



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN
ENERGÍAS RENOVABLES

INGENIERÍA EN ENERGÍAS RENOVABLES

TESIS

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE BiVO_4 POR EL MÉTODO DE
COMBUSTIÓN USANDO POLVO DE CÁSCARA DE NARANJA
COMO COMBUSTIBLE Y SU ESTUDIO EN LA DEGRADACIÓN
FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO EN ENERGÍAS RENOVABLES

PRESENTA

MARLIN RIOS ESPINOSA

DIRECTORES

DRA. EDNA IRIS RÍOS VALDOVINOS
DR. ODÍN REYES VALLEJO

ASESORA

DRA. ROCÍO MAGDALENA SÁNCHEZ ALBORES

TUXTLA GUTIÉRREZ, CHIAPAS.

OCTUBRE 2024





Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas
Dirección de Servicios Escolares
Departamento de Certificación Escolar
Autorización de impresión



Lugar: Tuxtla Gutiérrez, Chiapas.
Fecha: 24 de septiembre de 2024

C. Marlin Ríos Espinosa

Pasante del Programa Educativo de: Ingeniería en Energías Renovables

Realizado el análisis y revisión correspondiente a su trabajo recepcional denominado:
Síntesis de nanopartículas de BiVO_4 por el método de combustión usando polvo de cáscara de naranja como combustible y su estudio en la degradación fotocatalítica de azul de metileno.

En la modalidad de: Tesis profesional

Nos permitimos hacer de su conocimiento que esta Comisión Revisora considera que dicho documento reúne los requisitos y méritos necesarios para que proceda a la impresión correspondiente, y de esta manera se encuentre en condiciones de proceder con el trámite que le permita sustentar su Examen Profesional.

ATENTAMENTE

Revisores

Dra. Edna Iris Ríos Valdovinos

Dr. Odín Reyes Vallejo

Dra. Rocío Magdalena Sánchez Albores

Dr. Abumalé Cruz Salomón

Firmas:



“Nada en la vida debe ser temido, solamente
comprendido. Ahora es el momento de comprender
más para temer menos”

Marie Curie

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos.....	10
Resumen.....	11
Abstract.....	12
Nomenclatura.....	13
Capítulo I Generalidades.....	14
1.1 Introducción.....	15
1.1.1 Industria Textil.....	15
1.2 Antecedentes.....	16
1.2.1 Uso de fotocatalizadores para el tratamiento de aguas residuales.....	16
1.3 Materiales con Actividad Fotocatalítica.....	19
1.4 BiVO ₄ como fotocatalizador.....	20
1.4.1 Nanopartículas de BiVO ₄ a partir de síntesis verde a partir de extracto de planta.....	23
1.5 Planteamiento del problema.....	25
1.6 Justificación.....	27
1.7 Hipótesis.....	27
1.8 Objetivos.....	28
Capítulo II.....	29
Marco teórico.....	29
2.1 Problema ambiental derivado a la contaminación del agua.....	30
2.2 Procesos de oxidación avanzada (POA's).....	31
2.3 Fotocatálisis Heterogénea.....	32
2.4 Degradación fotocatalítica de colorantes.....	33
2.5 Semiconductores.....	35
2.6 Teoría de bandas.....	37
2.7 Ancho de banda o banda prohibida.....	38
2.8 Sistema de fotodegradación de contaminantes.....	39
2.9 Azul de metileno.....	40
2.10 Modelo cinético.....	41
2.11 Uso de secuestradores de especies o "scavengers".....	42
2.12 Vanadato de bismuto, BiVO ₄	43
2.12.1 Estructuras cristalinas y electrónicas de BiVO ₄	44

2.13 Método Combustión.....	46
2.14 Caracterización de nanomateriales.....	46
2.14.2 Método de Willianson-Hall.....	48
2.14.2.1 Modelo de deformación Uniforme (UDM).....	49
2.14.3 Espectroscopía Raman (ER).....	50
2.14.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	51
2.14.5 Espectroscopía UV-Vis.	51
2.14.5.1 Metodo de Kubelka-Munk	52
2.14.6 Método BET.	53
2.14.7 Técnica XPS	53
Capítulo III.....	55
Metodología.....	55
3.1 Tratamiento de la materia prima.	56
3.2 Proceso de extracción del fotoquímico de la naranja.....	56
3.3 Síntesis de BiVO ₄ mediante el método de combustión	56
3.4 Caracterización del material.....	57
3.4.1 Difracción de rayos X.	57
3.4.2 Espectroscopia de UV-Vis.....	58
3.4.3 Análisis superficial BET.....	59
3.4.4 Microscopia Electrónica de Barrido.....	59
3.5 Evaluación fotocatalítica.	60
3.5.1 Curva de Calibración.....	60
3.5.2 Pruebas fotocatalíticas.....	61
3.5.3 Experimentos de captura de especies reactivas(Scavengers).....	61
Capitulo IV.....	63
Resultados.....	63
4.1 Síntesis del material.....	64
4.2 Caracterización del material.	64
4.3 Evaluación fotocatalítica.	74
4.3.1 Curva de calibración	74
4.3.2 Evaluación fotocatalítica.	76
4.3.3 Efecto dosificación	79
4.4.4 Cinéticas degradación.....	81
4.3.5 Secuestradores de especie y ciclos	82

Capítulo V Conclusión.....	86
Referencias	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea.....	17
Figura 1.2 Número de publicaciones en el ámbito de fotocatalisis y fotocatalisis en presencia de luz visible desde 1972 hasta el año 2017 de acuerdo con la base de datos de Scopus.	18
Figura 1.3 Enfoque de síntesis verde de nanopartículas (NP) de ZnO y TiO ₂ y su aplicación. El número de publicaciones sobre síntesis verde de ZnO y TiO ₂ NP de 2010 a 2022.....	18
Figura 1.4 Energía de banda prohibida y posiciones VB y CB de fotocatalizadores más comunes.	20
Figura 1.5 Imágenes MEB de BiVO ₄ con diferentes valores de pH a 180 °C. (a) pH=8.0, (b) pH=6.0, (c) pH=4.0, (d) pH=2.0.....	22
Figura. 1.6 Mecanismo de formación propuesto para las muestras de microesferas BiVO ₄	23
Figura 2.1 Esquema de excitación de semiconductores por iluminación de banda prohibida, que conduce a la creación de "electrones" en la banda de conducción y "huecos" en la banda de valencia [22]	32
Figura 2.2 Mecanismo general propuesto para la degradación de contaminantes disueltos en agua por medio de fotocatalisis utilizando semiconductores modificados con nanopartículas de oro. Fuente de radiación para el proceso de fotocatalisis. (Cortesía del Dr. Juan Carlos Durán Álvarez).	35
Figura 2.3 Impurificación de silicio con boro para formar un semiconductor tipo p	36
Figura 2.4 Impurificación de silicio con fósforo para formar un semiconductor tipo n	37
Figura 2.5 Diferentes tipos de materiales y energía entre las bandas de valencia y conducción	38
Figura 2.6 a) Fórmula química del azul de metileno y b) fotografía del colorante AM en solución acuosa	40
Figura 2.7 Diagrama de fases del sistema Bi ₂ O ₃ -V ₂ O ₅	44
Figura 2.8 Estructura cristalina de (a) scheelita tetragonal y (b) zirconia tetragonal (rojo: V, púrpura: Bi y gris: O). se muestra la colocación local de iones V y Bi en (c) scheelita tetragonal, (d) scheelita monoclinica y (e) zirconia tetragonal con longitudes de enlace mostradas en Armstrong (Å)	45
Figura 2.9 Espectro electromagnético y ejemplos de caracterizaciones	47
Figura 2.10 Difractómetro de rayos X.....	48
Figura 2.11 Tres tipos de dispersión de una molécula excitada por un fotón de energía E = hv.	50
Figura 3.1 Metodología de síntesis del BiVO ₄ mediante el método de combustión.	57
Figura 3.2 Esquema de la evaluación fotocatalítica del BiVO ₄	61
Figura 4.1 BiVO ₄ sintetizado usando cáscara de naranja muestra 3 g CN.	64
Figura 4.2 Patrones DRX de muestras de BiVO ₄ sintetizadas variando la cantidad de cáscara de naranja.....	65
Figura 4.3 Función de Kubelka Munk.	67
Figura 4.4 Estimación de banda prohibida de muestras de vanadatos sintetizadas variando la cantidad de naranja.	68

Figura 4.5 Espectroscopía Raman de muestras de vanadato de bismuto sintetizadas variando la cantidad de polvo de naranja empleado como combustible.....	69
Figura 4.6 Espectros de XPS de las muestras de vanadato de bismuto sintetizada empleando 3 gramos de cáscara de naranja, Bi(4f), V(2p), O(1s) y C(1s).....	70
Figura 4.7 Imágenes FE-SEM de muestras de vanadato de bismuto sintetizadas utilizando naranja como combustible variando la cantidad de naranja: A) 0.5 g-N, B) 1g -N, C) 2g-N, D) 3g-N y E) 5g-N.	73
Figura 4.8 Distribución del tamaño de partículas ajustada con una función log-normal (línea sólida): A) 0.5 g-N, B) 1g -N, C) 2g-N, D) 3g-N y E) 5g-N.....	74
Figura 4.9 Curva de calibración para el colorante Azul de metileno.	76
Figura 4.10 Estudio de fotodegradación de vanadatos de bismuto sintetizado con diferentes proporciones de cáscara de naranja.....	78
Figura 4.11 Fotocatálisis, adsorción y fotólisis de 100 mg de BiVO ₄ sintetizados utilizando 3 g de polvo de cáscara de naranja y recocido a 450 °C.....	79
Figura 4.12 Efecto de dosificación del fotocatalizador sintetizado con 3 gramos de polvo de cáscara de naranja.	80
Figura 4.13 Estudio cinético de pseudo-primer orden de: a) Efecto de la cantidad de cáscara de naranja en la síntesis de vanadatos de bismuto b) efecto de la dosis de catalizador.	81
Figura 4.14 Influencia de los secuestradores de especies reactivas en la eficiencia fotocatalítica de la muestra de BiVO ₄ sintetizada con 3 gramos de cáscara de naranja, condiciones: 10 ppm de MB utilizando 100 mg de catalizador y 90 minutos de iluminación.	83
Figura 4.15 Ciclos de uso de 100 mg de BiVO ₄ -3 gramos CN, para la degradación de 100 mL de AM a 10 ppm durante cinco ciclos.	84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Datos para elaborar la curva patrón de azul de metileno.	60
Tabla 4.1.- Parámetros estructurales y ópticos de BiVO ₄ sintetizados utilizando polvo de cáscara de Naranja como combustible.	66
Tabla 4.2 Datos para la curva de calibración.	75
Tabla 4.3.- Parámetros cinéticos del efecto de variar la cantidad de cáscara de naranja en la síntesis de BiVO ₄	81
Tabla 4.4.- Parámetros cinéticos del efecto de la dosis de BiVO ₄ utilizando polvo de cáscara de naranja y tratado a 450 °C.	82
Tabla 4.5.- Reportes previos de BiVO ₄ utilizado para la degradación fotocatalítica de AM bajo luz visible.	85

Agradecimientos.

Hay cosas en la vida que no tienen precio, y una de ellas es el apoyo de las personas que están alrededor de nosotros en los momentos en los que más los necesitamos, sobre todo cuando están a tu lado sin esperar nada a cambio, por eso quiero aprovechar esta oportunidad para decirles: GRACIAS...

A mis padres y mi hermana que siempre han sido un ejemplo de lucha incansable y me enseñaron a nunca darme por vencida y cumplir mis sueños por más difíciles que sean, gracias por estar a mi lado, por aguantar mi estrés.

A mi Directora la Dra. Edna Ríos Valdovinos muchas gracias por aceptarme para realizar este trabajo bajo su dirección y en mi capacidad. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas en este proyecto.

Debo agradecer de manera especial y sincera a la Dra. Roció Magdalena Sánchez Albores por todo su apoyo y confianza en mí persona ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de la tesis sino también en mi formación como Ingeniera en Energías Renovables.

Al Dr. Odín Reyes Vallejo por ser parte del equipo de trabajo y apoyarme en la parte técnica.

A la Dra. Diana Berenice y el programa Delfín por su amabilidad y disponibilidad durante mi estancia durante la cual tuve todo su apoyo profesional.

Debo agradecer singularmente a mis compañeros y amigos Daniel Cruz y Monserrat Irineo los cuales estuvieron involucrados en este reto, me apoyaron en especial por aquellos momentos en que su simple compañía me motivó a seguir adelante.

A todos los que estuvieron ahí, los que un día me apoyaron, a los que me dieron un consejo, en fin, sé que esto no lo hubiera logrado sola, hay tantos a quienes debo decirles lo agradecida que estoy, que en realidad solo puedo decirles que están en mi corazón y que siempre contarán conmigo.

Resumen.

En este estudio, se sintetizaron partículas de BiVO_4 mediante el método de combustión utilizando polvo de cáscara de naranja como combustible a diferentes porcentajes que van desde los 0.5 gramos hasta los 5 gramos, para la degradación fotocatalítica de azul de metileno (MB). La novedad de este trabajo no solo radica en el uso de biomasa como combustible, sino en que los fitoquímicos presentes en la cáscara de naranja actúan como agentes estabilizadores y acomplejantes para la formación de la fase ternaria, evitando así el uso de ácido nítrico necesario para disolver el nitrato de bismuto en un método convencional de combustión. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) mostraron que la cáscara de naranja promueve la formación de la fase ternaria (fases Dreyerita, Clinovisbanita y $\text{Bi}_7\text{VO}_{13}$), los análisis por Raman y XPS confirmaron la formación de la fase BiVO_4 , además de la presencia de algunos grupos funcionales característicos de los fitoquímicos de la cáscara de naranja. Mediante el estudio de UV-Vis el ancho de banda de energía prohibida que se obtuvo fue de alrededor de 2.4 eV, que es el valor típico reportado. El aumento de la cantidad de naranja reduce la cristalinidad y promueve el aumento en los defectos estructurales (medido como deformación). Durante los experimentos de degradación fotocatalítica de azul de metileno, se observó una gran remoción por adsorción cercana al 50 % para las muestras sintetizadas con una mayor cantidad de cascara de naranja. El uso de secuestrador de especies radicales mostró que los huecos son las especies químicas reactivas más relevantes que promueven la degradación de AM por fotocátalisis. El aumento de la dosis de catalizador mejoró la eliminación, pero principalmente por adsorción. El mejor rendimiento fotocatalítico utilizando cáscara de naranja como combustible se logró con la muestra de BiVO_4 sintetizada con 3 gramos de polvo de cáscara de naranja, que eliminó todo el AM después de 90 minutos de exposición bajo luz LED de 150 W.

Palabras clave: BiVO_4 , Cáscara de Naranja, Fotocátalisis, Combustión.

Abstract.

In this study, BiVO_4 particles were synthesized through the combustion method using orange peel powder as fuel at different percentages ranging from 0.5 grams to 5 grams, for the photocatalytic degradation of methylene blue (MB). The novelty of this work lies not only in the use of biomass as fuel but also in the fact that phytochemicals present in the orange peel act as stabilizing and complexing agents for the formation of the ternary phase, thereby avoiding the need for nitric acid required to dissolve bismuth nitrate in a conventional combustion method. X-ray diffraction (XRD) patterns showed that orange peel promotes the formation of the ternary phase (Dreyerite, Clinovisbanite, and $\text{Bi}_7\text{VO}_{13}$ phases). Raman, XPS confirmed the formation of the BiVO_4 phase in addition to the presence of characteristic functional groups of orange peel phytochemicals. In the UV-Vis study, the band gap energy was around 2.4 eV, a typical reported value. Increasing the amount of orange peel reduces crystallinity and promotes an increase in structural defects (measured as deformation or microstrain).

During the photocatalytic degradation experiments with methylene blue, a significant removal by adsorption, close to 50%, was observed for samples synthesized with a higher amount of orange peel. The use of radical scavengers showed that holes are the most relevant chemical reactive species promoting MB degradation through photocatalysis. Increasing the catalyst dosage improved removal, but mainly through adsorption. The best photocatalytic performance using orange peel as fuel was achieved with the BiVO_4 sample synthesized with 3 grams of orange peel powder, which removed all MB after 90 minutes under 150 W LED light.

Keywords: BiVO_4 , Orange Peel, Photocatalysis, Combustion.

Nomenclatura.

ABREVIATURA	SIGNIFICADO
BIVO₄	Vanadato de bismuto
CN	Cascará de Naranja
DRX	Difracción de rayos X
UV-Vis	Luz Ultra Violeta-Visible
MEB	Microscopía electrónica de barrido
pH	Potencial de Hidrógeno
AM	Azul de Metileno
POA'S	Proceso de oxidación avanzada
Ppm	Partes por millón
NM	Nanomateriales
EDS	Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía
eV	Electrón-Volt
XPS	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X
Eg	Energía de ancho de banda prohibida
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
VC	Voltamperometría cíclica

Capítulo I Generalidades

En este capítulo, se proporciona una introducción al problema que se pretende abordar. Este problema se relaciona con la contaminación del agua, la cual es causada por los residuos de colorantes de la industria textil. Una posible solución para atenuar esta problemática es la utilización de procesos de oxidación avanzada (POA's) dentro de los cuales se encuentra el de fotocátalisis y los principales fotocatalizadores utilizados en esta aplicación.

1.1 Introducción.

Las aguas residuales contienen una amplia gama de contaminantes que se originan a partir de diversas actividades económicas y poseen diferentes niveles de riesgo. Algunos ejemplos de estos contaminantes incluyen agentes biológico-infecciosos, compuestos químicos perjudiciales como metales pesados, fármacos, colorantes, fenoles, detergentes, pesticidas, agentes radiactivos y otros.

1.1.1 Industria Textil.

La fabricación de productos textiles se reconoce como una de las principales fuentes de contaminación del agua y generación de desechos peligrosos, ya que a lo largo de su proceso de producción se llevan a cabo diversas etapas que ocasionan una grave contaminación del entorno natural. Se estima que la industria de la moda es el segundo mayor consumidor de agua según Global Fashions Agenda.

México es el quinto proveedor, a nivel mundial, de productos textiles y el sector representa el 10% del PIB manufacturero nacional [1].

Actualmente se utilizan 43 millones de toneladas de químicos en la producción de textiles. Esto, con el objetivo de añadir propiedades específicas a cada prenda.

Según las estimaciones, la producción textil, a través de los tintes y los productos de acabado, es responsable de aproximadamente el 20 % de la contaminación mundial de agua potable [2] generalmente en estos procesos de teñido se vierten en aguas residuales sin recibir un tratamiento adecuado. Por ello, la industria textil es la que más consume y emplea diversos tintes y colorantes, para el 2018 se habían producido alrededor de 10 mil colorantes, con una producción anual estimada de 700 mil toneladas de las cuales estos colorantes se utilizan ampliamente en una serie de industrias, como la textil, la alimentaria, la cosmética e impresión de papel, siendo la industria textil el mayor consumidor, cerca del 50% de estos colorantes empleados acaba en los cuerpos de agua sin ningún tratamiento, debido a su deficiente capacidad de adherirse firmemente a los tejidos [3]. Para 2018 se habían producido alrededor de 10 mil colorantes, con una producción anual estimada de 700 mil toneladas.

Por todo lo mencionado anteriormente, el manejo de las aguas residuales generadas por la industria textil representa una preocupación ambiental, debido a que muchos colorantes y aditivos utilizados en la industria textil son tóxicos y no biodegradables. Como resultado, estos compuestos se descargan en canales y ríos,

permaneciendo en el medio ambiente sin descomponerse. Si bien la industria textil es uno de los mayores contribuyentes a las aguas residuales industriales, no está sola: la industria manufacturera, la minería, la petroquímica, la farmacéutica y la agricultura se suman al problema.

Las Naciones Unidas estiman que, a nivel mundial, se producen casi 95 billones de galones de aguas residuales cada año, aproximadamente el equivalente a 41 años de agua potable para toda la población humana. La industria textil representa hasta el 20 % de las aguas residuales industriales a nivel mundial [4] [5].

1.2 Antecedentes.

1.2.1 Uso de fotocatalizadores para el tratamiento de aguas residuales.

Se han desarrollado procesos de degradación basados en la luz, conocidos como procesos fotocatalíticos. En estos procesos, se emplea un material llamado fotocatalizador capaz de absorber la luz y desencadenar reacciones de óxido-reducción. Este catalizador se disuelve en la solución contaminada que se pretende tratar. Luego, el agua se expone a la luz visible, UV o solar, dependiendo de las circunstancias, lo que provoca la descomposición de contaminantes como colorantes, fármacos, reducción de metales tóxicos e inhibición de bacterias mediante dichas reacciones. Al final del proceso, se recupera el material catalizador para su reutilización posterior, idealmente.

A pesar de que estos procesos han mostrado cierto éxito y han sido objeto de amplia investigación, aún existen desafíos pendientes. Por ejemplo, se busca optimizar la utilización de la luz solar, ya que materiales semiconductores como el dióxido de titanio (TiO_2) tienen una brecha de energía superior a 3.0 eV, lo que implica que gran parte de la luz visible no se aprovecha. Además, surgen problemas relacionados con la selectividad del contaminante. Por tanto, resulta necesario investigar otros tipos de materiales que, ya sea de manera individual o en combinación con los existentes, puedan acercarse a una escala industrial y consolidar esta técnica de degradación como una etapa adicional en el tratamiento de aguas residuales.

La figura 1.1 ilustra el proceso de fotocátalisis. Cuando el semiconductor absorbe la luz solar, se generan pares electrón-hueco en su superficie. Estos pares electrón-hueco activan especies químicas presentes en la solución, como el ion $\cdot\text{OH}$ o la especie química $\text{O}_2\cdot^-$. Las especies químicas activadas desencadenan reacciones de oxidación o reducción en los contaminantes o residuos que se desean eliminar. Estas

reacciones de óxido-reducción resultan en la producción de especies químicas menos peligrosas. En un escenario ideal, al final del proceso, se recupera y reactiva el material catalizador para su posterior uso en la fotodegradación de contaminantes [6].

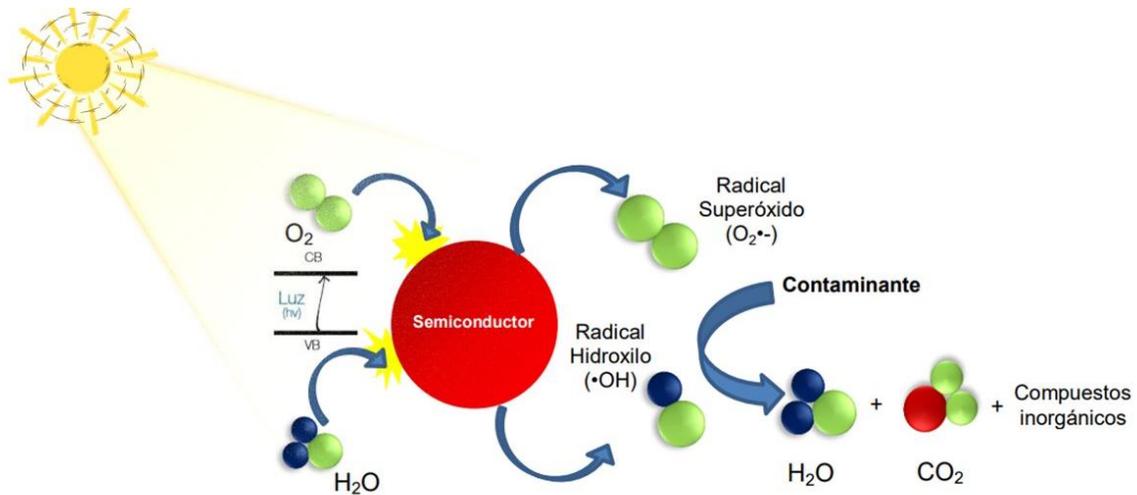


Figura 1.1 Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea. Fuente: Omo y Fitzpatrick, 2013, p. 191 [7].

Sin embargo, la mayoría de los fotocatalizadores utilizados, únicamente absorben el espectro de radiación ultravioleta como se puede observar en la figura 1.2. Uno de los retos, no es solo sintetizar materiales que absorban radiación visible, si no utilizar un método de síntesis de verde y aprovechar un desecho orgánico. Esto debido a que existen muchos métodos físicos y químicos para preparar nanopartículas metálicas (NP) y nanoestructuras, como la pulverización catódica, la litografía y el electrohilado. Sin embargo, son bastante costosos y la participación de productos químicos tóxicos genera riesgos para la salud. En este sentido, el enfoque de síntesis verde no requiere productos químicos nocivos, reactores de alta presión o altas temperaturas. Lo más importante es que da como resultado desechos degradables con menos riesgo de contaminación al final de la síntesis, en la actualidad existe pocas investigaciones sobre esta metodología verde, en la figura 1.3 se observan los trabajos, relacionados con la síntesis de materiales muy utilizados como el ZnO y el TiO₂.

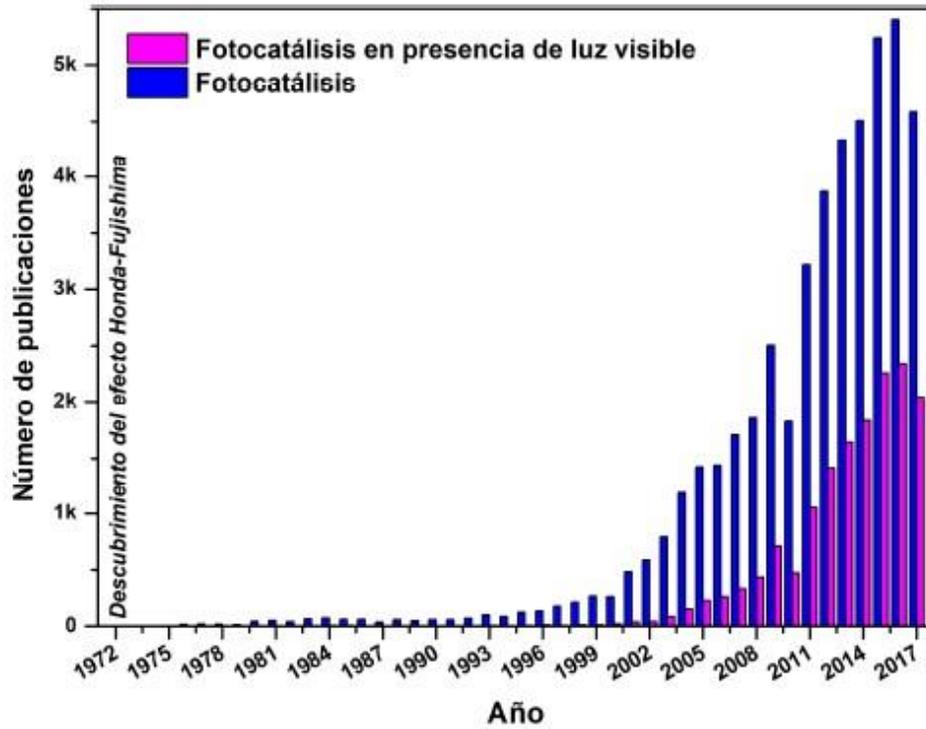


Figura 1.2 Número de publicaciones en el ámbito de fotocatalisis y fotocatalisis en presencia de luz visible desde 1972 hasta el año 2017 de acuerdo con la base de datos de Scopus.

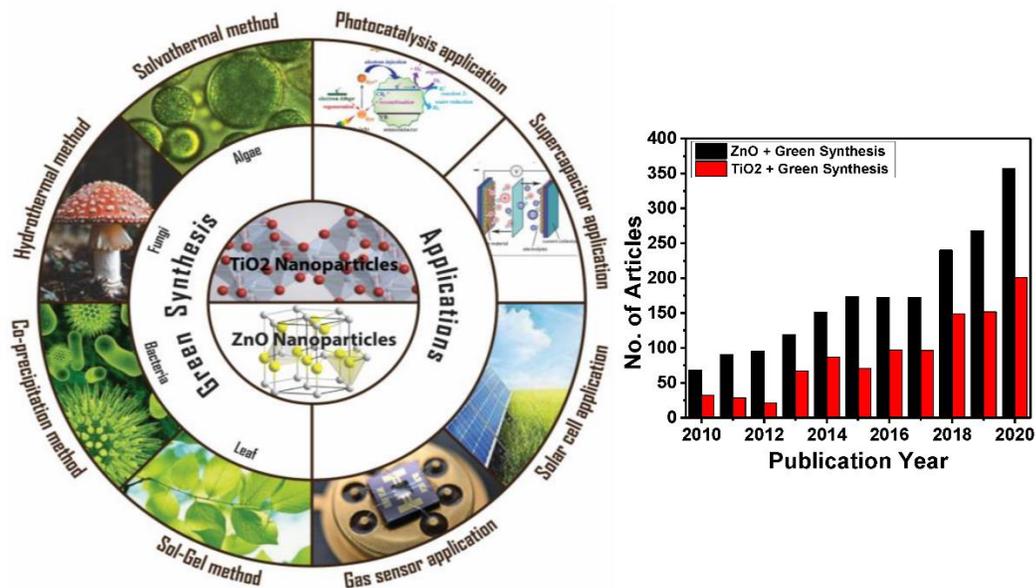


Figura 1.3 Enfoque de síntesis verde de nanopartículas (NP) de ZnO y TiO₂ y su aplicación. El número de publicaciones sobre síntesis verde de ZnO y TiO₂ NP de 2010 a 2022.

1.3 Materiales con Actividad Fotocatalítica.

Hoy en día, muchos semiconductores se utilizan como fotocatalizadores debido a su estrecha banda prohibida entre las bandas de valencia y conducción y necesitan absorber energía igual o superior a esta energía. Esto implica el movimiento de electrones desde e^-/h^+ o electrones cargados negativamente a pares de huecos cargados positivamente. Muchos semiconductores tienen suficientes energías de banda prohibida para la catálisis efectiva de muchas reacciones químicas y esto incluye materiales como TiO_2 , WO_3 y ZnO . Aunque es bien sabido que los óxidos metálicos suelen ser catalizadores menos activos que los metales nobles en la mayoría de las aplicaciones, los óxidos metálicos son más adecuados ya que son más resistentes al envenenamiento y la desactivación. Además, la combinación de dos o más catalizadores de óxidos metálicos podría mejorar o potenciar la actividad catalítica. El TiO_2 es el fotocatalizador más utilizado debido a su foto estabilidad y bajo costo, combinado con su inercia biológica y química y resistente a la fotocorrosión química. Por otro lado, los semiconductores de sulfuro de metal binario como CdS y PbS se consideran insuficientemente estables para la catálisis y son tóxicos. El ZnO también es inestable en soluciones acuosas iluminadas, mientras que el WO_3 se ha investigado como un fotocatalizador potencial, pero generalmente es menos activo catalíticamente que el TiO_2 . Sin embargo, estos pueden combinarse con otros semiconductores, incluido el TiO_2 , para lograr una mayor eficiencia o estabilidad fotocatalítica [8]. El BiVO_4 también ha sido utilizado como fotocatalizador por tener propiedades de interés como la ferroelasticidad y la conductividad iónica [9]. Recientemente, se ha estudiado la actividad fotocatalítica de BiVO_4 para la degradación de materiales orgánicos, colorantes orgánicos, y para la división fotocatalítica de la molécula de agua.

Pero definitivamente para que un material semiconductor sea considerado como un fotocatalizador ideal, debe cumplir con ciertos atributos tales como:

- Tener estabilidad fotocatalítica y durabilidad.
- Ser biológica y químicamente inerte, no tóxico.
- Ser activo por radiación visible o ultravioleta cercano (UV).
- Tener una alta eficiencia de conversión y rendimiento cuántico.
- Ser reactivo a un amplio intervalo de sustancias (orgánicas e inorgánicas).
- Ser adaptable a cualquier medio de aplicación; ya sea en agua o aire.
- Ser de bajo costo.

La figura 1.4 muestra la energía de ancho de banda prohibida, así como los niveles de energía BV y BC de los semiconductores comúnmente utilizados para la evaluación del H₂ en relación con los potenciales del redox del agua. A pesar de que los semiconductores con brechas de banda anchas (como el TiO₂) se sitúa a ambos lados del potencial redox del agua, su eficiencia de conversión de energía solar a H₂ es baja porque no puede utilizar la luz visible. Por otro lado, los semiconductores con bandas estrechas (como el Cu₂O) tiene una gran capacidad de adsorción de luz visible, pero poca capacidad de oxidación. Los fotocatalizadores semiconductores con un VB suficiente positivo (BV > 1.23) y un BC suficientemente negativo (BC < 0) pueden lograr la escisión total del agua para la generación de H₂. [10]

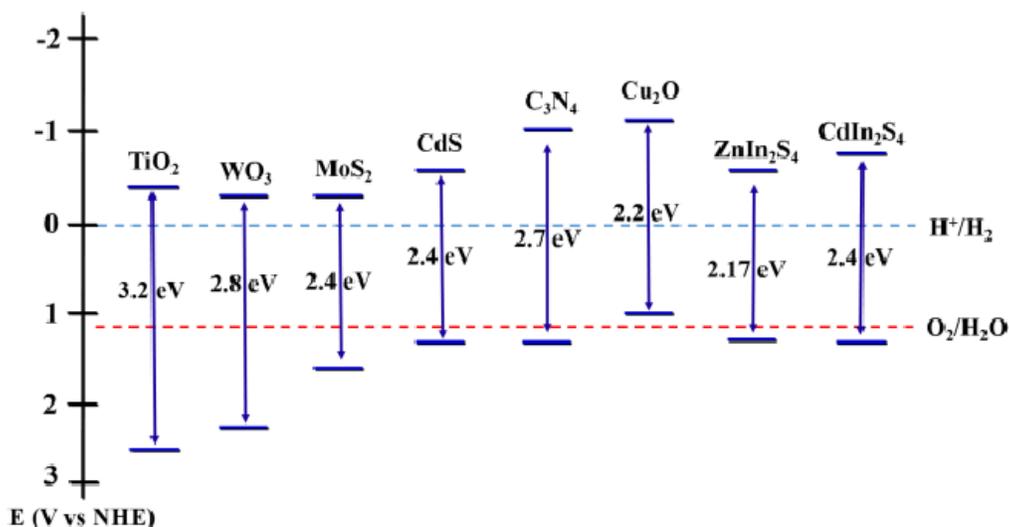


Figura 1.4 Energía de banda prohibida y posiciones VB y CB de fotocatalizadores más comunes. [10].

1.4 BiVO₄ como fotocatalizador.

Varios métodos han sido reportados para la preparación de BiVO₄ con el fin de mejorar su actividad fotocatalítica, como los siguientes: reacción en estado sólido-convencional, sol-gel, coprecipitación, proceso hidrotérmico, deposición de baño químico, irradiación por microondas, método de combustión todas estas rutas tienen el fin de tomar el control del tamaño de partícula, la morfología, la superficie específica y las propiedades texturales del fotocatalizador.

Hunge M, et al 2021 [11] estudiaron la síntesis de BiVO_4 por el método hidrotermal simple, usando como precursores el $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ diluido en ácido nítrico y el (NH_4VO_3) en una solución de hidróxido de sodio ajustando el pH a 7 con NaOH (1 M), obteniendo la fase scheelita monoclinica de BiVO_4 . Las micrografías de MEB mostraron la morfología de forma esférica del fotocatalizador figura 1.5. El fotocatalizador se utilizó para estudiar la degradación del colorante cristal violeta (CV) bajo irradiación con luz visible. Se obtuvo un porcentaje de degradación del 98.21 % después de 120 min.

Feng Li et al. [12], sintetizaron el fotocatalizador BiVO_4 por el método hidrotermal sin aditivos ajustando el pH de la reacción, usando como precursores $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{K}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como fuente de vanadio, el proceso hidrotermal se llevó a cabo a 180 °C durante 24 h. En la figura 1.5 se observan las morfologías obtenidas de las muestras de BiVO_4 sintetizadas. También se puede observar que la morfología de las muestras de BiVO_4 sintetizadas a pH=8 son micropartículas irregulares con tamaños que oscilan entre 1 y 5 μm , cuando el pH es igual a 6 durante la síntesis de BiVO_4 , aún se observaban partículas con mayores, sin embargo el tamaño de las nanopartículas se redujo entre 1–3 μm , cuando se ajustó el pH a 4 se observó la formación de microesfera de BiVO_4 estas mostraron un tamaño uniforme, estas microesferas están formadas por pequeñas nanopartículas ensambladas con un tamaño aproximado de 100-300 nm. El diámetro promedio del BiVO_4 microesferas es de casi $\sim 5,0 \mu\text{m}$, cuando cambió el pH a 2 se pueden obtener estructuras morfológicas huecas, en resumen, el ajuste del pH durante la síntesis de BiVO_4 influye en la morfología de las partículas, desde micropartículas irregulares a pH altos, hasta microesferas uniformes y estructuras huecas a pH más bajos.

En la Figura 1.6 se muestra el mecanismo de formación de estas estructuras morfológicas. Este mecanismo puede incluir varias etapas clave, como la nucleación, el crecimiento y el autoensamblaje de las partículas. A pH altos, la nucleación y el crecimiento de partículas ocurren de manera más rápida y desordenada, resultando en micropartículas irregulares. A medida que se reduce el pH, la nucleación se controla mejor, lo que permite la formación de partículas más pequeñas y uniformes. Cuando el pH es ajustado a 4, las condiciones favorecen el autoensamblaje de nanopartículas en microesferas bien definidas. Finalmente, a un pH muy bajo (pH 2), las diferencias en la tasa de crecimiento y disolución pueden conducir a la formación de estructuras huecas, debido a procesos de disolución selectiva y precipitación.

Este análisis sugiere que el pH no solo afecta el tamaño y la morfología de las partículas de BiVO_4 , sino

también el mecanismo de formación de estas, influyendo en la interacción entre los iones y las moléculas en la solución de síntesis. Estos hallazgos son cruciales para el diseño y la optimización de materiales fotocatalíticos con propiedades específicas para aplicaciones en la degradación de contaminantes.

En este mismo trabajo de investigación se estudió la actividad fotocatalítica y esta se evaluó mediante la descomposición de Rodamina B con un tiempo de irradiación de 150 min, se observó que la muestra de BiVO_4 (pH=4) exhibió el mayor porcentaje de degradación 84.1 % es decir las morfologías de microesferas.

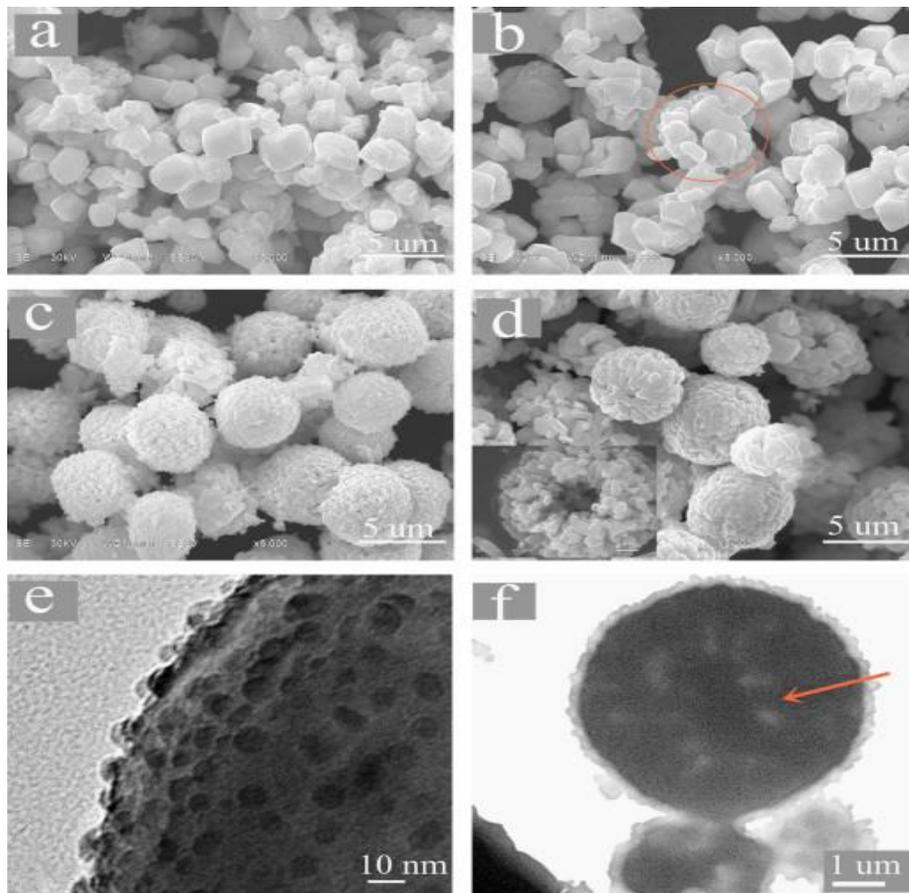


Figura 1.5 Imágenes MEB de BiVO_4 con diferentes valores de pH a 180 °C. (a) pH=8.0, (b) pH=6.0, (c) pH=4.0, (d) pH=2.0 (Reimpreso con permiso de Ref [12] derechos de autor Elsevier).

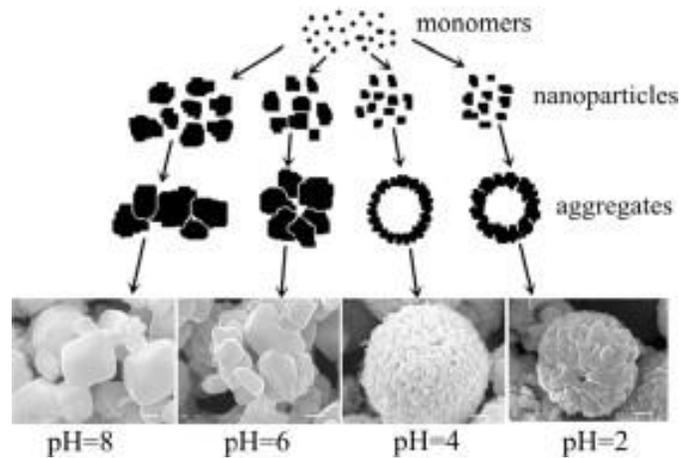


Figura. 1.6 Mecanismo de formación propuesto para las muestras de microesferas BiVO_4 . (Reimpreso con permiso de Ref [12] derechos de autor de Elsevier).

Hai-qing Jiang et al (2008) [13] sintetizaron BiVO_4 mediante el método de síntesis de combustión (SCS) en solución usando ácido cítrico o urea como combustibles usando $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y NH_4VO_3 como precursores, todas las muestras preparadas por el método SCS tienen forma esférica. El tamaño de los cristallitos de BiVO_4 es de aproximadamente 400 a 600 nm. Se determina que los bordes de absorción de banda prohibida a 523 nm y 540 nm, correspondientes a las energías de banda prohibida de 2.45 eV. Se obtiene un porcentaje de remoción cercano al 80 % en 180 min.

Sánchez Albores et al (2020) [14] realizaron la síntesis de BiVO_4 por el método Hidrotermal asistido por microondas, realizando variaciones de dopaje con Al, observando morfológicas esféricas con el dopaje de Aluminio obteniendo un porcentaje de degradación de 86 % en un tiempo de 360 min. Establecieron que una estructura cristalina mixta compuesta de la fase monoclinica y tetragonal obtuvieron mejores rendimientos, así como una morfología semiesférica.

1.4.1 Nanopartículas de BiVO_4 a partir de síntesis verde a partir de extracto de planta.

La síntesis de Nps (nanopartículas) a partir de métodos físicos y químicos ha sido laborioso, costoso y considerado potencialmente perjudicial para el medio ambiente. En comparación con los procesos convencionales para la obtención de nanopartículas, la síntesis de nanopartículas de BiVO_4 mediada por

plantas (usando extractos de plantas naturales) ofrece una serie de ventajas, que incluyen biocompatibilidad, reactivos no tóxicos, bajo requerimiento de energía, síntesis rápida, facilidad de procesamiento, fácil ampliación, reduce la carga química en el medio ambiente. El uso de un método de síntesis verde basado en extractos de plantas puede eliminar la necesidad de compuestos estabilizadores y tensioactivos durante la creación de estas [15]. Los principales componentes fitoquímicos (moléculas de terpenoides, alcaloides, esteroides, flavonoides, azúcares y sus derivados) con grupos amino, hidroxilo, carboxílico, alilo, alcoxi y sulfahidrido presentes en los extractos de plantas, además de ser útil como agente reductor en la síntesis de nanopartículas, también actúan como agentes estabilizadores para mantener la reactividad en un periodo de tiempo más largo en las nanopartículas [16].

Hasta ahora, varios extractos de plantas han sido utilizado en la síntesis de BiVO_4 en forma de Nps como el del trabajo realizado por C. **Mallikarjunaswamy et al**, [17], quienes reportaron la síntesis verde de nanopartículas de vanadato de bismuto (Nps de BiVO_4) por el método de combustión utilizando extracto de yaca como combustible. Ellos evaluaron estas nanopartículas en la degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo irradiación de luz visible durante 120 min obteniendo cerca del 98 % de remoción, también sometieron estas nanopartículas a prueba de viabilidad celular contra líneas celulares de cáncer de mama MCF-7 (MCF-7 son una línea celular derivada de un carcinoma de mama humano.) utilizando ensayos Try Pan Blue (Trypan Blue es un tinte utilizado en biología celular para evaluar la viabilidad celular. Es un colorante de exclusión, lo que significa que no puede penetrar las membranas celulares intactas) y MTT (ensayo MTT (3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolio bromuro) es un método colorimétrico para evaluar la viabilidad celular y la proliferación), donde dieron a conocer que las nanopartículas tienen propiedades antiangiogénicas, además evaluaron propiedades electroquímicas del material mediante voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopia de impedancia electroquímica, (abreviado con EIS por sus siglas en inglés) demostrando que pueden ser utilizados como material supercapacitor. La morfología obtenida de las nanopartículas exhibe una estructura casi esférica y aparecen como agregados conglomerados, las partículas están en el rango de 90 y 250 nm.

E.A.Mohamed et al, [18] reportaron la síntesis de BiVO_4 mediante la reducción de nitrato de bismuto y sulfato de vanadio con el extracto acuoso de *Callistemon viminalis* (Una planta conocida como escobillon originaria de Australia) obteniendo morfologías de nanobarras con dimensiones en el rango de 300 nm x 10 micras la estructura cristalina que predomino fue la monoclinica con un tamaño de cristalito de 54 nm.

S. Pramila et al, [19] informó la síntesis verde de BiVO_4 mediante la reducción de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y NH_4VO_3 usando jugo de fruta membrillo de Bengala (*Aegle marmelos*) a través de irradiación de microondas. Después

las nanopartículas sintetizadas fueron calcinadas a 400°C durante 3 h, obtuvieron una fase monoclinica única con un tamaño de cristal de aproximadamente 50 nm, la evaluación de estas nanopartículas se realizaron a través de la degradación de azul de metileno obteniendo el 91 % de remoción del colorante durante 160 min de irradiación con luz visible, y también se estudió la actividad antimicrobiana con distintas bacterias y cepas fúngicas como; Staphylococcus aureus, Enterobacter aerogenes, Micrococcus luteus, Klebsiella pneumonia, Salmonella typhimurium, Salmonella paratyphi-B, Proteus vulgaris, Candida albicans, Botrytis cinerea, Malassezia pachydermatis, and Candida krusei organisms. Todo lo anterior, demostró que las Nps sintetizadas con este extracto presenta buenas actividades fotocatalíticas y también antimicrobianas.

1.5 Planteamiento del problema.

La presencia de contaminantes orgánicos en los cuerpos de agua es una preocupación para la salud del medio ambiente y los seres humanos. Estos compuestos pueden persistir en el agua durante mucho tiempo y tener efectos negativos en la calidad del agua y en los organismos acuáticos. Se han utilizado diversas tecnologías para eliminar estos contaminantes, como procesos químicos, físicos y biológicos.

La degradación biológica es el método más económico para los contaminantes orgánicos, pero no es efectivo para todos los compuestos. Por lo tanto, se están estudiando métodos de oxidación avanzada, como la fotocatalisis y la activación de peróxido de hidrógeno, como una alternativa eficiente para eliminar estos contaminantes. Sin embargo, uno de los desafíos es la generación de subproductos tóxicos durante estos procesos, lo que puede tener un impacto negativo en los ecosistemas acuáticos y representar un riesgo para la salud humana.

Además, al utilizar materiales adsorbentes para eliminar los contaminantes orgánicos del agua, es importante considerar su capacidad de regeneración y reutilización. Algunos materiales pueden saturarse con los contaminantes y requerir procesos costosos o inviables para su regeneración. También pueden presentar limitaciones en términos de selectividad y capacidad para adsorber otros compuestos presentes en el agua. Es necesario investigar y optimizar los procesos de oxidación avanzada, así como desarrollar materiales adsorbentes con alta capacidad de adsorción y selectividad.

En la actualidad, existen varios métodos químicos y físicos para la síntesis de diferentes nanopartículas, pero se han encontrado ciertas limitaciones. Se presentan diversos desafíos al sintetizar nanopartículas mediante métodos químicos, los cuales implican el empleo de sustancias tóxicas y sus derivados perjudiciales. No obstante, la síntesis de nanopartículas mediante la vía verde representa una alternativa sustentable y rentable, prescindiendo del uso de productos químicos agresivos. Además, el desarrollo de fotocatalizadores

que sean activas a la radiación visible aumenta el abanico de sus posibles aplicaciones, por otro lado, se mejora la absorción de luz y por ende los rendimientos fotocatalíticos.

1.6 Justificación.

El BiVO_4 es un semiconductor que ha suscitado gran interés ya que presenta interesantes propiedades optoelectrónicas como conductividad iónica, ferroelasticidad, un valor de banda prohibida bajo (alrededor de 2.4 eV) y, por tanto, absorción de luz en el rango visible, así como una correcta alineación de sus bandas con respecto a la producción de especies químicas reactivas para degradar fotocatalíticamente contaminantes orgánicos. Éste se ha sintetizado por diversos métodos, pero uno de los métodos más sencillos y que puede utilizarse a gran escala es el método de combustión, ya que se obtienen áreas superficiales mayores y con ello mejorando el rendimiento fotocatalítico. En los últimos años, se ha logrado mejorar las técnicas de síntesis mediante el uso de extractos vegetales como fuente de agentes reductores y estabilizadores, con el fin de producir nanopartículas de óxidos metálicos que presentan una amplia gama de actividades biológicas, por ello el uso de un subproducto como la cáscara de naranja en el método de combustión se presenta como una opción muy atractiva tanto en términos económicos como medioambientales. Desde una perspectiva económica, este enfoque reduce los costos al evitar el uso de productos químicos, como urea, ácido cítrico y ácido nítrico. Al mismo tiempo, se abre la posibilidad de un nuevo mercado que agrega valor a un residuo que se produce en cantidades masivas. Además, los residuos como la cáscara de naranja pueden reemplazar a los agentes químicos que cumplen funciones de reducción, estabilización y, en algunos casos, oxidación, e incluso mejorar el rendimiento tanto de la fotodegradación como de la adsorción al fomentar la presencia de residuos orgánicos. Estos residuos orgánicos, gracias a sus grupos funcionales, atraen y adsorben moléculas contaminantes, al mismo tiempo que los componentes carbonosos pueden mejorar la transferencia de carga por dos razones: primero, el carbono y sus derivados, como el óxido de grafeno, poseen propiedades conductoras; y en segundo, al inducir desorden estructural en el semiconductor, se favorece la presencia de defectos que facilitan una mayor conductividad eléctrica.

1.7 Hipótesis.

El polvo de cáscara de naranja es un combustible adecuado para la síntesis de vanadato de bismuto mediante un proceso ecológico de combustión, y presenta actividad catalítica en la fotodegradación de azul de metileno.

1.8 Objetivos.

1.8.1 Objetivo general.

Sintetizar BiVO_4 por el método de combustión usando el polvo de cáscara de naranja (CN) como combustible y su uso como fotocatalizador para la degradación de azul de metileno.

1.8.2 Objetivos específicos.

- 1.- Sintetizar el BiVO_4 a partir del polvo de naranja para su empleo como fotocatalizador.
2. Analizar el efecto de la variación en la cantidad de polvo de cáscara de naranja para la síntesis de BiVO_4 .
3. Caracterizar las muestras obtenidas por Difracción de Rayos-X, Espectroscopía UV-Vis, Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía Raman.
4. Evaluar las diferentes muestras de BiVO_4 en la degradación de azul de metileno.

Capítulo II

Marco teórico

En este capítulo se proporciona un contexto y una base sólida de conocimientos sobre los conceptos, teorías, investigaciones previas y antecedentes relacionados con el tema de investigación.

2.1 Problema ambiental derivado a la contaminación del agua.

La problemática de la contaminación del agua por contaminantes orgánicos se refiere a la presencia y acumulación de compuestos químicos derivados de actividades humanas y naturales que pueden poner en peligro la calidad y la seguridad del agua que consumimos y utilizamos en nuestras comunidades. Estos contaminantes orgánicos pueden incluir una amplia variedad de sustancias, como pesticidas, productos farmacéuticos, productos químicos industriales, aceites y grasas, detergentes, y compuestos orgánicos volátiles, entre otros. La contaminación del agua por contaminantes orgánicos puede tener efectos perjudiciales en la salud humana y en los ecosistemas acuáticos. Estos contaminantes pueden persistir en el agua durante períodos prolongados y, en algunos casos, pueden acumularse en los sedimentos y en la cadena alimentaria acuática, lo que puede tener consecuencias negativas para la vida silvestre y la biodiversidad.

El problema de la contaminación del agua con colorantes orgánicos y metales pesados procedentes de la industria textil es una preocupación ambiental importante en muchos países. Estos contaminantes pueden tener efectos negativos en los ecosistemas acuáticos, así como en la salud humana.

En la industria textil, los colorantes orgánicos se utilizan ampliamente para teñir tejidos y prendas de vestir. Sin embargo, muchos de estos colorantes son tóxicos y no biodegradables, lo que significa que pueden persistir en el medio ambiente durante largos períodos de tiempo. Cuando los efluentes de las fábricas textiles se liberan al agua sin un tratamiento adecuado, estos colorantes pueden contaminar ríos, lagos y acuíferos subterráneos. Los colorantes orgánicos pueden alterar la calidad del agua al absorber la luz solar y reducir la penetración de la luz, lo que afecta la fotosíntesis y la vida acuática. Además, algunos colorantes pueden ser tóxicos para los organismos acuáticos, afectando su supervivencia, reproducción y desarrollo. También pueden persistir en los sedimentos acuáticos, lo que afecta a los organismos bentónicos y al equilibrio ecológico del ecosistema.

Por otro lado, los metales pesados también son una fuente común de contaminación en los cuerpos de agua. La industria textil y otras industrias, como la minería y la producción de productos electrónicos, pueden liberar metales pesados como el plomo, el cadmio, el mercurio y el cromo en forma de efluentes líquidos contaminados. Estos metales pueden ser altamente tóxicos incluso en concentraciones bajas y pueden acumularse en los tejidos de los organismos acuáticos a lo largo de la cadena alimentaria.

El proceso de tratamiento y purificación de aguas mediante fotocátalisis heterogénea ha despertado un gran

interés en la comunidad científica internacional debido a varias razones. En primer lugar, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, la fotocatalisis heterogénea no es selectiva, lo que significa que puede utilizarse para tratar mezclas complejas de contaminantes presentes en el agua. Esta capacidad de abordar diversos contaminantes la hace muy prometedora.

Por otro lado, la utilización de la radiación solar como fuente principal de energía en la fotocatalisis heterogénea tiene un valor medioambiental significativo. La posibilidad de aprovechar la energía solar para impulsar el proceso de tratamiento de agua es altamente beneficiosa, ya que reduce la dependencia de fuentes de energía convencionales y no renovables. Esto implica una menor huella de carbono y una mayor sostenibilidad en comparación con otros métodos de tratamiento que requieren energía externa. En este proyecto se propone la fabricación de fotocatalizadores a base de BiVO_4 sintetizado con extracto de cáscara de naranja.

Se ha demostrado que todos estos colorantes no son biodegradables cuando están presentes en agua, razón por la cual se propone emplear fotocatalisis, la que pertenece a los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's), los cuales tienen la función de degradar compuestos que no se pueden eliminar por vía orgánica (aeróbica o anaeróbicamente).

Por último, en términos generales se considera que el uso de fotocatalizadores como el BiVO_4 nos permite no solo poder usar la luz visible del espectro solar que abarca cerca del 43 % del espectro, si no obtener una mejor recuperación ya que al ser un material ferromagnético podrían recuperarse de manera más sencilla mediante electroimanes.

2.2 Procesos de oxidación avanzada (POA's).

Los procesos de oxidación avanzada (POA's) se propusieron por primera vez en la década de 1980 para el tratamiento de agua potable y luego se estudiaron ampliamente para el tratamiento de diferentes aguas residuales [20]. Las tecnologías de oxidación avanzada se basan en la generación in situ de oxidantes fuertes, es decir, radicales hidroxilos y radicales sulfatos, para la oxidación de contaminantes orgánicos [21]. Algunos de los POA's utilizan ozono e irradiación UV para mejorar la eficiencia del tratamiento. Estas tecnologías ya han sido establecidas y puestas en marcha a gran escala para el tratamiento de agua potable

y en las instalaciones de reutilización de agua.

El radical hidroxilo es el agente oxidante más reactivo en el tratamiento del agua, con un potencial de oxidación entre 2.8 V (pH 0) y 1.95 V (pH 14) frente a SCE (electrodo de calomel saturado, el electrodo de referencia más utilizado). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, algunos POA's, como la fotocatalisis Heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados [22].

2.3 Fotocatálisis Heterogénea.

Este método usa un semiconductor como fotocatalizador, usualmente en forma de partículas, para generar pares e^-/h^+ (electrón/hueco). En la región interfacial de la solución y el catalizador se llevan a cabo las reacciones de destrucción de compuestos contaminantes, sin cambios químicos del fotocatalizador (Figura 2.1). Existen muchos materiales que tienen las propiedades ideales para comportarse como un fotocatalizador y llevar a cabo reacciones mediante luz artificial o natural.

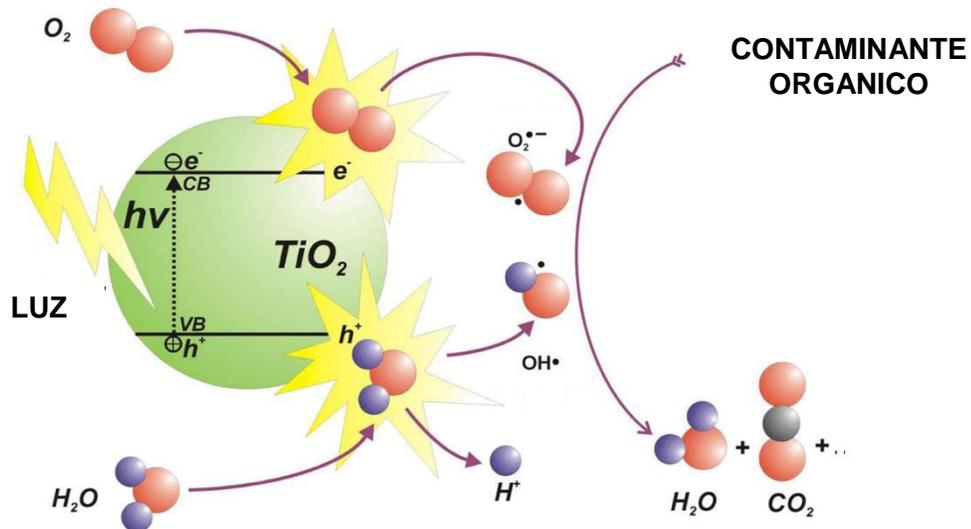


Figura 2.1 Esquema de excitación de semiconductores por iluminación de banda prohibida, que conduce a la creación de "electrones" en la banda de conducción y "huecos" en la banda de valencia [22] .

2.4 Degradación fotocatalítica de colorantes.

Los procesos textiles industriales generalmente constan de varias etapas donde se emplean grandes cantidades de agua de buena calidad. Estas industrias utilizan más de treinta mil compuestos diferentes, de los cuales más de diez mil son colorantes. Entre los colorantes, los azoicos son los más comunes [20] y, además, resultan difícilmente oxidables mediante procesos aeróbicos debido, entre otras razones, a que su solubilidad en agua es baja (usualmente esta resulta ser inversamente proporcional a la complejidad de la molécula). Para disminuir las necesidades de consumo de agua, el reúso de la misma se está imponiendo en las industrias textiles. Sin embargo, como consecuencia de los elevados requisitos de la calidad del agua necesaria para los procesos de coloración, los métodos de tratamiento son también altamente exigentes para poder proceder posteriormente a su reutilización. Durante las últimas décadas, se ha despertado un gran interés sobre el uso de procesos avanzados de oxidación como un método efectivo para la eliminación de contaminantes acuosos y gaseosos.

Los procedimientos oxidativos resultan muy efectivos en la destrucción de los grupos cromóforos, ya que hacen desaparecer el color que es el parámetro fundamental para permitir el reúso del agua. La fotocatalisis ha sido empleada con éxito para decolorar y mineralizar colorantes azoicos. A continuación, se mencionan los componentes necesarios para el proceso de Fotocatálisis Heterogénea:

Fotocatalizador

En primer lugar, para que se lleve a cabo la reacción fotocatalítica, será necesario un fotocatalizador, un material semiconductor capaz de acelerar la velocidad de las reacciones de oxidación. Los compuestos fotocatalizadores normalmente son semiconductores de banda ancha, los cuales producen pares “electrón-hueco” con un buen potencial oxidante, y por lo tanto son capaces de mineralizar y neutralizar contaminantes del aire y agua.

Suministrador de electrones

El grupo $\bullet\text{OH}$ suele ser el que aporta los electrones en la reacción y más tarde favorece la oxidación de los contaminantes adsorbidos.

Radiación

La aplicación de luz ultravioleta o visible puede producirse de forma natural a través del sol o con luz artificial a partir de instalaciones lumínicas. El fotocatalizador será excitado al absorber la radiación solar, con una longitud de onda mayor a 310 nm o una análoga con la artificial, de manera que se acelera la reacción química de la fotocatálisis.

Por lo tanto, el proceso de fotodegradación de un colorante orgánico típicamente sigue estos pasos (figura 2.2):

Absorción de luz: El colorante orgánico absorbe la luz incidente, generalmente en el rango de la luz ultravioleta o visible, dependiendo de la estructura química del colorante.

Generación de especies reactivas: La absorción de luz por el colorante puede llevar a la formación de especies reactivas de oxígeno, como radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) o peróxido de hidrógeno (H_2O_2), mediante procesos de fotólisis o sensibilización.

Ataque sobre el colorante: Las especies reactivas generadas atacan al colorante, rompiendo enlaces químicos y formando productos de degradación más simples.

Formación de productos degradados: Los productos de degradación pueden ser menos tóxicos, más solubles en agua o más fáciles de eliminar que el colorante original.

Mineralización: En algunos casos, los productos de degradación pueden continuar degradándose hasta formar dióxido de carbono, agua y otros compuestos inorgánicos

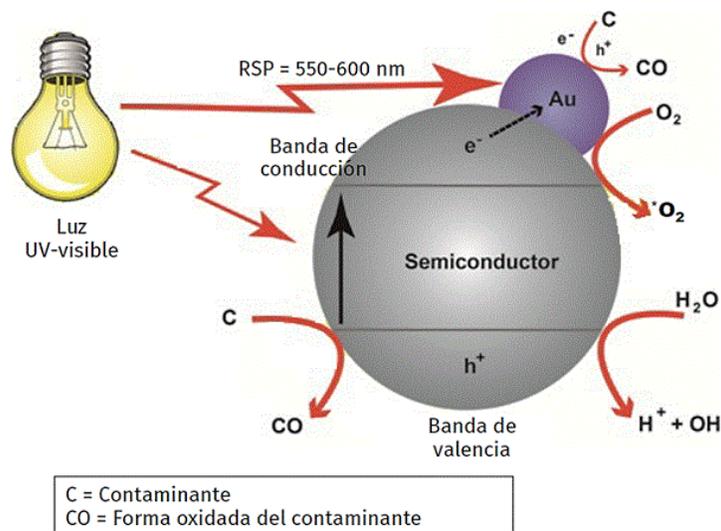


Figura 2.2 Mecanismo general propuesto para la degradación de contaminantes disueltos en agua por medio de fotocatálisis utilizando semiconductores modificados con nanopartículas de oro. Fuente de radiación para el proceso de fotocatálisis. (Cortesía del Dr. Juan Carlos Durán Álvarez).

2.5 Semiconductores.

Un semiconductor es un material que tiene propiedades eléctricas intermedias entre un conductor y un aislante. Esto significa que los semiconductores pueden conducir la corriente eléctrica en ciertas condiciones, pero no tan fácilmente como los conductores, y pueden actuar como aislantes en otras circunstancias.

Los átomos en un semiconductor tienen bandas de energía que están parcialmente llenas. Estas bandas de energía están separadas por un espacio prohibido o brecha de energía. La capacidad de un semiconductor para conducir la electricidad está determinada en gran medida por el tamaño de esta brecha de energía. Los semiconductores se clasifican en dos tipos principales: tipo N y tipo P, según la presencia de ciertos portadores de carga (electrones o huecos) en el material.

Los semiconductores son fundamentales en la electrónica moderna y se utilizan en la fabricación de componentes como transistores, diodos y circuitos integrados. Los dispositivos semiconductores forman la base de la tecnología de la información y son esenciales en la construcción de computadoras, teléfonos móviles, televisores, circuitos integrados y una amplia variedad de dispositivos electrónicos.

Los semiconductores pueden clasificarse en dos tipos intrínsecos y extrínsecos.

Semiconductor intrínseco: Son materiales en los cuales el número de electrones en la banda de conducción es igual al número de huecos en la banda de valencia. La conductividad eléctrica en estos depende principalmente de la temperatura.

Semiconductor extrínseco: Son materiales en los cuales el número de electrones en la banda de conducción es diferente al número de huecos en la banda de valencia, lo cual es ocasionado por la adición de átomos que poseen más o menos electrones de valencia que el semiconductor intrínseco original. La conductividad eléctrica depende de la concentración de átomos dopantes en el material original y en cierto margen de la temperatura; la conductividad es independiente de la temperatura.

Así mismo los semiconductores extrínsecos pueden clasificarse en tipo p y tipo n.

Semiconductor extrínseco tipo p: Es un semiconductor en el cual el número de electrones en la banda de conducción es menor que el número de huecos en la banda de valencia. Este material se puede generar impurificando un semiconductor intrínseco como el silicio, con átomos de un elemento con menor número de electrones de valencia por ejemplo con Boro, si se introduce este átomo en el material queda un hueco donde debería ir un electrón. Este hueco se mueve fácilmente por la estructura como si fuese un portador de carga positiva. En este caso, los huecos son portadores mayoritarios. En la figura 2.3 se muestra un ejemplo de la impurificación del silicio para producir un semiconductor tipo p. Al semiconductor tipo p se le denomina donador de huecos o aceptador de electrones.

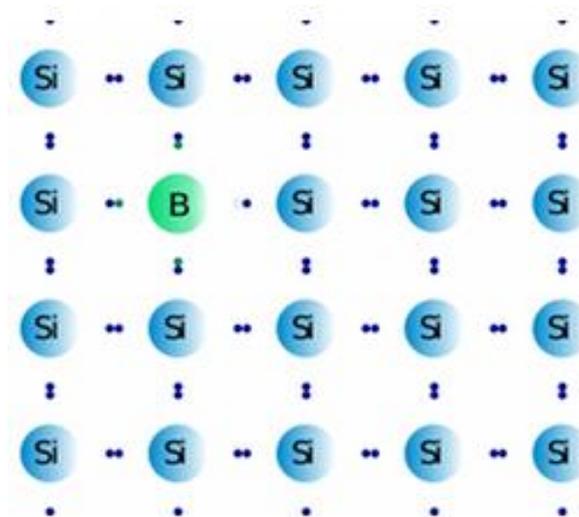


Figura 2.3 Impurificación de silicio con boro para formar un semiconductor tipo p [23].

Semiconductor extrínseco tipo n: Es un semiconductor en el cual el número de electrones en la banda de conducción es mayor que el número de huecos en la banda de valencia. Este material se puede generar impurificando un semiconductor intrínseco, como el silicio, con átomos de un elemento con mayor número de electrones de valencia, por ejemplo, con fósforo. En la figura 2.4 se muestra un ejemplo de la impurificación del silicio para producir un semiconductor tipo n.

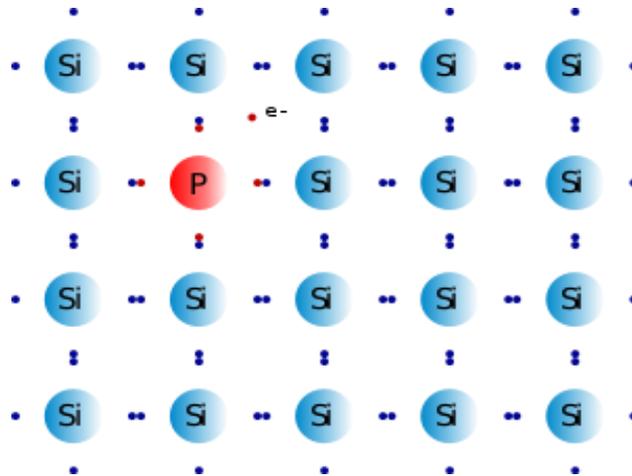


Figura 2.4 impurificación de silicio con fósforo para formar un semiconductor tipo n [24]

A la acción de introducir átomos diferentes al semiconductor intrínseco original se le llama dopaje, o impurificación, la cual no altera las bandas de conducción ni de valencia. Una impurificación es del orden de un átomo de impureza por millón de átomos del elemento original. Para lograr un buen dopaje el tamaño de los átomos debe ser similar tanto de la impureza como del semiconductor intrínseco original [25].

2.6 Teoría de bandas.

Con base en la conductividad eléctrica los materiales se pueden clasificar en tres tipos:

1. *Aislantes:* No poseen electrones libres en banda de conducción, por lo que no conducen electricidad. Las bandas de conducción y de valencia están muy separadas (>4.0 eV).
2. *Conductores:* Poseen muchos electrones libres en la banda de conducción, por lo que conducen

electricidad. Las bandas de conducción y de valencia están superpuestas.

3. *Semiconductores*: No poseen electrones libres en banda de conducción, sin embargo, las condiciones externas (iluminación, campo eléctrico, calor) pueden excitar algunos electrones de la banda de valencia a la banda de conducción ocasionando que el material pueda conducir electricidad. Las bandas de conducción y de valencia están un poco separadas (<4.0 eV).

En la figura 2.5 se muestran los diferentes tipos de materiales y sus energías entre las bandas de valencia y conducción.

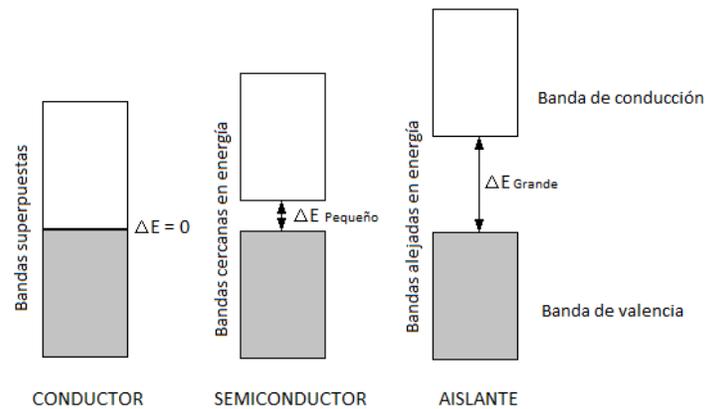


Figura 2.5 Diferentes tipos de materiales y energía entre las bandas de valencia y conducción [26].

Es así que un semiconductor se puede definir como un material con propiedades aislantes y/o conductoras, las cuales dependen de las condiciones externas a las que es sometido.

Los semiconductores poseen la característica que cuando un fotón con suficiente energía incide en el material libera un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción, dejando un hueco en el lugar original del electrón, lo cual ocasiona que aumente la conductividad del material. El hueco y el electrón poseen la misma carga, pero con signo contrario, a la distancia mínima energética que recorre el electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción se le llama ancho de banda o banda prohibida. Esta característica en los semiconductores la hace el factor principal del efecto fotovoltaico en las celdas solares.

2.7 Ancho de banda o banda prohibida.

En un material semiconductor la banda de conducción y la banda de valencia están separados por un cierto espacio energético, y es la mínima energía requerida para excitar un electrón desde la banda de valencia

hacia la banda de conducción para aumentar la conductividad del semiconductor; a este espacio energético se le conoce como ancho de banda, banda prohibida o brecha de energía (E_g) [27].

2.8 Sistema de fotodegradación de contaminantes.

Un sistema de fotodegradación de contaminantes es un proceso en el cual los contaminantes, como compuestos orgánicos, se descomponen y eliminan utilizando la acción de la luz, generalmente luz ultravioleta (UV) o luz visible, en combinación con un fotocatalizador. Este proceso se basa en la fotocatálisis, que es una reacción química que ocurre cuando los contaminantes entran en contacto con la superficie de un fotocatalizador y son descompuestos por la energía luminosa absorbida por dicho material.

Los componentes clave de un sistema de fotodegradación de contaminantes suelen incluir:

Fotocatalizador: Es el material que actúa como catalizador en presencia de luz. Los fotocatalizadores comunes incluyen dióxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO) y otros materiales semiconductores.

Fuente de luz: Se utiliza para irradiar el fotocatalizador y activar el proceso de fotocatálisis. Esta fuente de luz puede ser luz ultravioleta (UV), luz visible o una combinación de ambas, dependiendo del tipo de fotocatalizador y los contaminantes a eliminar.

Contaminantes: Son las sustancias no deseadas que se pretenden degradar o eliminar del medio ambiente. Estos pueden incluir compuestos orgánicos, productos químicos tóxicos, contaminantes industriales, pesticidas, productos farmacéuticos, entre otros.

Reactor: Es el dispositivo o sistema que alberga el fotocatalizador y los contaminantes y permite que la fotocatálisis tenga lugar de manera controlada. Los reactores pueden tener diferentes diseños, como reactores de suspensión, reactores de película delgada, o reactores de flujo continuo.

El proceso de fotodegradación de contaminantes se basa en la capacidad del fotocatalizador para generar pares de electrones y huecos cuando es expuesto a la luz. Estos pares pueden reaccionar con los contaminantes adsorbidos en la superficie del fotocatalizador o en su entorno, descomponiéndolos en

productos menos tóxicos o no contaminantes. Este enfoque se utiliza en diversas aplicaciones, como la purificación del agua, la eliminación de contaminantes del aire y la descontaminación de superficies y materiales. Es una tecnología prometedora para abordar problemas de contaminación ambiental y mejorar la calidad del medio ambiente de manera sostenible [28].

2.9 Azul de metileno.

Actualmente se tiene la evidencia que se han llevado a cabo diversos experimentos sistemáticos para probar la reactividad y eficiencia de sistemas de tratamiento fotocatalítico utilizando el colorante azul de metileno. Este compuesto tiene características que lo hacen un buen compuesto modelo, ya que puede seguirse fácilmente su cambio de concentración por la desaparición del color azul por espectrofotometría UV-Vis y tiene buena resistencia a la degradación por luz solar en ausencia de un fotocatalizador. A continuación, en la presente sección se describen las generalidades del azul de metileno, los amplios usos que tiene en las diferentes industrias que existen y basándose en ello, la importancia y relevancia que posee la implementación de un sistema de tratamiento de residuos líquidos donde está presente este compuesto químico.

El azul de metileno, cuyo nombre científico es Cloruro de Metilionina, es un compuesto químico heterocíclico aromático con fórmula molecular: $C_{16}H_{18}N_3ClS$, como se muestra en la figura 2.6 [29].

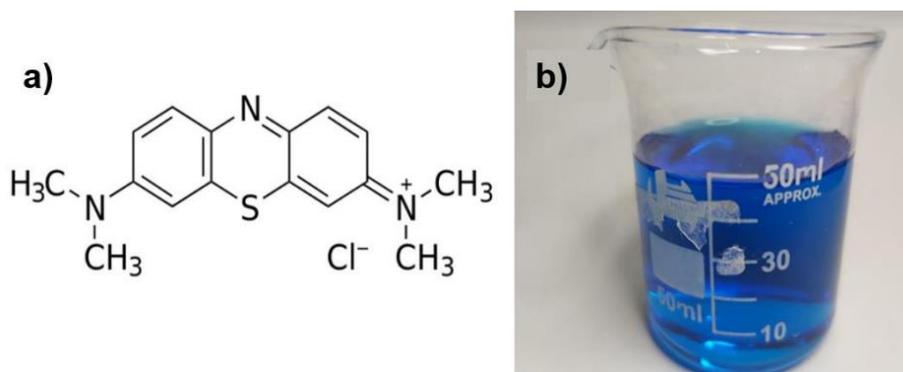


Figura 2.6 a) Fórmula química del azul de metileno y b) fotografía del colorante AM en solución acuosa [30].

2.10 Modelo cinético.

El modelo que utilizan normalmente los químicos para explicar y predecir lo que pasa durante las reacciones químicas fue desarrollado, en la década de 1930, a partir de la teoría del estado de transición. Ésta considera que en el curso de la reacción se producen colisiones de reactivos con energía suficiente para formar el complejo activado (o estado de transición). A lo largo del camino que va de los reactivos a los productos, la energía cinética se convierte en energía potencial en forma de tensiones en los enlaces, formación parcial de enlaces, distorsiones moleculares, etc. Los procesos exactos que tienen lugar dependen de la reacción particular. El estado de transición es la especie de máxima energía potencial resultante de estos movimientos [8].

Todos los estados energéticamente desfavorables han sido superados cuando se alcanza el estado de transición. A partir de ahí, la colección de átomos se reordena hacia una especie más estable: se rompen completamente los enlaces antiguos, se forman completamente los nuevos y se produce una reordenación geométrica hacia una configuración más estable. En las reacciones en varias etapas se alcanza un nuevo estado de transición en cada etapa distinguible.

Se define al modelo cinético como un modelo basado en análisis de los cambios de velocidades que conduce a ecuaciones cinéticas que permiten estudiar el comportamiento del sistema correspondiente. En cuanto a la cinética de un proceso de degradación fotocatalítica heterogéneo, se ha observado que, en la mayor parte de los casos trabajados en laboratorio, la degradación se ajusta a una cinética de primer orden.

Se ha observado que la velocidad de degradación de compuestos químicos por fotocatalisis heterogénea sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. La isoterma de adsorción de Langmuir asume que, en el equilibrio, el número de lugares superficiales para la adsorción es fijo, y que un lugar superficial sólo puede ser ocupado por un sustrato. No existe interacción cinética de Langmuir-Hinshelwood en donde sugiere que para que se inicie la degradación de cualquier sustrato es imprescindible que se encuentre en un equilibrio de adsorción-desorción entre la superficie del semiconductor y la fase fluida.

Así una vez establecido este entre moléculas adsorbidas en posición adyacente y, por tanto, el calor de adsorción del sustrato es idéntico para todos los lugares e independiente del recubrimiento superficial.

El modelo de equilibrio empieza con la degradación de la molécula mediante un mecanismo que involucra

radicales.

El modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood permite describir la cinética del proceso fotocatalítico de acuerdo a la ecuación 2.1.

$$-r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde r y C son la velocidad de oxidación del colorante y la concentración inicial del colorante, respectivamente. K representa la constante de equilibrio de adsorción de las moléculas del compuesto sobre las partículas de semiconductor y k la constante de velocidad de reacción (degradación).

Integrando la ecuación anterior, tenemos la ecuación 2.2:

$$t = \frac{1}{Kkr} \ln \frac{C_0}{C} + \frac{(C_0 - C)}{kr} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde t es el tiempo en minutos requerido para convertir C_0 en C . Cuando se tienen bajas concentraciones, el término kr de la ecuación 2.2 es mucho menor que 1, y la reacción se convierte en una reacción de orden 1, de tal forma que la ecuación 2.3 puede escribirse de la siguiente manera.

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_r K t = k' t \quad \text{Ecuación 2.3}$$

La ecuación 2.3 es el Modelo Cinético de Langmuir-Hinshelwood reacción de primer orden donde K representa la constante de velocidad para la degradación fotocatalítica [30].

2.11 Uso de secuestradores de especies o "Scavengers".

En el proceso de descomposición de contaminantes orgánicos, es importante conocer el mecanismo por el cual los contaminantes orgánicos se reducen a compuestos como CO_2 , agua y compuestos de bajo peso molecular. Es necesario identificar los intermedios formados para poder determinar las rutas por las cuales puede ocurrir la descomposición de las moléculas orgánicas.

Además de los intermedios que se pueden detectar en los ensayos fotocatalíticos, también es posible determinar especies que favorecen la degradación de contaminantes orgánicos. Por ello, estudios recientes han prestado especial atención a este último punto.

Estudios importantes afirman que el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) es responsable de la actividad fotocatalítica [31]. Sin embargo, análisis posteriores demostraron que no solo los radicales $\cdot\text{OH}$ influyen en estos procesos, sino que también radicales como el peróxido (H_2O_2), el superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$) y los huecos (h^+) están presentes en el proceso fotocatalítico. En este caso, es posible identificar el mecanismo de degradación.

Los primeros estudios basados en estudios “secuestradores de especie” permitieron conocer que especies se generaban durante las pruebas fotocatalíticas mediante la adición de sustancias o reactivos que actúan selectivamente e identifican y aíslan especies reactivas, especialmente (h^+ , $\text{O}_2\cdot^-$, H_2O_2 , $\cdot\text{OH}$).

2.12 Vanadato de bismuto, BiVO_4 .

El vanadato de bismuto es un candidato prometedor para la división de la molécula de agua y la descomposición de contaminantes orgánicos bajo irradiación de luz visible. Además, es un material de gran interés debido a sus propiedades como ferroelasticidad, efecto fotocromático, conductividad iónica, estas propiedades dependen del tipo de estructura y microestructura del BiVO_4 . Entre los poliformos del vanadato de bismuto el de clinobisvanite (monoclinicscheelite) es conocido por exhibir la mejor actividad fotocatalítica y un buen comportamiento fotoelectroquímico [32]. Particularmente, el BiVO_4 es un material activo bajo irradiación de luz visible debido a su E_g de 2.4 eV. A continuación, se describen algunas las ventajas que presenta este material:

- Tiene un ancho de banda de 2.4 eV (para Scheelita monoclinica) correspondiente aproximadamente a una longitud de onda de 520 nm que es capaz de absorber fotones correspondientes a la luz visible.
- Poseen baja toxicidad ambiental y alta estabilidad acuosa.
- Son de bajo costo en comparación con otros fotocatalizadores.
- Como la mayoría de los óxidos metálicos, también se sabe que es estable contra la corrosión química.

2.12.1 Estructuras cristalinas y electrónicas de BiVO_4 .

La química de los vanadatos es muy rica y numerosas fases pueden ser formadas de acuerdo a su estequiometría con propiedades ópticas que les permiten absorber en la región visible del espectro solar. Del diagrama de fases del sistema Bi_2O_3 - V_2O_5 se conoce la existencia de las fases BiVO_4 , $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_{23}$, $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ y $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, figura 2.7 [33]. De las cuales, las fases con estequiometrías 1:1 y 1:2 presentan interesantes propiedades ferroeléctricas, así como alta conducción iónica y eléctrica [34].

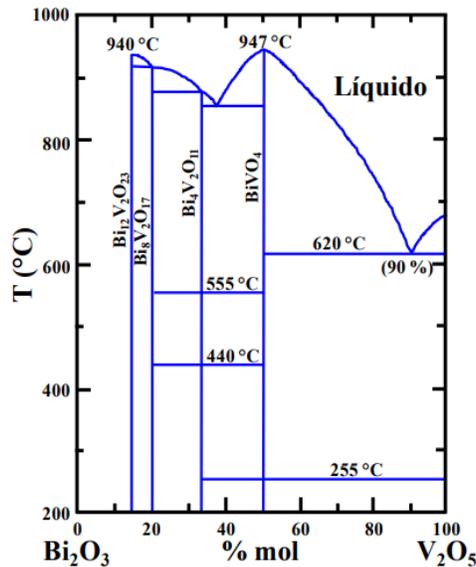


Figura 2.7 Diagrama de fases del sistema Bi_2O_3 - V_2O_5 [33].

El BiVO_4 puede existir en tres fases cristalinas: zircón tetragonal (pucherita), scheelita monoclinica (esquelita distorsionada, clinobisvanite), y scheelite tetragonal (dreierite). La fase ortorrómbica ocurre naturalmente como el mineral pucherita. La estructura tetragonal de tipo zircón puede estar formada por síntesis a baja temperatura, mientras que a temperaturas de 450 a 500 °C se obtiene una estructura monoclinica. La estructura monoclinica sufre una transformación reversible a la scheelita tetragonal por calentamiento por encima de 255 °C (ver figura 2.8).

El BiVO_4 tetragonal (2.9 eV) posee principalmente una banda de absorción UV, mientras que la scheelita monoclinico BiVO_4 , (2,3 eV) muestra tanto la luz visible como la absorción UV.

La estructura monoclinica y tetragonal tipo zircón son muy similares entre sí, éstas se encuentran conformadas por átomos de V^{5+} unidos a 4 átomos de O_2^- resultando en la formación de tetraedros de VO_4^3 . Estos tetraedros se encuentran separados por átomos de Bi^{3+} , los cuales se encuentran coordinados con 8

tetraedros, a través de los átomos de O, formando así poliedros de Bi-O.

Los tetraedros de VO_4^{3-} en la estructura tetragonal tienen una distancia equivalente para los 4 enlaces V-O ($4 \times 1.74 \text{ \AA}$). Mientras, en la estructura monoclinica este enlace V-O presenta dos longitudes de enlace (V-OI= 1.69 \AA y V-OII= 1.77 \AA). Esto ocasiona que los tetraedros VO_4^{3-} y poliedros de Bi-O en la estructura monoclinica presenten una distorsión, de tal forma que deja un par de electrones libres en los orbitales 6s del Bi. La presencia de estos electrones libres es la responsable de llevar a cabo la hibridación de los orbitales 6s con los orbitales 2p del O. La absorción UV observada tanto en el tetragonal y monoclinica BiVO_4 se asocia a la transición de banda de O2p a V3d, mientras que la absorción de la luz visible se debe a la transición de la banda de valencia (VB) formada por Bi6s o un orbital hibrido de Bi6s y O2p a una banda de conducción (CB) V3d. Estas diferencias entre las estructuras cristalinas monoclinica y tetragonal originan que existan corrimientos en las bandas de absorción del material, siendo el BiVO_4 con estructura monoclinica el que presenta una mayor absorción en la región visible del espectro electromagnético ($E_g \approx 2.4 \text{ eV}$).

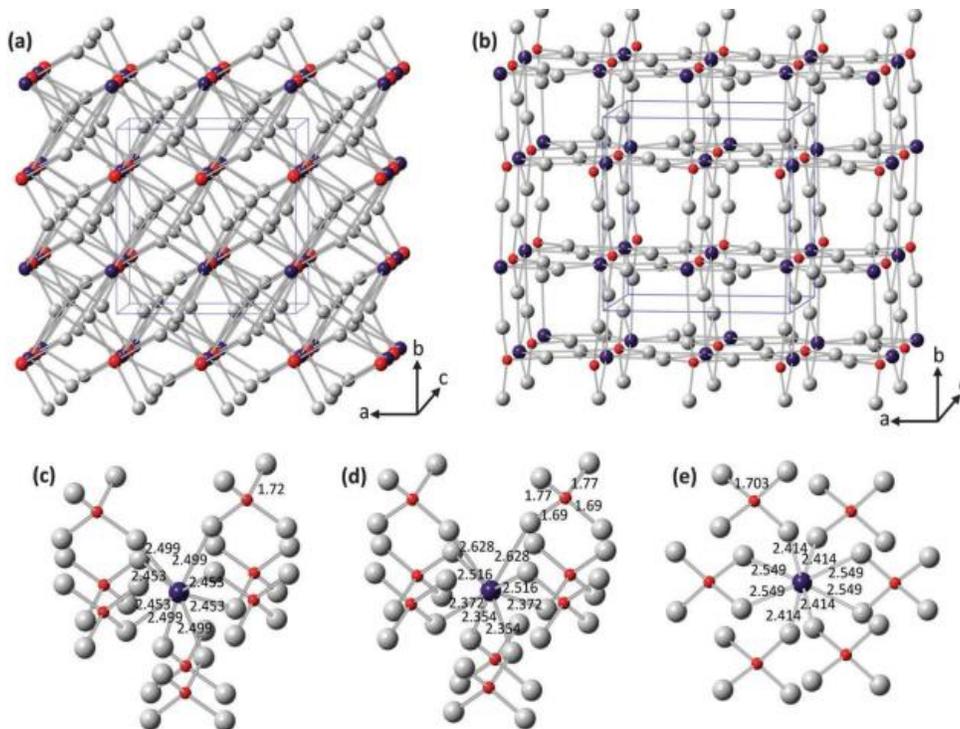


Figura 2.8 Estructura cristalina de (a) scheelita tetragonal y (b) zirconia tetragonal (rojo: V, púrpura: Bi y gris: O). se muestra la colocación local de iones V y Bi en (c) scheelita tetragonal, (d) scheelita monoclinica y (e) zirconia tetragonal con longitudes de enlace mostradas en Armstrong (Å) [35].

En consecuencia, BiVO_4 ha sido ampliamente estudiado, especialmente en la última década, y se ha desarrollado una amplia gama de métodos para prepararlo [35]. Estos métodos incluyen co-precipitación en solución [36], calcinaciones en estado sólido [36], diversas estrategias de preparación en fase de solución, síntesis hidrotermal (con o sin surfactante), deposición metal-orgánica, síntesis de sol-gel [37], pirólisis de llama [38], procedimientos son químicos/asistidos por ultrasonido [39] y electrodeposición [40]. También se han preparado compuestos de BiVO_4 con V_2O_5 [41], WO_3 [42], polianilina [43] y carbono [44].

En este estudio, utilizamos el método de combustión para preparar fotocatalizadores de BiVO_4 , a partir de polvo de cáscara de naranja para su aplicación en la degradación de azul de metileno. La síntesis de combustión en solución es un método versátil, simple, eficiente en energía y tiempo para preparar partículas nanométricas de materiales tecnológicamente relevantes [45]. La ventaja de este método es que la reacción química es exotérmica en SCS, lo cual se utiliza para formar los óxidos a partir de las mezclas de precursores. Una vez que se enciende la mezcla de reacción, la mezcla utiliza el calor generado durante la reacción para formar los productos deseados [45]. Otra ventaja es que este método permite completar la síntesis en un muy poco tiempo.

2.13 Método Combustión.

El método de combustión es una técnica, rápida, económica y eficiente para producir materiales fotocatalizadores como TiO_2 , SrAl_2O_4 y el que se desarrollará en este trabajo BiVO_4 [46]. La síntesis por combustión genera reacciones exotérmicas a partir de la combinación de compuestos metálicos y agentes oxidantes. Este método de síntesis es utilizado para la elaboración de materiales de escalas micro y nanocristalinas. Su principio de operación se basa en una reacción de óxido-reducción exotérmica entre nitratos metálicos y un combustible orgánico generando la aglomeración y sintetización de partículas, donde los gases liberados para disipar el calor promueven la porosidad de los productos. Generalmente se utilizan como combustibles la urea, la hidracina (N_2H_4) o carbohidrazida ($\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_4$).

2.14 Caracterización de nanomateriales.

El análisis de los NM se puede clasificar en procesos que abordan sus propiedades físicas como el tamaño, forma, distribución de tamaños, área superficial, carga superficial, cristalinidad, la composición química, concentración que influyen la funcionalidad y (re) actividad. La interacción de los fotocatalizadores con algún

tipo de radiación nos da diferentes respuestas que podemos leer a través de espectros, los cuales nos dan información muy importante sobre las propiedades de los materiales. En la figura 2.9 podemos observar las técnicas de caracterización más utilizadas de acuerdo al tipo de interacción que tienen las muestras y un tipo de radiación electromagnética [27].

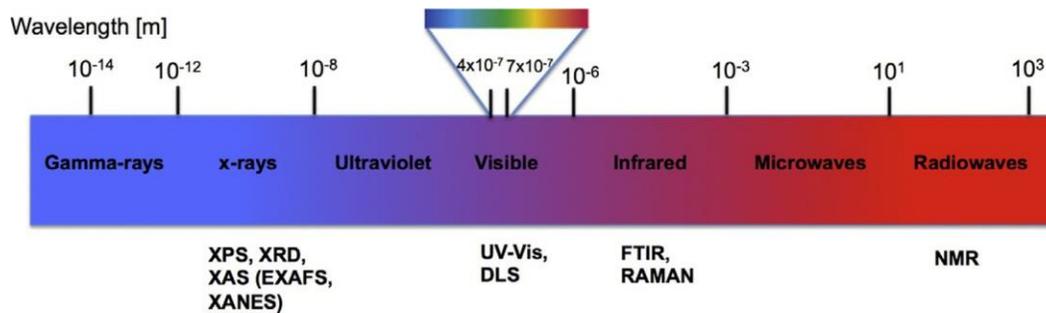


Figura 2.9 Espectro electromagnético y ejemplos de caracterizaciones. [36]

2.14.1 Difracción de Rayos X (DRX).

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica ampliamente utilizada en el análisis de la estructura cristalina de los materiales sólidos a través del análisis de la difracción de fotones de RX. El fenómeno de difracción depende de la estructura cristalina del material y de la longitud de onda del fotón incidente. Se utiliza para identificar las fases cristalinas de las muestras y para medir sus propiedades estructurales, tamaño y orientación de los cristales.

Esta técnica, un haz de RX con longitud de onda entre 0.5 y 2Å, se hace incidir en la muestra. Este haz es difractado por los planos cristalinos de la muestra, de acuerdo con la ley de Bragg (Ecuación 2.4):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Ecuación 2.4}$$

donde d es la distancia entre los planos atómicos de la fase cristalina, λ es la longitud de onda de los fotones incidentes, y θ es el ángulo de incidencia. Si la longitud de onda de fotones de RX es comparable o más pequeña que la constante de red ($\lambda < 2d$), resultan haces difractados en direcciones diferentes a la del haz incidente. La intensidad de RX difractados se miden como una función del ángulo de difracción 2θ . La

interferencia constructiva ocurrirá cuando se cumpla la ley de Bragg.

Conociendo los parámetros experimentales θ y λ , se puede identificar la orientación de los planos que intervienen en la difracción en base a la distancia d entre ellos. El instrumento utilizado para realizar este estudio se denomina difractor de rayos X. Un esquema, se muestra en la figura 2.10.

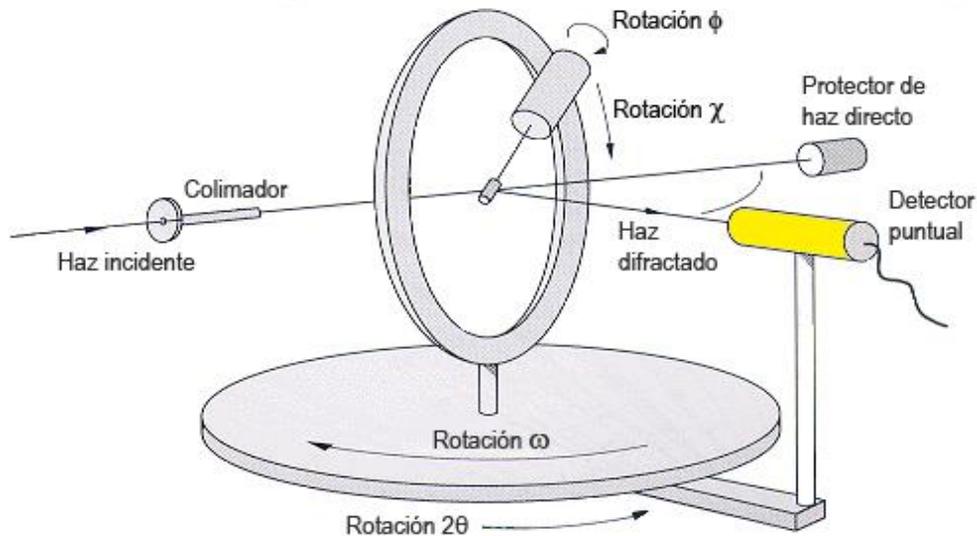


Figura 2.10 Difractor de rayos X [47].

Los espectros resultantes son muy específicos, son como una “huella digital” para cada material cristalino. Cada pico de difracción tiene una posición “propia” en el espectro de cada material. Además, el análisis del ancho del pico nos permite calcular el tamaño del cristalino que difractó en esa dirección.

Una característica de esta técnica, y que resulta de gran ventaja, es el hecho de que se requiere una mínima cantidad de material para llevar a cabo un análisis, ya que solamente se necesitan unos cuantos miligramos para obtener la información deseada de dicho material. Además, es una técnica no destructiva lo que nos permite recuperar la muestra que se estudió.

2.14.2 Método de Williamson-Hall

El método de Williamson-Hall se ha utilizado para determinar diferentes propiedades elásticas. El mejor procedimiento es reducir matemáticamente los errores y obtener los valores del módulo de Young para todos los picos difractados, utilizando el método de mínimos cuadrados. El método de W-H es una extensión

integral simplificada y, teniendo en cuenta el ancho del pico se especifica el ensanchamiento inducido por la deformación. [48]

De acuerdo a la deformación de la línea física del pico de difracción de rayos X se produce debido al tamaño y la microdeformación de los nanocristales el cual se puede describir como (ecuación 2.5):

$$\beta_{total} = \beta_{tamaño} + \beta_{deformacion} \quad Ecuación 2.5$$

El tamaño promedio de las partículas y la microdeformación se calcularon utilizando la ecuación W-H modificada, como la UDM.

2.14.2.1 Modelo de deformación Uniforme (UDM)

El modelo de deformación uniforme (UDM) considera una deformación uniforme en toda la dirección cristalográfica, que se introduce en los nanocristales debido a imperfecciones del cristal. En otras palabras, la UDM considera la deformación que es de naturaleza isotrópica [49]. Esta tensión intrínseca en realidad afecta la ampliación física del XRD perfil y la deformación del pico inducido por la tensión se puede expresar como (ecuación 2.6).

$$\beta_{deformacion} = 4\varepsilon * \tan \theta \quad Ecuacion 2.6$$

Entonces el ensanchamiento total debido a la deformación y el tamaño en un pico particular que tiene el valor hkl , se puede expresar como (ecuación 2.7):

$$\beta_{hkl} = \beta_{size} + \beta_{deformacion} \quad Ecuacion 2.7$$

Donde β_{hkl} es el ancho total a la mitad de la intensidad máxima para diferentes planos de difracción.

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D} * \frac{1}{\cos \theta} + 4\varepsilon * \tan \theta \quad Ecuacion 2.8$$

Esta ecuación al reorganizarla obtenemos,

$$\beta_{hkl} * \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon * \tan \theta \quad Ecuacion 2.9$$

La ecuación (7) es una ecuación de línea recta y se conoce como ecuación del modelo de deformación uniforme (UDM), que considera la naturaleza isotrópica de los cristales.

2.14.3 Espectroscopía Raman (ER).

La espectroscopía Raman (ER) es una técnica analítica en la que se utiliza luz dispersa para medir los modos de energía vibratoria de una muestra [50]. Se basa en la interacción de la luz con los enlaces químicos dentro de un material. En particular, esta técnica aprovecha la existencia de dispersión Stokes y Anti-Stokes para examinar la estructura molecular. Cuando la radiación en el infrarrojo cercano (NIR) o en el rango visible interactúa con una molécula, pueden ocurrir varios tipos de dispersión. Tres de ellos se pueden ver en el diagrama de energía de la Figura 2.11.

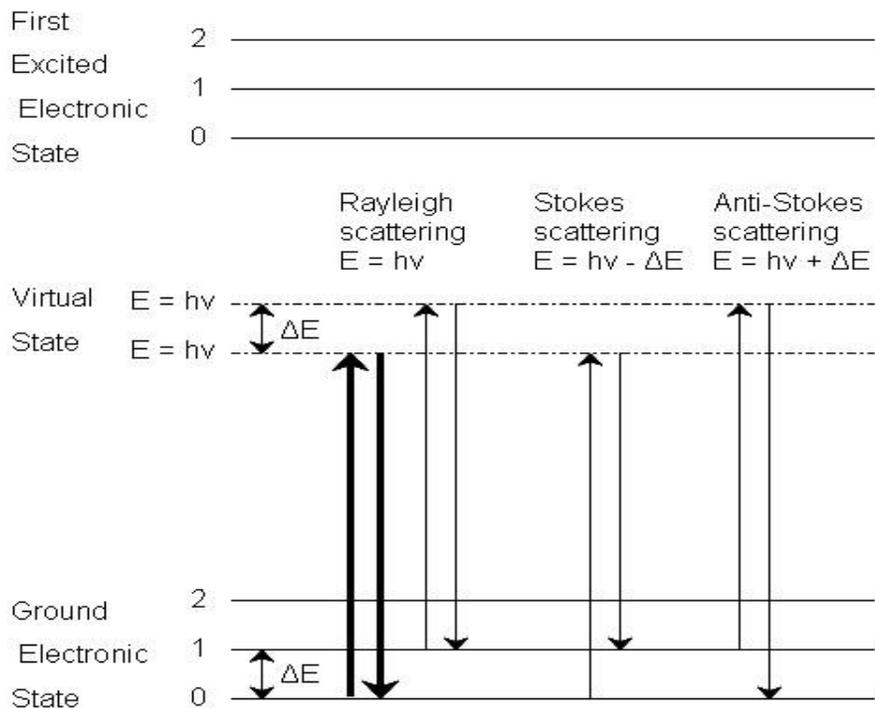


Figura 2.11 Tres tipos de dispersión de una molécula excitada por un fotón de energía $E = hv$.

En los tres tipos de dispersión, un fotón incidente de energía hv eleva la molécula desde un estado vibratorio a uno de los infinitos estados virtuales ubicados entre el suelo y los primeros estados electrónicos. El tipo de dispersión observada depende de cómo se relaja la molécula después de la excitación [51].

2.14.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica muy versátil que se utiliza para obtener imágenes de alta resolución e información detallada de la superficie de las muestras. Es un tipo de microscopía electrónica que utiliza un haz de electrones enfocado para escanear la superficie de una muestra y generar imágenes con una resolución mucho mayor en comparación con la microscopía óptica. La resolución de los instrumentos de MEB puede variar desde < 1 nanómetro hasta varios nanómetros.

Un microscopio electrónico de barrido proyecta y escanea un flujo enfocado de electrones sobre la superficie de una muestra y recopila las diferentes señales producidas mediante detectores especializados. Los electrones del haz interactúan con los átomos de la muestra, produciendo así diversas señales que pueden utilizarse para obtener información sobre la topografía y composición de la superficie.

2.14.5 Espectroscopía UV-Vis.

La espectroscopía UV-Vis (UV-Vis) es una técnica ampliamente empleada para detectar la formación de complejos entre las moléculas de los compuestos inhibidores y el metal del electrolito. La información sobre las distintas bandas de adsorción y las transiciones basadas en la existencia de diversos grupos funcionales se proporciona con el uso de UV-Vis [52]. La región de energía UV-Vis para el espectro electromagnético cubre $1.5 - 6.2$ eV, lo que se relaciona con un rango de longitud de onda de $800 - 200$ nm. La ley de Beer-Lambert, ecuación 2.5, es el principio detrás de la espectroscopía de absorbancia.

Para una sola longitud de onda, A es la absorbancia (sin unidades, generalmente vista como unidades arbitrarias o arbitrarias), ϵ es la absorptividad molar del compuesto o molécula en solución ($M^{-1}cm^{-1}$), b es la longitud del camino de la cubeta o portamuestras (normalmente 1 cm), y c es la concentración de la solución (M).

$$A = \epsilon bc \quad \text{Ecuación 2.10}$$

Cuando las moléculas de muestra se exponen a luz que tiene una energía que coincide con una posible transición electrónica dentro de la molécula, parte de la energía de la luz se absorberá a medida que el electrón asciende a un orbital de mayor energía.

2.14.5.1 Método de Kubelka-Munk

El método de Kubelka-Munk (KMT) es un radioactivo de dos flujos con enfoque de transferencia que ha sido adecuado para describir, con precisión aceptable, las propiedades de reflectancia de materiales que dispersan y absorben luz, iluminados con radiación difusa semiisotrópica [53]. La formulación matemática del modelo, inicialmente establecida de forma fenomenológica [54] es muy simple y fácil de administrar.

El KMT se ha derivado de la ecuación de transferencia radiativa asumiendo iluminación difusa semi-isotrópica y radiación difusa de propagación isotrópica [55]. Se aplica ampliamente en la industria de pinturas [56] y en el análisis de propiedades selectivas de recubrimientos pigmentados que absorben la radiación solar [57]. También se han informado algunas aplicaciones biológicas así como mejoras del modelo teniendo en cuenta la asimetría entre las intensidades de radiación difusa hacia adelante y hacia atrás [58] y la anisotropía de la radiación difusa que se propaga. La formulación del modelo comienza con el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales acopladas.

$$-\frac{dI}{dx} = -(S + K)I + SJ \quad \text{Ecuacion 2.11}$$

$$\frac{dJ}{dx} = -(S + K)I + SJ \quad \text{Ecuacion 2.12}$$

Donde $I(x)$ y $J(x)$ denotan el isotrópico difuso intensidades correspondientes a la radiación difusa hacia adelante y hacia atrás respectivamente, S y K son los coeficientes efectivos de dispersión y adsorción por unidad de longitud de la película y x es la profundidad de la película medida desde el lado no iluminado del recubrimiento.

Integrando las ecuaciones anteriores se puede obtener la expresión explícita para la reflectancia difusa de Kubelka-Munk:

$$R_{KM} = \frac{1 - R_g[a - b \cot h(bSh)]}{a + b \cot h(bSh) - R_g} \quad \text{Ecuacion 2.13}$$

Donde R_g es el coeficiente de reflexión difusa para la radiación que incide en la interfaz revestimiento-sustrato, h es el espesor del revestimiento

$$a = \frac{S + K}{S} \quad \text{Ecuacion 2.14}$$

$$b = (a^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuacion 2.15}$$

Es importante mencionar que las ecuaciones 2.14 y 2.15 para la reflectancia difusa de Kubelka-Munk no tiene en cuenta la reflexión parcial de la radiación incidente en la interfaz iluminada, ni la reflexión parcial de la radiación difusa interna en la interfaz revestimiento-aire. Cuando se consideran estos efectos de reflexión limite, la reflectancia difusa efectiva se convierte en

$$R_{dd} = r_d^e + \frac{(1 - r_d)(1 - r_d^e)R_{KM}}{1 - r_d R_{KM}} \quad \text{Ecuacion 2.16}$$

Donde r_d^e y r_d son los coeficientes de reflexión de la radiación difusa incidente en las interfaces aire-recubrimiento y revestimiento-aire, respectivamente.

2.14.6 Método BET.

El método B.E.T., desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, permite determinar la superficie de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte, generalmente N₂, a baja temperatura. Este método se usa ampliamente para la mayoría de los materiales, pero es más confiable para materiales con una isoterma de Tipo II o Tipo IV con un nivel suficiente de interacción entre el gas adsorbato y la superficie. El área de superficie específica de un material se determina mediante la adsorción física de un gas (normalmente nitrógeno, criptón o argón) sobre la superficie de la muestra a temperaturas criogénicas (normalmente temperaturas de nitrógeno líquido o argón líquido)

2.14.7 Técnica XPS

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se ha convertido en una técnica bien conocida en el campo de la ciencia de materiales, que puede usarse para sondear las características elementales, electrónicas y químicas de la superficie de un material [59].

Además de proporcionar un método para describir cualitativa y cuantitativamente la naturaleza química de las superficies de los materiales, XPS también puede proporcionar información sobre la topología, morfología y homogeneidad de una muestra en función de la profundidad. Estas técnicas pueden facilitar la comprensión de nuevas interfaces como: semiconductores, electrodos [60], vías de síntesis sólidos [61], procesos catalíticos y de superficie [62] y materiales electrónicamente activos [63] entre otros.

Capítulo III

Metodología

En este capítulo se aborda la metodología a seguir desde la obtención de la materia prima, la técnica de síntesis del material, así como las condiciones de medición de las propiedades de objeto de estudio.

3.1 Tratamiento de la materia prima.

Se realizó la recolección de la cáscara de naranja en un local de venta de jugos naturales de Tuxtla Gutiérrez, posteriormente en el laboratorio se les retiró el polvo y sustancias ajenas a las cáscaras de naranja, se les añadió un flujo de agua de la llave constante y se dejó que escurriera el agua excedente.

Después, las cáscaras de naranja (CN) se dejaron secar al aire libre durante cinco días bajo condiciones de sol, luego se realizó un lavado simple con agua desionizada y se secaron en horno convencional (Horno de secado Binder ED) con flujo de aire a una temperatura de 65 °C durante 48 horas. Las cáscaras se mezclaron usando una licuadora convencional hasta obtener un polvo y el tamaño del polvo se homogeneizó tamizándolo a través de un tamiz de 25 mm.

3.2 Proceso de extracción del fotoquímico de la naranja.

Pesar los gramos de naranja establecidos en el trabajo de investigación (variación de polvo de 0.5, 1, 2, 3 y 5), después diluir en 100 mL de agua destilada, agitar durante 90 min y posteriormente calentar a 70°C durante 2 Horas con agitación constante (Sol. A).

3.3 Síntesis de BiVO₄ mediante el método de combustión

Diluir en 50 mL de agua destilada 12.5 mmol de Nitrato de Bismuto pentahidratado (Sol B), en otro vaso de precipitado diluir en 50 mL de agua destilada 12.5 mmol de Metavanadato de amonio (sol C).

Integrar la solución B y C en la solución A y aforar a 200 mL, después calentar la mezcla a 80°C durante 2 horas en agitación constante, (parcialmente el líquido se consumirá y cuidar que no se evapore totalmente). Pasadas las 2 horas subir la temperatura de la parrilla a 90 °C para evaporar totalmente el líquido hasta obtener el polvo seco.

El polvo obtenido se molió en un mortero y se colocó en una mufla durante 30 min a 350 °C para completar el proceso de combustión. Por último, el material fue recocido a 450°C; La calcinación duró 2 h en presencia de aire.

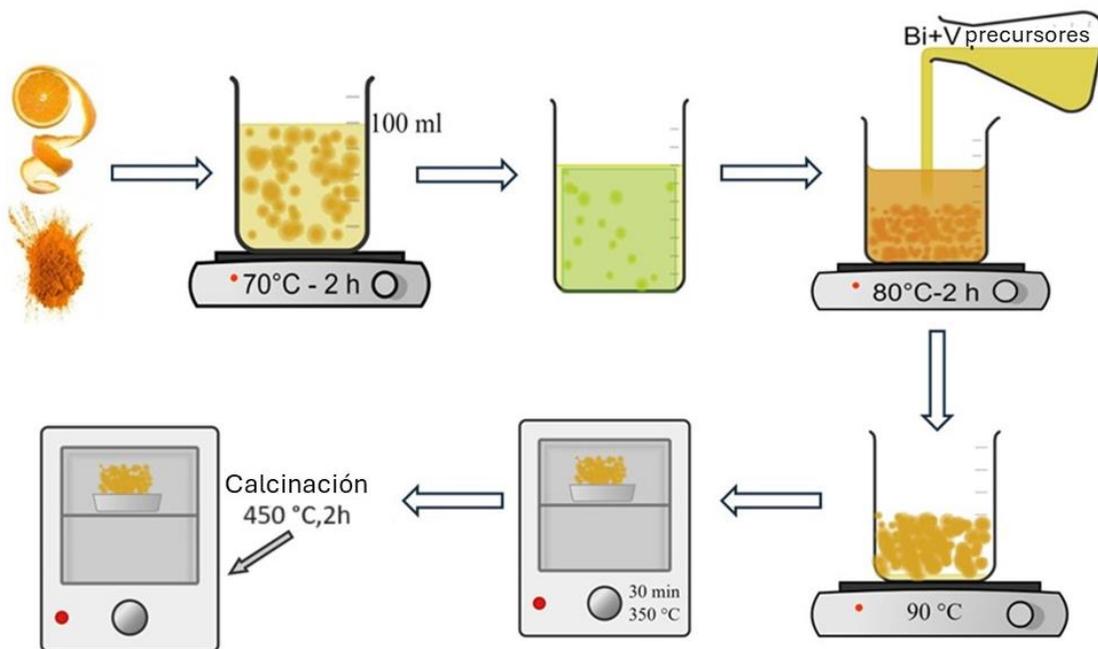


Figura 3.1 Metodología de síntesis del BiVO_4 mediante el método de combustión.

3.4 Caracterización del material.

3.4.1 Difracción de rayos X.

Mediante difracción de rayos X se analizan las muestras con el objetivo de conocer los compuestos y las fases presentes en la muestra, así como su orientación preferencial. Se calculan los parámetros de la red cristalina y su tamaño de cristal. Además, mediante un análisis más profundo es posible calcular la concentración de defectos estructurales lo que permite correlacionarlo con sus propiedades eléctricas y conocer su capacidad de transferencia de carga.

Se llevó a cabo la caracterización estructural mediante difracción de rayos X usando un difractómetro Rigaku Ultima IV y radiación $\text{Cu}\alpha\text{K}$ ($\lambda = 1.54056$), en un rango de 2θ de 10° a 80° a una velocidad de escaneo de $2^\circ/\text{min}$ y Angulo de incidencia de 0.5.

El tamaño de los cristallitos (D) y la deformación (ϵ) se calcularon mediante el método de Williamson-Hall a partir de datos de XRD mediante la ecuación 3.1 [64]

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta_{hkl} \quad \text{Ecuación (3.1)}$$

Donde el factor de forma k puede variar en valor entre 0.62 y 2.08, pero se desconoce su valor exacto para este sistema material, en este estudio se empleó $k = 0.9$, θ es el ángulo de Bragg del plano (hkl) y β_{hkl} es el ancho de pico a la mitad de la intensidad máxima del plano (hkl), y λ es la longitud de onda de la radiación Cu-K α . El tamaño y la deformación de los cristalitos se estimaron utilizando la pendiente y la intercepción del eje y del ajuste lineal del gráfico $4\sin\theta$ frente a $\beta\cos\theta$.

3.4.2 Espectroscopia de UV-Vis.

Las propiedades ópticas se realizaron mediante espectroscopía UV-Vis utilizando un espectrofotómetro Shimadzu modelo UV-3101 en un rango de 400 a 800 nm.

La banda prohibida óptica se estimó mediante espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) usando la función de Kubelka-Munk para determinar el coeficiente de absorción del semiconductor utilizando la ecuación 3.2 [65]

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Ecuación (3.2)}$$

donde $R=R_{muestra}/R_{estándar}$ es la reflectancia de una muestra infinitamente gruesa, mientras que S y K son coeficientes de dispersión y absorción respectivamente.

El valor de la banda prohibida (E_g) se ha calculado utilizando la ecuación de relación Tauc 5, donde $h\nu$ es la energía del fotón, n depende de la naturaleza de la transición electrónica y es igual a 1/2 o 2 para las bandas prohibidas de transición directa e indirecta, respectivamente, A es una constante colocando $F(R_\infty)$ en lugar de α en la ecuación 3.3 y obtenemos la ecuación 3.4. El E_g se puede obtener de la curva de $(F(R_\infty)h\nu)^{1/n}$ vs. $h\nu$ realizando una extrapolación e intersección con el eje horizontal [66].

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad \text{(Ecuación 3.3)}$$

$$(F(R))h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad \text{(Ecuación 3.4)}$$

La energía de Urbach (E_U) correlaciona los trastornos de la red microestructural y los defectos cristalinos con las colas de bandas de los estados localizados, se calculó utilizando la ecuación 3.5, donde α_0 es una constante. Los valores de E_U se calculan a partir del gráfico $\ln(\alpha)$ vs, $h\nu$ utilizando el recíproco de la pendiente, tomando la tendencia lineal inferior cerca de la región del borde de la banda prohibida [67].

$$\ln \alpha = \ln(\alpha_0) + \left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

3.4.3 Análisis superficial BET

El área de superficie específica y el volumen de poros de las muestras de polvo se evaluaron mediante fisisorción de nitrógeno (N_2) en un instrumento Micromeritics VacPrep 061. Para ello, se colocaron 0,1 g de la muestra en un recipiente y se desgasificó a 120 °C durante al menos 24 h, a una presión de aproximadamente 6.6 kPa. Utilizando el gráfico t de volumen de microporos [68], se determinó el volumen de microporos y se calculó el área de superficie mediante el método BET [69] inyectando gas nitrógeno después de la desgasificación.

3.4.4 Microscopia Electrónica de Barrido.

Las imágenes morfológicas se obtuvieron con un microscopio Hitachi FE-SEM S-5500, utilizando microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM).

3.5 Evaluación fotocatalítica.

A continuación, se describe el procedimiento empleado para la evaluación fotocatalítica de las muestras.

3.5.1 Curva de Calibración.

Para la determinación de la concentración de azul de metileno de grado reactivo (Sigma-Aldrich CAS-No. :122965-43-9) se obtiene primero el espectro UV-Vis de una disolución acuosa de 20 ppm del colorante con la finalidad de obtener la longitud de onda de absorción máxima de la disolución.

El seguimiento de la degradación fotocatalítica del azul de metileno se realizó mediante un método colorimétrico, utilizando la longitud de máxima de absorción del colorante, $\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$ [70].

Se realizó una curva de calibración para medir la concentración de azul de metileno en función del tiempo durante la degradación del colorante bajo irradiación de luz visible.

La curva patrón de azul de metileno se determinó en un intervalo de 0 a 13 $\mu\text{g/mL}$ (13 ppm).

Se pesaron 0.002 g de azul de metileno y se diluyeron en 100 mL (20 ppm). Esa fue considerada la disolución patrón, de la cual se realizaron las diluciones pertinentes para tener varios puntos en la curva patrón, el volumen total para cada punto fue de 10 mL, a continuación, en la tabla 3.1 se muestran las disoluciones realizadas.

Tabla 3.1 Datos para elaborar la curva patrón de azul de metileno.

Concentración ($\mu\text{g/mL}$)	Vol. Solución patrón (mL)	Volumen de H ₂ O (mL)
0	0	10
2	1	9
5	2.5	7.5
7	3.5	6.5
10	5	5
13	6	4

Las lecturas de absorbancia se hicieron en un espectrofotómetro UV-Vis con longitud variable de 400 a 800 nm. La longitud de onda seleccionada fue de 664 nm correspondiente al máximo de absorbancia de la

colorante de azul de metileno reportada [71].

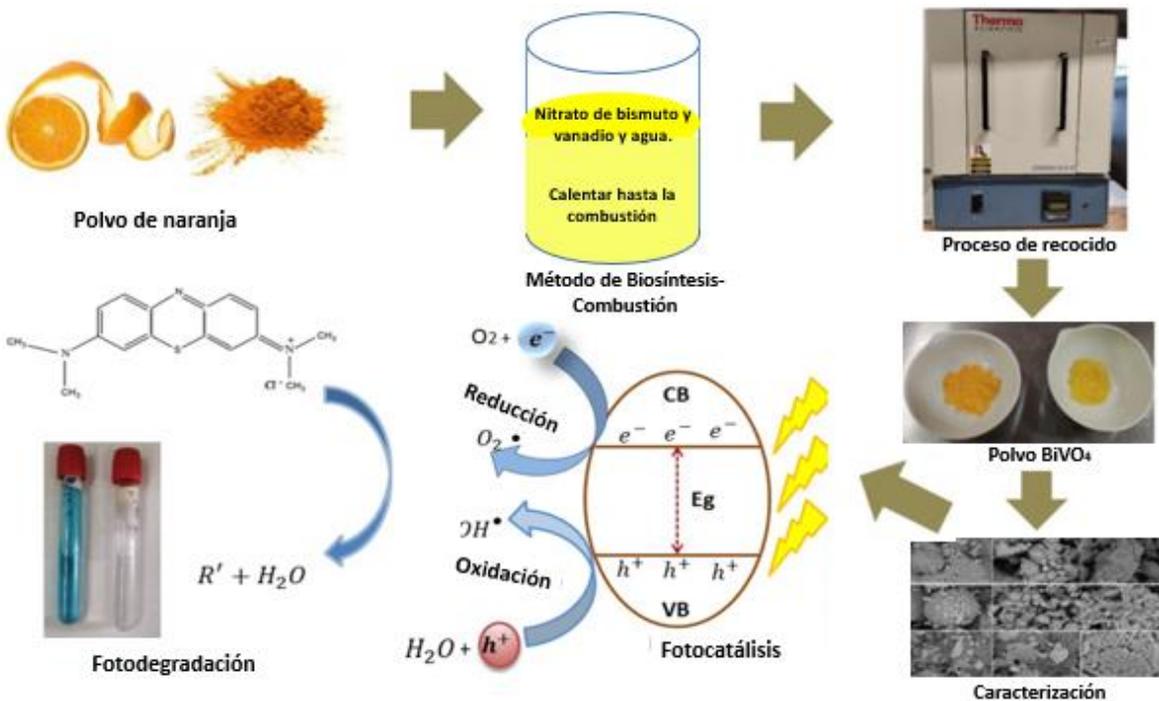


Figura 3.2 Esquema de la evaluación fotocatalítica del BiVO₄.

3.5.2 Pruebas fotocatalíticas

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron utilizando una solución de 10 mg L⁻¹ de azul de metileno con 100 mg de catalizador en agitación constante. Se dejaron 30 minutos en la oscuridad para alcanzar un estado de equilibrio de adsorción-desorción, se encendió la lámpara (se usaron dos lámparas LED de 150 W y la solución se agitó continuamente). Para determinar la concentración restante de AM, se tomaron alícuotas de 4 mL cada 30 minutos y se midió la absorbancia a $\lambda = 664$ nm durante todo el experimento. Las muestras líquidas se centrifugaron a 4000 rpm durante 10 minutos antes del análisis para eliminar el sólido.

3.5.3 Experimentos de captura de especies reactivas (Scavengers).

Para determinar el mecanismo de las especies participantes durante el proceso de oxidación de las moléculas de los contaminantes orgánicos, se añadieron a la reacción secuestradores de especie como: Isopropanol, Benzoquinona y EDTA.

Ya que es posible determinar las especies que favorezcan la degradación del contaminante orgánico, por lo que investigaciones recientes han puesto particular atención a este último punto.

Los principales estudios aseveraban que el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) era el causante de la actividad fotocatalítica; sin embargo, posteriores análisis han demostrado que no sólo el radical $\bullet\text{OH}$ tiene una influencia en dichos procesos, si no que radicales como el peróxido (H_2O_2), el superóxido ($\text{O}_2\bullet^-$) y los huecos (h^+) también están presentes en los procesos fotocatalíticos, los que permitirán establecer el mecanismo de degradación.

Se utilizaron secuestradores de especies como agentes de captura durante las pruebas de captura para identificar probables especies activas. Se agregó ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, por sus siglas en inglés), 1,4-benzoquinona (BQ) y alcohol isopropílico (IPA) como inhibidores para capturar los huecos (h^+), radicales superóxidos ($\text{O}_2\bullet^-$) y los radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), respectivamente. La concentración de secuestradores de especie en la solución se fijó en 0.001 M.

Capítulo IV

Resultados

En este capítulo se encuentra de manera clara y concisa los resultados de los datos obtenidos, así como la interpretación en forma de gráficos o espectros obtenidos en las mediciones de las propiedades fundamentales del material y la representación gráfica del rendimiento fotocatalítico de las evaluaciones del material semiconductor.

4.1 Síntesis del material.

Se desarrolló un proceso donde se emplea polvo de cáscara de naranja (CN) para remplazar a los agentes auxiliares convencionales (Ácido nítrico, urea, ácido cítrico, etc.) en un proceso de combustión. Se planteó que los fitoquímicos y ácidos como el cítrico y el ascórbico acomplejarían los iones metálicos para formar un óxido metálico ternario BiVO_4 . Además, que la misma cáscara rica en carbón funcionaría como combustible para terminar de cristalizar el óxido ternario. En la figura 4.1 se muestra la imagen del polvo de BiVO_4 obtenido a partir de la cascará de naranja y el proceso de combustión.



Figura 4.1 BiVO_4 sintetizado usando cáscara de naranja muestra 3 g CN.

4.2 Caracterización del material.

En la figura 4.2 se observa los patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas variando la cantidad de cáscara de naranja y calcinadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por dos horas en presencia de aire. Para la muestra con 0.5 gramos de cáscara de naranja se observan los planos cristalinos (011), (112), (004), (220), (020), (114), (105), (204), (202), (116) y (026) difractados en los ángulos 2Θ a 18.95 , 28.98 , 30.60 , 34.61 , 35.24 , 40.4 , 42.65 , 46.76 , 50.23 , 53.3 y 59.5° , correspondiente al BiVO_4 en su fase monoclinica (Clinovisbanita, JCPDS No: 00-014-0688). Sin embargo, también se aprecian los planos (200) y (211) correspondientes a la fase tetragonal del BiVO_4 (JCPDS No: 010831812). Al aumentar la cantidad de polvo de naranja a 1g se aprecia que se reduce la presencia de la fase tetragonal y se maximiza la fase monoclinica del BiVO_4 , pero también se registra la presencia del vanadato de bismuto con estequiometría $\text{Bi}_7\text{VO}_{13}$ al observar el crecimiento del plano (011) en el ángulo 2Θ 28.46° [72]. A medida que aumenta la cantidad de polvo de cáscara de naranja los planos de la fase $\text{Bi}_7\text{VO}_{13}$ son más notorios observando los planos principales (011), (112) y (013) registrados en los ángulos 2Θ a 28.46 , 46.44 y 56.30° . En 2 gramos se observa una muestra un tanto más amorfo con picos menos intensos, registrando una mayor intensidad de los picos del $\text{Bi}_7\text{VO}_{13}$

respecto a los del BiVO_4 monoclinico. A 3 y 5 gramos de cáscara de naranja los picos se vuelven más intensos y definidos, lo que indica un material con mayor cristalinidad, pero también es importante notar que en estas dos condiciones el BiVO_4 se encuentra en mayor proporción que el $\text{Bi}_7\text{VO}_{13}$ puesto que sus picos son más intensos. Entre ambas condiciones, a 3 gramos se registran los picos más intensos cuando coexisten ambas fases, lo que indica una mayor cristalinidad, lo cual podría ayudar a mejorar la transferencia de carga durante el proceso de fotocatalisis.

Esta mezcla de vanadatos con distinta estequiometria se podría deber a que una mayor cantidad de cáscara de naranja propicia una gran concentración de compuestos fenólicos alterando la interacción y acomplejamiento de los iones de bismuto y vanadio provocando que no solo se forme la fase BiVO_4 monoclinica [72]. Ahora bien, para cuestiones prácticas resulta interesante la mezcla de ambas fases cristalinas ya que podrían mejorar el proceso de fotodegradación debido a una mejor transferencia de carga derivado de la presencia de defectos estructurales, así como a un reacomodo de las bandas de valencia y conducción haciéndolas más afines para la producción de especies químicas reactivas que gobiernan el proceso de fotodegradación.

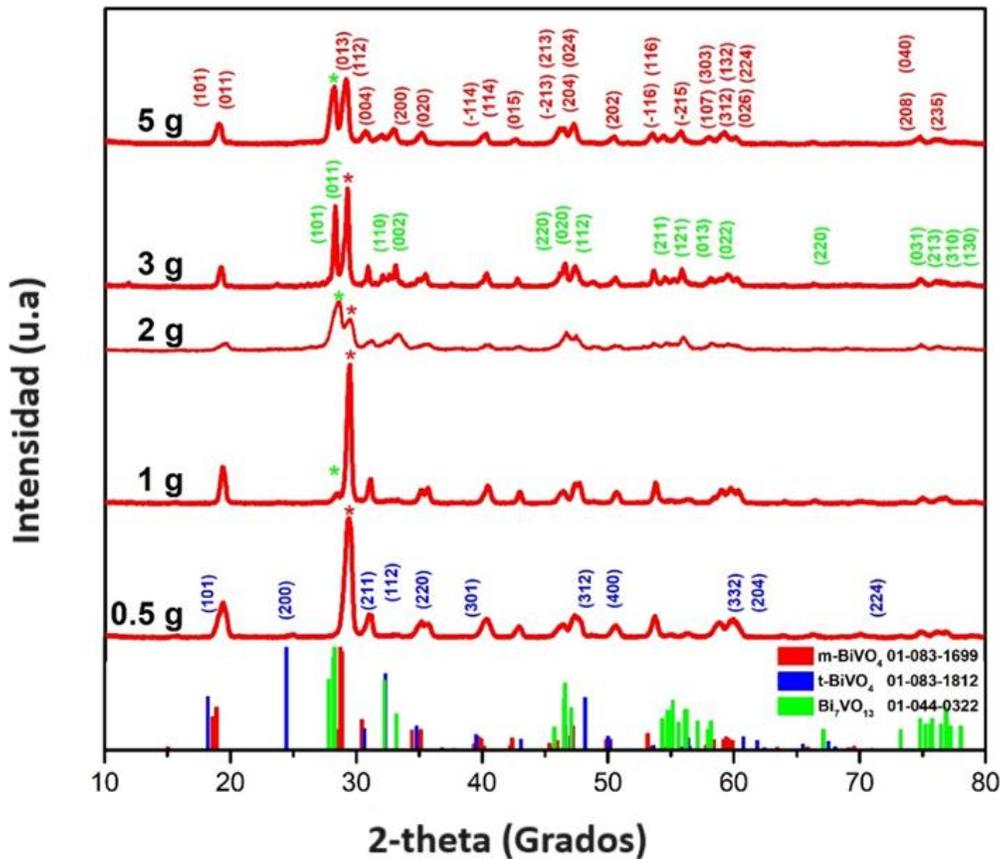


Figura 4.2 Patrones DRX de muestras de BiVO_4 sintetizadas variando la cantidad de cáscara de naranja.

Además, la figura 4.2 evidencia que a medida que aumenta la cantidad de cáscara de naranja se produce un corrimiento de los picos hacia ángulos más pequeños (Desplazamiento hacia la izquierda), lo que podría deberse a la incorporación de residuos orgánicos en la estructura cristalina. Este fenómeno conlleva a una notable irregularidad en la estructura cristalina, manifestándose en una disminución general de la cristalinidad del material. Notablemente, la presencia de un pico amplio en las muestras con 2, 3 y 5 gramos de cáscara de naranja sugieren una disminución en el tamaño de cristalito en comparación con las muestras que contienen solo 0.5 y 1 gramos, como se detalla en la tabla 4.1.

El aumento en la microdeformación con la cantidad de cáscara de naranja indica una mayor distorsión en la estructura cristalina de BiVO_4 . Esto podría atribuirse a la interferencia de los componentes orgánicos, que introduce irregularidades y tensiones en la red cristalina. La distorsión en la estructura puede ser responsable de la mayor amplitud de los picos difractados como se observa en los difractogramas (figura 4.2). Esta condición es interesante también, ya que los defectos en los óxidos metálicos son los que provocan que el material sea eléctricamente conductor, por lo que su presencia es necesaria; obviamente considerando que hay una concentración óptima de defectos que maximizan la capacidad de transferencia de carga, ya que un exceso de defectos también conduce a que se vea reducida su capacidad debido a probables recombinaciones de las cargas fotogeneradas.

Tabla 4.1.- *Parámetros estructurales y ópticos de BiVO_4 sintetizados utilizando polvo de cáscara de Naranja como combustible.*

Muestra	Tamaño del cristalito (D) nm	Deformación (ϵ)	Banda Prohibida (E_g) eV
BiVO_4 - 0.5g	26.86	0.0030	2.46
BiVO_4 - 1g	23.85	0.0031	2.46
BiVO_4 - 2g	19.13	0.032	2.38
BiVO_4 - 3g	22.20	0.0040	2.46
BiVO_4 - 5g	23.31	0.0039	2.46

La Figura 4.3 presenta los valores de banda prohibida estimados a partir de la reflectancia difusa y utilizando

la función de Kubelka-Munk (Figura 4.4). De acuerdo a la tabla 4.1, no se observan cambios en el ancho de banda prohibida con respecto al aumento de la cantidad de cáscara de naranja. Sin embargo, es evidente que en la muestra tratada con 2 gramos hay una variación en el ancho de banda prohibida con un valor de 2.38 eV este efecto puede estar atribuido a la disminución en el tamaño de cristalito junto con el aumento en el microdeformación en esta muestra (es decir, contrario al confinamiento cuántico), lo que sugiere una correlación entre la distorsión cristalina y el cambio en el ancho de banda prohibida. La distorsión en la estructura cristalina se debe a la presencia de defectos los cuales provocan estados localizados a lo largo del E_g reduciendo el valor de este. Si bien se tiene una mezcla de fases después de usar 2 o más gramos de naranja, el E_g permanece más o menos constante, esto se puede deber a que los valores típicos reportados del BiVO_4 oscilan entre 2.4 y 2.6 eV, mientras que de la fase $\text{Bi}_7\text{VO}_{13}$ se han reportado valores de 2.28 eV [72], por lo cual no se esperarían grandes cambios. Esto queda de manifiesto en la figura 4.3, ya que todas las muestras presentan un comportamiento más o menos similar en la función de Kubelka-Munk (Coeficiente de absorción) aumentando la absorción de luz poco después de los 500 nm, lo que indica que todas las muestras presentan un ancho de banda prohibida más o menos similar. Además, mientras aumenta la intensidad de los picos difractados se esperaría que el E_g aumente, por el contrario, cuando aumenta de la deformación se esperaría que el ancho de banda prohibida se reduzca, como ambas condiciones suceden simultáneamente es probable que esto sea el causante de porque el ancho de banda prohibida permanece más o menos constante.

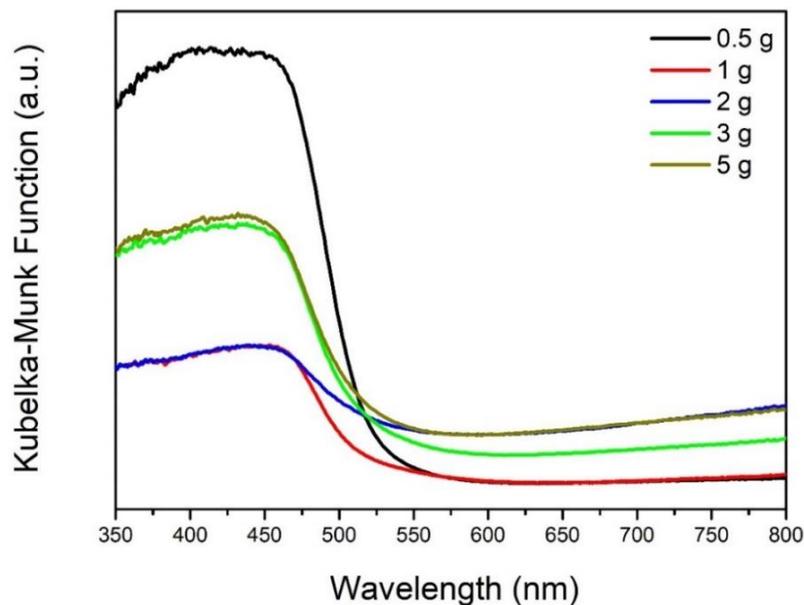


Figura 4.3 Función de Kubelka Munk.

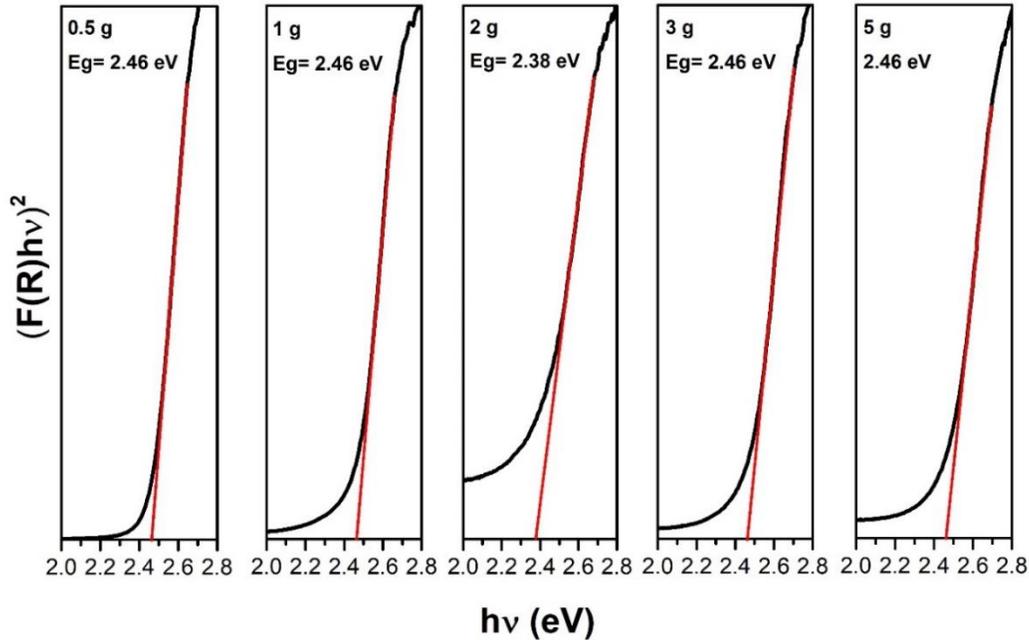


Figura 4.4 Estimación de banda prohibida de muestras de vanadatos sintetizadas variando la cantidad de naranja.

La Figura 4.5 muestra los espectros Raman de las muestras sintetizadas, variando la cantidad de cáscara de naranja. Se observaron los picos característicos de los modos vibratorios de la fase monoclinica del BiVO_4 ubicados en 142 , 219 , 334 , 373 y 833 cm^{-1} , los cuales se traslapan con los picos del $\text{Bi}_7\text{VO}_{13}$ reportados en 330 , 374 y 821 cm^{-1} , por lo cual no se aprecian con claridad [72]. Estos picos corresponden a la vibración del modo estiramiento del enlace V-O (simetría A_g) en 833 cm^{-1} , el modo de flexión simétrico del enlace V-O (A_g) en 373 cm^{-1} , el modo de flexión asimétrico del enlace V-O (B_g) de la estructura VO_4 en 334 cm^{-1} , y a la vibración de la red cristalina, modos externos, ubicados en 142 y 219 cm^{-1} [73, 74] Se aprecia que conforme aumenta la cantidad de polvo de naranja se altera tanto la definición como la ubicación de los picos, registrándose un desplazamiento hacia la izquierda, es decir, a valores más pequeños lo cual se atribuye a cambios en la red cristalina del BiVO_4 y al aumento de la proporción de la fase $\text{Bi}_7\text{VO}_{13}$, esto es más notorio con el pico principal ubicado en 821 cm^{-1} . Esto indica que hay una variación en los defectos estructurales entre las muestras, los cuales inducen alteraciones en las propiedades optoelectrónicas como el ancho de banda o el transporte eléctrico y en consecuencia sobre el desempeño fotocatalítico. Además, no se aprecian picos de otras fases secundarias o ternarias ajenas a ambos vanadatos.

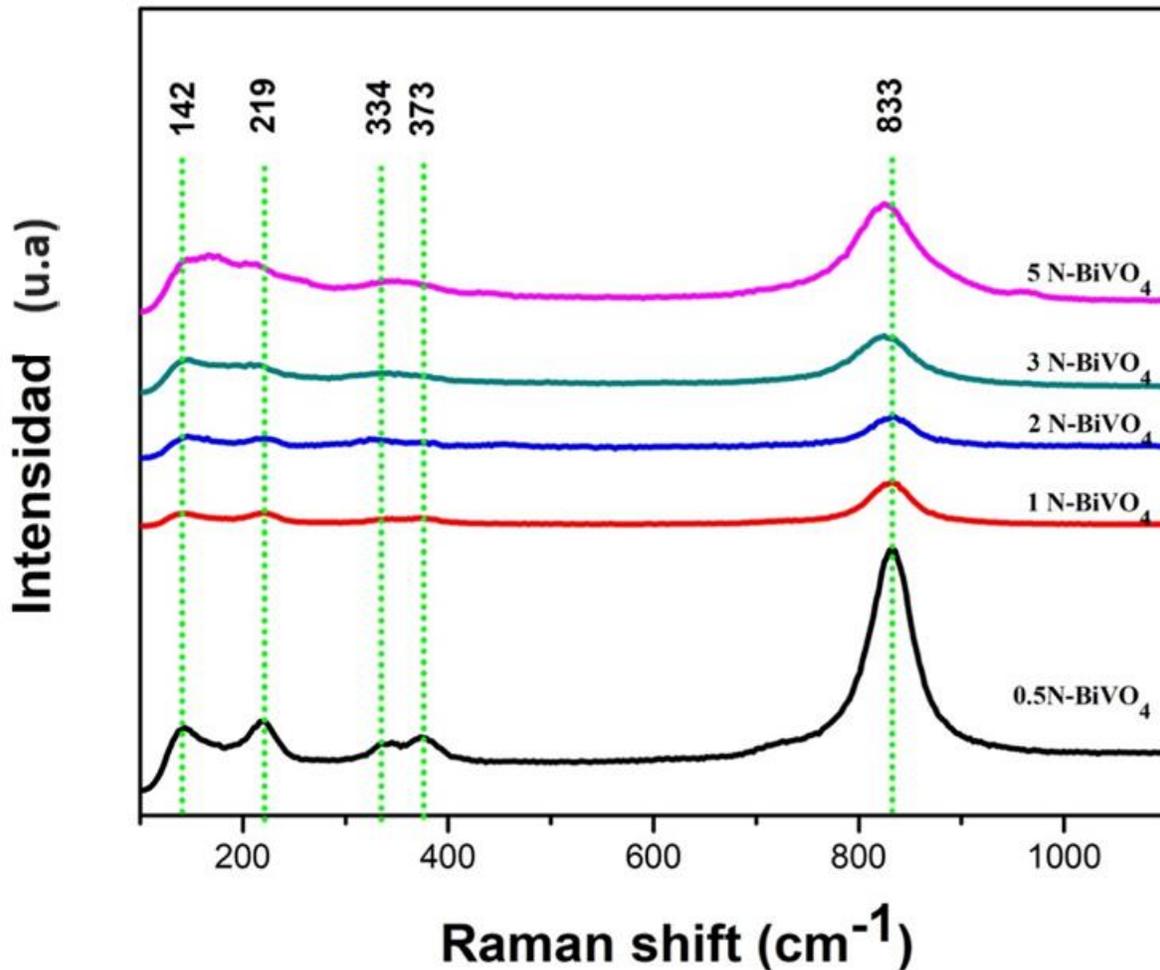


Figura 4.5 Espectroscopía Raman de muestras de vanadato de bismuto sintetizadas variando la cantidad de polvo de naranja empleado como combustible.

En las siguientes figuras se presenta los espectros XPS de la muestra sintetizada empleando 3 gramos de polvo de cáscara de naranja. Las energías de unión del bismuto $\text{Bi}(4f_{7/2})$ y $\text{Bi}(4f_{5/2})$ se ubicaron en 158.91 y 164.20 eV, además de un par de picos satélite que se suelen encontrar durante el análisis de materiales como el BiVO_4 . en 516.44 y 523.89 eV se ubicaron las energías de unión $\text{V}(2p_{1/2})$ y $\text{V}(2p_{3/2})$ del vanadio, y 530.10 la energía de unión $\text{O}(1s)$ del oxígeno. Las cuales son propias del BiVO_4 y del $\text{Bi}_7\text{VO}_{13}$, de acuerdo a distintos reportes [75], [76] [74]. Sin embargo, es de resaltar que, durante el análisis de espectroscopía, se identificó la presencia de material orgánico, principalmente asociado con grupos funcionales de carbón. No obstante, se detectó, mediante deconvolución, la presencia de grupos C-C, C-O y C=O. Esta observación es

particularmente relevante, ya que la existencia de dicho material orgánico facilita la atracción y adsorción de diversos contaminantes de manera análoga a la capacidad de un óxido de grafeno [77]. Aunque la espectroscopía Raman no reveló la presencia de este material orgánico, el análisis mediante XPS logró identificarlo gracias a su mayor sensibilidad. Así, la presencia de este residuo orgánico hace evidente que la incorporación de este podría ser lo que provoque tanto el desplazamiento en los picos DRX como la presencia de defectos estructurales que causarían cambios en las propiedades optoelectrónicas. Estos resultados no solo ratifican el éxito en la síntesis de los vanadatos de bismuto, sino que también evidencian que un proceso que incorpora residuos promueve la funcionalización del semiconductor, mejorando así su desempeño. En este caso, la adición de grupos funcionales se traduce en una mejora en las propiedades fotocatalíticas y adsorbentes del semiconductor [78], [79].

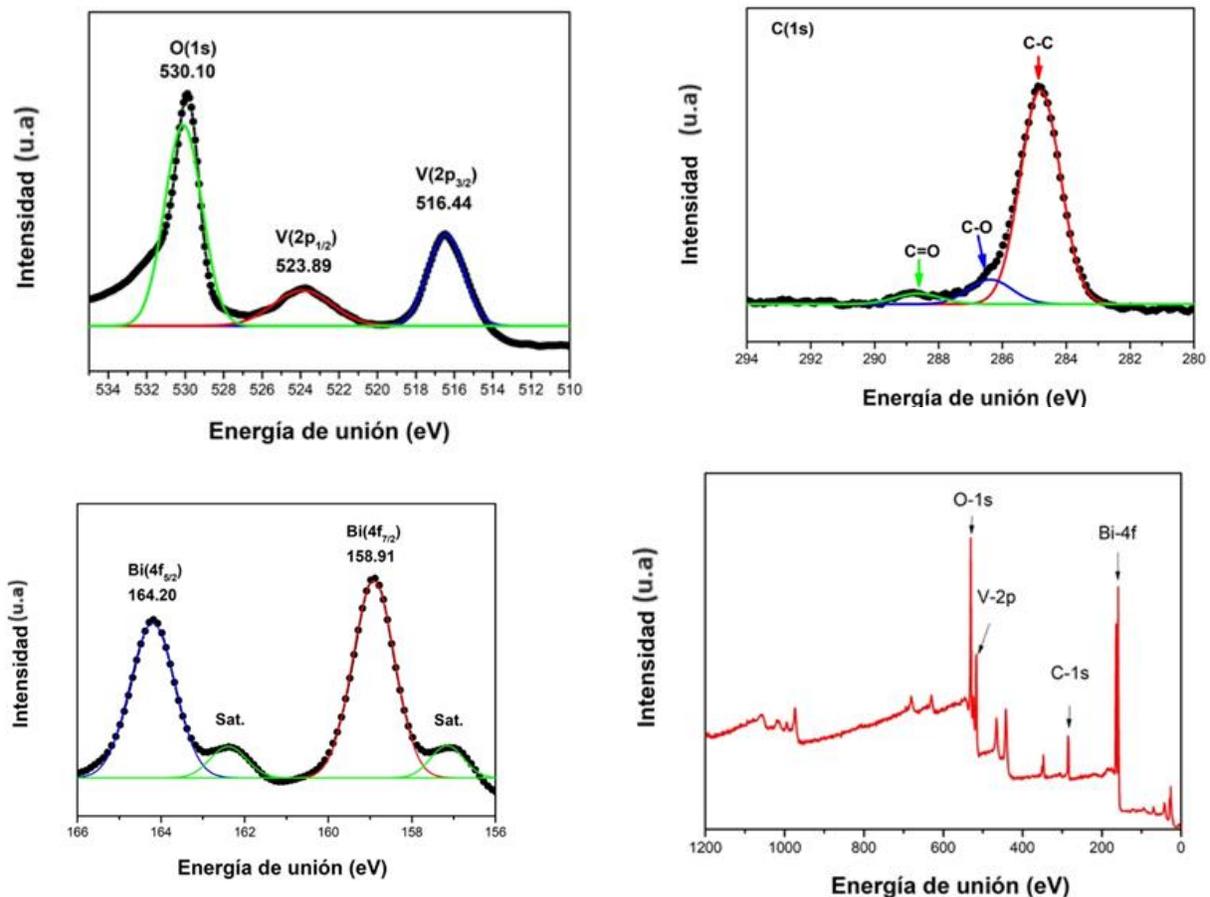


Figura 4.6 Espectros de XPS de las muestras de vanadato de bismuto sintetizada empleando 3 gramos de cáscara de naranja, Bi(4f), V(2p), O(1s) y C(1s).

Para determinar la morfología y la distribución del tamaño de las partículas de las muestras, se realizó microscopía electrónica de barrido. La Figura 4.7 muestra imágenes FE-SEM de las muestras. Las imágenes revelan que las partículas están en el rango nanométrico. Para calcular el tamaño de las partículas se midieron 200 partículas de las imágenes FE-SEM ajustando el histograma con una función log-normal, la cual se expresa como [74]:

$$f(D) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_D}\right) \exp\left[-\frac{\ln^2\left(\frac{D}{D_0}\right)}{2\sigma^2}\right] \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Dónde D corresponde al tamaño medio de partículas y σ_D es la desviación estándar. En la Figura 4.8 se observa el ajuste característico de la función de distribución log-normal para los histogramas de distribución media de partícula para cada conjunto de muestra. La magnitud media estimada de las partículas correspondientes a las muestras de 0.5, 1, 2, 3 y 5 gramos es de 30.12, 59.41, 45.36, 39.68 y 82.40 nm, respectivamente, con una desviación estándar asociada de 1.22, 1.23, 1.25, 1.13 y 1.19 nm.

Las partículas de la muestra que contiene 0.5 gramos de piel de naranja está cerca del tamaño promedio de cristalito estimado por el estudio DRX y se puede observar en las micrografías partículas compactas en forma semiesférica con un diámetro aproximado de $4\mu\text{m}$ compuesta por numerosas nanopartículas con un diámetro medio de aproximadamente 30 nm esto podría deberse a que los fitoquímicos de la cáscara de naranja pueden formar complejos con los iones metálicos presentes en la síntesis y esta complejación podría facilitar una distribución más uniforme de los iones metálicos durante la nucleación, favoreciendo la formación de partículas compactas (Figura 4.7 A). Sin embargo, a medida que se aumenta la cantidad de material orgánico se observa que los valores obtenidos de $(D)_{\text{SEM}}$ son mayores que los obtenidos de los patrones DRX. Además de no tener una forma definida, el aumento en la cantidad de cáscara de naranja puede afectar el proceso de sinterización, que es crucial para la consolidación de las partículas. Un exceso de material orgánico puede interferir con la sinterización, llevando a una estructura más abierta y menos compacta, además de afectar la velocidad de reacción y la cinética del proceso que podría dar lugar a una formación de cristales menos controlada, afectando la morfología final de las partículas (Figura 4.7 B-E). A medida que aumenta la cantidad de cáscara de naranja de 0.5 a 1 gramos, la mayor concentración de fitoquímicos provoca la formación de la fase principal monoclinica del BiVO_4 provocando el crecimiento de los cristalitos

como se corrobora en los resultados por DRX. Un aumento mayor a 1 gramo de cáscara de naranja provoca la presencia de ambas fases de vanadato genera la reducción de los cristalitas y también la intensidad de los picos de DRX. Posteriormente, estos cristalitas crecen, como se observó en el aumento de la intensidad de los picos difractados en el análisis DRX, al emplear más de 2 gramos de cáscara de naranja. Todo ello siguiendo más o menos una secuencia lógica entre los valores calculados de las imágenes obtenidas por MEB y la difracción de rayos X.

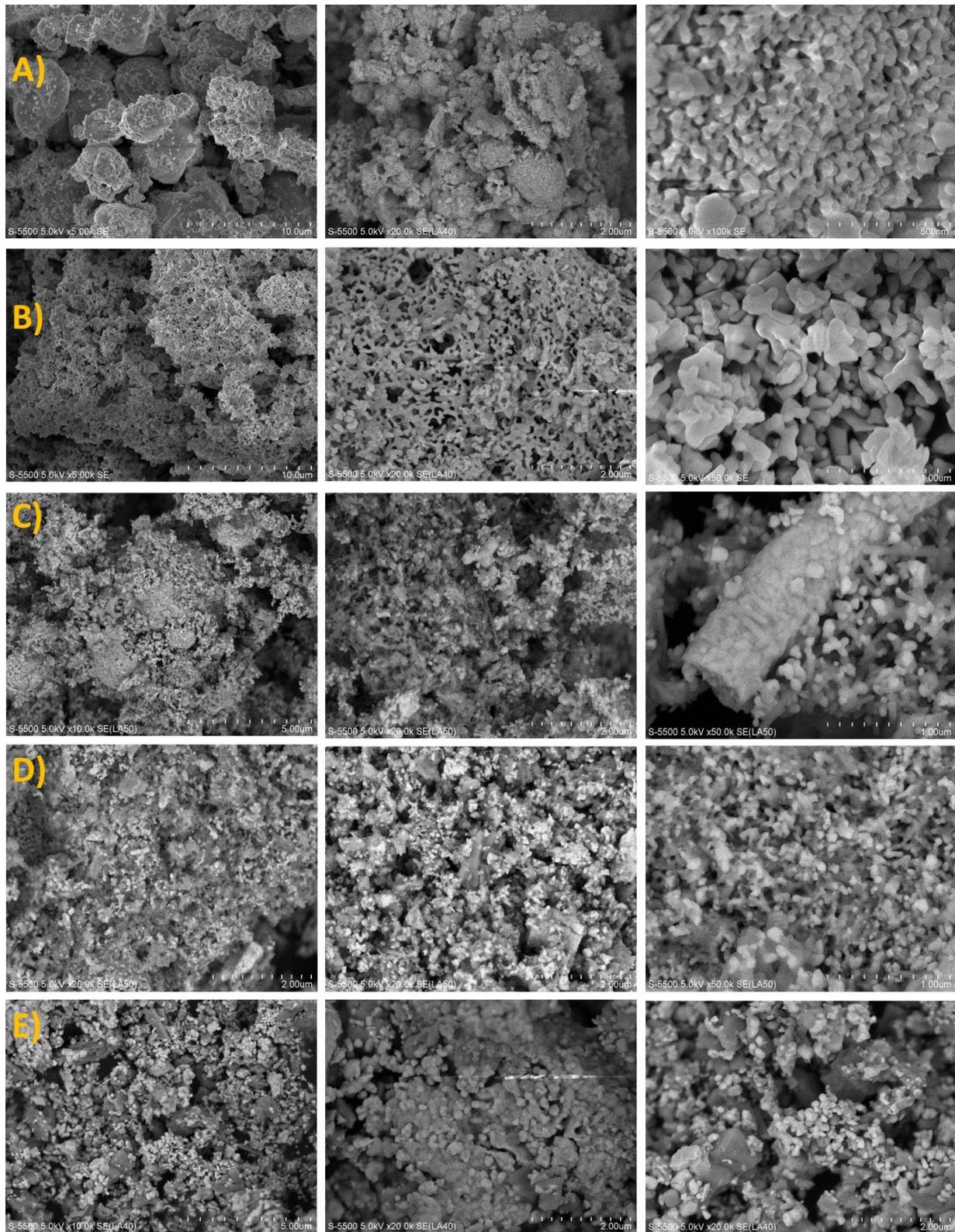


Figura 4.7 Imágenes FE-SEM de muestras de vanadato de bismuto sintetizadas utilizando naranja como combustible variando la cantidad de naranja: A) 0.5 g-N, B) 1g -N, C) 2g-N, D) 3g-N y E) 5g-N.

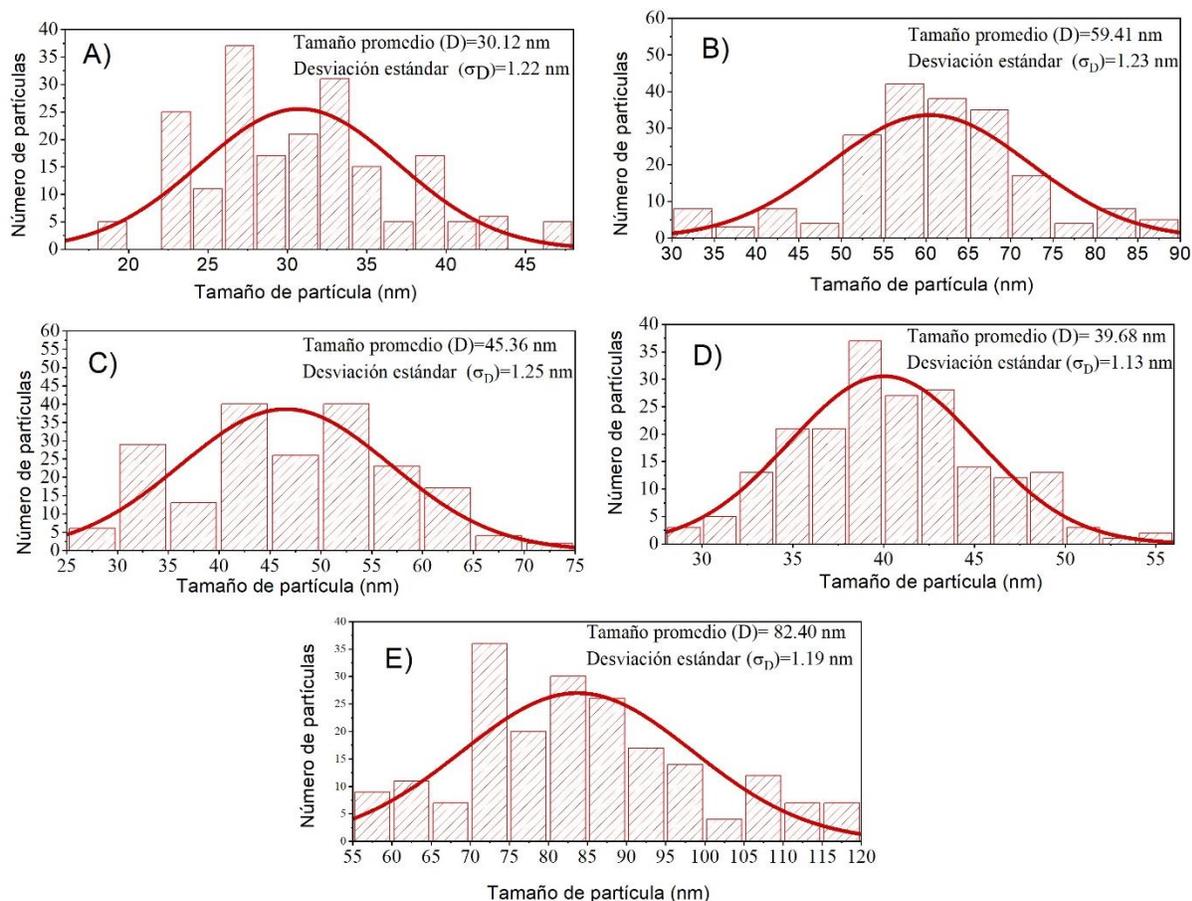


Figura 4.8 Distribución del tamaño de partículas ajustada con una función log-normal (línea sólida): A) 0.5 g-N, B) 1g -N, C) 2g-N, D) 3g-N y E) 5g-N.

4.3 Evaluación fotocatalítica.

4.3.1 Curva de calibración

La correlación entre la absorbancia de la solución de Azul de Metileno (AM) y su concentración requiere la construcción de una curva de calibración. Esta curva nos proporcionará información detallada sobre la dinámica temporal de la variación de concentración con respecto al tiempo, permitiendo así la extrapolación de datos precisos.

En la tabla 4.1 se observan los datos de la curva de calibración realizada, y en la figura 4.9 se muestra la curva de calibración derivada en un intervalo de concentraciones que va desde 1 hasta 13 partes por millón

(ppm). El coeficiente de correlación lineal (R^2) obtenido para esta curva es de 0.966, evidenciando una adaptación idónea del modelo lineal a los datos experimentales. Esto indica que la curva de calibración cumple de manera precisa con la ley de Lambert-Beer dentro del rango de concentraciones examinado, dando la certeza que se tiene una recta directamente proporcional y permite la cuantificación del analito en una muestra que obedece la siguiente ecuación, según los datos obtenidos de pendiente e intercepto en la curva de calibración (4.2).

$$A = 0.1375C + 0.02031 \text{ Ecuación 4.2}$$

Donde A representa la absorbancia, C la concentración de azul de metileno (mg/L). La ecuación 4.3 se emplea para determinar la concentración del colorante en cualquier instante mediante la medición de la absorbancia por espectrofotometría a una longitud de onda (λ) de 664 nm.

$$C = \frac{A - 0.02031}{0.1375} \text{ Ecuación 4.3}$$

Después de determinar la concentración de la solución en un tiempo dado, puede emplearse la ecuación 4.4 para determinar el porcentaje de degradación.

$$\% \text{ Degradación} = \frac{C_i - C_f}{C_i}$$

Donde C_i y C_f corresponden respectivamente a la concentración inicial y final de la solución en un intervalo de tiempo determinado durante el proceso de degradación.

Tabla 4.2 Datos para la curva de calibración.

No. de tubo	Concentración (ppm)	Absorbancia (u.a)
1	0	0
2	2	0.206
3	5	0.786
4	7	0.977

5	10	1.537
6	13	1.64

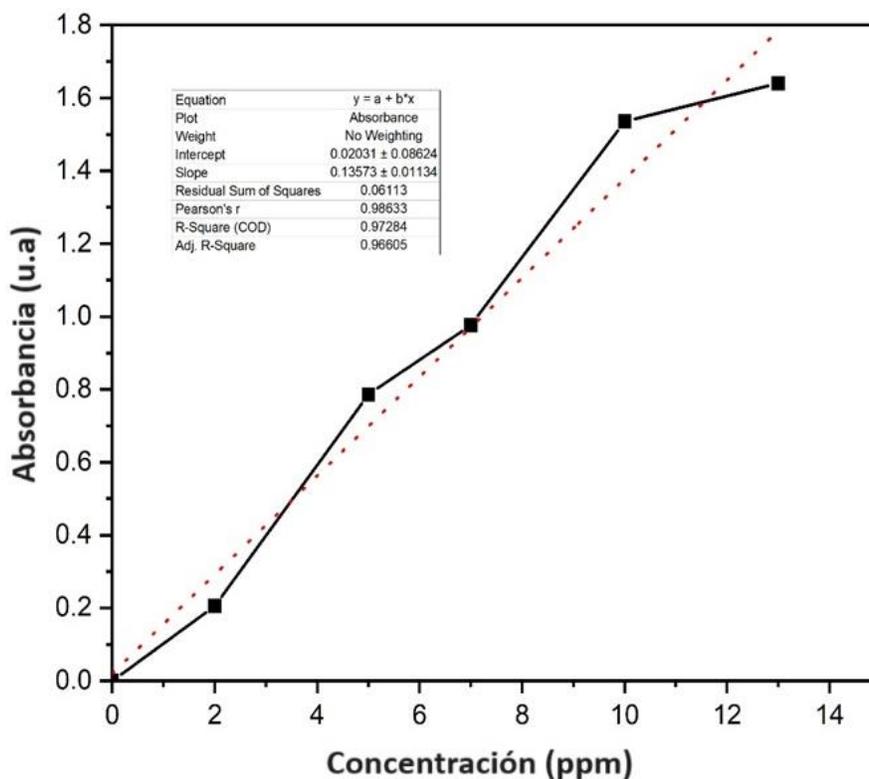


Figura 4.9 Curva de calibración para el colorante Azul de metileno.

4.3.2 Evaluación fotocatalítica.

Con el propósito de analizar la actividad fotocatalítica bajo la irradiación de luz visible del BiVO_4 , sintetizado con diferentes proporciones de polvo de cáscara de naranja, se empleó el azul de metileno en solución acuosa como molécula modelo. La variación en la concentración del colorante fue investigada mediante espectroscopia UV-Vis, utilizando un método analítico de cuantificación detallado en la sección 3.5.2.

En la figura 4.10 se observa el comportamiento de la actividad fotocatalítica para cada una de las muestras sintetizadas, se observa que durante el proceso de oscuridad donde ocurre el equilibrio de adsorción-desorción para la muestra sintetizada con 0.5 gramos de CN se tiene cerca del 11 % de remoción, sin embargo cuando se aumenta la cantidad de CN se observa un aumento el porcentaje de remoción por

adsorción en la superficie del catalizador por arriba del 50 % en todas las muestras, esto puede estar relacionado a que las muestras con mayores cantidades de cáscara de naranja pueden tener una mayor área superficial debido a la dispersión de partículas y la morfología menos compacta (Figura 4.7). Así mismo, la presencia de residuos orgánicos, detectados mediante XPS, favorece la capacidad de adsorción de las partículas al estar funcionalizadas, por mencionarlo de alguna manera, por ello al emplear más cantidad de polvo de cáscara de naranja es probable una mayor presencia de residuo orgánico y en consecuencia que aumente su capacidad de adsorber el colorante.

Durante el proceso de fotocatalisis se observa que la muestra que tiene una mayor respuesta es la muestra sintetizada con 3 gramos de cáscara de naranja reduciendo el 100 % de azul de metileno en 90 minutos, se observa también que la muestra sintetizada con 2 gramos alcanza cerca del 96 % de remoción a los 90 minutos, pero permanece sin cambios significativos en el tiempo restante, alcanzando un porcentaje de degradación de 99 % a los 360 minutos de irradiación, estas muestras son las que presentan una mayor velocidad de degradación según los datos cinéticos de la tabla 4.1. Esto puede deberse a que estas muestras presentan una variación del óxido metálico de BiVO_4 que corresponde al $\text{Bi}_7\text{VO}_{13}$ según los datos obtenidos en rayos X, esta variación del vanadato de bismuto ha presentado buenos rendimientos fotocatalíticos, debido a que puede proporcionar sitios activos favorables para las reacciones fotocatalíticas [80] [72] y también presentan un mayor desorden debido al alto valor de la microdeformación (tabla 4.1) incorporando defectos en el material favoreciendo el transporte eléctrico, cuando un material fotocatalítico absorbe luz, se generan pares de electrones y huecos. Si estos electrones y huecos se recombinan rápidamente, la eficiencia fotocatalítica disminuirá. Los defectos que actúan como centros de carga pueden ayudar a prevenir la recombinación al capturar uno de los portadores de carga, facilitando así la separación de los pares electrón-hueco [9]. El mayor rendimiento de la muestra sintetizada con 3 gramos respecto a la de 2 gramos podría deberse a que esta presenta una mayor cristalinidad, picos de DRX más intensos, lo que podría favorecer el transporte eléctrico a lo largo de las partículas haciendo más eficiente el proceso de fotodegradación. Las muestras sintetizadas con 0.5, 1 y 5 gramos de cáscara de naranja también presentan actividad fotocatalítica destacada, pero a tiempos mayores a lo observado con la muestra sintetizada con 3 gramos, lo cual resalta la capacidad fotocatalítica tanto del BiVO_4 como del $\text{Bi}_7\text{VO}_{13}$, simplemente su menor desempeño se puede deber a la menor área superficial, menor cantidad de residuo orgánico y a la menor capacidad de transferir carga.

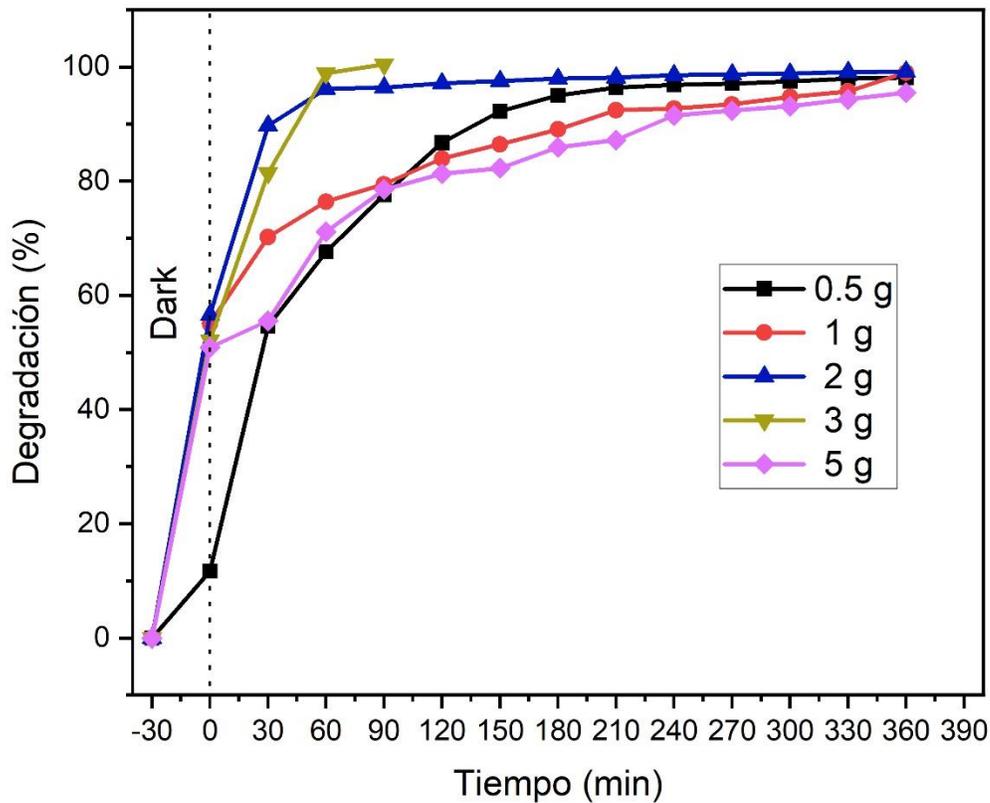


Figura 4.10 Estudio de fotodegradación de vanadatos de bismuto sintetizado con diferentes proporciones de cáscara de naranja.

Es indispensable realizar un estudio de adsorción del azul de metileno en condiciones de oscuridad. Esto sirve para demostrar que la eliminación del contaminante se debe principalmente al proceso de fotodegradación y que no solo el colorante quedo pegado a la superficie del catalizador. Para corroborar este proceso de adsorción, se utilizaron 100 mg de BiVO_4 sintetizados con 3 g de polvo de piel de naranja recocido a 450 °C (Figura 4.11), y se observó que 30 minutos fueron suficientes para alcanzar el equilibrio y la remoción más alta que se tiene por el efecto del proceso de adsorción es cercana al 50 %. Al mismo tiempo, un análisis de fotólisis reveló que las lámparas LED de 150 W no inducen la fotodegradación del azul de metileno, y su impacto en la fotocatalisis puede considerarse menor.

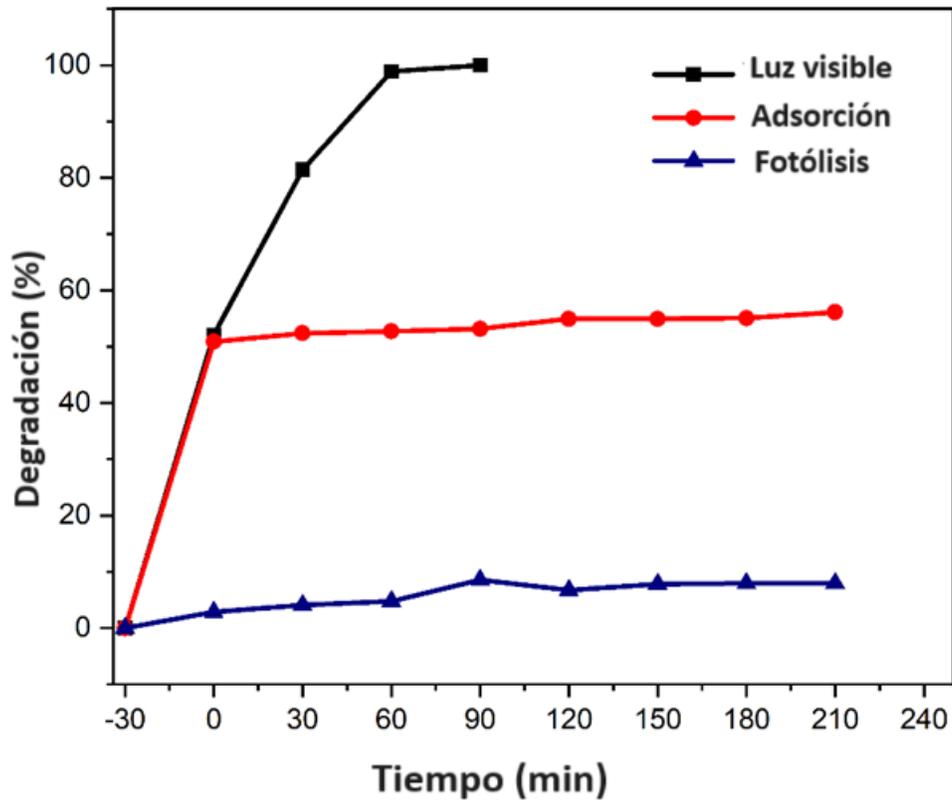


Figura 4.11 Fotocatálisis, adsorción y fotólisis de 100 mg de BiVO_4 sintetizados utilizando 3 g de polvo de cáscara de naranja y recocido a 450 °C.

4.3.3 Efecto dosificación

Las dosis de fotocatalizador tienen efecto significativo sobre la degradación de los colorantes; el efecto de la dosificación se estudió utilizando de 100 a 500 mg de la muestra sintetizada con 3 gramos de cáscara de naranja. Los resultados ilustrados en la Figura 4.12 demuestran que una dosificación mayor de catalizador propicia un mayor porcentaje de remoción por adsorción cercana al 80 % para las dosis de 300 y 500 mg. Sin embargo, la velocidad de degradación es menor en comparación con la dosificación de 100 y 200 mg según los datos de los estudios cinéticos mostrados en la tabla 4.4. Lo cual se debe a que a dosificaciones altas se produce un efecto de aglomeración del polvo, asimismo una gran cantidad de polvo provoca un efecto de apantallamiento impidiendo que todas las partículas sean iluminadas y en consecuencia no se fotoactiven y no generen especies químicas reactivas. También es de resaltar que al aumentar la dosificación de material se adsorbe mayor cantidad de colorante en obscuridad reduciendo los sitios activos disponibles

para llevar a cabo el proceso de fotodegradación. Por ello, se observa un fotodegradación del 98% cuando se empleó 500 mg de catalizador, mientras que dosificaciones menores se logró una remoción mayor. Ante estos resultados se puede establecer que la mejor dosificación fue la de 100 mg.

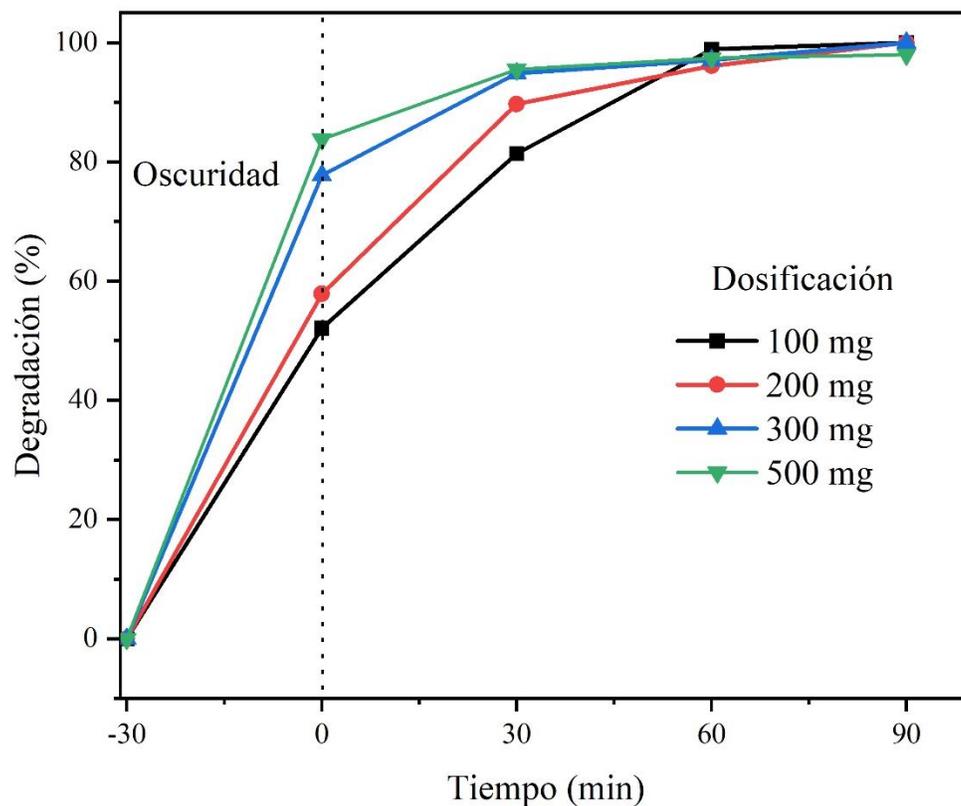


Figura 4.12 Efecto de dosificación del fotocatalizador sintetizado con 3 gramos de polvo de cáscara de naranja.

4.4.4 Cinéticas degradación.

En la Figura 4.13, se presenta un análisis cinético en el que los datos se han ajustado utilizando un modelo de pseudoprimer orden. Se observa una correlación lineal aceptable al incrementar la cantidad de piel de naranja, los valores de R se encuentran en las Tablas 4.3 y 4.4.

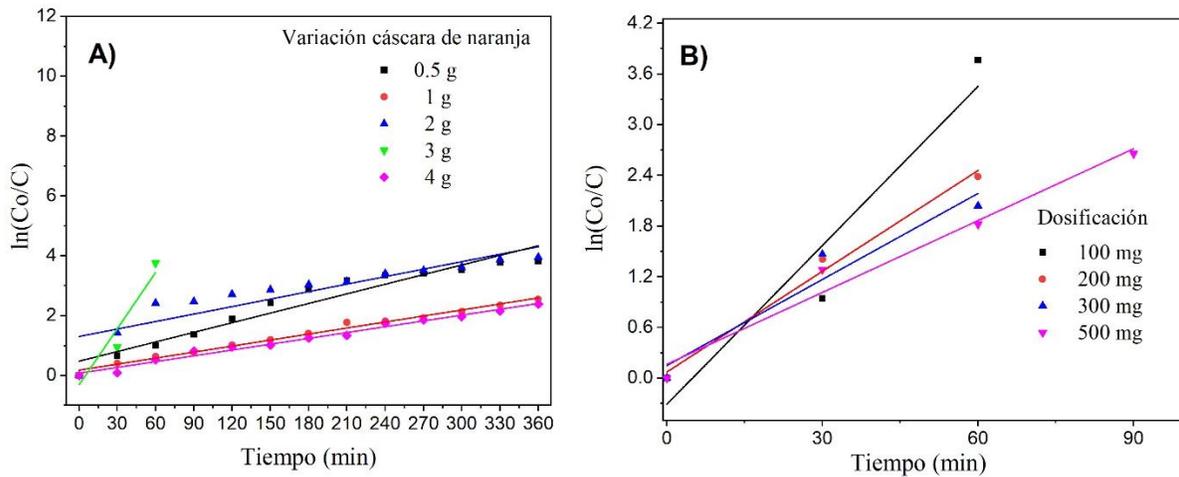


Figura 4.13 Estudio cinético de pseudo-primer orden de: A) Efecto de la cantidad de cáscara de naranja en la síntesis de vanadatos de bismuto B) efecto de la dosis de catalizador.

Cuanto mayor es el valor de K_{app} , más rápida es la velocidad de degradación, $t_{1/2}$ es el tiempo necesario para que la concentración de azul de metileno se reduzca a la mitad, el fotocatalizador tratado con 3 g muestra una constante de velocidad (K_{app}) notablemente más alta, indicando una mayor eficiencia en la degradación. Estos datos concuerdan con el rendimiento fotocatalítico observado en la Fig. 4.12 lo que sugiere un ajuste aceptable del Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood [81] [82].

Tabla 4.3.- Parámetros cinéticos del efecto de variar la cantidad de cáscara de naranja en la síntesis de BiVO_4 .

Muestra	$K_{app}(\text{min}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{min})$	$R_{adj.}$
BiVO_4 - 0.5 g	0.0064	108.33	0.9825
BiVO_4 - 1 g	0.0067	103.45	0.9871
BiVO_4 - 2 g	0.0083	83.51	0.800
BiVO_4 - 3 g	0.0627	11.11	0.9231
BiVO_4 - 5 g	0.0064	106.97	0.9825

En la Tabla 4.4 se presentan los parámetros cinéticos correspondientes al efecto de la dosificación del catalizador. Los resultados indican una tendencia interesante en la variación de la dosis de BiVO_4 en el tratamiento. A medida que aumenta la dosis, la constante de velocidad (K_{app}) tiende a disminuir, lo que sugiere una posible disminución en la velocidad de degradación. Sin embargo, la correspondiente vida media ($t_{1/2}$) aumenta con la dosis, indicando un tiempo más prolongado necesario para la degradación.

Es importante destacar que los coeficientes de determinación (R adj.) indican un buen ajuste del modelo a los datos experimentales en todos los casos, respaldando la validez de la aplicación del modelo cinético utilizado.

Tabla 4.4.- Parámetros cinéticos del efecto de la dosis de BiVO_4 utilizando polvo de cáscara de naranja y tratado a 450 °C.

Muestra	$K_{app}(\text{min}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{min})$	R adj.
100 mg	0.0627	11.05	0.9231
200 mg	0.0397	17.45	0.978
300 mg	0.0339	20.41	0.934
500 mg	0.0283	24.44	0.9571

4.3.5 Secuestradores de especie y ciclos

Para conocer el mecanismo fotocatalítico del catalizador, es necesario identificar especies activas comunes en el proceso de fotocatalisis, para ello se agregaron ciertas cantidades de EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), IPA (Alcohol isopropílico) y BQ (Benzoquinona) al sistema fotocatalítico como secuestrador de especie h^+ , $\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, respectivamente. Como se observa en la figura 4.14. el rendimiento de fotodegradación de azul de metileno disminuyó en diferentes grados donde el orden descendente de la tasa de degradación fue la siguiente, Sin secuestrador de especie activa > IPA > BQ > EDTA. En comparación con el tratamiento sin secuestradores de especie, $\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, h^+ disminuyeron en un 97 %, 86

% y 65 %, respectivamente, lo que sugiere que los huecos (h^+) exhiben una fuerte oxidación y desempeñan un papel importante en la degradación fotocatalítica del colorante. Este resultado es acorde con diversos reportes que han mostrado que materiales a base de bismuto como el $BiVO_4$ presentan la tendencia a fotodegradar el azul de metileno mediante la transferencia de huecos [83].

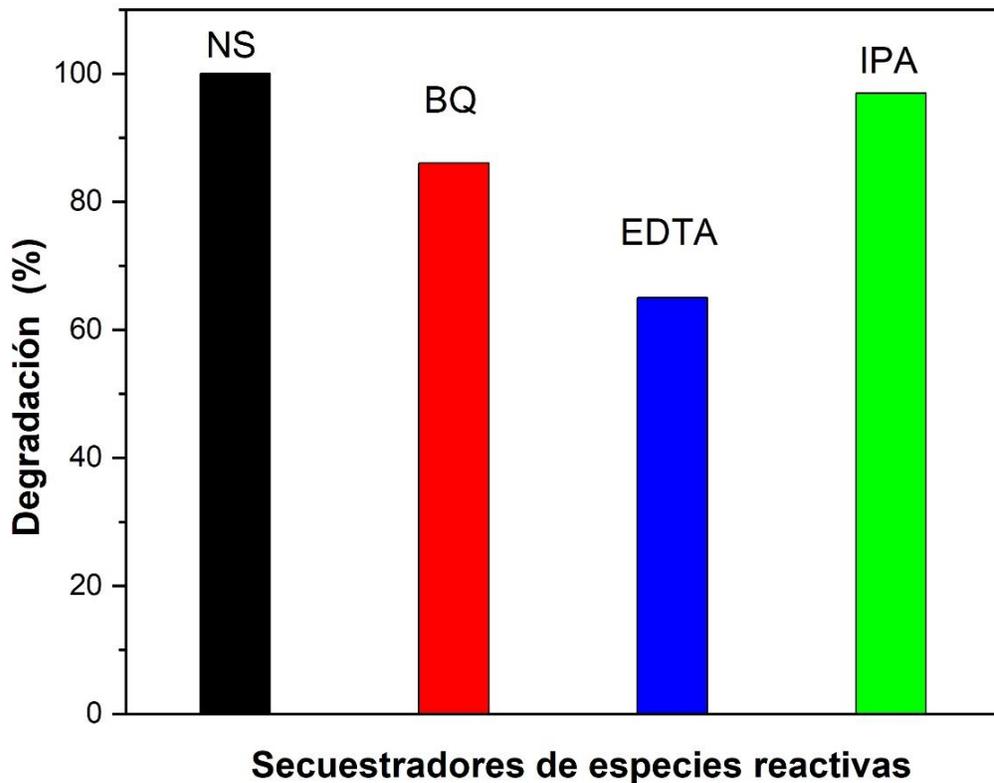


Figura 4.14 Influencia de los secuestradores de especies reactivas en la eficiencia fotocatalítica de la muestra de $BiVO_4$ sintetizada con 3 gramos de cáscara de naranja, condiciones: 10 ppm de MB utilizando 100 mg de catalizador y 90 minutos de iluminación.

Se evaluó la fotoestabilidad y la capacidad de reutilización del $BiVO_4$ sintetizado con 3 gramos de polvo de cáscara de naranja, mediante el monitoreo de la degradación del Azul de Metileno (AM) a lo largo de cinco ciclos sucesivos. Como se evidencia en la Figura 4.15, se observó una disminución significativa del 89% en la tasa de degradación después de completar los cinco ciclos, considerando un tiempo total de 90 minutos. Estos resultados indican que, si bien el $BiVO_4$ demostró ser un fotocatalizador eficaz en la degradación de AM, la repetibilidad y reutilización de este material mostraron una reducción en su desempeño después de múltiples ciclos. Esta disminución en la eficiencia puede atribuirse a factores como la acumulación de

subproductos de degradación, pérdida del fotocatalizador en los ciclos de lavado, así como la posible pérdida de actividad catalítica o cambios estructurales en el BiVO_4 durante los ciclos sucesivos.

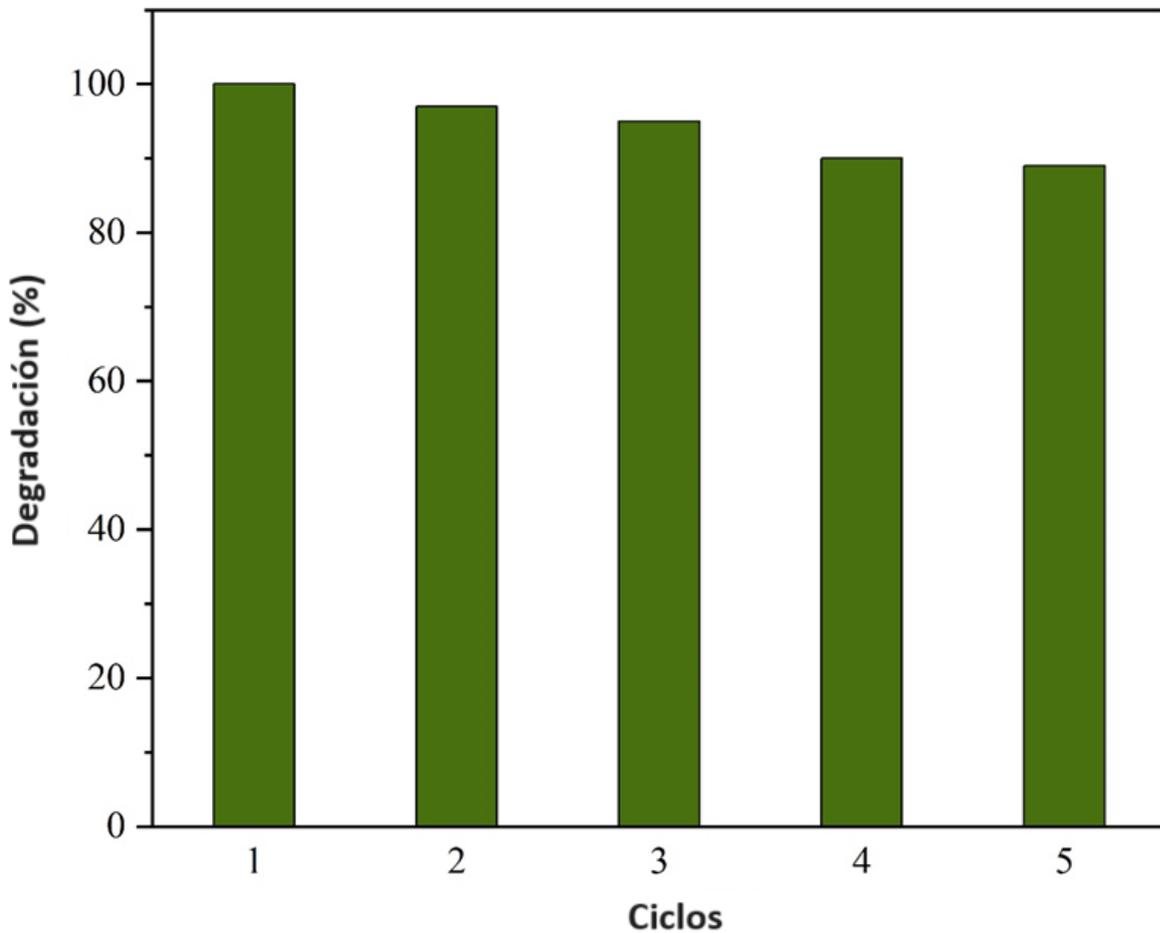


Figura 4.15 Ciclos de uso de 100 mg de BiVO_4 -3 gramos CN, para la degradación de 100 mL de AM a 10 ppm durante cinco ciclos.

Esta investigación aporta una perspectiva innovadora para el diseño de fotocatalizadores altamente eficientes como lo es el BiVO_4 a partir de un residuo orgánico abriendo nuevas posibilidades para su implementación práctica en la remediación de aguas contaminadas con compuestos orgánicos tóxicos como son los compuestos provenientes de la industria textil. La Tabla 4.5 compara detalladamente la eficacia de la fotodegradación del Azul de Metileno (AM) bajo irradiación de luz visible, considerando diversas metodologías de síntesis para el BiVO_4 . Los resultados destacan que el fotocatalizador producido mediante el método de combustión utilizando un residuo orgánico como lo es la cáscara de naranja no solo se distingue por su proceso de obtención sencillo, sino que también exhibe un rendimiento altamente competitivo al lograr la eliminación completa del contaminante.

Tabla 4.5.- Reportes previos de BiVO₄ utilizado para la degradación fotocatalítica de AM bajo luz visible.

Método de síntesis	Luz visible (W)	Dosificación/ Solución (mg/mL)	Concentración contaminante	Tiempo (min)	Eficiencia (%)	Referencia
Hidrotermal	100W Halógena	75 / 100	0.02 mmol L ⁻¹ MB	90	91.9	[83]
Reacción en estado sólido	Lampara de halogeno 500 W	100 / 100	10 ppm	180	98.5	[84]
Hidrotermal	Xenon 200 W	1g/L	10 ppm	180	96	[85]
Hidrotermal	36 W Luz fria	600 / 500	10 ppm MB	240	66.3	[86]
Hidrotermal	250 W lámpara de halogenuro	200 / 100	10 ppm	200	96.4	[87]
Microondas	500 W Xenon lamp	300 / 300	10 ppm MB	120	92.8	[88]
Combustión	100 W LED	100 / 100	10 ppm MB	90	100	Este estudio

Capítulo V Conclusión

Este estudio presenta un proceso innovador en el cual se utiliza polvo de cáscara de naranja como sustituto de agentes auxiliares convencionales en un proceso de combustión para sintetizar vanadatos de bismuto, un material fotocatalítico. Se postuló que los fitoquímicos y ácidos presentes en la cáscara de naranja facilitarían la formación de vanadatos de bismuto durante la combustión. La caracterización del material mediante difracción de rayos X reveló la presencia de la fase tetragonal y monoclinica de BiVO_4 además del crecimiento de una variación de este óxido metálico en B_7VO_{13} , con cambios en la estructura cristalina al variar la cantidad de cáscara de naranja.

El aumento en la cantidad de cáscara de naranja resultó en una mayor formación de B_7VO_{13} , conduciendo a una disminución general de la cristalinidad del material. Además, se observó un aumento en la distorsión de la estructura cristalina con el aumento de la cáscara de naranja. La espectroscopía Raman indicó cambios en los modos vibratorios, sugiriendo alteraciones en las propiedades optoelectrónicas.

Se determinaron parámetros estructurales y ópticos, y se estimaron los anchos de banda prohibida. La evaluación fotocatalítica utilizando azul de metileno como molécula modelo mostró una eficiencia significativa, con la muestra sintetizada con 3 gramos de cáscara de naranja destacándose al lograr una degradación del 100% en 90 minutos. Se estudiaron efectos de dosificación y secuestradores de especie, identificando la importancia de los huecos (h^+) en la degradación fotocatalítica y una dosificación ideal de 100 mg.

Sin embargo, la fotoestabilidad y reutilización del BiVO_4 mostraron una disminución en el rendimiento después de múltiples ciclos. A pesar de esto, el estudio destaca la efectividad del BiVO_4 sintetizado con cáscara de naranja como un fotocatalizador para la degradación de contaminantes orgánicos en agua, presentando una alternativa sostenible y novedosa para su aplicación práctica, además del aprovechamiento de un residuo orgánico como lo es la cáscara de naranja.

TRABAJOS A FUTURO

Explorar diferentes temperaturas y tiempos de calcinación para determinar su efecto en la cristalinidad y tamaño de cristalito del BiVO_4 .

Evaluar el impacto de variar la proporción de cáscara de naranja y otros residuos agroindustriales en la síntesis del material, buscando optimizar la relación entre las fases cristalinas del BiVO_4 y $\text{Bi}_7\text{VO}_{13}$.

Ampliar el estudio de la actividad fotocatalítica a otros contaminantes orgánicos comunes en aguas residuales, como fenoles, tintes industriales y fármacos. Así como evaluar su actividad antimicrobiana.

Investigar el efecto del dopaje con diferentes metales (e.g., Fe, W, Mo) en la estructura y propiedades electrónicas del BiVO_4 para mejorar la absorción de luz visible y la separación de cargas.

Evaluar la capacidad del BiVO_4 sintetizado para la generación de hidrógeno a partir de la fotocatalisis del agua bajo luz solar simulada.

Referencias

- [1] E. I. m. Cadena fibra-textil-vestido, «Blanqueado de algodón y el hilado son los procesos más contaminantes de la industria textil en México: Kolibri,» Cámara nacional de la industria textil, 2023.
- [2] N. d. p. europeo, «El impacto de la producción textil y de los residuos en el medio ambiente,» Agencia Europea de medio ambiente, 2023.
- [3] J. B. P. N. I. C. H. H. I. A. Pablo Esteban Zaruma Arias, «Textile Industrial Dyes and optimal wastewater effluents treatments: A short review,» *Revista de la Facultad de Ciencias Químicas*, pp. 38-47, 2018.
- [4] R. Cairns, «One-fifth of water pollution comes from textile dyes. But a shellfish-inspired solution could clean it up,» *CNN*, 23 June 2023.
- [5] C. T. a. R. P. Dorel Paraschiv, «The Textile Industry and Sustainable Development: A Holt-Winters Forecasting Investigation for the Eastern European Area,» *Sustainability*, vol. 7, pp. 1280-1291, 2015.
- [6] A. N. M. S. A. R. S. Sajan Ponnappa Chimmikuttanda, «Chapter 10 - Processing of hybrid TiO₂ semiconducting materials and their environmental application,» de *Advanced Materials for Sustainable Environmental Remediation*, Elsevier, 2022, pp. 277-300.
- [7] G. E. M. A. Christian Fernando Sandoval Pauker, «ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COLORANTES AZOICOS CON EL USO DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂) Y ÓXIDO DE ZINC (ZnO) INMOVILIZADOS EN SOPORTES POLIMÉRICOS,» Escuela Politecnica Nacional, Quito, 2016.
- [8] P. F. Alex Omo Ibhadon, «Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications,» *Catalysts*, pp. 3(1), 189-218, 2013.
- [9] B. Y. P.-S. C. M.-A. P. S. O. R.-V. J. B. R.-O. Rocío Magdalena Sánchez-Albores, «Hydrothermal synthesis of bismuth vanadate-alumina assisted by microwaves to evaluate the photocatalytic activity in the degradation of methylene Blue,» *Catalysis Today*, pp. 136(126-133), 2020.
- [10] S. S. Z. D. Jinbo Pan, «Recent Progress in Photocatalytic Hydrogen Evolution,» *cta Phys. - Chim. Sin*, pp. 36 (X), 0001-0009, 2020.
- [11] U. A. T. Y. F. Y. Y. A. K. S. S. N. S. I. K. T. I. M. Y. M. G. S. F. A. T. C. Hunge YM, «Visible Light-Assisted Photocatalysis Using Spherical-Shaped BiVO₄ Photocatalyst,» *Catalysts*, pp. 11 (4), 460, 2021.
- [12] C. Y. Q. L. W. C. T. L. Feng Li, «The pH-controlled morphology transition of BiVO₄ photocatalysts from microparticles to hollow microspheres,» *Materials Letters*, pp. 52-55, 2015.
- [13] H. E. H. N. M. N. K. K. Hai-qing Jiang, «Fabrication and photoactivities of spherical-shaped BiVO₄ photocatalysts through solution combustion synthesis method,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, nº 15, pp. 2955-2962, 2008.
- [14] B. Y. P.-S. M.-A. Rocío Magdalena Sánchez-Albores, «Hydrothermal synthesis of bismuth vanadate-alumina assisted by microwaves to evaluate the photocatalytic activity in the degradation of methylene Blue,» *Catalysis Today*, 2020.
- [15] F. N. A. G. A. H. Z. S. M. D. Parisa Maleki, «Green facile synthesis of silver-doped cerium oxide nanoparticles and investigation of their cytotoxicity and antibacterial activity,»

- Inorganic Chemistry Communications*, pp. vol,131, 2021.
- [16] K. Y. S. J. Anu Rana, «A comprehensive review on green synthesis of nature-inspired metal nanoparticles: Mechanism, application and toxicity,» *Journal of Cleaner Production*, p. vol 272, 2020.
- [17] S. P. N. R. R. a. V. L. R. C. Mallikarjunaswamy, «Green synthesis and evaluation of antiangiogenic, photocatalytic, and electrochemical activities of BiVO₄ photocatalytic, and electrochemical activities of BiVO₄,» *J Mater Sci: Mater Electron*, p. 32:14028–14046, 2021.
- [18] B. T. S. X. G. F. M. S. D. a. M. M. H. E. A. Mohamed, «Green synthesis of BiVO₄ nanorods via aqueous extracts of *Callistemon viminalis*,» *AIP Conference Proceedings 1962*, p. 040004, 2018.
- [19] G. N. ., C. M. ., K. L. ., S. C. ., R. ., V. R. & V. L. R. S. Pramila, «Green Synthesis of BiVO₄ Nanoparticles by Microwave Method using *Aegle marmelos* Juice as a Fuel: Photocatalytic and Antimicrobial Study,» *TACL 10*, pp. vol 3,298 - 306, 2020.
- [20] Y. Z. Deng, «R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment,» *Curr Pollution Rep*, pp. 1, 167–176, 2015.
- [21] D. G. a. P. Ghosh, «Advanced Oxidation Processes: A Powerful Treatment Option for the Removal of Recalcitrant Organic Compounds,» *Advanced Oxidation Processes*, 2019.
- [22] R. R. Coronado, *Degradación fotocatalítica de isoniazida en medio acuoso utilizando Bi₂O₃ bajo radiación visible*, Nuevo León, 2016.
- [23] K. K. SZE, «PHYSICS OF SEMICONDUCTOR DEVICES S.M».
- [24] K. Maeda, «Photocatalytic Water Splitting Using Semiconductor Particles.,» *Journal of Photochemistry and Photobiology*, vol. 12, pp. 237-268, 2011.
- [25] A. G. F. ROBLEDO, *ESTUDIO DE UNA CELDA SOLAR SENSIBILIZADA CON COLORANTES NATURALES BASADA EN ZnO*, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. , 2015.
- [26] Quimitube, «Enlace metálico: teoría de bandas,» [En línea]. Available: <https://www.quimitube.com/videos/enlace-metalico-teoria-de-bandas/>. [Último acceso: 25 09 2022].
- [27] C. Kranz y B. Mizaikoff, *Nanomaterials: Characterization Methods*, ELSEVIER, 2018.
- [28] . B. Gálvez y S. Malato., *Procesos fotocatalíticos para la destrucción de contaminantes orgánicos en el agua, Recursos naturales y medio ambiente en el sureste peninsular*, 1997.
- [29] M. I. Din, «Fundamentals and Photocatalysis of Methylene Blue Dye Using Various Nanocatalytic Assemblies- a Critical Review,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 298, n^o 2021, 2021.
- [30] P. Espinoza Montero, L. Paspuel-Pupiales, L. Fernández y W. Guamán, «PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYLENE BLUE WHIT TiO₂ COVERED ON GLASS AND POLYETHYLENE-BOTTLES,» *infoANALÍTICA*, vol. 10, n^o 1, 2022.
- [31] A. B. D. Jager, «Spin trapping and electro spin resonance detection of radical intermediates in the photodecomposition of water at TiO₂ particulate system.,» *The Journal of Physical Chemistry.*, vol. 83, pp. 3146-3152, 2009.
- [32] H. U. K. M. Bandar Y. Alfaifi, «From, Photoelectrochemical solar water splitting: basic principles to advanced devices,» *Veruscript Functional Nanomaterials*, 2018.
- [33] F. A. A. Blinovskov Y. N., «The system Bi₂O₃-V₂O₅,» *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 1, n^o 32, pp. 145-146, 1987.
- [34] B. S. T. Lu, «Electrical conductivity of polycrystalline BiVO₄ samples having the scheelite

- structure,» *Solid State Ionics*, vol. 21, nº 4, pp. 339-342, 1986.
- [35] M. K. h. A. Bhattacharya A.K., «Phase transition in BiVO₄,» *Materials Letters*, pp. 7-13, 1997.
- [36] U. K. K. H. Kudo A., «Catal Letters,» pp. 229-230, 1998.
- [37] L. L. D. L. H. Y. Z. W. Zhang J., «Multi-layer and open three-dimensionally ordered macroporous TiO₂-ZrO₂ composite: diversified desing and the comparision of multiple mode photocatalytic performance,» *Materials and Desing*, pp. 818-828, 2015.
- [38] W. Y. L. W. Akazawa M., «Allergy-like reactions to methylene blue following laparoscopic chromopertubation: A systematic review of the literatura.,» *J. Obstet Gynecol. Reprod. Biol.*, vol. 238, pp. 56-62, 2019.
- [39] Z. Y. X. Z. H. H. B. W. Z. Z. Z. Li B., «A simple method for the preparation of containin Sb Nano- and Microcrystallines via an Ultrasound agitation,» *Ultrasonics Sonochemistry*, pp. 557-562, 2007.
- [40] M. A. G. K. R. C. G. P. A. G. K. A. S. P. S. a. A. M. S. Pagliaro, «Solar Hydrogen: Fuel of the near Future,» *Energy & Enviromental Science* 3, vol. 3, 2010.
- [41] F. A. A. Blinovskov Y. N., «The system Bi₂O₃-V₂O,» *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 32, pp. 145-146, 1987.
- [42] F. K., «Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode,» *Nature*, vol. 238, pp. 37-38, 1972.
- [43] A. A. Gaya U.I., «Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems.,» *J. Photochem Photobiol.*, vol. 9, pp. 1-12, 2008.
- [44] O. B., «Photocatalysis A to Z what we know and we do not know in a scientific sense,» de *J. Photochem Photobiol*, 2010, pp. 157-178.
- [45] M. A.G., «Journal of Materials Chemistry,» 2004, pp. 1779-1786.
- [46] J. O. D. C. C. L.-B. C. G.-S. A. M. C. G. E. Viesca-Villanueva, «Effect of Yb(3+ codopant on the upconversion and thermoluminescent emission of Sr₂CeO₄:Er³⁺, Yb³⁺ phosphors.,» *J. Phys. Chem. Solids.*, pp. 1-10, 2020.
- [47] «Cristalografia,» [En línea]. Available: https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html. [Último acceso: 2022 Septiembre 23].
- [48] C. N. M. Suryanarayana, «Practical aspects of X-ray Difraccion,» *Springer: New York*, pp. 63-94, 1998.
- [49] W. Hall, «X-ray line broadening in metals,» *Proc. Phys. Soc. Sect*, pp. 741-743, 1949.
- [50] C. R. & K. S. Krishnan, «A New Type of Secondary Radiation,» de *Nature*, 1928, pp. 501-502.
- [51] D. J., «A new method using Raman spectroscopy for in vivo targeted brain cáncer tissue biopsy,» *Sci. Rep.*, vol. 8, pp. 1-10, 2018.
- [52] G. L., «Synthesis and characterization of novel visible-light-driven Pd/BiVO₄ composite photocatalysts,» *Materials Letters*, pp. 926-928, 2008.
- [53] K. P. a. M. F, *Techn. Phys*, 1931, pp. 593-601.
- [54] K. P, *J. Opt. Soc. Am*, 1948, pp. 448-57.
- [55] I. A., «Wave Propagation and Scattering in Random Media,» New York: Academic, 1978.
- [56] R. D. C, de *J. Coating Technol*, 1995, p. 5360.
- [57] L. J. O. C. a. O. B. Gunde M. K., *Tim Solid Films*, 1996, pp. 185-91.

- [58] L. P. a. N. S. J., *Appl. Opt.*, 1987, pp. 1402-8.
- [59] S. C. J. N. H. L. a. M. K. D. Son, «X-ray-Based Spectroscopic Techniques for Characterization of Polymer Nanocomposite Materials at a Molecular Level,» *Polymers*, vol. 12, pp. 1-33, 2020.
- [60] D. R. H. C. C. N. M. N. J. C. W. a. B. L. L. B. T. Young, «Hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) investigation of the silicon solid electrolyte interphase (SEI) in lithium-ion batteries,» de *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, pp. 20004-20011.
- [61] L. J. D. A. C. H. L. O. C. M. P. K. W. a. A. F. L. M. A. Isaacs, «Tunable Ag@SiO₂ core-shell nanocomposites for broad spectrum antibacterial applications,» de *RSC Adv.*, 2017, pp. 23342-23347.
- [62] H. P. L. F. G. C. a. G. F. K. Devriendt, «Angular resolved XPS applied to V₂O₅-based catalysts,» de *Surf. Sci.*, 1996, pp. 750-754.
- [63] M. K. H. S. a. W. S. E. Talik, «XPS studies of chemically etched surfaces of (La, Sr)(Al, Ta)O₃ single crystals,» *J. Alloys Compd.*, , 2003, pp. 282-288.
- [64] M. E. L. a. F. V. Monica Monsalve, «Técnicas utilizadas para la medición de esfuerzos residuales en películas delgadas depositadas por pvd,» n° ISSN 0122-1701 , 2017.
- [65] L. Z. L. G. Mingtao Li, «Preparation and photoelectrochemical study of BiVO₄ thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis,» vol. 35, 2010.
- [66] A. A. A. A. S. Hassanien, «Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films,» *Superlattices Microstruct*, vol. 89, pp. 153-169., 2016.
- [67] F. Urbach, «The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and the Electronic Absorption of Solids,» *Phys. Rev. .* , vol. 92 (5) (1953) 1324.
- [68] E. P. J. L. G. & H. Barrett, « The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. .,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, n° 1, pp. 373-380. , 1951.
- [69] S. E. P. H. & T. E. Brunauer, « Absorption of gases in multimolecular layers :,» *J Am Chem Soc* 60, p. 309–319, 1938.
- [70] A. M. J. A. M. & A. Malathi, «A review on BiVO₄ photocatalyst: activity enhancement methods for solar photocatalytic applications,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 555, pp. 47-74., 2018.
- [71] R. C. F. J. S. P. J. & R.-V. O. Sánchez-Albores, «Microwave-assisted biosynthesis of ZnO-GO particles using orange peel extract for photocatalytic degradation of methylene blue,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022.
- [72] S. A. R. ., J. C. ., S. B. ., L. M. ., M. F. ., T. y. I. P. Shankar S. Kekade, «Visible light-driven photocatalyst δ-Bi₇VO₁₃ nanoparticles synthesized by thermal plasma,» *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 34, n° 2326, 2023.
- [73] X. Z. C. & T. D. He, «The structure, vibrational spectra, and thermal expansion study of AVO₄ (A= Bi, Fe, Cr) and Co₂V₂O₇. .,» *Materials*, vol. 13, n° 7, p. 1628, 2020.
- [74] S. K. M. K. A. S. H. P. J. B. L. K. Sanjeet Kumar Paswan, «Optimization of structure-property relationships in nickel ferrite nanoparticles annealed at different temperature,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 151, 2021.
- [75] Y. L. Y. X. X. L. C. S. Y. Z. M. & Y. Q. Chen, «Synthesis flower-like BiVO₄/BiOI core/shell heterostructure photocatalyst for tetracycline degradation under visible-light irradiation.,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, n° 10, pp. 9311-9321., 2019.
- [76] S. S. M. M. G. H. M. A. P. D. R. K. S. S. & R. S. W. Patil, «One-pot in situ hydrothermal growth of BiVO₄/Ag/rGO hybrid architectures for solar water splitting and environmental

- remediation.,» *Scientific Reports*, vol. 7, nº 1, p. 8404, 2017.
- [77] F. J. C. S. , R. V. Rocío Sanchez-Albores, «Microwave-assisted biosynthesis of ZnO-GO particles using orange peel extract for photocatalytic degradation of methylene blue,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, nº 6, 2022.
- [78] F. J. R.-V. O. A. A. O. M. D. L. L. V. S. & K. A. Cano, « Mechanisms of dyes adsorption on titanium oxide–graphene oxide nanocomposites.,» *Ceramics International*, vol. 49, nº 13, pp. 21185-21205, 2023.
- [79] R. C. F. J. S. P. J. & R.-V. O. Sánchez-Albores, «Microwave-assisted biosynthesis of ZnO-GO particles using orange peel extract for photocatalytic degradation of methylene blue,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10 , nº 6, p. 108924., 2022.
- [80] Y. L. Y. H. S. I. K. P. C. H. J. S. Yinfu Pu, «Visible light-induced degradation of methylene blue by photocatalyst of bismuth layered BiVO₄ nanoparticles.,» *Materials Letters*, vol. 41, pp. 73-75, 2015.
- [81] F. J. C. S. a. O. R. V. Rocío Sanchez-Albores, «Microwave-assisted biosynthesis of ZnO-GO particles using orange peel extract for photocatalytic degradation of methylene blue,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10 , nº 108924, 2022.
- [82] R. S.-A. M.-Á. A. J. C. D.-A. a. V. S. Odín Reyes-Vallejo, «Calcium–Magnesium oxide by the ball-milling method using eggshell as calcium source: its study for photodegradation of methylene blue,» *J Mater Sci: Mater Electron* , vol. 34, nº 770, 2023.
- [83] M. & C. M. Y. Arumugam, «. Effect of operational parameters on the degradation of methylene blue using visible light active BiVO₄ photocatalyst.,» *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 41, nº 3, pp. 304-309., 2020.
- [84] S. S. R. B. N. M. M. R. M. R. M. F. R Samsudin, «Synergistic effects of pH and calcination temperature on enhancing photodegradation performance of m-BiVO₄.,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 81, pp. 305-315, 2017.
- [85] G. C. S. Obregón, «On the different photocatalytic performance of BiVO₄ catalysts for Methylene Blue and Rhodamine B degradation,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 376 , p. 40–47, 2013.
- [86] A. H. M. H. J. M. & Y. N. A. Abdullah, «Response surface methodology analysis of the photocatalytic removal of Methylene Blue using bismuth vanadate prepared via polyol route.,» *Journal of Environmental Sciences*, vol. 29, nº 4, pp. 1694-1701, 2012.
- [87] Y. H. M. H. Y. L. J. & W. J.] Shen, « The synthesis of bismuth vanadate powders and their photocatalytic properties under visible light irradiation.,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 496, nº (1-2), pp. 287-292, 2010.
- [88] Y. L. F. H. Y. W. C. Z. X. L. X. & L. H. Wang, «Microwave synthesis and photocatalytic activity of Tb³⁺ doped BiVO₄ microcrystals.,» *Journal of colloid and interface science*, vol. 483, pp. 307-313, 2016.

