

10

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



**ESTUDIO CINÉTICO EN LA DEGRADACIÓN
DE ACETAMINOFÉN ASISTIDA CON
RADIACIÓN SOLAR Y $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Gd}^{3+}$**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

M. C. CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES

PRESENTA

FIDELIO SÁNCHEZ LÓPEZ

DIRECTORES

1
DR. DURVEL DE LA CRUZ ROMERO
Profesor Investigador
División Académica de Ciencias Básicas
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

DRA. VIRGINIA HIDOLINA COLLINS MARTÍNEZ
8
Investigadora
Ingeniería y Química de Materiales
Centro de Investigación en Materiales Avanzados

Cunduacán, Tabasco

Septiembre de 2018



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

13 de septiembre de 2018

Lic. Fidelio Sánchez López

Pasante de la Maestría en Ciencias
con Orientación en Materiales
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 "**Estudio cinético en la degradación de acetaminofén asistida con radiación solar y $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Gd}^{3+}$** " en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente.

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón
Director.



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p.- Archivo
Dr'GDP/Dr'JGPS/emt

Miembro CUMEX desde 2008
Consortio de
Universidades
Mexicanas

UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx

CARTA DE AUTORIZACIÓN

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 denominada "Estudio cinético en la degradación de acetaminofén asistida con radiación solar y $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Gd}^{3+}$ ", 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 los 26 días del mes de septiembre del año 2018.

AUTORIZÓ



FIDELIO SÁNCHEZ LÓPEZ
162A16005

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

A las personas más importantes en mi vida:

Dios

Mis padres: Silvia y Fidelio

Hermanas: Jessica y Cindy Shirley

Abuelo: Leovigildo

CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	v
LISTA DE FIGURAS	vi
AGRADECIMIENTOS	ix
Resumen	x
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	11
1.1 Introducción	11
1.2 Objetivos	12
1.2.1 General.	12
1.2.2 Específicos.	12
2.3 Justificación	13
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	14
2.1 Contaminación de las aguas por productos farmacéuticos	14
2.2 Acetaminofén	16
2.3 Acetaminofén en las aguas	17
2.4 Degradación del acetaminofén	18
2.5 Fotocatálisis	20
2.6 Óxido de bismuto	22
2.7 Óxido de bismuto dopado con tierras raras	24
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	26
3.1 Reactivos	26
3.2 Síntesis de fotocatalizadores	26
3.2.1 Método hidrotérmico	26
3.2.2 Dopamiento con Gd^{3+} al 0.5 y 1% p/p	27
3.3 Caracterización de los fotocatalizadores	28
3.3.1 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC)	28
3.3.2 Fisisorción de nitrógeno (BET)	28*

3.3.3 Difracción de rayos X (DRX)	28
3.3.4 Espectrometría UV-Vis con reflectancia difusa	28
3.3.5 Microscopia electrónica de barrido de alta resolución (SEM-EDS)	29
3.3.6 Espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS)	29
3.4 Evaluación fotocatalítica en un simulador solar Suntest CPS+	29
3.4.2 Sistema Suntest CPS+	29
3.4.2 Espectrofotometría UV-Vis	30
3.4.3 Evaluación cinética	30
3.4.4 Carbón orgánico total (COT)	31
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
4.1 Estabilidad térmica y temperatura de cristalización (TGS-DSC)	32
4.2 Área específica (BET)	34
4.3 Estructura cristalina (DRX)	36
4.4 Cálculo de la energía de banda prohibida (BAND GAP)	39
4.5 Morfología y análisis elemental (SEM-EDS)	42
4.6 Espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS)	43
4.7 Evaluación fotocatalítica	45
4.7.1 Efecto de la variación de la masa de fotocatalizador	46
4.7.2 Efecto de la concentración de la solución	50
4.7.3 Estudio cinético	52
4.8 Carbón orgánico total	57
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	58
Bibliografía	59

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1	Clases típicas de fármacos y sus compuestos representativos, modificado de Yang 2017.	15
Tabla 2	Propiedades fisicoquímicas del acetaminofén (CAS: 103-90-2).	16
Tabla 3	Degradación del acetaminofén por fotocátalisis con luz visible.	20
Tabla 4	Parámetros de red, band gaps y áreas de superficie BET de los polimorfos de Bi_2O_3 .	23
Tabla 5	Fotocatalizadores sintetizados de óxido de bismuto y dopados.	32
Tabla 6	Superficie específica de los fotocatalizadores.	36
Tabla 7	Datos de las estructuras del óxido de bismuto.	37
Tabla 8	Valores de energía de banda prohibida para todos los fotocatalizadores.	41
Tabla 9	Caracterización XPS de la composición de los materiales obtenidos.	43
Tabla 10	Materiales utilizados para la evaluación fotocatalítica y su nomenclatura.	45
Tabla 11	Constantes cinéticas y propiedades de los fotocatalizadores B1, B5G2 y B1G2.	55
Tabla 12	Constantes cinéticas a diferentes concentraciones de solución.	56
Tabla 13	Porcentaje de COT y comparación con los resultados cinéticos-fotocatalíticos.	57

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Fig. 1	Fuentes de contaminación por fármacos y productos del cuidado personal, adaptado Yang, 2017. 15
Fig. 2	Acetaminofén. 16
Fig. 3	Concentración de fármacos antiinflamatorios no esteroides en diferentes países adaptado de Ebele 2017. 17
Fig. 4	Proposición de degradación del acetaminofén, adaptado de Chang, 2015. 19
Fig. 5	Proceso de reducción y oxidación en un semiconductor, adaptado de Suib, 2013. 21
Fig. 6	Homojunción de $\alpha/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ crecido por método hidrotermal, adaptado de Pawar, 2015. 21
Fig. 7	Esquema de la estructura cristalina de los polimorfos del Bi_2O_3 : (a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, (b) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, (c) $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. 22
Fig. 8	Celda unitaria BCC del sistema $\text{Bi}_{10.65}\text{Gd}_{0.35}\text{O}_{1.5}$. 24
Fig. 9	Sistema de reacción en el simulador solar SUNTEST CPS +. 30
Fig. 10	A) TGA de muestras de Bi_2O_3 fresca y Pluronic 123; B) TGA de $\text{Bi}_2\text{O}_3/0.5\% \text{Gd}^{3+}$ calcinado a 500°C . 32
Fig. 11	TGA-DSC de Bi_2O_3 fresca. 33
Fig. 12	Isotermas de adsorción-desorción de los fotocatalizadores de Bi_2O_3 calcinadas a diferentes temperaturas, A) sin dopar; B) $\text{Bi}_2\text{O}_3/0.5\% \text{Gd}^{3+}$; C) $\text{Bi}_2\text{O}_3/1\% \text{Gd}^{3+}$. 34
Fig. 13	Diámetro de poro de los fotocatalizadores de Bi_2O_3 calcinadas a diferentes temperaturas, A) sin dopar; B) $\text{Bi}_2\text{O}_3/0.5\% \text{Gd}^{3+}$; C) $\text{Bi}_2\text{O}_3/1\% \text{Gd}^{3+}$. 35
Fig. 14	Fotocatalizador Bi_2O_3 - 600°C analizado en el software Jade6. 36
Fig. 15	DRX de los fotocatalizadores de Bi_2O_3 sin dopante. 37
Fig. 16	DRX de los fotocatalizadores, A) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0.5\% \text{Gd}^{3+}$; B) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}1\% \text{Gd}^{3+}$. 38

Fig. 17	Grafica de la función modificada de Kubelka-Munk.	39
Fig. 18	Grafica de la pendiente de la función modificada de Kubelka-Munk.	39
Fig. 19	Espectro UV-Vis tratado con las funciones de Kubelka-Munk para los fotocatalizadores de Bi_2O_3 .	40
Fig. 20	Espectro UV-Vis tratado con las funciones de Kubelka-Munk para los fotocatalizadores de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-0.5 \% Gd}^{3+}$.	40
Fig. 21	Espectro UV-Vis tratado con las funciones de Kubelka-Munk para los fotocatalizadores de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-1 \% Gd}^{3+}$.	41
Fig. 22	Micrografías SEM-EDS de alta resolución de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{/0.5 \% Gd}^{3+}\text{-450 }^\circ\text{C}$.	42
Fig. 23	Micrografías SEM de alta resolución de la muestra de Bi_2O_3 sin dopar.	43
Fig. 24	Espectro XPS de las muestras A) espectro de todas las muestras, B) espectro de Bi 4f para Bi_2O_3 y C) espectro de O 1s para Bi_2O_3 .	44
Fig. 25	Degradación del acetaminofén con los fotocatalizadores sin dopar y su porcentaje de degradación.	46
Fig. 26	Degradación del acetaminofén con los fotocatalizadores dopados al 0.5 % en Gd^{3+} y su porcentaje de degradación.	47
Fig. 27	Degradación del acetaminofén con los fotocatalizadores dopados al 1 % en Gd^{3+} y su porcentaje de degradación.	48
Fig. 28	Comparación de los fotocatalizadores que presentaron un mayor porcentaje de degradación.	48
Fig. 29	Absorbancia vs longitud de onda, A) B1-200mg; B5G2-200mg y B1G2-200mg.	49
Fig. 30	Degradación de acetaminofén a una concentración de 5 ppm.	50
Fig. 31	Degradación de acetaminofén a una concentración de 10 ppm.	50
Fig. 32	Degradación de acetaminofén a una concentración de 15 ppm.	51
Fig. 33	Comparación del porcentaje de degradación respecto a la concentración de acetaminofén.	51

Fig. 34	Ejemplificación del ajuste lineal de pseudo-primer-orden en fotocatalizadores de Bi_2O_3 en reacciones a diferente concentración de la solución.	52
Fig. 35	Constantes cinéticas para la serie de fotocatalizadores sin dopar.	53
Fig. 36	Constantes cinéticas para la serie de fotocatalizadores dopados al 0.5 % en Gd^{3+} .	53
Fig. 37	Constantes cinéticas para la serie de fotocatalizadores dopados al 1 % en Gd^{3+} .	54
Fig. 38	Comparación de los fotocatalizadores que presentaron las mejores constantes cinéticas.	54
Fig. 39	Comparación de las constantes cinéticas variando la concentración de la solución.	56

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco y a los profesores del posgrado en el área de materiales. Y agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por darme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado al otorgarme una beca.

Al Dr. Durvel de la Cruz Romero. La dirección, consejos, correcciones, y principalmente la motivación dada durante estos años, no solo en el proyecto sino también a participar en congresos y cursos, ha sido fundamental para mi formación tanto académica como personal en la maestría.

Al CIMAV-Chihuahua en especial a la Dr. Virginia Hidolina Collins Martínez, por su gran importancia en el desarrollo de este proyecto de investigación. La vinculación y colaboración para realizar las caracterizaciones de los materiales fueron fundamentales en la elaboración de este trabajo.

A la comisión revisora: Dr. Richart Falconi Calderón, Dr. Hermicenda Pérez Vidal, Dr. Ignacio Cuauhtémoc López, Dr. Ibis Ricárdez Vargas y Dr. Miguel Ángel Vilchis Reyes. Sus observaciones y sugerencias fueron de gran importancia para el mejoramiento de este trabajo.

1

A los técnicos de laboratorio: M.C. Nayi Cristel Castillo Gallegos, Ing. Miguel Jesús Meléndez Zaragoza, M.I. Anabel González Díaz, Ing. Saúl García López.

A mis compañeros: Héctor Martínez García, Gerardo Enrique Córdova, Manuel Pérez Carrasco, Tomas Zurita Cornelio, José Santiago Arellano, Noé de la Cruz, Enrique Garcia, Zenaida Guerra Que, Balam, Diego y Selenia. Siempre seremos la generación de las 11.

1
Resumen

A lo largo de las últimas décadas, los contaminantes emergentes en el medio acuoso han estado llamando cada vez más la atención de la comunidad científica, debido a la toxicidad y actividad biológica que incluyen una amplia gama de productos. Se ha empezado a implementar la degradación de estos contaminantes por distintos medios en el cual la fotocatalisis heterogénea se ha mostrado como una muy buena alternativa al pretender utilizar materiales que sean activados con fotones para ser utilizados junto con la luz solar, evitando así el mal gasto en lámparas, presión, temperatura o cualquier otro suministro de energía.

En esta investigación se sintetizan óxidos de bismuto, un semiconductor que ha mostrado una buena actividad fotocatalítica, en la cual, para nuestro beneficio, se le ha dopado con un lantánido (Gd^{3+}) para mejorar aún más sus propiedades ya que estos presentan un buen transporte de oxígeno, el cual es necesario para tener una mayor producción de radicales hidroxilo, que es el agente encargado de degradar nuestra molécula de estudio (acetaminofén).

Los materiales fueron caracterizados por técnicas fundamentales como difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis), fisorción de nitrógeno (BET), análisis termogravimétrico (TGA) y Espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS), para conocer el efecto de las propiedades al momento de hacer la evaluación fotocatalítica.

La cinética estudia la velocidad de las reacciones químicas, algunos factores como la temperatura, presión, concentración de reactivos, pH, luz, adición de catalizadores, etc. Son capaces de influir en la rapidez. En este trabajo se estudian dos factores: variación de la masa de fotocatalizador y concentración de la solución del acetaminofén. Los resultados en la evaluación cinética y fotocatalítica mostraron un ajuste de pseudo-primer orden de reacción y las condiciones óptimas para tener un mejor resultado. Además se demostró que las energías de banda prohibida y las fases cristalográficas presentes en el material son factores importantes para obtener una actividad fotocatalítica mayor.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

El avance de la ciencia y la tecnología ha permitido detectar cientos de compuestos presentes en el agua en cantidades de nanogramos. En los últimos años han surgido los contaminantes emergentes, los cuales, en el peor de los casos, no se tienen conocimientos de sus efectos sobre el medio ambiente [1, 2]. Los fármacos como contaminantes emergentes, llegan a las aguas residuales producto del consumo y excreción del ser humano, así también por el desecho de medicamentos caducos.

En este trabajo, se propone diseñar nuevos materiales fotocatalíticos con el propósito de ser una alternativa para degradar compuestos orgánicos como los fármacos. Estos materiales fotocatalíticos serán a base de óxido de bismuto (Bi_2O_3), un importante semiconductor de óxido de metal; el cual está recibiendo una considerable atención debido a que exhibe excelentes propiedades ópticas y eléctricas, tales como ancho de intervalo de banda, alto índice de refracción, alta permisividad dieléctrica y buena fotoconductividad.

Los fotocatalizadores sintetizados serán dopados con Gd^{3+} debido a que los lantánidos presentan excelentes propiedades fotoluminiscentes y se han usado como dopantes en semiconductores para reducir el band gap y la recombinación electrón-hueco. Esto es posible ya que los iones de tierras raras pueden formar complejos con su orbital 4f rica electrónicamente [3]. Krishna Reddy y colaboradores [4], sintetizaron catalizadores de Bi_2O_3 dopados al 0.5, 1 y 2% con Sm^{3+} , mostrando una disminución del band gap de 2.84 a 2 eV y un aumento del 46 al 88% en la degradación del azul de metileno. Además indicando que no se observaron cambios en los picos característicos del Bi_2O_3 ya que los iones de Sm^{3+} (1.03 Å) pueden sustituir fácilmente al Bi^{3+} (0.96 Å) en la red ya que su radio iónico es solo ligeramente mayor. Lo descrito anteriormente indica que es posible que el Gd^{3+} (0.97 Å) un ion de tierra rara como lo es el Sm^{3+} pueda ingresar el red cristalina del Bi_2O_3 (0.96 Å) que tienen radios iónicos casi idénticos.

Este trabajo es de importancia debido a que estudia el efecto en las variaciones de concentración del fotocatalizador y acetaminofén en las velocidades de reacción. Complementando con el análisis COT, es de utilidad para demostrar la funcionabilidad del material sintetizado en este trabajo para degradar el acetaminofén y convertirlo a CO_2 y H_2O , siendo un medio alterno para considerarse en la degradación de contaminantes orgánicos.

1.2 Objetivos

1.2.1 General.

Realizar un estudio cinético de la degradación del acetaminofén en un sistema acuoso utilizando fotocatalizadores de Bi_2O_3 dopados con Gd^{3+} en la región visible.

1.2.2 Específicos.

- Sintetizar fotocatalizadores de Bi_2O_3 dopados con 0.5% y 1 % p/p en Gd^{3+} mediante el método hidrotérmico, calcinando a diferentes temperaturas.
- Caracterizar los fotocatalizadores con diversas técnicas instrumentales para conocer sus propiedades fisicoquímicas, principalmente a través de análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (DRX), espectrometría UV-Vis (Reflectancia difusa), fisisorción de nitrógeno (BET), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) y Espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS).
- Realizar el estudio cinético por espectrofotometría UV-Vis: efecto de la masa de masa del catalizador, efecto de las concentraciones iniciales del acetaminofén con los fotocatalizadores a base de Bi_2O_3 en un simulador solar Suntest CPS+.
- ¹⁶ Estudiar el efecto de la concentración del dopante en la cinética de degradación y mineralización del acetaminofén con los fotocatalizadores a base de Bi_2O_3 en un simulador solar Suntest CPS+.

2.3 Justificación¹⁷

El acetaminofén es un fármaco perteneciente al grupo de los antiinflamatorios no esteroides, es de los más suministrados, su sobredosis causa efectos tóxicos como la hipoglucemia y falla hepática, diversos reportes en aguas residuales y naturales los han ubicado en diferentes países como Estados Unidos, Canadá, Alemania, Corea del sur, entre otros, mostrando su presencia persistente en el medio ambiente.

Debido al conocimiento de la presencia de fármacos desde hace ya varias décadas en las aguas superficiales, lodos, aguas residuales, etc. y su resistencia a la degradación por métodos convencionales, se degradará en este trabajo el acetaminofén un medicamento altamente soluble (1.4 g/L).

Para ello se utilizarán tecnologías acopladas con radiación solar y nuevos materiales fotocatalíticos a base de Bi_2O_3 dopados con Gd^{3+} , debido a que los lantánidos presentan buenas propiedades fotoluminiscentes lo cual aportará para disminuir aún más el band gap, haciendo a los fotocatalizadores más activos en la región de la luz visible. Actualmente solo existen investigaciones del Bi_2O_3 dopados con los siguientes lantánidos: Sm^{3+} , $\text{La}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$, Nd y Dy en la cual han mostrado buenos resultados para reducir la brecha energética y aumentar la fotoeficiencia.

Se espera que al dopar el Gd^{3+} entre a la red cristalina del Bi_2O_3 ya que posee un radio iónico muy similar al Bi^{3+} (0.97 y 0.96 Å respectivamente) como reportó Krishna Reddy y colaboradores [4], al dopar Bi_2O_3 con Sm^{3+} teniendo un radio iónico ligeramente mayor.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

En este capítulo se expone los resultados de diferentes investigaciones que nos indican la presencia de diferentes fármacos en las aguas, enfocándonos en el acetaminofén, principalmente en datos importantes como su continua aparición en las aguas, su persistencia en el ambiente y los diferentes métodos de degradación que se han implementado para dicho fármaco.

Además de que se presentan las diferentes propiedades del óxido de bismuto, el efecto que se presenta al ser dopados con lantánidos y de utilizar un agente templante como el Pluronic 123. Esta recopilación es importante ya que es la base de esta investigación y es fundamental para comprender los resultados obtenidos.

2.1 Contaminación de las aguas por productos farmacéuticos

Desde hace varias décadas se conoce la presencia de los fármacos en el medio acuático, estos incluyen una amplia gama de productos como son los antibióticos, hormonas, analgésicos, antiinflamatorios, reguladores de lípidos en la sangre, β -bloqueadores y medicamentos citostáticos, principalmente, la cual se encuentran clasificados también como contaminantes emergentes debido a su presencia persistente en el medio ambiente; generalmente se encuentran en las aguas superficiales, subterráneas, potable y residuales en concentraciones que oscilan desde los ng/L hasta los $\mu\text{g/L}$ [1]. En la Fig. 1 se puede observar las fuentes y destinos de diferentes contaminantes emergentes, así también en la Tabla 1 se enumera una lista de los diferentes productos farmacéuticos que normalmente se encuentran en el medio acuático.

Aunque las concentraciones de estos compuestos farmacéuticos no son muy elevadas, debido a su actividad biológica han mostrado tener efectos en organismos acuáticos por bioacumulación [5]. En fármacos como ácido clofíbrico, se ha demostrado efectos toxicológicos y multigeneracionales en algunas especies de peces como las carpas y el pez cebra [6, 7]. Metronidazol ha sido otro compuesto que se ha mostrado activo en peces e incluso se le ha asociado efectos cancerígenos, lo cual ha llevado a realizar estudios de aberraciones cromosómicas en pacientes tratados con este fármaco [8, 9].

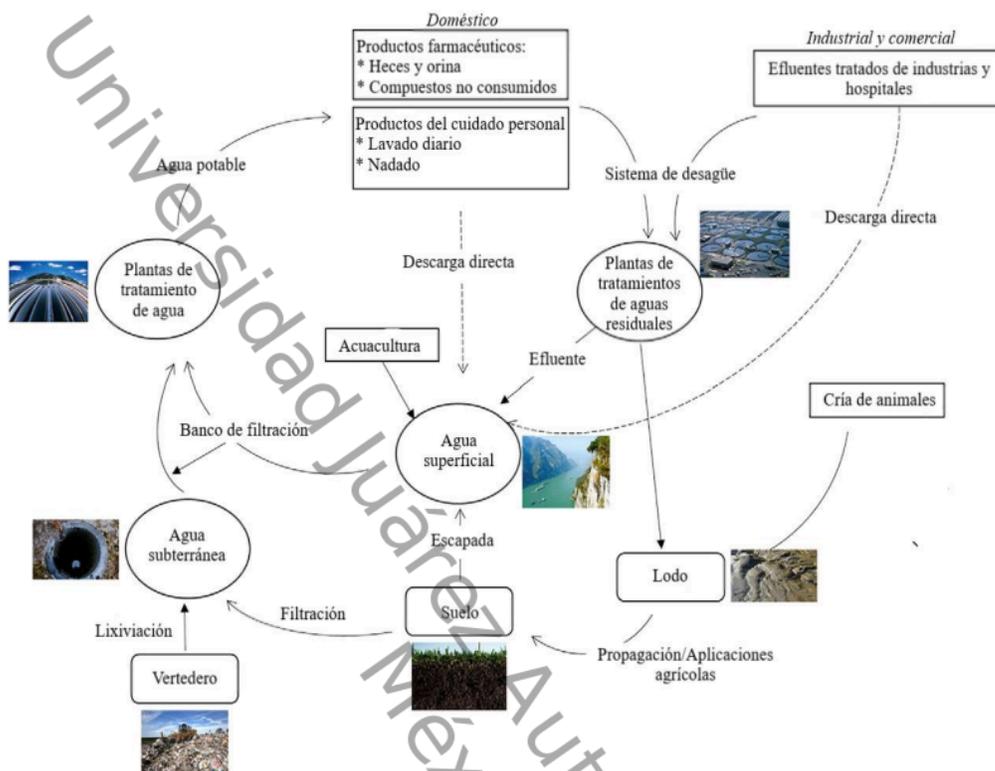


Fig. 1. Fuentes de contaminación por fármacos y productos del cuidado personal.

Adaptado de Yang, 2017 [1].

Tabla 1. Clases típicas de fármacos y sus compuestos representativos.

Modificado de Yang 2017 [1].

Fármaco	Compuesto representativo	Fármaco	Compuesto representativo
Antibióticos de amplio espectro	Levofloxacina Penicilina	β -bloqueadores	Metoprolol Propranolol
Hormonas	17- β -Estradiol Estrilol Estrone	Reguladores de lípidos en la sangre	Ácido clofibrico Gemfibrozilo
Antiinflamatorios no esteroides	Diclofenaco Ibuprofeno Naproxeno		

2.2 Acetaminofén

El 4-Acetamidophenol, mejor conocido como acetaminofén o paracetamol es el analgésico de venta libre más administrado, la dosis diaria es de 4 g por día y se ha llegado a considerar reducir esta dosis hasta 3.2 g máximo [10].

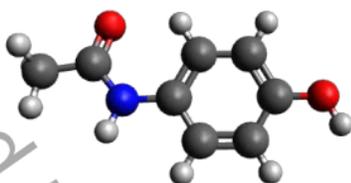


Fig. 2. Acetaminofén.

Se ha comercializado desde la década de 1950, tiene efecto analgésico y antipirético similar a la aspirina, se puede administrar por vía oral, rectal y en el 2010 se aprobó su administración por vía venosa, su vida media es de 2 a 3 horas y el efecto analgésico es de 4 a 6 horas, en dosis muy alta puede tener efectos tóxicos provocando una falla hepática, acidosis tubular renal e hipoglucemia [11].

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del acetaminofén (CAS: 103-90-2).

Propiedad	Dato
Peso molecular	151.165 g/mol
Punto de ebullición	>500°C
Punto de fusión	169-170°C
Solubilidad en agua a 20°C	1.4 g/L
Densidad relativa (agua=1)	1.293

2.3 Acetaminofén en las aguas

El acetaminofén pertenece al grupo de fármacos antiinflamatorios no esteroides y es uno de los compuestos que se encuentran normalmente en estudios en medios acuáticos, su tiempo de disipación oscila entre los 3.1-7 días. Ebele y colaboradores realizaron una recopilación en la cual muestran gráficamente las concentraciones de este grupo de fármacos en las aguas de distintos países (Fig. 3) [5].

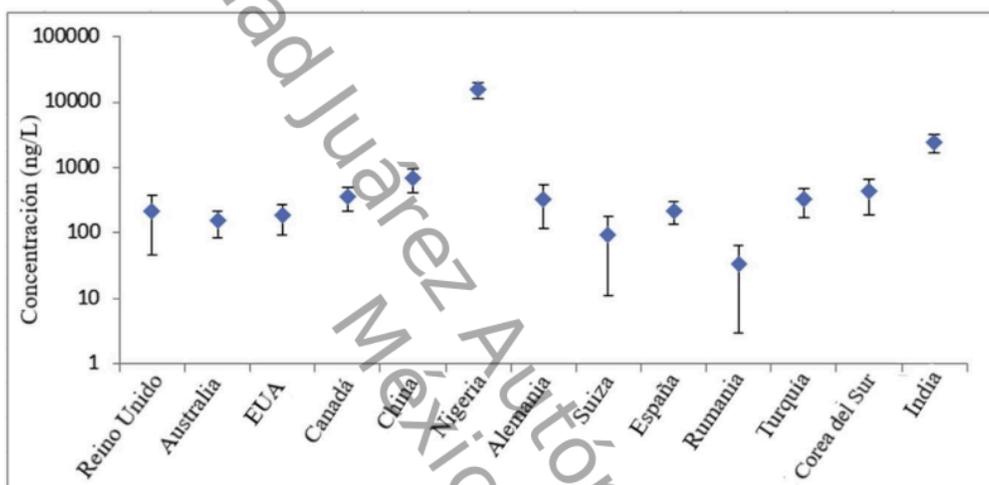


Fig. 3. Concentración de fármacos antiinflamatorios no esteroides en diferentes países. Adaptado de Ebele 2017 [5].

Se realizaron estudios en aguas costeras de Arabia Saudita, en donde se tomaron 26 muestras de 7 ubicaciones distintas, los resultados indican la presencia de 13 productos farmacéuticos y de cuidado personal, donde el acetaminofén fue uno de los fármacos identificados más abundantes, superando la concentración de 3000 ng/L (límite máximo de cuantificación en esa investigación) [12].

Birch y colaboradores hicieron un análisis de contaminantes emergentes en un estuario de Sydney, Australia, en la cual el acetaminofén fue el único fármaco que se detectó en todos los puntos de muestreo con un promedio de 17 ng/L [13].

Yan y colaboradores realizaron un revisión de productos farmacéuticos y del cuidado personal en plantas de tratamiento y en agua potable, la cual informan que estudios en aguas superficiales que reciben aguas residuales tratadas y no tratadas, las concentraciones de acetaminofén alcanzan los 13000 ng/L y en plantas de tratamiento de aguas residuales hasta los 6000 ng/L [1].

La presencia del acetaminofén en el medio acuático es evidente, está presente desde las aguas residuales, superficiales y potables, todo esto es preocupante debido al conocimiento de que los compuestos farmacéuticos tienen actividad biológica en seres vivos acuáticos y se ha comprobado en peces y algas, esto conlleva a la necesidad de implementar métodos para degradarlos.

2.4 Degradación del acetaminofén

Debido a su constante presencia en las aguas, su actividad farmacológica en organismos acuáticos y su resistencia a la degradación por métodos convencionales en plantas de tratamiento de aguas residuales, diferentes métodos han sido aplicados para la degradación del acetaminofén en los que se pueden encontrar: Reacción Fenton, electro-Fenton, Luz UV, degradación ultrasónica, catálisis heterogénea y fotocatalisis con luz solar, luz visible y luz UV, principalmente. Todos estos métodos pertenecen a los procesos de oxidación avanzada y en la cual la mayoría de estos usan el TiO_2 como material base para llevarlas a cabo.

El método de degradación fotocatalítica ha sido implementada para la degradación del acetaminofén, se han utilizado diversos materiales en las que el dióxido de titanio es el más usado mezclado con otros compuestos como por ejemplo: $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$, TiO_2 -grafito y $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, este último ha mostrado buenos resultados para el tratamiento de aguas con contaminantes orgánicos aunque no supera en conversión al TiO_2 puro, también se han identificado algunos intermediarios de reacción como lo son el 4-Acetamidaresorcinol, 4-acetamidocatecol, hidroquinona y 1, 2, 4-bencenotriol[14-16].

El uso de tierra rara como el lantano ha sido también utilizada para la degradación fotocatalítica del acetaminofén, un estudio en la cual el material base es ZnO , reveló que el dopaje con lantano además de disminuir el band gap aumenta considerablemente el porcentaje de degradación del acetaminofén [17].

El uso del óxido de bismuto para la degradación del acetaminofén en específico no es muy común. Pocas investigaciones se han llevado a cabo. Un estudio con la $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ bajo radiación de luz visible, llevada a cabo por Xin Xiao y colaboradores, reveló que el $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con morfología de nanoesferas, es más activo y con una conversión mayor que el $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ comercial, N-TiO_2 y el Degussa P25 [18]. Este estudio es importante debido a que demuestra que el óxido de bismuto puede ser una mejor alternativa que el TiO_2 (material más utilizado para degradar el acetaminofén por fotocatalisis).

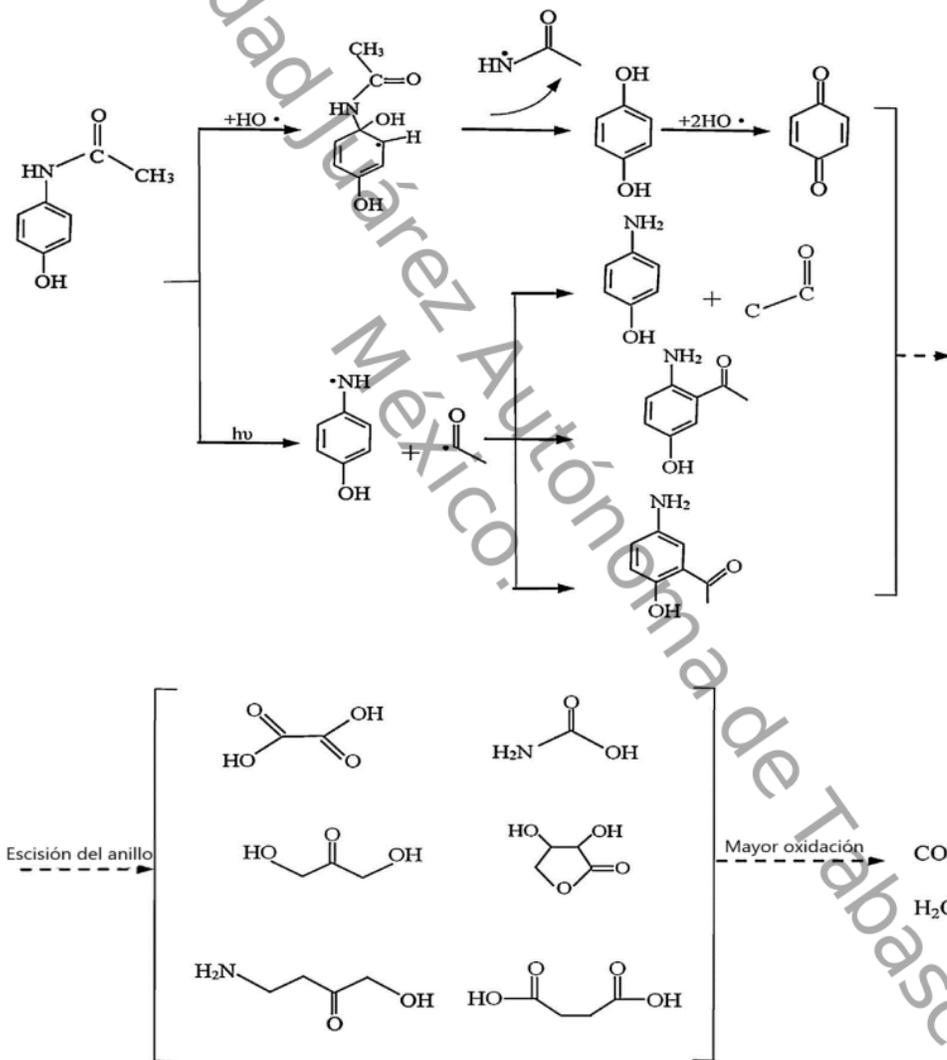


Fig. 4. Proposición de degradación del acetaminofén, adaptado de Chang, 2015 [14].

Aunque la degradación por fotocatalisis ha dado buenos resultados, el uso específico de la luz en el espectro visible se perfila como una mejor opción en la Tabla 3. Se presenta una comparación de los diferentes materiales y los rendimientos de reacción.

Tabla 3. Degradación del acetaminofén por fotocatalisis con luz visible.

Material	Tiempo (h)	[ACE] (ppm)	[CAT] (g/L)	Degradación (%)	$K \text{ min}^{-1}$	TOC (%)	Ref.
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	4	10	1	93.6	0.01387	89.5	[18]
$\text{In}_2\text{S}_3/\text{Zn}_2\text{GeO}_4$	6	5	1	95	0.00743	55	[19]
OVPTCN	2	5	0.5	96	0.025	79.5	[20]
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{TiO}_2$	9	15	1	100	0.00729	-	[21]
La/ZnO	3	100	1	99	-	85	[17]
$\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	4	5	1	95	-	-	[22]

2.5 Fotocatálisis

La fotocatalisis utiliza un material (fotocatalizador) que transforma la luz en energía química para realizar un trabajo, como convertir un compuesto químico a otro sin que este material sufra algún cambio. El fenómeno general que se lleva a cabo en el fotocatalizador es la separación de carga, por medio de la excitación de un electrón de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB) en un semiconductor, esta excitación se lleva a cabo por medio de fotones de energía. Estas separaciones de carga (electrones y huecos) pueden estar disponibles para la reacción química y promover la reducción y oxidación. Con lo anterior, un semiconductor puede actuar como un reductor u oxidante. Bajo condiciones estables estas reacciones deben ocurrir simultáneamente para que no se rompa el ciclo de la recombinación de electrones [23].

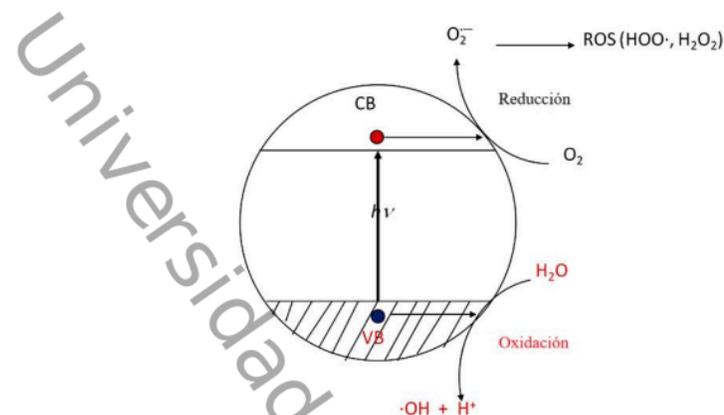


Fig. 5. Proceso de reducción y oxidación en un semiconductor. Adaptado de Suib, 2013 [23].

Los semiconductores con diferentes energías de banda prohibida reducen la recombinación de carga, la separación de carga mejora notablemente de la unión dentro de los semiconductores, el gradiente de la posición de CB y VB del mismo material facilita la transferencia de los portadores de carga y conducen a la recombinación mínima.

Los fotocatalizadores de la homounión juegan un papel importante ya que aumenta la actividad fotocatalítica, uno de los ejemplos de este tipo de materiales se presenta en el óxido de bismuto (Bi_2O_3) [24].

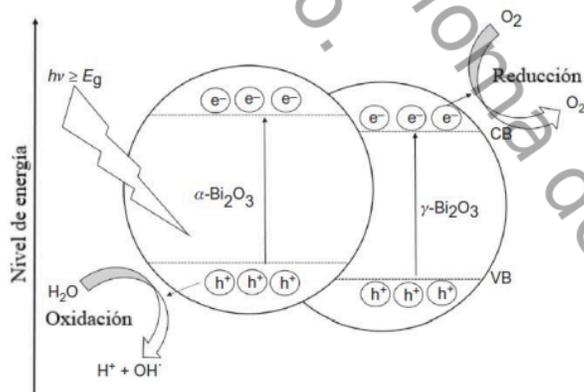
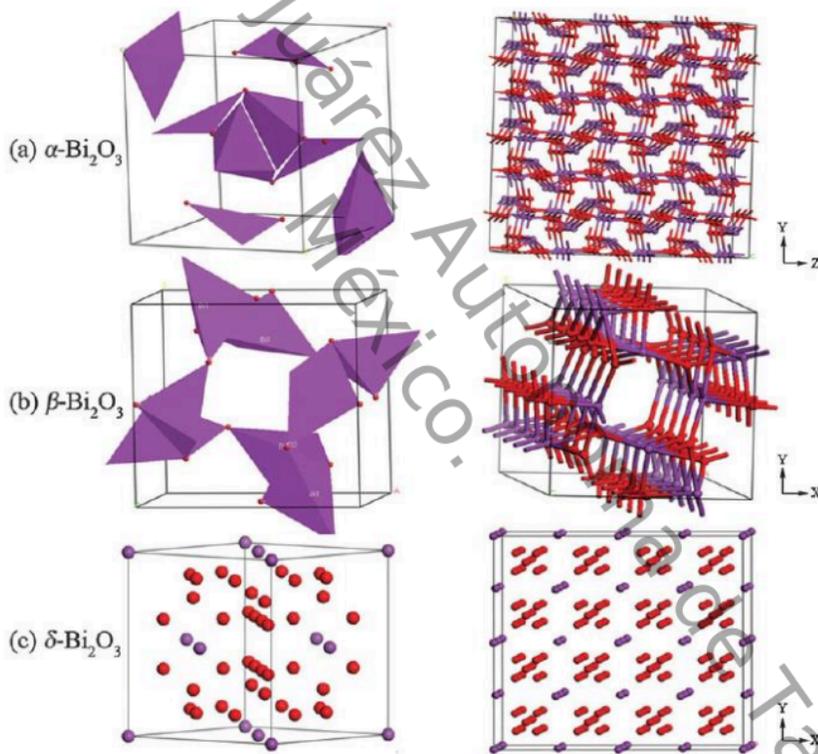


Fig. 6. Homojunción de $\alpha/\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ crecido por método hidrotermal.

Adaptado de Pawar, 2015 [24].

1 2.6 Óxido de bismuto

El óxido de bismuto es un semiconductor que ha llamado la atención debido a las diferentes fases cristalinas que presenta así también por tener un amplio intervalo de banda y una buena fotoconductividad, se conocen cuatro polimorfos principales: α (monoclínico), β (tetragonal), γ (cúbico centrado en el cuerpo) y δ (cúbico centrado en la cara). Se han reportado varias estrategias de síntesis como lo son el método sol-gel, cristalización, precipitación, síntesis asistida con microondas, entre otros, la cual se han obtenido diferentes morfologías algunas de ellas son las nanoparticulas, películas delgadas, varillas, microfiores, nanotubos, etc [25].



1
Figura 7. Esquema de la estructura cristalina de los polimorfos del Bi_2O_3 : (a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, (b) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, (c) $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [26].

1
Tabla 4. Parámetros de red, band gaps y áreas de superficie BET de los polimorfos de Bi_2O_3 [26].

Muestra	Estructura cristalina	Grupo espacial	Parámetro de red	E_g/eV	d/nm^a	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	Monoclínica	P21/c	a=5.849 Å b=8.165 Å c=7.509 Å $\gamma=113.0^\circ$	2.80	80.8	1.10
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	Tetraonal	P421c	a=7.731 Å b=5.628 Å	2.48	47.1	8.55
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	Cúbica	Fm3m	a=5.520 Å	3.01	19.3	39.2

Cheng y colaboradores, sintetizaron tres polimorfos de Bi_2O_3 , las fases de las muestras preparadas se confirmaron mediante difracción de rayos X obteniendo $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, y $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con un band gap (energía de banda prohibida) de 2.80, 2.48 y 3.01 eV, respectivamente. La actividad fotocatalítica se investigó por la descomposición de naranja de metilo y 4-clorofenol bajo irradiación visible a temperatura ambiente. Se observó que $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ muestra mucho mayor rendimiento fotocatalítica que P25-N dopada. Entre los tres polimorfos de Bi_2O_3 , las actividades fotocatalítica siguió el orden: $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [26].

1
Oudghiri-Hassani y colaboradores sintetizaron fotocatalizadores de bismuto utilizando una mezcla de complejos de oxalato, lograron obtener $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ correspondiente a una estructura monoclinica con tamaños de partículas de 150 nm, se observó que fue eficiente para la degradación de rodamina B con radiación UV[27]. Zang y colaboradores obtuvieron el $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en forma de nano laminas haciendo reaccionar el nitrato de bismuto y ácido acético para obtener bismutito de acetato (BiOAc) el cual fue calcinado a 250°C , este material presento un band gap de 2.5 eV mostrando una buena actividad fotocatalítica bajo un simulador solar para la degradación de rodamina B [28]. Además de fotocatalizadores también se han sintetizado los óxidos de bismuto con otros fines, Huang y colaboradores sintetizaron nanopartículas de Bi_2O_3 con el fin de utilizarlos como pseudocapacitores, 1
siguieron para la síntesis el método sol-gel y lograron obtener el $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con una estructura tetragonal pura y la formación de varillas con un diámetro de 10 nm [29].

2.7 Óxido de bismuto dopado con tierras raras

Los lantánidos presentan buenas propiedades fotoluminiscentes lo cual es útil en la modificación del band gap, haciendo a los fotocatalizadores más activos en la región de la luz visible. Actualmente solo existen investigaciones del Bi_2O_3 dopados con los siguientes lantánidos: Sm^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Nd y Dy en la cual han mostrado buenos resultados para reducir la brecha energética y aumentar la fotoeficiencia [3, 4, 30, 31].

Se espera que al dopar con el Gd^{3+} , este se incorpore isomórficamente en sustitución del bismuto de la red cristalina del Bi_2O_3 ya que el Gd^{3+} posee un radio iónico muy similar al Bi^{3+} (0.97 y 0.96 Å respectivamente) como reportó Krishna Reddy y colaboradores[4] al dopar Bi_2O_3 con Sm^{3+} teniendo un radio iónico ligeramente mayor.

M. Drache, y colaboradores [32], sintetizaron una muestra de Bi-Ln-O por medio de un proceso largo de temperatura y aplicando el método de refinamiento Rietveld encontraron una estructura tipo BCC de composición $\text{Bi}_{0.65}\text{Gd}_{0.35}\text{O}_{1.5}$ al utilizar Gd^{3+} (figura 8). Estos resultados son excelentes referencias para el inicio de nuestra investigación, ya que de acuerdo a la elevada composición química de los metales este sistema sugiere un comportamiento como una mezcla de óxidos mixtos y no como una impureza dopante por parte del Gd^{3+} .

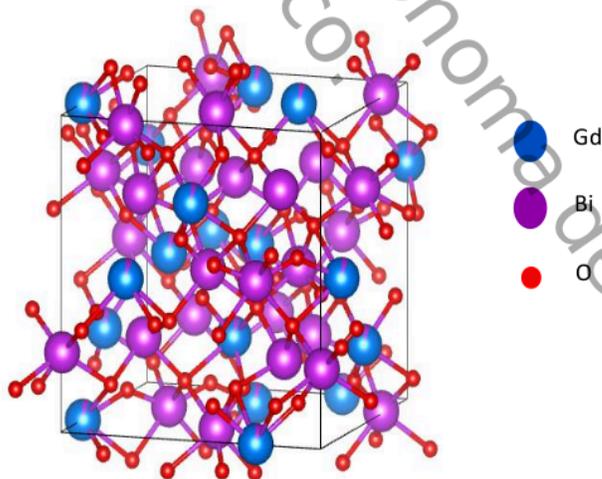


Figura 8. Celda unitaria BCC del sistema $\text{Bi}_{0.65}\text{Gd}_{0.35}\text{O}_{1.5}$ [28].

Waseem Raza y colaboradores [30], sintetizaron catalizadores de Bi_2O_3 dopados con Ce y Nd, en sus resultados se observó 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 reportando que las muestras dopadas mostraron una mejor descomposición fotocatalítica para moléculas orgánicas que la muestra pura.

En el 2016 Shuangshuang Xue y colaboradores [3], codoparon Bi_2O_3 con Ln-Ce en la cual se observó un aumento del área específica, un cambio de fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoclínica) a $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal) y un aumento del band gap del 2.56 a 2.57-2.67 eV para las muestras dopadas. Aunque se observa un aumento en el band gap las muestras dopadas con Ln y Ce mostraron una mayor actividad fotocatalítica.

Krishna Reddy y colaboradores [4], sintetizaron catalizadores de Bi_2O_3 dopados al 0.5, 1 y 2% con Sm^{3+} reportándose una mezcla de fases $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoclínica) y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, un aumento del área específica para las muestras dopadas y una disminución del band gap de 2.82 a 2.0 eV, además de mostrar una mejor degradación fotocatalítica.

Zhang Li y colaboradores [31], doparon el Bi_2O_3 con Dy, reportaron el aumento del área específica, la disminución del band gap de 2.69 a 2.23 eV, disminución del tamaño de partícula y un aumento en la fotoactividad catalítica.

Los distintos reportes demuestran que diferentes lantánidos como dopantes en los óxidos de bismuto tienen efectos en la disminución del band gap, un aumento del área específica y una buena actividad fotocatalítica para degradar moléculas orgánicas.

Por lo anterior se espera que al dopar el óxido de bismuto con gadolinio, el material presente una disminución en su band gap y aumente su fotoactividad mostrando un porcentaje de degradación del fármaco (acetaminofén) mayor que el óxido de bismuto sin dopar. Además se espera que el gadolinio entre en la red como se ha mostrado para otras tierras raras y genere un efecto de plasmón como sucede al dopar óxidos con metales nobles.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los reactivos, las etapas a seguir para la síntesis, las especificaciones para la caracterización de los materiales, los datos importantes y condiciones de reacción para la evaluación de los fotocatalizadores en la degradación del acetaminofén variando dos condiciones importantes como lo son la masa del fotocatalizador y la concentración de la solución.

3.1 Reactivos

Para la síntesis de los materiales y evaluación fotocatalítica se utilizaron los siguientes químicos y reactivos: Nitrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), nitrato de gadolinio ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ácido nítrico (HNO_3), Pluronic 123 (copolímero tribloque, poli (etilenglicol) -bloque- poli (propilenglicol) -bloque- poli (etilenglicol)), estándar de acetaminofén (4-Acetamidophenol), todos marca Sigma-Aldrich. Además se utilizó agua Milli-Q para llevar a cabo la preparación de soluciones en la síntesis y reacción.

3.2 Síntesis de fotocatalizadores

Se realizaron cálculos para obtener 25 gramos de cada lote de fotocatalizadores (sin dopar, 0.5 y 1% de Gd^{3+} p/p), la síntesis de todos los materiales se llevaron a cabo por el método hidrotérmico que se describe más adelante, posteriormente se calcinaron a diferentes temperaturas (300, 350, 450, 500 y 600 °C). En esta síntesis se implementa el Pluronic 123 como agente estructurante.

3.2.1 Método hidrotérmico

- 1.- Disolver 20.6 g. de Pluronic en 482.8 ml de agua destilada y agregar 321.8 g de HNO_3 0.5 M en un bote de polipropileno agitar a temperatura ambiente hasta disolver el Pluronic. Posteriormente la disolución se calienta a 35°C y se agito a 600 rpm.
- 2.- Agregar después de 4 h. 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 . Agitar vigorosamente durante un minuto a 900 rpm, posteriormente se deja en agitación moderada (600 rpm) durante 24 h.

3.- Pasados, las 24 h, se coloca el bote cerrado herméticamente en una estufa a 80°C durante 72 h (tratamiento hidrotérmico).

4.- El producto obtenido se filtra, lava con abundante agua destilada hasta obtener un pH neutro, seca a temperatura ambiente y calcina ($300, 350, 450, 500$ y 600°C) durante 6 h con una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.2.2 Dopamiento con Gd^{3+} al 0.5 y 1% p/p

El dopado con Gd^{3+} se hizo de manera *in situ*, para ello se disolvió la cantidad deseada de precursor en agua Milli-Q y goteo lentamente justo después de terminar de agregar la solución de bismuto, el cual está en el punto 2 del método hidrotérmico. A continuación, se muestra el cálculo para obtener la cantidad de precursor de gadolinio utilizado para dopar al 0.5 % p/p. Cabe señalar que para al 1% se añadió el doble de precursor del cálculo mostrado.

Para dopado de 0.5 % de Gd^{3+} p/p:

$$0.5\% \text{ de } \text{Gd}^{3+} \left(\frac{25 \text{ g de } \text{Bi}_2\text{O}_3}{100\%} \right) = 0.125 \text{ g de } \text{Gd}^{3+}$$

$$451.36 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ precursor de } \text{Gd}^{3+} \left(\frac{0.125 \text{ g de } \text{Gd}^{3+}}{157.25 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de } \text{Gd}^{3+}} \right) \\ = 0.36 \text{ g de precursor de } \text{Gd}^{3+}$$

3.3 Caracterización de los fotocatalizadores

A continuación se expone detalladamente las condiciones y equipos utilizados para las diferentes caracterizaciones de los fotocatalizadores sintetizados. Los análisis se llevaron a cabo en el Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV) Chihuahua, Chihuahua y en la Universidad Autónoma de Nuevo León.

3.3.1 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC)

Mediante la variación de la masa respecto a la temperatura, se obtuvieron las temperaturas de transformación de fases cristalográficas, pérdida del copolímero y estabilidad térmica de la muestra. Este análisis se llevó a cabo en un TGA TA Q500 con una muestra de peso de 18 mg aproximadamente, con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta obtener una temperatura de 980°C .

3.3.2 Fisisorción de nitrógeno (BET)

A partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los materiales sintetizados se determinó su superficie específica, volumen de poros y tamaño de poro. Las medidas se llevaron a cabo en un sorptómetro *Autosorb-1c, Gas Sorption System*. Antes de las mediciones, las muestras fueron desgasificadas a 350°C durante 2 horas. Esto nos dio información importante sobre el aumento o disminución del área específica al dopar los materiales y saber si el área es significativa al momento de evaluar la fotoactividad.

5

3.3.3 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de Difracción de Rayos X nos proporciona información importante ya que mostró las fases cristalográficas obtenidas para todas las muestras a diferentes temperaturas de calcinación. Las medidas se llevaron a cabo en un difractor marca *PANalytical X'pert PRO*, con un detector X'Celerator y utilizando un ánodo de Cu de radiación $K\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$). El barrido abarcó desde los 10° hasta los 70° en el ángulo 2θ . Las estructuras cristalinas fueron identificadas mediante el uso de la biblioteca JCPDS.

1

3.3.4 Espectrometría UV-Vis con reflectancia difusa

Los espectros de absorción del UV-Vis de los materiales sintetizados se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro *Evolution 220 Thermo* con esfera de integración la cual se llevó a cabo en el rango de los 200 a 800 nm. Los datos fueron tratados por la función modificada de

Kubelka-Mun para obtener los valores del band gap y observar las diferencias entre las muestras.

3.3.5 Microscopia electrónica de barrido de alta resolución (SEM-EDS)

Se ha empleado la técnica SEM (por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*) para determinar la morfología y microanálisis EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) en un microscopio electrónico de barrido marca *JEM-2200-FS*. La muestra se soportó en una rejilla de cobre recubierta con carbón para realizar el análisis. Esto nos ayudó a identificar la morfología y de la composición del material.

3.3.6 Espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS)

Los espectros XPS, utilizados para investigar el estado de oxidación, se registraron en un PHI 5000 Versa Probe II con ánodo Al-K α (1486.6 eV) (25 W, 15 kV). Las energías de unión se calibraron usando el pico de C 1s de carbono a 284,6 eV.

3.4 Evaluación fotocatalítica en un simulador solar Suntest CPS+

A continuación se detallan las condiciones de reacción en la degradación del acetaminofén, las condiciones de operación del simulador solar, el seguimiento de la reacción, el cálculo cinético y el análisis de mineralización.

12 2 Sistema Suntest CPS+

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de vidrio el cual contenía 200 ml de solución de acetaminofén (5, 10 y 15 ppm), diferentes cantidades de fotocatalizador (50, 100 y 200 mg), controlando la temperatura del agua a 25 °C, burbujeo de aire (60 ml/seg), agitación magnética (600 rpm) y el cual estaba colocado dentro de la caja del simulador solar. Este simulador solar marca Atlas (Fig. 9) contiene una lámpara de xenón refrigerada por aire de 1.5 kW, una irradiancia de 400 W m⁻² con un rango de longitud de onda de emisión de 300-800 nm. La fotodegradación se llevó a cabo en un lapso de 3 horas, tomando muestras líquidas cada hora.

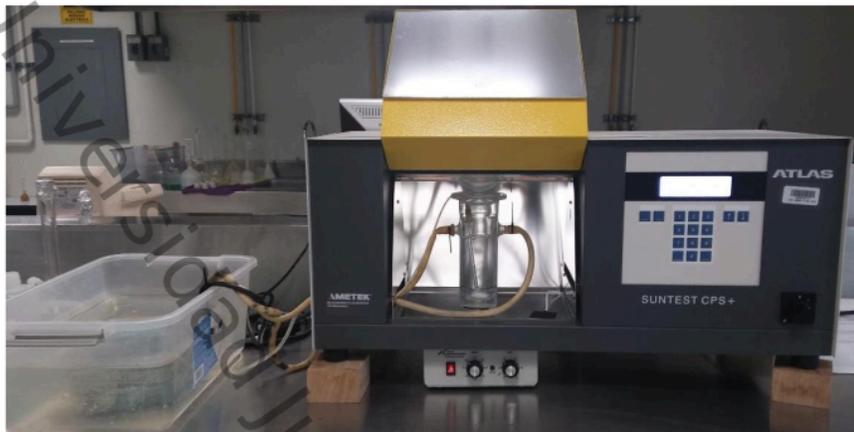


Fig. 9. Sistema de reacción en el simulador solar SUNTEST CPS +.

3.4.2 Espectrofotometría UV-Vis

El seguimiento de la reacción se siguió por espectrofotometría UV-vis, para ello se muestreo el tiempo 0, absorción, 1, 2 y 3 horas. Para eliminar residuos del fotocatalizador, la muestra se hacía pasar por un filtro de $3\ \mu\text{m}$. las mediciones se hicieron en un rango de los 200-800 nm con un tamaño de paso de 1 nm, la longitud de onda del acetaminofén se sitúa a los 243 nm.

3.4.3 Evaluación cinética

Para la evaluación cinética se tomó en cuenta que se ajustó a una reacción de pseudo primer orden. Para hacer la optimización de la masa de fotocatalizador a utilizar se elaboró una gráfica de $\ln \frac{C_0}{C}$ vs tiempo en la cual se incluyen reacciones con las tres series (sin dopar, 0.5 y 1% p/p en Gd^{3+}), con masas de fotocatalizador de 50, 100 y 200 mg/200 ml de solución a una concentración de acetaminofén de 10 ppm; posteriormente se obtuvo la ecuación de la recta para cada reacción en donde el valor de la pendiente corresponde a la constante cinética, con este valor se realizó otra grafica de $k\ \text{min}^{-1}$ vs masa de fotocatalizador en la cual se ve claramente la concentración de masa óptima.

Posteriormente se hicieron los cálculos de las velocidades de reacción, para los fotocatalizadores que mostraron una constante cinética mejor, variando la concentración de

la solución de acetaminofén de 5, 10 y 15 ppm. Estas degradaciones también se ajustaron a una reacción de pseudo-primer orden.

3.4.4 Carbón orgánico total (COT)

Se utilizó el análisis COT para obtener el porcentaje de conversión a CO_2 y H_2O (mineralización) en las reacciones de degradación del acetaminofén para ello se utilizó un equipo *Shimadzu TOC-L*, con un método de medida de oxidación catalítica por combustión a 680°C y un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR). El intervalo de cuantificación se sitió entre 0.03 y 1000 mg C/L, utilizando viales de 10 mL. El análisis se llevó a cabo para las reacciones que mostraron un mayor porcentaje de degradación al momento de hacer el estudio variando la concentración del acetaminofén.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se exponen los resultados derivados de las diferentes caracterizaciones realizadas a los fotocatalizadores. Se discute las diferentes propiedades encontradas comparándolas con las diversas investigaciones realizadas al óxido de bismuto. Además se muestran las gráficas y resultados cinéticos calculados a partir de los datos recabados en la evaluación de la degradación del acetaminofén con el óxido de bismuto sin dopar y dopados con gadolinio. Por último se muestra el porcentaje de mineralización de las reacciones que mostraron un mayor porcentaje de degradación.

Tabla 5. Fotocatalizadores sintetizados de óxido de bismuto y dopados.

Bi_2O_3 - sin dopar	Bi_2O_3 - 0.5 % en Gd^{3+}	Bi_2O_3 - 1 % en Gd^{3+}	
Bi_2O_3 -300 °C	$\text{Bi}_2\text{O}_3/0.5$ % Gd^{3+} -300 °C	$\text{Bi}_2\text{O}_3/1$ % Gd^{3+} -300 °C	
Bi_2O_3 -350 °C	$\text{Bi}_2\text{O}_3/0.5$ % Gd^{3+} -350 °C	$\text{Bi}_2\text{O}_3/1$ % Gd^{3+} -350 °C	
Bi_2O_3 -450 °C	$\text{Bi}_2\text{O}_3/0.5$ % Gd^{3+} -450 °C	$\text{Bi}_2\text{O}_3/1$ % Gd^{3+} -450 °C	
Bi_2O_3 -500 °C	$\text{Bi}_2\text{O}_3/0.5$ % Gd^{3+} -500 °C	$\text{Bi}_2\text{O}_3/1$ % Gd^{3+} -500 °C	
Bi_2O_3 -600 °C	$\text{Bi}_2\text{O}_3/0.5$ % Gd^{3+} -600 °C	$\text{Bi}_2\text{O}_3/1$ % Gd^{3+} -600 °C	

4.1 Estabilidad térmica y temperatura de cristalización (TGS-DSC)

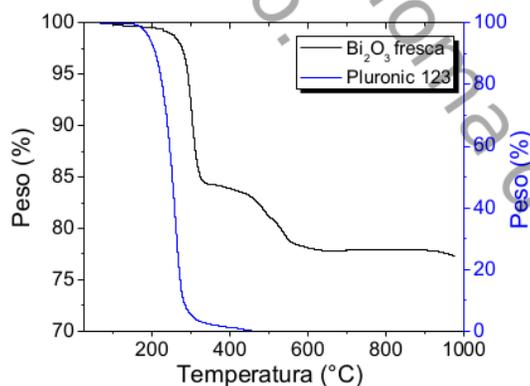


Fig. 10. TGA de muestras de Bi_2O_3 pura y Pluronic 123.

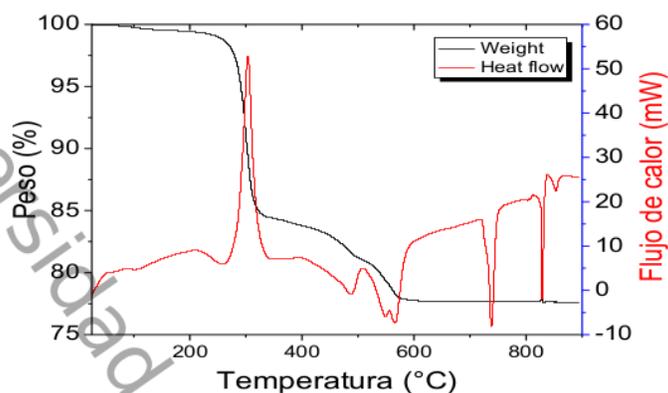


Fig. 11. TGA-DSC de Bi_2O_3 pura.

En la Fig. 10 se presenta el termograma del Pluronic 123 puro, utilizado como referencia para saber el rango de temperatura de degradación del agente templante. Se observa también un termograma del tipo de descomposición en etapas múltiples para la muestra pura de Bi_2O_3 , donde se ve una pérdida de peso del 3%, desde la temperatura ambiente hasta en un rango inferior a 200 °C, y se atribuye a la pérdida de agua, solvente y residuos volátiles los cuales se le asocian a la eliminación de la materia orgánica que corresponde principalmente a Pluronic 123, lo anterior se confirma con el termograma de referencia y por varias investigaciones para ese rango de temperatura [33-35]. Posteriormente, se observa una disminución entre el rango de 280-310 °C donde ocurre el cambio de fase amorfa a fase cristalina; se aprecia un mayor porcentaje (22%). Esto era de esperarse por el remanente orgánico del Pluronic 123. Esto se comprobó determinando el carbono orgánico disuelto en suspensiones de los fotocatalizadores indicando una calcinación incompleta a 490 °C.

En la Fig. 11 se presentan los análisis TGA-DSC, en el se puede observar un pico exotérmico entre 250 y 350 °C debido al cambio de energía asociado a la transformación de la fase amorfa a la fase cristalina del Bi_2O_3 . También se puede observar un evento antes de los 400 °C en donde la cresta del pico no es muy definido tal como sí ocurre en otras investigaciones cuando solo se obtiene a esas temperatura la formación de la fase metaestable β del Bi_2O_3 ; este fenómeno del relajamiento del pico exotérmico hasta los 300 °C en el análisis TGA-DSC da evidencia del efecto de la mezcla de fases α y β del Bi_2O_3 . Además se corrobora con los

resultados de difracción de rayos X en el rango de temperatura de 300 a 450 °C. Finalmente, en estos análisis se obtiene por encima de los 450 °C la fase α del óxido de mayor estabilidad. En el presente trabajo, se realizaron diferentes pruebas experimentales de calcinación de 300 a 500 °C hasta obtener la mayor pureza de la fase β y se estableció 350 °C como la temperatura óptima de calcinación.

4.2 Área específica (BET)

Las isothermas de adsorción-desorción de todos los fotocatalizadores para una mejor comparación se muestran en la Fig. 12. Todas presentan una isoterma del tipo IV y se observa la presencia de un lazo de histéresis del tipo H3 de acuerdo a la clasificación IUPAC, el cual es característico para aglomerados de poros de placas paralelas. Hay una fuerte absorción en el rango de 0.8-1 P/P_0 que representa la existencia de mesoporos y macroporos en forma de rejillas como ya ha sido reportado anteriormente [36]. Han presentado tener una superficie específica baja (0.1-7 m^2/g) lo cual coincide con análisis hecho a estos compuestos en otras investigaciones [26, 37].

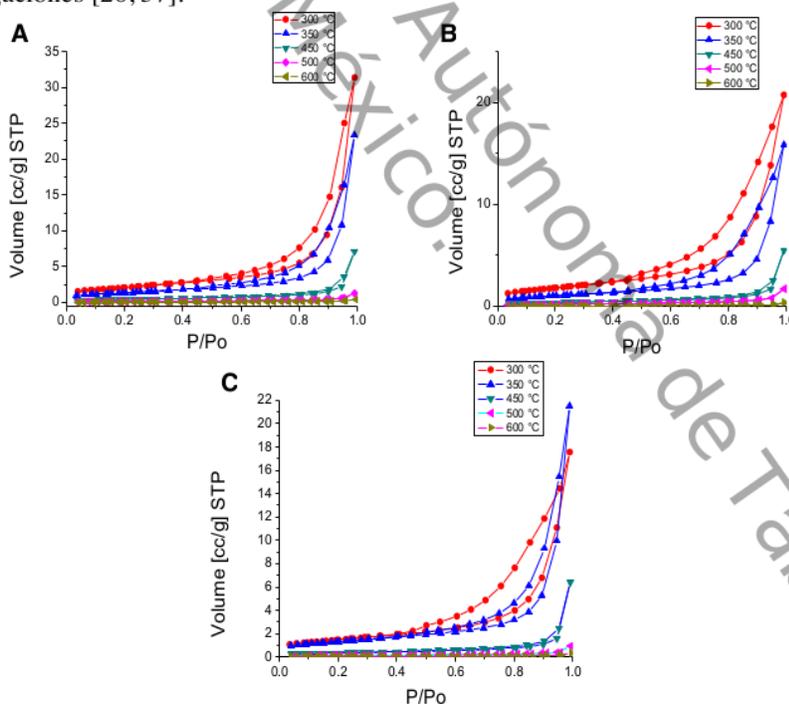


Fig. 12. Isothermas de adsorción-desorción de los fotocatalizadores de Bi_2O_3 calcinadas a diferentes temperaturas, A) sin dopar; B) $\text{Bi}_2\text{O}_3/0.5\% \text{Gd}^{3+}$; C) $\text{Bi}_2\text{O}_3/1\% \text{Gd}^{3+}$.

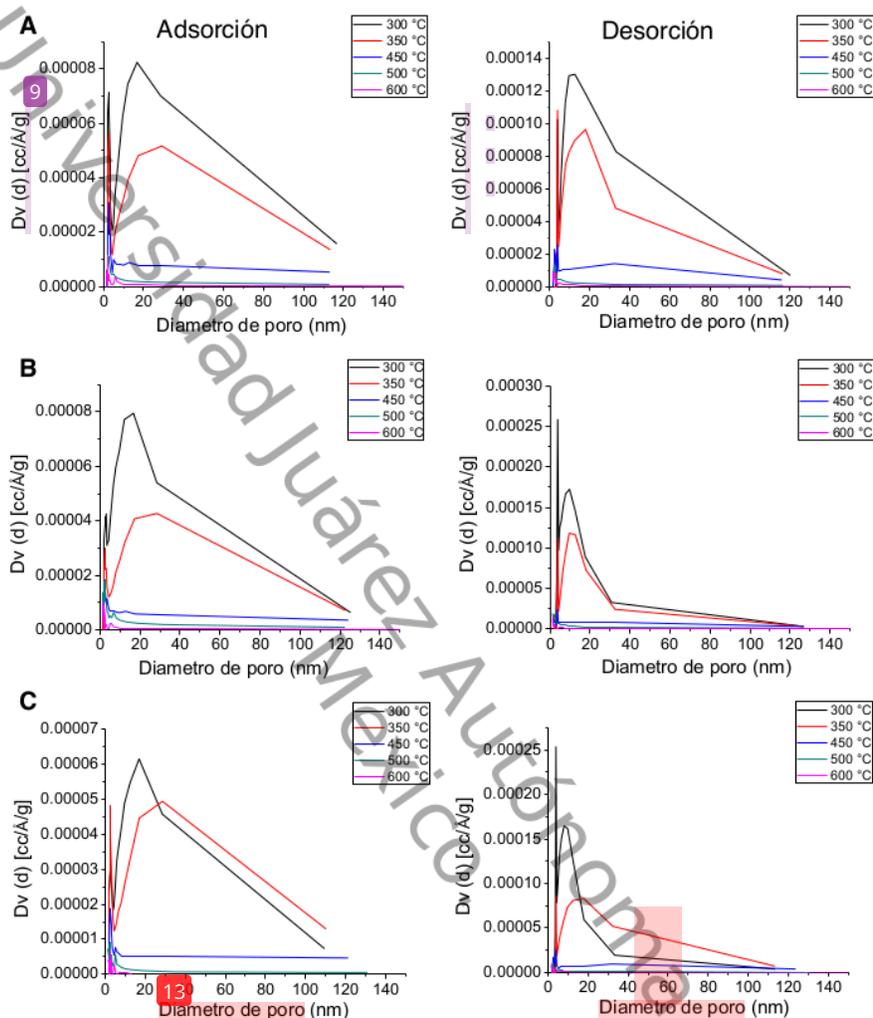


Fig. 13. Diámetro de poro de los fotocatalizadores de Bi_2O_3 calcinadas a diferentes temperaturas, A) sin dopar; B) $\text{Bi}_2\text{O}_3/0.5\% \text{Gd}^{3+}$; C) $\text{Bi}_2\text{O}_3/1\% \text{Gd}^{3+}$.

En todos los materiales el diámetro de poro está en el rango de mesoporoso-macroporoso, con un intervalo muy amplio que comprende desde los 2 hasta los 100 nm, valores que se aproximan otras investigaciones para el $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\alpha,\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, fases que se presentan en los materiales sintetizados en esta investigación [38]. El promedio va aumentando hacia los 2 nm conforme la temperatura de calcinación aumenta (Fig. 13) y que tiene relación con el tipo de poro y la disminución de la superficie específica mostrada en la Tabla 6.

Tabla 6. Superficie específica de los fotocatalizadores.

Muestra	Temperatura de calcinación	S_{BET} (m^2/g)
Bi_2O_3	300 °C	7.500
	350 °C	4.837
	450 °C	1.520
	500 °C	0.5329
	600 °C	0.1742
$\text{Bi}_2\text{O}_3/0.5$ % p/p en Gd^{3+}	300 °C	6.467
	350 °C	3.671
	450 °C	1.223
	500 °C	0.6581
$\text{Bi}_2\text{O}_3/1$ % p/p en Gd^{3+}	300 °C	0.1143
	350 °C	5.207
	450 °C	4.650
	500 °C	1.155
	600 °C	0.3778
	600 °C	0.1078

4.3 Estructura cristalina (DRX)

Las estructuras cristalinas de todos los fotocatalizadores fueron identificados con la biblioteca JCPDS, los números de las tarjetas aparece en la Tabla 7, además se corroboraron las estructuras con el software Jade6 para una mejor interpretación de los resultados, en la Fig. 14 se presenta un ejemplo de la comparación de una muestra con patrón de difracción presente en el software.

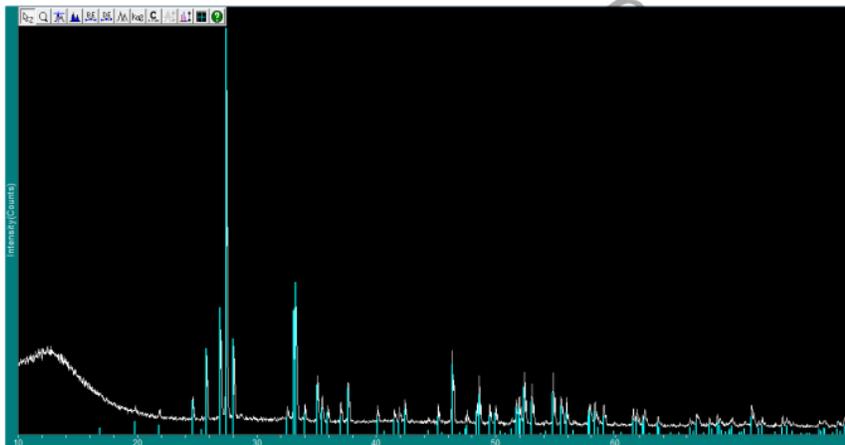
Fig. 14. Fotocatalizador Bi_2O_3 -600 °C analizado en el software Jade6.

Tabla 7. Datos de las estructuras del oxido de bismuto.

Fase	Estructura	2 Theta	(h k l)	Tarjeta JCPDS
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	Monoclínica	25.7, 26.9, 27.3, 33.2 y 46.3	(0 0 2), (-1 1 2), (-1 2 1), (-2 0 2) y (2 2 1)	71-0465
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	Tetragonal	27.9, 30.2, 31.7, 32.6 y 46.2	(2 0 1), (2 1 1), (0 0 2), (2 2 0) y (2 2 2)	27-0050

3 En la Fig. 15 se muestran los patrones de difracción para los fotocatalizadores de Bi_2O_3 sin dopar, a un costado de cada patrón se observan sus fases correspondientes, siendo las fases $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ las que se presentan en toda la serie que va desde los 300-600°C respecto a la temperatura de calcinación. Aunque se ha realizado en otras investigaciones la síntesis de estos materiales por diferentes métodos (sol-gel, hidrotérmico, cristalización, precipitación, Pechini, entre otros), se ha observado que cada fase, dependiendo el método, se puede obtener a un rango de temperatura diferente, pero las fases α y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ son las más comunes a obtener a temperaturas bajas y calcinando desde los 300 a 600 °C como lo demuestran diversas investigaciones [33, 39-41].

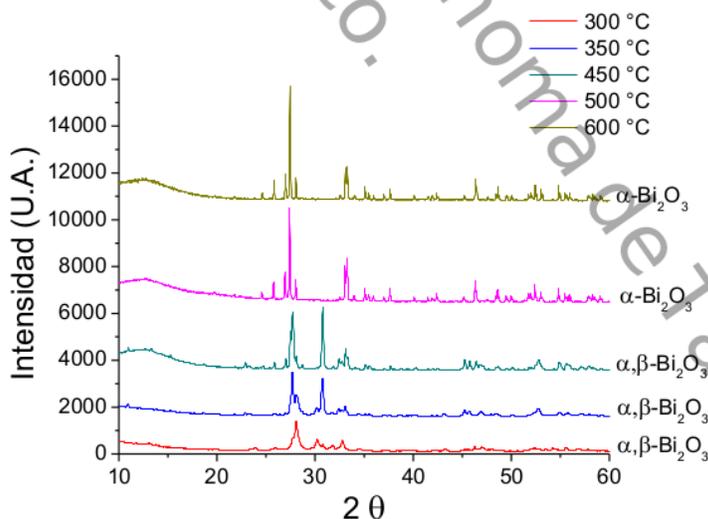


Fig. 15. DRX de los fotocatalizadores de Bi_2O_3 sin dopante.

Los fotocatalizadores dopados, como se observa en la Fig. 16, presentaron las mismas fases que las sintetizadas sin dopante. Se analizaron con la biblioteca JCPDS y programa Jade6 con el fin de buscar la presencia o formación de otra estructura causada por el Gadolinio (Gd^{3+}), ya sea en su forma de Gd_2O_3 , Gd^0 , Gd^{3+} o cualquier otra estructura posible, la cual no se encontró. Durante el análisis, solamente se detectó la presencia del óxido de bismuto en las dos fases y mezcla de fases encontradas en esta investigación.

La ausencia del dopante en los espectros de difracción, se le puede atribuir a el bajo porcentaje de dopante (0,5 y 1%), como ha sido reportado al momento de dopar el Bi_2O_3 con otros lantánidos como Sm, La, Ce, Nd, Dy y Er en porcentajes de dopantes similares [3, 4, 31, 42, 43]. Además, el radio iónico del Gd^{3+} es similar al del Bi^{3+} (0.97 y 0.96 Å respectivamente), pudiendo sustituir a un átomo de Bi^{3+} y entrar a la red cristalina como ya ha sido reportado con otro lantánido como el Sm^{3+} en el óxido de bismuto [4].

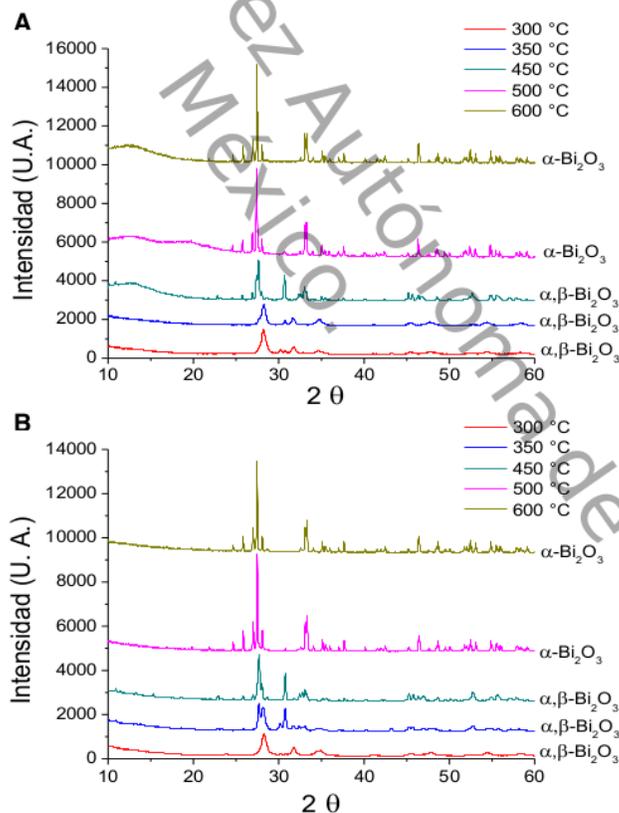


Fig. 16. DRX de los fotocatalizadores, A) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-0.5 \% Gd}^{3+}$; B) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-1 \% Gd}^{3+}$.

1 4.4 Cálculo de la energía de banda prohibida (BAND GAP)

Para el cálculo de la energía de banda prohibida se midieron los espectros de todos los fotocatalizadores de acuerdo a la función $F(R)$ de Kubelka-Munk en un rango de 200-800 nm. Para obtener los valores de energía primero se trataron y graficaron los datos de reflectancia difusa medidos en $F(R)$ de acuerdo a la ecuación modificada de Kubelka-Munk ($F(R) \cdot h\nu^{1/2}$) versus la energía de luz absorbida $h\nu$, como se ejemplifica en la Fig. 17.

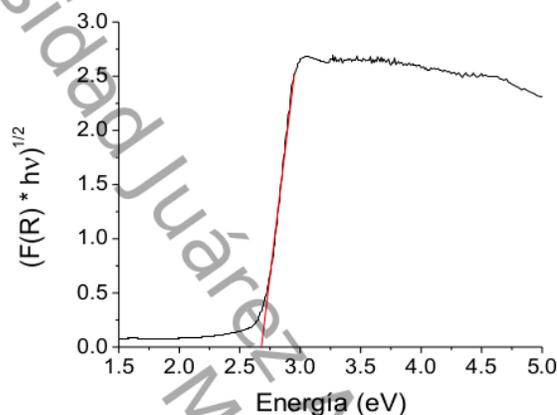


Fig. 17. Grafica de la función modificada de Kubelka-Munk.

Posteriormente, al graficar solo la pendiente del espectro se obtuvo la ecuación de la recta e igualándola a cero se pudo despejar "x" siendo este el valor de energía (Fig. 18). Esta ecuación está descrita para la obtención de la energía de banda prohibida para un semiconductor con una transición electrónica indirecta el cual está presente en el óxido de bismuto [39, 44, 45].

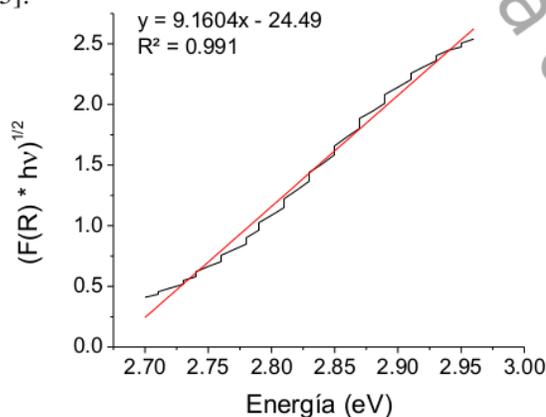


Fig. 18. Grafica de la pendiente de la función modificada de Kubelka-Munk.

A continuación se muestran las gráficas de la función de Kubelka-Munk para los fotocatalizadores sin dopar y dopados (Fig. 19-21), como se puede observar algunos fotocatalizadores, principalmente los sintetizados a temperaturas que van desde el rango de 300-450 °C de calcinación, presentan una doble transición electrónica y por lo tanto tienen dos valores de energía de banda prohibida. Cabe señalar que estos materiales en particular, a diferencia de los sintetizados a 500 y 600 °C, presentan una mezcla de fases $\alpha/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y pueden presentar una heterounión en la que el valor más bajo de energía de banda prohibida se le atribuye a la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [38, 40, 46, 47].

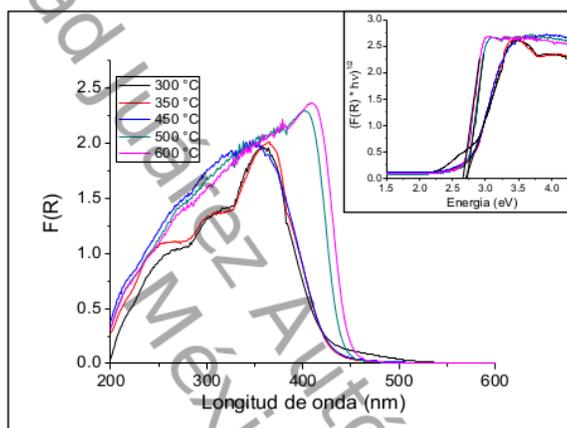


Fig. 19. Espectro UV-Vis tratado con las funciones de Kubelka-Munk para los fotocatalizadores de Bi_2O_3 .

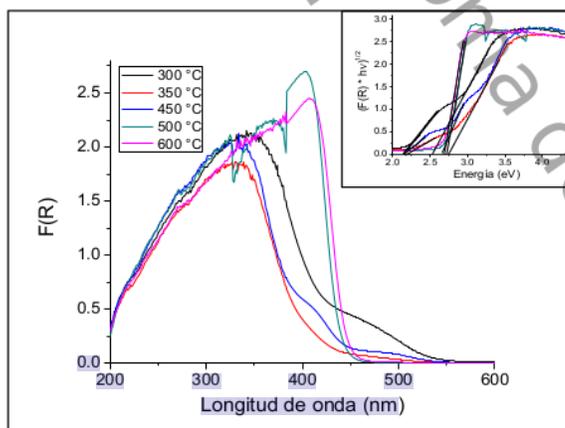


Fig. 20. Espectro UV-Vis tratado con las funciones de Kubelka-Munk para los fotocatalizadores de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-0.5 \% Gd}^{3+}$.

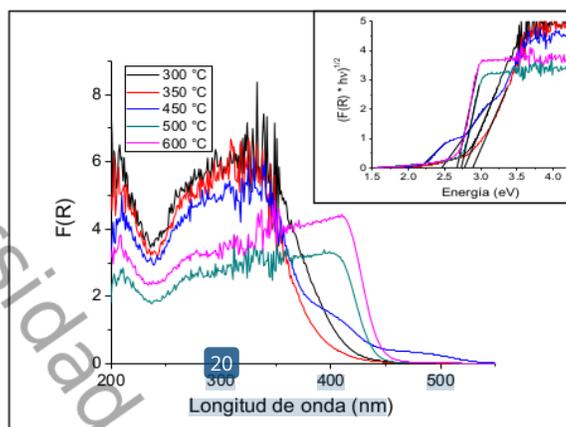


Fig. 21. Espectro UV-Vis tratado con las funciones de Kubelka-Munk para los fotocatalizadores de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-1 \% Gd}^{3+}$.

Los valores de energía de banda prohibida se encuentran descritos para cada muestra en la Tabla 8. Despejando la ecuación de energía del fotón $E(eV) = \frac{hc}{\lambda}$ en donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, λ la longitud de onda y sustituyendo con los valores obtenidos, podemos decir que los fotocatalizadores necesitan una longitud de onda de 432-574 nm para promover un electrón de la banda de valencia a la de conducción, mostrando que son activos en el espectro de la luz visible.

Los materiales presentes en esta investigación comprenden un intervalo de 2.16-2.87 eV y están en el rango de energía de banda prohibida para los óxidos de bismuto que va desde los 2.0-3.9 eV [27].

Tabla 8. Valores de energía de banda prohibida para todos los fotocatalizadores.

Temperatura de calcinación	Band gap (eV)		
	Bi_2O_3	$\text{Bi}_2\text{O}_3/0.5 \% \text{ p/p en Gd}^{3+}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3/1 \% \text{ p/p en Gd}^{3+}$
300 °C	2.72	2.16, 2.56	2.78
350 °C	2.74	2.16, 2.75	2.87
450 °C	2.73	2.18, 2.70	2.2, 2.36
500 °C	2.71	2.73	2.71
600 °C	2.67	2.67	2.68

4.5 Morfología y análisis elemental (SEM-EDS)

Se hizo el análisis morfológico en un microscopio electrónico de barrido de alta resolución, se analizaron muestras sin dopar (Fig. 23) y para la muestra de $\text{Bi}_2\text{O}_3/0.5\% \text{Gd}^{3+}$ -450 °C (Fig. 22), se encontró una morfología en forma de microbarras, algunas poco estructuradas y otras más definidas. El tamaño varía desde los 15 μm de ancho y los 30-50 μm de largo. Se observa también que el dopante se dispersó muy bien en el material y en el análisis elemental, el porcentaje de gadolinio (6%) es muy cercano al deseado (5%) al momento de realizar la síntesis.

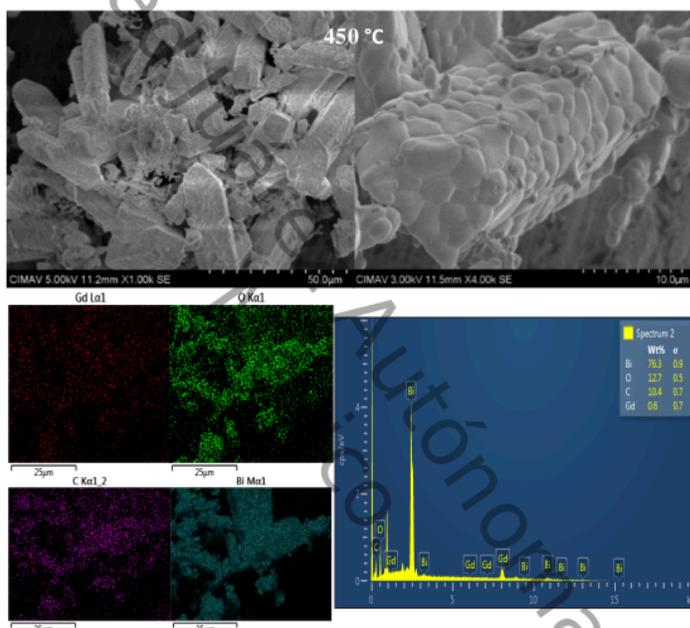


Fig. 22. Micrografías SEM-EDS de alta resolución de $\text{Bi}_2\text{O}_3/0.5\% \text{Gd}^{3+}$ -450 °C.

Estas estructuras se han obtenido anteriormente para materiales de Bi_2O_3 sintetizados por diferentes métodos utilizando el Pluronic 123 como un agente estructurante, el mecanismo consiste en la dispersión del Pluronic 123 como plantilla en un medio acuoso en la que posteriormente se agrega el precursor de bismuto formando un complejo Bi^{3+} -surfactante formando las microbarras debido a la forma del copolímero y su estabilidad al ser un agente neutro [33, 48, 49]. El utilizar el ácido nítrico (HNO_3) en la reacción también es importante para la formación de las microbarras, ya que al utilizar otro ácido en la reacción producen una estructura diferente en forma de flores [33].

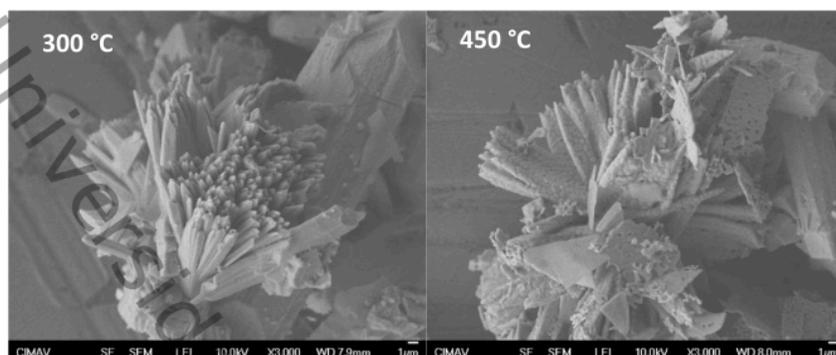


Fig. 23. Micrografías SEM de alta resolución de la muestra de Bi_2O_3 sin dopar.

4.6 Espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS)

Para evaluar la presencia del Gadolinio, el estado de oxidación del Bi y su coexistencia con átomos de O se llevaron a cabo estudios XPS. El espectro general se observa en la Fig. 24A en donde se muestra los picos correspondientes de O 1s, C 1s y Bi 4f, en el cual para todas las muestras se confirma la existencia de los elementos Bi y O. En la Fig. 24A se presenta la región correspondiente al Bi 4f. Se observa únicamente dos picos a 158.68 eV y 163.98 eV que se le atribuyen a las energías de unión para los niveles $\text{Bi } 4f_{7/2}$ y $\text{Bi } 4f_{5/2}$ respectivamente. Además no se observaron otros picos cercanos al nivel de $\text{Bi } 4f_{7/2}$ que pudiera tener relación con otros estados de oxidación del Bi, confirmando que solo existe como Bi^{3+} [44, 47]. En la Fig. 24C se presenta la región correspondiente al O 1s. Se observa únicamente un solo pico a 530.17 eV y es característico para enlaces Bi-O [33, 50].

Tabla 9. Caracterización XPS de la composición de los materiales obtenido.

Material	Elemento	Pico	FWHM (eV)	Height CPS	Área (P) CPS.eV	% atómico
Bi_2O_3	Bi 4f	158.68	1.44	161724.7	492922.68	35.8
	O 1s	530.17	2.77	28069.44	85686.41	64.2
	C 1s	284.63	1.67	8845.39	24180.43	0
$\text{Bi}_2\text{O}_3/0.5\%$ Gd^{3+}	Bi 4f	158.35	2.51	128578.1	398534.7	28.89
	O 1s	529.28	1.6	18816.02	49667.1	37.13
	C 1s	284.64	1.57	8322.59	17782.89	33.98
$\text{Bi}_2\text{O}_3/1\%$ Gd^{3+}	Bi 4f	158.87	1.8	122548.7	420291.76	29.74
	O 1s	529.83	2.55	19139.42	53032.65	38.71
	C 1s	285.17	1.87	6621.29	16904.53	31.54

En las muestras con 0.5 y 1% de Gd^{3+} , no se observó la presencia de dicho elemento. Se analizaron los espectros de Gd 4d (136-154 eV) y Gd 3d (1180-1220 eV), ambos con 30 escaneos. En el primero de ellos, se observa un incremento en los valores de cuentas debido al pico Bi 4f (154-167 eV), mientras que en el segundo, se observa la influencia de picos Auger correspondientes al Bi y C, cercanos a la zona de 1220-1250 eV, pero en ningún caso se pueden atribuir dichas señales a la presencia de Gd^{3+} .

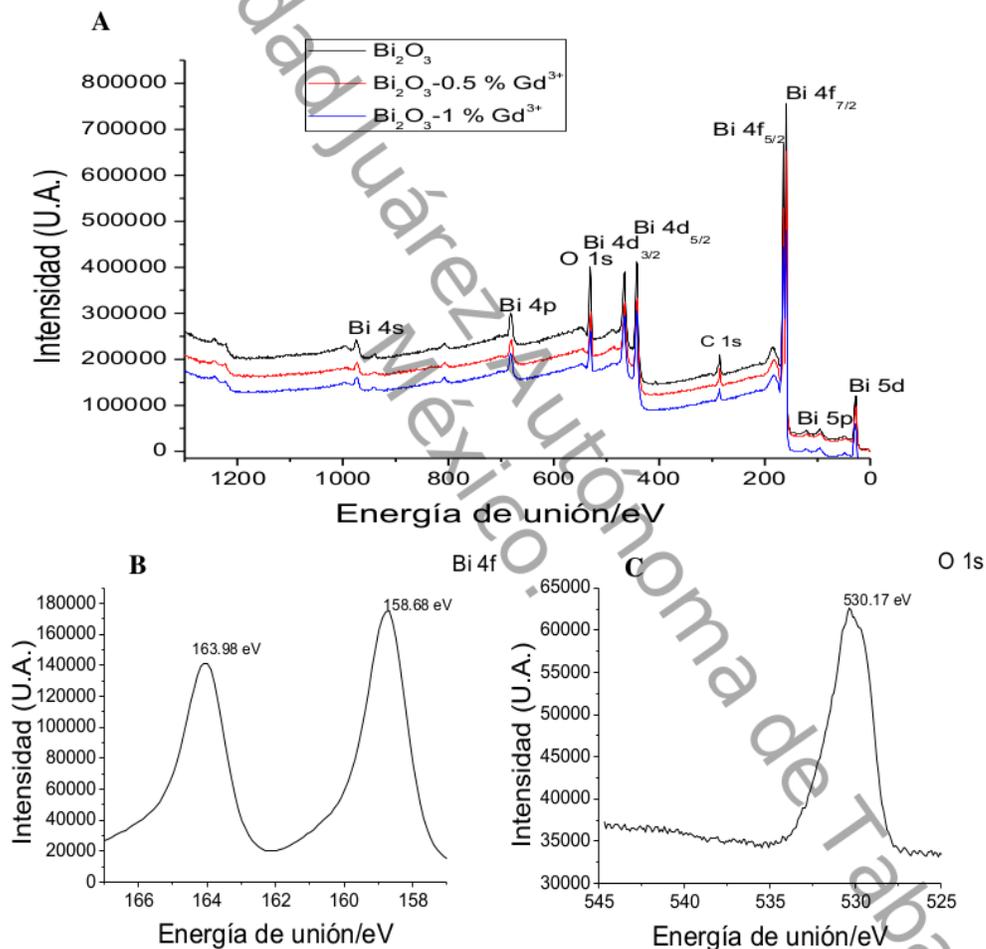


Fig. 24. Espectro XPS de las muestras A) espectro de todas las muestras, B) espectro de Bi 4f para Bi_2O_3 y C) espectro de O 1s para Bi_2O_3 .

4.7 Evaluación fotocatalítica

Se efectuó la degradación del acetaminofén para evaluar la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores preparados en este proyecto de investigación. De las 3 series sintetizadas (Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{O}_3/0.5\% \text{Gd}^{3+}$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3/1\% \text{Gd}^{3+}$) se eligieron solamente ciertos materiales, para ello se tomó en cuenta las fases que presentaron, su área específica y la energía de banda prohibida. Finalmente se eligieron las muestras calcinadas a 300, 450 y 600 °C.

En las muestras están los materiales con mayor, media y menor área específica, la mezcla de $\alpha/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pura, así como las energías de banda prohibidas con más y menor energía necesaria para excitar a un fotón de la banda de valencia a la de conducción. En la Tabla 10 se presentan los fotocatalizadores elegidos para la evaluación, así como la nomenclatura hecha para ser identificados más fácilmente a lo largo de este capítulo.

Los datos de operación del simulador solar SUNTEST CPS+ y las condiciones de reacción están descritas en el punto 3.4, cabe señalar que todas las reacciones se llevaron a cabo a las mismas condiciones para tener una mejor comparación de los resultados.

Tabla 10. Materiales utilizados para la evaluación fotocatalítica y su nomenclatura.

Fotocatalizador	Nomenclatura
Bi_2O_3 -300 °C	B1
Bi_2O_3 -450 °C	B2
Bi_2O_3 -600 °C	B3
$\text{Bi}_2\text{O}_3/0.5\% \text{Gd}^{3+}$ -300 °C	B5G1
$\text{Bi}_2\text{O}_3/0.5\% \text{Gd}^{3+}$ -450 °C	B5G2
$\text{Bi}_2\text{O}_3/0.5\% \text{Gd}^{3+}$ -600 °C	B5G3
$\text{Bi}_2\text{O}_3/1\% \text{Gd}^{3+}$ -300 °C	B1G1
$\text{Bi}_2\text{O}_3/1\% \text{Gd}^{3+}$ -450 °C	B1G2
$\text{Bi}_2\text{O}_3/1\% \text{Gd}^{3+}$ -600 °C	B1G3

4.7.1 Efecto de la variación de la masa de fotocatalizador

La evaluación se llevó a cabo en dos partes: 1) estudiando el efecto de la masa del fotocatalizador utilizando una concentración de 0.25, 0.50 y 1.00 g/L y una concentración de acetaminofén de 10 ppm; 2) estudiando el efecto de la concentración de acetaminofén (5, 10 y 15 ppm) y utilizando la masa de fotocatalizador que más porcentaje de degradación mostró. Para reportar la degradación del acetaminofén se graficó $\frac{C}{C_0}$ vs t , en donde C es la concentración a un tiempo determinado (ppm), C_0 la concentración inicial (ppm) y t es el tiempo de reacción (min). A continuación se estudia el efecto de la masa de fotocatalizador, en la Fig. 25 se presenta la degradación con los fotocatalizadores sin dopar.

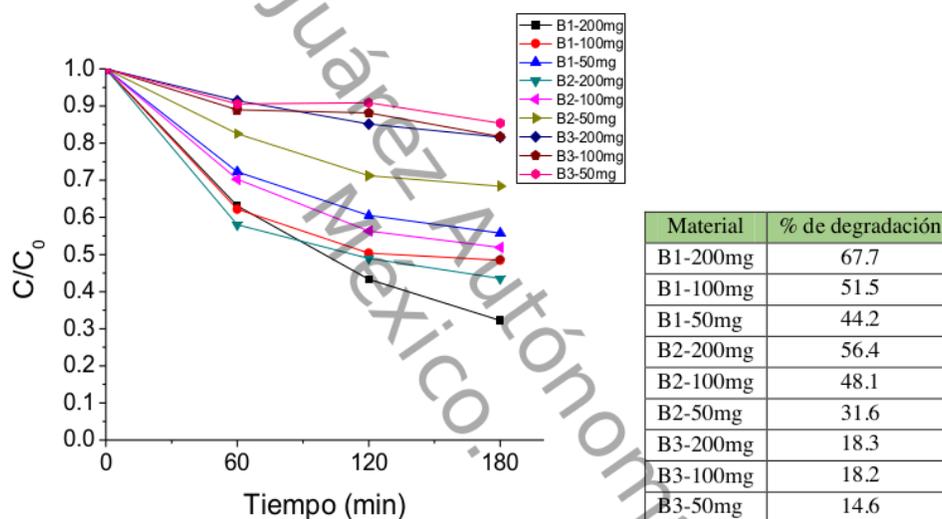


Fig. 25. Degradación del acetaminofén con los fotocatalizadores sin dopar y su porcentaje de degradación.

Se observa que los fotocatalizadores B2-200mg, B1-100 y B1-200mg son los que presentan un porcentaje de degradación mayor (56.4, 51.5 y 67.7 % respectivamente), siendo el B1-200mg el más activo con el 67.7% de degradación. Este fotocatalizador es el calcinado a 300°C y aunque no posee la energía de banda prohibida más baja de su serie, presenta una mezcla de fases.

En la Fig. 26 se presenta la degradación con los materiales dopados al 0.5 % en Gd^{3+} , se observa que los fotocatalizadores BG5G2 (calcinados a 450°C) son los que mostraron más fotoactividad siendo el BG5G2-200mg el que más degradó al acetaminofén con 94.9 %. Cabe mencionar que este material presentó una doble transición electrónica correspondiente a la mezcla de fases $\alpha/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y las menores energías de banda prohibida.

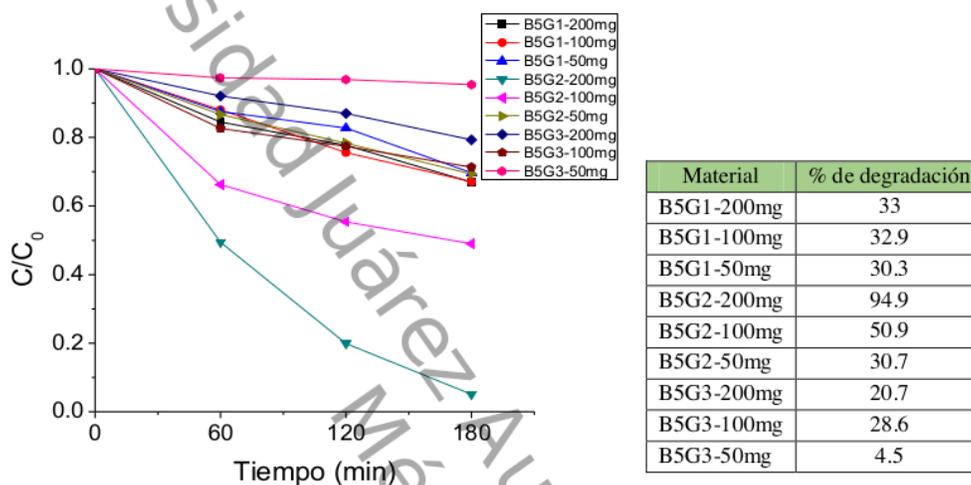


Fig. 26. Degradación del acetaminofén con los fotocatalizadores dopados al 0.5 % en Gd^{3+} y su porcentaje de degradación.

La evaluación fotocatalítica de las muestras dopadas al 1% en Gd^{3+} está representada en la Fig. 27 En donde se observa que las muestras más activas fueron las B1G2, que al igual que la dopada al 0.5% en Gd^{3+} , están calcinadas a 450°C y el mayor porcentaje de degradación se obtuvo con la cantidad de masa de fotocatalizador de 200mg (B1G2-200mg) alcanzando un máximo de 63% de conversión del acetaminofén.

Los fotocatalizadores dopados que más degradan presentan una doble transición electrónica y las energías de banda prohibida más bajas de su respectiva serie. Se hizo una comparación con los mejores fotocatalizadores (Fig. 28.) de cada serie (sin dopar, 0.5 y 1% en Gd^{3+}) basados en su porcentaje en la degradación del acetaminofén, principalmente para observar cual es el mejor y a que cantidad de masa se encontraron los mejores resultados para posteriormente realizar la variación de la solución.

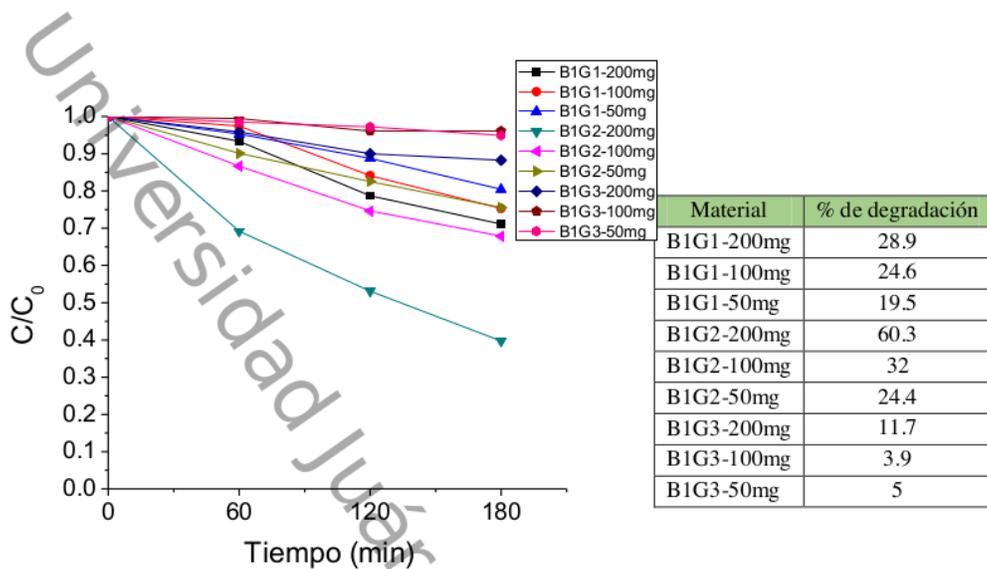


Fig. 27. Degradación del acetaminofén con los fotocatalizadores dopados al 1 % en Gd^{3+} y su porcentaje de degradación.

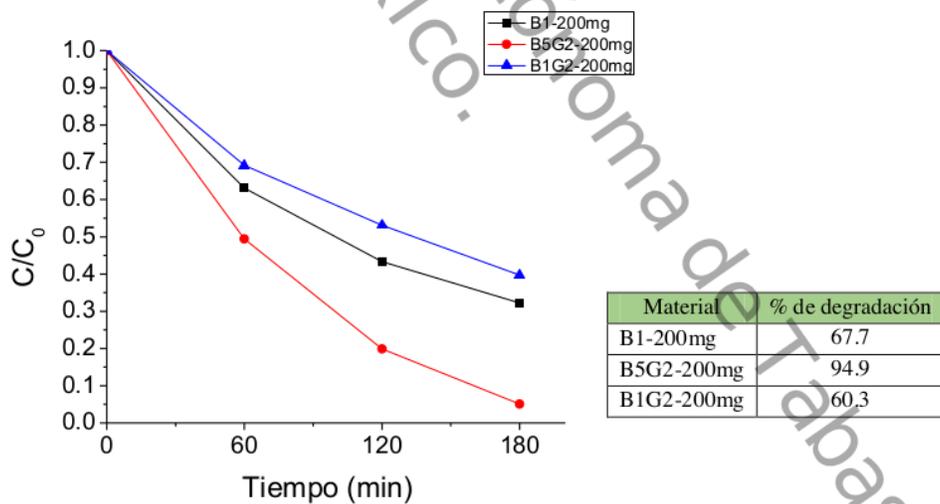


Fig. 28. Comparación de los fotocatalizadores que presentaron un mayor porcentaje de degradación.

En el estudio de la variación de la masa de fotocatalizador se concluye que los materiales mostraron una mejor fotoactividad para la degradación del acetaminofén a una concentración de 1g/L (Fig. 28 y 29). Estos materiales presentaron características similares como lo son una mezcla de fases, una doble transición electrónica y principalmente las energías de banda prohibida más bajas de cada serie (2.16-2.2 eV).

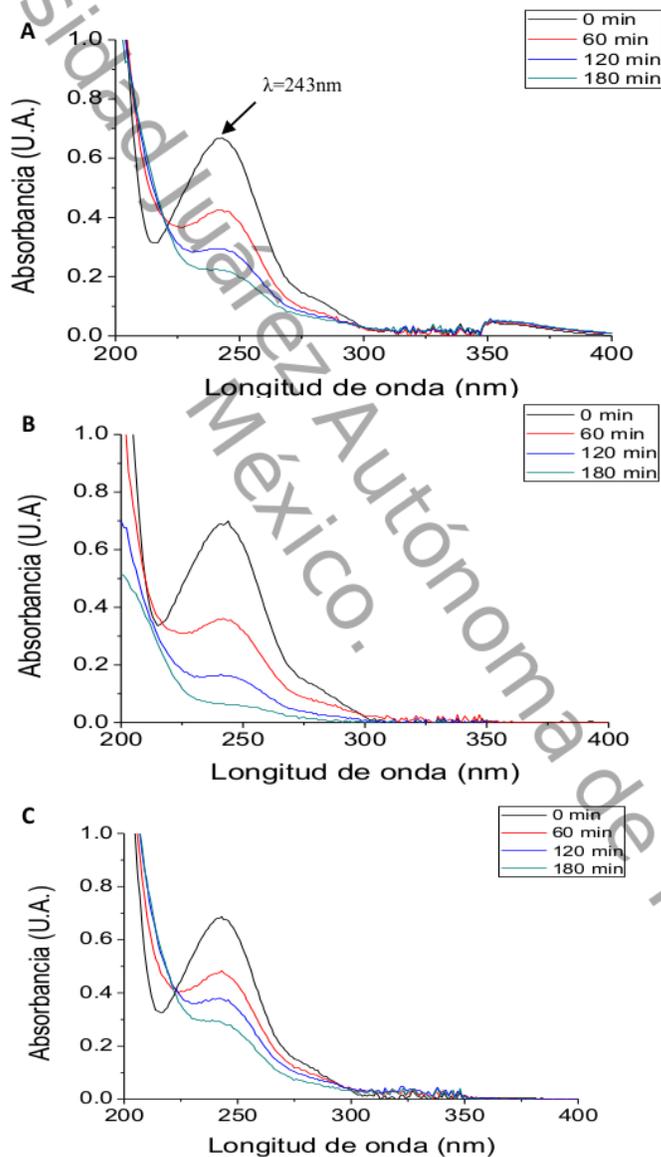


Fig. 29. Absorbancia vs longitud de onda, A) B1-200mg; B5G2-200mg y B1G2-200mg.

4.7.2 Efecto de la concentración de la solución

Se optimizó la masa de fotocatalizador convergiendo los mejores de cada serie a una concentración de 1g/L, se hicieron las reacciones con las muestras B1-200mg, B5G2-200mg y B1G2-200mg moviendo la concentración de la solución de acetaminofén a 5, 10 y 15 ppm. Se presentan a continuación las reacciones a una concentración de 5ppm (Fig. 30), 10 ppm (Fig. 31) y 15 ppm (Fig. 32).

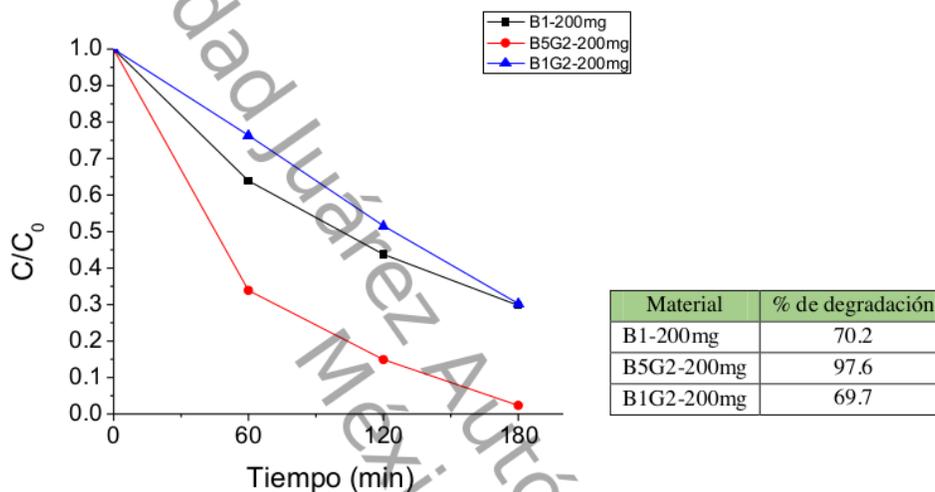


Fig. 30. Degradación de acetaminofén a una concentración de 5 ppm.

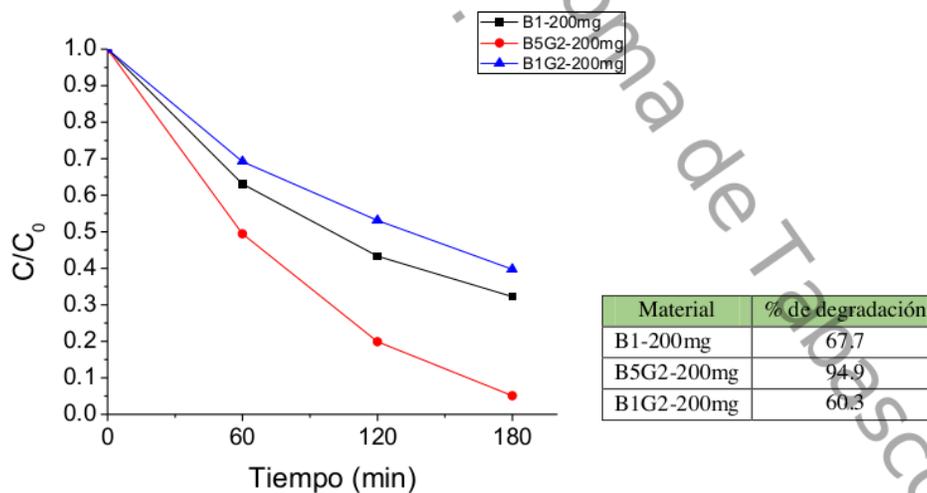


Fig. 31. Degradación de acetaminofén a una concentración de 10 ppm.

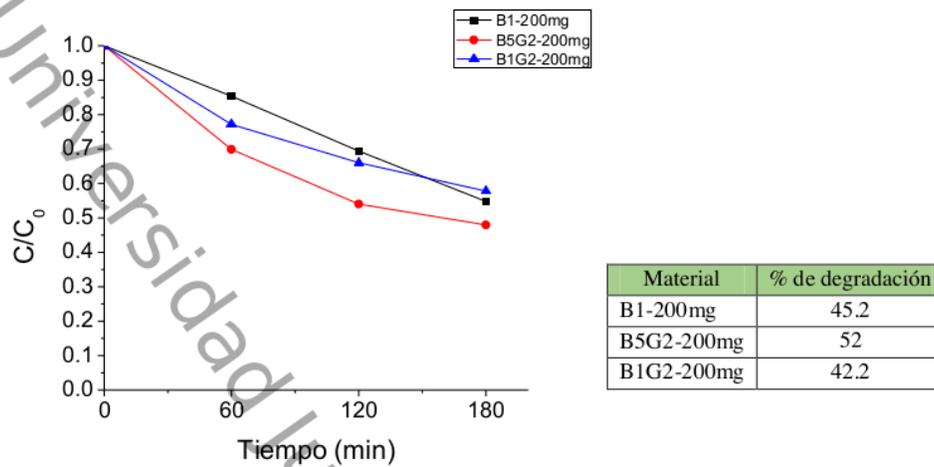


Fig. 32. Degradación de acetaminofén a una concentración de 15 ppm.

En la evaluación, variando la concentración, se concluye que el fotocatalizador B5G2-200mg, es el que más degradó y muestra una muy buena actividad fotocatalítica manteniendo un rendimiento muy grande del más del 90% de conversión del acetaminofén a 200 mg y hasta una concentración de 10 ppm, al momento de subir la concentración hasta 15 ppm la conversión decae hasta el 52% pero sigue siendo superior a los demás fotocatalizadores como se puede observar en la Fig. 33.

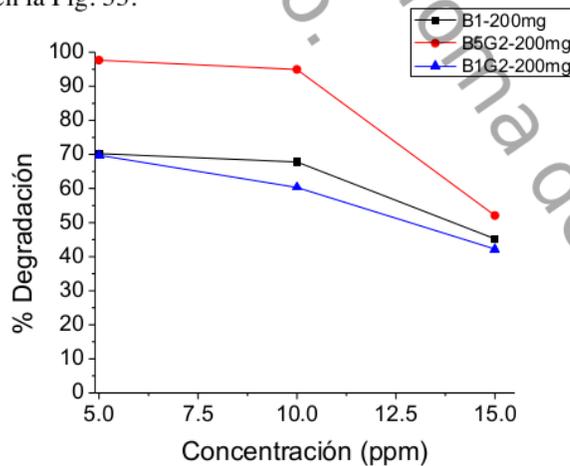


Fig. 33. Comparación del porcentaje de degradación respecto a la concentración de acetaminofén.

4.7.3 Estudio cinético

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica de los óxidos de bismutos sintetizados en esta investigación. La descomposición del acetaminofén, se ajustó a una reacción cinética de pseudo-primer-orden de Langmuir-Hinshelwood como se describe en la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt,$$

En donde C_0 es la concentración inicial, C la concentración de acetaminofén en el tiempo de reacción y k es la constante de velocidad de primer orden aparente. Las constantes cinéticas se determinaron a partir de un ajuste lineal de los datos como se ejemplifica en la Fig. 34 para fotocatalizadores sin dopar a diferentes concentraciones.

Se realizó el cálculo de todas las constantes cinéticas para las reacciones hechas para el estudio del efecto variando la masa del fotocatalizador y la concentración de la solución, para encontrar las mejores condiciones de reacción.

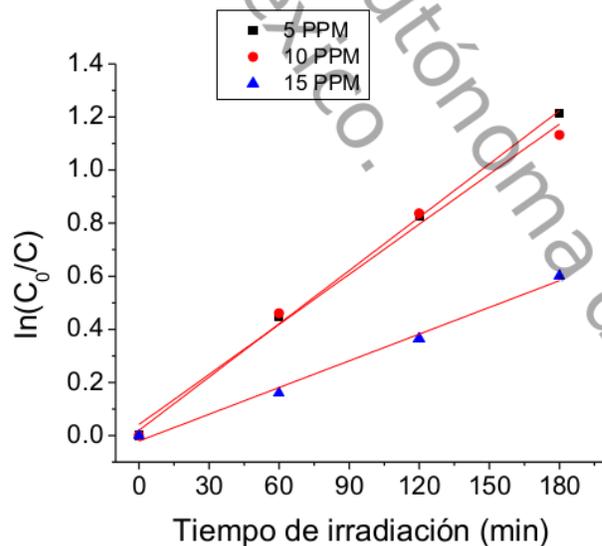


Fig. 34. Ejemplificación del ajuste lineal de pseudo-primer-orden en fotocatalizadores de Bi_2O_3 en reacciones a diferente concentración de la solución.

A continuación en la Fig. 35, 36 y 37 se presentan la comparación de las constantes cinéticas para los fotocatalizadores sin dopar y dopados variando la masa y manteniendo la concentración de acetaminofén a 10 ppm.

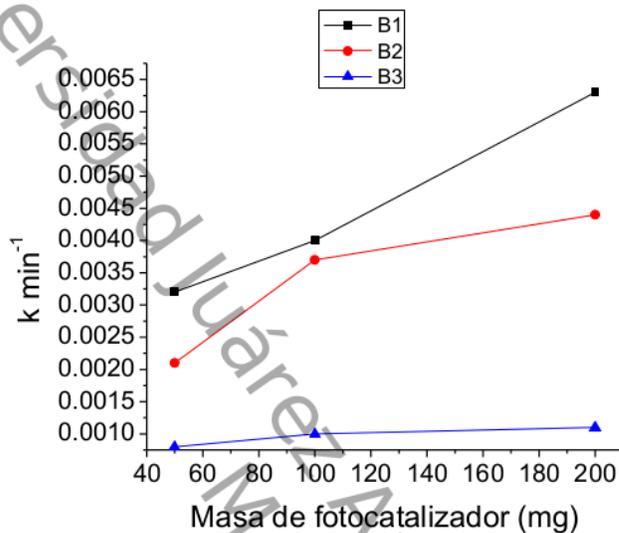


Fig. 35. Constantes cinéticas para la serie de fotocatalizadores sin dopar.

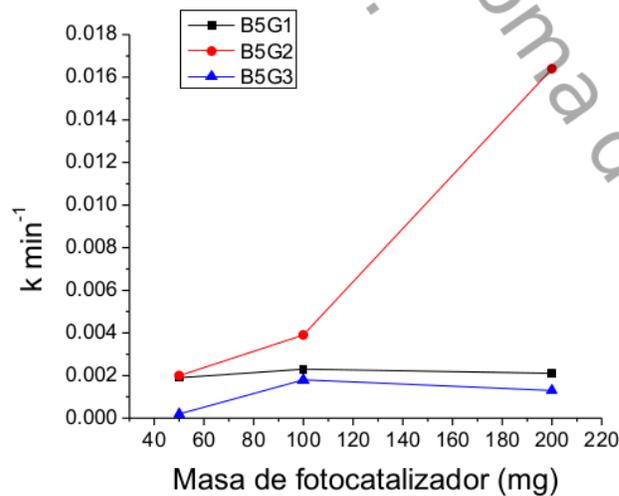


Fig. 36. Constantes cinéticas para la serie de fotocatalizadores dopados al 0.5 % en Gd^{3+} .

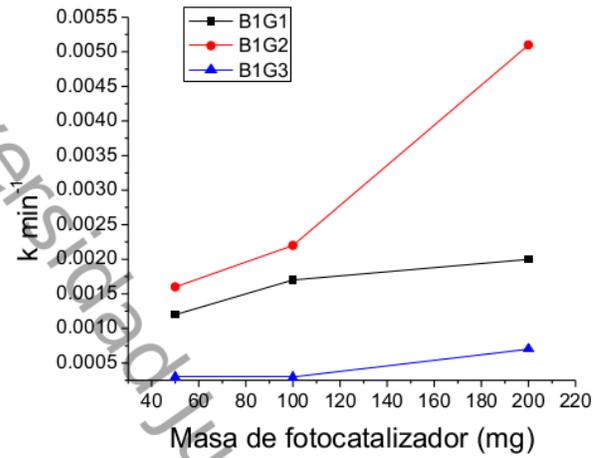


Fig. 37. Constantes cinéticas para la serie de fotocatalizadores dopados al 1 % en Gd^{3+} .

Al igual que la evaluación fotocatalítica los materiales B1, B5G2 y B1G2 fueron los que presentaron las mejores constantes cinéticas, mostrando una tendencia a mejorar al aumentar la masa de fotocatalizador, siendo la máxima de 200 mg las que presentaron los mejores datos cinéticos.

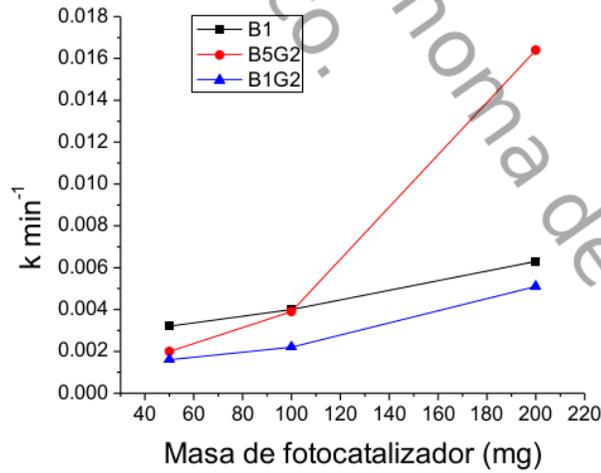


Fig. 38. Comparación de los fotocatalizadores que presentaron las mejores constantes cinéticas.

Las constantes cinéticas y propiedades de las muestras B1, B5G2 y B1G2 se muestran en la Tabla 11. Los mejores fotocatalizadores variando la masa tienen una constante cinética de 0.0164, 0.0063 y 0.0051 min^{-1} (B5G2-200mg, B1-200mg y B1G2-200mg respectivamente).

Tabla 11. Constantes cinéticas y propiedades de los fotocatalizadores B1, B5G2 y B1G2.

Material	Constante cinética (k min^{-1})	% de degradación	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Band gap (eV)
B1-200mg	0.0063	67.7	7.5	2.72
B1-100mg	0.004	51.5		
B1-50mg	0.0032	44.2		
B5G2-200mg	0.0164	94.9	1.2	2.18, 2.7
B5G2-100mg	0.0039	50.9		
B5G2-50mg	0.002	30.7		
B1G2-200mg	0.0051	60.3	1.1	2.2, 2.36
B1G2-100mg	0.0022	32		
B1G2-50mg	0.0016	24.4		

Se comparan las propiedades que pueden influenciar directamente con la actividad fotocatalítica, como se observa en el análisis BET la superficie específica no influyó demasiado en la actividad de los materiales, debido a que no hay una correlación entre los 3 mejores materiales, el que más degrado posee tan solo $1.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, el segundo $7.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y el tercero $1.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y además de que estas superficies específicas son demasiado bajas a comparación de otros materiales como las zeolitas, alúminas o carbones activados y esto se debe a que los óxidos de bismuto son sólidos y su actividad se influencia principalmente por la creación del par electrón-hueco y no por su superficie específica.

La energía de banda prohibida si fue determinante, los fotocatalizadores que causaron una mayor degradación de acetaminofén y por lo tanto constantes cinéticas mejores, tienen una relación en común que es la presencia principalmente de la heterounión de las fases $\alpha/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ que además presentaron una doble transición de energía y por lo tanto también dos energías de banda prohibida en la cual la energía más baja se le atribuye a la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y la mayor a la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [46].

A continuación en la Fig. 39 y Tabla 12 se muestran las constantes cinéticas respecto a la variación de la concentración para los 3 mejores fotocatalizadores de cada serie. Conforme se aumenta la concentración las velocidades de reacción disminuyen y queda claro que el mejor fotocatalizador es el B5G2-200mg, como se ha corroborado a lo largo de la evaluación fotocatalítica y la evaluación.

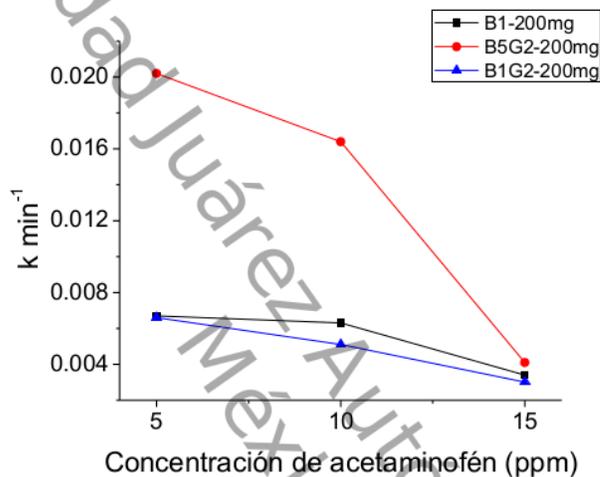


Fig. 39. Comparación de las constantes cinéticas variando la concentración de la solución.

Tabla 12. Constantes cinéticas a diferentes concentraciones de solución.

Material	Concentración de la solución (ppm)	Constante cinética (k min ⁻¹)	% de degradación
B1-200mg	5	0.0067	70.23
	10	0.0063	67.7
	15	0.0034	45.2
B5G2-200mg	5	0.0202	97.6
	10	0.0164	94.9
	15	0.0041	52
B1G2-200mg	5	0.0066	69.7
	10	0.0051	60.3
	15	0.0003	42.2

Normalmente la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pura ha mostrado tener una mejor actividad fotocatalítica a comparación de la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pura, y se le atribuye principalmente a su estructura electrónica, que presenta una mayor absorción en el espectro visible al tener una energía de banda prohibida menor a la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [51].

Que la mezcla de las fases $\alpha/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sea más activa que las fases puras ya se ha observado anteriormente en otras investigaciones [40, 46], y se debe principalmente a que los electrones fotogenerados en la heterounión se transfieren de la banda de conducción de la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a la de banda de conducción de la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ que está en un nivel de energía menor reduciendo la recombinación y aumentando la actividad fotocatalítica [40, 47].

14

4.8 Carbón orgánico total

Se realizó el análisis de carbón orgánico total, diluyendo 0.1ml de muestra en 10ml de agua (relación 1:100) a dos tiempos: inicial (tiempo 0) y final (3 horas), se llevaron a cabo para las reacciones que obtuvieron un mayor porcentaje de degradación de cada una de las series a una concentración de acetaminofén de 5ppm y 200 mg de fotocatalizador. Los fotocatalizadores fueron: B1, B5G2 y B1G2, los valores se describen en la Tabla 13 y se comparan con los resultados obtenidos en la degradación fotocatalítica y cinética.

Fórmula para obtener el porcentaje de conversión COT:

$$X_{COT} = \frac{[ACE]_i^{COT} - [ACE]_f^{COT}}{[ACE]_i^{COT}} \times 100\%$$

Donde:

$[ACE]_i^{COT}$ = Concentración de acetaminofén por COT inicial

$[ACE]_f^{COT}$ = Concentración de acetaminofén por COT al final de la reacción

Tabla 13. Porcentaje de COT y comparación con los resultados cinéticos-fotocatalíticos.

Material	$t_{1/2}$ (min)	Constante cinética (k min^{-1})	% de degradación	% de COT
B1	103.43	0.0067	70.23	6.62
B5G2	34.30	0.0202	97.6	80.68
B1G2	105	0.0066	69.7	1.3

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

- Las propiedades resultantes en las caracterizaciones físico-químicas para los materiales sintetizados en este trabajo, fueron las esperadas de acuerdo a las características de los reactivos químicos utilizados y al método de síntesis que se ha desarrollado en el grupo de trabajo. Las características generales del material presente son la baja superficie específica, la obtención de las fases α y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, energías de banda prohibida que pueden promover un electrón a la banda de conducción con una energía en el rango de la luz visible y una morfología de microbarras causada por el agente estructurante.
- La adición del Gd^{3+} promueve la creación de dos bandas de energía prohibida, únicamente los materiales que fueron dopados presentaron esta característica. El análisis XPS no reveló la presencia de este elemento corroborando solo el bismuto con un estado de oxidación 3+.
- Se encontró las condiciones óptimas de reacción para este trabajo, que consisten en una concentración de la solución a 5ppm, una concentración de fotocatalizador de 1g/L y utilizando el material B5G2 (Óxido de bismuto dopado al 0.5% con Gd^{3+} y calcinado a 450°C). Con estas condiciones se alcanza un 97.6% de degradación y hasta un 80% de COT. Demostrando así la importante función del dopante y la funcionalidad del material sintetizado.

Bibliografía

- [1] Y. Yang, Y.S. Ok, K.-H. Kim, E.E. Kwon, Y.F. Tsang, Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review, *Science of The Total Environment*, 596-597 (2017) 303-320.
- [2] N. Prat, J. Ros, F. Peters, Ramon Margalef, ecólogo de la biosfera. Una biografía científica, Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona, 2015.
- [3] H.H. Shuangshuang Xue, Qizhe Fan, Changlin Yu, Kai Yang, Weiya Huang, Yang Zhou, Yu Xie., La/Ce-codoped Bi₂O₃ composite photocatalysts with high photocatalytic performance in removal of high concentration dye, *J. Environ. Sci.*, (2016).
- [4] B.S. Jakkidi Krishna Reddy, Valluri Durga Kumari, Machiraju Subrahmanyam, Sm³⁺-Doped Bi₂O₃ Photocatalyst Prepared by Hydrothermal Synthesis, *ChemCatChem*, 1 (2009) 492-496.
- [5] A.J. Ebele, M. Abou-Elwafa Abdallah, S. Harrad, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment, *Emerging Contaminants*, 3 (2017) 1-16.
- [6] A.M. Coimbra, M.J. Peixoto, I. Coelho, R. Lacerda, A.P. Carvalho, M. Gesto, A. Lyssimachou, D. Lima, J. Soares, A. André, A. Capitão, L.F.C. Castro, M.M. Santos, Chronic effects of clofibrac acid in zebrafish (*Danio rerio*): A multigenerational study, *Aquatic Toxicology*, 160 (2015) 76-86.
- [7] J. Corcoran, M.J. Winter, A. Lange, R. Cumming, S.F. Owen, C.R. Tyler, Effects of the lipid regulating drug clofibrac acid on PPAR α -regulated gene transcript levels in common carp (*Cyprinus carpio*) at pharmacological and environmental exposure levels, *Aquatic Toxicology*, 161 (2015) 127-137.
- [8] G. Elizondo, M.E. Gonsebatt, A.M. Salazar, I. Lares, P. Santiago, J. Herrera, E. Hong, P. Ostrosky-Wegman, Genotoxic effects of metronidazole, *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 370 (1996) 75-80.
- [9] B. Gürcü, Y.B. Koca, M. Özkut, M.İ. Tuğlu, Matrix changes due to the toxic effects of metronidazole in intestinal tissue of fish (*Onchorhynchus mykiss*), *Chemosphere*, 144 (2016) 1605-1610.
- [10] H.S. Smith, Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs; Acetaminophen, in: *Encyclopedia of the Neurological Sciences (Second Edition)*, Academic Press, Oxford, 2014, pp. 610-613.
- [11] K.D. Candido, O.J. Perozo, N.N. Knezevic, Pharmacology of Acetaminophen, Nonsteroidal Antiinflammatory Drugs, and Steroid Medications: Implications for Anesthesia or Unique Associated Risks, *Anesthesiology Clinics*, 35 (2017) e145-e162.
- [12] A.M. Ali, H.T. Rønning, W. Alarif, R. Kallenborn, S.S. Al-Lihaibi, Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in effluent-dominated Saudi Arabian coastal waters of the Red Sea, *Chemosphere*, 175 (2017) 505-513.
- [13] G.F. Birch, D.S. Drage, K. Thompson, G. Eaglesham, J.F. Mueller, Emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, a food additive and pesticides) in waters of Sydney estuary, Australia, *Marine Pollution Bulletin*, 97 (2015) 56-66.
- [14] C.-T. Chang, J.-J. Wang, T. Ouyang, Q. Zhang, Y.-H. Jing, Photocatalytic degradation of acetaminophen in aqueous solutions by TiO₂/ZSM-5 zeolite with low energy irradiation, *Materials Science and Engineering: B*, 196 (2015) 53-60.
- [15] A.-M. Abdel-Wahab, A.-S. Al-Shirbini, O. Mohamed, O. Nasr, Photocatalytic degradation of paracetamol over magnetic flower-like TiO₂/Fe₂O₃ core-shell nanostructures, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 347 (2017) 186-198.
- [16] V. Vaiano, O. Sacco, M. Matarangolo, Photocatalytic degradation of paracetamol under UV irradiation using TiO₂-graphite composites, *Catalysis Today*, (2018).
- [17] V.H.-T. Thi, B.-K. Lee, Effective photocatalytic degradation of paracetamol using La-doped ZnO photocatalyst under visible light irradiation, *Materials Research Bulletin*, 96 (2017) 171-182.

- [18] X. Xiao, R. Hu, C. Liu, C. Xing, C. Qian, X. Zuo, J. Nan, L. Wang, Facile large-scale synthesis of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanospheres as a highly efficient photocatalyst for the degradation of acetaminophen under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141 (2013) 433-443.
- [19] T. Yan, T. Wu, Y. Zhang, M. Sun, X. Wang, Q. Wei, B. Du, Fabrication of $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ composite photocatalyst for degradation of acetaminophen under visible light, *Journal of Colloid and Interface Science*, 506 (2017) 197-206.
- [20] X. Feng, P. Wang, J. Hou, J. Qian, C. Wang, Y. Ao, Oxygen vacancies and phosphorus codoped black titania coated carbon nanotube composite photocatalyst with efficient photocatalytic performance for the degradation of acetaminophen under visible light irradiation, *Chemical Engineering Journal*, 352 (2018) 947-956.
- [21] J.C.-T. Lin, M.D.G. de Luna, G.L. Aranzamendez, M.-C. Lu, Degradations of acetaminophen via a $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -doped TiO_2 photocatalyst under visible light irradiation, *Chemosphere*, 155 (2016) 388-394.
- [22] L. Yanyan, T.A. Kurniawan, Z. Ying, A.B. Albadarin, G. Walker, Enhanced photocatalytic degradation of acetaminophen from wastewater using $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite under UV-VIS irradiation, *Journal of Molecular Liquids*, 243 (2017) 761-770.
- [23] S.L. Suib, *New and Future Developments in Catalysis: Solar Photocatalysis*, Elsevier Science, 2013.
- [24] R.C. Pawar, C.S. Lee, Chapter 1 - Basics of Photocatalysis, in: *Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification*, William Andrew Publishing, Boston, 2015, pp. 1-23.
- [25] C.M. Bedoya, M.J. Pinzón, J.E. Alfonso, E. Restrepo, J.J. Olaya, Physical-chemical properties of bismuth and bismuth oxides: Synthesis, characterization and applications *Dyna*, 176 (2012) 139-148.
- [26] H. Cheng, B. Huang, J. Lu, Z. Wang, B. Xu, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic performances of Bi_2O_3 polymorphs, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 15468-15475.
- [27] H. Oudghiri-Hassani, S. Rakass, F.T. Al Wadaani, K.J. Al-ghamdi, A. Omer, M. Messali, M. Abboudi, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanoparticles, *Journal of Taibah University for Science*, 9 (2015) 508-512.
- [28] J. Zhang, Q. Han, X. Wang, J. Zhu, G. Duan, Synthesis of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ microflowers and nanosheets using $\text{CH}_3\text{COO}(\text{BiO})$ self-sacrifice precursor, *Materials Letters*, 162 (2016) 218-221.
- [29] X. Huang, W. Zhang, Y. Tan, J. Wu, Y. Gao, B. Tang, Facile synthesis of rod-like Bi_2O_3 nanoparticles as an electrode material for pseudocapacitors, *Ceramics International*, 42 (2016) 2099-2105.
- [30] M.M.H. Waseem Raza, M. Muneer, T. Harada, M. Matsumura Synthesis, characterization and photocatalytic performance of visible light induced bismuth oxide nanoparticle, *Journal of Alloys and Compounds*, 648 (2015) 641-650.
- [31] J.b.Z.n. Jian zhang Li, Jun Zeng, Fa mei Feng, Jin jin He, Improved photocatalytic activity of dysprosium-doped Bi_2O_3 prepared by sol-gel method, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 379-384.
- [32] P.C. M. Drache, S. Obbade, and J. P. Wignacourt, Stability, Thermal Behavior, and Crystal Structure of Ion Ordered $\text{Bi}_x\text{Ln}_x\text{O}_{1.5}$ Phases ($\text{Ln}=\text{Sm}-\text{Dy}$), *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY* 129 (1997) 98-104.
- [33] Y. Bao, T.-T. Lim, Z. Zhong, R. Wang, X. Hu, Acetic acid-assisted fabrication of hierarchical flower-like Bi_2O_3 for photocatalytic degradation of sulfamethoxazole and rhodamine B under solar irradiation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 505 (2017) 489-499.

- [34] H.-M. Kao, C.-L. Chen, S.-W. Chiao, Solid Polymer Electrolyte Based on Pluronic P123 Triblock Copolymer-Siloxane Organic-Inorganic Hybrid, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 52 (2005) 693-699.
- [35] F. Bérubé, S. Kaliaguine, Calcination and thermal degradation mechanisms of triblock copolymer template in SBA-15 materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115 (2008) 469-479.
- [36] F. Chang, Q. Xu, F. Wu, M. Jiao, B. Deng, X. Hu, In situ construction, photocatalytic performance, and mechanism speculation of plasmonic binary $\text{Bi}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ hybrids, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 80 (2018) 1-8.
- [37] A. Hernández-Gordillo, J.C. Medina, M. Bizarro, R. Zanella, B.M. Monroy, S.E. Rodil, Photocatalytic activity of enlarged microrods of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ produced using ethylenediamine-solvent, *Ceramics International*, 42 (2016) 11866-11875.
- [38] J. Hou, C. Yang, Z. Wang, W. Zhou, S. Jiao, H. Zhu, In situ synthesis of $\alpha\text{-}\beta$ phase heterojunction on Bi_2O_3 nanowires with exceptional visible-light photocatalytic performance, *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143 (2013) 504-511.
- [39] M. Jalalah, M. Faisal, H. Bouzid, J.-G. Park, S.A. Al-Sayari, A.A. Ismail, Comparative study on photocatalytic performances of crystalline α - and $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanoparticles under visible light, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 30 (2015) 183-189.
- [40] T.A. Gadhi, A. Hernández-Gordillo, M. Bizarro, P. Jagdale, A. Tagliaferro, S.E. Rodil, Efficient $\alpha/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ composite for the sequential photodegradation of two-dyes mixture, *Ceramics International*, 42 (2016) 13065-13073.
- [41] L. Cheng, Y. Kang, Selective preparation of Bi_2O_3 visible light-driven photocatalyst by dispersant and calcination, *Journal of Alloys and Compounds*, 585 (2014) 85-93.
- [42] W. Raza, D. Bahnemann, M. Muneer, A green approach for degradation of organic pollutants using rare earth metal doped bismuth oxide, *Catalysis Today*, 300 (2018) 89-98.
- [43] W. Raza, M.M. Haque, M. Muneer, T. Harada, M. Matsumura, Synthesis, characterization and photocatalytic performance of visible light induced bismuth oxide nanoparticle, *Journal of Alloys and Compounds*, 648 (2015) 641-650.
- [44] G. Liu, S. Li, Y. Lu, J. Zhang, Z. Feng, C. Li, Controllable synthesis of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ with high photocatalytic activity by $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ transformation in a facile precipitation method, *Journal of Alloys and Compounds*, 689 (2016) 787-799.
- [45] N. Sangiorgi, L. Aversa, R. Tatti, R. Verucchi, A. Sanson, Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials, *Optical Materials*, 64 (2017) 18-25.
- [46] K.K. Bera, R. Majumdar, M. Chakraborty, S.K. Bhattacharya, Phase control synthesis of α , β and α/β Bi_2O_3 hetero-junction with enhanced and synergistic photocatalytic activity on degradation of toxic dye, Rhodamine-B under natural sunlight, *Journal of Hazardous Materials*, 352 (2018) 182-191.
- [47] Y. Shi, L. Luo, Y. Zhang, Y. Chen, S. Wang, L. Li, Y. Long, F. Jiang, Synthesis and characterization of $\alpha/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ with enhanced photocatalytic activity for $17\alpha\text{-ethynylestradiol}$, *Ceramics International*, 43 (2017) 7627-7635.
- [48] H. Su, S. Cao, N. Xia, X. Huang, J. Yan, Q. Liang, D. Yuan, Controllable growth of Bi_2O_3 with rod-like structures via the surfactants and its electrochemical properties, *Journal of Applied Electrochemistry*, 44 (2014) 735-740.
- [49] Y. Dai, Y. Song, Facile synthesis and shape control of bismuth nanoflowers induced by surfactants, *Chemical Physics Letters*, 591 (2014) 126-129.

- [50] R. Yuvakkumar, S.I. Hong, Structural, compositional and textural properties of monoclinic α - Bi_2O_3 nanocrystals, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 144 (2015) 281-286.
- [51] J. Hou, C. Yang, Z. Wang, W. Zhou, S. Jiao, H. Zhu, In situ synthesis of α - β phase heterojunction on Bi_2O_3 nanowires with exceptional visible-light photocatalytic performance, *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143 (2013) 504-511.

ESTUDIO CINÉTICO EN LA DEGRADACIÓN DE ACETAMINOFÉN ASISTIDA CON RADIACIÓN SOLAR Y Bi2O3-Gd3+

ORIGINALITY REPORT

15%

SIMILARITY INDEX

PRIMARY SOURCES

1	ri.ujat.mx Internet	1370 words — 12%
2	eprints.uanl.mx Internet	70 words — 1%
3	hdl.handle.net Internet	39 words — < 1%
4	burjcdigital.urjc.es Internet	34 words — < 1%
5	www.fcfm.buap.mx Internet	27 words — < 1%
6	www.repositoriodigital.ipn.mx Internet	20 words — < 1%
7	www.buenastareas.com Internet	19 words — < 1%
8	cimav.repositorioinstitucional.mx Internet	13 words — < 1%
9	coek.info Internet	13 words — < 1%

10	www.archivos.ujat.mx Internet	12 words — < 1%
11	minerva.usc.es Internet	11 words — < 1%
12	prezi.com Internet	11 words — < 1%
13	riunet.upv.es Internet	11 words — < 1%
14	www.uv.mx Internet	11 words — < 1%
15	id.scribd.com Internet	10 words — < 1%
16	mriuc.bc.uc.edu.ve Internet	10 words — < 1%
17	patents.google.com Internet	10 words — < 1%
18	qdoc.tips Internet	10 words — < 1%
19	repositorio.cinvestav.mx Internet	10 words — < 1%
20	repositoriodigital.uns.edu.ar Internet	10 words — < 1%
21	tesis.ipn.mx Internet	10 words — < 1%

EXCLUDE QUOTES ON

EXCLUDE BIBLIOGRAPHY ON

EXCLUDE SOURCES OFF

EXCLUDE MATCHES < 10 WORDS