



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE
POLVOS DE Bi_2O_3 Y TiO_2 PARA APLICACIONES
FOTOCATALÍTICAS”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

ALEJANDRA ZARAZÚA ACOSTA

DIRIGIDA POR

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2023



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales
de Información



Obtención y caracterización de mezclas de polvos de
 Bi_2O_3 y TiO_2 para aplicaciones fotocatalíticas

por

Alejandra Zarazúa Acosta

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Clave RI: FQLIN-261842



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE
POLVOS DE Bi_2O_3 Y TiO_2 PARA APLICACIONES
FOTOCATALÍTICAS”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

ALEJANDRA ZARAZÚA ACOSTA

DIRIGIDA POR

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

SINODALES

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández

DIRECTOR

Dr. Rafael Manuel Ríos Vera

SINODAL

Dr. José de Jesús Coronel Hernández

SINODAL

Dr. José Santos Cruz

SINODAL

Mayén Hdz. S.A.

Ríos

Santos

Agradecimientos

Esta tesis no hubiera sido posible sin el apoyo de varias personas a las que quiero agradecer.

A mis padres, por haberme brindado la oportunidad de estudiar y su apoyo incondicional.

A mis hermanos por sus consejos y estar durante mi formación.

A la Dra. Sandra Mayén por guiarme en este trabajo, con su conocimiento, comprensión y empatía sin las que el trabajo no hubiera sido posible.

A mis profesores que me han compartido conocimiento, valores, experiencias y han contribuido a mi formación académica.

A todos aquellos que durante este tiempo han colaborado a que esta tesis hoy sea una realidad.

ÍNDICE GENERAL

CONTENIDO

ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE CUADROS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
RESUMEN	5
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1. SEMICONDUCTORES	3
2.2. ÓXIDOS SEMICONDUCTORES USOS GENERALES	5
2.2.1. VENTAJAS DE LOS ÓXIDOS SEMICONDUCTORES	6
2.3. FOTOCATÁLISIS	7
3.1.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA, DEGRADACIÓN Y SÍNTESIS	8
3.2. ÓXIDO DE TITANIO (TiO ₂)	10
3.2.1. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL TiO ₂	10
3.2.1. PRINCIPALES USOS DEL TiO ₂	11
3.3. TRIÓXIDO DE BISMUTO (Bi ₂ O ₃)	12
3.3.1. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL Bi ₂ O ₃	12
3.3.2. PRINCIPALES USOS DEL Bi ₂ O ₃	13
3.4. TÉCNICAS DE PREPARACIÓN	14
3.4.1. SOL GEL	14
3. OBJETIVOS	16
3.1. GENERAL	16
3.2. ESPECÍFICOS	16
4. METODOLOGÍA	17
4.1. REACTIVOS	17
4.2. MATERIAL Y EQUIPO	17
4.3. MÉTODOS	18
4.3.1. SOLUCIÓN PRECURSORA DE TiO ₂	18
4.3.2. SOLUCIÓN PRECURSORA DE Bi ₂ O ₃	18
4.3.3. MEZCLAS DE TiO ₂ Y Bi ₂ O ₃	19
4.3.4. OBTENCIÓN DE POLVOS	19
4.3.5. CARACTERIZACIÓN	19
4.3.6. DESEMPEÑO FOTOCATALÍTICO	19

4.3.6.1. DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO (AM)	19
4.3.6.2. FOTORREDUCCIÓN DE CO ₂ A METANOL	20
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
5.1. POLVOS DE Bi ₂ O ₃ , TiO ₂ Y MEZCLAS	22
5.2. CARACTERIZACIÓN	23
5.2.1. REFLECTANCIA DIFUSA	23
5.2.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN	24
5.2.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	25
5.2.4. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA	28
5.2.4.1. FOTODEGRADACIÓN DE AM CON LÁMPARA GERMICIDA	28
5.2.4.2. FOTOREDUCCIÓN DE CO ₂ A METANOL	30
6. CONCLUSIONES	32
7. REFERENCIAS	33

ÍNDICE CUADROS

Cuadro		Página
1	Valores de banda prohibida para el TiO_2	11
2	Polvos obtenidos con variaciones de porcentos atómicos de Bi y Ti en la solución precursora sinterizados a dos temperaturas	22
3	Modos Raman de las diferentes fases cristalinas del Bi_2O_3 (Depablos et al., 2021)	26

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Representación de un enlace covalente roto en relación con la banda de energía (Mangonon, 2001)	3
2	Separación y valor de ΔE , entre las bandas de valencia y conducción en materiales conductores, semiconductores y aislantes (Farrera, 2014)	4
3	Cuadro sinóptico de las diversas aplicaciones de los óxidos semiconductores (Universidad de Alicante, 2015)	6
4	Esquema del proceso fotocatalítico en una partícula de semiconductor (Faraldos, 2016)	8
5	Representación de las tres formas cristalinas de óxido de titanio (Lisbona, 2016)	10
6	Estructuras cristalinas más comunes del Bi_2O_3 (Jiang <i>et al.</i> , 2018)	12
7	Procesos de transformación térmica de los polimorfos de óxido de bismuto (De León, 2014)	13
8	Espectros de reflectancia de los polvos sinterizados a 500 y 550 °C	23
9	Valores de ancho de banda prohibida para los polvos sinterizados a 500 y 550 °C	24
10	Espectros Raman de los polvos sinterizados a 500 °C y 550 °C	25
11	Patrones de difracción de los polvos sinterizados a 500 °C	27
12	Patrones de difracción de los polvos sinterizados a 550 °C	27
13	Espectros de absorbancia y curva de calibración de los estándares de azul de metileno	28
14	Concentración normalizada de azul de metileno versus tiempo de irradiación para ambas temperaturas de sinterizado	29
15	Espectros de absorbancia y curva de calibración de los estándares de metanol	30
16	Producción de metanol en micromoles por hora por gramo de catalizador para, algunas muestras y ambas temperaturas de sinterizado	31

RESUMEN

En la actualidad los óxidos semiconductores han sido ampliamente estudiados debido a que sus propiedades fisicoquímicas resultan esenciales para diversas aplicaciones en la electrónica, en la computación, en las comunicaciones, para la elaboración de pinturas, en la degradación de compuestos contaminantes y como catalizadores para llevar a cabo reacciones que tienen como fin la producción de compuestos de interés. En este trabajo se prepararon y caracterizaron polvos de TiO_2 , Bi_2O_3 y algunas mezclas de estos, mediante la técnica sol-gel. Se prepararon soluciones precursoras de los óxidos por separado y para obtener las mezclas se combinaron volúmenes de una y otra solución a fin de variar el porcentaje atómico de Bi y Ti en la solución final. Se trabajaron polvos con 10, 20, 70 y 90 por ciento atómico de Bi, sinterizados a 500 y 550 °C. La principal característica que presentaron fue que conforme se incrementó la cantidad de Bi, el comportamiento del material fue más a fin al Bi_2O_3 y en caso contrario al TiO_2 . Con el incremento de la temperatura de sinterizado, mejoraron un poco las propiedades cristalinas, pero esto no influenció el desempeño catalítico. Las mezclas con 10 y 20 por ciento de Bi, resultaron amorfas y con muy poca actividad fotocatalítica, tanto en la degradación del azul de metileno en solución acuosa, como en la fotorreducción de CO_2 a metanol. Aunque las mezclas no superaron la actividad catalítica del TiO_2 puro, fueron empleadas por primera vez en la fotorreducción de CO_2 , abriendo la oportunidad de emplear este material en fotosíntesis.

1. INTRODUCCIÓN

Dentro de los materiales más abundantes en la naturaleza se encuentran los óxidos. Estos materiales son conocidos por su estructura y composición. La deficiencia de oxígeno ajustable y la presencia de cationes con estados de valencia diferentes, debido a las vacantes de oxígeno, causan que las propiedades fisicoquímicas como ópticas, electrónicas y químicas puedan variar, siendo, verdaderos materiales funcionales.

Los materiales semiconductores han sido de gran interés debido a sus propiedades fisicoquímicas, ya que a temperaturas bajas se comportan como aislantes, pero, al elevar su temperatura o ser sometidos a un campo eléctrico externo, se vuelven conductores. Estos materiales poseen la capacidad de convertir las señales eléctricas en luz y viceversa, por lo cual resultan esenciales para aplicaciones como la electrónica, purificación de aire, tratamiento de agua contaminada, aplicaciones energéticas, computación y de comunicaciones.

Estos materiales pueden ser preparados de diversas formas de acuerdo con el uso. Uno de los más estudiados ha sido el dióxido de titanio (TiO_2), que se encuentra en la naturaleza como un mineral natural conocido como ilmenita, es de gran importancia y muy utilizado en diversos sectores por sus propiedades fisicoquímicas, se presenta en tres estructuras cristalinas, siendo la anatasa la más efectiva en el proceso de fotocátalisis para el tratamiento de aire contaminado. Sin embargo, el intervalo de fotoactivación del TiO_2 se encuentra dentro del intervalo de longitud de onda correspondiente a la radiación ultravioleta, lo cual representa solo una parte del espectro electromagnético, en este trabajo se busca ampliar su respuesta hacia el intervalo visible.

Se ha implementado el uso de dopantes en semiconductores para modificar su morfología, estructura y propiedades ópticas, con el fin de mejorar sus propiedades fotocatalíticas, cuando se dopa un semiconductor, con átomos de otros elementos en una cantidad conocida, se modifica la estructura de la banda prohibida ocasionando que esta barrera de energía se reduzca, es decir las bandas de valencia y de conducción se encuentran más cerca que el material original, y es así cómo puede regularse la conductividad de los semiconductores;

Adicionalmente se puede lograr ampliar la respuesta del material hacia energías más bajas.

Por otra parte, el trióxido de bismuto (Bi_2O_3) es un material activo bajo la irradiación de luz visible, tiene un valor de banda prohibida de 2.8 eV. Se caracteriza por sus buenas sus propiedades ópticas y eléctricas tales como, un alto valor en su banda de energía prohibida, permitividad dieléctrica, así como una fotoconductividad y fotoluminiscencia notable, que lo hace interesante en aplicaciones como las pilas de combustible, sensores, conductores iónicos, materiales fotoeléctricos, superconductores de alta temperatura y cerámicos funcionales. Debido a sus propiedades, se ha investigado el acople con TiO_2 .

Conocer los efectos que ocasionaría la combinación de dióxido de titanio con trióxido de bismuto, es importante para el desarrollo de fotocatalizadores accesibles, químicamente estables e inertes y eficientes para aplicaciones de degradación de contaminantes en agua.

2. ANTECEDENTES

2.1. SEMICONDUCTORES

Los materiales pueden clasificarse de diversas formas, una de ellas es de acuerdo con su resistencia eléctrica, en conductores, semiconductores y aislantes. Cuando se somete a un material a un campo eléctrico y se produce una cantidad de corriente, está guarda relación con las propiedades eléctricas del material. La corriente resultante se genera por el movimiento de los electrones o de otros portadores de carga, y depende del tipo de enlaces del material (Mangonon, 2001; Farrera, 2014).

Los metales son elementos que ceden fácilmente sus electrones de valencia. Los electrones liberados se encuentran en un estado conductor y por lo tanto se encuentran en un estado energético más alto. Para diferenciar estos electrones libres e inmóviles de los que participan en los enlaces covalentes, se plantea que los electrones extraídos están en una banda de conducción, y que los electrones que se encuentran unidos de forma covalente están en una banda de valencia como se muestra en la Figura 1.

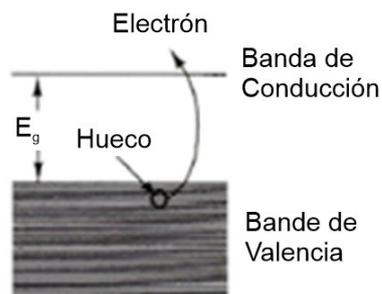


Figura 1. Representación de un enlace covalente roto en relación con la banda de energía (Mangonon, 2001).

Estas dos bandas están separadas por una banda de energía E_g , que es equivalente a la energía necesaria para extraer los electrones de unión covalente. En los materiales conductores, las bandas de valencia y de conducción se encuentran muy próximas entre sí, y en algunas ocasiones se encuentran

sobrepuestas. En el caso de los semiconductores y aislantes las bandas de conducción y valencia se encuentran separadas por una barrera de energía la cual recibe el nombre de banda prohibida. Para los materiales aislantes las bandas de valencia están muy separadas de las bandas de conducción lo cual ocasiona que no se puedan promover electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción como se muestra en la Figura 2. Los materiales semiconductores tienen valores de E_g que los hacen conductores a temperaturas altas (Mangonon, 2001; Farrera, 2014).

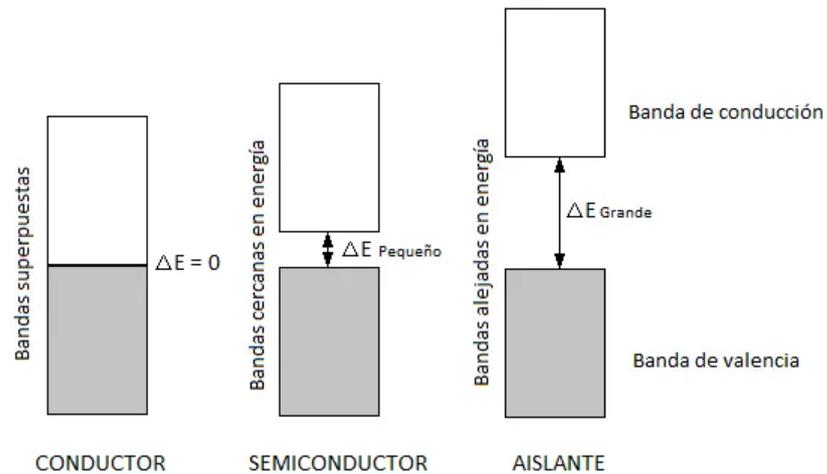


Figura 2. Separación y valor de ΔE , entre las bandas de valencia y conducción en materiales conductores, semiconductores y aislantes (Farrera, 2014).

Los materiales semiconductores tienen la peculiaridad de que, al ser sometidos a temperaturas bajas, se comportan como aislantes. Pero, al elevar su temperatura o ser sometidos a un campo eléctrico externo, se vuelven conductores. Estos materiales tienen la capacidad de convertir las señales eléctricas en luz y viceversa, por lo cual resultan esenciales para aplicaciones como la electrónica, computación y comunicaciones. La conductividad eléctrica de estos materiales se controla para su uso en dispositivos electrónicos como diodos, circuitos integrados y transistores (Askeland, 2017).

Existen dos tipos generales de semiconductores: intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos son materiales puros, en tanto que los semiconductores extrínsecos contienen impurezas reguladas y agregadas de forma deliberada, llamadas dopantes. Según la naturaleza del dopante, el semiconductor extrínseco puede ser:

- **Tipo n.** Si el material es dopado con la impureza donadora de electrones, la conducción será predominantemente electrónica.
- **Tipo p.** Si el material ha sido dopado con una impureza aceptora de electrones, la conducción será predominante por huecos (Mangonon, 2001; Farrera, 2014).

Cuando se dopa un semiconductor, con átomos de otros elementos en una cantidad conocida, se modifica la estructura de la banda prohibida ocasionando que esta barrera de energía se reduzca, es decir las bandas de valencia y de conducción se encuentran más cerca que el material original, y es así cómo puede regularse la conductividad de estos materiales (Esparza, 2012; Farrera, 2014).

2.2. ÓXIDOS SEMICONDUCTORES USOS GENERALES

El estudio de los semiconductores es de gran interés, pues son materiales de gran abundancia en la naturaleza. Dentro de los materiales semiconductores se encuentran los óxidos semiconductores. La deficiencia de oxígeno ajustable y la presencia de cationes con estados de valencia diferentes, debido a las vacantes de oxígeno, causan que las propiedades fisicoquímicas como ópticas, electrónicas y químicas puedan variar, siendo, verdaderos materiales funcionales como se muestra en la Figura 3. En la actualidad su uso es variado y tiene gran diversidad en aplicaciones tecnológicas.

Los óxidos semiconductores pueden ser binarios como TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , CuO y ZnO , o ternarios como la perovskitas y espinelas. Estos materiales pueden ser preparados de diversas formas, de acuerdo con el uso que se les desea dar, además de las aplicaciones mencionadas en la Figura 3. Los óxidos semiconductores son utilizados para la generación de hidrógeno o reducción del CO_2 .

Estos materiales presentan grandes ventajas ya que son de bajo costo, poseen una alta termoestabilidad, larga durabilidad, flexibilidad, además de proveer buenas propiedades mecánicas y ser amigables con el medio ambiente (Universidad de Alicante, 2015).



Figura 3. Cuadro sinóptico de las diversas aplicaciones de los óxidos semiconductores (Universidad de Alicante, 2015).

2.2.1. VENTAJAS DE LOS ÓXIDOS SEMICONDUCTORES

Los óxidos semiconductores han demostrado ser materiales multifuncionales, debido a sus propiedades fisicoquímicas. Entre las principales ventajas de estos materiales están:

- Debido a la presencia de vacantes de oxígeno, que aportan donadores al semiconductor, presentan una conductividad eléctrica relativamente elevada.
- Son materiales abundantes en la naturaleza, por lo cual son fáciles de obtener.
- Su costo es menor a los materiales semiconductores compuestos.
- Se puede controlar en buena medida su morfología, el grado de dopado y el espesor de las capas.

- Son materiales amigables con el ambiente, lo cual los hace interesantes para su estudio.
- Presentan larga durabilidad y buenas propiedades mecánicas (Universidad de Alicante, 2015).

2.3. FOTOCATÁLISIS

Una reacción fotocatalítica es aquella que convierte la energía solar en energía química, es decir una determinada reacción es acelerada por la presencia de un catalizador que es excitado por la luz (Murcia, 2013).

La fotocatalisis ha ayudado a hacer posible la aplicación de la radiación solar para llevar a cabo la realización de los procesos fotoquímicos.

El principio de la fotocatalisis se ha fundamentado en la descontaminación natural que se lleva a cabo en la naturaleza. El proceso comienza con una sustancia llamada fotocatalizador que se encarga de activar la reacción fotoquímica, la cual está basada en la transformación de sustancias orgánicas e inorgánicas nocivas en compuestos inocuos mediante energía solar (natural) o artificial, durante el proceso el fotocatalizador se mantiene constante y da lugar a reacciones tanto de oxidación como de reducción como se muestra en la Figura 4. Cuando el fotocatalizador ha absorbido la radiación, provoca una serie de radicales libres que al chocar con los óxidos (por ejemplo, nitrógeno) contaminantes se degradan y se transforman en nitratos (Lisbona, 2016; Bermejo., 2018).

Por medio de la fotocatalisis se pueden eliminar la mayor parte de los contaminantes presentes en las zonas urbanas como: NO_x , SO_x , y compuestos volátiles (Bermejo, 2018).

Desde el punto de vista económico y ambiental es un proceso muy atractivo debido a que se aprovecha la radiación solar para activar el fotocatalizador (Lisbona, 2016).

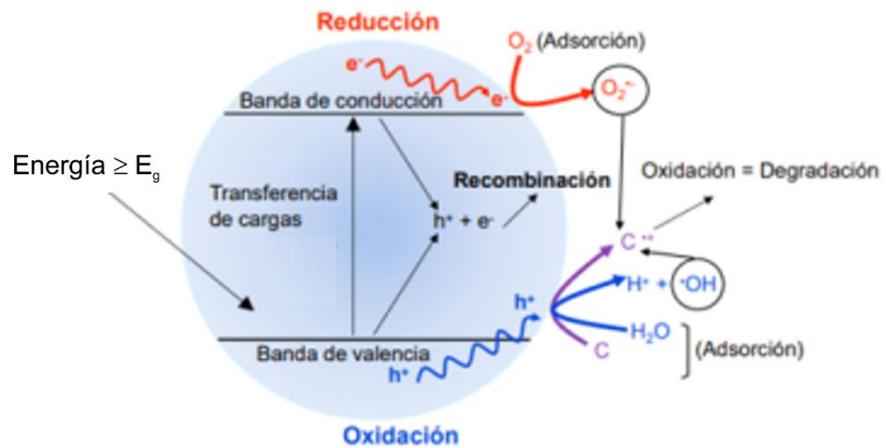


Figura 4. Esquema del proceso fotocatalítico en una partícula de semiconductor (Faraldos, 2016).

3.1.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA, DEGRADACIÓN Y SÍNTESIS

Existen una serie de tecnologías, basadas en degradar eficientemente los compuestos contaminantes y una de las técnicas que han captado mayor atención ha sido la fotocatalisis heterogénea, debido a su intervalo variado de aplicaciones, que van desde la producción de hidrógeno, síntesis química, desinfección del agua, hasta la degradación de contaminantes en medio acuoso y gas (Murcia, 2013; Lisbona., 2016).

El proceso de fotocatalisis heterogénea se genera a partir de la iluminación con un fotón de un catalizador semiconductor (que pueden ser óxidos o sulfuros). El fotón debe tener una energía $h\nu$, igual o superior al valor de la energía de banda prohibida del fotocatalizador para que un electrón de su banda de valencia se promueva hacia la banda de conducción.

Este hecho conlleva a la formación de dos portadores de carga: electrones en la banda de conducción, y un electrón vacío positivo en la banda de valencia al que se le conoce como "hueco". Es decir, cuando un electrón deja la capa de valencia y se convierte en un electrón libre se crea un "hueco". Este fenómeno se conoce como par electrón-hueco.

En este proceso los electrones en estado excitado dentro de la banda de conducción y los huecos dentro de la banda de valencia pueden recombinarse al estado inicial y disipar la energía obtenida en forma de calor. Pero también pueden ser atrapados en los estados superficiales metaestables o reaccionar con las moléculas adsorbidas en la superficie del semiconductor, aceptando y donando electrones (Lisbona, 2016).

Para que una reacción de fotocátalisis se lleve a cabo es necesario una serie de componentes, los cuales son un compuesto a degradar, un compuesto oxidante (por ejemplo, el oxígeno que contiene el aire), un medio donde se desarrolla la reacción, un fotocatalizador, habitualmente se utiliza un compuesto semiconductor de banda ancha, y una fuente de luz visible o ultravioleta ya sea natural o artificial.

Para considerar que el semiconductor es un fotocatalizador eficaz, debe cumplir ciertas características, como:

- Resistencia a la fotocorrosión e insolubilidad.
- El potencial redox debe ser lo suficientemente positivo en la banda de conducción para oxidar los hidroxilos y lo suficientemente negativo en el caso de la banda de valencia, para reducir el oxígeno.
- El valor de ancho de banda debe permitir que sea activado mediante UV o radiación visible.
- Baja toxicidad (Lisbona, 2016).

La fotocátalisis heterogénea con dióxido de titanio es una técnica que se ha implementado para degradar compuestos contaminantes mediante oxidación avanzada. Ha sido probada para el tratamiento de aguas contaminadas. Sin embargo, su principal inconveniente ha sido su ancho de banda ya que este se encuentra en la región UV, la cual abarca un pequeño porcentaje del espectro electromagnético. Con el propósito de aumentar su actividad fotocatalítica, se ha implementado el uso de dopantes como metales de transición u otro elemento que modifique el ancho de banda prohibida del semiconductor (Ikeda, 2003).

3.2. ÓXIDO DE TITANIO (TiO₂)

3.2.1. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL TiO₂

El dióxido de titanio se encuentra en la naturaleza como un mineral, conocido como Titania (TiO₂). Este elemento es de gran importancia y muy utilizado en muchos sectores por sus propiedades de dispersión, su estabilidad biológica y química, su no toxicidad, su coste reducido y por ser apto para trabajar en un amplio intervalo de pH (Lisbona, 2016).

Se presenta en tres formas cristalinas: anatasa (estructura octaédrica), rutilo (estructura tetragonal) y broquita (estructura ortorrómbica), como se muestra en la Figura 5, siendo las dos primeras las más comunes y la anatasa la más abierta y efectiva en el proceso de fotocatalisis para el tratamiento de aire contaminado, debido a su estructura y su elevada cristalinidad. La anchura de su banda prohibida depende de la forma cristalina en la que se encuentre, como se puede observar en el Cuadro 1.

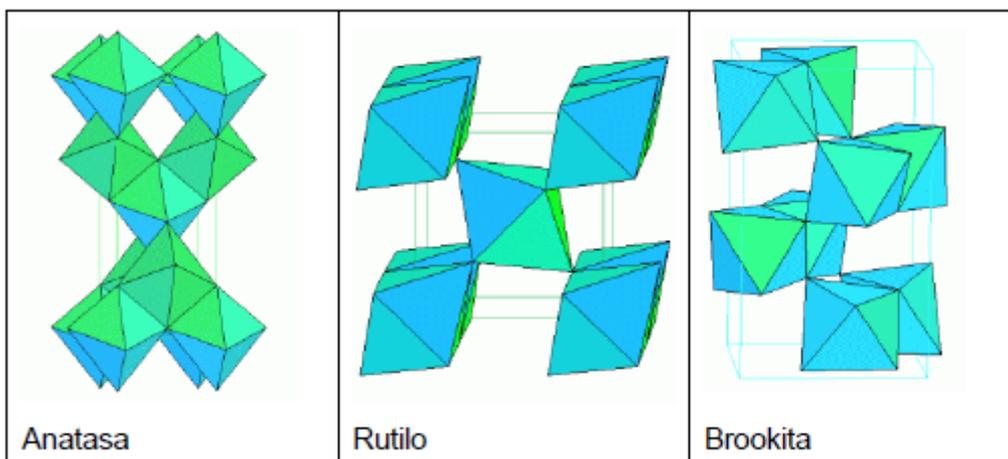


Figura 5. Representación de las tres formas cristalinas de óxido de titanio (Lisbona, 2016).

El rutilo es la estructura más común y densa, la cual refleja muy bien la luz y se utiliza como pigmento; y la broquita es extremadamente rara e inestable, por lo que no se utiliza comercialmente. Sin embargo, la estabilidad de las fases

depende del tamaño de partícula: para un tamaño inferior a 14nm, la anatasa es más estable que el rutilo (Monllor, 2010; Pérez, 2014; Lisbona., 2016).

Cuadro 1. Valores de banda prohibida para el TiO₂.

Estructura cristalina	Ancho de banda prohibida
Rutilo (tetragonal)	3.0 eV
Anatasa (octaédrica)	3.2 eV
Broquita (ortorrómbica)	3.1 eV

El óxido de titanio (TiO₂), debiera escribirse TiO_{2-x}, debido a las vacancias de oxígeno son formalmente compensadas por la adopción del estado de oxidación +3 por un número equivalente de átomos de titanio. En realidad, estos iones Ti³⁺ actúan como donadores de electrones, y el material es un semiconductor tipo n (Candal y Bilmes., 2004).

3.2.1. PRINCIPALES USOS DEL TiO₂

El óxido de titanio es el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial. Además, también es utilizado como bloqueador solar, en cosmética, como relleno en comprimidos vitamínicos, catalizador en materiales cerámicos, en la producción de gemas, electrodos de soldadura, en superficies de corte como protección a la corrosión y en diversos pigmentos (López, 2014; Lisbona., 2016).

El intervalo de fotoactivación del TiO₂ se encuentra dentro del intervalo de longitud de onda correspondiente a la radiación ultravioleta ($\lambda \leq 400$ nm). El TiO₂ presenta mejor actividad cuando se somete a una longitud de onda menor. Lo que determina una mayor eficiencia en la reacción es el área de la superficie del material catalizador que se encuentra directamente en contacto con los gases

reactivos, además es un compuesto muy estable y no es corrosivo (Lisbona, 2016).

3.3. TRIÓXIDO DE BISMUTO (Bi_2O_3)

3.3.1. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL Bi_2O_3

Por su parte, el trióxido de bismuto es el compuesto industrial más utilizado de bismuto. Se encuentra en la naturaleza como mineral bismita (estructura monoclinica) y esferobismita (estructura tetragonal) y ha sido estudiado en diversos trabajos logrando identificar que se puede presentar con seis diferentes estructuras cristalográficas llamadas polimorfos, de los cuales los más comunes son $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ como se muestra en la Figura 6. Cada uno de estos tiene una estructura y propiedades características, como bajo coeficiente de expansión térmica, fotoconductividad y fotoluminiscencia.

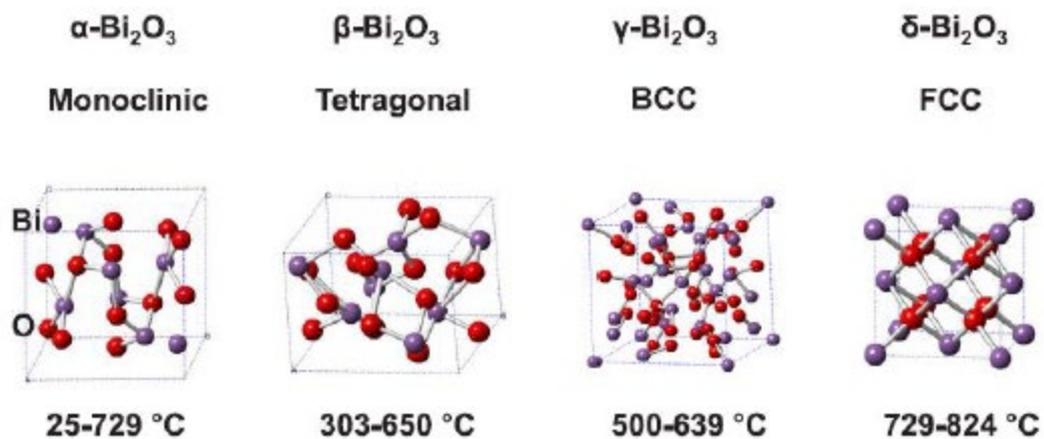


Figura 6. Estructuras cristalinas más comunes del Bi_2O_3 (Jiang *et al.*, 2018).

En la Figura 7 se puede observar el fenómeno de polimorfismo, en función de la temperatura de calcinación con la que sea tratado térmicamente. De todos los polimorfismos la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con estructura laminar es la más estable a temperatura ambiente (Leontie, 2002; De León, 2014; Otálora, 2015).

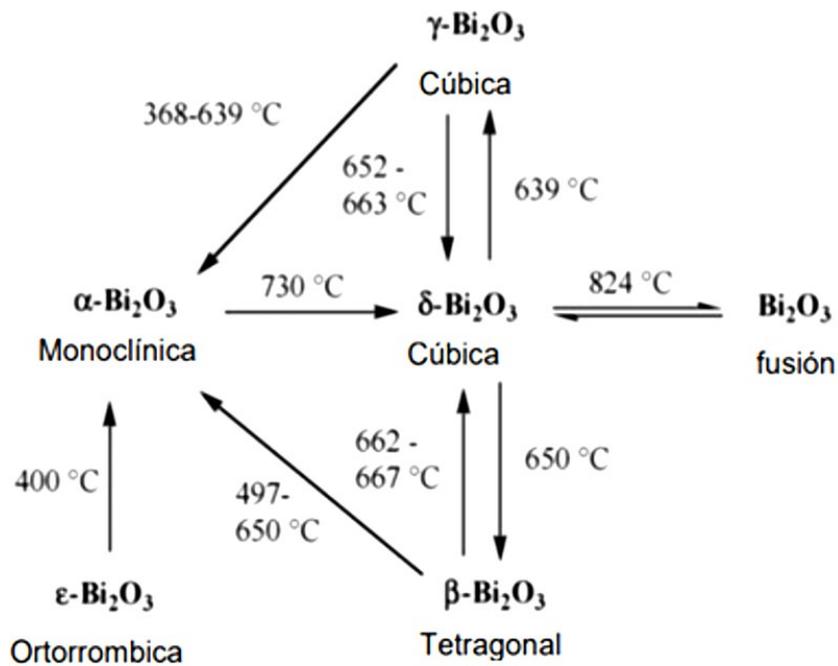


Figura 7. Procesos de transformación térmica de los polimorfos de óxido de bismuto (De León, 2014).

El Bi_2O_3 es un material activo bajo la irradiación de luz visible, tiene un valor de banda prohibida de 2.8 eV, pero con baja actividad fotocatalítica la cual se debe a la fotocorrosión y a la rápida recombinación de par electrón/hueco fotogenerado en la superficie, además se caracteriza por sus buenas sus propiedades ópticas y eléctricas tales como, un alto valor en su banda de energía prohibida, permitividad dieléctrica así como una fotoconductividad y fotoluminiscencia notable, que lo hace interesante en aplicaciones como las pilas de combustible, sensores, conductores iónicos, materiales fotoeléctricos, superconductores de alta temperatura y cerámicos funcionales. Debido a sus propiedades, se ha investigado el acople con TiO_2 con el fin de obtener mejores propiedades y desarrollar un sistema que pueda ser activado bajo irradiación visible y además sea estable fotoquímicamente (Hammed, 2009; López, 2016; Otálora., 2015).

3.3.2. PRINCIPALES USOS DEL Bi_2O_3

Debido a que el óxido de bismuto ha sido ampliamente estudiado por sus propiedades eléctricas (banda prohibida), y sus demás propiedades ya

mencionadas anteriormente, se ha utilizado en celdas de combustible sólido, sensores de gas y fotocatalisis.

Además, es considerado respetuoso con el medio ambiente por lo cual ha comenzado a sustituir al óxido de plomo en la producción de vidrios, cerámicos, baterías y posee la ventaja de disminuir la temperatura de procesamiento de los cerámicos (Romero, 2014).

3.4. TÉCNICAS DE PREPARACIÓN

La preparación de los óxidos semiconductores se puede hacer sobre diferentes tipos de sustratos (incluso sobre aquellos que son flexibles), y por diferentes métodos, entre los que cabe destacar.

- Electroquímico
- Depósito químico
- Síntesis solvotermal
- Síntesis hidrottermal
- Sol-gel

Se considera que las capas obtenidas pueden ser transparentes o no, en función de si dispersan la luz. Esta característica depende, entre otros factores, del tamaño de partícula del material semiconductor, del grado de agregación, del espesor, etc, por lo que es, en cierta medida, modificable (Universidad de Alicante, 2015).

3.4.1. SOL GEL

En particular, sol-gel, es la evolución de un sistema de suspensión-coloidal. Se inicia mediante la formación de una suspensión coloidal denominada sol, después el sol se polimeriza lentamente entre las partículas para formar una estructura de red de gel tridimensional, y las redes de gel se llenan con una pérdida de movilidad del disolvente. Finalmente, se forma el gel y posterior se somete a un tratamiento térmico bajo para obtener materiales moleculares o incluso nanoestructurados. Este método se emplea para la obtención de diferentes tipos de materiales

(partículas, recubrimientos, fibras, aerogeles) e incluso sólidos compactos en función del tratamiento térmico que se le dé al material (Niu et al., 2018).

A pesar de que se conoce desde principios del siglo XX, tan sólo en las últimas décadas se ha extendido como alternativa en la preparación de muchos materiales con propiedades y texturas controladas frente a otras vías de síntesis por métodos no convencionales (Hernández, 2013).

Hoy en día, el método sol-gel es la forma más común y versátil de preparar dióxido de titanio mesoporoso, porque es más fácil de realizar que en estado sólido y solo requiere una baja temperatura de síntesis. Además, puede preparar una variedad de nuevos materiales de semiconductores seleccionando las condiciones adecuadas. Sin embargo, el enfoque de sol gel suele tardar días o semanas en completarse, por lo que es mucho más lento que otros procedimientos en el sentido del tiempo. Este método representa una opción promisoría para la elaboración de nuevos materiales, debido a las ventajas en costos que presenta en relación con los métodos tradicionales de fabricación (Niu et al.,2018).

3. OBJETIVOS

3.1. GENERAL

Obtener mezclas de polvos de Bi_2O_3 y TiO_2 por la técnica de sol-gel, variando los volúmenes de las soluciones precursoras para obtener 4 composiciones diferentes y aplicarlas en la degradación de colorantes y síntesis de metanol a partir de la fotorreducción de CO_2 .

3.2. ESPECÍFICOS

- ❖ Obtener soluciones precursoras de Bi_2O_3 y de TiO_2 por la técnica sol-gel, estables y libres de precipitados
- ❖ Mezclar volúmenes de las soluciones anteriores para tener diferentes concentraciones de Bi y Ti.
- ❖ Obtener los polvos mediante secado controlado de las soluciones sol-gel.
- ❖ Realizar tratamientos térmicos a condiciones atmosféricas a fin de obtener polvos nanoestructurados.
- ❖ Caracterizar los polvos por espectroscopias Raman, UV-Vis (reflectancia difusa) y difracción de rayos X.
- ❖ Determinar el desempeño fotocatalítico mediante la degradación de azul de metileno en solución acuosa y la síntesis de metanol por reducción de CO_2 .

4. METODOLOGÍA

4.1. REACTIVOS

- ❖ Ácido cítrico
- ❖ Ácido cromotrópico ($C_{10}H_8S_2$)
- ❖ Ácido fosfórico (H_3PO_4)
- ❖ Ácido nítrico
- ❖ Ácido percloáurico trihidratado
- ❖ Ácido sulfúrico
- ❖ Agua desionizada
- ❖ Agua destilada
- ❖ Azul de Metileno
- ❖ Bisulfito de sodio
- ❖ Citrato de sodio
- ❖ Dióxido de carbono gas
- ❖ Etanol
- ❖ Glicerol
- ❖ Isopropóxido de titanio (IV)
- ❖ Jabón dextran
- ❖ Metanol absoluto
- ❖ Nitrato de bismuto
- ❖ Nitrógeno gas
- ❖ Permanganato de potasio
- ❖ Peróxido de hidrógeno
- ❖ Polietilenglicol
- ❖ Tartrazina

4.2. MATERIAL Y EQUIPO

- ❖ Agitadores magnéticos
- ❖ Balanza analítica
- ❖ Caja de guantes

- ❖ Caja petri
- ❖ Campana de extracción
- ❖ Celdas de cuarzo
- ❖ Equipo para difracción de rayos X (XDR)
- ❖ Espátulas
- ❖ Espectrofotómetro Micro-Raman
- ❖ Espectrofotómetro UV-VIS
- ❖ Lámpara germicida
- ❖ Matraces volumétricos
- ❖ Micropipetas
- ❖ Microscopio electrónico de barrido
- ❖ Mufla
- ❖ Plato caliente con agitación magnética
- ❖ Punta de micropipetas
- ❖ Recipientes de plásticos
- ❖ Vasos de precipitado de diferentes capacidades

4.3. MÉTODOS

4.3.1. SOLUCIÓN PRECURSORA DE TiO₂

Por cada mol de isopropóxido de titanio se usaron 36 moles de etanol y 3 moles de ácido nítrico. En la mitad del etanol se mezcló el ácido y la otra mitad se mezcló el isopropóxido. Se vertió la primera solución del etanol con ácido en la solución de etanol y isopropóxido con agitación vigorosa. Para esta solución se empleó una caja de guantes con atmósfera inerte (N₂). La solución final resultó estable a condiciones atmosféricas.

4.3.2. SOLUCIÓN PRECURSORA DE Bi₂O₃

Se disolvieron 0.01 moles de la sal de bismuto en 0.8 moles de agua con 0.1 moles de ácido nítrico, esta solución se dejó en agitación hasta que se tornó cristalina. Posteriormente se adicionaron 0.01 moles de polientilenglicol y después

0.01 moles de ácido cítrico, manteniendo la agitación. Por último, se adicionaron 0.03 moles de glicerol.

4.3.3. MEZCLAS DE TiO_2 Y Bi_2O_3

Para preparar estas soluciones se determinaron los volúmenes de las soluciones precursoras anteriores para tener por ejemplo en 10 % atómico de Ti y un 90 % atómico de Bi. Dichos volúmenes se mezclaron y, a partir de secado y tratamientos térmicos, se obtuvieron los respectivos polvos. Se prepararon soluciones con porcentajes del 10 al 90 por ciento de Ti y Bi, en total 4 composiciones más las dos intrínsecas.

4.3.4. OBTENCIÓN DE POLVOS

Para obtener los polvos tanto de las soluciones intrínsecas como de las muestras, se procedió a secar a temperatura ambiente las soluciones. Una vez secas se molieron en un mortero de ágata y se sometieron a diferentes tratamientos térmicos en mufla a atmósfera abierta. Las temperaturas que se probaron fueron de 500 °C y 550 °C.

4.3.5. CARACTERIZACIÓN

Los polvos fueron caracterizados mediante espectroscopia Raman, que permitió conocer si se obtuvieron los materiales deseados, si estos se encuentran por separado o si se está formando un óxido ternario. Adicionalmente se identificaron las fases cristalinas presentes mediante difracción de rayos x. Para determinar el borde de absorción se les midió reflectancia difusa y se calculó el valor de ancho de banda prohibida.

4.3.6. DESEMPEÑO FOTOCATALÍTICO

4.3.6.1. DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO (AM)

Los polvos fueron probados en la fotodegradación de AM en solución acuosa, usando un fotorreactor con lámpara germicida. El seguimiento de la degradación se realizó en un espectrofotómetro UV-Vis previamente calibrado con estándares externos.

Se emplearon 400 mL de solución de AM con una concentración inicial de $2 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ y 0.2 gramos de cada polvo. El polvo se adiciona a la solución de AM y para mantenerlo en suspensión se utiliza un agitador magnético. Se mantiene en agitación sin luz por 30 minutos, se toma una alícuota inicial de 2.5 mL y se enciende la lámpara la cual se coloca dentro de la solución protegida por una cápsula de cuarzo. Una vez encendida la luz se toman alícuotas cada 15 o 30 minutos, se centrifugan a 400 RPM por 10 minutos y se mide la concentración residual en un espectrofotómetro UV-Vis. Posteriormente se realizó el análisis empleando la curva de calibración.

4.3.6.2. FOTORREDUCCIÓN DE CO₂ A METANOL

El o los catalizadores que presentaron la mayor actividad en la fotodegradación se usaron para la prueba de fotorreducción del CO₂ empleando un fotorreactor con lámpara germicida. Como resultado de esta prueba se generó metanol el cuál fue cuantificado de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma oficial mexicana NOM-142-55A1-1995, que se fundamenta en la oxidación parcial del metanol a formaldehído y su posterior coloración con ácido cromotrópico para generar un compuesto complejo capaz de ser medido mediante espectroscopia UV-VIS. Antes de realizar el análisis se obtuvo la curva de calibración con estándar externo de metanol.

El procedimiento general fue el siguiente. Se miden 150 mL de agua desionizada y se coloca en el cuerpo del reactor (el cual es de cuarzo). Se pesaron 0.2 gramos de cada muestra de polvo y se incorporan al agua. A través de un tubo de vidrio se hace burbujear CO₂ puro a una presión de 20 psi por media hora sin luz. Después de este tiempo se encienden las lámparas y se deja la reacción por espacio de 3 horas. Cabe mencionar que el burbujeo del CO₂ es constante y sirve para evitar que el polvo se sedimente.

Concluido el tiempo de reacción, se centrifuga una muestra de 3 mL a 500 rpm por 10 minutos. Con una micropipeta se toma una muestra de 1 mL el cual se coloca en un matraz aforado de 50 mL que previamente contiene 2 mL de una solución de dicromato de potasio con ácido fosfórico fría. Se deja digerir por media hora (en frío, por lo que se usa un baño de hielo), posteriormente se aclara el

exceso de dicromato adicionando una pequeña cantidad de bisulfito de sodio. A continuación, se adiciona una solución de ácido cromotrópico y 15 mL de ácido sulfúrico, se mantiene el matraz a 60 °C durante 15 minutos a baño María. Después de este tiempo se deja enfriar y se completa aforo. Se mide en un espectrofotómetro UV-Vis contra blanco de agua a una longitud de onda de 575 nm.

La curva de calibración se construye, trabajando con soluciones de metanol de concentración conocida, tratándolas de igual manera que las muestras.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. POLVOS DE Bi₂O₃, TiO₂ Y MEZCLAS

En el Cuadro 2 se presenta un resumen de las muestras que se obtuvieron. Los dos primeros números de la nomenclatura corresponden al porcentaje atómico de bismuto en la solución precursora; las dos siguientes al porcentaje atómico de titanio en la solución precursora. Se utilizaron dos temperaturas de sinterizado 500 °C y 550 °C, resultando en un total de 12 muestras diferentes.

Cuadro 2. Polvos obtenidos con variaciones de porcentajes atómicos de Bi y Ti en la solución precursora sinterizados a dos temperaturas.

% at. Bi	% at. Ti	Temperatura de sinterizado (°C)	Nomenclatura
10	90	500 y 550	1090
20	80		2080
70	30		7030
90	10		9010
100	0		Bi ₂ O ₃
0	100		TiO ₂

La selección de composiciones anteriores se basó en la investigación de Torres y colaboradores (Torres, 2021); cuyo trabajo versó sobre películas delgadas de estos mismos materiales. Se encontró que estas composiciones presentaron los mejores desempeños catalíticos para la degradación de los colorantes en soluciones acuosas, tanto con lámparas como con luz solar. En este trabajo también se probaron en la fotorreducción de CO₂ en presencia de agua para obtener metanol.

5.2. CARACTERIZACIÓN

5.2.1. REFLECTANCIA DIFUSA

Los espectros de reflectancia de los diferentes polvos fueron obtenidos con un espectrofotómetro UV-Vis-NIR, CARY-5000 AGILENT, que cuenta con un aditamento Praying Mantis de marca Harrick. En la Figura 8 se muestran los espectros de reflectancia difusa de los polvos sinterizados a 500 y 550 °C.

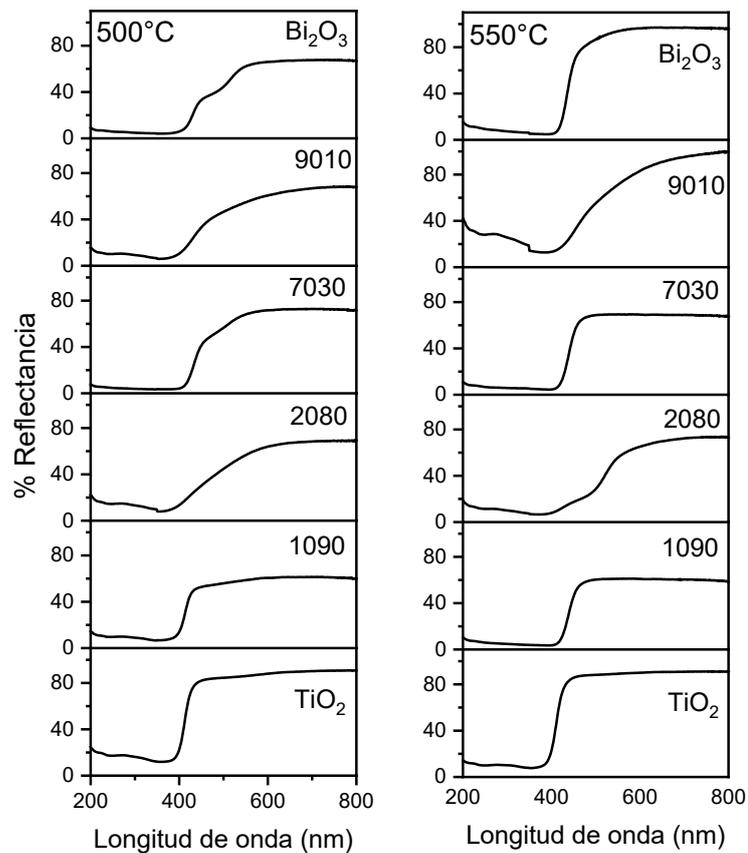


Figura 8. Espectros de reflectancia de los polvos sinterizados a 500 y 550 °C.

El borde de absorción se modifica conforme se incrementan o disminuyen las fracciones de TiO_2 y Bi_2O_3 en los polvos. Las muestras 1090 tienen un borde más parecido al TiO_2 puro, mientras que las 9010 su borde es más cercano al del Bi_2O_3 puro (Indink et al., 1994; Lazarevic, et al., 2008).

Se realizó la estimación del ancho de banda prohibida por el método de Kubelka-Munk. En la Figura 9 se presentan los valores del ancho de banda prohibida para todos los polvos y las dos temperaturas de sinterizado. En general se aprecia una ligera disminución de los valores con el incremento de la temperatura, pero el ancho de banda tiende hacia la región ultravioleta del espectro electromagnético, entre 380 y 430 nm para 3.2 eV y 2.85 eV, respectivamente.

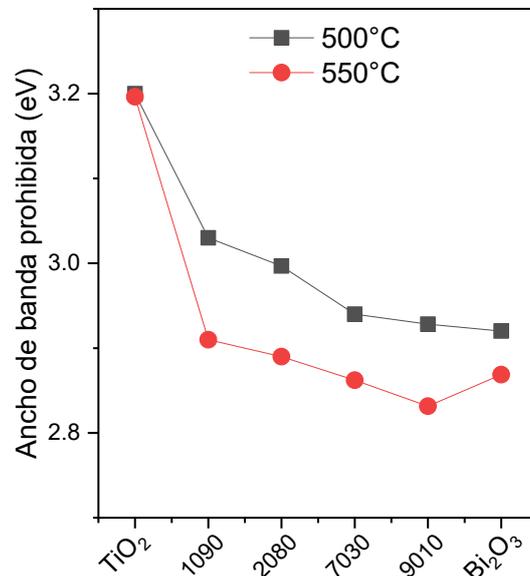


Figura 9. Valores de ancho de banda prohibida para los polvos sinterizados a 500 y 550 °C.

5.2.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

En la Figura 10 se muestran los espectros Raman de algunos de los polvos sinterizados a 500 y 550 °C. Como puede observarse, a bajas composiciones de bismuto (1090 y 2080) los espectros tienden a parecerse a los del TiO₂ puro en fase anatasa. Esta fase presenta cinco modos: E_g (144 cm⁻¹), E_g (200 cm⁻¹), B_{1g} (397 cm⁻¹), A_{2g}/B_{1g} (520 cm⁻¹) y E_g (640 cm⁻¹). Con el incremento de la temperatura, los modos se definen más, pero no hay evidencia de modos pertenecientes a algún compuesto ternario.

Para las composiciones 7030 y 8020, aparecen modos que corresponden a diferentes fases cristalinas del Bi₂O₃, como se describe en el Cuadro 3. En este

mismo cuadro se hace una comparación con los modos reportados en el trabajo de Depablos y colaboradores (Depablos et al., 2021). Se puede observar también que, a mayor temperatura hay una mejor definición de los modos.

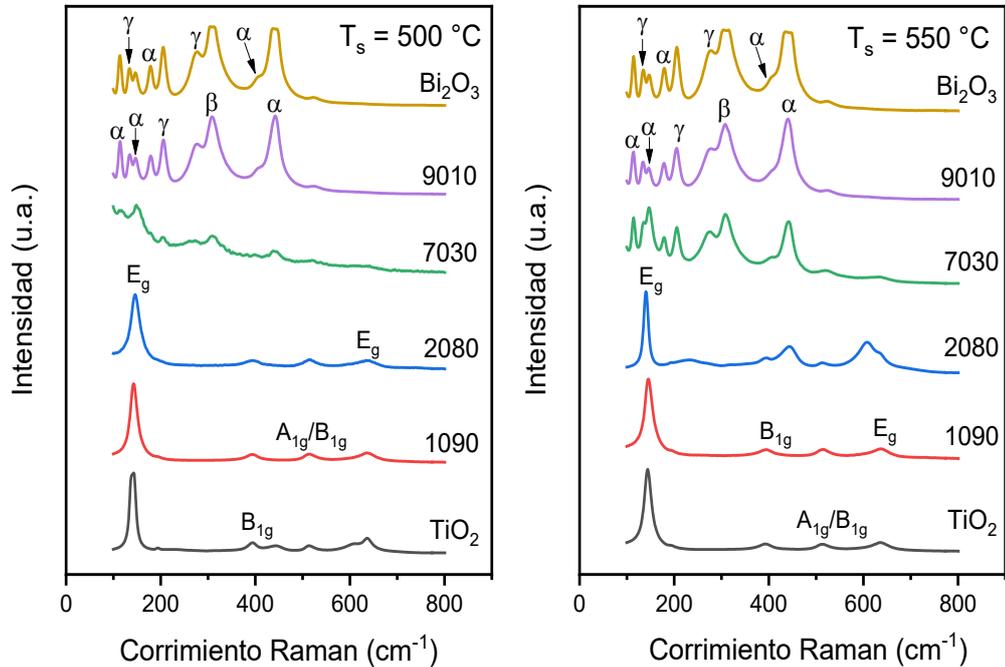


Figura 10. Espectros Raman de los polvos sinterizados a 500 °C y 550 °C.

5.2.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En las Figuras 11 y 12 se muestran los difractogramas de los polvos sinterizados a 500 y 550 °C, respectivamente. De manera general se puede apreciar que con el incremento de la temperatura hay una mejor definición de las difracciones. Para identificar a que fase cristalina corresponden dichas difracciones, se utilizaron los datos reportados en el trabajo Depablos y colaboradores (Depablos et al., 2021), así como el de Madeswaran y colaboradores (Madeswaran et al., 2003); quienes trabajaron con distintas fases de Bi_2O_3 y titanato de bismuto respectivamente.

Cuadro 3. Modos Raman de las diferentes fases cristalinas del Bi₂O₃
(Depablos et al., 2021).

Fases cristalinas del Bi ₂ O ₃				En este trabajo
δ	γ	β	α	
cm ⁻¹				
	81			
	89			
	111			
	125		53	
	141		59	
	157		67	
	206		83	115 (α)
	257		93	135 (γ)
	281		102	147 (γ/α)
617	312	124	118	179 (α)
618	344	311	139	206 (γ)
	381	462	151	276 (γ)
	436		184	309 (β)
	448		210	406 (α)
	481		282	442 (α)
	494		314	
	528		410	
	567		446	
	614			
	628			

Para ambas temperaturas los polvos de TiO₂ se presentan en fase anatasa, como se esperaba. A bajas cantidades de bismuto (1090 y 2080), se observa que el material es preferentemente amorfo, aunque a 550 °C en la muestra 2080 aparecen difracciones correspondientes a las fases β y γ del Bi₂O₃. Para las muestras con más contenido de bismuto (7030 y 8020), prevalecen mezclas de fases α , β y γ , así como una difracción a 29.7° correspondiente al plano principal del compuesto titanato de bismuto con estequiometría Bi₂(Ti₂O₇).

Dada la complejidad de los difractogramas no se realizó el cálculo del tamaño de cristalito.

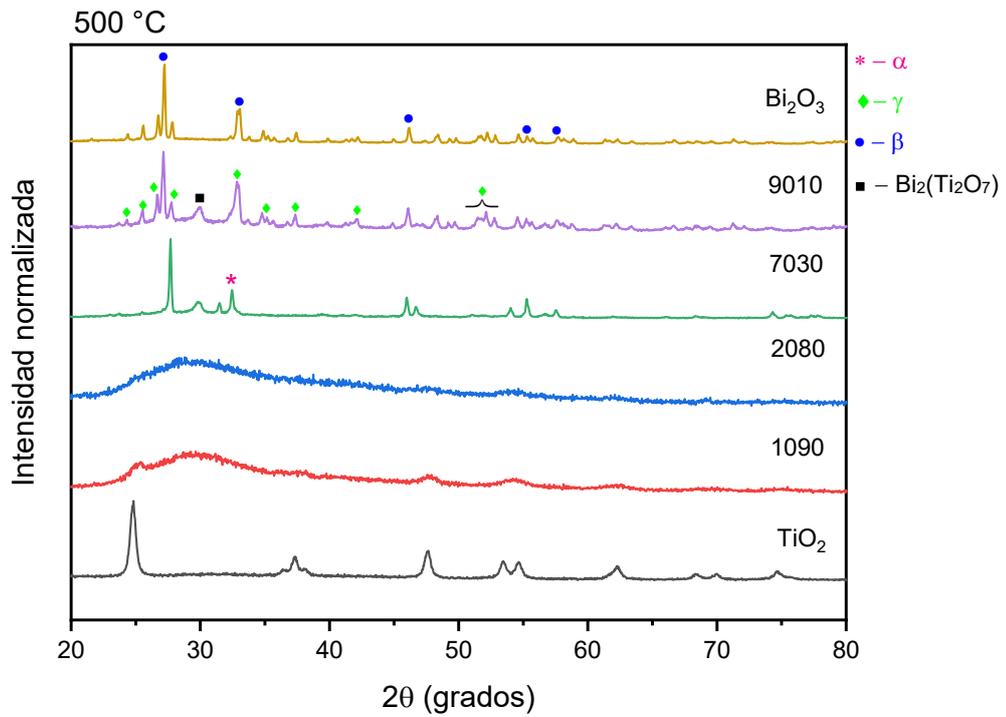


Figura 11. Patrones de difracción de los polvos sinterizados a 500 °C.

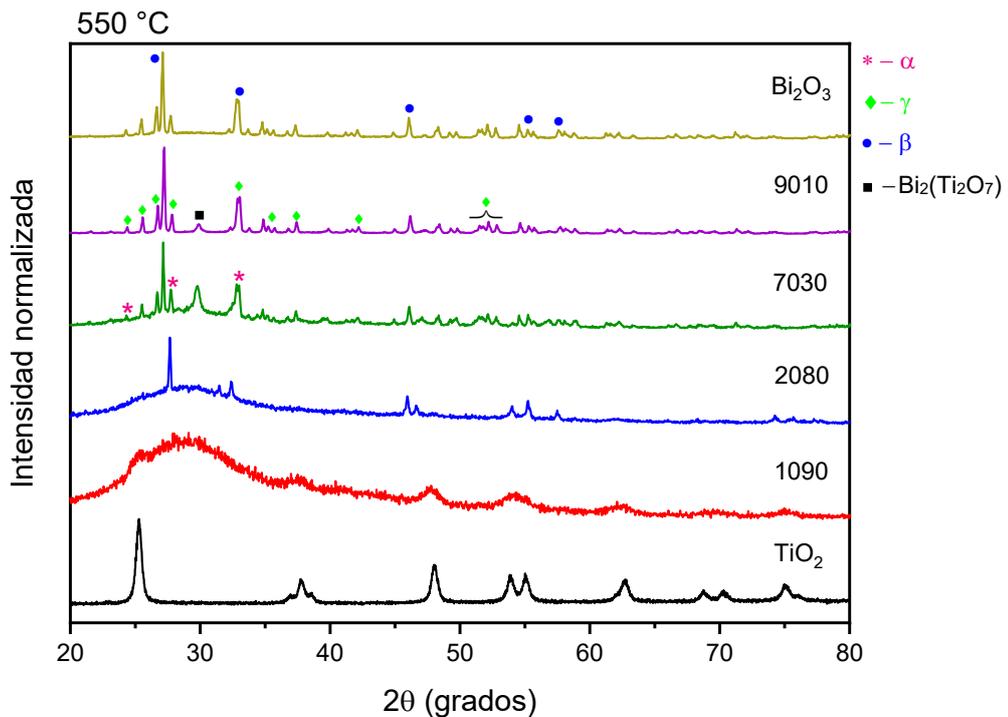


Figura 12. Patrones de difracción de los polvos sinterizados a 550 °C.

5.2.4. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

5.2.4.1. FOTODEGRADACIÓN DE AM CON LÁMPARA GERMICIDA

En la Figura 13 se muestran los espectros de los estándares externos de AM y la curva de calibración, empleados para determinar la concentración remanente después del proceso de fotodegradación.

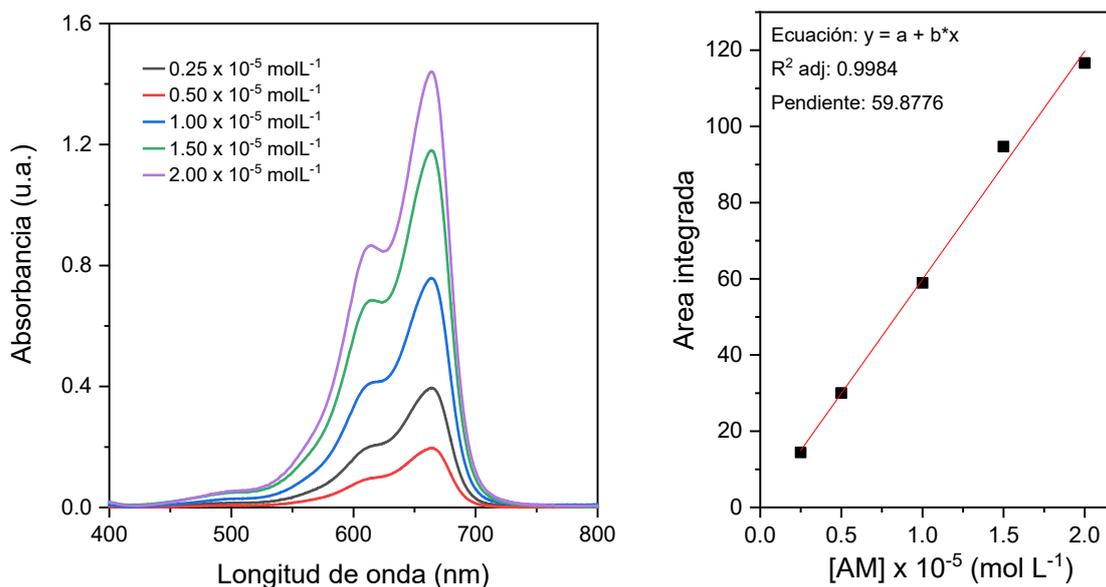


Figura 13. Espectros de absorbancia y curva de calibración de los estándares de azul de metileno.

Las pruebas de degradación se realizaron en función del tiempo de irradiación utilizando un fotoreactor con lámpara germicida ($\lambda = 254$ nm). En la Figura 14 se presentan las curvas normalizadas de la concentración de AM residual. Del lado izquierdo se observan las curvas para las muestras sinterizadas a 500 °C, mientras que a la derecha se encuentran las correspondientes a 550 °C.

Para ambas temperaturas se observa que las muestras más destacadas fueron la de TiO₂, seguida de la de Bi₂O₃. Esto es debido a la lámpara utilizada (germicida con $\lambda = 254$ nm), la cual tiene la energía suficiente para que los electrones puedan

pasar de la banda de valencia hacia la banda de conducción en ambos materiales, de acuerdo con su valor de E_g . Para las demás muestras esta energía no favoreció la degradación del azul de metileno, ya que es necesario que conforme se generen los pares electrón-hueco, estos interactúen y se mantenga el sistema dinámico. Si la generación es demasiado rápida y estos pares no interactúan con las especies presentes, la recombinación es el proceso más factible y se pierde el efecto fotocatalítico (Niu et al., 2018).

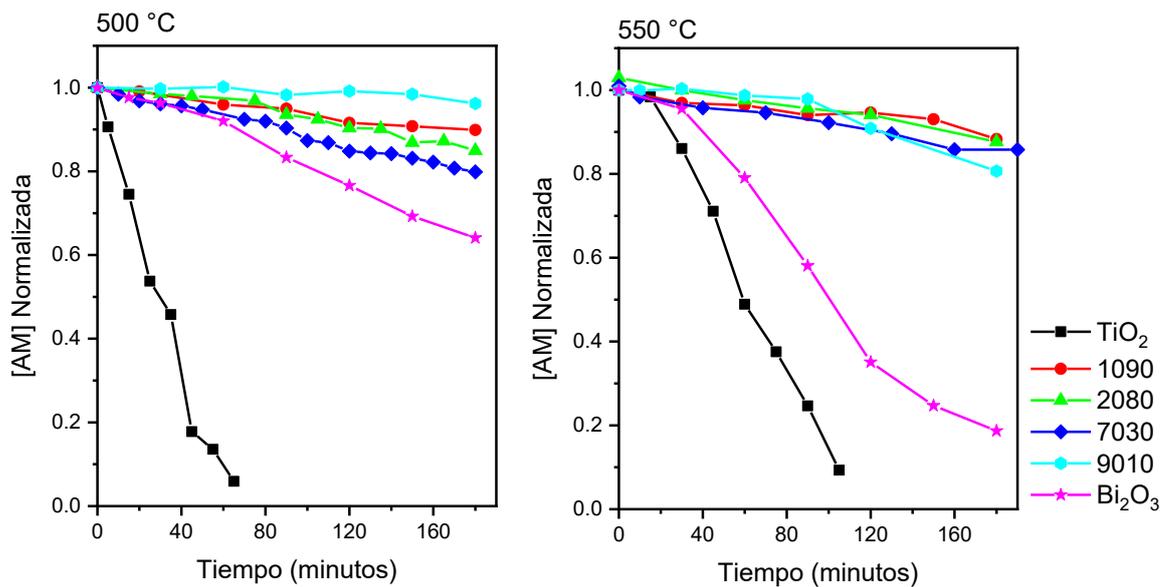


Figura 14. Concentración normalizada de azul de metileno versus tiempo de irradiación para ambas temperaturas de sinterizado.

Cabe resaltar que la muestra 7030 sinterizada a 500 °C presento un mejor desempeño que su semejante a 550 °C, esto se puede atribuir a que a 500 °C tiene más fase β , la cual esta reportado que tiene una mayor actividad catalítica que las otras fases del Bi₂O₃ (Jian et al., 2018).

5.2.4.2. FOTOREDUCCIÓN DE CO₂ A METANOL

En la Figura 15 se muestran los espectros de absorción de los estándares (en porcentaje volumen por volumen) y la curva de calibración, empleados para la cuantificación del metanol.

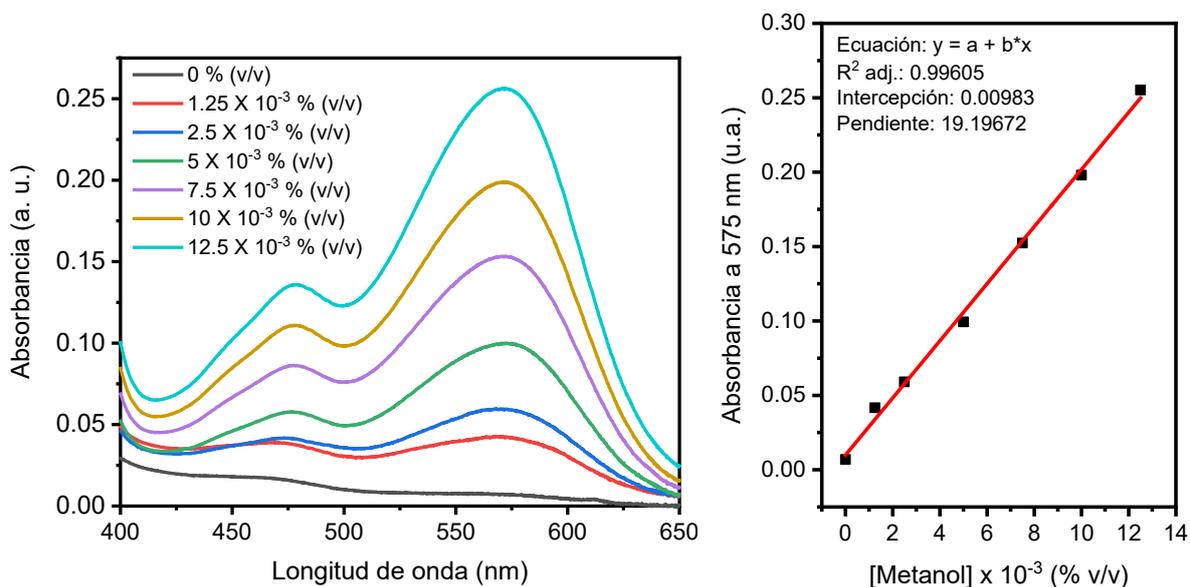


Figura 15. Espectros de absorbancia y curva de calibración de los estándares de metanol.

En la Figura 16 se muestran los resultados de la producción de metanol en micromoles por hora por gramo de catalizador, para algunas de las muestras. Cabe mencionar que todos los experimentos se llevaron a efecto por un tiempo de 3 horas. A 500 °C no todas las muestras dieron resultados cuantificables y solo se presenta la producción de metanol para las muestras TiO₂, 1090 y 7030 que fueron las muestras cuantificables.

En general la producción de metanol fue baja, pero no se cuenta con un comparativo, ya que hasta donde se sabe, no hay trabajos de investigación en donde se reporte el uso del Bi₂O₃ o mezclas de este y otros compuestos, como

catalizadores en la fotoreducción de CO₂ para obtener metanol y/o compuestos de valor agregado. La producción sigue aproximadamente el mismo comportamiento que la degradación del AM. Siendo la muestra de TiO₂ a 500 °C la que dio una mayor producción, seguida del TiO₂ a 550 °C y luego la muestra 7030 a 500 °C.

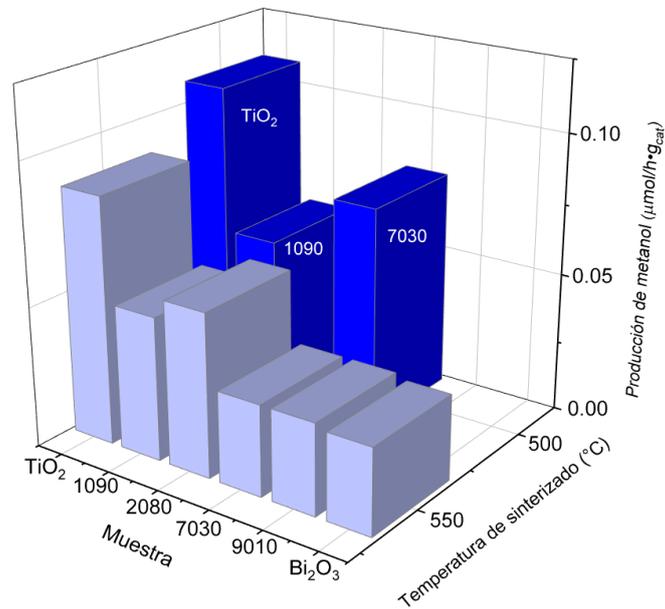


Figura 16. Producción de metanol en micromoles por hora por gramo de catalizador, para algunas muestras y ambas temperaturas de sinterizado.

6. CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis de Bi_2O_3 con polietilenglicol y glicerol cristalina y libre de precipitados que además fue compatible con la síntesis de TiO_2 (catalizada con ácido nítrico) que ya previamente se había trabajado en el grupo de investigación. Se trabajaron mezclas de soluciones precursoras de Bi_2O_3 y TiO_2 , con diferentes porcentajes atómicos de Bi y Ti. Todas resultaron cristalinas y estables a condición ambiente. Se les nombró 1090, 2080, 7030 y 9010, donde las dos primeras cifras se refieren al porcentaje atómico de bismuto y las dos siguientes al porcentaje atómico de titanio. La elección de estas composiciones se basó en un trabajo previo de películas delgadas de estos dos óxidos.

Las soluciones fueron secadas a temperatura ambiente, para evaporar todo el líquido y posteriormente tratadas a 500 y 550 °C, a fin de lograr obtener polvos con la mayor cantidad de fase β para el Bi_2O_3 y fase anatasa para el TiO_2 . Lo anterior se logró establecer mediante difracción de rayos X. Se encontró que las mezclas no muestran evidencia de TiO_2 y que para la composición 7030 se logró obtener preferencialmente la fase β del Bi_2O_3 para ambas temperaturas de sinterizado trabajadas; aunque se sabe que este compuesto por lo general se presenta como mezcla de sus diferentes fases cristalinas.

En la difracción de rayos X de las mezclas solo se encontraron fases del Bi_2O_3 , los espectros Raman muestran que hay presencia de TiO_2 en fase anatasa, al menos hasta la muestra 2080. Se concluye que dicha fase es de un tamaño de cristalito muy pequeño, por lo que no es posible observar las difracciones. En las dos muestras con mayor contenido de bismuto (7030 y 9010), se formó un compuesto ternario con estequiometría $\text{Bi}_2(\text{Ti}_2\text{O}_7)$.

La actividad catalítica de las mezclas no superó a la del TiO_2 puro en las condiciones trabajadas (lámpara germicida). Hasta donde se tiene conocimiento, es la primera vez que se usa el Bi_2O_3 y las mezclas de esta con TiO_2 en la fotorreducción de CO_2 .

7. REFERENCIAS

- Askeland** R. Donald. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. 7a. Edición. México: International Thomson Editores, **2017**:692-699.
- Bermejo** M. Fotocatálisis y su capacidad descontaminante aplicación en gran vía. Universidad Politécnica de Madrid, **2018**:6-9.
- Candal** R, Aldabe S, Blesa M. Semiconductores con actividad fotocatalítica. **2004**:83-85.
- De León** A. Efecto de la L-lisina en las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas del Bi₂O₃ sintetizado vía precipitación asistida con ultrasonido. Universidad Autónoma de Nuevo León, **2014**:29-30.
- Depablos-Rivera**, O., Martínez, A., Rodil, S. E. Interpretation of the Raman spectra of bismuth oxide thin films presenting different crystallographic phases. Journal of Alloys and Compounds, 853, **2021**:1-14.
- Esparza** A. 2012. Producción mediante un método alternativo varistores nanoestructurados de ZnO-Bi₂O₃ dopados con diferentes óxidos. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. pp. 24-36.
- Faraldos** M. Photocatalysis: nanomaterials for pollution abatement and energy production. Instituto de Catálisis y Petroquímica (ICP-CSIC). **2016**:9-10.
- Farrera** L. Conductores, semiconductores y aislantes. México: Universidad Nacional Autónoma de México, **2014**:1-4.
- Hernández** M. Síntesis de pigmentos cerámicos por métodos no convencionales: técnica sol-gel. Colombia: Universidad Nacional de Colombia, **2013**:29-33.
- Ikeda** S, Abe C, Torimoto T, Obitani B. Photochemical hydrogen evolution from aqueous tris(hydroxymethyl)aminomethane solutions sensitized by binaphthol-modified titanium (IV) oxide under visible-light irradiation. J of Photochem and Photobiol A. **2013**: 61-67
- Jiang** J., Gen Lim D., Ramadoss K. y Ramanathan S. Ionic conduction and unipolar resistance switching in α -phase Bi₂O₃ thin films. Solid State Electronics. **2018**:13-20.
- Leontie** L., Caraman M., Alexe M. y Harnagea C. Structural and optical characteristics of bismuth oxide. Elsevier. **2002**:480-481.
- Lisbona** L. Materiales fotocatalíticos y sus aplicaciones en construcción. Universitat politècnica de Catalunya, **2016**:28-33.

- López J.** Determinación del Diagrama de Equilibrio del Sistema TiO-Bi₂O₃. Instituto Politécnico Nacional, **2014**: 15-18
- López A., Almanza O., Acosta M.F., Suárez A.** Degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos presentes en agua residual de la industria litográfica mediante óxido de bismuto (III)/ óxido de titanio (Bi₂O₃/TiO₂). Información Tecnológica. **2016**;27:147-158.
- Madeswaran S., Giridharan, N., & Jayavel, R.** (2003). Sol-gel synthesis and property studies of layered perovskite bismuth titanate thin films. *Materials Chemistry and Physics*, *80*(1), 23–28. [https://doi.org/10.1016/s0254-0584\(02\)00489-3](https://doi.org/10.1016/s0254-0584(02)00489-3)
- Mangonon Pat L.** Ciencia de materiales: Selección y diseño. México: Editorial Pearson Educación, **2001**:102-114.
- Murcia S.** Desarrollo de materiales basados en bismuto con alta eficiencia fotocatalítica para aplicaciones de química verde. Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla, **2013**:10-12.
- Monllor D.** Foelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. Universidad de Alicante, **2010**:6-8.
- Niu B., Wang X., Wu K., He X y Zhang R.** Mesoporous Titanium Dioxide: Synthesis and Applications in Photocatalysis, Energy and Biology. *Materials* **2018**:11: 2-23
- Norma Oficial Mexicana.** NOM-142-SSA1-1995. Bienes y servicios. Bebidas alcohólicas. Especificaciones sanitarias. Etiquetado sanitario y comercial. México, D.F., Agosto **1997**:7.
- Otálora D.M., Olaya J.J., Dussan A.** Microestructura y propiedades eléctricas de bismuto y óxido de bismuto depositado por magnetron sputtering USM. *Rev. Mex. Fis.* **2015**; 61:105-111.
- Pérez J.** Películas delgadas de TiO₂ modificado con Co para su aplicación en sistemas electrocatalíticos y fotocatalíticos. Universidad Autónoma del Estado de México. **2014**: 4-8.
- Romero S. J.A.** Determinación del diagrama de equilibrio TiO₂-Bi₂O₃. Instituto Politecnico Nacional. 2014
- Torres A. O.** Obtención y caracterización de películas delgadas de TiO₂-Bi₂O₃-OG por sol-gel para aplicaciones fotocatalíticas con luz solar. Universidad Autónoma de Querétaro. 2021.

Universidad de Alicante. Know-How en la preparación de capas finas nanoestructuradas de óxidos semiconductores. Oficina de transferencia de resultados de la investigación-OTRI, **2015** [consultado 2020 octubre 12]. Disponible en: <http://innoua.ua.es/Web/FichaOferta?pIdOferta=2523>.