



10

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS

“ESTUDIO EN LA DUDA, ACCIÓN EN LA FÉ”



**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE N-(4-HIDROXIFENIL)
ACETAMIDA EN MEDIO ACUOSO UTILIZANDO Bi_2O_3
DOPADO CON CERIO Y SIMULADOR SUNTEST CPS+**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADA EN QUÍMICA

PRESENTA

ANA MARLEN MARÍN XICOTÉNCATL

DIRECTOR

DR. DURVEL DE LA CRUZ ROMERO

Cunduacán, Tab.

Mayo 2021

DIRECCIÓN

Cunduacán, Tabasco; a 31 de mayo de 2021.

C. ANA MARLEN MARÍN XICOTÉNCATL
PASANTE DE LA LIC. EN QUÍMICA
PRESENTE

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL N-(4-HIDROXIFENIL) ACETAMIDA EN MEDIO ACUOSO UTILIZANDO Bi_2O_3 DOPADO CON CERIO Y SIMULADOR SUNTEST CPS+"** bajo la modalidad de titulación por **TESIS**, en virtud de que reúne los requisitos para el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente.

Sin otro particular, reciba usted un cordial saludo.

ATENTAMENTE


DR. GERARDO DELGADILLO PIÑÓN
DIRECTOR

C.c.p. Pasante.
C.c.p. Archivo.

CARTA DE AUTORIZACIÓN

Yo Ana Marlen Marín Xicoténcatl, autorizo por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de licenciatura en química denominada "DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL N-(4-HIDROXIFENIL) ACETAMIDA EN MEDIO ACUOSO UTILIZANDO Bi_2O_3 DOPADO CON CERIO Y SIMULADOR SUNTEST CPS+" 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 única y exclusivamente 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 31 de mayo del año 2021.

AUTORIZÓ



ANA MARLEN MARÍN XICOTÉNCATL
142A14051

Dedicatoria

A Dios, por su amor tan grande para mí.

A mi madre Elizabeth Marín Xicoténcatl y hna. Indira Marín Xicoténcatl, quienes son mi todo, las personas que me forjaron para ser quien soy, con sus consejos, apoyo incondicional, amor y principalmente con sus oraciones.

A mi compañero de vida, Abner Dzib Chay dispuesto a apoyarme en todo tiempo.

Contenido

Índice de tablas	vii
Índice de ecuaciones.....	viii
Índice de figuras.....	viii
Glosario	xi
Resumen	xiii
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	7
2.1 Principios de la fotocatalisis heterogénea	7
2.2 N-(4-hidroxifenil) acetamida.....	9
2.3 El bismuto y Óxido de bismuto.	11
2.4 Tierras raras	13
3. Antecedentes	16
4. Objetivos	19
4.1 General.....	19
4.2 Específicos.....	19
5. Hipótesis	19
6. Metodología experimental	20
6.1 Síntesis del óxido de bismuto (Bi_2O_3).....	20

6.1.1 Método Pechini	20
6.1.2 Método Hidrotérmico.....	22
6.1.3 Dopaje del Óxido de bismuto	24
6.2 Caracterización de los materiales catalíticos	25
6.2.1 Fisisorción de Nitrógeno (BET)	25
6.2.2 Difracción de Rayos X	26
6.2.3 Espectrofotometría UV-vis con determinación del E_g	27
6.2.4 Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental MEB-EDS	28
6.3 Evaluación catalítica de los materiales	28
6.3.1 Sistema de reacción con simulador Suntest.....	28
6.3.2 Análisis cinético por espectrofotometría UV-vis.....	29
7. Resultados y Discusión.....	30
7.1 Análisis textural por fisisorción de nitrógeno (BET).....	30
7.2 Evaluación de la estructura cristalina por Difracción de Rayos X.....	33
7.3 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis) con reflectancia difusa (DRS).....	35
7.4 Evaluación morfológica del Bi_2O_3 , MEB-EDS.....	38
7.5 Evaluación fotocatalítica del Bi_2O_3	41
8. Conclusiones	45
9. Referencias bibliográficas.....	47

Índice de tablas

Tabla 1. Nombres y Abreviaturas	xi
Tabla 2. Clasificación de algunos productos farmacéuticos detectados en PTAR.	9
Tabla 3. Propiedades de la N-(4-Hidroxifenil) acetamida.	10
Tabla 4. Propiedades del cerio.	15
Tabla 5. Condiciones de calcinación para el método Pechini e hidrotérmico.	23
Tabla 6. Abreviaturas de los materiales de acuerdo al método de síntesis utilizado.	24
Tabla 7. Porcentaje de Cerio utilizado en la síntesis de los materiales y valores utilizados en el dopaje.	24
Tabla 8. Clasificación de tamaños de poros en materiales.	25
Tabla 9. Propiedades texturales por fisisorción de nitrógeno BET del óxido de bismuto. ..	32
Tabla 10. Comparación de los Eg del Bi ₂ O ₃ sintetizados por Pechini e Hidrotérmico.	38
Tabla 11. Composición química elemental del óxido de bismuto en las muestras H-3, P-3.	41
Tabla 12. Constantes cinéticas y porcentaje de degradación en los materiales H-0, P-3....	44

Índice de ecuaciones

Ecuación 1. Cálculo % p/p.....	24
Ecuación 2. Función de Kubelka-Munk, para determinar E_g del Bi_2O_3	35
Ecuación 3. Reflectancia.....	35
Ecuación 4. Ecuación cinética pseudo 1er orden.	41
Ecuación 5. Constante de degradación cinética.....	42

Índice de figuras

Figura 1. Concentraciones farmacéuticas totales (ng/L) en muestras investigadas en el año (a) 2015 y (b) 2016 por J.A. Rivera-Jaimes et.al. 2018 (9).	2
Figura 2. Fuentes y vías de los contaminantes farmacéuticos a los cuerpos de aguas (5) ...	3
Figura 3. Publicaciones de investigaciones acerca de la fotocatalisis desde 1976-2012 (13).	4
Figura 4. Estadística de publicaciones (2000-2019) de fotocatalisis aplicados a productos farmacéuticos (buscado en la base de datos de Scopus).....	5
Figura 5. Proceso de reacción del óxido de Bismuto.....	5
Figura 6. Espectro de la radiación solarS. L. Suib, New and Future Developments in Catalysis: Solar Photocatalysis, Elsevier Science, 2013.	6
Figura 7. Proceso de oxidación y reducción en un semiconductor como el Óxido de Bismuto.....	8

Figura 8. Formación de radicales hidroxilos.....	8
Figura 9. Fórmula molecular del N-(4-hidroxifenil) acetamida, logKow 0.460, pKa=9.38(8).	10
Figura 10. Estructura cristalina del bismuto puro (26).....	11
Figura 11. Poliformos más importantes del Bi_2O_3 (29)	12
Figura 12. Relación de las transformaciones de las fases polimórficas del Bi_2O_3 , donde Δ y ∇ representan calentamiento y enfriamiento (Deng Hong-Yan et al 2011)	13
Figura 13. Mecanismo de degradación del N-4HFAC por Osama-Nasr (2019) (31).....	17
Figura 14. Supuestos productos de la modificación del Bi_2O_3 con Ce y Gd.	18
Figura 15. Mecanismo de reacción del Bi_2O_3 por el método Pechini.....	20
Figura 16. Procedimiento de síntesis del Óxido de bismuto por el método Pechini.	21
Figura 17. Mecanismo de reacción del Bi_2O_3 por el método hidrotérmico.	22
Figura 18. Procedimiento de síntesis del óxido de bismuto por el método hidrotérmico. .	23
Figura 19. Ley de Bragg.....	26
Figura 20. Muestras sólidas de óxido de Bismuto.....	27
Figura 21. Representación esquemática de un espectrofotómetro de reflectancia difusa con esfera de integración.	27
Figura 22. Óxido de bismuto después del tratamiento térmico. a) por método hidrotérmico, b) por método Pechini.....	28
Figura 23. Reactor del simulador Suntest CPS+.	29
Figura 24. Espectrofotómetro y muestras tratadas.	29
Figura 25. Isoterma de adsorción y desorción del óxido de bismuto.	30

Figura 26. Tipos de isotermas según la clasificación de la IUPAC.	31
Figura 27. Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC.	31
Figura 28. Difractogramas del Bi ₂ O ₃ – Ce por el método hidrotérmico y Pechini.	33
Figura 29. Difractogramas de referencias.	34
Figura 30. Reflectancia difusa de las muestras sólidas sintetizadas.	36
Figura 31. Espectro UV-Vis tratado con las funciones de Kubelka-Munk para los fotocatalizadores H-0, P-3.	37
Figura 32. Determinación del E _g del Bi ₂ O ₃ - Ce al 0.5%, 1%, 3% y puro.	38
Figura 33. Imágenes por MEB del óxido de bismuto dopado y puro, A) H-0, B) H-3, C) P-3.	39
Figura 34. Composición química elemental EDS del H-3.....	40
Figura 35. Composición química elemental EDS del P-3.....	40
Figura 36. Gráficas de la evaluación fotocatalítica de N-4HFAC; c) materiales sintetizados por el método hidrotérmico; d) materiales sintetizados por el método Pechini.	43
Figura 37. Orden de reacción cinética de las muestras H-0, P-3.....	44

Glosario

Tabla 1. Nombres y Abreviaturas

Contaminantes orgánicos persistentes	(COPs)
N-(4-hidroxifenil) acetamida	(N-4HFAC)
Tecnologías Avanzadas de Oxidación	(TAO's)
Microscopio electrónico de barrido	(MEB)
Rodamina B	(RhB)
Planta de tratamientos de aguas residuales	(PTAR)

Agradecimientos

A Dios

Al comité revisor

Dr. José Miguel Mora Fonz

Dr. Ignacio Cuauhtémoc López

Dr. Luis Fernando Roa de la Fuente

Dr. Gilberto Torres Torres

Y al Dr. Durvel de la cruz Romero, asesor y director de tesis, quien me apoyó brindándome las herramientas necesarias en mi formación académica desde el principio, así como sus consejos, llamados de atención, y palabras de ánimo. Por darme la oportunidad de trabajar con él, en este proyecto de investigación, así como el apoyarme para las participaciones en foros, presentaciones orales o en poster en congresos y otras instituciones como el CIMAV.

A cada uno de mis profesores de la licenciatura que con sus enseñanzas me inspiraron a amar más esta carrera de química, y al estar siempre a la vanguardia e innovando para que podamos contribuir con un granito de arena a la ciencia.

A mis amigos Janicie Jiménez, Leydi Colorado, Verónica Benítez, Claudia Gerónimo y Alberto Santiago que me acompañaron durante este camino, apoyándonos en todo momento. Así como el apoyo de mis amigos M.C. David Salazar y M.C Fidelio Sánchez.

Se realizó la síntesis del óxido de bismuto (Bi_2O_3) por dos métodos de síntesis, Pechini e hidrotérmico, evaluando el material en la fotodegradación de N-(4-hidrofénil) acetamida, en un simulador solar, utilizando el óxido de bismuto (Bi_2O_3) puro y dopado con cerio a porcentajes distintos, en un tiempo de reacción de 3hrs. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron, microscopía electrónica de barrido (MEB), obteniendo morfologías características de cada método, en el caso del método hidrotérmico se observó morfología de barras, mientras que por el método Pechini se observaron morfologías de semiesferas y hojuelas. En la difracción de rayos X (DRX) se encontró la fase β (beta) conocida como una fase meta-estable del óxido de bismuto y una mezcla de la fase alfa y epsilon. Los materiales se evaluaron en un espectrofotómetro Uv-vis con reflectancia difusa, obteniendo un intervalo de banda óptica de 2.5-3.0 eV. Se observó que el material con mayor porcentaje de degradación de la N-4HFAC fue el Bi_2O_3 -puro (H-0), seguido del Bi_2O_3 -Ce3%(P-3).

1. Introducción

A lo largo del tiempo se han estudiado los componentes del agua, tanto comportamiento como sus propiedades, pues el procesarla es indispensable, ya que es uno de los elementos vitales para la naturaleza y el hombre. La navegación, la agricultura, la industria, ⁴ la generación de energía y los usos domésticos han sido en esta fase de la historia humana, las principales actividades económicas que dependen directamente del agua.

Estas actividades han terminado por modificar los flujos de agua dulce de los principales ríos del mundo, cambiando sensiblemente las tasas de evaporación y la calidad de las aguas por el incremento sustancial de los desechos tóxicos (1). Organizaciones internacionales como la comisión de Desarrollo Sustentable de la ONU, así como otras organizaciones internacionales, señalan a la contaminación de las aguas entre las principales causas de la muerte de millones de seres humanos cada año. Los problemas de la calidad son muy variados entre las regiones y los países en el mundo, y en buena medida, son el reflejo ⁴ de condiciones económicas y sociales y están fuertemente vinculadas con las aguas dulces: ríos, aguas subterráneas y lagos (2). En los últimos años, se ha demostrado la presencia de compuestos farmacéuticos en el agua (3), productos de uso personal halogenados, desechos orgánicos que se descomponen por bacterias aeróbicas que consumen el oxígeno del agua provocando la muerte de otros organismos, tintas, cosméticos que normalmente contiene metales tóxicos como mercurio y el plomo, moléculas orgánicas como plaguicidas, disolventes, fenoles, hidrocarburos aromáticos, hormonas(4) , todos ellos llamados “contaminantes emergentes”, y como se ha mencionado anteriormente, son reportados no solamente en el medio acuático, también en las superficies, aguas subterráneas, aguas residuales e incluso en agua potable (5,6).

Siendo uno de los temas más interesantes en la investigación de los recursos renovables. Dentro de los contaminantes farmacéuticos, se encuentra el N-(4-hidroxifenil) acetamida (N-4HFAC) (3), conocido también como acetaminofén, esta molécula orgánica, cuenta con propiedades analgésicas y antipiréticas, lo que hace que sea utilizado en la población principalmente para tratar la fiebre y el dolor leve y/o moderado de cabeza. Como mencionan (Baeza *et.al.* 2019) este contaminante es de los más encontrados en concentraciones de 6-65 $\mu\text{g/L}$ en las aguas residuales (7), mientras que las concentraciones de N-4HFAC en agua dulce se encuentra alta, como 2.382 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (8).

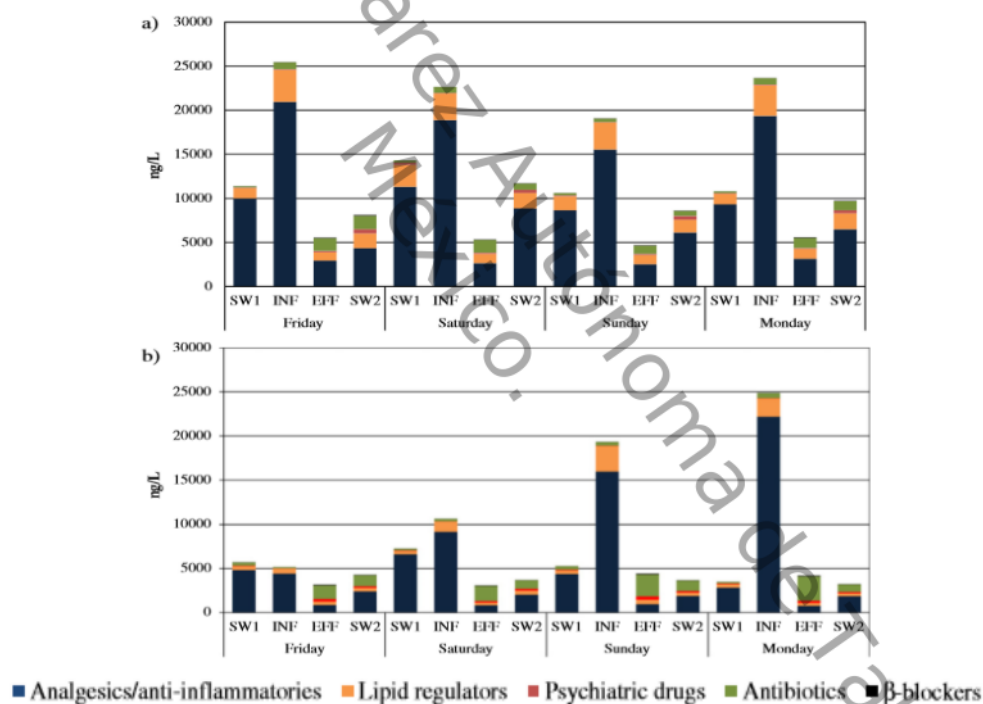
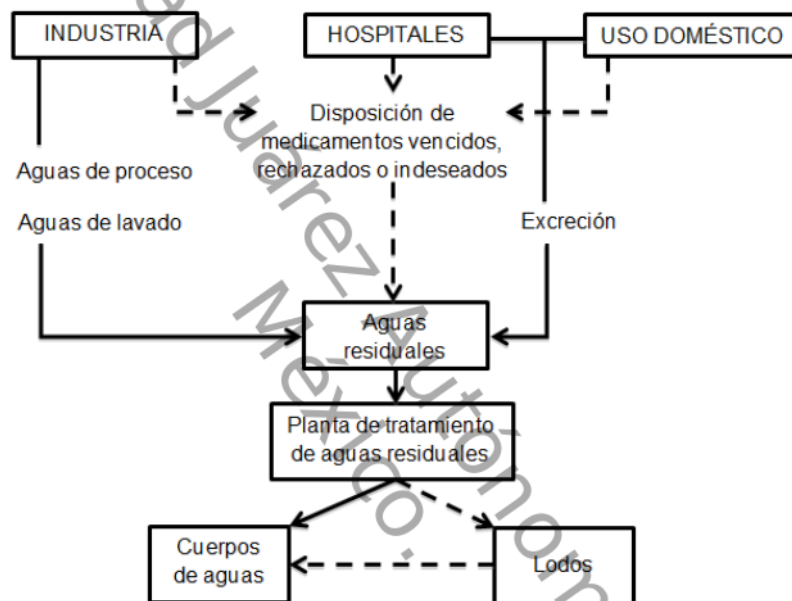


Figura 1. Concentraciones farmacéuticas totales (ng/L) en muestras investigadas en el año (a) 2015 y (b) 2016 por J.A. Rivera-Jaimes *et.al.* 2018 (9).

Nota: (SW1: Agua de río recolectada por el punto de descarga de la PTAR; INF: Aguas residuales fluidas; EFF: Aguas residuales efluentes; SW2: El agua del río recogida aguas abajo del punto de descarga de la PTAR).

Un estudio realizado en Cuernavaca Morelos, México por J.A. Rivera-Jaimes *et.al.* 2018 evaluaron 5 contaminantes en diferentes tipos de aguas, durante 4 días, viernes, sábado, domingo y lunes, teniendo un realce los antiinflamatorios y analgésicos rebasando los 20000ng/L encontradas en aguas residuales fluidas, tanto en el 2015 como en el 2016 (9) (ver figura 1).



10
Figura 2. Fuentes y vías de los contaminantes farmacéuticos a los cuerpos de aguas (5) .

5
La contaminación de las aguas es un problema que está directamente relacionado con el desarrollo, la salud y la calidad de vida de los seres humanos. En México, se han encontrado reportes de la comisión nacional del agua (CONAGUA) que las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) trabajan bajo la Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT- 1997 las cuales los procesos utilizados no tratan con los fármacos, hormonas, ni pesticidas.

Los vertidos de contaminantes a los cuerpos de agua se hacen normalmente por presencia en aguas residuales, las cuales se clasifican atendiendo el uso que han tenido, en domésticas o industriales y sabemos que las plantas convencionales de tratamiento de aguas residuales no están garantizando la degradación de los contaminantes orgánicos persistentes (COPs) se les conoce así, por resistir a la degradación tanto física, química y la biológica (10). Los procesos avanzados de oxidación, como la fotodegradación, utilizan la radiación UV artificial y solar, se proponen como una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con COPs (11,12).

En este trabajo se utilizará la fotocatálisis, es una herramienta a la que coloquialmente le llamamos barata, por aprovechar los recursos naturales, en este caso la luz solar, este proceso se explicará a detalle más adelante. Con la ayuda de un simulador solar SUNTESTS CPS+ se realizarán análisis de fotocatálisis para la degradación de la molécula de N-4HFAC. La fotocatálisis se ha investigado a lo largo del tiempo, pues ha sido un tema de mucho interés para los investigadores, se puede observar las publicaciones de investigaciones acerca de la fotocatálisis (13) (figura 3), y la fotocatálisis que se emplea en la degradación específica de fármacos, del año 2000 al 2019 (figura 4).

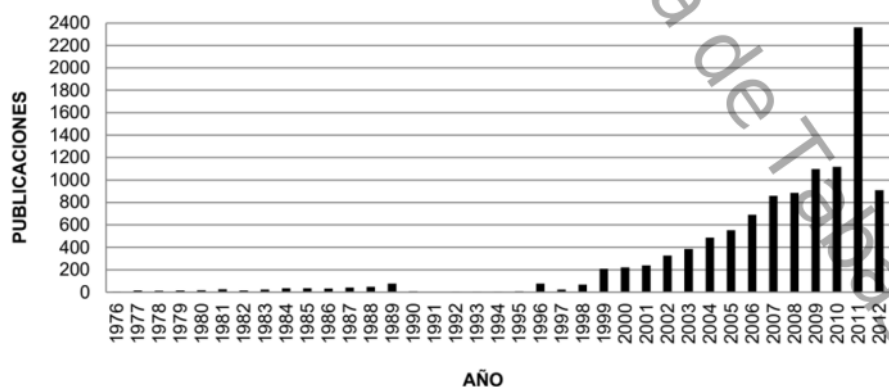


Figura 3. Publicaciones de investigaciones acerca de la fotocatálisis desde 1976-2012 (13).

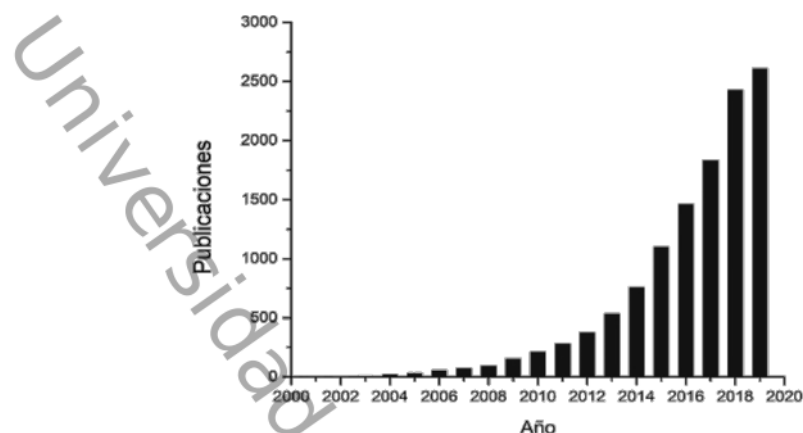


Figura 4. Estadística de publicaciones (2000-2019) de fotocatalisis aplicados a productos farmacéuticos (buscado en la base de datos de Scopus).

Esto debido a que la fotocatalisis es un método excelente para la degradación de compuestos farmacéuticos, pues este proceso permite la mineralización completa de los contaminantes orgánicos hasta convertirlos en productos inicuos benignos para el medio ambiente, en las reacciones redox (reducción- óxido)(14) los huecos generados por un fotón pueden oxidar al contaminante en contacto directo con la superficie del catalizador, o pueden reaccionar primero con especies como el agua y el radical $\text{OH}^\cdot$ dando lugar a la formación del radical $\text{OH}^\cdot$, que posteriormente oxidará al contaminante (ver figura 3).

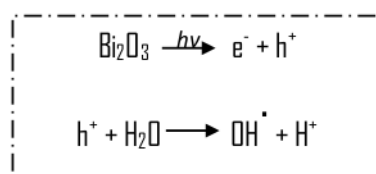


Figura 5. Proceso de reacción del óxido de Bismuto.

El diseño de nuevos materiales fotocatalíticos que funcionen bajo luz visible es indispensable para utilizar la mayor parte del espectro solar, puesto que es un recurso natural y accesible.

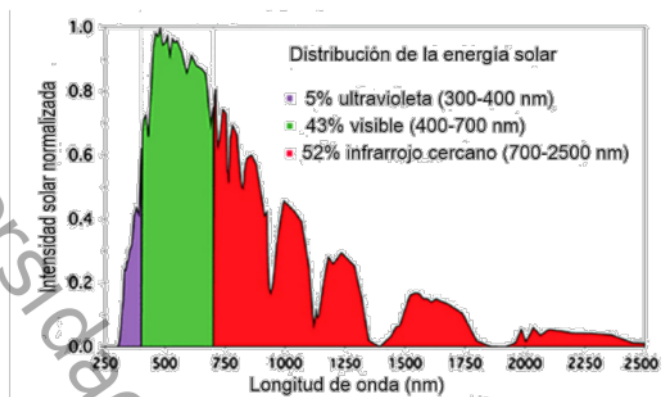


Figura 6. Espectro de la radiación solar S.L. Suib, *New and Future Developments in Catalysis: Solar Photocatalysis*, Elsevier Science, 2013.

15

En la figura 6, se muestra la distribución de la radiación solar en 3 partes, siendo el 5% de ella la región ultravioleta, el 43% es la región visible, mientras que el resto con el 52% está la radiación infrarroja. El rango de la radiación visible, está a partir de los 400-700nm como se ha mencionado anteriormente este es el rango que se ha utilizado en los últimos años por su fácil acceso ya que luz natural, y en el ámbito de la catálisis heterogénea se han empleado varias estrategias para desarrollar nuevos materiales semiconductores que sean activos de luz visible ya que incluyen el estrechamiento de la separación de la energía de banda prohibida por dopado de catión metálico, que han tenido muy buenos resultados.

Lo que motiva a esta investigación a realizar pruebas comparativas con dos métodos de síntesis para el Bi_2O_3 , por el método hidrotérmico (15) y el método Pechini (6,16) además del dopar nuestro material con uno de los mejores lantánidos; el cerio, que ha demostrado mejorar la fotoactividad catalítica cuando se usa como dopante (17) reduciendo la brecha energética de los materiales, con ayuda de un simulador solar Suntest CPS+.

2. Marco Teórico

2.1 Principios de la fotocatalisis heterogénea

La Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO's) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios fundamentales en la estructura química de los contaminantes. Entre ellas se encuentra la fotocatalisis heterogénea, la cual hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador (18,19).

La fotocatalisis heterogénea es un proceso catalítico donde la etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón-hueco (e^- / h^+) en las partículas del semiconductor (ver figura 5). La característica de este semiconductor es, el tener una banda de valencia (BV) llena de electrones y una banda de conducción (BC) vacía; mientras que la diferencia de energía entre estas dos se le denominará banda de energía prohibida (E_g) (20), otra característica de los semiconductores es que se clasifican en tipo p, donde los portadores de carga son mayoritariamente huecos (cargas positivas); y tipo n, donde los portadores de carga son mayoritariamente electrones (cargas negativas).

El semiconductor se activa al hacerle irradiar luz con una energía ($h\nu$) de longitud de onda adecuada, ya sea que iguale o supere la energía del salto de banda del semiconductor, capaz de excitar los electrones que se encuentran en la BV (21). Los electrones son promovidos a la BC dejando huecos cargados positivamente en la BV (6). Por lo tanto, la formación de estos pares de electrón-hueco (e^- , h^+) son responsables de las reacciones redox, (oxidación y reducción).

Podríamos decir que, los fotocatalizadores semiconductores promueven la reducción y oxidación en las reacciones, ya que los electrones actúan como agentes reductores, mientras que los agujeros son sitios de oxidación fuertes.

Esto promueve las reacciones de fotodegradación, a través de la formación de radicales hidroxilos y otras especies reactivas de oxígeno, especies químicas generadas en la superficie de un semiconductor (figura 7).

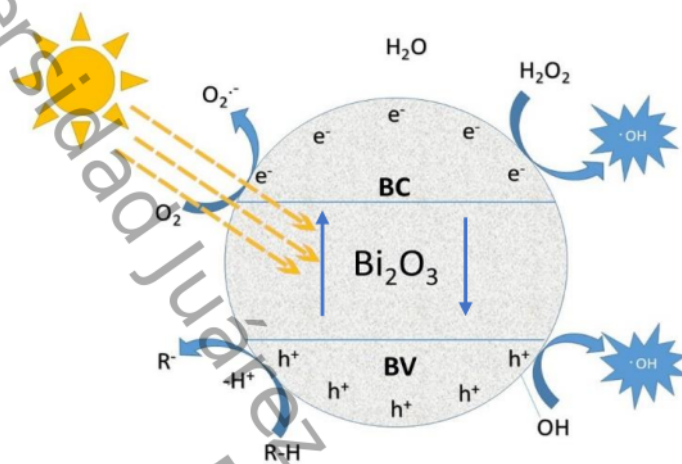


Figura 7. Proceso de oxidación y reducción en un semiconductor como el Óxido de Bismuto.

Una forma gráfica de saber qué es lo que sucede en la superficie de los materiales al realizar las reacciones de fotocatalisis se ejemplifica en la figura 8.

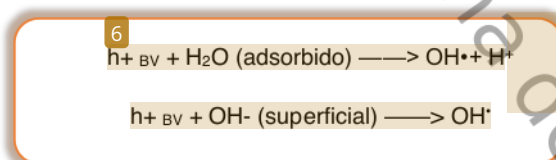


Figura 8. Formación de radicales hidroxilos.

2.2 N-(4-hidroxifenil) acetamida

El N-(4-hidroxifenil) acetamida fue descubierto en Alemania en 1877 por Von Mehring, encontrando que era un analgésico y antipirético muy efectivo (22). Actualmente se sabe que es el medicamento más utilizado para el alivio del dolor de cabeza y la fiebre tanto en Europa y en los Estados Unidos. El naproxeno, ibuprofeno y el acetaminofén se han encontrado reportadas en aguas residuales hospitalarias (23), siendo fármacos con más utilidad en los hospitales.

Tabla 2. Clasificación de algunos productos farmacéuticos detectados en PTAR.

Antibióticos	Ciprofloxacino, amoxicilina, ofloxacino, eritromicina
Antiepilépticos	Carbamazepina, 4-aminoanripirina
Analgésicos y antiinflamatorios	Ibuprofeno, diclofenaco, naproxeno, acetaminofén, paracetamol, ketorolaco.
Reguladores de lípidos	Bezafibrato, lovastatina, pravastaina
Beta bloqueadores	Atenolol, acebutolol, propanolol
Diuréticos	Furosemida, manitol, hridroclorotiazida
Cosméticos	Cafeína
Psico-estimulantes	Progesterona

En la tabla 2 se presenta una clasificación de tan solo algunos fármacos que se han demostrado su presencia en las PTAR (plantas de tratamiento de aguas residuales), el cual encontramos la presencia del acetaminofén como un producto farmacéutico analgésico y antiinflamatorio. También se representan las propiedades de nuestra molécula de estudio en la tabla 3.

Tabla 3. Propiedades de la N-(4-Hidroxifenil) acetamida.

Nombre IUPAC:	N-(4-Hidroxifenil)acetamida
Fórmula:	C ₈ H ₉ NO ₂
Masa molecular :	151.1626 g/mol
Punto de fusión :	169 °C (442 K)
Solubilidad en agua:	Soluble 12.78 mg/ml (20°C)
Vida media:	1-4 Horas
Sinónimos :	Acetaminofén/Paracetamol

Las moléculas de los contaminantes, como pesticidas, colorantes, fenoles, fármacos u otras, suelen ser muy complejas, y contar con enlaces moleculares muy estables favoreciendo la formación de anillos aromáticos, realizando un trabajo más difícil para la reducción de estas, es por ello que se necesitan aplicar métodos eficientes para poder alcanzar su degradación parcial o completa.

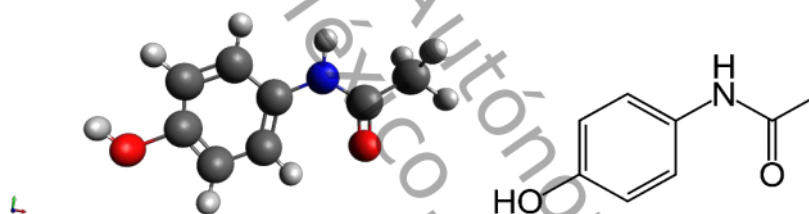


Figura 9. Fórmula molecular del N-(4-hidroxifenil) acetamida, logKow 0.460, pKa=9.38(8).

Actualmente se producen 145.000 toneladas de N-4HFAC al año en el mundo; es común encontrarlo en reportes de sobredosis en los centros de toxicología cuando no se utiliza adecuadamente. El N-4HFAC tiene aplicaciones anti-inflamatorias y no tiene efectos secundarios con la dosis correcta. Sin embargo, una dosis mayor a la recomendada, causa daños en el riñón y el hígado (5).

2.3 El bismuto y Óxido de bismuto.

El bismuto es un semimetal con el número atómico 83, y peso atómico 208.98, ubicado en el grupo V de la tabla periódica (figura 10). Mientras que el óxido de bismuto (Bi_2O_3) en los últimos tiempos se ha trabajado mucho, siendo de gran interés para los investigadores, pues es muy atractivo ya que cuenta con diversas fases cristalinas, y el estudio de cada uno y el comportamiento de combinaciones lo hace un material muy interesante; $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoclínica), $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal), $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (cúbica centrada en el cuerpo), $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (cúbica), $\epsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (ortorrómbica), $\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (triclínica) (24), de las cuales 4 polimorfos son los principales (figura 11), siendo la estructura monoclínica (α) la más estable y la tetragonal (β) la de mayor actividad fotocatalítica (25).

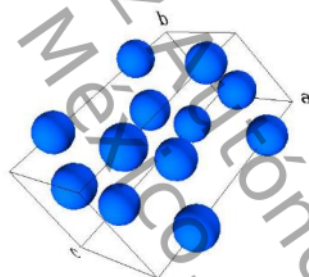
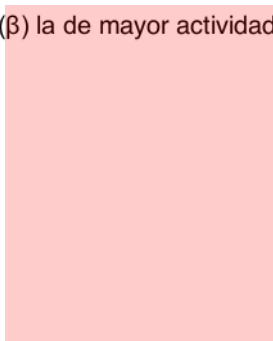


Figura 10. Estructura cristalina del bismuto puro (26).

Este material semiconductor (ver figura 11) es uno de los favoritos en la investigación de materiales, pues ha demostrado tener muy buenos resultados debido a su alto potencial en las propiedades ópticas y eléctricas (16), así como el tener una buena conductividad debido al amplio intervalo en su banda de energía prohibida(27), y una fotoconductividad y fotoluminiscencia, que puede ser aplicadas en pilas de combustibles, sensores, conductores iónicos, y cerámicos funcionales, eso por mencionar algunas de sus aplicaciones (26,28).

2

En los últimos años se ha incrementado su uso en procesos fotocatalíticos como un método muy eficaz para la eliminación de componentes tóxicos en efluentes líquidos y gaseosos, resultados de actividades industriales, hospitalarias y domésticas por mencionar algunas. Este proceso permite la mineralización completa de estos contaminantes orgánicos hasta convertirlos en productos inocuos benignos para el medio ambiente (14).

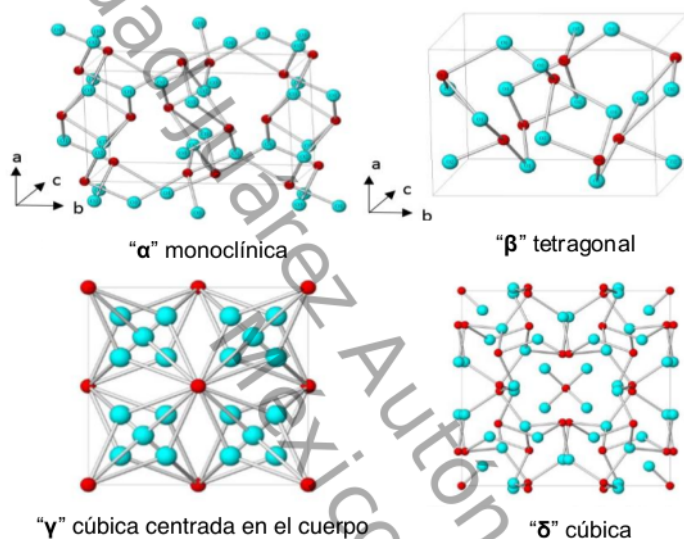


Figura 11. Políformos más importantes del Bi_2O_3 (29).

El óxido de bismuto es un polvo de color amarillo después de haberse sometido a tratamiento térmico, puede variar la intensidad de su color, esto respecto a las fases en la que se encuentren de acuerdo a las temperaturas de calcinación a las que hayan sido sometidas(24) (ver figura 12) ya que al calcinar a cierta temperatura, se obtendrá la fase cristalina deseada, ya sean temperaturas muy elevadas o bajas, esto de acuerdo a lo reportado por (Deng Hong-Yan *et.al.* 2011) en su estudio relacionado a las propiedades y transformaciones de fases cristalinas del óxido de bismuto.

Lo más interesante de este material es que trabaja muy bien en la zona visible puesto que con ello aprovecharíamos mejor la energía solar en trabajos no muy lejanos, pues así disminuiría el consumo altas energías eléctricas.

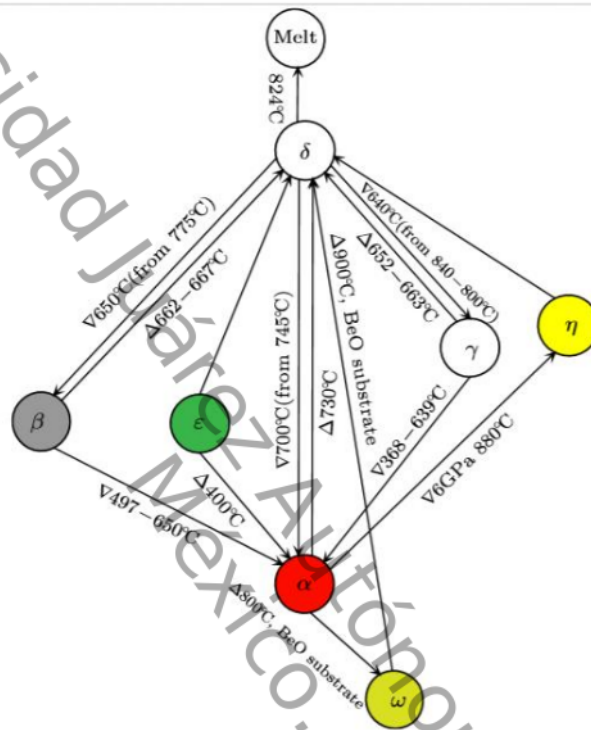


Figura 12. Relación de las transformaciones de las fases polimórficas del Bi_2O_3 , donde Δ y ∇ representan calentamiento y enfriamiento (Deng Hong-Yan et al 2011).

2.4 Tierras raras

Los lantánidos están integrados por 14 elementos que se enmarcan en el grupo 3 de la tabla periódica y poseen un comportamiento químico análogo, aunque sus propiedades físicas son muy diferentes. A estos elementos se les ha denominado desde hace mucho tiempo elementos de tierras raras, este nombre es por el hecho de que fueron descubiertas como óxidos en minerales raros. Cabe resaltar que su rareza no radica por que sea

escaso, sino al contrario ² ya que su abundancia en la naturaleza es relativamente alta, están presentes en muchos minerales, en especial en la *monacita* y en rocas ígneas, en la superficie de la tierra.

El cerio es el más abundante de todos y ocupa el puesto 25 entre los 78 elementos estables y comunes mientras que el lutecio es el más escaso de ellos. Muchos científicos incluyen en esta serie al lantano ($Z=57$) porque ² tiene propiedades similares a los lantánidos, sin embargo, este elemento no cuenta con electrones en el subnivel 4f. Por lo tanto, la serie de los lantánidos ² comienza con el cerio ($Z=58$) y termina con lutecio ($Z=71$), todos poseen la misma configuración electrónica $[\text{Xe}] 6s^2 4f 5d^1 (14)$.

En la mayoría de los casos, se incorporan como dopantes, constituyendo solo un pequeño porcentaje en peso de la composición global del material óptico. Por ello, el consumo de tierras de muy alta pureza es de solo el 3% con respecto a otras aplicaciones. Estos elementos se encuentran en una cantidad de alrededor del 0.008% en la corteza terrestre (30). Muchos de los lantánidos presentan una coloración verde, rosa y amarilla, esto debido a las transiciones electrónicas de los orbitales 4f.

2.5 Cerio

Fue descubierto como óxido en 1803 por los químicos suecos Jöns Jakob Berzelius y Wilhelm von Hisinger. Su nombre se debe al asteroide Ceres. Es uno de los lantánidos más abundantes, ya antes mencionado, su color es gris acero brillante, es dúctil, maleable y blando, siendo un buen conductor del calor y de electricidad.

² Es la única tierra rara que existe como ión tetravalente en disolución acuosa. Se oxida fácilmente al contacto con el aire, y se encuentra en minerales como la *monocita* y la *cerita*, también se puede encontrar entre los productos de fusión del uranio, el torio y el plutonio. Se utiliza en medicina, en proyectiles trazadores y como componente de pedernales para encendedores.

Tabla 4. Propiedades del cerio.

Número atómico	58	Radio iónico (pm)	115
Valencia	3+ , 4+	Radio atómico (Å)	1.81
Estado de oxidación	4+	Configuración electrónica	[Xe] 6s ² 5d ¹ 4f ²
Electronegatividad	1 , 1	Masa atómica (g /mol)	140.12
Radio covalente	1.65	Densidad (g/cm ³)	6.67

3. Antecedentes

El TiO_2 es un excelente catalizador, pero uno de los inconvenientes del TiO_2 es su menor eficiencia bajo la irradiación de la energía solar ya que su separación de banda requiere luz UV para permitir la separación de la carga (7). Por lo tanto, el TiO_2 solo usa el 5% del espectro solar para producir las reacciones fotocatalíticas involucradas en la purificación de aguas.

Investigadores como (Osama Nasr *et.al.* 2019) Emplearon tres fotocatalizadores de TiO_2 cargados de metal noble Ag/TiO_2 , Au/TiO_2 , Pt/TiO_2 para la fotodegradación del N-4HFAC bajo luz solar y luz UV, teniendo la mayor actividad fotocatalítica a Pt/TiO_2 contribuyéndole a que tiene mejor sitio activo para los fotoelectrones (31).

El Bi_2O_3 se ha probado como un material excelente para la fotocatálisis tenido mejores resultados en el espectro visible en comparación del TiO_2 . Además, el Bi_2O_3 se ha encontrado que tiene diversas fases cristalográficas dentro de ellas la más estable es la alfa (α) y la fase beta (β) se ha encontrado que tiene mayor actividad fotocatalítica. Como lo muestra (Oudghiri-Hassani H *et.al*) ellos prepararon nano escamas mono cristalinas de óxido de bismuto tipo malla (α -monoclínica - Bi_2O_3 y tetragonal β - Bi_2O_3) a 500°C , con un tamaño de 140nm, Le añadieron 0.1g de Bi_2O_3 en 250 ml de una solución acuosa de RhB en la concentración de 10mg/L. El cual es degradada después 12min, teniendo una constante de velocidad de 0.73 min^{-1} (32).

(Hankwon Lim, Sher Bahadur R. 2017) sintetizaron Bi_2O_3 y muestras dopadas con Au, utilizando el método hidrotérmico (33). Al igual (Waseem Raza *et.al.* 2015) obtuvieron la estructura monoclínica a 280°C y un tamaño de partículas de 150nm, pero dopadas con Ce al 2%, probaron la actividad fotocatalítica de estas nano escamas en la fotodegradación

de rodamina B bajo irradiación de luz visible durante 180 min. La actividad del $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ce}2\%$ degradó el 85% de la molécula de RhB (17).

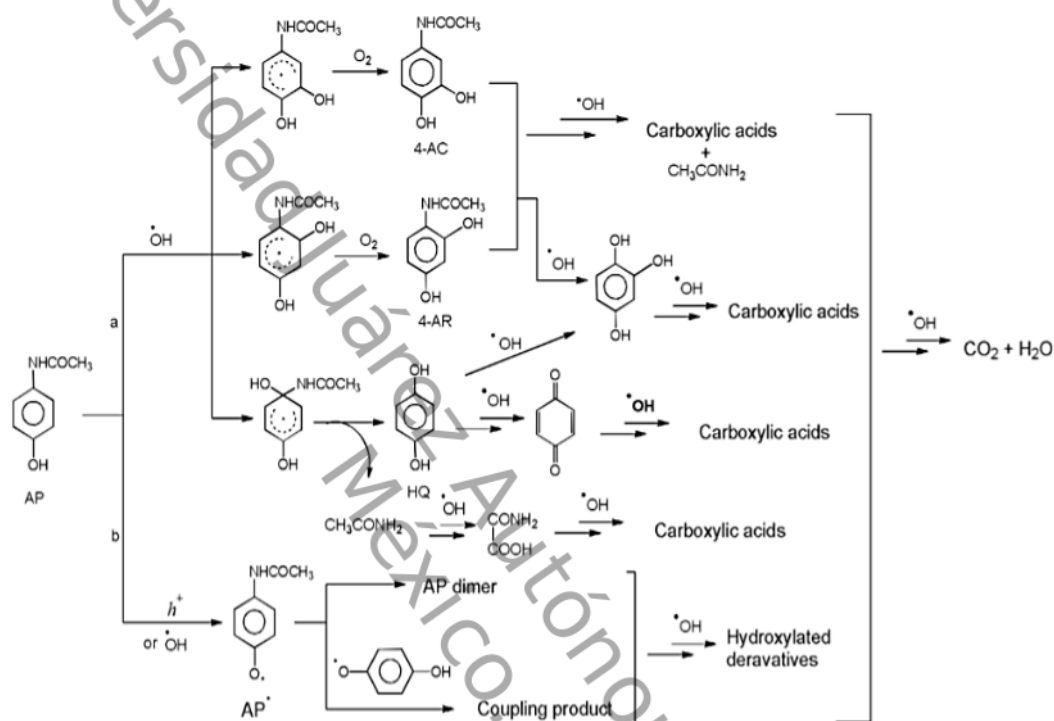


Figura 13. Mecanismo de degradación del N-4HFAC por Osama-Nasr (2019) (31).

(Narváez Campo *et.al.* 2012) realizaron degradaciones de fármacos, albendazol y dicloxacilina y observaron que el N-4HFAC degradó un 48.85% más que los otros fármacos (13). (Lingzhi Li. *et.al* 2009) sintetizaron $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$, evaluando la degradación fotocatalítica de rodamina B (RhB) en una solución acuosa 0.12g/100ml. Con una lámpara (Philips 500W $\lambda > 380\text{nm}$) usando CeO_2 10%/ Bi_2O_3 , obtuvieron un band gap de 2.32eV degradándose completamente después de 8hrs (18).

Osama-Nasr presenta una de las rutas de degradación del N-4HPAC (ver figura 13), donde claramente se observa el ataque a la molécula por dos vías: 1) Por los radicales OH y 2) por efecto directo de la radiación fotónica hasta lograr la ruptura de anillo bencénico, lográndose un efecto sinérgico para una mayor oxidación completa a CO₂.

En este trabajo esperaríamos que al dopar el Bi₂O₃ con Ce³⁺, se incorpore isomórficamente en sustitución del bismuto de la red cristalina del Bi₂O₃ ya que el Ce³⁺ posee un radio iónico similar al Bi³⁺ (0.102nm y 0.102nm respectivamente) al dopar Bi₂O₃ con Ce³⁺ a diferentes porcentajes desde 0.5%-3%, (ver figura 14) esto de acuerdo a los reportado por Waseem Raza *et.al.* 2015 (34). De la misma forma Oudghiri-Hassani *et.al.* 2017 (32), sintetizaron catalizadores de Bi₂O₃ dopados con Ce y Nd, observando una disminución del tamaño del cristal conforme se aumentó el porcentaje del dopante, además de una disminución del band gap de 2.8 hasta 2.5 eV y reportaron que las muestras dopadas mostraron una mejor descomposición fotocatalítica para moléculas orgánicas que la muestra pura.

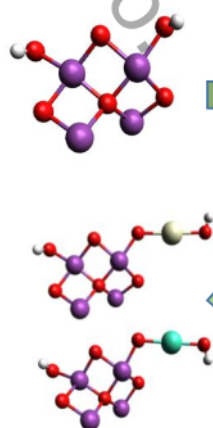


Figura 14. Supuestos productos de la modificación del Bi₂O₃ con Ce y Gd.

4. Objetivos

4.1 General

Evaluar la fotodegradación de N-(4-hidroxifenil) acetamida en medio acuoso mediante fotocátalisis heterogénea en un simulador Suntest CPS+ utilizando Bi_2O_3 sintetizado por Pechini e hidrotérmico como fotocatalizador.

4.2 Específicos

- Sintetizar del Bi_2O_3 dopado con cerio utilizando el método Pechini e Hidrotérmico.
- Caracterizar los materiales catalíticos utilizando fisisorción de nitrógeno (BET), microscopio electrónico de barrido (MEB), Espectrofotometría (UV-vis), y Difracción de rayos X (DRX).
- Evaluar los materiales sintetizados utilizando el sistema de reacción con simulador Suntest CPS+, y análisis cinético por espectrofotometría UV-vis.

5. Hipótesis

Utilizando el fotocatalizador Bi_2O_3 dopado con cerio sintetizado por métodos Pechini e Hidrotérmico se logrará la degradación de N-(4-hidroxifenil) acetamida en medio acuoso mediante fotocátalisis heterogénea bajo radiación simulada en Suntest CPS+.

6. Metodología experimental

6.1 Síntesis del óxido de bismuto (Bi_2O_3)

Se utilizaron dos métodos de síntesis, el hidrotérmico y el Pechini, los que a continuación se describen paso a paso. En ambos casos los materiales se doparon con cerio con porcentajes diferentes y su temperatura de calcinación fueron distintas, con la finalidad de hacer estudios comparativos, y estudiar el efecto del dopante sobre el material catalítico.

6.1.1 Método Pechini

Para la obtención del óxido de bismuto mediante el método Pechini se utilizó $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como precursor, ácido tartárico como el agente quelante y etilenglicol como agente polimérico. Primero, se disolvió el $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en HNO_3 , con agitación moderada durante 30 min. Posterior, se procedió a disolver el ácido tartárico en 20 ml de agua destilada, este se añadirá gota a gota para llevar a cabo la quelación del metal en una relación molar 1:1, y el etilenglicol en una relación molar 1:1 gota a gota para polimerizar el complejo, ver figura 15.

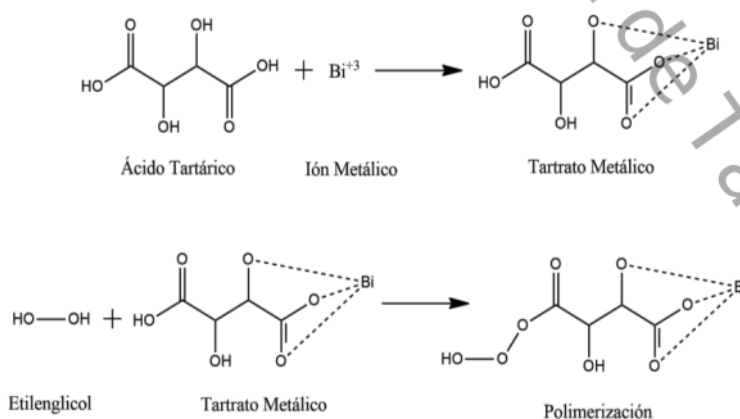


Figura 15. Mecanismo de reacción del Bi_2O_3 por el método Pechini.

La mezcla se agitará por un periodo de 24h y se ajustará el pH a 0.5 con NaOH preparado al 25%. Mediante un sistema de reflujo calentar a 80 °C durante 2h, posteriormente a 105°C por 2h. Y para lograr la condensación se deja en agitación lenta durante 24h (35).



Figura 16. Procedimiento de síntesis del Óxido de bismuto por el método Pechini.

Dejar reposar y eliminar el solvente remanente usando un rotavapor, con un baño de agua a 90 °C para obtener el xerogel, dejando secar a 95°C por 2h, al ver transcurrido el tiempo, se procedió a lavar 2 veces con agua destilada tibia, en un matraz kitazato con una bomba de extracción, después de esto, se llevó a calcinar en una mufla tubular (6) de acuerdo a las indicaciones de la tabla 5, para posterior a esto, realizar una lavado con agua destilada tibia para la eliminación de exceso de sodio que pudiese haber quedado para después llevar a un mortero de ágata para su pulverización.

6.1.2 Método Hidrotérmico

Para la síntesis de los materiales, se realizaron los siguientes pasos. Primero, se disolvieron 20.6 g. de Pluronic 123 en 482.8 ml de agua destilada y se agregaron 321.8 g de HNO_3 0.5 M en un bote de polipropileno, agitándolo a temperatura ambiente hasta disolver el Pluronic. Posteriormente la disolución se calentó a 35°C y agitó a 600 rpm. Agregar después de 4 horas 52.1 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disuelto en 21.4 ml de agua Milli-Q con 2.7 ml de HNO_3 . Esto se agitó vigorosamente durante un minuto a 900 rpm, posteriormente se dejó en agitación moderada (600 rpm) durante 24 horas.

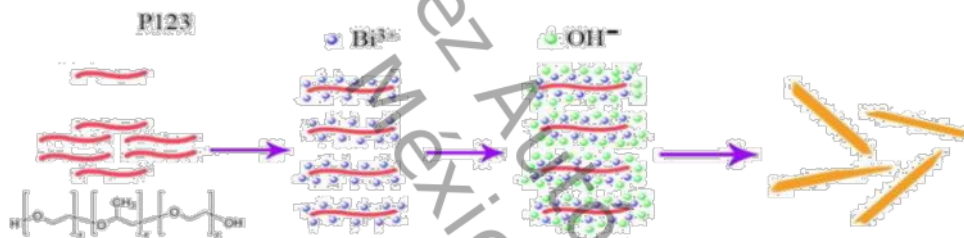


Figura 17. Mecanismo de reacción del Bi_2O_3 por el método hidrotérmico.

Pasadas las 24 horas, se colocó el bote cerrado herméticamente en una estufa a 80°C durante 72 horas (tratamiento hidrotérmico). En la figura 17 se observa el mecanismo de reacción del óxido de bismuto. El producto obtenido se filtra, lava con abundante agua destilada hasta obtener un pH neutro, secar a temperatura ambiente y calcinar(36).



Figura 18. Procedimiento de síntesis del óxido de bismuto por el método hidrotérmico.

A continuación, la tabla 5 se presenta los parámetros del tratamiento térmico en las que fueron sometidos los materiales, cabe mencionar, que ambas condiciones son diferentes, ya que a esas temperaturas obtendremos las fases, alfa y beta e incluso una combinación de estas, teniendo una fase más estable y nos ayudará a obtener una buena actividad fotocatalítica. Esto de acuerdo a lo reportado en estudios anteriores que realizaron TGA de cada método para el óxido de bismuto (6,36).

Tabla 5. Condiciones de calcinación para el método Pechini e hidrotérmico.

Método Pechini	Método Hidrotérmico
(390°C) por 4h con una rampa de calentamiento de 2°C min ⁻¹	(600 °C) por 6h con una rampa de calentamiento de 2°C min ⁻¹

Quedando de la siguiente forma las abreviaturas (tabla 6) de los 8 materiales que se estarán evaluando a lo largo de esta investigación. Siendo las letras P (Pechini) y H (hidrotérmico) las iniciales de cada método de síntesis a utilizar y los números 0 (puro), 0.5, 1 y 3, el porcentaje de impureza a agregar.

Tabla 6. Abreviaturas de los materiales de acuerdo al método de síntesis utilizado.

% de Impureza	Método Pechini	Método hidrotérmico
	P-0(puro)	H-0(puro)
	P-0.5	H-0.5
	P-1	H-1
	P-3	H-3

6.1.3 Dopaje del Óxido de bismuto

El dopamiento de Cerio se realizó de forma *in situ*, disolviendo el precursor en agua Milli-Q se agrega gota a gota, después de haber agregado la solución de bismuto. En la ecuación 1 se presenta el cálculo utilizado para saber la cantidad de cerio necesario para dopar el Bi₂O₃ esto, para ambos métodos de síntesis utilizados.

$$0.5\% \text{ Ce } \left(\frac{14.53 \text{ gr de Bi}_2\text{O}_3}{100\%} \right) = 0.07265 \text{ gr de Ce.}$$

$$434.23 \text{ gr/mol } \left(\frac{0.07265 \text{ gr de Ce}}{140.116 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \text{ Ce}} \right) = 0.225 \text{ gr de Ce.}$$

Ecuación 1. Cálculo % p/p.

Nota: Este cálculo es utilizado para cada uno de los porcentajes realizados y cambian de acuerdo a cada método.

Tabla 7. Porcentaje de Cerio utilizado en la síntesis de los materiales y valores utilizados en el dopaje.

Catalizador	%Dopante	PM	Gramos Bi ₂ O ₃ (hidrotérmico)	Gramos Bi ₂ O ₃ (Pechini)	Peso atómico (Cerío)
Bi ₂ O ₃ - Ce	0 (puro)	434.23 Ce(NO ₃) ₃ •6(H ₂ O) 99%	14.5 gr	2.87gr	140.116 gr/mol
	0.5				
	1				
	3				

El mecanismo de reacción del Bi_2O_3 al sintetizarlo por el método Pechini se presenta en la figura 15, se aprecia cuando el ácido tartárico actúa con el ion metálico del Bi^{3+} formando un tartrato metálico, del cual el etilenglicol actuará posteriormente formando una red polimérica, para obtener una estructura.

6.2 Caracterización de los materiales catalíticos

8 6.2.1 Fisisorción de nitrógeno (BET)

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores. La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJmol^{-1} (37). Por este motivo el nitrógeno es uno de los gases más utilizados. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Las isothermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción.

1
La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) establece una clasificación del tamaño de los poros, según sea el valor de su diámetro promedio, así se señalan los siguientes tres grupos:

Tabla 8. Clasificación de tamaños de poros en materiales.

Microporo:	$< 20 \text{ \AA}$
Mesoporo:	20 a 500 $\text{ \AA}$
Macroporo:	$> 500 \text{ \AA}$

De este modo obtendremos los datos de los materiales, evaluándolos en un fisisorción de nitrógeno marca (Nova 4200E), utilizando una temperatura de 77.350 K.

6.2.2 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X, es la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X, esta estructura cristalina está presente en muchos sólidos tanto naturales como artificiales y consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman este sólido en las tres direcciones del espacio (x, y, z) (38). Las condiciones en las que se analizaron las 8 muestras sintetizadas fueron: escala 2θ desde 10° hasta 90° , con un paso de 0.05° , y un tiempo de 2 segundos a una temperatura de 25°C , en un difractómetro de rayos X, marca D2 Phaser 2nd Gen bruker.

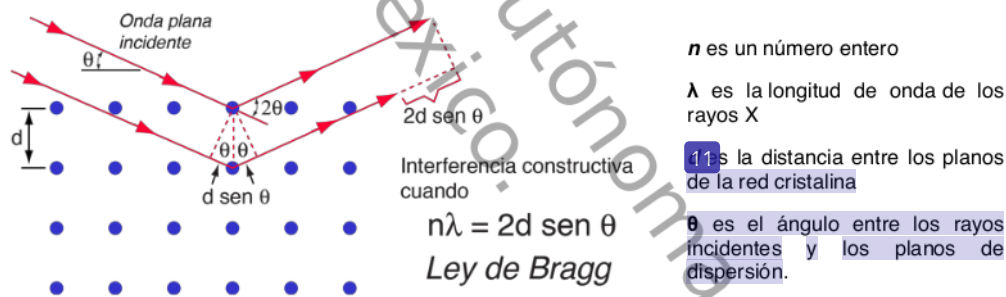


Figura 19. Ley de Bragg.

Esta técnica nos permite obtener información cualitativa y cuantitativa y se interpreta a partir de la "Ley de Bragg", la ecuación se aprecia en la figura 19.



Figura 20. Muestras sólidas de óxido de Bismuto.

6.2.3 Espectrometría UV-vis con determinación del E_g

El espectro se puede utilizar para analizar la composición y la estructura de los materiales, para una longitud de onda particular de luz ultravioleta visible, el grado de absorción es proporcional a los componentes de los materiales. Por lo tanto, las características de los materiales se reflejan cuantitativamente en el espectro que cambia con la longitud de onda. Nosotros utilizamos un espectrofotómetro UV-vis (cary 300 Conc. VARIAN), con una esfera integradora. Utilizando la ecuación de Kubelka-Munk(39) se determinó el band gap de los materiales sintetizados.

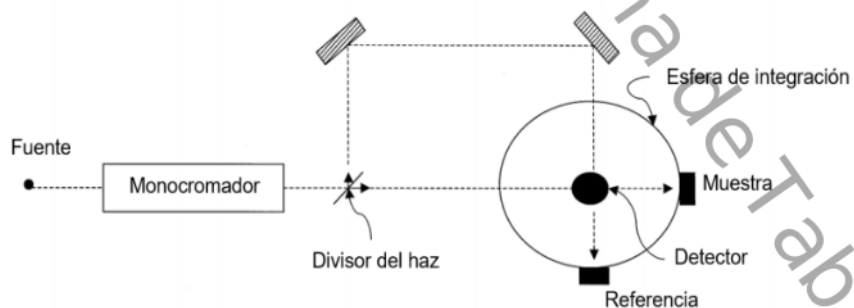


Figura 21. Representación esquemática de un espectrofotómetro de reflectancia difusa con esfera de integración.

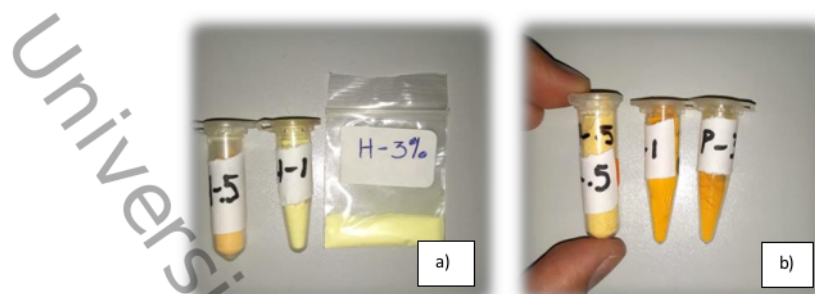


Figura 22. Óxido de bismuto después del tratamiento térmico. a) por método hidrotérmico, b) por método Pechini.

6.2.4 Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental MEB-EDS

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de obtención de imágenes ampliamente utilizada en investigación de materiales, esto debido a su alta resolución nos es posible conocer las características de un material, por ejemplo, su estructura cristalina, la porosidad, la morfología superficial, su composición y dispersión química elemental (40). El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) en el que se analizaron las muestras fue en un JEOL JSM-6010LA, en el que se colocó una pequeña cantidad del catalizador en un porta muestras, previamente molido en un mortero de Ágata.

6.3 Evaluación de los materiales catalíticos

6.3.1 Sistema de reacción con simulador Suntest

Se evaluaron los materiales en un simulador solar (*Suntest CPS+ atlas*). Las reacciones se llevaron a cabo de un tiempo de 3hrs (180 min), utilizando un reactor de vidrio de cuarzo cubierto de la parte superior con un vidrio de reloj para minimizar la evaporación del agua

(figura 23), añadiendo 200mL de la solución madre, previamente preparada con una concentración de 20ppm de N-(4-hidroxifenil) acetamida; posteriormente se pesaron y añadieron los 0.02gr de catalizador en el reactor, con burbujeo de aire y agitación moderada. Tomando alícuotas de 3mL dejando pasar cada 30 minutos, utilizando una jeringa de 5mL con un filtro Millipore Millex-GN Nylon 0.2 μm .



Figura 23. Reactor del simulador Suntest CPS+.

6.3.2 Análisis cinético por espectrofotometría UV-vis.



Figura 24. Espectrofotómetro y muestras tratadas.

Las muestras obtenidas del simulador solar Suntest CPS+ se analizarán en un espectrofotómetro UV-Vis (*Cary 300 varian*) con un rango de 200 a 500nm. La degradación de N-4HPAC se controlará midiendo su absorbancia a 243nm (36). Una vez obtenido los datos se procesarán para evaluar las curvas cinéticas.

7. Resultados y Discusión

7.1 Análisis textural por fisisorción de nitrógeno (BET)

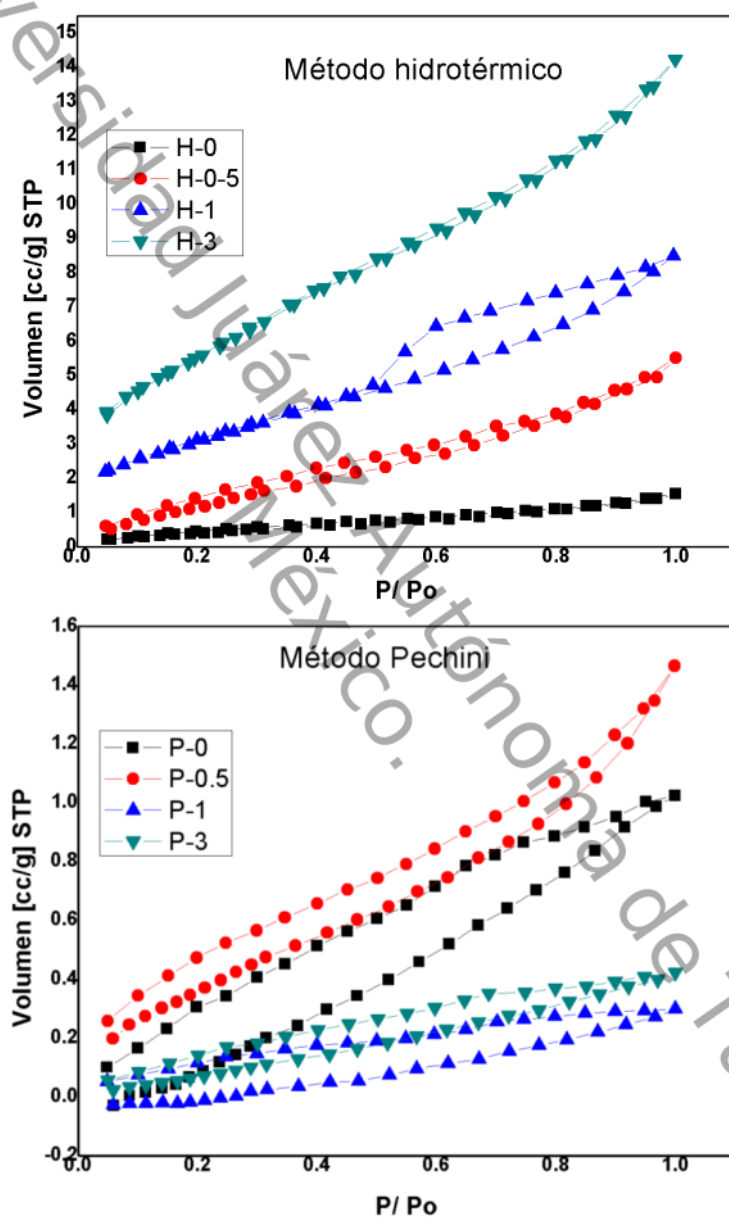


Figura 25. Isotherma de adsorción y desorción del óxido de bismuto.

Se midió el área específica de los sólidos por adsorción-desorción de gas nitrógeno N_2 por el método BET, así como la distribución de tamaño de poro y volumen de poro, en un equipo de marca Nova 4200E a una temperatura de enfriamiento de 77.350 K.

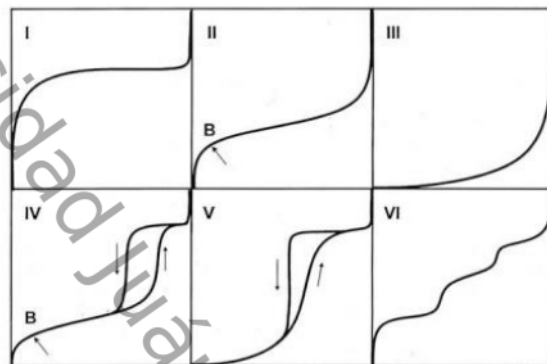


Figura 26. Tipos de isothermas según la clasificación de la IUPAC.

Los análisis texturales de los materiales se analizaron en un software (OriginPro 8) para ser graficadas las isothermas de adsorción y desorción, encontrando isothermas de tipo IV, clasificado para materiales mesoporosos, presentando diferentes tipos de histéresis de acuerdo a la clasificación de la IUPAC(41).

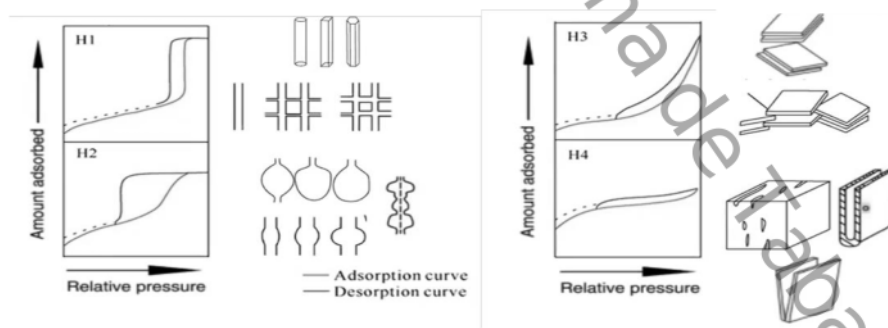


Figura 27. Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC.

Las muestras [H-0, P-1 y P-3] mostraron una histéresis tipo H4, están consideradas como aglomerados de poros de placas paralelas, como lo son las arcillas pilareadas. De igual forma que las muestras [P-0.5, H-0.5 y H-3] mostraron histéresis tipo H3 muy similares al tipo H4, estas suelen presentarse entre los 0.5 - 0.95 (P/P_0) de presión relativa.

Por otro lado, se mostraron histéresis tipo H2 en las muestras [H-1 y P-0], las cuales son estructuras porosas que presentan el efecto de bloqueo de poro (41). Entre más ancho se presente el lazo de histéresis, será mayor el bloqueo. Siendo este bloqueo característico en poros que presentan forma de tintero (35,42).

Tabla 9. Propiedades texturales por fisisorción de nitrógeno BET del óxido de bismuto.

MUESTRA	ÁREA ESPECIFICA (m ² /g)	VOLUMEN DEL PORO (cc/g)	TAMAÑO DEL PORO (Å)	TIPO
H-0	0.011	0.001584	<u>10.33</u>	H4
H-0.5	1.594	0.002267	28.45	H3
H-1	0.019	0.000461	49.14	H2
H-3	0.538	0.000653	24.29	H3
P-0	1.779	0.002400	26.99	H2
P-0.5	6.050	0.008538	28.22	H3
P-1	1.123	0.01315	23.43	H4
P-3	<u>9.323</u>	0.02202	21.75	H4

Se encontró que según el valor del diámetro promedio se clasifica como mesoporosos por su tamaño de poro pues están entre los 20 - 500 Å, a excepción del material H-0 que cuenta como un tamaño promedio de poro < 20 Å, lo cual lo clasifica como microporo de acuerdo a la IUPAC.

7.2 Evaluación de la estructura cristalina por Difracción de Rayos X

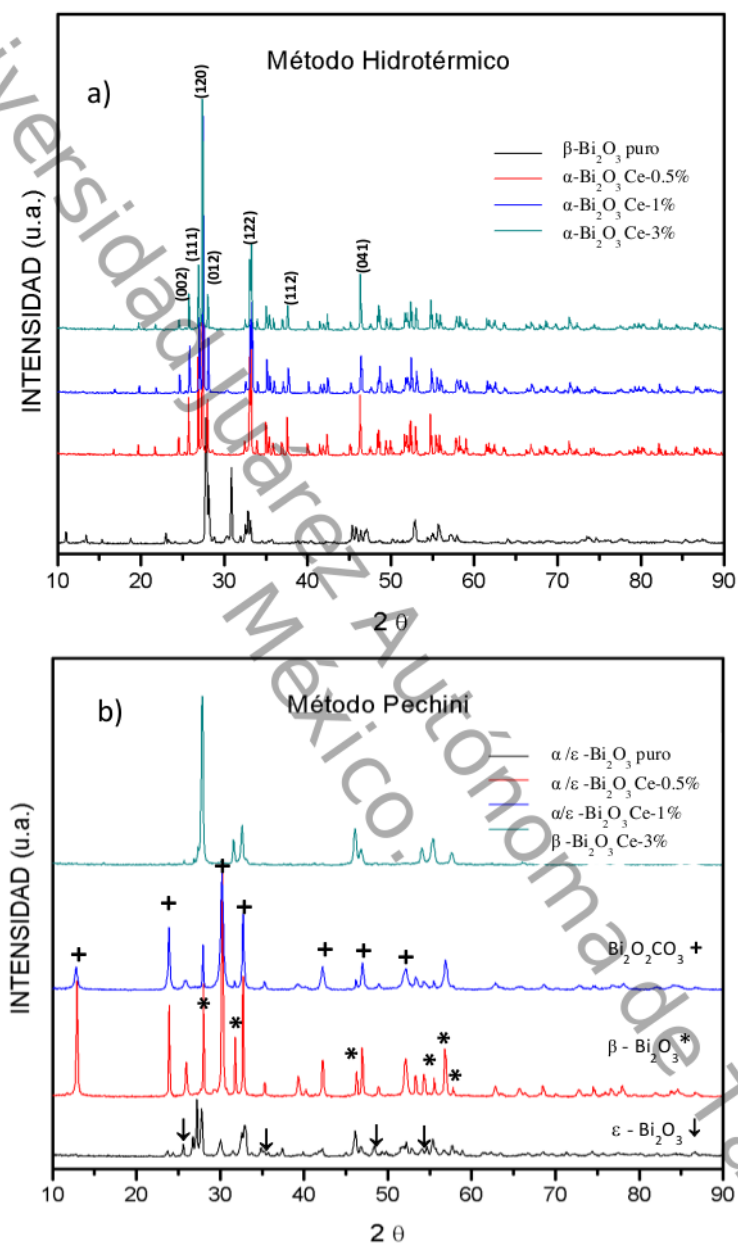


Figura 28. Difractogramas del $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ce}$ por el método hidrotérmico y Pechini.

En la figura 28, Inciso a) se muestran los Difractogramas del Bi_2O_3 sintetizados por el método Hidrotérmico, donde se observan picos bien definidos característicos de la fase alfa (α) con una estructura cristalina monoclinica, en las muestras H-0.5, H-1; y H-3, indicando una alta pureza; la muestra H-0 presentó la fase beta (β) con una estructura cristalina tetragonal. Para la determinación de las fases cristalinas de los materiales, se utilizaron como referencias las tarjetas JCPDS [00-078-1793] [00-071-0467], Cu-Ka(1.541874-Å).

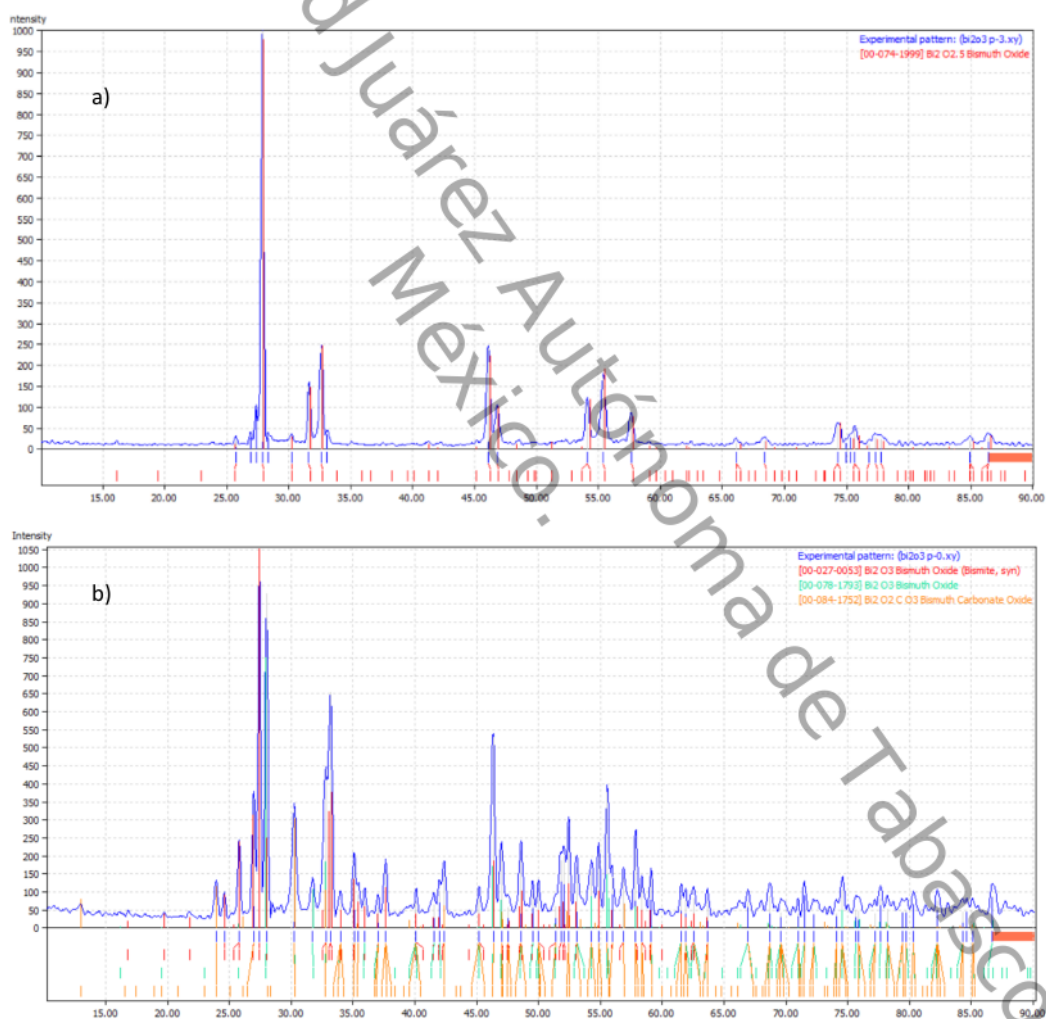


Figura 29. Difractogramas de referencias.

Por otro lado, en los materiales sintetizados por el método Pechini, en el inciso b), se identificó la fase β (tetragonal) (42) en la muestra P-3; mientras que en las muestras P-0, P-0.5 y P-1, también se encontró la fase beta, pero con presencia de carbonatos. Lo cual reduce la actividad fotocatalítica en el catalizador, formado por la reacción de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con el CO_2 de la solución, que resulta de la degradación por un largo tiempo (6) También se aprecia un remanente de la fase épsilon (ϵ), la cual está reportada que se forma a ¹temperaturas menores de calcinación que la fase β y que se favorece su formación al contener un mayor remanente orgánico en la síntesis, por lo que a 390°C no se elimina por completo esta fase de acuerdo a lo reportado (6,35).

7.3 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis) con reflectancia difusa (DRS)

Para determinar la energía del ancho de banda del Bi_2O_3 fue la “reflectancia difusa” ya que es una técnica que se ajusta a las propiedades ópticas de las superficies irregulares o en este caso de polvos (43) “materiales novedosos”. Debido al fenómeno de la dispersión ¹de luz en esta técnica, la E_g del sólido sintetizado se calculó mediante la función Kubelka-Munk, que se basan en la siguiente ecuación (6).

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 R_\infty}$$

Ecuación 2. Función de Kubelka-Munk, para determinar E_g del Bi_2O_3

$$R_\infty = \frac{\%R}{100}$$

Ecuación 3. Reflectancia

Donde R_{∞} es la reflectancia de la muestra medida experimentalmente, K y S son las constantes de absorción, y $F(R)$ es una función proporcional al coeficiente de absorción alfa (α) (43).

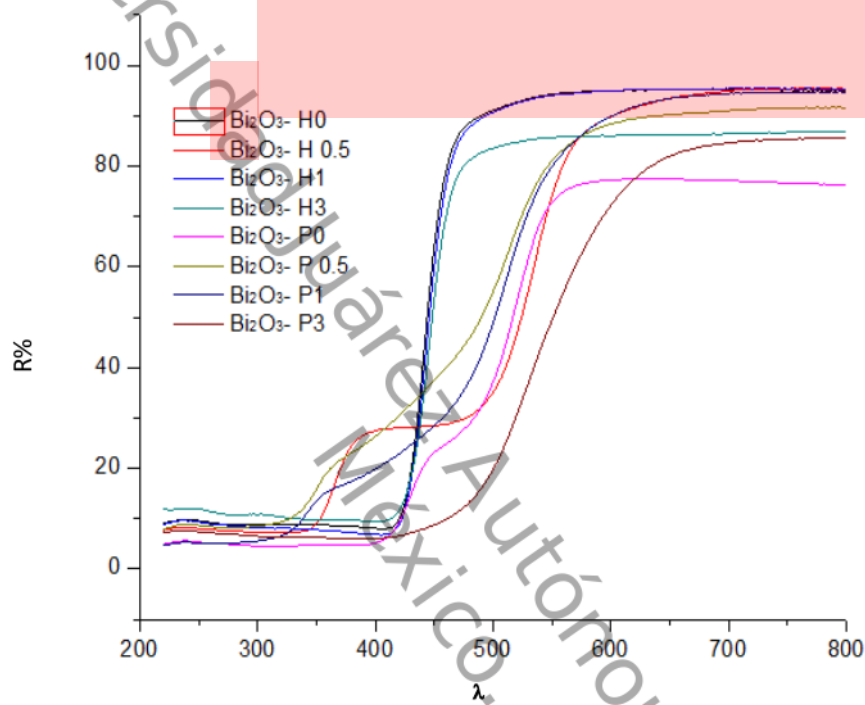


Figura 30. Reflectancia difusa de las muestras sólidas sintetizadas.

En el gráfico que se obtuvo (figura 30), se dibujó una línea recta hacia el eje de la abscisa, donde se obtuvo el valor de energía (eV) que corresponde a la E_g de cada material, para ello se midieron todos los espectros en un rango de 200 – 800 nm.

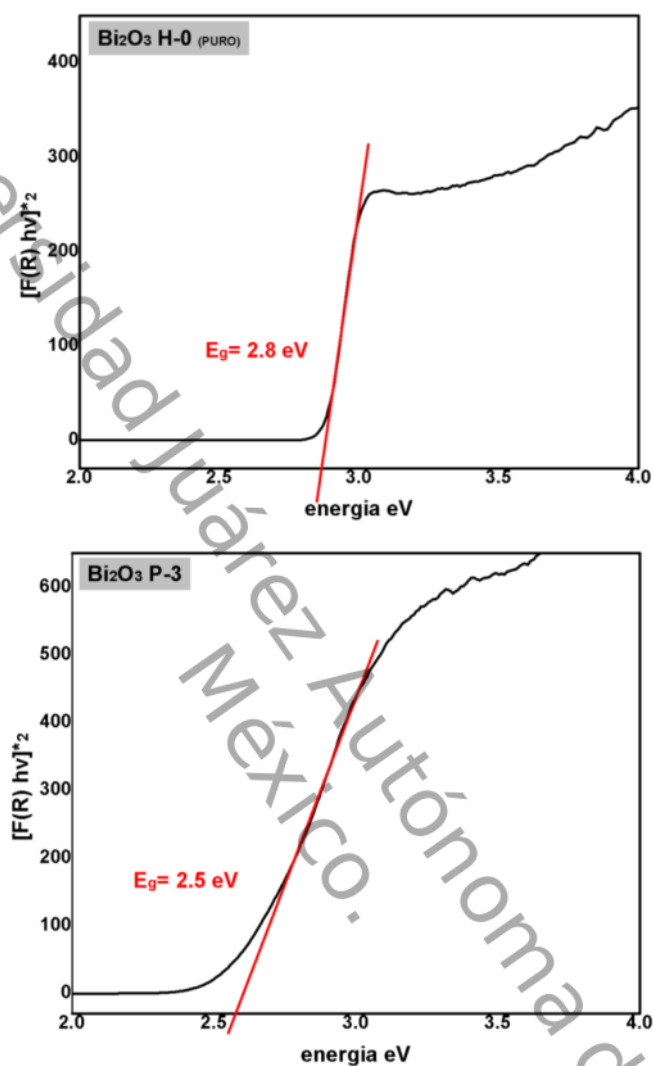


Figura 31. Espectro UV-Vis tratado con las funciones de Kubelka-Munk para los fotocatalizadores H-0, P-3.

18

Se obtuvieron los siguientes resultados que se presentan en la tabla 10. Donde se aprecia el comportamiento que tuvieron cada uno de los materiales, las muestras puras (H-0 y P-0) obtuvieron una brecha energética (E_g) de 2.8eV y 2.9eV, seguidamente se observa que en los materiales dopados al 0.5% y 1%; incrementó su brecha energética hasta un 3.4eV.

El material dopado al 3%, por hidrotérmico se mantiene igual que en su forma pura a un 2.8eV, pero por el método Pechini mejora considerablemente el band gap (bg), reduciéndolo de 2.9eV (puro) a un 2.5eV.

Los Band gap obtenidos se encuentran dentro de los rangos para que nuestro material sea foto catalíticamente activos en el espectro de luz visible, esto de acuerdo a lo reportado en la literatura. A continuación, se presenta una tabla con los valores de band gap obtenidos de todos los materiales.

Tabla 10. Comparación de los Eg del Bi_2O_3 sintetizados por Pechini e Hidrotérmico.

%Ce	Puro	0.5%	1%	3%
Hidrotérmico	2.8eV	3.3eV	2.8eV	2.8eV
Pechini	2.9eV	3.4eV	3.5eV	<u>2.5eV</u>

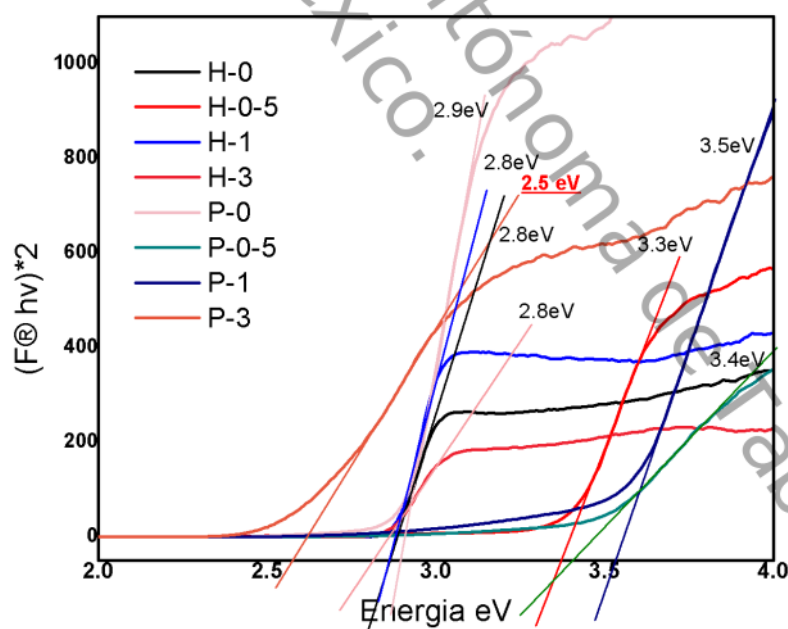


Figura 32. Determinación del Eg del Bi_2O_3 -Ce al 0.5%, 1%, 3% y puro.

7.4 Evaluación morfológica del Bi_2O_3 , MEB-EDS.

Mediante la técnica de caracterización de microscopio electrónico de barrido (MEB), se obtuvieron las siguientes micrografías del Bi_2O_3 sintetizado (figura 32), encontrando morfologías características de cada método. En el caso de los materiales sintetizados por el método hidrotérmico (A-B), se observó morfología de barras, mientras que en el método de síntesis Pechini (C) se observó morfologías de semiesferas y hojuelas, al momento de dopar el material con cerio. Cabe mencionar que se presentan las micrografías de los materiales con mejor actividad fotocatalítica y mejor band gap.

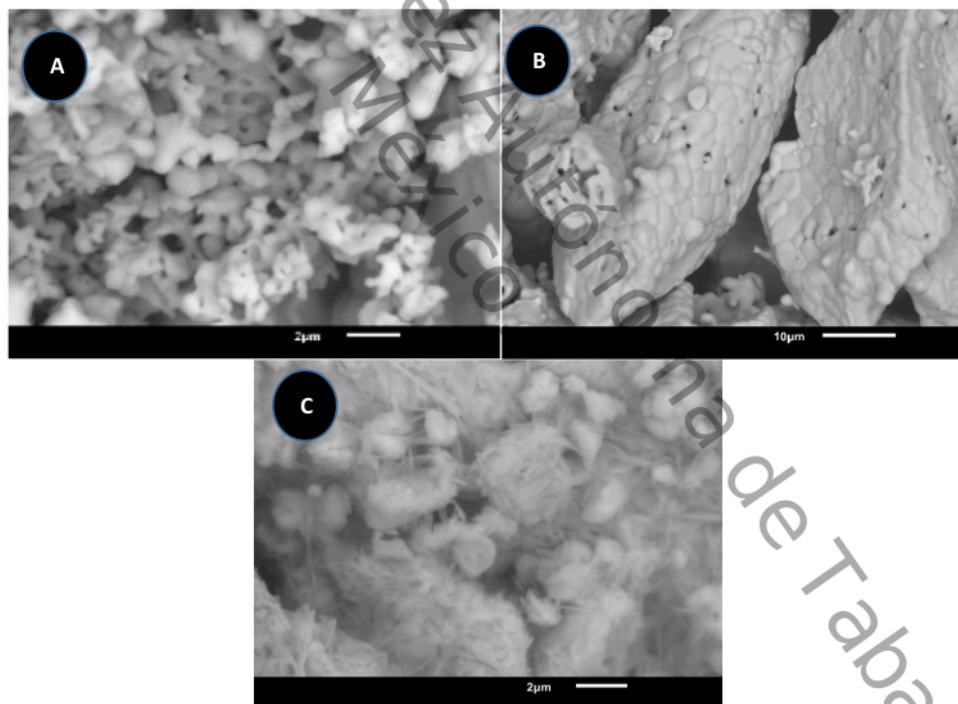


Figura 33. Imágenes por MEB del óxido de bismuto dopado y puro, A) H-0, B) H-3, C) P-3.

Por otro lado, al realizar EDS a los materiales, se observó una buena dispersión elemental (ver figuras 33 y 34), tanto en las muestras H-0, H-0.5, H-1 y H-3, como en las P-0, P-0.5, P-1, P-3.

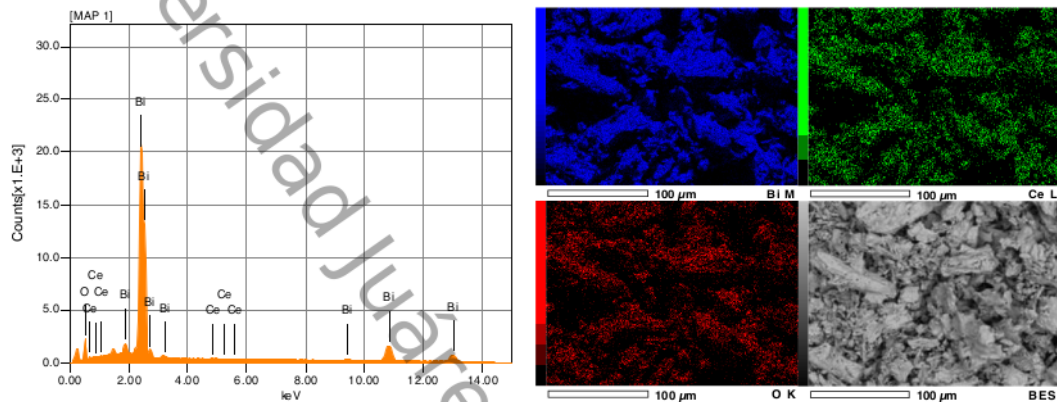


Figura 34. Composición química elemental EDS del H-3.

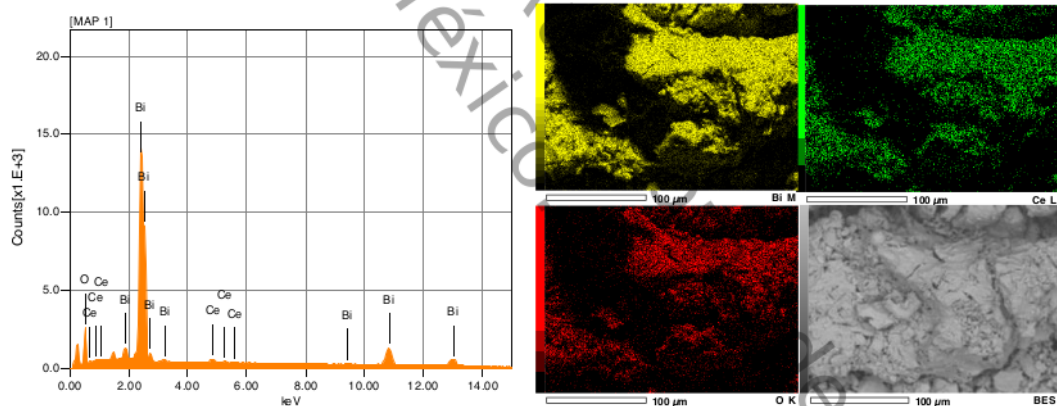


Figura 35. Composición química elemental EDS del P-3.

Se aprecian muy bien los picos del cerio en cada uno de los mapas, al igual que la presencia del oxígeno y del bismuto, en su fase cristalina respectivamente, solo se muestran de las muestras H-3 y P-3.

Tabla 11. Composición química elemental del óxido de bismuto en las muestras H-3, P-3.

Formula química	ms% (H-3)	ms% (P-3)
O	3.47	5.93
Ce	0.17	3.42
Bi	96.37	90.65
Total:	100.00	100.00

7.5 Evaluación fotocatalítica del Bi_2O_3

La actividad del Bi_2O_3 en la degradación del N-4HPAC se realizó bajo radiación de luz visible ($\lambda \geq 423$ nm) en un espectrofotómetro UV-vis. De la cual se obtuvo al preparar previamente una solución acuosa de la molécula del N-4HPAC a 20 ppm con agua destilada realizando curvas de calibración para después iniciar con las pruebas de los materiales en un simulador solar (Suntest CPS+).

De los datos obtenidos se realizaron gráficas agrupadas por cada método de síntesis utilizada. Para graficar la degradación del acetaminofén se graficó $\frac{C}{C_0}$ vs t , donde C es la concentración a un tiempo determinado (ppm), C_0 la concentración inicial (20 ppm) y t el tiempo de reacción en minutos.

La descomposición del paracetamol se aproximó a la reacción cinética de pseudo 1er orden, lo cual se puede describir de la siguiente forma:

$$W = (1 - A_t/A_0) \times 100\%$$

Ecuación 4. Ecuación cinética pseudo 1er orden.

Para evaluar la constante de degradación cinética se utilizó la siguiente ecuación:

$$\ln (C_0 / C_t) = kt$$

Ecuación 5. Constante de degradación cinética.

Donde **A₀** es la adsorbancia de la solución del N-4HFAC antes del encendido de la lámpara y **A_t** es la adsorbancia de la solución del N-4HFAC después del encendido de la lámpara para la irradiación de luz solar y efectuar la fotodegradación (12).

En la figura 36 se muestran las gráficas de las degradaciones realizadas en el Suntest CPS+ y se observa que el Bi₂O₃ puro por el método hidrotérmico (H-0) fue el que más degradó, seguido del Bi₂O₃-Ce 3% por el método Pechini (P-3), siendo la muestra del Bi₂O₃-Ce 3% por el método hidrotérmico (H-3), el que menos degradó.

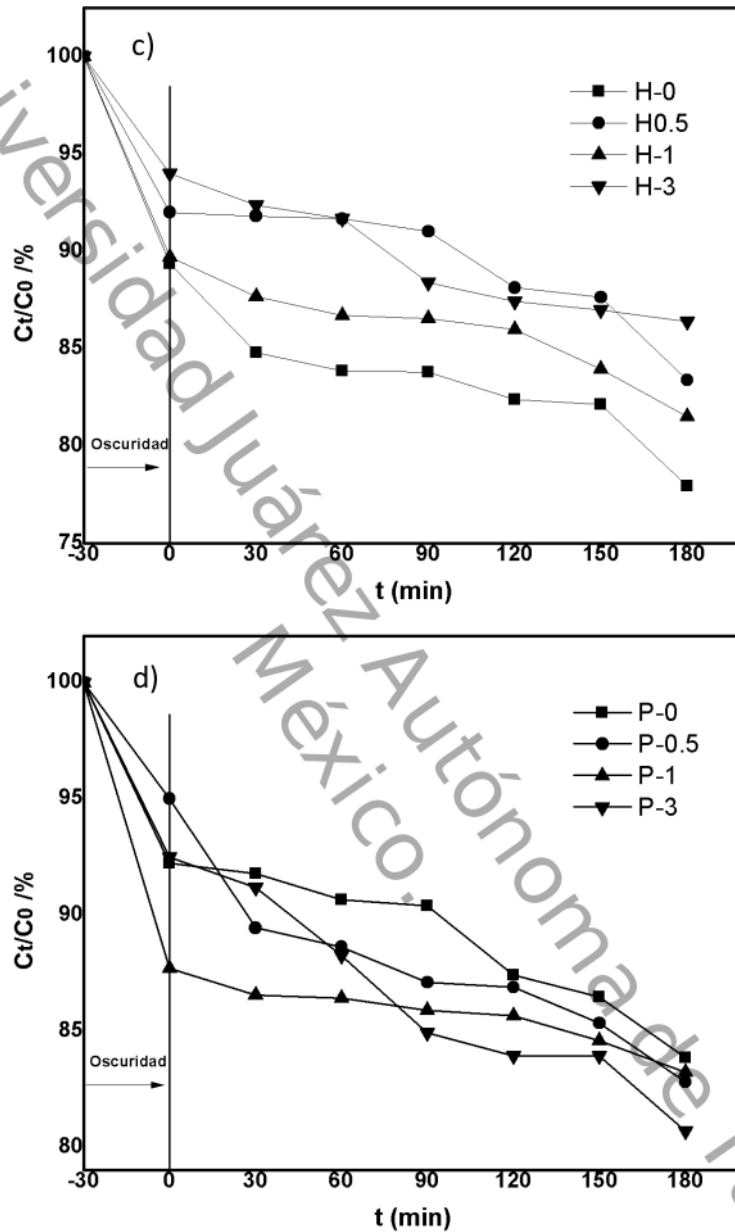


Figura 36. Gráficas de la evaluación fotocatalítica de N-4HFAC; c) materiales sintetizados por el método hidrotérmico; d) materiales sintetizados por el método Pechini.

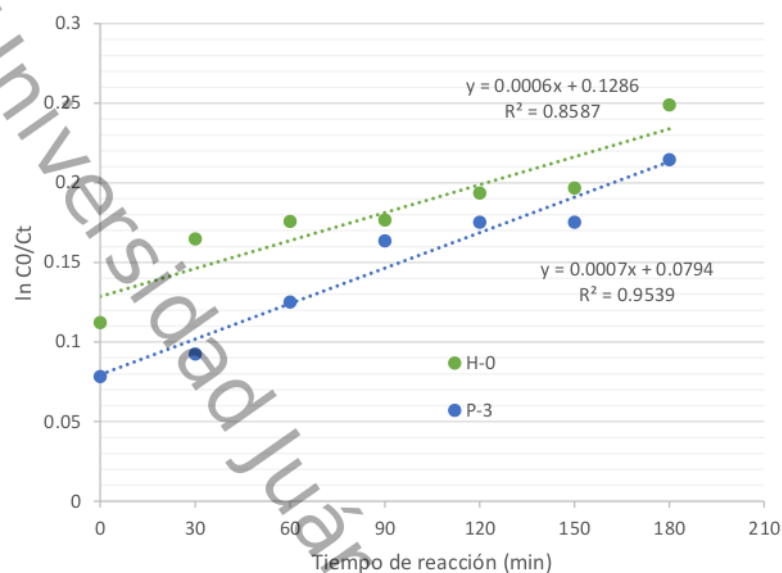


Figura 37. Orden de reacción cinética de las muestras H-0, P-3.

En la gráfica de la figura 37 se muestra el orden de reacción solo de los experimentos que se encontraron con mejor band gap los cuales fueron H-0 y P-3

Tabla 12. Constantes cinéticas y porcentaje de degradación en los materiales H-0, P-3.

Material	Constante cinética (k min ⁻¹)	% de degradación
H-0	0.1286	<u>86.3</u>
P-3	0.0794	<u>83.8</u>

8. Conclusiones

Se sintetizó 8 materiales en total, de las cuales 4 fueron por el método hidrotérmico y 4 por Pechini. Se doparon 6 de ellos con cerio a porcentajes distintos, realizando métodos de caracterización, además de ser evaluados para la degradación del N-4HFAC. De los cuales se obtuvieron los siguientes resultados:

- El $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-3\%Ce}$ (P-3) obtuvo un band gap de 2.5eV, teniendo una fase β (tetragonal). La morfología encontrada por MEB fue de hojuelas y semiesferas características del método Pechini, además obtuvo S_{BET} 9.323 m^2/g y un % de degradación del N-4HFAC de 83.8% en un tiempo de reacción de 3hrs (180 min).
- En los materiales sintetizados por el método hidrotérmico se encontró morfología de barras, y en la evaluación de la fotodegradación de N-(4-hidroxifenil) acetamida el Bi_2O_3 puro (H-0) obtuvo mejor actividad fotocatalítica con una fase cristalina β (tetragonal) con reportes de ser la fase de mayor actividad fotocatalítica(25) del óxido de bismuto, por lo cual obtuvo un 86.3% de degradación a pasar de tener un band gap de 2.8eV en comparación del $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-3\%Ce}$ (P-3).
- Ambos materiales presentaron isothermas de adsorción y desorción tipo IV con lazos de histéresis tipo H4. En los análisis texturales también se encontró que los materiales son mesoporosos en ambos casos, puesto que los tamaños de poros se encuentran entre los 20 a 500 Å, a excepción la muestra H-0 pues presentó un tamaño de poro <20 Å lo que lo clasifica como microporo de acuerdo a la clasificación de la IUPAC.
- El Bi_2O_3 es un semiconductor que trabaja dentro de la región visible de la luz solar, lo nos ayuda a disminuir las recombinaciones que ocurren dentro de la fotocatalisis y tener una mejor actividad fotocatalítica, además de incorporar el cerio un lantánido

que tiene la ventaja de trabajar con los iones Ce^{3+} , Ce^{4+} . Se cree, que al incorporar Ce^{3+} se induce a una ligera distorsión reticular ya que el radio iónico de Ce^{3+} (1.03 Å) son iguales a los de Bi^{3+} (1.03 Å), lo cual se deduce que Bi^{3+} puede ser reemplazado por Ce^{3+} de acuerdo a lo reportado en diversas investigaciones(32,44).

- El estudio del efecto dopante sobre el material sintetizado por el método Pechini se observó que hubo una mejora en este material al inducir una impureza como el cerio pues al incrementar el porcentaje del dopante se observa una reducción en la banda de energía prohibida del material de 2.8 a 2.5 eV.
- La mayor degradación que nos muestra el material H-0 no nos garantiza que esté llevando la molécula de N-4HFAC a la mineralización completa (CO_2), por lo cual un análisis de TOC (carbono orgánico total) nos ayudaría a corroborar esta teoría. Así como realizar estudios de toxicidad.

9. Referencias bibliográficas

1. Pilar J, Álvarez A, Cutillas PP, Ramírez Valle O, Jose J, Cabañero A. Análisis De La Calidad Del Agua En Las Lagunas De Bustillos Y De Los Mexicanos (Chihuahua, México) Water Quality Analysis in the Bustillos and De Los Mexicanos Lagoons (Chihuahua, México). 2016;62(62):107–18.
2. TOLEDO A. El Agua en México y el Mundo. Dirección General de Investigación de Ordenamiento Ecológico y Conservación de los Ecosistemas del INE;
3. Fick J, Söderström H, Lindberg RH, Phan C, Tysklind M, Larsson DGJ. Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production. *Environ Toxicol Chem*. 2009;28(12):2522–7.
4. Fernández C. Actividad de fotocatalizadores basados en TiO_2 y su aplicación en la eliminación de fenoles y pesticidas presentes en aguas. Universidad de las Palmas de gran Canaria; 2015.
5. Acevedo Barrios RL, Severiche Sierra CA, Jaimes Morales J del C. Efectos tóxicos del paracetamol en la salud humana y el ambiente. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*. RIAA, ISSN-e 2145-6453, Vol 8, N° 1, 2017, págs 139-149 [Internet]. 2017;8(1):139–49. Available from: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6285712>
6. Coronado-castañeda RRS. Degradación fotocatalítica de isoniazida en medio acuoso utilizando Bi_2O_3 bajo radiación visible. Universidad Autónoma de Nuevo León; 2016.
7. Baeza P, Aballay P, Matus C, Camú E, Ramírez F, Johanna E, et al. Degradation of Paracetamol Adsorbed on Inorganic Supports Under UV Irradiation. *Water Air Soil Pollut*. 2019;230(2):34.
8. Czech B, Tyszczyk-Rotko K. Visible-light-driven photocatalytic removal of acetaminophen from water using a novel $\text{MWCNT-TiO}_2\text{-SiO}_2$ photocatalysts. *Sep Purif Technol*. 2018;206(May):343–55.
9. Rivera-Jaimes JA, Postigo C, Melgoza-Alemán RM, Aceña J, Barceló D, López de Alda M. Study of pharmaceuticals in surface and wastewater from Cuernavaca, Morelos, Mexico: Occurrence and environmental risk assessment. *Sci Total Environ*. 2018;
10. Li ZC, Zhang H, Bergman B. Synthesis and characterization of nanostructured Bi_2O_3 -doped cerium oxides fabricated by PVA polymerization process. *Ceram Int*. 2008 Dec;34(8):1949–53.
11. Jallouli N, Elghniji K, Trabelsi H, Ksibi M. Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO_2 nanoparticles and TiO_2 /cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation. *Arab J Chem*. 2017 May 1;10:S3640–5.
12. Zhang W, Gao S, Chen D. Preparation of Ce^{3+} doped Bi_2O_3 hollow needle-shape with enhanced visible-light photocatalytic activity. *J Rare Earths* [Internet]. 2019;37(7):726–31. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.12.007>
13. Narváez- Campo L, Cohen- Rodriguez JD. Aplicación de la catálisis heterogénea solar para la degradación de residuos farmacéuticos en efluentes líquidos. [Internet]. Vol. 91, Foreign Affairs. Universidad de cartagena; 2012. Available from: [http://190.242.62.234:8080/jspui/bitstream/11227/120/1/tesis de grado-aplicación de la fotocatalisis heterogénea.pdf](http://190.242.62.234:8080/jspui/bitstream/11227/120/1/tesis%20de%20grado-aplicaci3n%20de%20la%20fotocat3lisis%20heterog3nea.pdf)
14. Medina Sierra JC. Efecto del dopaje con elementos lantánidos sobre las propiedades ópticas, estructurales y fotocatalíticas de TiO_2 [Internet]. Universidad Nacional de Colombia;

2014. Available from: <http://www.bdigital.unal.edu.co/50609/>
15. Lu H, Wang S, Zhao L, Dong B, Xu Z, Li J. Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of Bi₂O₃ nano/microstructures with tunable size. *RSC Adv.* 2012;2(8):3374–8.
 16. Soitah TN, Chunhui Y, Yong Y, Yinghua N, Liang S. Properties of Bi₂O₃ thin films prepared via a modified Pechini route. *Curr Appl Phys.* 2010 Nov;10(6):1372–7.
 17. Raza W, Khan A, Alam U, Muneer M, Bahnmann D. Facile fabrication of visible light induced Bi₂O₃ nanorod using conventional heat treatment method. *J Mol Struct.* 2016 Mar 5;1107:39–46.
 18. Li L, Yan B. CeO₂-Bi₂O₃ nanocomposite: Two step synthesis, microstructure and photocatalytic activity. *J Non Cryst Solids.* 2009 May 15;355(13):776–9.
 19. Di Paola A, Augugliaro V, Palmisano L, Pantaleo G, Savinov E. Heterogeneous photocatalytic degradation of nitrophenols. Vol. 155, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* Elsevier; 2003. p. 207–14.
 20. Martínez Vargas DX. Eliminación fotocatalítica de tricloroetileno empleando como catalizador TiO₂ dopado con Cu (II). universidad autónoma de nuevo león; 2013.
 21. Arevalo J, Torres G. Modificación superficial con Ag del TiO₂ dopado con lantanidos en fotocatalisis heterogenea solar. Univrsidad Juarez Autónoma de Tabasco; 2019.
 22. Linden C, Rumack BH. Acetaminophen overdose Acetaminophen Toxicity View project. *Artic Emerg Med Clin North Am* [Internet]. 1984; Available from: <https://www.researchgate.net/publication/16802596>
 23. Gil MJ, Soto AM, Usma JI, Gutiérrez OD. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Prod + Limpia* [Internet]. 2012;7(2):52–73. Available from: <http://www.scielo.org.co/pdf/pml/v7n2/v7n2a05.pdf>
 24. Deng HY, Hao WC, Xu HZ. A transition phase in the transformation from α-, β- And ε- to δ-bismuth oxide. *Chinese Phys Lett.* 2011;28(5):1–5.
 25. Gadhi TA, Hernández-Gordillo A, Bizarro M, Jagdale P, Tagliaferro A, Rodil SE. Efficient α/β-Bi₂O₃ composite for the sequential photodegradation of two-dyes mixture. *Ceram Int* [Internet]. 2016;42(11):13065–73. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.087>
 26. Otálora Barrero DM. Study of electrical and optical properties of nanostructured coatings of bismuth and bismuth oxide. Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá; 2014.
 27. Khairnar SD, Shrivastava VS. Photocatalytic degradation of chlorpyrifos and methylene blue using α-Bi₂O₃ nanoparticles fabricated by sol–gel method. *SN Appl Sci* [Internet]. 2019;1(7):1–10. Available from: <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0761-4>
 28. Otálora DM, Olaya Flórez JJ, Dussan A. Microestructura y propiedades eléctricas de bismuto y óxido de bismuto depositados por magnetron sputtering UBM. Vol. 61, *Revista Mexicana de Física.* 2015.
 29. Elizarraras Peñaloza A. Obtención de estructuras de bismuto y β-Bi₂O₃ a partir de mezclas C-Bi₂O₃ utilizando el método cerámico asistido por microondas. Instituto Politécnico Nacional; 2015.
 30. Porcher P, Sáez Puche R, Maestro P, Cascales C. Tierras raras: materiales avanzados. *An la Real Soc Española Química.* 2000;(4):11–26.
 31. Nasr O, Mohamed O, Al-Shirbini AS, Abdel-Wahab AM. Photocatalytic degradation of acetaminophen over Ag, Au and Pt loaded TiO₂ using solar light. *J Photochem Photobiol A*

- Chem. 2019 Apr 1;374:185–93.
32. Oudghiri-Hassani H, Rakass S, Al Wadaani FT, Al-ghamdi KJ, Omer A, Messali M, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of α - Bi_2O_3 nanoparticles. J Taibah Univ Sci. 2015 Oct;9(4):508–12.
 33. Lim H, Bahadur Rawal S. Integrated Bi_2O_3 nanostructure modified with Au nanoparticles for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. Prog Nat Sci Mater Int. 2017 Jun 1;27(3):289–96.
 34. Raza W, Haque MM, Muneer M, Harada T, Matsumura M. Synthesis, characterization and photocatalytic performance of visible light induced bismuth oxide nanoparticle. J Alloys Compd. 2015 Jul 20;648:641–50.
 35. Salazar Marín D. Efecto del Bi_2O_3 en las heterouniones $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ para producción de H_2 . UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO; 2019.
 36. Sánchez F. Estudio cinético en la degradación de acetaminofén asistida con radiación solar y $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Gd}^{3+}$. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; 2018.
 37. Universidad Nacional de la Plata. Técnicas de Caracterización. Conceptos Generales. Capítulo IV [Internet]. Sedici. 2012. p. 1–21. Available from: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-_Tecnica_de_caracterizacion_Conceptos_generales.pdf?sequence=8
 38. Otálora DM, Orozco G, Jairo Olaya-Flórez J. Microestructura y propiedades ópticas de películas de bismuto y óxido de bismuto depositadas con magnetron desbalanceado. Vol. 39, Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.
 39. García Alonso A, Saiz Vega JM, Ortiz Márquez MD. Estudio de la reflectancia espectral y modelos de predicción de color en mosaicos vítreos (Spectral reflectance and color prediction models on vitreous mosaic). 2016.
 40. Hao R, Xiao X, Zuo X, Nan J, Zhang W. Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres. J Hazard Mater [Internet]. 2012;209–210:137–45. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.006>
 41. Lopez R. Adsorción en Sólidos Mesoporosos. In: Universidad Nacional de San Luis Argentina. 2004. p. 19–51.
 42. Sánchez López F. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL ÁCIDO 2-(4-CLOROFENOXI)-2-METIL PROPANÓICO USANDO Bi_2O_3 . UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO; 2017.
 43. Christy AA, Kvalheim OM, Velapoldi RA. Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation. Vib Spectrosc. 1995;9:19–27.
 44. Xue S, He H, Fan Q, Yu C, Yang K, Huang W, et al. La/Ce-codoped Bi_2O_3 composite photocatalysts with high photocatalytic performance in removal of high concentration dye. J Environ Sci [Internet]. 2017;60:70–7. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.09.022>

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE N-(4-HIDROXIFENIL) ACETAMIDA EN MEDIO ACUOSO UTILIZANDO Bi2O3 DOPADO CON CERIO Y SIMULADOR SUNTEST CPS+

INFORME DE ORIGINALIDAD

10%

ÍNDICE DE SIMILITUD

FUENTES PRIMARIAS

1	eprints.uanl.mx Internet	294 palabras — 4%
2	bdigital.unal.edu.co Internet	130 palabras — 2%
3	periodici.librari.beniculturali.it Internet	80 palabras — 1%
4	docplayer.es Internet	56 palabras — 1%
5	doaj.org Internet	45 palabras — 1%
6	www.dspace.espol.edu.ec Internet	38 palabras — < 1%
7	www.researchgate.net Internet	34 palabras — < 1%
8	riull.ull.es Internet	33 palabras — < 1%
9	tesisenred.net Internet	22 palabras — < 1%

10	ri.ujat.mx Internet	21 palabras — < 1 %
11	prezi.com Internet	20 palabras — < 1 %
12	www.tierrabaldia.com.mx Internet	14 palabras — < 1 %
13	scholars.cityu.edu.hk Internet	13 palabras — < 1 %
14	saber.ucv.ve Internet	12 palabras — < 1 %
15	www.incb.org Internet	12 palabras — < 1 %
16	www.uttab.edu.mx Internet	12 palabras — < 1 %
17	doi.org Internet	11 palabras — < 1 %
18	www.coursehero.com Internet	10 palabras — < 1 %
19	www.jove.com Internet	10 palabras — < 1 %

EXCLUIR CITAS

ACTIVADO

EXCLUIR FUENTES

DESACTIVADO

EXCLUIR BIBLIOGRAFÍA

ACTIVADO

EXCLUIR COINCIDENCIAS < 10 PALABRAS