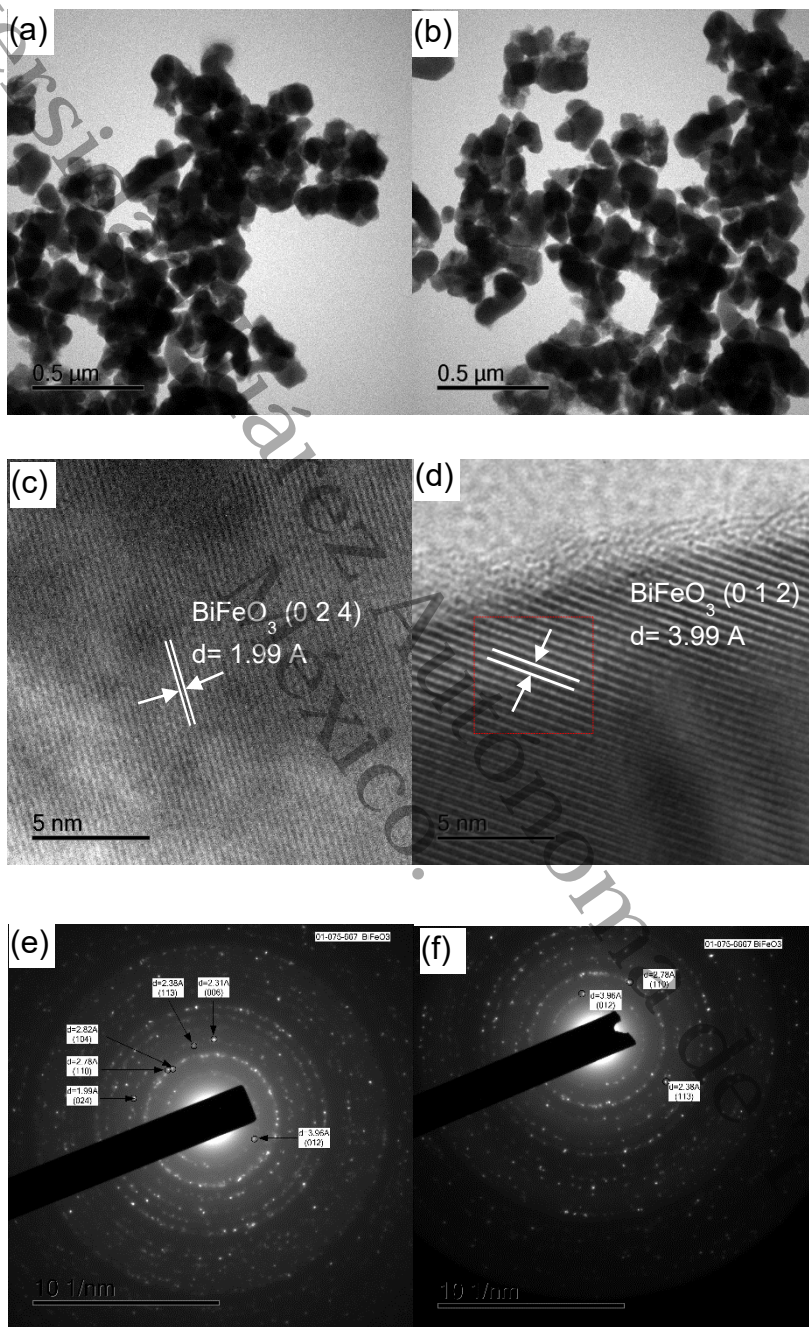


Figura 26. Imágenes de MET y MET-AR de la muestra $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ 25%/75% calcinada a a) 500 °C y b) 600 °C. La imagen inferior izquierda muestra el patrón de difracción de área seleccionada de la muestra policristalina.

4.6 Determinación de la energía de banda prohibida mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

Las gráficas de absorbancia vs longitud de onda de la Figura 27 muestran los espectros de absorción de las muestras de BiFeO_3 y TiO_2 , así como de los compósitos formados a diferentes proporciones entre estos dos materiales calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

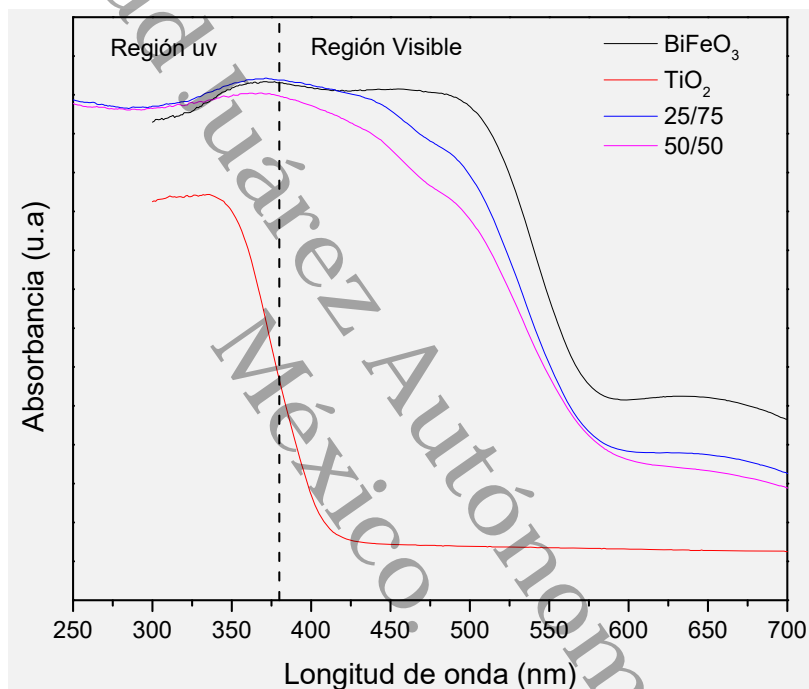


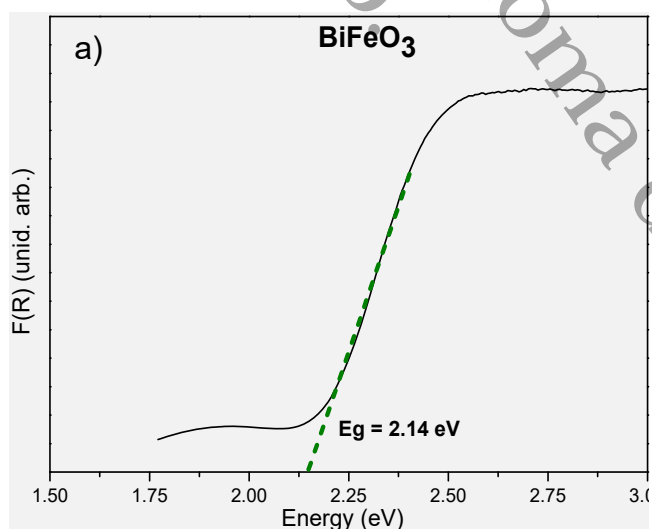
Figura 27. Espectros de absorción de BiFeO_3 , TiO_2 y la mezcla de óxidos a distintas proporciones calcinadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Se observa en las gráficas que a medida que aumenta la porción de TiO_2 en el compósito las bandas de absorción de las muestras 25% TiO_2 /75% BiFeO_3 , y 50% TiO_2 /50% BiFeO_3 sufren un desplazamiento hacia la región UV del espectro y también que disminuye el nivel de absorción. Estos resultados difieren de los publicados por Mohamed M.M y col.⁶³ y Liu y col.⁶⁴ en los cuales reportan que a medida que aumenta el contenido de TiO_2 en los compósitos las bandas de absorción se desplazan hacia la región visible del espectro electromagnético.

Además, en las muestras 25% TiO₂/75% BiFeO₃, 50% TiO₂/50% BiFeO₃ y BiFeO₃ pura, se presentó más alta absorción que la muestra de TiO₂ obtenida, indicando que estos compósitos pueden tener mejor respuesta bajo la luz UV y visible resultando en una mejora en la fotoactividad.

Los resultados que aquí se muestran están acorde con lo reportado por Li y col²², en su estudio, al igual que en este, el TiO₂ interactuando con el BiFeO₃ muestra un desplazamiento e incremento en las bandas de absorción con respecto al TiO₂. Este efecto puede ser inducido principalmente por la interdifusión de Fe o Bi/Ti en las interfaces de ambos semiconductores, ya que el BiFeO₃ tiene una banda de conducción relativamente alta, esta puede elevarse mediante el dopaje con Ti, los electrones pueden ser excitados desde los orbitales *d* del Fe³⁺ parcialmente llenos hasta los orbitales 3*d* del Ti en el TiO₂ con menor energía de luz visible.

En las gráficas que se presentan de la Figura 28a a la Figura 28c se muestran los resultados de band gap obtenidos mediante la técnica de reflectancia difusa (DRS) que se realizó en los polvos calcinados de BiFeO₃ y TiO₂/BiFeO₃.



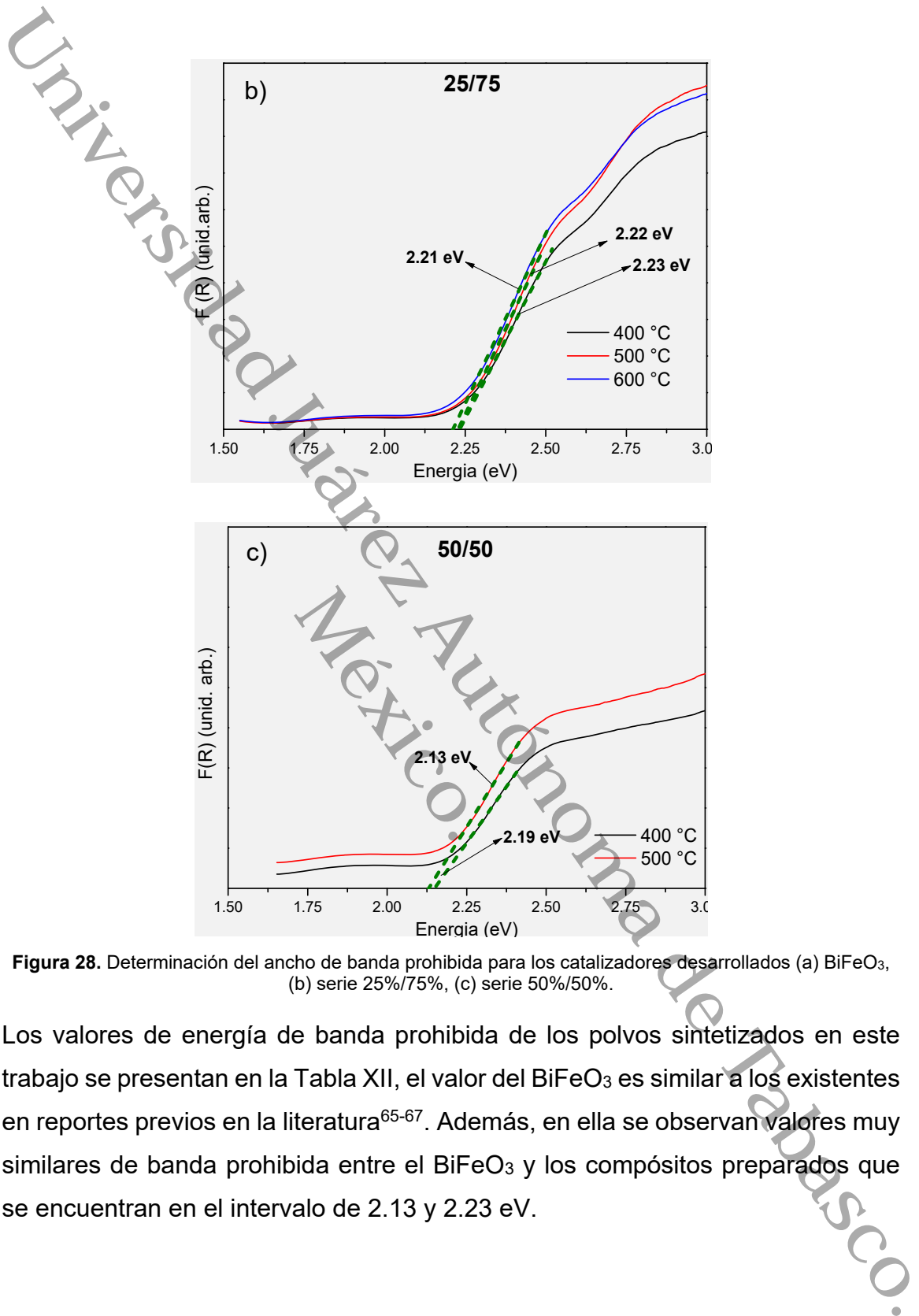


Figura 28. Determinación del ancho de banda prohibida para los catalizadores desarrollados (a) BiFeO_3 , (b) serie 25%/75%, (c) serie 50%/50%.

Los valores de energía de banda prohibida de los polvos sintetizados en este trabajo se presentan en la Tabla XII, el valor del BiFeO_3 es similar a los existentes en reportes previos en la literatura⁶⁵⁻⁶⁷. Además, en ella se observan valores muy similares de banda prohibida entre el BiFeO_3 y los compósitos preparados que se encuentran en el intervalo de 2.13 y 2.23 eV.

Tabla XII. Resumen de los resultados de energía de banda prohibida obtenidos mediante DRS de las distintas muestras preparadas.

Muestra	Eg (eV)
BiFeO ₃	2.14
TiO ₂ /BiFeO ₃ 25%/75% @ 400°C	2.23
TiO ₂ /BiFeO ₃ 25%/75% @ 500°C	2.22
TiO ₂ /BiFeO ₃ 25%/75% @ 600°C	2.21
TiO ₂ /BiFeO ₃ 50%/50% @ 400°C	2.14
TiO ₂ /BiFeO ₃ 50%/50% @ 500°C	2.13

4.7 Determinación del área superficial específica (método BET)

Puesto que la fotocatalisis heterogénea es un fenómeno de superficie, la actividad catalítica de un material depende, entre otros factores, de su área superficial específica; a su vez, la estructura porosa del sólido influye directamente en el valor de esta propiedad.

Las áreas superficiales específicas se determinaron por el método BET de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, el tamaño de poro y distribución de diámetro fueron calculados por la división de desorción de la isoterma aplicando el método BJH.

Los resultados se muestran en la Tabla XIII. Los valores presentados en la tabla muestran que el área superficial BET específica de los compósitos TiO₂/BiFeO₃ son más altas que la obtenida para el caso de la perovskita BiFeO₃.

Por esta razón se infiere que la presencia de TiO₂ en los compuestos le brinda una mayor estabilidad térmica, minimizando el sinterizado y/o aglomeración, lo que permite mantener una mayor área específica, como es posible observar en los resultados de este estudio.

Tabla XIII. Datos del análisis de BET.

Muestra	Área específica / m ² /g	Tamaño de poro / nm	Vol. de poro / cm ³ /g
BiFeO ₃	7.8	14.66	0.010
25%/75% @ 400°C	23.0	7.57	0.034
25%/75% @ 500°C	20.4	7.39	0.035
25%/75% @ 600°C	8.3	18.63	0.026
50%/50% @ 400°C	42.5	3.44	0.022
50%/50% @ 500°C	25.5	3.84	0.025

Resalta a primera vista el valor tan bajo de la muestra de BiFeO₃ (7.8 m² g⁻¹) lo cual es consistente con reportes anteriores⁶⁸⁻⁶⁹. Se observa que con el incremento de temperatura de calcinación a 600 °C el área superficial BET específica, disminuye con respecto a las otras temperaturas de calcinación, alcanzando valores de 8.3 m² g⁻¹ cercanos al área específica de la ferrita de bismuto, esto puede deberse a un aumento en la aglomeración lo cual disminuye el área específica. En cambio, a 400 °C se alcanzaron los mayores valores de área específica con valores de 23.0 y 42.5 m² g⁻¹ para los compósitos de 25%/75% y 50%/50% respectivamente.

Con respecto al tamaño de los poros hay un efecto contrario al que se observó en el área superficial, es decir, se observa que con el incremento de temperatura de calcinación a 600 °C el tamaño de poro aumenta con respecto a las otras temperaturas de calcinación, alcanzando un valor de 18.63 nm, en cambio, a 400 °C se alcanzaron los menores tamaños de poro con valores de 7.57 y 3.44 nm. Además, la muestra de ferrita de bismuto presenta mayor tamaño de poro (14.66 nm) con excepción de la muestra 25%/75% @ 600 °C que presentó un tamaño de poro de 18.63 nm.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los materiales se muestran en la Figura 29.

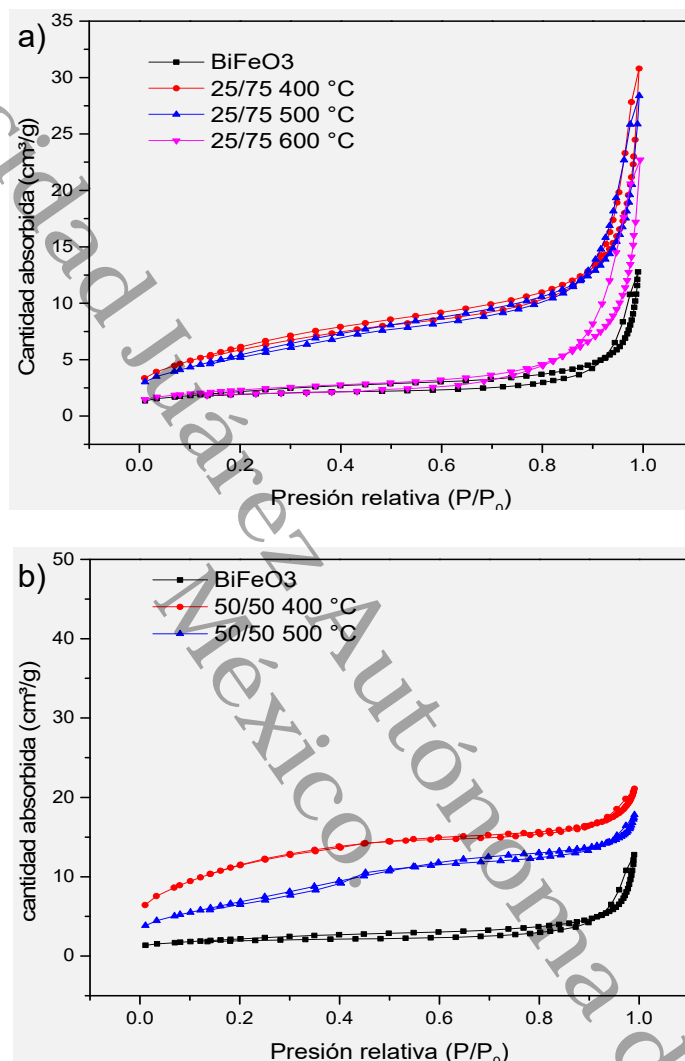


Figura 29. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para las muestras a distintas proporciones de $TiO_2/BiFeO_3$ a) 25%/75% y b) 50 /50.

Estas isothermas, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC⁷⁰ corresponden al tipo IV por sus loops de histéresis claramente definidas del tipo H3 en el rango de presión relativa P/P_0 0.6-0.9, las cuales son características de materiales mesoporosos.

Las isothermas tipo IV están divididas en isothermas tipo IVa e isothermas IVb, en las primeras, la histéresis, como la que se presenta en las muestras 25%/75%

400, 25%/75% 500, 25%/75% 600, ocurre por poros cilíndricos más anchos que ~ 4 nm en la adsorción de N_2 a 77 K

Con los materiales adsorbentes de menor ancho como en las muestras 50%/50% @400 °C y 50%/50% @ 500 °C se observan isotermas que se asemejan a las del tipo IVb, que se dan en poros cónicos y cilíndricos que se cierran en el extremo cónico, este tipo de isotermas son completamente reversibles, y aunque en estas muestras no es el caso, si se puede corroborar lo dicho en la literatura⁷⁰ con los resultados aquí obtenidos, al verificar que al presentarse un tamaño de poro menor a 4 nm las isotermas de los materiales tienden notablemente a aproximarse a ser isotermas completamente reversibles.

La distribución del tamaño de poro, obtenida mediante la aplicación del método BJH, se muestra en la Figura 30. Las curvas revelan la existencia de mesoporos para dos de los compósitos sintetizados y calcinados a 500 °C. Además en la gráfica insertada se muestra la distribución del tamaño de poro de la muestra de $BiFeO_3$.

La distribución del diámetro de poro en la muestra de $BiFeO_3$ vario de 7.5 a 13.5 nm; en cambio el diámetro de poro de los compósitos en proporción 25%/75%, 50%/50% y 75%/25% variaron de 2.5 a 4.5 nm y se centraron principalmente en 3.5 nm, esta disminución puede explicarse por la adición del TiO_2 en el compósito al ser este un material conocido por su mayor área superficial de aproximadamente $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ⁷¹ (TiO_2 comercial) y mayor porosidad que el $BiFeO_3$.

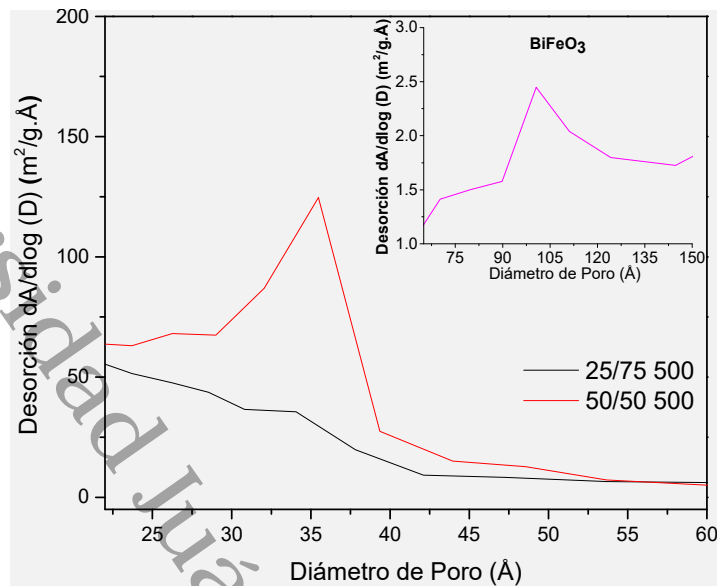


Figura 30. Distribución del tamaño de poro para los compósitos de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ calcinados a 500°C .

CAPÍTULO 5. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

La evaluación de los fotocatalizadores se realizó en la degradación de 4-Clorofenol y P-cresol, utilizando luz UV y un simulador solar.

5.1 Reacciones de fotólisis

Previo a las pruebas de degradación, se realizaron reacciones sin la presencia de catalizador, este tipo de reacciones son conocidas como fotólisis, en este trabajo se realizan para descartar la degradación de las moléculas modelo, por la única acción de la radiación incidente.

Como se puede observar en la Figura 31 la degradación de ninguno de los dos compuestos se debe a la acción de la luz ultravioleta ya que apenas se observa una ligera disminución en ambas graficas del nivel de concentración a través del tiempo, por lo tanto se puede concluir que la degradación de los compuestos modelos se debe a la actividad del fotocatalizador usado en cada una de las reacciones.

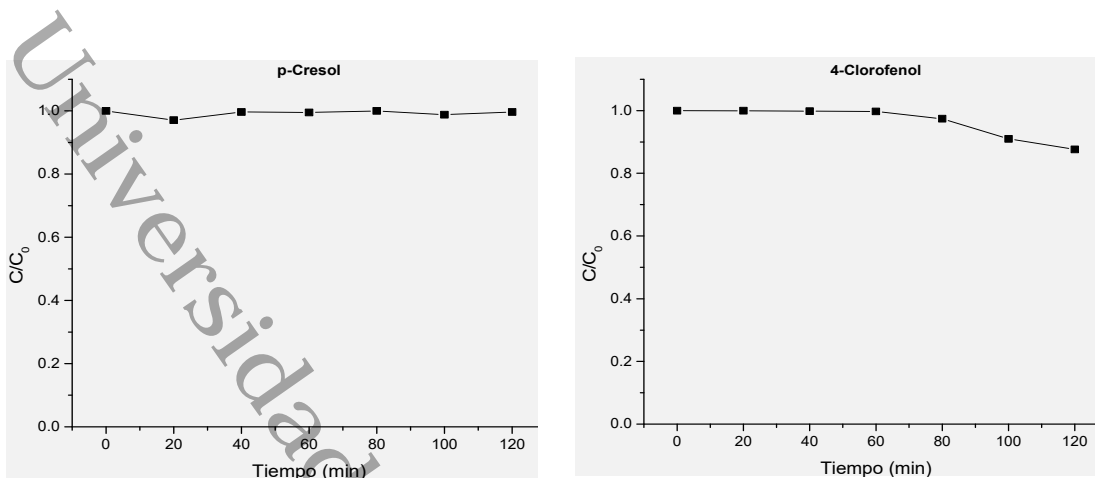


Figura 31. Reacción de fotólisis de 4-Clorofenol y P-cresol.

En el caso de las pruebas de fotólisis con el equipo de simulación solar se obvia el resultado, dando por hecho que la acción de la radiación emitida por la fuente del simulador solar sobre las moléculas será nula.

Para determinar el porcentaje de degradación de los contaminantes orgánicos usados como modelos en este trabajo, se definió su valor como:

$$\% \text{ de degradación} = \left[\frac{C_0 - C}{C_0} \right] \times 100 \quad (9)$$

Dónde: C_0 es la concentración inicial y C es la concentración del contaminante modelo a cada determinado tiempo de la reacción fotocatalítica.

5.2 Degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz UV de 4-clorofenol y P-cresol utilizando TiO_2 y BiFeO_3

El primer estudio se realizó con el fin de comparar la degradación de las dos moléculas de prueba, utilizando el TiO_2 sintetizado por el método sol-gel y el BiFeO_3 sintetizado por el método Pechini como fotocatalizadores. La Figura 32 muestra la disminución en la intensidad en el espectro de absorción del 4-clorofenol y el P-cresol en función del tiempo seguido por espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), degradado por el TiO_2 como por el BiFeO_3 .

De estas figuras, resulta evidente que conforme el tiempo de reacción transcurre, las bandas de absorción característica de los contaminantes disminuyen en su intensidad, lo cual sugiere la degradación de los contaminantes.

Como se puede observar en las gráficas, en los primeros minutos de la reacción se observa un incremento inicial en la banda de absorción de 260-300 nm, atribuido posiblemente a la formación de subproductos no identificados los cuales muestran una mayor absorción en ese intervalo de longitud de onda, pero que de igual manera son degradados con el transcurso de los 120 min de reacción.

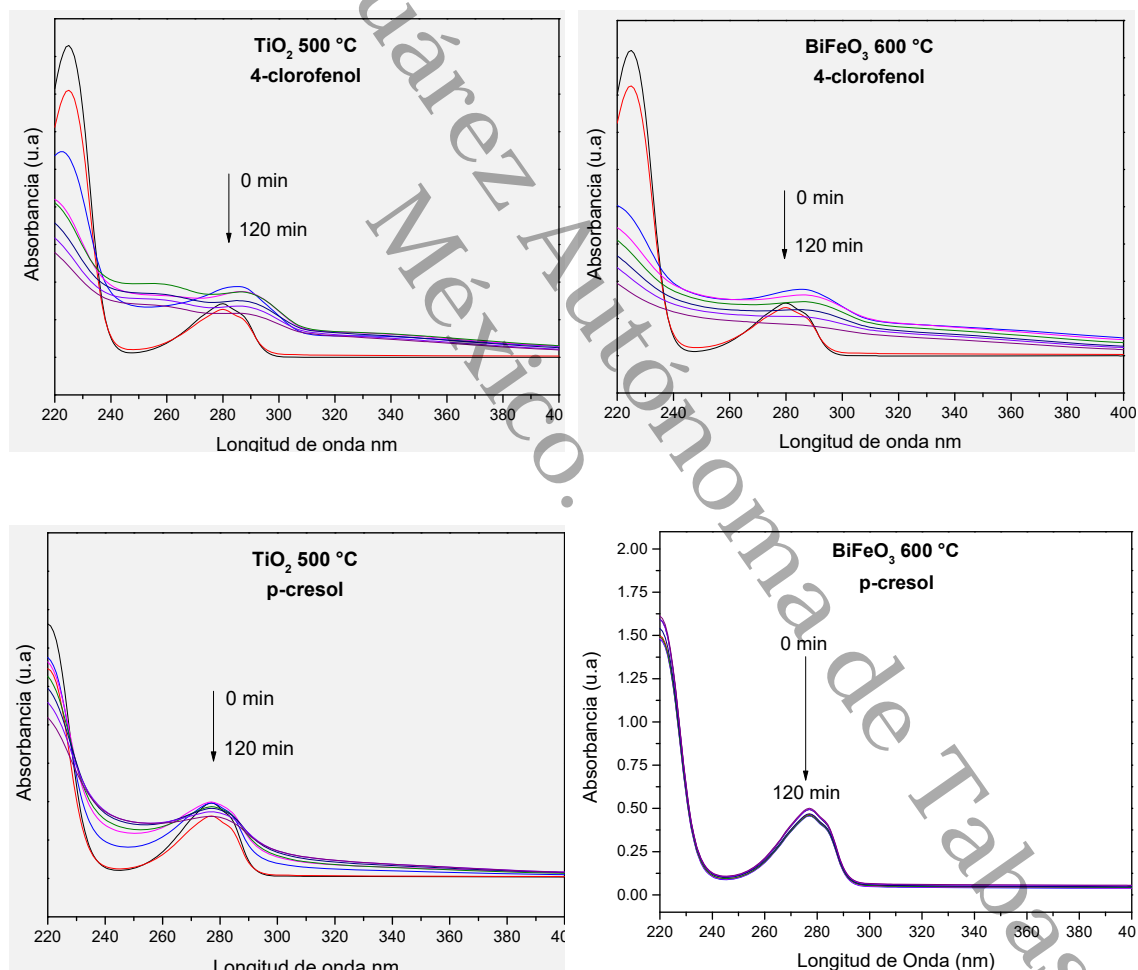


Figura 32. Espectros de absorción de la degradación de 4-clorofenol y P-cresol seguida por espectroscopia ultravioleta-visible (uv-vis), utilizando las muestras TiO_2 y BiFeO_3 .

En la Figura 33 y la Tabla XIV se comparan las capacidades de degradación del TiO_2 sintetizado por el método sol-gel y calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ y el BiFeO_3 preparado por el método Pechini y calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$, probándolos en 4- clorofenol y P-cresol.

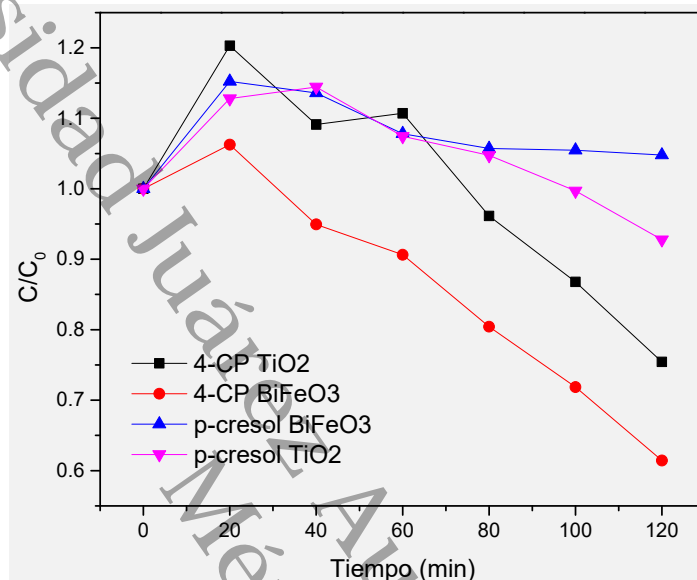


Figura 33. Comparación de la capacidad de degradación del TiO_2 y BiFeO_3 con las dos moléculas de prueba.

En la Tabla XIV se presentan los porcentajes de degradación del P-cresol y el 4-clorofenol mediante el TiO_2 y el BiFeO_3 , de esta, se observa que durante los 120 minutos de reacción, el 4-clorofenol presentó los mayores valores de degradación alcanzando el 24.5 y 38.5% para el TiO_2 y el BiFeO_3 respectivamente.

Tabla XIV. Comparación de los porcentajes de degradación del TiO_2 y del BiFeO_3 para las moléculas de prueba (4-clorofenol y P-cresol).

Muestra	Molécula	% de degradación
TiO_2	4-Clorofenol	24.5
	P-cresol	7.22
BiFeO_3	4-Clorofenol	38.5
	P-cresol	0

Al comparar la capacidad que presentan el BiFeO_3 y el TiO_2 para las dos moléculas de prueba, se puede inferir que el grupo cloruro o metilo afecta notablemente la facilidad para la fotodegradación de los compuestos fenólicos.

Esto se puede asociar posiblemente a una diferencia en la densidad de carga de los sustituyentes presentes en el anillo aromático, lo cual convierte en una molécula más difícil de absorber en la superficie de los sólidos al P-cresol en comparación con el 4-clorofenol⁷².

5.3 Degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz UV de 4-clorofenol y P-cresol utilizando los óxidos mixtos $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$

Los óxidos mixtos obtenidos por el método sol-gel, se probaron en la degradación fotocatalítica del P-cresol y el 4-clorofenol.

En la Figura 34 se observa el espectro de UV-Vis para el 4-clorofenol utilizando los polvos de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ 50%/50% calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ como fotocatalizadores. Al igual que en el caso de los materiales puros, en los primeros minutos de reacción se observó un incremento inicial en las bandas de absorción, posiblemente atribuible a la formación de subproductos que de igual manera son degradados.

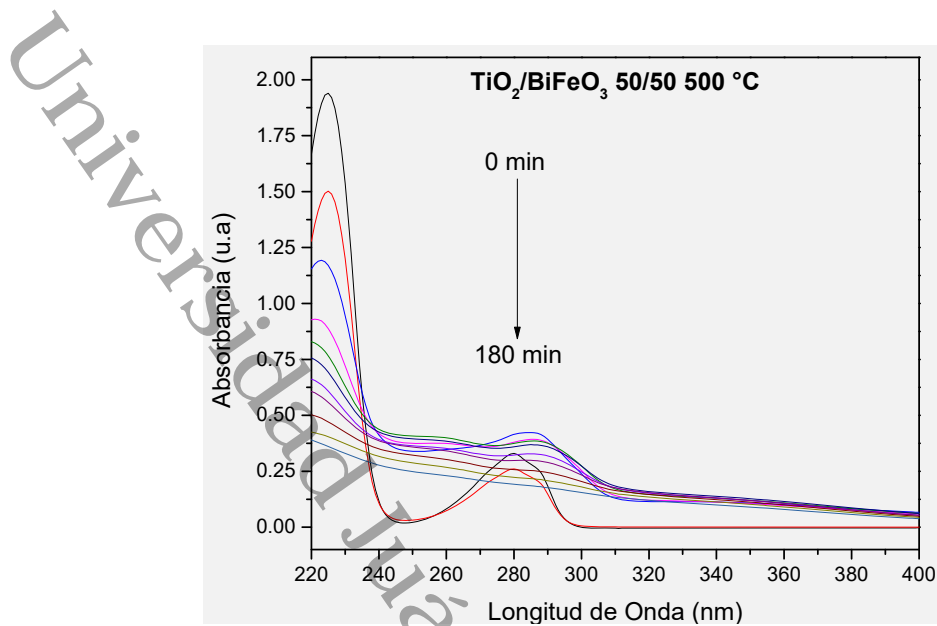


Figura 34. Espectro de UV-Vis de 4-clorofenol de TiO₂/BiFeO₃ 50%/50% calcinado a 500 °C

En la Figura 35 se presentan las curvas obtenidas para el cambio de concentración que se presentaron en el transcurso de 180 minutos de reacción para el 4-clorofenol.

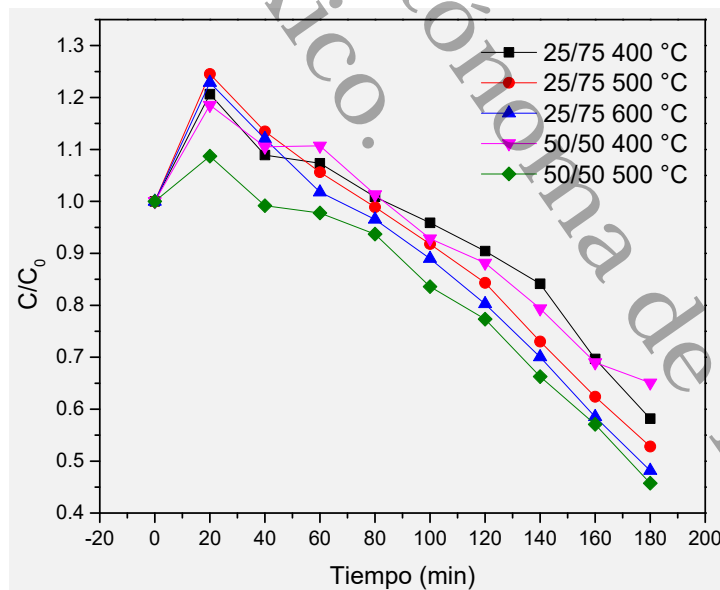


Figura 35. Fotodegradación de 4-clorofenol a 30 ppm utilizando los compósitos seleccionados de TiO₂/BiFeO₃.

Como puede verse en la gráfica, el mejor resultado se presentó con el catalizador de relación 50%/50% calcinado a 500 °C, esto puede deberse a que es el catalizador con la mayor área superficial, y existen reportes previos en los que se atribuye la mejora en la actividad de los materiales debido a esta propiedad, atribuyéndole una mayor absorbancia de luz gracias a su mayor área superficial específica⁷³⁻⁷⁵.

Se observa además que el resto de los catalizadores presentaron una degradación retardada pero todos con una tendencia similar. Debe notarse también que casi en su totalidad los compósitos preparados tuvieron mayor actividad que los materiales puros sintetizados.

En la Tabla XV se muestra un resumen de los resultados obtenidos de la actividad fotocatalítica, tanto de los materiales puros obtenidos vía Pechini y sol-gel, así como la serie de compósitos preparados por sol-gel, irradiados por luz UV, en la degradación de 4-clorofenol.

Tabla XV. Resumen de resultados de la degradación de 4-clorofenol bajo la irradiación de luz UV.

Fotocatalizador	% de degradación
BiFeO ₃	38.5
25%/75% @ 400°C	41.82
25%/75% @ 500°C	47.18
25%/75% @ 600°C	51.82
50%/50% @ 400°C	34.90
50%/50% @ 500°C	54.25
TiO ₂	24.5

En la Figura 36 se observa el espectro de UV-Vis para el P-cresol utilizando los polvos de TiO₂/BiFeO₃ 25%/75% calcinado a 600 °C como fotocatalizadores. Al igual que en el caso de los materiales puros y la reacción con el 4-clorofenol, en los primeros minutos de reacción se observó un incremento inicial en las bandas de absorción, posiblemente atribuible a la formación de subproductos que de

igual manera son degradados. Estos subproductos tienen la característica de absorber mayor radiación electromagnética a los 277 nm de longitud de onda que el P-cresol.

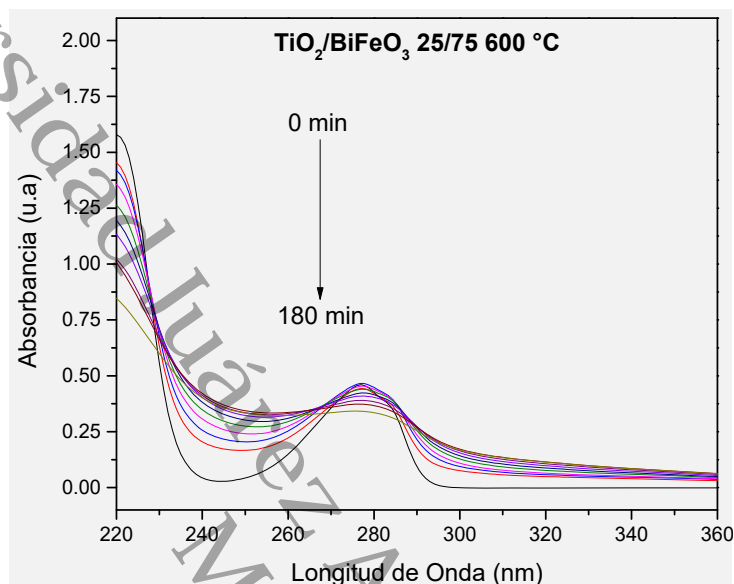


Figura 36. Espectro de UV-Vis de P-cresol de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ 25%/75% calcinado a 600 °C

En la Figura 37 se presenta una comparación de los polvos de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ de la serie 25%/75% calcinados a 400, 500 y 600 °C y de los polvos $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ de la serie 50%/50% calcinados a 400 y 500 °C, utilizados como fotocatalizadores para degradar P-cresol. De manera general, en estas graficas se observa que los fotocatalizadores mostraron un modesto desempeño catalítico, menor al que exhiben los materiales actuando con el 4-clorofenol.

Las gráficas muestran que todos los compósitos tuvieron mejor desempeño que cualquiera de los dos óxidos separados, pero a pesar de esto los porcentajes de degradación son menores en comparación al 4-clorofenol. Ya que después de tres horas de reacción no se alcanzó la degradación del 50% de la molécula de prueba.

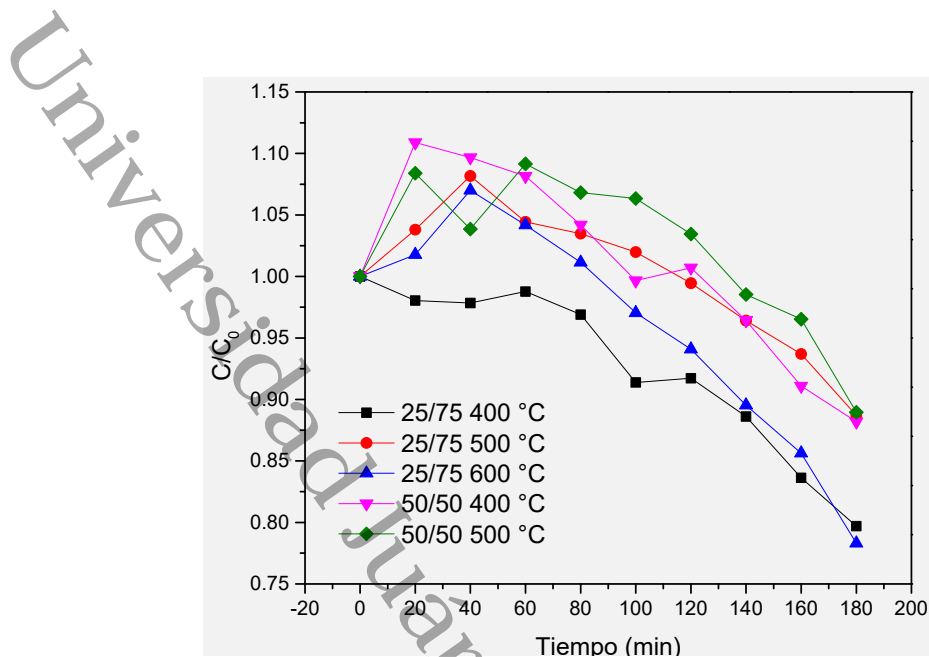


Figura 37. Fotodegradación de P-cresol a 30 ppm utilizando los compósitos seleccionados de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$

En la Tabla XVI se muestra un resumen de los resultados obtenidos de la actividad fotocatalítica, tanto de los materiales puros obtenidos vía Pechini y sol-gel, así como de la serie de compósitos preparados por sol-gel, irradiados por luz UV, en la degradación de P-cresol.

Tabla XVI. Resumen de resultados de la degradación de P-cresol bajo la irradiación de luz UV.

Fotocatalizador	% de degradación
BiFeO_3	0
25%/75% @ 400°C	20.31
25%/75% @ 500°C	11.30
25%/75% @ 600°C	21.69
50%/50% @ 400°C	11.81
50%/50% @ 500°C	11.04
TiO_2	7.22

5.4 Degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible de 4-clorofenol

Con base a los resultados previamente obtenidos en la degradación del 4-clorofenol y el P-cresol con la lámpara de luz UV, se decidió iniciar las pruebas con el contaminante modelo 4-clorofenol.

En la Figura 38 se muestran los espectros de absorción del 4-clorofenol después de la reacción de degradación con el simulador solar Sun test activada por la ferrita de bismuto y el compuesto de proporción 50%/50% calcinado a 500°C

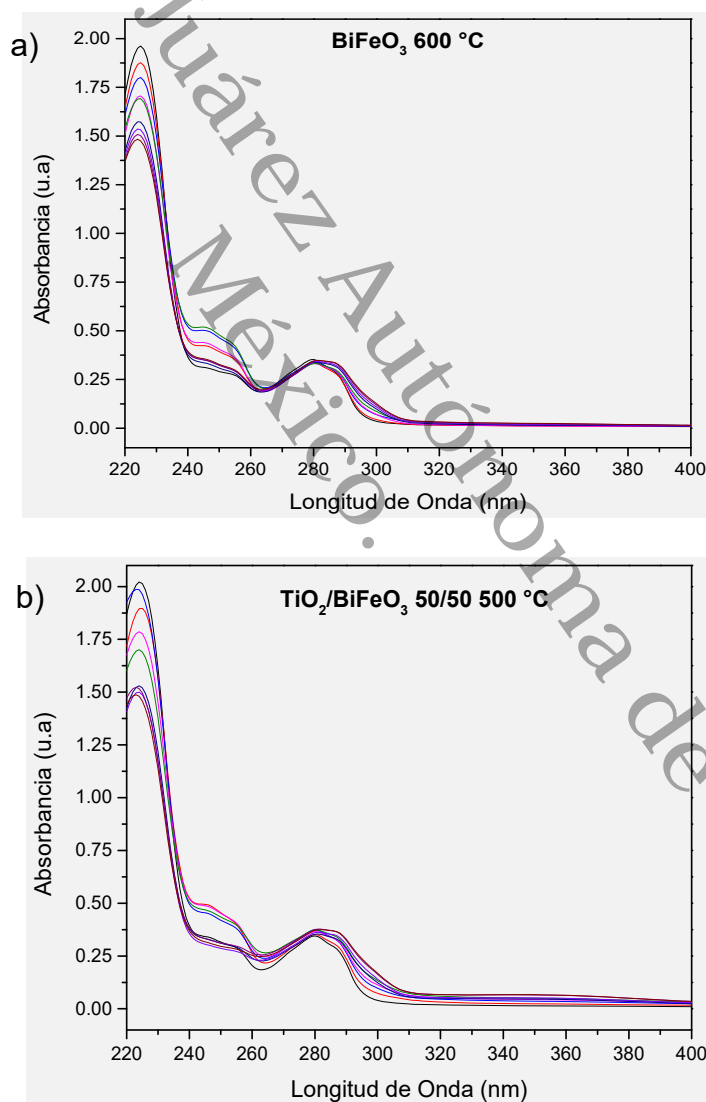


Figura 38. Espectros de absorción del 4-clorofenol con a) BiFeO₃ y b) TiO₂/BiFeO₃ 50%/50% 500°C

De las gráficas presentadas resulta evidente que aunque hubo ligeras modificaciones en el espectro de absorción, en su principal banda de absorción esta no tuvo modificaciones, lo cual implica que no hubo cambio en el valor de la concentración, por lo cual se concluye que no fue satisfactoria la actividad del material para activarse con luz visible, esto pudo deberse a un contenido excesivo de TiO_2 en los compósitos, que actuó en ese caso obstruyendo la activación del semiconductor con menor band gap y resultando en una disminución de la actividad fotocatalítica²².

México.

Autónoma de Tabasco.

CONCLUSIONES

En este trabajo se llevó a cabo exitosamente la síntesis de nanomateriales de BiFeO_3 y $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ por las metodologías propuestas.

El tratamiento térmico aplicado a los compósitos de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ mostró una influencia en el área específica de las muestras, encontrándose los mejores resultados a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

El aumento en el porcentaje de TiO_2 en el compósito $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ resulta en mejora de la actividad fotocatalítica. Sin embargo, propició la formación de fases segregadas de BiFeO_3 como la mulita $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ que en otras investigaciones se reportan con actividad fotocatalítica.

Los diversos materiales de BiFeO_3 , TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ mostraron buena respuesta en la degradación de 4-clorofenol, en comparación con P-cresol, esto podría ser atribuido a los sustituyentes en el anillo aromático de cada molécula y no a una selectividad de los materiales.

Los resultados de esta investigación demuestran que, aunque es escasa la eficiencia del BiFeO_3 en la eliminación de 4-clorofenol, podrían atribuirse únicamente a esa fase y no a efectos sinérgicos.

ALCANCES Y PERSPECTIVAS

Los resultados demuestran que es posible mantener una sola fase de los compuestos basados en BiFeO_3 , sin embargo, es necesario realizar modificaciones en la metodología de síntesis para favorecer una mejor formación de los compósitos de $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$. Además, sería recomendable evaluar los compuestos de BiFeO_3 , con una sola fase en colorantes y comparar los resultados con lo reportado en la literatura, que presentan mezclas de fases.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

BIBLIOGRAFIA

1. Shaibani, P. M.; prashanthi, K.; Sohrabi, A.; Thundat, T., photocatalytic BiFeO₃ nanofibrous mats for effective water treatment. *Journal of Nanotechnology* **2013**, *2013* (939531).
2. Serpone, N.; Emeline, A. V., Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. *International Journal of Photoenergy* **2002**, *4*, 93-131.
3. Pelaez, M.; Nolan, N. T.; Pillai, S. C.; Seery, M. K.; Falaras, P.; Kontos, A. G.; Dunlop, P. S. M.; Hamilton, J. W. J.; Byrne, J. A.; O'Shea, K.; Entezari, M. H.; Dionysiou, D. D., A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *125*, 331– 349.
4. Kanhere, P.; Chen, Z., A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. *Molecules* **2014**, *19*, 19995-20022.
5. Liu, H.; Comes, R.; Pei, Y.; Lu, J.; Wolf, S. A., Structural, magnetic, and nanoscale switching properties of BiFeO₃ thin films grown by pulsed electron deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2013**, *31* (032801).
6. Lahmar, A.; Habouti, S.; Solterbeck, C.-H.; Es-Souni, M.; Elouadi, B., Correlation between structure, dielectric, and ferroelectric properties in BiFeO₃ – LaMnO₃ solid solution thin films. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **2009**, *105* (014111).
7. Bernardo, M. S., Synthesis, microstructure and properties of BiFeO₃-based multiferroic materials: A review. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio* **2014**, *53*, 1-14.
8. Silva, J.; Reyes, A.; Esparza, H.; Camacho, H.; Fuentes, L., BiFeO₃: A review on synthesis, doping and crystal structure. *Integrated Ferroelectrics: An International Journal* **2011**, *126:1*, 47-59.
9. Gao, T.; Chen, Z.; Huang, Q.; Niu, F.; Huang, X.; Qin, L.; Huang, Y., a review: preparation of bismuth ferrite nanoparticles and its applications in visible-light induced photocatalyses. *Rev. Adv. Mater. Sci* **2015**, *40*, 97-109.
10. Lam, S.-M.; Sin, J.-C.; Mohamed, A. R., a newly emerging visible light-responsive BiFeO₃ perovskite for photocatalytic applications: A mini review. *Materials Research Bulletin* **2017**, *90*, 15-30.

11. Mocherla, P. S. V.; Karthik, C.; Ubic, R.; Rao, M. S. R.; Sudakar, C., Tunable bandgap in BiFeO₃ nanoparticles: The role of microstrain and oxygen defects. *Applied Physics Letters* **2013**, *103* (022910).
12. Kumar, A.; Rai, R. C.; Podraza, N. J.; Denev, S.; Ramirez, M.; Chu, Y.-H.; Martin, L. W.; Ihlefeld, J.; Heeg, T.; Schubert, J.; Schlom, D. G.; Orenstein, J.; Ramesh, R.; Collins, R. W.; Musfeldt, J. L.; Gopalan, V., Linear and nonlinear optical properties of BiFeO₃. *Applied Physics Letters* **2008**, *92* (121915).
13. Ihlefeld, J. F.; Podraza, N. J.; Liu, Z. K.; Rai, R. C.; Xu, X.; Heeg, T.; Chen, Y. B.; Li, J.; Collins, R. W.; Musfeldt, J. L.; Pan, X. Q.; Schubert, J.; Ramesh, R.; Schlom, D. G., Optical band gap of BiFeO₃ grown by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters* **2008**, *92* (142908).
14. Basu, S. R.; Martin, L. W.; Chu, Y. H.; Gajek, M.; Ramesh, R.; Rai, R. C.; Xu, X.; Musfeldt, J. L., Photoconductivity in BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letters* **2008**, *92* (091905).
15. Soltani, T.; Lee, B.-K., Sono-synthesis of nanocrystallized BiFeO₃/reduced graphene oxide composites for visible photocatalytic degradation improvement of bisphenol A. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *306*, 204-213.
16. Wang, S.; Chen, D.; Niu, F.; Zhang, N.; Qin, L.; Huang, Y., Hydrogenation-induced surface oxygen vacancies in BiFeO₃ nanoparticles for enhanced visible light photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *686*, 399-406.
17. Chong, M. N.; Jin, B.; Chow, C. W. K.; Saint, C., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* **2010**, *44*, 2997-3027.
18. Meng, W.; Hu, R.; Yang, J.; Du, Y.; Li, J.; Wang, H., Influence of lanthanum-doping on photocatalytic properties of BiFeO₃ for phenol degradation. *Chinese Journal of Catalysis* **2016**, *37*, 1283-1292.
19. Talebi, S.; Chaibakhsh, N.; Moradi-Shoeili, Z., Application of nanoscale ZnS/TiO₂ composite for optimized photocatalytic decolorization of a textile dye. *Journal of Applied Research and Technology* **2017**, *15*, 378-385.
20. Vaidya, S.; Patra, A.; Ganguli, A. K., CdS@TiO₂ and ZnS@TiO₂ core-shell nanocomposites: Synthesis and optical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *363*, 130-134.
21. Lu, J.; Han, Q.; Wang, Z., Synthesis of TiO₂/Bi₂S₃ heterojunction with a nuclear-shell structure and its high photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin* **2012**, *47*, 1621-1624.

22. Li, S.; Lin, Y.-H.; Zhang, B.-P.; Li, J.-F.; Nan, C.-W., BiFeO₃/TiO₂ core-shell structured nanocomposites as visible-active photocatalysts optical response mechanism. *Journal of Applied Physics* **2009**, *105* (054310).
23. Yang, Y. C.; Liu, Y.; Wei, J. H.; Pan, C. X.; Xiong, R.; Shi, J., Electrospun nanofibers of p-type BiFeO₃/n-type TiO₂ hetero-junctions with enhanced visible-light photocatalytic activity. *RSC Advances* **2014**, *4*, 31941-31947.
24. Zhang, Y.; Schultz, A. M.; Salvador, P. A.; Rohrer, G. S., Spatially selective visible light photocatalytic activity of TiO₂/BiFeO₃ heterostructures. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 4168-4174.
25. Agua, C. N. d., Estadísticas del Agua en México. SEMARNAT, S. d. M. A. y. R. N., Ed. 2016.
26. Robles, F. O.; Rojo, J. G. T.; Bas, M. S., *Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes*. 2010; p 187.
27. Sharma, S.; Ruparelia, J. P.; Patel, M. L., A general review on Advanced Oxidation Processes for Waste Water treatment. In *INTERNATIONAL CONFERENCE ON CURRENT TRENDS IN TECHNOLOGY*, 2011.
28. Berdun, S. A. C. Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y sulfato. Universidad de Málaga, 2000.
29. Dai, J. F.; Xian, T.; Di, L. J.; Yang, H., Preparation of BiFeO₃-Graphene Nanocomposites and Their Enhanced Photocatalytic Activities. *Journal of Nanomaterials* **2013**, *2013*.
30. Mexicano, S. G., Anuario estadístico de la minería mexicana, 2017. 2018; Vol. 47.
31. Ramadan, W.; Shaikh, P. A.; Ebrahim, S.; Ramadan, A.; Hannoyer, B.; Jouen, S.; Sauvage, X.; Ogale, S., Highly efficient photocatalysis by BiFeO₃/α(χ)-Fe₂O₃ ferromagnetic nano p/n junctions formed by dopant-induced phase separation. *Journal of Nanoparticle Research* **2013**, *15* (1848).
32. Zapata, J. C. C.; Hernández, C. D. A. Obtención, caracterización y actividad fotocatalítica del óxido de titanio dopado con nitrógeno a partir de urea y nitrato de amonio para su utilización en la región del visible del espectro electromagnético. UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA, Pereira, 2014.
33. Zhang, Y. Visible-light photocatalytic activity of TiO₂/BiFeO₃ heterostructures. Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA, 2013.

34. Kozuka, H., *Handbook of Sol gel Science and technology, processing characterization and applications*. 2004.
35. Brinker, C. J.; Scherer, G., *Sol-gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*.
36. Shen, J.; Li, Y.; He, J.-H., On the Kubelka-Munk absorption coefficient. *Dyes and Pigments* **2016**, *127*, 187-188.
37. Biasotto, G.; Simões, A. Z.; Foschini, C. R.; Antônio, S. G.; Zaghete, M. A.; Varela, J. A., A novel synthesis of perovskite bismuth ferrite nanoparticles. *Processing and Application of Ceramics* **2011**, *5*, 171-179.
38. Godara, S.; Sinha, N.; Ray, G.; Kumar, B., Combined structural, electrical, magnetic and optical characterization of bismuth ferrite nanoparticles synthesized by auto-combustion route. *Journal of Asian Ceramic Societies* **2014**, *2*, 416-421.
39. Sagdeo, A.; Mondal, P.; Upadhyay, A.; Sinha, A. K.; Srivastava, A. K.; Gupta, S. M.; Chowdhury, P.; Ganguli, T.; Deb, S. K., Correlation of microstructural and physical properties in bulk BiFeO₃ prepared by rapid liquid-phase sintering. *Solid State Sciences* **2013**, *18*, 1-9.
40. Simões, A. Z.; Garcia, F. G.; Riccardi, C. d. S., Rietveld analysis and electrical properties of lanthanum doped BiFeO₃ ceramics. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *116*, 305-309.
41. Garcia, F. G.; Riccardi, C. S.; Simões, A. Z., Lanthanum doped BiFeO₃ powders: Syntheses and characterization. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *501*, 25-29.
42. Yunus, N. N.; Hamzah, F.; aib, M. S. S.; Krishnan, J., Effect of Catalyst Loading on Photocatalytic Degradation of Phenol by Using N, S Co-doped TiO₂. In *29th Symposium of Malaysian Chemical Engineers (SOMChE) 2016.*, 2017.
43. Zaleta, D. S. G. Desarrollo de ceramicos nanoestructurados de tio2 dopados con pd y pt por sol gel y su evaluación fotocatalítica en la degradación de 4-clorofenol. INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, 2009.
44. Rahimi, R.; Moghaddam, S. S.; Rabbani, M., Comparison of photocatalysis degradation of 4-nitrophenol using N,S co-doped TiO₂ nanoparticles synthesized by two different routes. *J Sol-Gel Sci Technol* **2012**, *64*, 17-26.
45. Hamadani, M.; Reisi-Vanani, A., Sol-Gel Preparation and Characterization of Co/TiO₂ Nanoparticles: Application to the Degradation of Methyl Orange. *JOURNAL OF THE Iranian Chemical Society* **2010**, *7*, 52-58.

46. Hernández, R. S. SÍNTESIS DE TiO₂ MEDIANTE PROCESOS SOL-GEL PARA SU APLICACIÓN EN PROCESOS FOTOCATALÍTICOS. Universidad Rey Juan Carlos, 2011.
47. Selbach, S. M.; Einarsrud, M.-A.; Grande, T., On the Thermodynamic Stability of BiFeO₃. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 169-173.
48. Aguiar, E. C.; Ramirez, M. A.; Moura, F.; Varela, J. A.; Longo, E.; Simoes, A. Z., Low-temperature synthesis of nanosized bismuth ferrite by the soft chemical method. *Ceramics International* **2013**, *39*, 13-20.
49. Safizade, B.; Masoudpanah, S. M.; Hasheminasari, M.; Ghasemi, A., Photocatalytic activity of BiFeO₃/ZnFe₂O₄ nanocomposites under visible light irradiation. *RSC Advances* **2018**, *8*, 6988-6995.
50. Qaiser, M. A.; Hussain, A.; Zhang, J.; Wang, Y.; Zhang, S.; Chen, L.; Yuan, G., 0-3 type Bi₃TaTiO₉:40wt%BiFeO₃ composite with improved high-temperature piezoelectric properties. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**.
51. Osińska, K.; Dzik, J.; Bernard, H.; Wodecka-Duś, B.; A.; Lisińska-Czekaj; Czekaj, D., Fabrication of BiFeO₃/Bi₄Ti₃O₁₂ Composites. *Ferroelectrics* **2011**, 60-69.
52. Kamynin, A. A.; Khakhlenkov, M. V.; Tolstykh, N. A.; Bocharov, A. I.; Gridnev, S. A., MgFe₂O₄ phase effect on magnetic properties of BiFeO₃ in ceramic composites of (1-x) BiFeO₃ -x MgFe₂O₄. In *Journal of Physics: Conference Series*, 2018; Vol. 993.
53. Fan, T.; Chen, C.; Tang, Z.; Ni, Y.; Lu, C., Synthesis and characterization of g-C₃N₄/BiFeO₃ composites with an enhanced visible light photocatalytic activity. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2015**, *40*, 439-445.
54. Oudghiri-Hassani, H.; rakass, S.; wadaani, F. T. A.; Al-ghamdi, K. J.; omer, A.; messali, M.; abboudi, M., Synthesis, characterization and photocatalytic activity of α-Bi₂O₃ nanoparticles. *Journal of Taibah University for Science* **2015**.
55. hou, J.; Yang, C.; Wang, Z.; Zhou, W.; Jiao, S.; Zhu, H., In situ synthesis of α-β phase heterojunction on Bi₂O₃ nanowires with exceptional visible-light photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, 504-511.
56. Labib, S., Preparation, characterization and photocatalytic properties of doped and undoped Bi₂O₃. *Journal of Saudi Chemical Society* **2015**.
57. Jalalah, M.; Faisal, M.; Bouzid, H.; Park, J.-G.; Al-Sayari, S. A.; Ismail, A. A., Comparative study on photocatalytic performances of crystalline α- and β-

Bi₂O₃ nanoparticles under visible light. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**.

58. Godara, P.; Agarwal, A.; Ahlawat, N.; Sanghi, S., Crystal structure refinement, dielectric and magnetic properties of Sm modified BiFeO₃ multiferroic. *Journal of Molecular Structure* **2015**, *1097*, 207-213.

59. Han, S. H.; Kim, K. S.; Kim, H. G.; Lee, H.-G.; Kang, H.-W.; Cheon, C. I.; Kim, J. S., Crystal Structure and Spontaneous Magnetism of BiFeO₃ Powder Synthesized by Hydrothermal Method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2010**, *10*, 6650-6654.

60. Srinivas, V.; Raghavender, A. T.; Kumar, K. V., Effect of Ba Substitution on the Structural and Magnetic Properties of BiFeO₃. *Journal of Nano Science and Engineering* **2016**, *6*, 38-44.

61. Zhu, A.; Zhao, Q.; Li, X.; Shi, Y., BiFeO₃/TiO₂ nanotube arrays composite electrode: construction, characterization, and enhanced photoelectrochemical properties. *Applied Materials and Interfaces* **2014**, *6*, 671-679.

62. Niu, F.; Chen, D.; Qin, L.; Zhang, N.; Wang, J.; Chen, Z.; Huang, Y., Facile Synthesis of Highly Efficient p-n Heterojunction CuO/BiFeO₃ Composite Photocatalysts with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Chem. Cat. Chem.* **2015**, *7*, 3279-3289.

63. Mohamed, M. M.; Reda, S. M.; Amer, A. A., *Arabian Journal of Chemistry* **2018**.

64. Liu, Y.; Ding, S.; Xu, J.; Zhang, H.; Yang, S.; Duan, X.; Sun, H.; Wang, S., Preparation of a p-n heterojunction BiFeO₃@TiO₂ photocatalyst with a core-shell structure for visible-light photocatalytic degradation. *Chinese Journal of Catalysis* **2017**, *38*, 1052-1062.

65. Liu, Z.; Qi, Y.; Lu, C., High efficient ultraviolet photocatalytic activity of BiFeO₃ nanoparticles synthesized by a chemical coprecipitation process. *J. Mater Sci: Mater Electron* **2010**, *21*, 380-384.

66. Xian, T.; Yang, H.; Dai, J. F.; Wei, Z. Q.; Ma, J. Y.; Feng, W. J., Photocatalytic properties of BiFeO₃ nanoparticles with different sizes. *Materials Letters* **2011**, *65*, 1573-1575.

67. Wei, J.; Zhang, C.; Xu, Z., Low-temperature hydrothermal synthesis of BiFeO₃ microcrystals and their visible-light photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin* **2012**, *47*, 3513-3517.

68. Huo, Y.; Jin, Y.; Zhang, Y., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, *6*, 1213-1225.
69. An, J.; Zhu, L.; Zhang, Y.; Tang, H., *Journal of Environmental Sciences* **2013**, *25*, 1213-1225.
70. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*; 2015; pp 1051-1069.
71. Wei, X.; Zhu, G.; Fang, J.; Chen, J., Synthesis, Characterization, and Photocatalysis of Well-Dispersible Phase-Pure Anatase TiO₂ Nanoparticles. *International Journal of Photoenergy* **2013**, *2013*.
72. Vargas, M. d. J. R.; Malo, C. C. I. Degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos utilizando óxidos metálicos nanoestructurados sintetizados en microemulsiones aceite-en-agua (o/w)". Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., 2014.
73. Xu, X.; Lin, Y.-H.; Li, P.; Shu, L.; Nan, C.-W., Synthesis and Photocatalytic Behaviors of High Surface Area BiFeO₃ Thin Films. *Journal American Ceramic Society* **2011**, *94* (8), 2296-2299.
74. Huo, Y.; Jin, Y.; Zhang, Y., Citric acid assisted solvothermal synthesis of BiFeO₃ microspheres with high visible-light photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, *331*, 15-20.
75. Huo, Y.; Miao, M.; Zhang, Y.; Zhu, J.; Li, H., Aerosol-spraying preparation of a mesoporous hollow spherical BiFeO₃ visible photocatalyst with enhanced activity and durability. *Chem. Commun* **2011**, *47*, 2089-2091.