

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CRISTALES DE OXICLORURO
DE BISMUTO POR METODOS HIDROTERMAL Y SOLVOTERMAL
EN PRESENCIA DE DIFERENTES AGENTES ESTABILIZANTES

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Estudios con Reconocimiento de Validez Oficial por Decreto Presidencial
del 3 de abril de 1981



LA VERDAD
NOS HARÁ LIBRES

UNIVERSIDAD
IBEROAMERICANA

CIUDAD DE MÉXICO ®

“SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CRISTALES DE OXICLORURO DE BISMUTO POR METODOS HIDROTERMAL Y SOLVOTERMAL EN PRESENCIA DE DIFERENTES AGENTES ESTABILIZANTES”

TESIS

Que para obtener el grado de

MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

Presenta

JOHANA PAULINA VALENCIA BARRÓN

DIRECTOR: DRA. ESTHER RAMÍREZ MENESES

LECTORES: DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA

DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES HERNÁNDEZ PÉREZ

México, D.F.

2013

RESUMEN

La síntesis de nano estructuras, controladas en tamaño y forma, ha tenido una gran aceptación e interés, científica y tecnológicamente, en las últimas décadas porque sus características pueden ser estables sin cambiar la naturaleza de la materia original y, aun, mejorándola.

La escala de las nanoestructuras se sitúa en un estado de la materia intermedio entre lo masivo y lo molecular; sus propiedades físicas y químicas son particulares entre los dos estados, aplicándose en multitud de áreas de posibilidad.

En los años precedentes, la síntesis y caracterización de compuestos de bismuto ha recibido una gran atención, debido a sus excelentes propiedades y baja toxicidad.

Uno de los derivados particulares es el oxiclورو de bismuto (BiOCl) que tiene propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, luminiscentes y fotocatalíticas que le permiten tener diversas aplicaciones.

La síntesis controlada de nanoestructuras de BiOCl es importante para mejorar sus propiedades físicas y químicas.

Para la obtención de nanoestructuras, los métodos químicos son los de mayor uso, ya que presentan ventajas como la obtención de estructuras entre 10 y 100 nm con una distribución de tamaño estrecha y una morfología uniforme.

El presente trabajo se enfoca en la obtención de nanoestructuras de BiOCl, a través de una ruta de síntesis sencilla y acorde con el medio ambiente, por medio de los métodos hidrotérmal y solvotérmal, a bajas temperaturas, en presencia de bajas concentraciones de agentes estabilizantes orgánicos no tóxicos como la polivinipirrolidona, la dextrosa anhidra y la etilendiamina.

Los polvos de BiOCl, obtenidos, se caracterizaron por el empleo de diversas técnicas como difracción de rayos-X (DRX) para determinar la estructura y pureza de los polvos; la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), para confirmar la presencia de los agentes estabilizantes, después de la etapa de purificación; la microscopia electrónica de barrido (MEB), con la finalidad de confirmar la morfología, el tamaño y la dispersión de las estructuras de los productos finales; y, el análisis termogravimétrico (TGA) para confirmar la estabilidad de los polvos de BiOCl.

Para conocer las propiedades ópticas de los polvos de BiOCl, se llevaron a cabo pruebas de espectroscopia de reflectancia difusa y pruebas de actividad fotocatalítica de los mismos, a través de la descomposición de azul de metileno.

En general, se reporta la obtención de nano estructuras de BiOCl en dos dimensiones, empleando condiciones de síntesis agresivas y/o reactivos poco comunes.

Este trabajo aporta nuevos conocimientos al área de materiales en la obtención de nanoestructuras esféricas o rectangulares con el empleo de agentes estabilizantes orgánicos en condiciones de síntesis moderadas.

INDICE GENERAL

CONTENIDO

RESUMEN	iii
Índice de tablas	viii
Índice de esquemas	x
Índice de figuras	xii

INTRODUCCIÓN	xv
---------------------------	-----------

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Antecedentes históricos de la nanociencia y la nanotecnología	1
1.1.1 Nanociencia	1
1.1.2 Importancia del Oxicloruro de Bismuto (BiOCl)	4
1.2 Métodos de síntesis de nanoestructuras metálicas	7
1.3 Métodos de síntesis de BiOCl	16
1.4 Tipos de estabilización de nanoestructuras	20
1.5 Hipótesis	26
1.6 Objetivos	26
1.6.1 Objetivos generales	26
1.6.2 Objetivos específicos	26

CAPÍTULO 2: EXPERIMENTACIÓN

2.1 Síntesis de oxicloruro de bismuto (BiOCl)	27
2.1.1 Síntesis de BiOCl por el método hidrotermal en presencia de agentes estabilizantes	27
2.1.2 Síntesis de BiOCl por el método solvotermal en presencia de agentes estabilizantes	29
2.1.3 Equipo empleado en la síntesis de BiOCl	30

2.2 Caracterización térmica de los agentes estabilizantes y los polvos de BiOCl	35
2.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	35
2.3 Caracterización estructural de los polvos de BiOCl	35
2.3.1 Difracción de rayos-X de polvos (DRX).....	35
2.4 Caracterización morfológica de los polvos de BiOCl	35
2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	35
2.5 Caracterización espectroscópica de los polvos de BiOCl	36
2.5.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).....	36
2.6 Propiedades ópticas de los polvos de BiOCl	36
2.6.1 Espectroscopia de reflectancia difusa Uv-vis.....	36
2.6.2 Pruebas de actividad fotocatalítica	36

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización por difracción de rayos-X de los productos obtenidos de la síntesis de BiOCl	38
3.1.1 Polvos de BiOCl sintetizado por el método hidrotermal y solvotermal: Efecto del medio de reacción en el tamaño del cristal	38
3.1.2 Efecto de la concentración del estabilizante sobre el tamaño del cristal en polvos de BiOCl, sintetizados por los métodos solvotermal e hidrotermal	44
3.1.3 Polvos de BiOCl sintetizado por el método hidrotermal y solvotermal: Efecto del tiempo de reacción en el tamaño del cristal	58
3.2 Caracterización espectroscópica de los polvos de BiOCl por espectroscopia FT-IR.....	61
3.2.1 Polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal y solvotermal empleando PVP como agente estabilizante	61
3.2.2 Polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal y solvotermal empleando dextrosa como agente estabilizante	66
3.2.3 Polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal y solvotermal empleando etilendiamina como agente estabilizante	70

3.3 Caracterización morfológica de los polvos de BiOCl por microscopía electrónica de barrido	74
3.3.1 Polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal y solvotermal: Efecto del medio de reacción en la morfología	74
3.3.2 Polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal y solvotermal: Efecto de la concentración del estabilizante en la morfología	79
3.3.3 Polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal y solvotermal: Efecto del tiempo de reacción en la morfología	84
3.4 Caracterización térmica de los polvos de BiOCl sintetizados por método hidrotermal en presencia de estabilizantes	87
3.5 Prueba de actividad fotocatalíticas de los polvos de BiOCl	90
CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES	93
REFERENCIAS	96
APÉNDICES	103
Apéndice A. Calculo de las cantidades empleadas de los reactivos en la síntesis de BiOCl en presencia de agentes estabilizantes	103
1A. Síntesis de BiOCl en presencia de polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante	103
2A. Síntesis de BiOCl en presencia de dextrosa anhidra como agente estabilizante	104
3A. Síntesis de BiOCl en presencia de etilendiamina como agente estabilizante	106
Apéndice B. Rendimiento de la reacción	109
Apéndice C. Curvas de calibración de naranja de metilo y azul de metileno en solución	111
Apéndice D. Productos de investigación	113

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Propiedades físicas y químicas del BiOCl.
Tabla 1.2	Ventajas y desventajas de los métodos generales de síntesis de nanoestructuras.
Tabla 1.3	Características de las microemulsiones.
Tabla 1.4	Métodos de síntesis y agentes estabilizantes empleados en la síntesis de BiOCl, morfología y tamaños evaluados
Tabla 2.1	Reactivos y agentes estabilizantes usados en la síntesis de BiOCl por método hidrotermal.
Tabla 2.2	Cantidades empleadas de precursor y solución de NH_4OH en la síntesis hidrotermal de BiOCl en presencia de distintos agentes estabilizantes.
Tabla 2.3	Composiciones y estabilizantes empleados para la síntesis de BiOCl por método hidrotermal.
Tabla 2.4	Composiciones y estabilizantes empleados para la síntesis de BiOCl por método solvotermal.
Tabla 2.5	Cantidades empleadas de TiO_2 y BiOCl para realizar las mezclas evaluadas en las pruebas fotocatalíticas
Tabla 3.1	Condiciones de síntesis de los polvos BiOCl obtenidos por los métodos hidrotermal y solvotermal con diferentes estabilizantes.
Tabla 3.2	Tamaño de cristalita calculado mediante la fórmula de Scherrer de las muestras sintetizadas por el método hidrotermal y solvotermal.
Tabla 3.3	Condiciones de síntesis de los polvos BiOCl obtenidos por el método solvotermal empleando PVP como estabilizante.
Tabla 3.4	Tamaño de cristalita calculado mediante la fórmula de Scherrer de las muestras sintetizadas por el método solvotermal empleando PVP como estabilizante a $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 h.
Tabla 3.5	Condiciones de síntesis de los polvos de BiOCl obtenidos por el método hidrotermal empleando PVP como estabilizante.
Tabla 3.6	Tamaño de cristalita calculado mediante la fórmula de Scherrer de las muestras sintetizadas por el método hidrotermal empleando PVP como estabilizante a 180°C por 15h.
Tabla 3.7	Condiciones de síntesis de los polvos de BiOCl obtenidos por el método solvotermal empleando dextrosa como estabilizante.
Tabla 3.8	Tamaño de cristalita calculado mediante la fórmula de Scherrer de las muestras sintetizadas por el método solvotermal empleando dextrosa como estabilizante a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 h.

Tabla 3.9	Condiciones de síntesis de los polvos de BiOCl obtenidos por el método hidrotermal empleando dextrosa anhidra como estabilizante.
Tabla 3.10	Tamaño de cristalita calculado mediante la fórmula de Scherrer de las muestras sintetizadas por el método hidrotermal empleando dextrosa como estabilizante a 120 °C por 15 h.
Tabla 3.11	Condiciones de síntesis de los polvos de BiOCl obtenidos por el método solvotermal empleando etilendiamina como estabilizante.
Tabla 3.12	Tamaño de cristalita calculado mediante la fórmula de Scherrer de las muestras sintetizadas por el método solvotermal empleando etilendiamina como estabilizante a 120 °C por 15h.
Tabla 3.13	Condiciones de síntesis de polvos de BiOCl obtenidos por el método hidrotermal empleando etilendiamina como estabilizante.
Tabla 3.14	Tamaño de cristalita calculado mediante la fórmula de Scherrer de las muestras sintetizadas por el método solvotermal empleando etilendiamina como estabilizante a 120 °C por 15 h.
Tabla 3.15	Condiciones de síntesis de los polvos BiOCl obtenidos por el método solvotermal con diferentes tiempos de reacción.
Tabla 3.16	Tamaño de cristalita calculado mediante la fórmula de Scherrer de las muestras sintetizadas por el método solvotermal con diferentes tiempos de reacción.
Tabla 3.17	Resumen del desplazamiento de bandas de los polvos de BiOCl sintetizados por método solvotermal e hidrotermal empleando PVP como agente estabilizante.
Tabla 3.18	Resumen del desplazamiento de bandas de los espectros FTIR de los polvos de BiOCl sintetizados por método hidrotermal y solvotermal empleando etilendiamina como agente estabilizante.

INDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1.1	Escala de tamaños
Esquema 1.2	Clasificación de las nanoestructuras de acuerdo a sus dimensiones.
Esquema 1.3	Financiamiento anual de las investigaciones en nanotecnología. El trazado inferior indica los gastos del Gobierno de los Estados Unidos. La línea discontinua representa los gastos propuestos para el 2002. El trazado superior indica los gastos de otros gobiernos.
Esquema 1.4	Usos del bismuto. Datos obtenidos de la USGS en 2012.
Esquema 1.5	Estructura cristalina del BiOCl.
Esquema 1.6	Potenciales aplicaciones del oxiclورو de bismuto
Esquema 1.7	Métodos síntesis generales para la obtención de nanoestructuras metálicas.
Esquema 1.8	Esquema general del proceso sol gel
Esquema 1.9	Esquema general del proceso de depósito químico en fase vapor (CVD).
Esquema 1.10	Esquema general del proceso de síntesis de estructuras a través de multi-microemulsiones
Esquema 1.11	Esquema general del proceso de síntesis de estructuras a través reducción de sales de metales de transición.
Esquema 1.12	Diagrama de Kennedy: Presión como función de la temperatura y el porcentaje de llenado de agua de la autoclave.
Esquema 1.13	Esquema general de la doble capa eléctrica.
Esquema 1.14	Esquema general de estabilización estérica.
Esquema 1.15	Esquema general de estabilización por ligando con amina.
Esquema 1.16	Estructura molecular de la polivinilpirrolidona.
Esquema 1.17	Estructura molecular de la dextrosa anhidra.
Esquema 1.18	Estructura molecular de la etilendiamina.
Esquema 2.1	Sistema de trabajo empleado en la obtención de BiOCl por método hidrotermal y solvotermal en presencia de agentes estabilizantes
Esquema 2.2	Diagrama de bloques del proceso de síntesis de BiOCl por método hidrotermal y solvotermal en presencia de agentes estabilizantes

- Esquema 3.1 Imágenes de los reactores al término del tiempo de reacción de la síntesis de BiOCl por método hidrotermal y solvotermal en presencia de estabilizantes.
- Esquema 3.2 Imágenes de los reactores al término del tiempo de reacción de la síntesis de BiOCl empleando 40 mL de solución de NH_4OH 0.2 M y 5 equivalentes de glucosa.
- Esquema 3.3 Proceso general de crecimiento de las estructuras de BiOCl empleado diferentes estabilizantes.

INDICE DE FIGURAS

- Figura 2.1 Análisis termogravimétrico de la polivinilpirrolidona.
- Figura 2.2 Análisis termogravimétrico de la dextrosa.
- Figura 3.1 Difractogramas de los polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal y solvotermal a 120 °C y 180 °C sin el uso de estabilizantes.
- Figura 3.2 Difractogramas de polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal y solvotermal a 180 °C en presencia de 3% peso de PVP como estabilizante.
- Figura 3.3 Difractogramas de polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal y solvotermal a 120 °C en presencia de 2 equivalentes (moles con respecto a moles de bismuto) de dextrosa como estabilizante.
- Figura 3.4 Difractogramas de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal y solvotermal a 120 °C en presencia de 0.5 equivalentes (moles con respecto a moles de bismuto) de etilendiamina como estabilizante.
- Figura 3.5 Difractogramas de BiOCl sintetizados por el método solvotermal en presencia de diferentes concentraciones de PVP a 180 °C.
- Figura 3.6 Difractogramas de polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal, en presencia de diferentes concentraciones de PVP a 180 °C.
- Figura 3.7 Difractogramas de polvos de BiOCl sintetizados por el método solvotermal, en presencia de diferentes concentraciones de dextrosa a 120 °C.
- Figura 3.8 Difractogramas de polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal, en presencia de diferentes concentraciones de dextrosa a 120 °C.
- Figura 3.9 Difractogramas de polvos de BiOCl sintetizados por el método solvotermal, en presencia de diferentes concentraciones de etilendiamina a 120 °C.
- Figura 3.10 Difractogramas de polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal, en presencia de diferentes concentraciones de etilendiamina a 120 °C.
- Figura 3.11 Difractogramas de polvos de BiOCl sintetizados por el método solvotermal, en presencia de 3% peso de PVP a 180 °C con diferentes tiempos de reacción.
- Figura 3.12 Difractogramas de polvos de BiOCl sintetizados por el método solvotermal, en presencia de 5 equivalentes de dextrosa a 120 °C con diferentes tiempos de reacción.
- Figura 3.13 Espectro FTIR de la polivinilpirrolidona (PVP).
- Figura 3.14 Espectros FTIR de las muestras sintetizadas por método hidrotermal y solvotermal a 180 °C en presencia de 3% peso de PVP como estabilizante.
- Figura 3.15 FTIR de las muestras sintetizadas por método A) solvotermal e B) hidrotermal a 180 °C en presencia de diferentes concentraciones de PVP.

- Figura 3.16 Espectros FTIR de las muestras sintetizadas por método solvotermal a 180 °C empleando 3% peso de PVP con diferentes tiempos de reacción.
- Figura 3.17 Espectro FTIR de dextrosa anhidra.
- Figura 3.18 Espectros FTIR de las muestras sintetizadas por método hidrotermal y solvotermal a 120 °C empleando de 2 equivalentes (moles con respecto a moles de bismuto) de dextrosa como estabilizante.
- Figura 3.19 Espectros FTIR de las muestras sintetizadas por método A) solvotermal e B) hidrotermal a 120 °C empleando diferentes concentraciones de dextrosa (moles con respecto a moles de bismuto).
- Figura 3.20 Espectros FTIR de las muestras sintetizadas por método solvotermal a 120 °C en presencia de 5 equivalentes (moles con respecto a moles de bismuto) de dextrosa con diferentes tiempos de reacción.
- Figura 3.21 Espectro FTIR de etilendiamina.
- Figura 3.22 Espectros FTIR de las muestras sintetizadas por método hidrotermal y solvotermal a 120 °C en presencia de 0.5 equivalentes de etilendiamina como estabilizante.
- Figura 3.23 Espectros FTIR de las muestras sintetizadas por método solvotermal (A) e hidrotermal (B) a 120 °C en presencia de diferentes concentraciones de etilendiamina (moles con respecto a moles de bismuto).
- Figura 3.24 Imágenes de MEB de polvos de BiOCl sintetizados a 180°C sin la presencia de agentes estabilizantes; (a) vía solvotermal y (b) vía hidrotermal.
- Figuras 3.25 Imágenes de MEB de polvos de BiOCl sintetizados en presencia de 3% peso de PVP por el método solvotermal (a-b) e hidrotermal (c-d).
- Figura 3.26 Imágenes de MEB de polvos de BiOCl sintetizados en presencia de 10 equivalentes (moles con respecto a moles de bismuto) de dextrosa por el método solvotermal (a-b) e hidrotermal (c-d).
- Figura 3.27 Imágenes de MEB de polvos de BiOCl sintetizados en presencia de 0.5 equivalentes de etilendiamina; método solvotermal (a-b) e hidrotermal (c-d).
- Figura 3.28 Imágenes de MEB de polvos de BiOCl sintetizados por el método solvotermal a 180 °C en presencia de diferentes concentraciones de PVP como estabilizante (% en peso con respecto al peso de bismuto): 3% (a-b), 5%(c-d), 50% (e-f), 100 (g-h), 200% (i-j), 400%(k-l) y 800% (m-o).
- Figura 3.29 Imágenes de MEB de polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal a 180 °C en presencia de diferentes concentraciones de PVP como estabilizante (% en peso con respecto al peso de bismuto): 3% (a-b), 5%(c-d), 200% (e-f).
- Figura 3.30 Imágenes de MEB de polvos de BiOCl sintetizados método hidrotermal a 120 °C en presencia de diferentes concentraciones de dextrosa como estabilizante (moles con respecto a moles de bismuto): 1eq. (a-b), 2eq. (c-d) y 10eq. (e-f).

- Figura 3.31 Imágenes de MEB de polvos de BiOCl sintetizados método hidrotermal a 120 °C empleando diferentes concentraciones de etilendiamina como estabilizante (equivalentes, moles con respecto a moles de bismuto): 0.1eq. (a-b), 0.5eq. (c), 1eq. (d-e) y 2eq. (f).
- Figura 3.32 Imágenes de MEB de polvos de BiOCl sintetizados método solvotermal a 180 °C empleando 3% peso de PVP como estabilizante con diferentes tiempos de reacción: 15 h (a), 24 h (b) y 48 h (c).
- Figura 3.33 38TGA de la muestra de polvos de BiOCl H-PVP-1 sintetizados vía hidrotermal en presencia de 3% peso de PVP a 180 °C por 15h.
- Figura 3.34 TGA de la muestra de polvos de BiOCl H-DEX-3 sintetizado vía hidrotermal en presencia de 10 equivalentes de dextrosa (moles respecto a moles de bismuto) a 120°C por 15h.
- Figura 3.35 TGA de la muestra de polvos de BiOCl H-ETD-2 sintetizado vía hidrotermal en presencia de 0.5 equivalentes de etilendiamina (moles respecto a moles de bismuto) a 120 °C por 15 h.
- Figura 3.36 Espectros de absorción de reflectancia difusa UV-vis de los polvos de BiOCl sintetizados por método hidrotermal y solvotermal empleando (a) 3% peso de PVP, (b) 10 equivalentes de dextrosa y (c) 0.5 equivalentes de etilendiamina.
- Figura 3.37 Cambio de concentración de azul de metileno (MB) durante el curso de la degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz ultravioleta en presencia de (a) TiO₂, (b) BiOCl sintetizadas por método hidrotermal en presencia de 0.5 equivalentes de etilendiamina y mezclas (c) 0.01 (d) 0.05, (e) 0.1 y (f) 0.2 equivalentes (moles de bismuto respecto a moles de Ti).

INTRODUCCIÓN

El oxiclورو de bismuto (BiOCl) es un compuesto químico que sirve como material sintético, intrínsecamente perlescente, que en los últimos 50 años ha sido usado, ampliamente, en la industria cosmética como pigmento para botones y en la fabricación de perlas sintéticas

A pesar de sus excelentes propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, luminiscentes y foto catalíticas, sus aplicaciones industriales son limitadas. Sin embargo, estas propiedades pueden optimizarse con el uso de nanoestructuras de una o dos dimensiones.

Aunque las nanoestructuras del oxiclورو de bismuto han sido fabricadas, es todavía un gran reto desarrollar una ruta alternativa, acorde con el medio ambiente, para fabricar nuevas morfologías del mismo que presenten un impacto en la mejora de sus propiedades con aplicaciones diversas en la ciencia y en la tecnología.

En este trabajo se estudió y se experimentó la obtención de nanoestructuras de BiOCl con los métodos hidrotermal y solvotermal, empleando agentes estabilizantes orgánicos en condiciones de síntesis moderadas con temperaturas menores a 200 °C y con bajas concentraciones de los mismos.

A pesar de que los métodos solvotermal e hidrotermal, empleando sales de bismuto como precursor, son los métodos de síntesis con mayor uso para la obtención de BiOCl, las temperaturas de reacción reportadas son superiores a los 200 °C, deben emplearse altas concentraciones de estabilizante y/o el uso de estabilizantes o medios de reacción poco comunes.

La moderación de las condiciones de síntesis para la obtención de nanoestructuras bien definidas y con buena dispersión, es la razón por la cual surgió el interés de este trabajo de investigación.

Esta tesis está enfocada al estudio del efecto que tienen el medio de reacción, el tipo y la concentración del agente estabilizante y el tiempo de reacción sobre la morfología, tamaño y dispersión de los polvos de BiOCl obtenidos.

Se emplearon diversas técnicas para comprobar la estabilidad de las características apropiadas de los productos obtenidos en los polvos de BiOCl como la difracción de rayos-X (DRX), cuyo análisis permitió determinar la composición y las estructuras de los cristales de BiOCl e, indirectamente, también, dio lugar para calcular el tamaño aproximado de los cristales; con el propósito de conocer la morfología y el tamaño de las estructuras obtenidas, se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB); la técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), para confirmar la presencia de los agentes estabilizantes sobre las superficies de las estructuras de BiOCl, después de la etapa de purificación; y, con el análisis termo gravimétricos (TG), se determinó la estabilidad térmica de los polvos de BiOCl

Finalmente, los polvos de BiOCl se sometieron a pruebas fotocatalíticas, con las cuales se identificaron, en la etapa preparatoria, las propiedades ópticas de los polvos de BiOCl.

El trabajo de investigación está conformado por cuatro capítulos con la siguiente estructura

- **Capítulo 1. Antecedentes**

Dentro de este capítulo se describen los antecedentes históricos de la nanociencia y la nanotecnología, la descripción de los métodos de obtención de nanoestructuras metálicas, la importancia del oxiclورو de bismuto, así como sus características físicas y químicas; los métodos de obtención más comunes de este compuesto, describiendo los tipos de estabilización de nanoestructuras y las propiedades físicas y químicas de los agentes estabilizantes, empleados en esta investigación.

- **Capítulo 2. Experimentación**

En este apartado se describen cada una de las etapas de los métodos de síntesis, empleados en la obtención de los polvos de oxiclورو de bismuto, las variables de estudio, las condiciones de síntesis y el equipo empleado; además, la caracterización térmica de los estabilizantes utilizados como base para el establecimiento de las temperaturas de reacción, detallando las técnicas de caracterización usadas, los equipos y las condiciones de análisis.

- **Capítulo 3. Resultados y discusión**

En esta sección se muestran los resultados de la investigación, su análisis y la discusión de los mismos. Este capítulo está dividido en: resultados de difracción de rayos-X para analizar la influencia que tienen el medio de reacción, la concentración de los estabilizantes y el tiempo de reacción sobre la estructura, composición y tamaño de los polvos de BiOCl obtenidos; así mismo, se presentan los resultados de la espectroscopia de infrarrojo, microscopía electrónica de barrido y los análisis termogravimétricos para, finalmente, discutir los resultados de la prueba de actividad fotocatalítica para la degradación del azul de metileno en el sistema de BiOCl, cuyas características morfológicas quedaron mejor definidas con menor tamaño y buena dispersión.

- **Capítulo 4. Conclusiones**

En este último apartado se presentan las conclusiones del trabajo de tesis

CAPITULO 1: ANTECEDENTES

1.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS DE LA NANOCIENCIA Y LA NANOTECNOLOGÍA

1.1.1 Nanociencia

La nanociencia es el estudio de los procesos fundamentales que ocurren en las estructuras entre 1 y 100 nanómetros ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m} = 10 \text{ \AA}$), las cuales se conocen como nanoestructuras. La nanotecnología es el área de investigación que diseña y fabrica materiales o sistemas a escala nanométrica y les da una aplicación práctica. Las propiedades físicas, químicas y biológicas que tienen los materiales en los sistemas nanométricos difieren en muchas formas de sus propiedades en los sistemas macroscópicos.

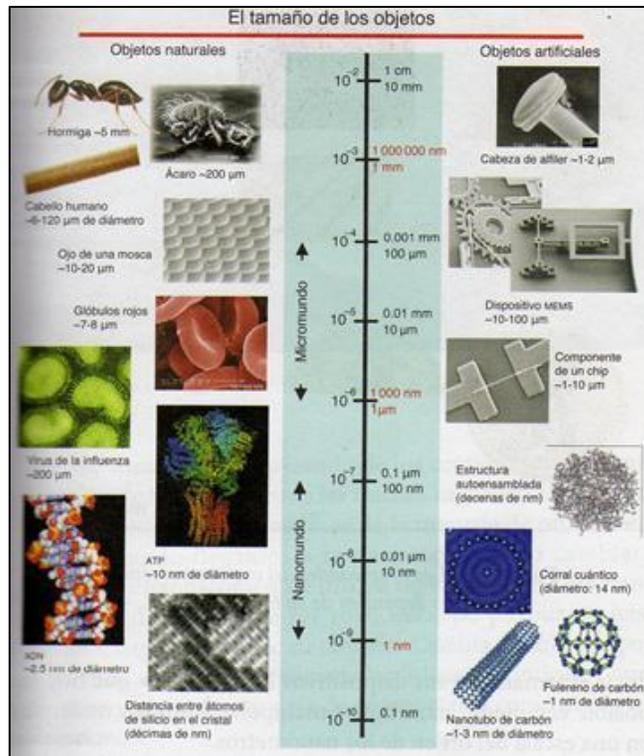
Aunque la nanotecnología es un concepto nuevo, la fabricación y uso de las nanoestructuras no es algo nuevo, los artesanos de la edad media, durante la fabricación de vitrales mezclaban oro y plata en vidrio seguido de un tratamiento térmico con el que producían nanopartículas de oro y plata con diámetros menores a 100 nm y lograban tener vidrio de diferentes colores.

La revolución en la nanociencia surgió como consecuencia del desarrollo simultáneo de varios descubrimientos y avances tecnológicos. Richard Feynman premio nobel de física en 1965 a quien muchos consideran el padre de la nanotecnología, en 1959, durante su conferencia "There's Plenty of Room at the Bottom" ("Hay suficiente espacio en el fondo") intento explicar una de las fronteras de la ciencia, describió los beneficios que la sociedad tendría al poder manipular y controlar cosas en escala de lo pequeño. Feynman explica que ninguna ley física evitaba que se pudieran miniaturizar cosas [1].

En aquella época no sólo no se podían manipular átomos o moléculas, sino que tampoco era posible observarlos, la situación comenzó a cambiar en la década de los 80's con el surgimiento de los métodos apropiados para la fabricación de las nanoestructuras y sobre todo de las herramientas para observar el mundo nano. En 1981 se desarrolló un método para obtener cúmulos metálicos mediante el uso de un rayo láser, en 1985 se usó este método para la obtención de fullerenos.

G. K. Binnig y H. Rohrer de los laboratorios de IBM en Zurich desarrollaron el microscopio electrónico por efecto túnel, recibiendo el premio nobel en 1986. La invención de la microscopía de efecto túnel (STM por sus siglas en inglés) y la microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) fueron las herramientas base para visualizar, caracterizar y manipular las nanoestructuras [2], dando paso al desarrollo de nuevos materiales.

Actualmente gracias al desarrollo de los microscopios electrónicos, la tecnología ha logrado penetrar al mundo nano (Ver esquema 1.1).



Esquema 1.1. Escala de tamaños

Los nanomateriales se pueden sintetizar por dos procesos generales **top down** (métodos físicos: división mecánica) y **bottom up** (métodos químicos, nucleación y crecimiento de átomos). Cada uno de estos métodos cuenta con ventajas y desventajas.

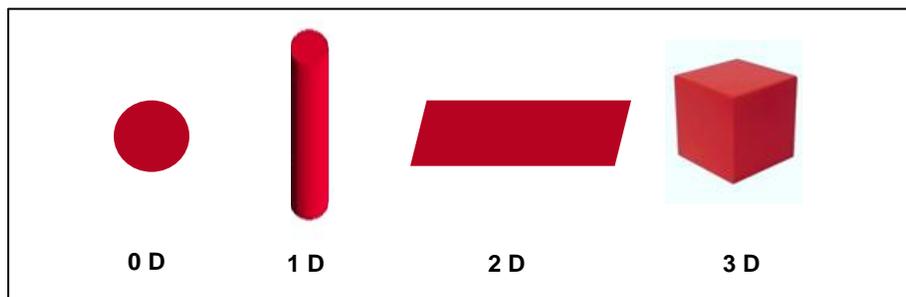
Los métodos top down, producen sistemas de nanopartículas con tamaños generalmente superiores a 100 nm que presentan distribuciones de tamaño poli dispersas, lo cual es un inconveniente para cualquier aplicación. En contraste los métodos bottom up, pueden generar sistemas de nanopartículas mono dispersos con tamaños de partícula menores a 10 nm y hasta 100 nm cuya síntesis y propiedades son reproducibles, además es posible controlar la forma y tamaño de las nanopartículas dependiendo del método de síntesis empleado.

En la síntesis de nanomateriales por métodos top down, se inicia con un material a granel (top) que es reducido en nanoestructuras (down) por medio de procesos físicos, químicos o mecánicos. Por otra parte, los métodos bottom up parten de átomos o moléculas (bottom) que reaccionan bajo condiciones químicas o físicas para formar los nanomateriales (up) dando como resultado del crecimiento de nanoestructuras de cero, una, dos y tres dimensiones [3].

La clasificación de las nanoestructuras en cero (0D), una (1D), dos (2D) y tres (3D) dimensiones se realiza en función de si sus medidas se limitan a la escala nanométrica de tres, dos o una dimensión, respectivamente. Las estructuras de dimensión cero (0D) conducen a una clase de sólidos llamados quantum dots ("puntos cuánticos"), un ejemplo de esta categoría es la estructura de la molécula de los fullerenos formada sólo por átomos y cuyo tamaño se encuentra en la escala nanométrica en las tres dimensiones (ancho, largo y alto) [4].

Sólidos nanoestructurados de una dimensión (1D), se consideran aquellos donde dos dimensiones (ancho y largo) se encuentran en el rango de los nanómetros y una dimensión (altura) puede medir desde cientos de nanómetros hasta cientos de micrómetros, en esta categoría se encuentran los nano-alambres, nano-cintas, nanotubos, etc.

La tercera categoría de nanoestructuras son los sólidos de dos dimensiones (2D), los cuales son principalmente películas delgadas que están formadas por una delgada capa de espesor del orden de los nanómetros sobre un sustrato cuyo ancho y largo están en el orden de las micras. Finalmente; las estructuras de tres dimensiones (3D), son sólidos que tienen tamaños de grano del orden de los nanómetros y todas sus dimensiones en el orden de las micras. El esquema 1.2 muestra los diferentes tipos de estructuras [5].



Esquema 1.2. Clasificación de las nanoestructuras de acuerdo a sus dimensiones.

Materiales nanoestructurados 2D, tienen un especial interés debido a sus peculiares propiedades derivadas de su alta relación superficie-volumen, cristalinidad casi perfecta, anisotropía estructural y su aplicación potencial en la construcción de bloques de materiales y dispositivos avanzados.

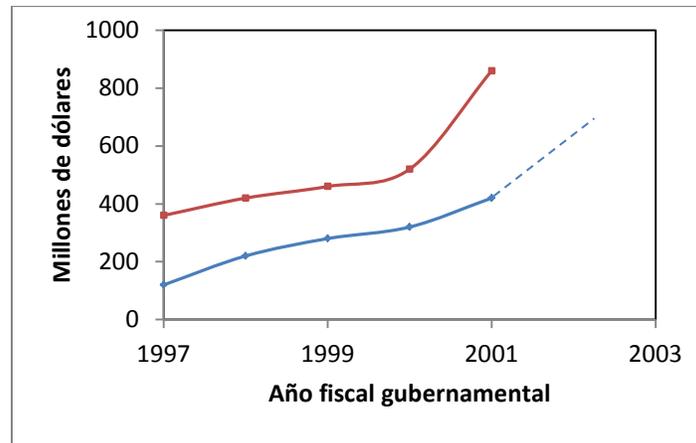
La síntesis de nanopartículas esféricas y nanoestructuras de una dimensión han sido sintetizadas con éxito en varios casos de nanopartículas metálicas para diversas aplicaciones, por otro lado nanoestructuras de dos dimensiones con morfologías bien definidas y buena cristalinidad son aun difíciles de obtener, a pesar de tener algunos reportes de la obtención de nano-hojas y nano-platos de compuestos inorgánicos. Por lo que sigue siendo un desafío la exploración de nuevas rutas de síntesis para la obtención de nanoestructuras de dos dimensiones, buscando que el método tenga un buen rendimiento, sea amigable con el ambiente y económicamente rentable [6].

En los últimos años la preparación de nanoestructuras se ha convertido en un área de investigación de gran interés. Los materiales nanoestructurados tienen aplicaciones en catálisis, electrónica, medicina, entre otros; sus propiedades físicas y químicas son intermedias entre el estado masivo y molecular, las cuales son atribuidas a la reducción de sus dimensiones. En particular, el control del tamaño, morfología y la estrecha distribución de tamaño de las estructuras son los objetivos en la síntesis de materiales nanoestructurados [7].

Los nanomateriales desarrollados han aportado no solo nuevos conocimientos a la ciencia básica, es decir la nanociencia, sino que también se están incorporando actualmente el desarrollo de nuevas tecnologías en áreas como medicina, agricultura, medio ambiente, electrónica, entre otras, lo que se conoce como nanotecnología.

Los beneficios que promete la nanotecnología la ha convertido en una de las áreas de investigación con mayor inversión de recursos económicos en los países desarrollados.

En 1996 bajo la dirección de la National Science Foundation, se organizó un estudio con varias agencias gubernamentales para evaluar el estado actual de las tendencias en el mundo sobre la investigación y el desarrollo de las nanociencias y la nanotecnología, las conclusiones de este estudio incrementaron el financiamiento en esta área por parte de distintos países, tal es el caso del gobierno de Estados Unidos; en el esquema 1.3 se puede observar el crecimiento de la inversión al desarrollo de la nanotecnología por parte de este país hasta 2002 [2].



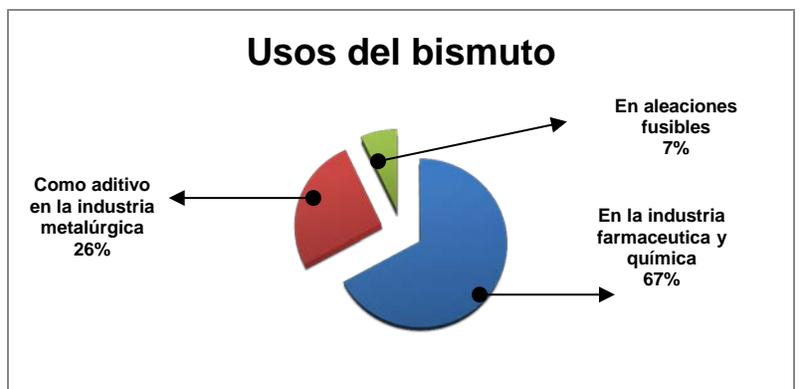
Esquema 1.3. Financiamiento anual de las investigaciones en nanotecnología. El trazado inferior indica los gastos del Gobierno de los Estados Unidos. La línea discontinua representa los gastos propuestos para el 2002. El trazado superior indica los gastos de otros gobiernos.

1.1.2 Importancia del Oxiclورو de Bismuto (BiOCl)

En los últimos años la síntesis y caracterización de compuestos de bismuto han recibido una gran atención debido a sus excelentes propiedades y baja toxicidad. El bismuto presenta propiedades físicas y químicas que le permiten tanto al metal como a sus derivados tener diversas aplicaciones en el área de la ingeniería y medicina. El bismuto es considerado “metal verde” debido a su baja toxicidad permitiendo a sus derivados sustituir compuestos de plomo y mercurio en varias aplicaciones.

En los últimos años, la producción del bismuto se ha utilizado en la industria farmacéutica, cosmética, química, en la industria metalúrgica como aditivo, en aleaciones fusibles, soldaduras y cartuchos de municiones. (Ver esquema 1.4)

Diversas sales de bismuto tienen aplicación en semiconductores electrónicos, componentes eléctricos, lubricantes de alta presión para procesos de laminación, pigmentos inorgánicos, etc. Uno de los derivados más particulares del bismuto es el Oxiclورو de Bismuto (BiOCl), que es el primer compuesto perlado sintético no toxico.



Esquema 1.4 Usos del bismuto. Datos obtenidos de la USGS en 2012. [8]

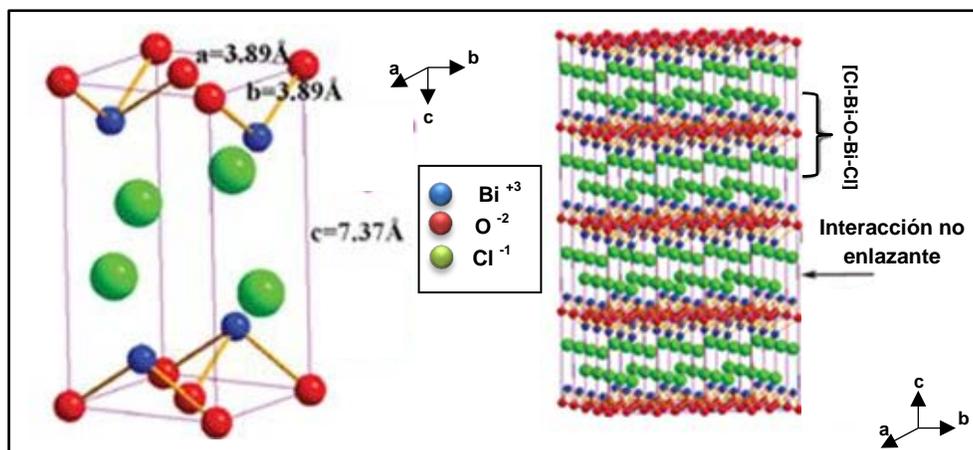
El oxiclورو de bismuto se ha usado principalmente en formulaciones cosméticas durante varias décadas, es prácticamente insoluble bajo condiciones cosméticas y fisiológicas. Algunos antiácidos contienen sales de bismuto que neutralizan el ácido estomacal excesivo mediante la formación de BiOCl que es insoluble e inofensivo. Debido a su baja toxicidad y su brillo perlescente, cada vez tiene más aplicaciones no cosméticas, por ejemplo, como un reemplazo del carbonato de plomo para dar un brillo nacarado a los botones, en perlas artificiales, tintas de impresión y de acabado de madera [9].

Las ventajas del BiOCl son atribuidas a su estructura cristalina, la cual es una estructura tetragonal tipo PbFCl (grupo espacial P4/nmm); esta estructura consiste en capas de $[\text{Cl-Bi-O-Bi-Cl}]$ apiladas y unidas entre sí por la interacción no enlazante entre los átomos de cloro, como se muestra en el esquema 1.5.

Entre cada capa de $[\text{Cl-Bi-O-Bi-Cl}]$ un átomo de bismuto centrado es rodeado por cuatro átomos de oxígeno y cuatro átomos de cloro. Los fuertes enlaces de Bi-O , Bi-Cl y las débiles interacciones debidas a las fuerzas de Van der Waals entre los átomos de cloro que unen a cada capa, integran cristales formados de plaquetas con propiedades altamente anisotrópicas (estructurales, ópticas, eléctricas y magnéticas) [10].

La estructura de oxiclورو de bismuto también es responsable de la sensación de piel suave al usar cosméticos en polvo, ya que las débiles fuerzas de Van der Waals con las que se atraen las capas permite que estas se deslicen fácilmente, como sucede con las capas del grafito, de la misma manera la buena adherencia a la piel se debe a las uniones que presentan los átomos de cloro que se encuentran expuestos en las capas proporcionando una gran área de adhesión.

Algunas propiedades físicas y químicas del oxiclورو de bismuto se encuentran resumidas en la tabla 1.1.



Esquema 1.5 Estructura cristalina del BiOCl [11].

Tabla 1.1. Propiedades físicas y químicas del BiOCl.

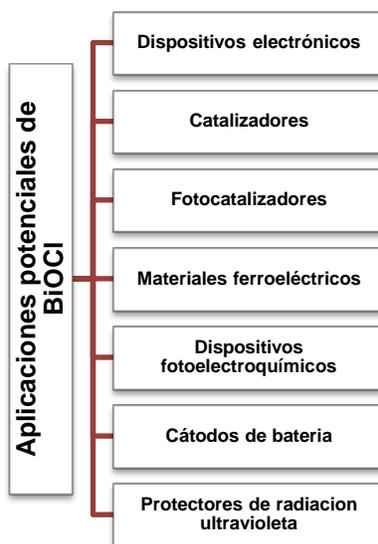
Propiedades físicas [12]	
Aspecto físico	Sólido (polvo)
Color	Blanco
Propiedades Químicas [12]	
Peso molecular (g/mol)	260.48
Punto de fusión (°C)	500
Gravedad específica (Agua = 1)	7.72
Densidad relativa (g/cm ³)	0.8
Solubilidad	No soluble en agua No soluble en alcohol ni disolventes orgánicos Soluble en ácido nítrico y ácido clorhídrico
Propiedades Ópticas	
Banda de energía prohibida (eV)	3.5 [13]

El oxiclورو de bismuto pertenece a la familia de los principales oxihaluros metálicos multicomponentes, una importante clase de compuestos ternarios con excelentes y únicas propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas y luminiscentes, estas propiedades le permiten al oxiclورو de bismuto tener aplicaciones novedosas como: catalizador en el craqueo catalítico de hidrocarburos, material fotoluminiscente, entre otros.

Se han reportado en la literatura que las nanoestructuras de oxiclورو de bismuto pueden ser un eficiente fotocatalizador en la descomposición de naranja de metilo bajo radiación de luz UV, indicando que podría competir como fotocatalizador con el dióxido de titanio (Ti₂O) [14].

Por lo anterior la síntesis controlada de nanoestructuras de BiOCl es importante para mejorar sus propiedades físicas y químicas. En el área industrial; por ejemplo, es crucial que los cristales de BiOCl tengan morfologías y tamaños definidos para mejorar su dispersión en las formulaciones de los cosméticos, las tintas, las pinturas, los pigmentos, etc. Por lo tanto, es necesario investigar más a fondo el crecimiento y la morfología de los cristales de BiOCl obtenidos por diferentes métodos de síntesis con el objetivo de mejorar su desempeño y aprovecharlo en nuevas aplicaciones.

Las aplicaciones industriales reportadas para el BiOCl son pocas, a pesar de que se han identificado en investigaciones aisladas algunas propiedades que se prevé podrían impactar significativamente el desarrollo tecnológico en ciertas áreas, algunas de estas aplicaciones se muestran en el siguiente esquema.



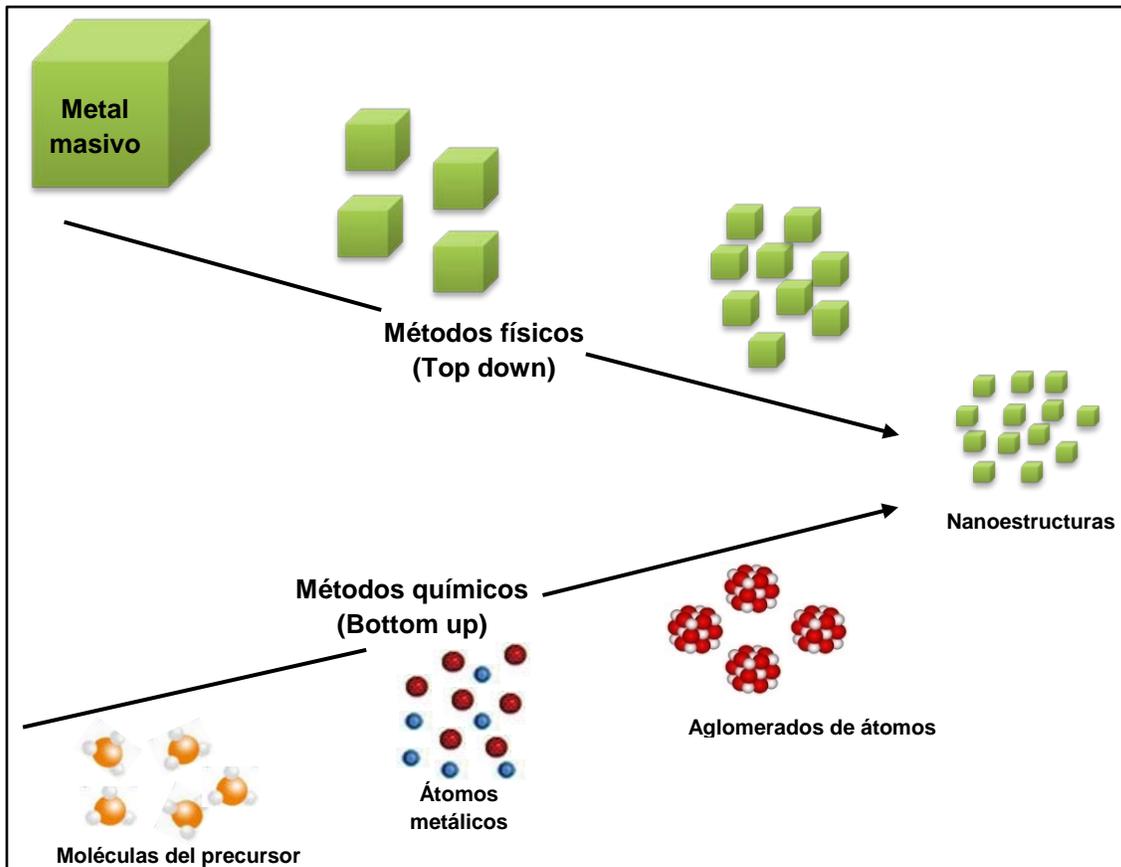
Esquema 1.6. Potenciales aplicaciones del oxiclورو de bismuto

1.2 Métodos de síntesis de nanoestructuras metálicas

Como se mencionó en la sección anterior, en general los métodos de síntesis de nanoestructuras se pueden clasificar en dos tipos, **top down** (métodos físicos) y **bottom up** (métodos químicos), estos métodos tienen ventajas y desventajas; algunas de estas se resumen en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Ventajas y desventajas de los métodos generales de síntesis de nanoestructuras

Característica	Top down	Bottom up
Tamaño de la estructura	Mayor a 100 nm	De 10 a 100 nm
Distribución de tamaño de partícula	Amplia	Estrecha
Cantidad de material producido	Alta	Baja
Morfología	No uniforme	Uniforme
Composición de las estructuras	No uniforme	Uniforme
Costo	Bajo	Alto



Esquema 1.7. Métodos síntesis generales para la obtención de nanoestructuras metálicas [15]

Los métodos *top down* o métodos físicos se usan en general para la obtención de materiales nanoestructurados metálicos y cerámicos, entre los métodos *top down* más comunes se encuentran:

- Método de fabricación por energía mecánica: Cortado, laminado, mecanizado, compactado, molienda y atomización son ejemplos de métodos mecánicos para la fabricación de nanoestructuras partiendo de materiales de grandes dimensiones y reduciéndolo hasta el tamaño deseado. Los métodos mecánicos emplean procesos físicos que no involucran cambios químicos
- Métodos de fabricación térmicos: Estos métodos emplean el calentamiento como proceso físico; sin un cambio químico en la muestra, formando nanoestructuras, ejemplos de estos métodos son el recocido, la evaporación, la extrusión, la sublimación, la combustión entre otros.
- Métodos de fabricación de alta energía: Fuentes de alta energía como arcos eléctricos, láser, haz de electrones y plasma son comúnmente usados para la fabricación de nanoestructuras partiendo de materiales de grandes dimensiones. Ejemplos de estos métodos son la ablación láser, descarga de arco eléctrico, pulverización catódica y evaporación por haz de electrones, entre otros.

Por otro lado los métodos *bottom up* o métodos químicos son ampliamente usados en la síntesis de sistemas metálicos y óxidos metálicos. Los métodos *bottom-up* se clasifican en cuatro categorías principales:

1. Métodos en fase gaseosa: las reacciones en fase gaseosa pueden ser homogéneas (si los reactivos, productos y catalizadores están en fase gaseosa) o heterogéneas (si las fases gas-líquido o gas-sólido pueden existir dentro de la misma esfera de reacción)
2. Métodos en fase líquida
3. Métodos en fase sólida
4. Métodos biológicos

Una técnica es designada gaseosa, líquida o sólida dependiendo del medio en el que se lleva a cabo o si el constituyente activo del cual se forman los nanomateriales es gas, sólido o líquido respectivamente.

Entre los métodos químicos más comunes para la síntesis de nanoestructuras de óxidos metálicos se encuentran específicamente: a) co-precipitación, b) sol-gel, c) depósito químico en fase vapor (CVD), d) reducción de sales metálicas, f) hidrotermal y g) micro-emulsiones.

La **co-precipitación** es un método convencional para la preparación de nanoestructuras de óxidos metálicos. Este proceso involucra el uso de sales como precursores usualmente cloruros, oxiclорuros o nitratos, disueltos en agua u otro disolvente. Los correspondientes hidróxidos de metales formados una vez disuelta la sal del precursor son precipitados por la adición de una solución básica como hidróxido de sodio o hidróxido de amonio. Los hidróxidos de metal son lavados y filtrados para eliminar las sales de cloruros o nitratos solubles en el medio y calcinados para obtener un polvo del óxido como producto final.

La concentración, el pH, la temperatura y la velocidad de mezclado son parámetros que deben ser controlados de forma cuidadosa en la co-precipitación.

Una desventaja de este método es la dificultad para controlar el tamaño de partícula y la distribución de tamaños. Por lo general, una precipitación rápida sin control da como resultado partículas de gran tamaño. Sin embargo, el uso de surfactantes, el empleo sonoquímico, precipitación reactiva de alta gravedad, etc, aparecen como alternativas novedosas y viables para optimizar las características morfológicas del sólido precipitado

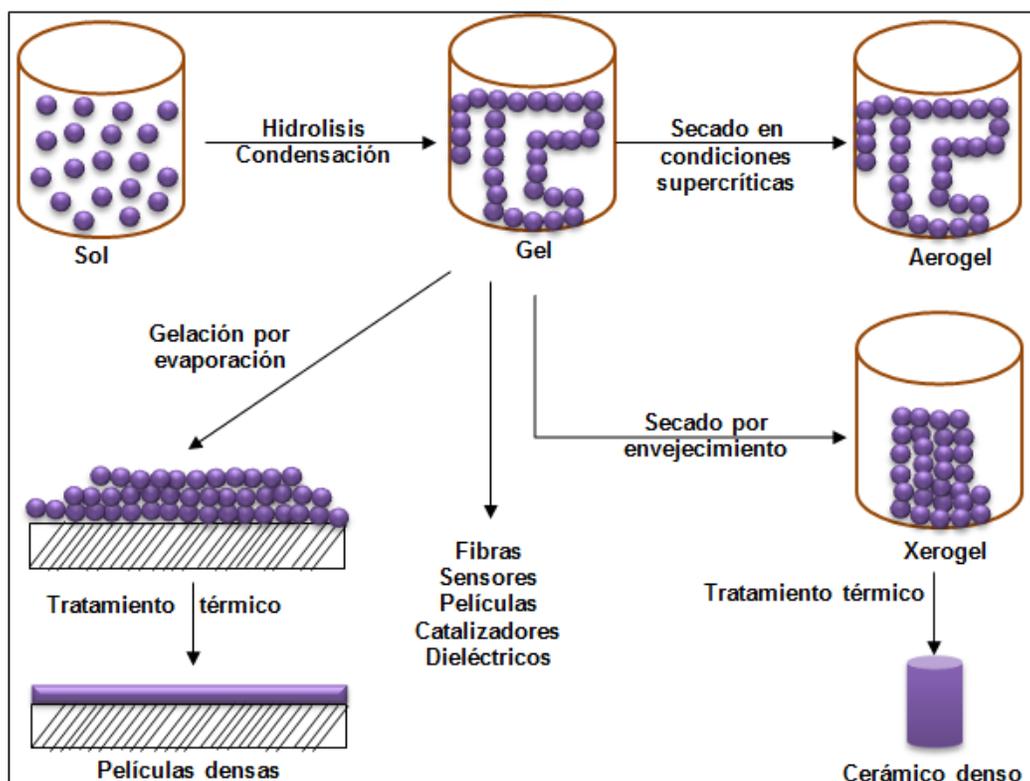
La síntesis por **sol-gel** es un método muy conocido en la preparación de nanoestructuras de cerámicos y óxidos metálicos, esta metodología se desarrolló hace más de 40 años como una alternativa para la preparación de vidrios y cerámicos a bajas temperaturas siendo su mayor ventaja, comparado con los métodos tradicionales tales como la reacción en estado sólido.

El proceso sol-gel ha sido mejorado y reorientado para obtener diversos materiales con tamaños de partícula del orden de nanómetros. Este proceso consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidas a través de reacciones simultáneas de hidrólisis y condensación [16].

El primer paso consiste en la selección de los precursores, los cuales pueden estar orientados hacia la formación de partículas coloidales o geles poliméricos. El proceso parte de una solución homogénea del alcóxido (compuestos metal-orgánicos cuya fórmula general es $M(OR)_n$, siendo R un grupo alquil, O un átomo de oxígeno y M un ion metálico u otro tipo de catión), solvente y catalizador, que puede ser un ácido o una base (este último puede o no ser usado); la primera etapa es la *hidrólisis* del alcóxido para obtener un sol (una suspensión coloidal de partículas sólidas inferiores a los 100 nm en un líquido).

La segunda etapa es la *condensación*, en la cual las partículas coloidales forman estructuras tridimensionales al irse eliminando el agua y el alcohol correspondiente de la reacción de hidrólisis; al final de esta etapa se forma un gel sólido más o menos compacto y denso, cuya estructura depende fuertemente de las velocidades relativas de la hidrólisis y la condensación. La tercera etapa es el *secado* del gel en la cual se elimina el disolvente.

Durante la etapa de secado se puede obtener como producto seco, un xerogel o un aerogel; el primero es obtenido por la evaporación del solvente y agua hacia la atmosfera, a este proceso se le conoce como envejecimiento; mientras que el aerogel se obtiene por secado a condiciones supercríticas para extraer el fluido (solvente). Finalmente, el producto seco es tratado térmicamente (películas, fibras o xerogeles) entre 500 y 800°C produciendo una fuerte densificación, para producir materiales sólidos con baja área superficial, este proceso se ilustra en el esquema 1.8 [17].



Esquema 1.8. Esquema general del proceso sol gel.

A pesar de las ventajas del proceso, también tiene algunas desventajas considerables, por ejemplo, a pesar de que el proceso se realiza a bajas temperaturas, el costo del mismo es relativamente alto, otra desventaja de este proceso es que aún no hay mucha relación entre el desarrollo tecnológico y la aplicación del proceso sol gel principalmente por que la escala de producción es limitada, el tiempo de procesamiento es largo además de requerir de un particular cuidado y control en la etapa de secado.

Otro método importante en la síntesis de nanoestructuras cerámicas y metálicas es el **depósito químico en fase vapor** (CVD), el cual implica la disociación y/o la reacción de los precursores en fase gaseosa dentro de un ambiente controlado dando como producto la formación de un sólido estable que es depositado sobre la superficie de un sustrato caliente. La reacción involucrada puede ser homogénea si se lleva a cabo en el seno del gas, dando lugar a partículas de diámetro muy pequeño que son depositadas por gravedad en el sustrato y heterogénea si se da en las cercanías del sustrato, dando lugar a la formación de una película o capa.

La versatilidad de la técnica de CVD ha dado lugar a un rápido crecimiento y se ha convertido en uno de los principales métodos de síntesis para la obtención de películas delgadas, recubrimientos y polvos con estructuras únicas. Esta técnica permite sintetizar materiales con alta pureza y con un control estructural a nivel atómico [18].

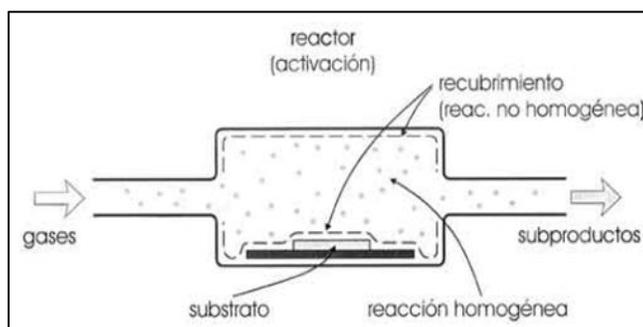
Los sistemas CVD constan principalmente de 3 componentes, los cuales son: sistema de suministro de gases del precursor, reactor y sistema de manejo de gas efluente. En general los procesos CVD involucran varias etapas: I) generación de reactantes gaseosos activos, ya sea por sublimación o por la introducción de gases reactivos; la activación de los precursores es un aspecto importante y necesario, ya que en condiciones normales de presión y temperatura la velocidad de reacción suele ser muy baja. Dependiendo del método empleado para la activación del precursor, es lo que distingue a las diferentes técnicas de CVD que pueden clasificarse en:

- a) CVD activado térmicamente
- b) CVD activado por plasma o descarga eléctrica
- c) CVD por radiación electromagnética

El segundo paso es el II) transporte de la fase gaseosa dentro del reactor. Una vez dentro del reactor, III) los precursores gaseosos activos reaccionan dentro de la fase gaseosa formando especies intermedias, durante esta etapa es importante determinar la temperatura de reacción.

Si esta temperatura es mayor a la temperatura de descomposición de las especies intermedias ocurre una reacción homogénea donde estas especies sufren una descomposición o reacción formando polvos y subproductos que son arrastrados hacia afuera del reactor; los productos son polvos depositados sobre el sustrato por gravedad y por lo tanto tiene muy poca adherencia sin embargo bajo presión de vacío se obtienen películas adherentes.

Por otro lado si la temperatura está por debajo de la temperatura de descomposición de las especies intermedias, estas se difunden a través de una capa límite cerca del sustrato, para después ser IV) absorbidas en el sustrato para una posterior V) reacción heterogénea en la interface gas-sólido generándose subproductos. VI) Los depósitos son difundidos a lo largo del sustrato formando centros de cristalización y crecimiento de la película, VII) la remoción de los subproductos de la capa límite por difusión y/o convección y finalmente hacia afuera del reactor. El esquema 1.9 muestra los pasos del proceso de CVD.



Esquema 1.9. Esquema general del proceso de depósito químico en fase vapor (CVD) [19].

El método de CVD tiene algunas ventajas importantes entre las que se encuentran:

- Producción de materiales altamente densos y puros.
- Producción de películas uniformes con buena reproducibilidad.
- Capacidad de controlar la estructura cristalina, morfología y orientación mediante el control de los parámetros.
- Costo de procesamiento bajo.
- Flexibilidad en el uso de un amplio rango de precursores.
- Temperaturas de deposición bajas.

Por otro lado, el método de CVD también tiene algunas desventajas como:

- Dificultad de procesamiento de materiales multicomponentes con un buen control de la estequiometría.
- Uso de reactores y sistema de vacío sofisticados.
- Peligros químicos debido a los gases formados, los cuales pueden ser tóxicos, corrosivos, inflamables o explosivos.

Las microemulsiones de micelas directas o invertidas son otro tipo de métodos de síntesis para la obtención de nanoestructuras metálicas.

La síntesis de nanoestructuras metálicas usando **microemulsiones invertidas o micelas invertidas (W/O agua en aceite)** resulta ser viable y atractiva ya que se puede sintetizar nanoestructuras con una distribución de tamaños estrecha, además de controlar fácilmente el tamaño y forma de las mismas; esta técnica se ha usado para preparar nanoestructuras de aleaciones metálicas, metales magnéticos y estructuras core-shell.

Las microemulsiones invertidas consisten en gotas acuosas con diámetros entre 2 -20 nm encapsuladas por moléculas de surfactante y rodeadas por una fase oleosa (disolventes orgánicos o aceites), estas son usadas como micro-reactores blandos en la síntesis de los materiales.

Las microemulsiones poseen propiedades intermedias entre las micelas (que contienen aceites disueltos) y las emulsiones, por lo que son termodinámicamente estables, algunas de las características distintivas entre las emulsiones y las microemulsiones se muestran en la tabla 1.3.

Tabla 1.3 Características de las microemulsiones.

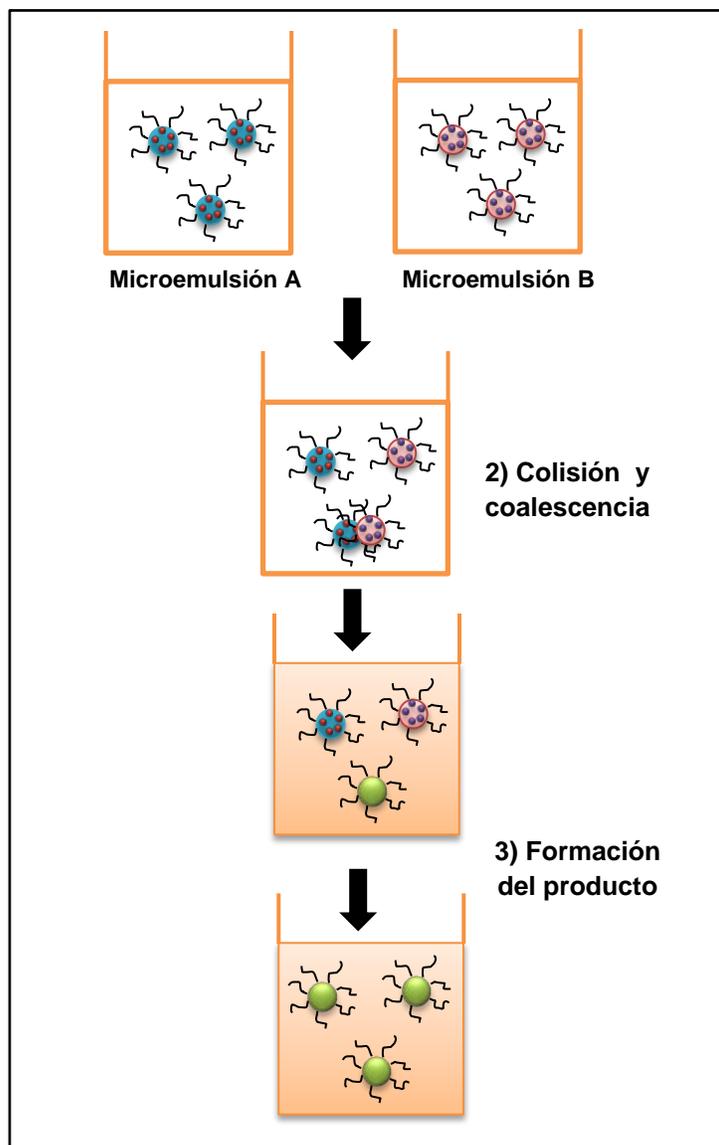
Características	Emulsión	Microemulsión
Aspecto	Opaca	Transparente
Dispersión de la luz	Si	Muy poco
Tamaño de la gota	$>1\mu\text{m}$	$<0.1\mu\text{m}$
Formación	Homogenización	Espontánea
Estabilidad termodinámica	No	Si

En la formación de las micelas, las propiedades de las moléculas del surfactante son determinantes. Los surfactantes son moléculas anfifílicas, es decir, presentan una cabeza con un grupo polar y una cola apolar, cuando se dispersan en la fase oleosa se auto-asocian dando lugar a una fase en equilibrio que depende de las interacciones intra e intermoleculares y también de consideraciones entrópicas. En las microemulsiones invertidas la orientación de las moléculas de surfactante es contraria a las microemulsiones acuosas (O/W) [20]. Cuando los surfactantes son incorporados en mezclas inmiscibles de aceite y agua, sus moléculas se pueden localizar en la interface agua/aceite lo cual favorece termodinámicamente al sistema.

La formación de estructuras en las micelas invertidas se puede lograr mediante dos formas; I) en el enfoque de una sola microemulsión, una única microemulsión es preparada y subsecuentemente los precursores o reactivos son agregados, difundiéndose a través de la fase oleosa hacia las micelas que contienen una sustancia reaccionante. Una segunda ruta de procesamiento de estructuras, II) es mediante multi-microemulsiones; teniendo la ventaja de preparar dos o más microemulsiones por separado con la misma relación agua/surfactante/aceite donde cada una de estas contiene a uno de los precursores o reactivos. Después de mezclar las microemulsiones, la formación de estructuras ocurre por el intercambio intermicelar de los reactivos, este proceso se ilustra en el esquema 1.10 [7].

Algunos de los factores decisivos que influyen en las propiedades de las micelas y del producto obtenido son; la relación molar agua-surfactante, temperatura, tipo y concentración del surfactante, el solvente y la presencia de electrolitos; así mismo la cantidad de agua tiene un efecto directo en el tamaño de las micelas y por lo tanto en el tamaño de las estructuras obtenidas.

Aunque la síntesis de nanoestructuras usando micelas invertidas es un método simple y no requiere de un equipo especial o costoso, tiene ciertas desventajas. Primero, la distribución del tamaño de las nanoestructuras es estrecha, de lo cual significa que los coloides monodispersos pueden ser obtenidos solo después conocer la concentración micelar crítica. Otro importante problema es que las reacciones en microemulsiones invertidas se llevan a cabo a una temperatura relativamente baja ($<100^{\circ}\text{C}$) y algunas nanoestructuras principalmente las de metales magnéticos, no cristalizan a temperatura ambiente por lo que los materiales sintetizados tienen mala cristalinidad.



Esquema 1.10. Esquema general del proceso de síntesis de estructuras a través de multi-microemulsiones

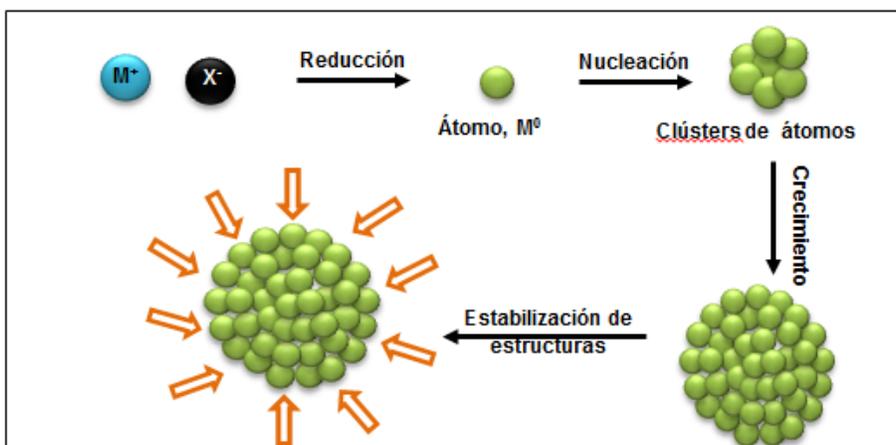
Por otra parte la **reducción de sales de metales de transición** es un método ampliamente usado para la síntesis de nanoestructuras metálicas.

Esta metodología de preparación de materiales metálicos nanométricos, se basa en la reducción de la sal metálica al correspondiente átomo metálico de valencia cero: después de la reducción, los átomos actúan como centros de nucleación dando lugar a aglomerados (clusters) cuyo crecimiento es constante a medida que se mantenga el suministro de átomos.

Debido a que las estructuras formadas en la solución son inestables, estas tienden a aglomerarse hasta llegar al estado masivo debido a las fuerzas de Van der Waals existentes entre ellas, para evitar la aglomeración se requiere incorporar al medio de reacción sustancias estabilizadoras que generen fuerzas repulsivas entre las partículas.

Algunos de los agentes reductores que se han usado en este método de síntesis son; gases tales como hidrógeno o monóxido de carbono; hidracina, hidruros o sales tales como borohidruro de sodio y citrato de sodio, entre otras. Aunque en soluciones acuosas el agente reductor debe ser adicionado o generado *in situ*, en sistemas no acuosos el solvente y el agente reductor pueden ser uno solo. Por ejemplo, los alcoholes son fáciles de oxidar y pueden tener esta doble función [21]. Los estabilizantes comúnmente usados en esta técnica son polímeros como PVP (polivinilpirrolidona), PVA (polivinilacetato), alcoholes, tioles y sales de amonio, entre otros.

El mecanismo de formación de nanoestructuras se resume en las siguientes etapas; a) reducción de la sal metálica al átomo metálico, b) los átomos metálicos chocan entre sí y con sub-clústers que ya se han formado en el medio generando un c) crecimiento continuo de los clústers hasta la formación de las estructuras. Debido a la poca estabilidad de los clusters en el medio es necesario d) la estabilización de las partículas. Turkevich propuso un mecanismo para la formación de los clústers cuyos pasos son; nucleación, crecimiento y aglomeración, tal como se muestra en el siguiente esquema.



Esquema 1.11. Esquema general del proceso de síntesis de estructuras a través reducción de sales de metales de transición

Las velocidades de nucleación y crecimiento dependen de la probabilidad de colisión entre átomo-átomo, átomo-núcleo y núcleo-núcleo. Las colisiones átomo-átomo son responsables de la nucleación, mientras que las colisiones átomo-núcleo y núcleo-núcleo son las responsables del crecimiento.

El uso del método de reducción de sales en la síntesis de nanoestructuras tiene ventajas importantes, entre las que se encuentran; facilidad de implementación y reproducibilidad, las partículas son homogéneas y de tamaño del orden de los nanómetros, la estructura, el tamaño y la forma de las estructuras se pueden modificar controlando parámetros como el tipo de reductor usado, tiempo de reacción, temperatura, concentración del precursor y agitación, entre otros; se pueden preparar partículas mono-metálicas y multi-metálicas [22].

El último proceso común en la síntesis de nanoestructuras de óxidos metálicos es el **método hidrotermal**, esta técnica ha sido de gran interés en los últimos 10 años. El término hidrotermal es de origen puramente geológico, el cual fue empleado por primera vez por el geólogo británico Sir Roderick Murchinson (1792-1871) para describir la acción del agua a elevada temperatura y presión en la formación de varias rocas y minerales. Este método de síntesis se abordará con detalle en la sección posterior.

1.3 Métodos de síntesis de BiOCl

Los compuestos de bismuto han despertado interés entre los científicos en los últimos 50 años, debido a sus excelentes propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, luminiscentes, catalíticas e industrialmente por ser un excelente pigmento; estas propiedades pueden optimizarse con el uso de nanoestructuras de una y dos dimensiones (1D y 2D).

Al BiOCl se le ha dado una atención considerable debido a sus prometedoras aplicaciones industriales en áreas como, catálisis, fotocatalisis, materiales ferroeléctricos y pigmentos, entre otros. Varios métodos de síntesis para micro y nanoestructuras de oxihaluros de bismuto (BiOX X=Br, Cl, I) han sido reportados en la literatura, para el BiOCl se pueden mencionar métodos como sonoquímico, micelas invertidas, método hidrotermal y solvotermal y síntesis en fase vapor a bajas temperaturas, entre otros. Algunos otros métodos se muestran en la tabla 1.4 [23].

En este trabajo se propone la síntesis de nanoestructuras mediante el método hidrotermal y solvotermal con el uso de agentes estabilizantes orgánicos. El método hidrotermal ha sido muy popular en los últimos 15 años, este término es puramente geológico empleado para describir la acción del agua a elevada temperatura y presión en los cambios que en la corteza terrestre conducen a la formación de varias rocas y minerales.

A pesar del interés en la síntesis hidrotermal, este método no tiene una definición uniforme entre los científicos. Usualmente, el término hidrotermal es referido a las reacciones heterogéneas en presencia de solventes acuosos o mineralizadores bajo condiciones de presión y temperatura altas para disolver y recrystalizar materiales que son relativamente insolubles bajo condiciones normales. Rabenau en 1985 definió la síntesis hidrotermal, como reacciones heterogéneas en medio acuoso arriba de los 100°C y 1 bar. Yoshimura en 1994 definió a la síntesis hidrotermal como reacciones que ocurren en condiciones de alta temperatura y presión (>100 °C, >1 atm) en solución acuosa y sistemas cerrados.

Método de Síntesis	Estabilizante	Morfología	Tamaño	Referencia		
M e d i o A c u o s o	Microemulsiones "Micelas invertidas" n-heptano y Marlophen NP5	Esferas	3-22 nm de diámetro	[7]		
	Cristales líquidos liotrópicos	Estructuras triangulares	100 nm de ancho y 250 nm de largo	[25]		
	Cristales líquidos liotrópicos	Polivinilpirrolidona	Platos	200-500 nm de longitud en el plano y grosores de 10-30 nm	[6]	
			Hojas	2-50 µm en el plano y grosores de 40 a 80 nm		
	Precipitación	-----	Aglomerados irregulares	----	[26]	
		-----	Hojas	690 nm promedio de longitud en el plano	[27]	
		Lisina	Organizaciones de platos (tipo flores)	1.2 µm de diámetro en promedio	[28]	
		Polivinilpirrolidona y ácido cítrico	Organizaciones de hojuelas	----	[29]	
		Hidrólisis	Acetilacetona	Hojuelas	----	[30]
			-----	Organizaciones de platos	100 nm de grosor de los platos	[31]
	-----	Organizaciones de estructuras hexagonales	100 nm de diámetro	[32]		
	Hidrotermal	-----	Tipo platos	100-300 nm de longitud en el plano	[13]	
		Hexadecilamina	Laminas	----	[33]	
-----		Cintas	100-250 nm de ancho y largo del orden de las micras	[34]		
Dodecilsulfato sódico (SDS)		Rectángulos	80 nm de grosor, 0.25-0.75 µm de ancho y 0.35-1 µm de largo en promedio	[35]		
Manitol		Estructuras cuadradas	20-30 nm de espesor y 100-200 nm de ancho	[11]		
Solvotermal sobre sustratos de óxido de estaño dopados con flúor (FTO)		Hojas	50-100 nm de grosor	[36]		
Solvotermal	Etilenglicol	Esferas	1-3 µm de diámetro	[37]		
	-----	Laminas cuadradas	1 µm ancho y largo en promedio	[38]		

Tabla 1.4. Métodos de síntesis y agentes estabilizantes empleados en la síntesis de BiOCl, morfología y tamaños evaluados.

Método de Síntesis	Estabilizante	Morfología	Tamaño	Referencia
Reducción en alcohol	-----	Organizaciones esféricas de hojas	1-2 μm de diámetro	[39]
Sol gel: Asistido mediante sustratos porosos de óxido de aluminio anodizado (AAO)		Alambres (Nonowires)	100 nm de diámetro y longitudes de 2-6 μm	[40]
Ionotermal mediante el uso de líquido iónico		Organizaciones de platos	14-32 nm de grosor	[23]
		Organizaciones de hojuelas	-----	
Transporte químico en fase vapor (CVT)		Cintas	5-30 nm de grosor, 100-200 nm de ancho y 1-2 μm de largo	[10]
		Organizaciones de hojuelas (tipo flores)	1-2 μm de diámetro	
		Plaquetas	300-500 nm de grosor, ancho y largo del orden de las micras	
Sonoquímica	-----	Laminas cuadradas	20-30 nm de grosor, 1-4 μm ancho y largo	[41]
Surfactant-assisted method	Dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT)	Organizaciones semiesféricas de platos (180°C)	30-70 μm de diámetro de las organizaciones	[42]
		Organizaciones semiesféricas de platos (400°C)	50-100 μm de diámetro de las organizaciones	
		Cintas (500°C)	Tamaños irregulares	
		Cintas (600°C)	Longitudes mayores a 100 μm	

Continuación tabla 1.14. Métodos de síntesis y agentes estabilizantes empleados en la síntesis de BiOCI, morfología y tamaños evaluados.

El término hidrotermal aplica al uso de agua como solvente, sin embargo la técnica ha tenido grandes avances y se han utilizado con mayor frecuencia otros medios líquidos como disolventes orgánicos; por lo que un término más general entre los químicos para este tipo de síntesis es *síntesis solvotermal* que agrupa a las reacciones químicas en presencia de solventes no acuosos en condiciones supercríticas o muy cercanas a las condiciones supercríticas [24].

De acuerdo al tipo de solvente usado en la síntesis, sus propiedades físicas y químicas específicas así como su poder de solvatación, comprensibilidad y el transporte de masa del solvente, se puede esperar que se tengan diferentes tipos de reacciones como:

- Síntesis de nuevas fases o nuevos complejos
- Crecimiento de cristales de compuestos inorgánicos

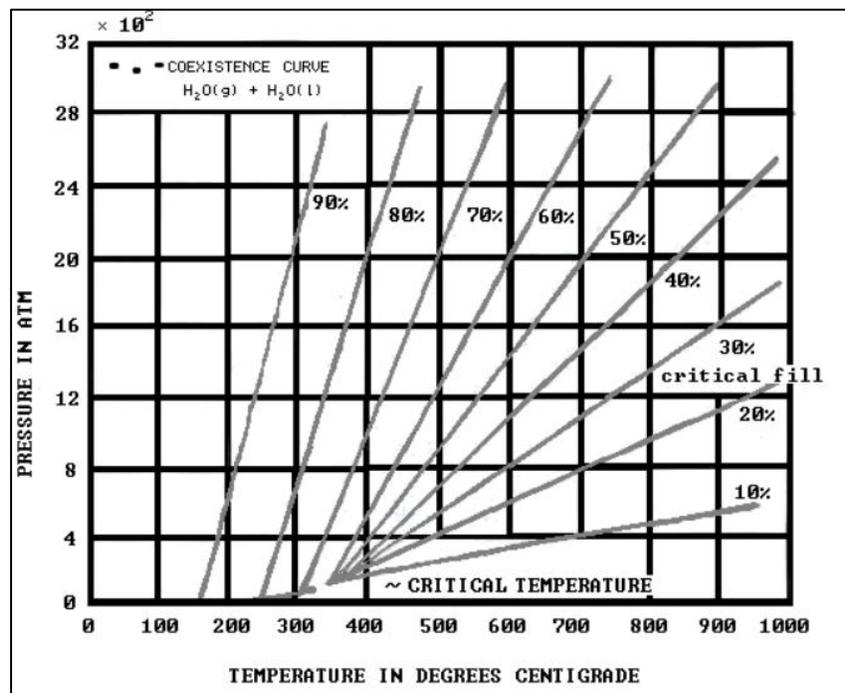
- Preparación de materiales finamente divididos y microcristales, nanocristales con tamaño y forma definidos para aplicaciones específicas.
- Lixiviación de minerales en extracción de metales

Así, la síntesis hidrotermal ha sido usada para sintetizar un gran número de compuestos como óxidos, sulfuros, haluros, zeolitas. Durante las últimas dos décadas este método ha sido explorado para la síntesis de óxidos con tamaño y forma específica.

El objetivo de la técnica es lograr disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales. El agua a presiones elevadas experimenta una disociación mayor que a presión ordinaria, por lo que en estas condiciones el agua como anfótero se comportara como un ácido y una base fuerte, capaz de ataques ácido-base agresivos, además el agua en estas condiciones suele actuar como un agente reductor.

Dentro del sistema también se pueden añadir mineralizadores tanto básicos como ácidos, oxidantes o reductores, agentes complejantes y no menos importante la adición de especies utilizables como “platillas” (polímeros, aminas, etc.) cuyo fin es nuclear el producto en su entorno y generar cavidades o porosidades “a la medida” para obtener geometrías definidas.

La presión existente en condiciones de trabajo hidrotermales está determinada por el grado de llenado de la autoclave y la temperatura, en 1950 Kennedy publico los datos PVT del agua orientados a esta técnica en gráficos conocidos como diagramas de Kennedy (Ver esquema 1.12). En este diagrama se puede observar que a porcentajes altos de llenado se pueden lograr presiones de cientos de atmosferas a bajas temperatura [43].



Esquema 1.12. Diagrama de Kennedy: Presión como función de la temperatura y el porcentaje de volumen de agua en la autoclave.

Una ventaja importante del uso de condiciones hidrotermales en la síntesis de compuestos, es el efecto que tiene sobre la reactividad y la solubilidad de los sólidos inorgánicos y diversos compuestos; una segunda ventaja, la reactividad de agentes usualmente insolubles puede mejorarse dando como consecuencia que una gran cantidad de reacciones lentas en condiciones normales, puedan ser llevadas a cabo en condiciones hidrotermales con facilidad.

En el caso de la síntesis de BiOCl en condiciones hidrotermales, no se tiene una gran cantidad de reportes del uso de platilla (agentes estabilizantes) así como tampoco se tienen reportes en condiciones solvotermales, sin embargo, los pocos reportes muestran el uso de cantidades relativamente grandes de estabilizante y temperaturas de síntesis en un rango entre 140 a 210 °C, por lo que este trabajo propone la síntesis de BiOCl con cantidades por debajo de las reportadas y temperaturas de reacción menores a 180 °C que serán determinadas de acuerdo al tipo de agente estabilizante usado; logrando un método de síntesis capaz de ser escalado industrialmente y que sea amigable con el medio ambiente, obteniendo estructuras con morfología y tamaño definido que dependerán del agente empleado.

1.4 Tipos de estabilización de nanoestructuras

Una de las principales características que se mencionaron de las nanoestructuras; desafortunadamente, es que son termodinámicamente inestables y tienden a aglomerarse, por lo que un aspecto crucial es la manera por el cual las nanoestructuras son estabilizadas en un medio dispersante.

Las fuerzas de Van der Waals son las responsables de la atracción entre partículas; la usencia de fuerzas de repulsión provoca la aglomeración de las estructuras; en consecuencia con el uso de agentes estabilizantes se puede inducir una fuerza repulsiva opuesta a las fuerzas de Van der Waals para obtener nanoestructuras estables en solución. En general los mecanismos de estabilización son descritos en la teoría DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) y se pueden clasificar en dos categorías que son [5]:

- Estabilización por cargas
- Estabilización estérica

Se sugiere cuatro tipos de estabilización, entre los que se encuentran, I) estabilización electrostática por la adsorción de aniones en la superficie, II) estabilización estérica por la presencia de grupos voluminosos, III) combinación de los dos tipos de estabilización y IV) estabilización por ligando [15].

La **estabilización electrostática** se puede dar cuando un sólido se encuentra en un solvente polar o en una solución electrolítica, las partículas pueden adquirir carga superficial. Una superficie cargada puede generarse mediante uno o más de los siguientes mecanismos:

- a) Adsorción selectiva de iones
- b) Disociación de la superficie de especies cargadas

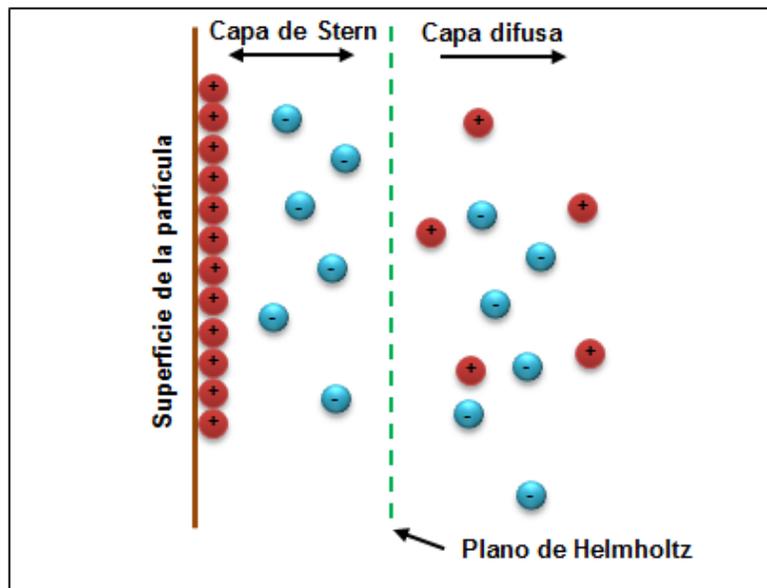
- c) Sustitución isomórfica de iones
- d) Acumulación o agotamiento de electrones en la superficie
- e) Adsorción física de especies cargadas sobre la superficie

Para cualquier superficie sólida en un medio dado, una densidad de carga eléctrica superficial o potencial de electrodo, E , puede ser estabilizada y este proceso es descrito por la ecuación de Ernest. La carga superficial en óxidos se debe principalmente a la disolución selectiva o deposición de iones; los iones adsorbidos sobre la superficie del sólido determinan la carga de la misma.

Cuando la densidad de carga superficial de un sólido es estabilizada, habrá una fuerza electrostática entre la superficie del sólido y las especies cargadas en la proximidad. La distribución de iones y contra-iones en el medio son contralados principalmente por la combinación de las siguientes fuerzas:

- a) Fuerzas electrostáticas
- b) Fuerzas entrópicas o de dispersión
- c) Movimiento Brawniano

Compuestos iónicos como haluros, carboxilatos y polioxianiones en disolución pueden generar estabilización electrostática. La adsorción de estas especies y sus relativos contra-iones sobre la superficie generan una doble capa eléctrica. Para explicar de forma más detallada la doble capa, supongamos una partícula del orden de los nanómetros, cargada negativamente e inmersa en un medio electrolítico los iones positivos, forman una capa fuertemente adsorbida en la superficie de la partícula. Esta capa es llamada **capa de Stern**. Los iones positivos que no pueden ser adsorbidos, a pesar de ser atraídos por las partículas negativas, debido a la repulsión ejercida por la capa de Stern y por otras partículas positivas, se ubican en las cercanías de la partícula creando una atmósfera cargada, denominada **capa difusa**.



Esquema 1.13. Esquema general de la doble capa eléctrica.

La capa eléctrica tendrá una alta concentración de contra-iones en la cercanía de la superficie de la partícula, que decrecerá gradualmente con la distancia, hasta alcanzar un equilibrio con la concentración de iones negativos y positivos en el seno de la solución. La capa de Stern y la capa difusa constituyen la llamada **doble capa eléctrica o capa doble de Helmholtz**. El espesor de esta capa dependerá de la concentración de los iones en solución y de su naturaleza (Esquema 1.13).

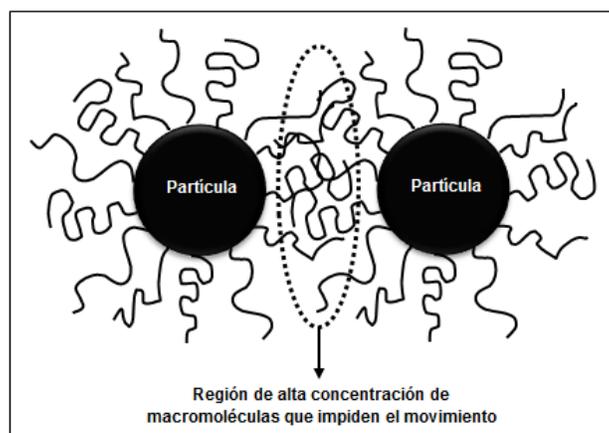
La formación de la doble capa eléctrica da como resultado una repulsión coulombiana o electrostática entre partículas. Si el potencial eléctrico asociado con la doble capa es suficientemente grande, entonces la repulsión electrostática evita la aglomeración de las partículas.

Las partículas estabilizadas por repulsión electrostática son muy sensibles a cualquier fenómeno capaz de distorsionar la doble capa eléctrica, tales como fuerzas iónicas o movimiento térmico. Por lo que estos parámetros son críticos para lograr una estabilización electrostática efectiva [21]

El segundo tipo de estabilización por el cual se puede prevenir la aglomeración de nanopartículas está basado en **efectos estéricos**. Este método de estabilización usa macromoléculas como polímeros u oligómeros; la adsorción de estas moléculas sobre la superficie de las partículas provee una capa protectora.

Los polímeros anfifílicos son ampliamente usados, debido a que estos se coordinan de manera efectiva con la superficie de las partículas y al mismo tiempo es solvatado adecuadamente por el disolvente. Antes de la síntesis de polímeros sintéticos, se usaron polímeros naturales como la gelatina y el agar para estabilizar algunos sistemas. Entre los polímeros sintéticos de mayor uso se encuentran los polímeros vinílicos con grupos polares como el polivinilpirrolidona (PVP) y acetato de polivinilo (PVA).

La forma en la que estas macromoléculas previenen la aglomeración, se debe principalmente a la restricción de movimiento que genera la adsorción de las macromoléculas sobre la superficie de las partículas (Ver esquema 1.14), creando un decremento en la entropía y un incremento en la energía libre logrando un sistema estable termodinámicamente.



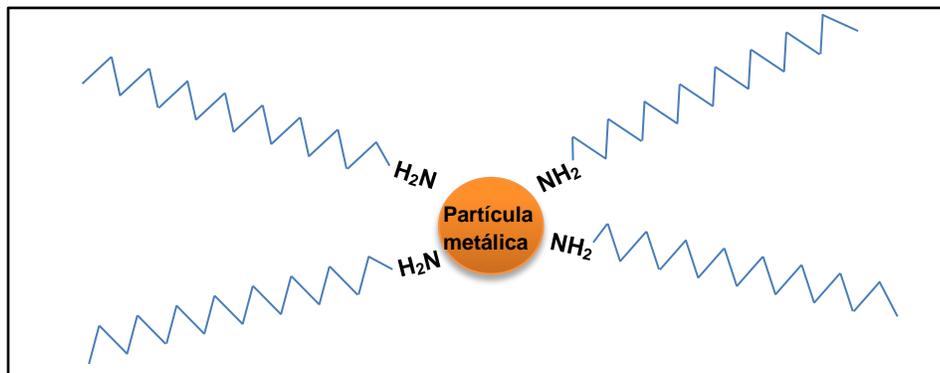
Esquema 1.14. Esquema general de estabilización estérica.

Uno de los parámetros importantes que modifica la estabilidad de las partículas en estos sistemas es el grosor de la capa protectora que depende de la longitud de la cadena del polímero y la concentración del mismo.

La estabilización estérica tiene algunas ventajas importantes, una de ellas es que a diferencia de la estabilización electrostática que se lleva en soluciones acuosas, esta se puede llevar a cabo tanto en sistemas orgánicos como en sistemas acuosos. Los sistemas estabilizados por efecto estérico son menos sensibles a perturbaciones en el medio en comparación con los sistemas estabilizados electrostáticamente.

En partículas nanométricas la combinación de los dos tipos de estabilización, electrostática y estérica, constituyen la estabilización **electroestérica**. Para lograr este tipo de estabilización generalmente se utilizan surfactantes iónicos y algunos polioxianiones; estos grupos contienen un grupo de cabeza polar capaz de generar una doble capa eléctrica y una cadena lipófila capaz de generar una repulsión estérica.

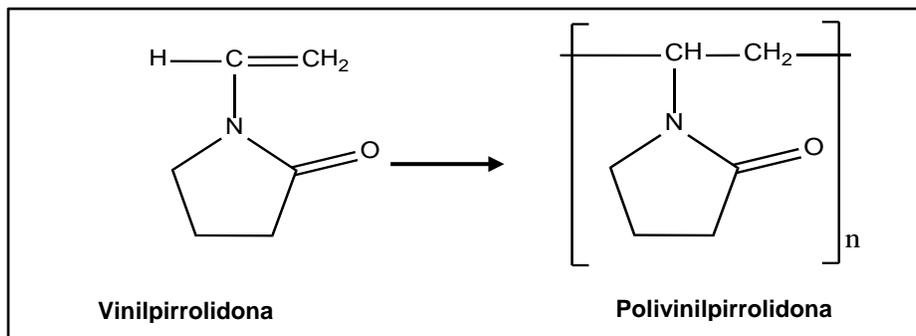
Finalmente la **estabilización por ligando o por solvente**, requiere del uso de compuestos como tioles, aminas o monóxido de carbono (ligandos tradicionales); estos compuestos se coordinan con las partículas nanométricas evitando la aglomeración de las mismas (esquema 1.15). También se ha reportado que algunos solventes como tetrahidrofurano o tioéteres han logrado estabilizar partículas sin la presencia de estabilizantes electrostáticos o estéricos [44].



Esquema 1.15. Esquema general de estabilización por ligando con amina

Los estabilizantes propuestos en este trabajo son polivinilpirrolidona (PVP), dextrosa anhidra y etilendiamina. La polivinilpirrolidona (PVP) también llamada polividona o povidona es un polímero soluble en agua y en solventes polares, formado por cadenas de vinilpirrolidonas. El monómero es cancerígeno y tóxico sin embargo el polímero es completamente inocuo; en el esquema 1.16 se puede observar su estructura química [45].

El PVP es sintetizado mediante la polimerización por radicales libres de la *N*-vinil-2-pirrolidona; fue sintetizado por primera vez en 1938 por Walter Reppe y patentado por BASF en 1939, la PVP fue inicialmente utilizada como expansor del plasma sanguíneo y más tarde en una gran variedad de áreas como en medicina, cosmética, farmacéutica y procesos industriales [46].



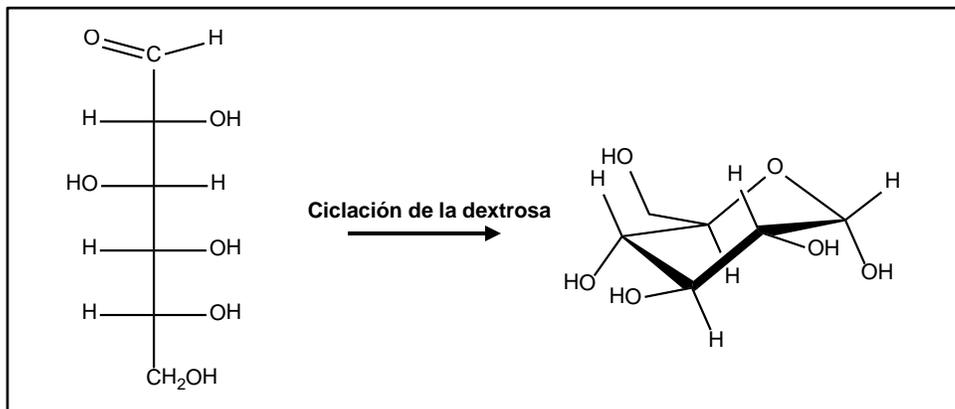
Esquema 1.16. Estructura molecular de la polivinilpirrolidona

La polivinilpirrolidona ha sido ampliamente usada como estabilizador en la síntesis de nanopartículas metálicas, debido a su baja toxicidad, buena solubilidad y por ser un buen dispersante. Se tiene reportado que la PVP juega un papel importante en el control del tamaño de partícula y en la distribución de tamaño, sin embargo hay pocas investigaciones acerca del mecanismo de protección de la PVP [47-48]. Zhang et al, analizaron el posible modo de protección de la PVP sobre partículas de plata, en su reporte el mecanismo de protección es dividido en tres etapas las cuales son; primero, la PVP dona un par de electrones de los átomos de oxígeno y nitrógeno a los iones metálicos para formar un complejo coordinado con los mismos. Segundo, la PVP promueve la nucleaciones de los iones metálicos y tercero, la PVP evita la aglomeración de las partículas metálicas como resultado del efecto estérico [49]. También se tienen otros reportes de la obtención de nanopartículas de plata [50] y oro [51] con el uso de la PVP como estabilizante por diferentes métodos.

Por otra parte la dextrosa anhidra o glucosa anhidra es un monosacárido o una hexosa con un grupo carbonilo en el extremo, su fórmula química es $C_6H_{12}O_6$. En condiciones normales de presión y temperatura es un polvo cristalino blanco completamente soluble en agua, este compuesto no es considerado nocivo para el ser humano o para el medio ambiente [52]. Industrialmente la glucosa se obtiene por la hidrólisis enzimática de almidón de maíz o trigo (ver esquema 1.17).

La dextrosa es ampliamente usada en la industria alimenticia como edulcorante, como reconstituyente nutricional y de fluidos, excipiente y estabilizante en sueros fisiológicos, entre otros. Como se mencionó anteriormente existen un gran número de métodos para sintetizar nanoestructuras, sin embargo muchos de estos han ignorado el impacto ambiental al usar grandes cantidades de energía o químicos peligrosos; durante el siglo XXI se han buscado procesos de síntesis amigables al medio ambiente.

Los compuestos químicos basados en azúcar se han usado en el desarrollo de nuevos monómeros, polímeros y aditivos, por ejemplo, el isosorbide un compuesto derivado de la glucosa puede ser aplicado como humectante, como base de termoplásticos y como plastificante, entre muchas otras aplicaciones [53].

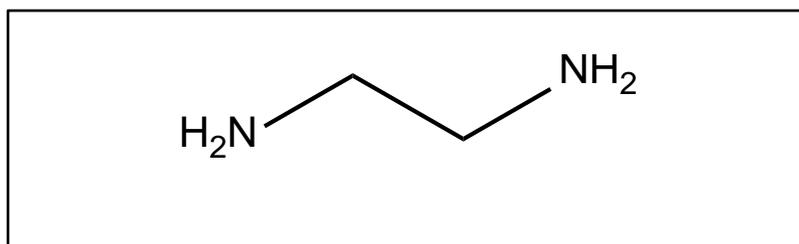


Esquema 1.17. Estructura molecular de la dextrosa anhidra.

A pesar del estudio de la química de los compuestos base azúcar, se tiene pocos reportes del uso de estos en la síntesis de nanoestructuras; Andrew Carkner (2008) reportó el uso de glucosa como agente reductor en la síntesis de nanopartículas de plata y níquel, sin embargo no se ha encontrado algún reporte del uso de glucosa como estabilizante [54].

Finalmente la etilendiamina es una amina primaria con dos grupos amino, a condiciones normales es un líquido espeso incoloro o ligeramente amarillento con olor amoniacal, completamente soluble en agua y compuestos polares. Industrialmente se tienen diferentes formas de producción, la principal es la reacción de etileno y amoniaco a 100°C. La etilendiamina es inflamable y es considerado un compuesto nocivo en contacto con la piel y por ingestión [55].

La etilendiamina se emplea como solvente, emulsificante, estabilizante, inhibidor y como agente. Se tiene reportado su uso como agente estabilizante en la síntesis de nanopartículas metálicas, donde se sigue la formación de complejos coordinados entre la etilendiamina y las partículas metálicas [56-57]. En el siguiente esquema se puede observar su estructura química.



Esquema 1.18. Estructura molecular de la etilendiamina.

1.5 Hipótesis

El uso de agentes estabilizantes orgánicos como, polivinilpirrolidona, dextrosa anhidra o etilendiamina en la síntesis de oxiclورو de bismuto por método hidrotermal y solvotermal, inducirán a la formación de nanoestructuras con morfología controlada y cristalinas. Las nanoestructuras del oxiclورو de bismuto (BiOCl), pueden competir como fotocatalizadores con el ZnO.

1.6 Objetivos

1.6.2 Objetivo General

- Sintetizar estructuras nanométricas de oxiclورو de bismuto (BiOCl), en presencia de agentes orgánicos estabilizantes (polivinilpirrolidona, dextrosa anhidra o etilendiamina) y caracterizarlas morfológica y estructuralmente.

1.6.3 Objetivos Específicos

- Emplear polivinilpirrolidona, dextrosa o etilendiamina, en bajas concentraciones, como agentes estabilizantes orgánicos, en la síntesis del oxiclورو de bismuto (BiOCl) por los métodos solvotermal e hidrotermal.
- Establecer las características estructurales de los productos obtenidos, por medio de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de infrarrojo (FTIR), dando seguimiento a los grupos funcionales contenidos en los estabilizantes empleados
- Examinar el efecto morfológico y dimensional del medio de reacción, de las estructuras obtenidas de BiOCl.
- Evaluar el efecto de la concentración de los estabilizantes en el tamaño y la morfología de las estructuras de BiOCl.
- Evaluar el efecto del tiempo de reacción en la morfología y tamaño de las estructuras de BiOCl.

CAPITULO 2: EXPERIMENTACIÓN

2.1 SÍNTESIS DE OXICLORURO DE BISMUTO (BiOCl)

El oxiclورو de bismuto fue sintetizado por los métodos, hidrotermal y solvotermal en un reactor Fisher-Porter empleando diferentes agentes estabilizantes orgánicos. Las condiciones de síntesis fueron propuestas en base a los trabajos reportados por X.Y. Chen y colaboradores [58, 59] así como por Zhou y colaboradores [33] con modificaciones propuestas para mejorar los resultados.

Los métodos de síntesis se eligieron debido a la facilidad de implementación ya que se demostró que no se requiere equipo especial para llevar a cabo las síntesis. En la síntesis hidrotermal o solvotermal se emplea un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón, sin embargo en este trabajo se propone el uso de un reactor de vidrio Fisher-Porter que resiste hasta 5 atmósferas de presión. El reactor Fisher-Porter es de menor costo y mayor accesibilidad en comparación con los reactores de acero inoxidable. Los agentes estabilizantes se eligieron con base a los buenos resultados obtenidos en el grupo de trabajo con nanoestructuras metálicas, además de su baja toxicidad.

2.1.1 Síntesis de BiOCl por el método hidrotermal en presencia de agentes estabilizantes.

El BiOCl fue sintetizado por el método hidrotermal empleando los reactivos listados en la tabla 2.1. La síntesis de BiOCl por este método fue realizada en presencia de agentes estabilizantes para controlar el tamaño, morfología y evitar la aglomeración de las estructuras obtenidas; los agentes estabilizantes utilizados fueron polivinilpirrolidona (PVP), dextrosa anhidra y etilendiamina.

Para la obtención de BiOCl por el método hidrotermal el procedimiento de síntesis consistió en lo siguiente: el BiCl_3 fue disuelto en 20 mL de agua desionizada a temperatura ambiente, bajo agitación constante se agregó NH_4OH en solución como fuente de oxígeno y para ajustar el pH; bajo estas condiciones el sistema se mantuvo por 20 minutos obteniéndose una suspensión blanca. Una vez transcurrido este tiempo se agregó el agente estabilizante bajo agitación continua para promover la homogeneidad del sistema y se mantuvo en estas condiciones por 40 minutos.

Tabla 2.1. Reactivos y agentes estabilizantes usados en la síntesis de BiOCl por método hidrotermal.

	Nombre	Fórmula química	Proveedor	Pureza [%]
Reactivos	Cloruro de bismuto (III)	BiCl_3	Sigma-Aldrich	98
	Hidróxido de amonio	NH_4OH	Baker	28
Agentes estabilizantes	Polivinilpirrolidona (PVP)	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_x$	Sigma-Aldrich	100
	Dextrosa anhidra	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	J. T. Baker	99
	Etilendiamina	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	Fluka Analytical	99.5

La cantidad de PVP empleada fue establecida en porcentaje en masa respecto a la masa de bismuto, esto debido a que este agente estabilizante es un polímero y es común el empleo de estas unidades. Por otro lado, en el caso de dextrosa anhidra y etilendiamina las unidades empleadas son equivalentes (moles con respecto a moles de bismuto) unidad de medida de uso común en investigación.

Las concentraciones de PVP fueron 3, 5, y 200% de PVP con respecto al peso de bismuto; con el uso de dextrosa se manejaron concentraciones de 1, 2, 5 y 10 equivalentes y finalmente se emplearon 0.1, 0.2, 1, 2 y 3 equivalentes de etilendiamina. El uso de estas concentraciones tiene la finalidad de determinar el efecto sobre el tamaño, morfología y dispersión de las estructuras obtenidas. Los cálculos de las cantidades empleadas de los estabilizantes se pueden verificar en el apéndice A.

Los tipos y cantidades de los estabilizantes empleados fueron propuestos en base a trabajos reportados en la literatura y en base a los mejores resultados obtenidos en la estabilización de nanopartículas metálicas en el grupo de trabajo.

Tabla 2.2. Cantidades empleadas de precursor y solución de NH_4OH en la síntesis hidrotermal de BiOCl en presencia de distintos agentes estabilizantes.

Estabilizante	BiCl_3 (mmol)	Solución de NH_4OH	Relación BiCl_3: NH_4OH	Volumen de reactor ocupado (%)
PVP	4	40 mL - 0.2 M	1:2	60
Dextrosa anhidra	2	14 mL - 0.1 M	10:7	35
Etilendiamina				

Agregado el estabilizante, el reactor fue cerrado y se inició el tratamiento térmico calentando el reactor de temperatura ambiente a 100 o 180 °C, dependiendo del estabilizante empleado, durante 15 horas bajo agitación continua y presión constante (Ver tabla 2.3).

Transcurrido el tratamiento térmico, el reactor se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Los precipitados obtenidos fueron separados por centrifugación y lavados con agua desionizada para eliminar los subproductos. Finalmente, el precipitado fue secado a vacío por 4 horas para obtener un polvo blanco.

Las muestras sintetizadas vía hidrotermal en ausencia de estabilizante y en presencia de PVP, etilendiamina y dextrosa son identificadas como H-SE-, H_PVP-, H_ETD- y H_DEX-, respectivamente.

2.1.2 Síntesis de BiOCl por el método solvotermal en presencia de agentes estabilizantes

En la síntesis de BiOCl por método solvotermal, se emplearon los mismos reactivos y agentes estabilizantes que en el método hidrotermal descritos en la tabla 2.1

Para la obtención de BiOCl por método solvotermal, el procedimiento de síntesis consistió en lo siguiente: el BiCl₃ fue disuelto en 20 mL de etanol, C₂H₆O; (Fermont, 99%), a temperatura ambiente y bajo agitación constante se agregó NH₄OH en solución, en estas condiciones el sistema se mantuvo por 20 minutos obteniéndose una suspensión blanca. Después de este tiempo se agregó el agente estabilizante bajo agitación continua para promover la homogeneidad del sistema y se mantuvo en estas condiciones por 40 minutos. Las cantidades empleadas de precursor y estabilizante son las mismas que en las síntesis por método hidrotermal descritas en la tabla 2.2.

Tabla 2.3. Composiciones y estabilizantes empleados para la síntesis de BiOCl por método hidrotermal

Muestra	Agente estabilizante	Concentración	pH	Condiciones hidrotermales		
				Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Agitación
H-SE-1	Sin estabilizante	N/A	1	120	15	Con agitación
H-SE-2			9	180		
H-PVP-1	PVP (% respecto al peso de bismuto)	3				
H-PVP-2		5	9	180	15	Con agitación
H-PVP-3		200				
H-ETD-1	Etilendiamina (Equivalentes)	0.1	1			
H-ETD-2		0.5		120	15	Con agitación
H-ETD-3		1	9			
H-ETD-4		2				
H-DEX-1	Dextrosa (Equivalentes)	1				
H-DEX-2		2		120	15	Con agitación
H-DEX-3		10	1			
H-DEX-4		15				

Las cantidades usadas de PVP como estabilizante en el método solvotermal fueron de 3, 50, 100, 200, 400 y 800% en peso de PVP con respecto al peso de bismuto. El límite inferior de la concentración empleada de PVP fue establecido en base a trabajos previos en la estabilización de partículas metálicas en el grupo de trabajo mientras que el límite superior se estableció en base a los trabajos reportados por Z. Den et al [6]. Con el uso de dextrosa se manejaron concentraciones de 1, 2, 5 y 10 equivalentes y finalmente se emplearon 0.1, 0.2, 1, 2 y 3 equivalentes para el caso de etilendiamina como agente estabilizante.

El objetivo de la variación de las concentraciones de los estabilizantes es determinar el efecto sobre el tamaño, morfología y dispersión de las estructuras obtenidas. Los cálculos de las cantidades empleadas de los estabilizantes se pueden verificar en el apéndice A.

Una vez agregado el estabilizante el reactor fue cerrado y se inició el tratamiento térmico, calentando el reactor de temperatura ambiente a 100 o 180 °C, dependiendo del estabilizante empleado, durante diferentes intervalos de tiempo bajo agitación continua y presión constante (Ver tabla 2.4).

Después del tratamiento térmico, el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente. Los precipitados obtenidos fueron separados por centrifugación y lavados con agua desionizada para eliminar el exceso de solvente y agente estabilizante. El precipitado se secó a vacío por 4 horas obteniéndose un polvo blanco.

Las muestras sintetizadas vía solvotermal en ausencia de estabilizante y en presencia de PVP, etilendiamina y dextrosa son identificadas como S-SE-, S_PVP-, S_ETD- y S_DEX-, respectivamente.

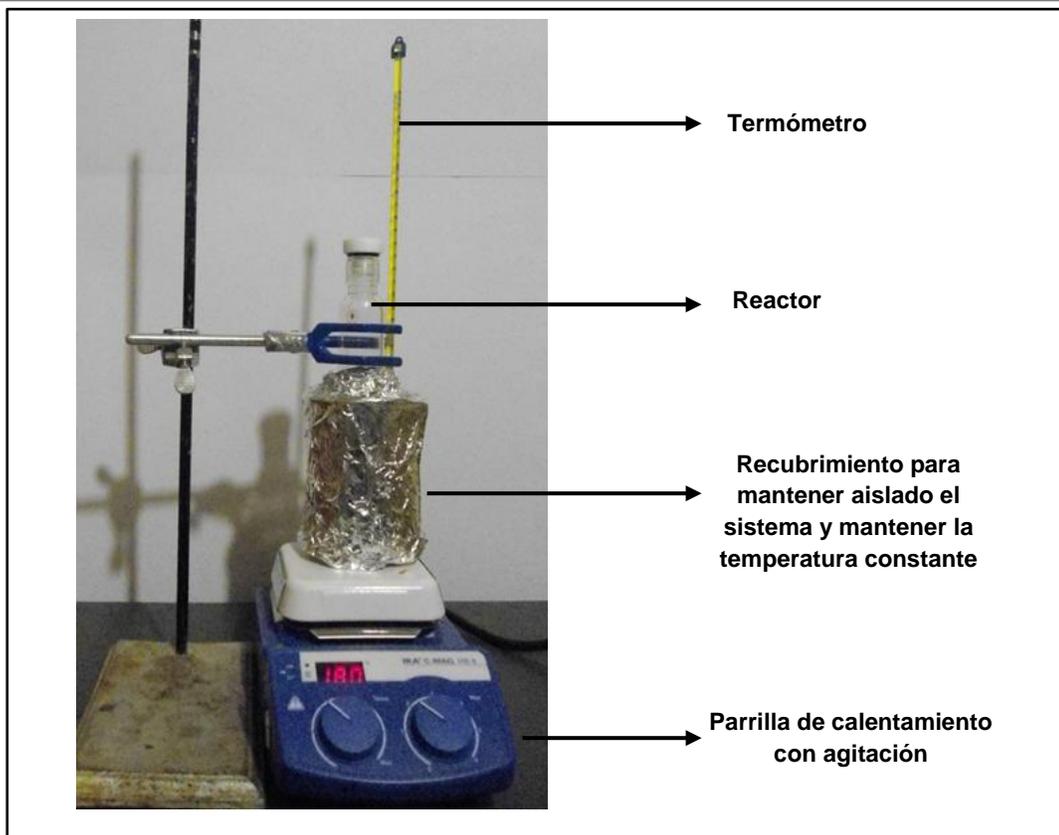
2.1.3 Equipo empleado en la síntesis de BiOCl

El sistema de trabajo para la síntesis de BiOCl, por el método hidrotérmico y solvotermal empleando agentes estabilizantes se puede observar en el esquema 2.1. Este consta de un reactor tubular de vidrio Fisher-Porter cerrado para mantener la presión del sistema (diseñado para resistir hasta 5 atmósferas de presión) con una capacidad de 100 mL, el cual es colocado en un recipiente con arena y cubierto con papel aluminio para mantener la temperatura, el sistema se coloca sobre una parrilla de calentamiento con agitación magnética.

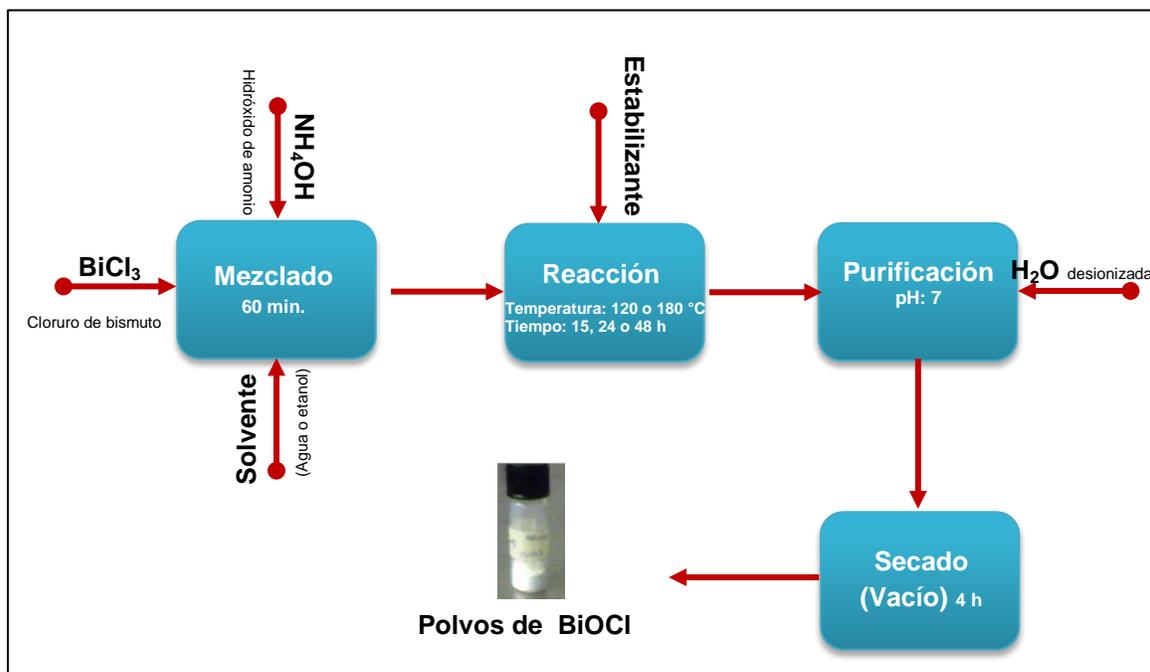
El proceso de síntesis está conformado por 4 etapas las cuales son; mezclado, reacción, purificación y secado. El esquema 2.2 ilustra las etapas de síntesis así como las variables controladas en cada una de estas.

Tabla 2.4. Composiciones y estabilizantes empleados para la síntesis de BIOCI por método solvotermal.

Muestra	Agente estabilizante	Concentración	pH	Condiciones del tratamiento térmico						
				Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Agitación				
S-SE-1	Sin estabilizante	N/A	1	120	15	Con agitación				
S-SE-2			9	180						
S-PVP-1	PVP (% respecto al peso de bismuto)	3	9	180	15	Con agitación				
S-PVP-2		5								
S-PVP-3		50								
S-PVP-4		100								
S-PVP-5		200								
S-PVP-6		400								
S-PVP-7		800								
S-PVP-8										24
S-PVP-9		3								48
S-ETD-1	Etilendiamina (Equivalentes)	0.1	1	120	15	Con agitación				
S-ETD-2		0.5	9							
S-ETD-3		1								
S-ETD-4		2								
S-DEX-1	Dextrosa (Equivalentes)	1		1	120	15	Con agitación			
S-DEX-2		2								
S-DEX-3		5								
S-DEX-4		10								
S-DEX-5		15								
S-DEX-6										24
S-DEX-7		5								48



Esquema 2.1. Sistema de trabajo empleado en la obtención de BiOCl por método hidrotermal y solvotermal en presencia de agentes estabilizantes.



Esquema 2.2. Diagrama de bloques del proceso de síntesis de BiOCl por método hidrotermal y solvotermal en presencia de agentes estabilizantes

El tiempo de mezclado se determinó en base al tiempo en el que el precursor (BiCl_3) alcanzó la disolución completa en los medios de reacción (agua o etanol). Las temperaturas de síntesis dependen del estabilizante empleado, estas se establecieron en base a dos criterios, primero se realizó un análisis termogravimétrico (TG) para determinar el intervalo de temperatura en la que los agentes estabilizantes son estables, los resultados para la PVP se muestran en la figura 2.1.

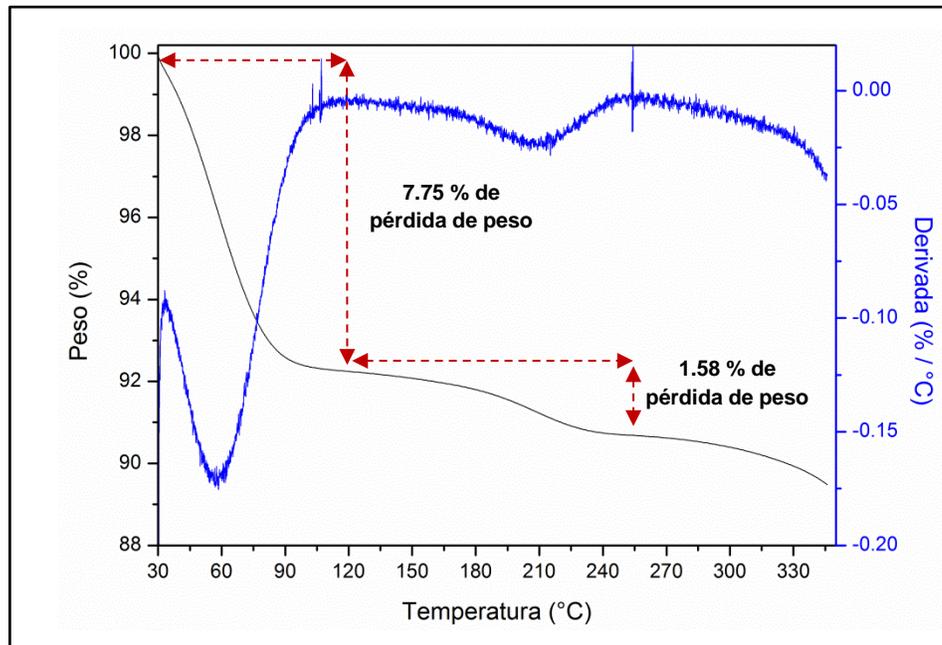


Figura 2.1. Análisis termogravimétrico de la polivinilpirrolidona.

El análisis térmico (TG) muestra al inicio una pérdida de peso inicial del 7.75% entre 30 y 120 °C y un segundo decremento de 1.58% entre 120 y 255 °C. Ambas pérdidas observadas son debidas a la desorción física del agua en la superficie (deshidratación intermolecular) y a la eliminación de las moléculas de agua que se encuentran en la matriz polimérica (deshidratación intramolecular); concluyendo que la PVP es estable hasta los 250 °C, después de esta temperatura se observa otra pendiente de la cual no es posible determinar su punto final.

De acuerdo a los trabajos reportados por C. Neelakandan [60] y Arsalani y colaboradores [61] la descomposición de la PVP ocurre a los 350 °C aproximadamente y la pérdida de peso no mayor al 15% la atribuyen a la pérdida de agua adsorbida ya que la PVP es considerada un polímero ligeramente higroscópico. Así, se puede concluir que los resultados del análisis térmico de la PVP concuerdan con lo establecido en la literatura.

Los resultados del análisis termogravimétrico para la dextrosa se presentan en la figura 2.2, en esta se observa que la dextrosa es estable térmicamente hasta 164 °C donde sólo se observa una pérdida de peso de 0.1%. Después de los 164 °C se presenta una caída de peso que no se estableció completamente debido a que el análisis concluyó a 245 °C, en este intervalo de temperatura (de 190 a 245 °C) se perdió 15.5 % de peso.

De acuerdo a lo reportado por M. Hurta y colaboradores [62] la temperatura de descomposición de la glucosa es a 152 °C, por lo que se puede atribuir que esta pérdida de peso abrupta corresponde a la descomposición de la misma.

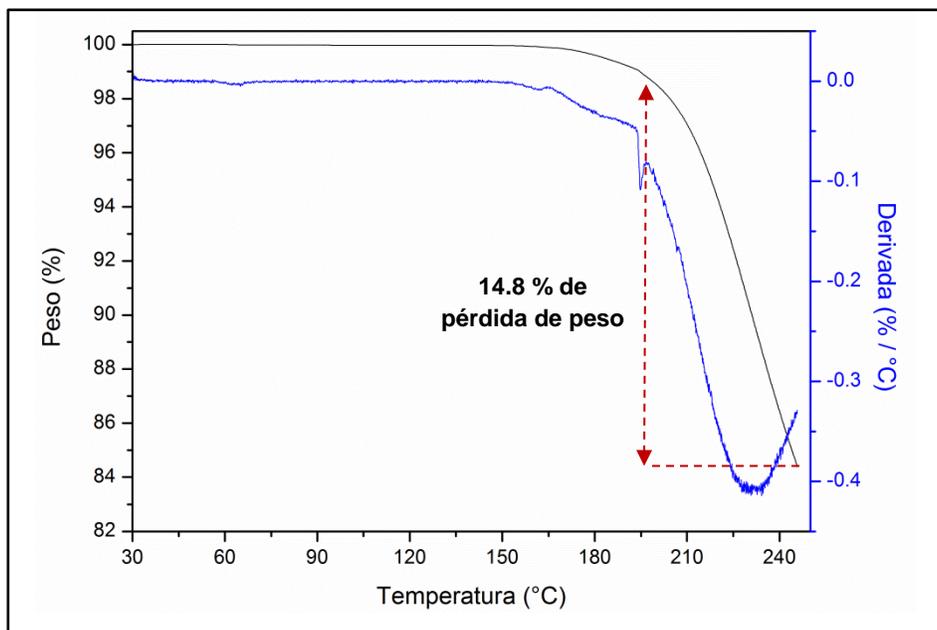


Figura 2.2. Análisis termogravimétrico de la dextrosa.

Finalmente, la etilendiamina no fue analizada bajo esta técnica ya que es un líquido con un punto de ebullición de 118 °C.

En este trabajo se buscó emplear las temperaturas más bajas posibles con la finalidad de escalar industrialmente la síntesis hidrotérmal o solvotérmal de BiOCl de forma que esta sea viable y de poco consumo energético, siendo este el segundo criterio para determinar la temperatura de reacción.

Una vez conocidas las estabilidades térmicas de los agentes estabilizantes y en base a trabajos previos reportados para cada uno de ellos se estableció llevar a cabo la síntesis para la PVP a 180 °C y para la dextrosa y etilendiamina a 120 °C.

Para la síntesis de BiOCl, se propone la reacción entre cloruro de bismuto e hidróxido de amonio, esta reacción se representa mediante la siguiente ecuación química:



Mediante la ecuación química de la formación de BiOCl se buscó la cantidad adecuada de NH₄OH para obtener un máximo en el rendimiento de la reacción y así obtener la máxima cantidad de BiOCl sin modificar el pH del medio, tomando como base la cantidad de BiCl₃ propuesta en trabajos previos [57-58]. Los cálculos planteados para un máximo rendimiento se presentan en el apéndice B.

El uso de 2 mmol de BiCl_3 requiere 4 mmol de NH_4OH para llevar a cabo la reacción con un máximo rendimiento, los moles de NH_4OH necesarios dan la pauta para la molaridad de la solución y por lo tanto el volumen empleado de la misma. Para este caso el uso de una disolución 0.1 M fue viable, ya que se requieren 40 mL de esta solución para cumplir con el requerimiento de los moles de NH_4OH .

Con la finalidad de maximizar la cantidad de polvos de BiOCl en la reacción se aumentó la cantidad de precursor (BiCl_3) a 4 mmol, con esta nueva base se requerían de acuerdo a la ecuación química, 80 mL de la solución 0.1 M de NH_4OH . La cantidad de disolución con la nueva base de BiCl_3 vuelve la síntesis poco práctica, pues se rebasaría la capacidad de volumen del reactor que es de 100 mL por lo tanto se decidió trabajar con soluciones de mayor concentración como 0.2 M.

2.2 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE LOS AGENTES ESTABILIZANTES Y LOS POLVOS DE BiOCl

2.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

La caracterización de la estabilidad térmica de los agentes estabilizantes y de los polvos de BiOCl se llevó a cabo mediante la técnica de análisis termogravimétrico, empleando para dicho propósito una termobalanza modelo TA Q5000, bajo atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento de $10^\circ/\text{min}$, con intervalo de temperatura para la PVP de 30 a 350°C , dextrosa de 30 a 240°C y para los óxidos un intervalo de temperatura de 30 a 800°C .

2.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS POLVOS DE BiOCl

2.3.1 Difracción de rayos-X de polvos (DRX)

La caracterización estructural de los polvos de BiOCl se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos-X, utilizando para dicho propósito un difractómetro BRUKER AXS, modelo D8-FOCUS a 35 kV y 25 mA, con radiación $\text{K}\alpha_1$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) de Cu.

Las mediciones se realizaron en un intervalo 2θ de 10° a 90° con un tamaño de paso de 0.02° y una velocidad de barrido de $0.05^\circ/\text{s}$ usando un porta-muestras.

2.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS POLVOS DE BiOCl

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La caracterización morfológica de los polvos de BiOCl sintetizados se llevó a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), para esta caracterización se emplearon tres tipos de microscopios:

- Microscopio de ultra alta resolución de doble haz marca Dual Beam modelo Nova200 NanoLab del Instituto Mexicano del Petróleo.

- Microscopio Desktop Scanning Electron Microscope SEMTRAC mini de la marca Microtrac de la empresa Farmaquímica S.A de C.V.
- Microscopio de Emisión de campo modelo JSM-6701F marca JEOL de la ESIQIE del Instituto Politécnico Nacional.

En todos los casos los polvos de BiOCl fueron colocados sobre un porta-muestras recubierto con una cinta de carbono. Los polvos de BiOCl fueron recubiertos con una aleación de oro- paladio (Au-Pd).

2.5 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE LOS POLVOS DE BiOCl

2.5.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

La caracterización de las bandas características de vibración de los agentes estabilizantes sobre la superficie de las estructuras de BiOCl, se llevó a cabo mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), con el uso de un espectrómetro de infrarrojo Perkin Elmer modelo 2000, empleando la técnica de reflectancia total atenuada, ATR por sus siglas en inglés.

Para el análisis de infrarrojo de las muestras, los polvos fueron colocados directamente sobre el cristal del ATR. Los espectros obtenidos fueron medidos en el intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

2.6 PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS POLVOS DE BiOCl

Entre las pruebas que se emplearon para verificar las propiedades ópticas de las estructuras de BiOCl se emplearon pruebas de espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis y fotocatalíticas.

2.6.1 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis

Para la medición de la respuesta de los polvos de BiOCl en el análisis de UV-vis, se empleó un espectrofotómetro UV-Vis Varian modelo Cary 300 con esfera de integración.

La técnica usada para llevar a cabo estos análisis y obtener los espectros consistió en colocar los polvos directamente en un porta-muestras al cual se le hizo incidir la radiación.

2.6.2 Prueba de actividad fotocatalítica

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los polvos de BiOCl, se llevó a cabo por la degradación de azul de metileno bajo radiación de luz ultravioleta, empleando una lámpara "El Serie 3 UV" modelo UVLMS-38 de 8 Watts con un máximo de emisión de 365 nm. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente en aire. Para esta prueba se seleccionó el mejor sistema en cuanto a morfología y dispersión de BiOCl obtenido en este trabajo.

Se realizaron mezclas de óxido de titanio (TiO_2) Aeroxide P25 (mezcla 85:15 de las fases anatasa: rutilo) con oxiclورو de bismuto (BiOCl) en las cantidades que se muestran en la tabla 2.6. El procedimiento para realizar las mezclas de $\text{TiO}_2/\text{BiOCl}$ es:

- Favoreciendo la dispersión de las mezclas, el óxido de titanio y el oxiclورو de bismuto se agregaron a un recipiente con agua desionizada por separado hasta solubilizarse completamente.
- Ambas dispersiones se mezclaron bajo agitación constante por 30 min para lograr su homogenización.
- Las mezclas se calentaron a 90 °C hasta secar completamente.
- Una vez secas las mezclas se molieron y se calcinaron a 500 °C por 5 horas, con la finalidad de eliminar las trazas de agentes estabilizantes.
- La actividad fotocatalítica de los blancos y las mezclas de $\text{TiO}_2/\text{BiOCl}$ fue evaluada por la descomposición de azul de metileno con una concentración inicial de 5.5 mg/L en medio acuoso. Este colorante fue elegido de acuerdo a lo reportado por J. Yao [63].

Tabla 2.6. Cantidades empleadas de TiO_2 y BiOCl para realizar las mezclas evaluadas en las pruebas fotocatalíticas

Equivalentes de bismuto (moles con respecto a moles de titanio)	Masa de TiO_2 [g]	Masa de oxiclورو de bismuto (BiOCl) [g]
Blanco de TiO_2	1.0000	-
Blanco de BiOCl	-	1.0000
0.01	1.0112	0.0330
0.05	1.0196	0.1662
0.1	1.0043	0.3275
0.2	1.0092	0.6582

La metodología para evaluar la actividad fotocatalítica de los blancos y de cada una de las mezclas es:

- Preparar una disolución de azul de metileno con una concentración conocida.
- Pesarse 20 mg del fotocatalizador (blancos y mezclas $\text{TiO}_2/\text{BiOCl}$) y colocarlo en un vaso de precipitado.
- Añadir 20 mL de la disolución de colorante a emplear en el vaso de precipitado.
- Colocar las disoluciones bajo la lámpara bajo agitación continua durante la irradiación con una barra magnética.
- Una vez encendido el sistema de irradiación, en intervalos de tiempo definidos se tomaron alícuotas de 3 mL, las cuales fueron centrifugadas por 2 min en una micro-centrífuga, con la finalidad de separar los polvos de las disoluciones.
- Las disoluciones centrifugadas fueron analizadas por espectroscopia de UV-vis a una longitud de onda máxima de absorción del azul de metileno de 660 nm. Para este propósito se empleó un espectrómetro de UV-vis Ocean Optics SpectraSuit Modelo 155-Uv-vis.

Los cálculos de las curvas de calibración de las mediciones de UV-Vis se muestran en el apéndice C.

CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DE LA SÍNTESIS DE BiOCl

3.1.1 Polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal y solvotermal: Efecto del medio de reacción en el tamaño del cristal

La síntesis de BiOCl se realizó por el método hidrotermal y solvotermal en presencia de agentes estabilizantes orgánicos (polivinilpirrolidona, etilendiamina o dextrosa).

Las síntesis de BiOCl se llevaron a cabo en ausencia y en presencia de estabilizantes tanto en agua como en etanol, respectivamente. Esto, con la finalidad de conocer los cambios en la morfología y en el tamaño de las estructuras de los polvos de BiOCl por efecto del medio de reacción para cada estabilizante. Las condiciones de síntesis se muestran en la tabla 3.1.

En el primer paso de la síntesis de BiOCl se disolvió el BiCl_3 en agua o etanol, agitándose durante 10 min hasta completar la disolución; después, se agregó una solución de NH_4OH para obtener una suspensión blanca que fue agitada por 20 min para, posteriormente, agregar el estabilizante correspondiente bajo agitación continua por 40 min.

Después del periodo de agitación se cerró el reactor y se inició el tratamiento térmico durante 15 h con agitación constante.

Al finalizar la reacción, el reactor se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, obteniéndose un precipitado blanco, completamente distinguible en el caso de las muestras sintetizadas por el método solvotermal y poco distinguible en las muestras sintetizadas por el método hidrotermal.

En el esquema 3.1, se observan las imágenes de los reactores en los casos en los que se usaron los estabilizantes, al finalizar el tiempo de reacción. Los precipitados eran completamente distinguible en el caso de las muestras sintetizadas por el método solvotermal y poco distinguible en las muestras sintetizadas por el método hidrotermal.

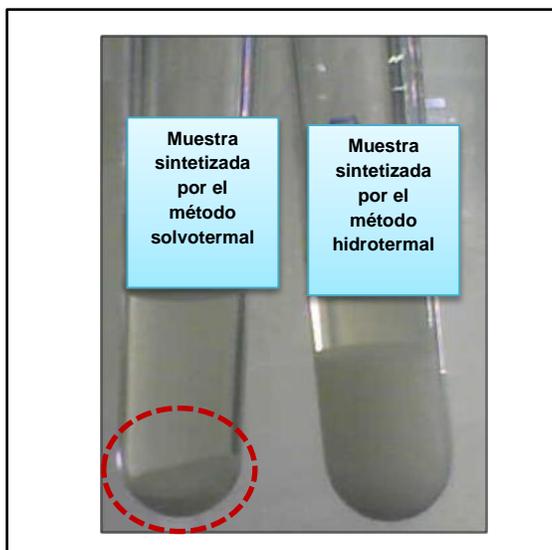
Finalmente, los precipitados fueron lavados con agua desionizada y el secado se llevó a cabo en a vacío por 4 horas para obtener un polvo blanco.

Se realizaron análisis de difracción de rayos-X de las muestras obtenidas por los diferentes métodos de síntesis (hidrotermal/agua y solvotermal/etanol) en ausencia y presencia de los distintos agentes estabilizantes (PVP, dextrosa y etilendiamina) para determinar la composición de los polvos de BiOCl (Figuras 3.1 a 3.4).

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.1. Condiciones de síntesis de los polvos BiOCl obtenidos por los métodos hidrotermal y solvotermal con diferentes estabilizantes.

Muestra	Medio de reacción	Cantidad / Concentración de la solución de NH ₄ OH	Estabilizante	Concentración del estabilizante	Condiciones de reacción.	
					Temperatura [°C]	Tiempo [h]
S-SE-1	Etanol	14 mL / 0.1 M	Sin estabilizante	0	120	
H-SE-1	Agua					
S-SE-2	Etanol	40 mL / 0.2 M	Sin estabilizante	0	180	
H-SE-2	Agua					
S-PVP-1	Etanol	40 mL / 0.2 M	PVP	3% peso (% respecto al peso de bismuto)	180	15
H-PVP-1	Agua					
S-DEX-2	Etanol	14 mL / 0.1 M	Dextrosa	2 equivalentes (moles respecto a moles de bismuto)	120	
H-DEX-2	Agua					
S-ETD-2	Etanol	14 mL / 0.1 M	Etilendiamina	0.5 equivalentes (moles respecto a moles de bismuto)	120	
H-ETD-2	Agua					



Esquema 3.1. Imágenes de los reactores al término del tiempo de reacción de la síntesis de BiOCl por método hidrotermal y solvotermal en presencia de estabilizantes.

En la figura 3.1 se presentan los difractogramas obtenidos de las muestras sintetizadas sin el uso de estabilizantes, estos indican que los polvos de BiOCl son cristalinos, así mismo, se observa que todos los picos coinciden con la fase tetragonal de BiOCl (Carta JCPDS No. 06-0249).

Esto indica que la composición de los productos se da en una sola fase y no hay picos correspondientes a otra estequiometría.

Adicionalmente, se observa una orientación preferencial del plano (001) en las muestras sintetizadas vía hidrotérmal, por lo que se espera una morfología específica en dirección a este plano. Situación corroborada con el análisis de MEB donde se observaron estructuras laminares.

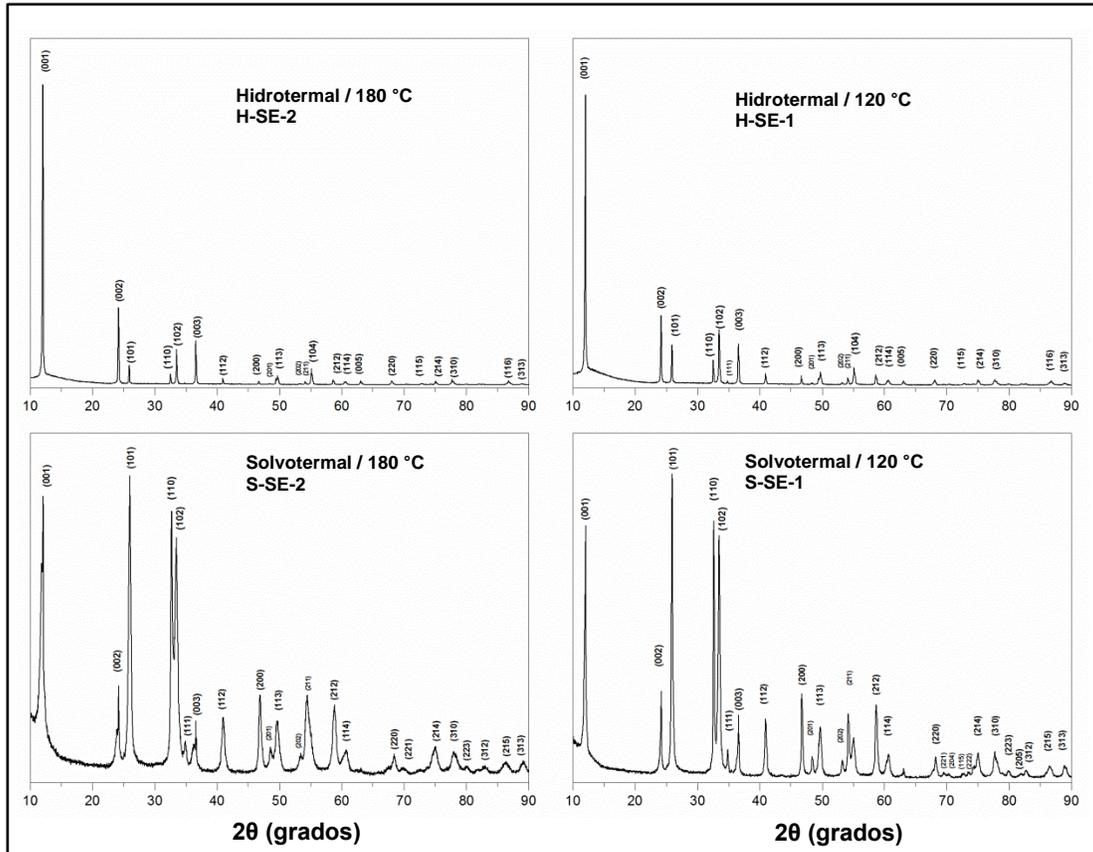


Figura 3.1. Difractogramas de los polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotérmal y solvotérmal a 120 °C y 180 °C sin el uso de estabilizantes.

Por otra parte, en el caso de los difractogramas de los productos de la síntesis de BiOCl en presencia de agentes estabilizantes (figuras 3.2 a 3.4), se observa un cambio considerable en el ancho de los picos, comparados con los difractogramas de los polvos de BiOCl, sintetizados sin estabilizantes, principalmente en las muestras sintetizadas vía hidrotérmal.

Teóricamente, el ancho de los picos a mitad de su altura en un difractograma da una medida indirecta del tamaño de cristalita; los picos anchos indican cristalitas de menor tamaño. Los tamaños de cristalita son calculados a partir de la fórmula de Scherrer (más adelante se presenta la expresión empleada).

Comparando los difractogramas, los picos de las muestras sintetizadas con el uso de estabilizantes tienen, a simple vista, mayor ancho a mitad de altura, por lo que se esperan tamaños de cristalitas menores respecto a los obtenidos en ausencia de estabilizantes.

De la misma forma, comparando las muestras sintetizadas, vía hidrotérmal y solvotérmal, empleando estabilizantes, se obtuvieron picos de difracción más estrechos en las muestras sintetizadas vía hidrotérmal, lo que indica cristalitas con mayor tamaño en relación con las muestras sintetizadas vía solvotérmal.

En el caso de la PVP empleada como estabilizante, se esperaba que esta tuviera una fuerte interacción a través de su grupo carbonilo y la superficie de los cristales de BiOCl. La PVP es una molécula anfifílica. Sin embargo, existen también varios tipos de interacción en la solución, tales como la interacción de las moléculas del solvente con los grupos hidrofóbicos e hidrofílicos de la PVP y la interacción hidrofóbica entre las cadenas carbono-hidrógeno de las moléculas de la PVP que son adsorbidas en la superficie de los cristales de BiOCl [64]. Tal parece que la contribución de las interacciones de la PVP en la superficie de los cristales de BiOCl y sobre todo la contribución de la polaridad del disolvente orgánico podrían explicar la obtención de cristales de menor tamaño que los obtenidos empleando un medio acuoso.

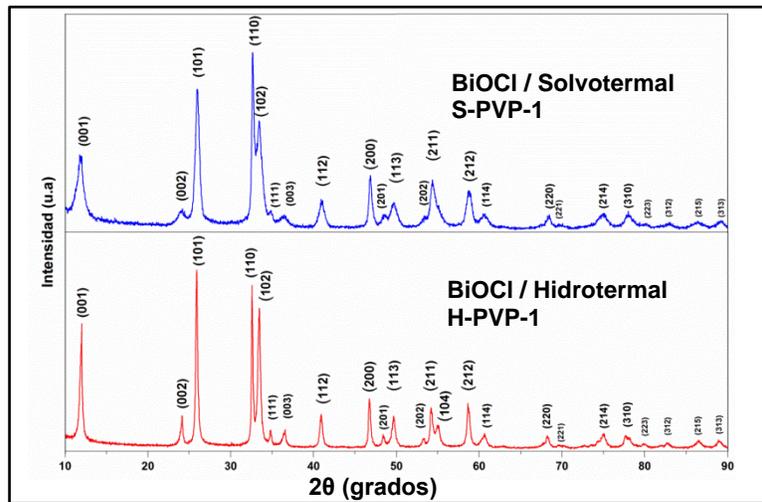


Figura 3.2. Difractogramas de polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotérmal y solvotérmal a 180 °C en presencia de 3% peso de PVP como estabilizante.

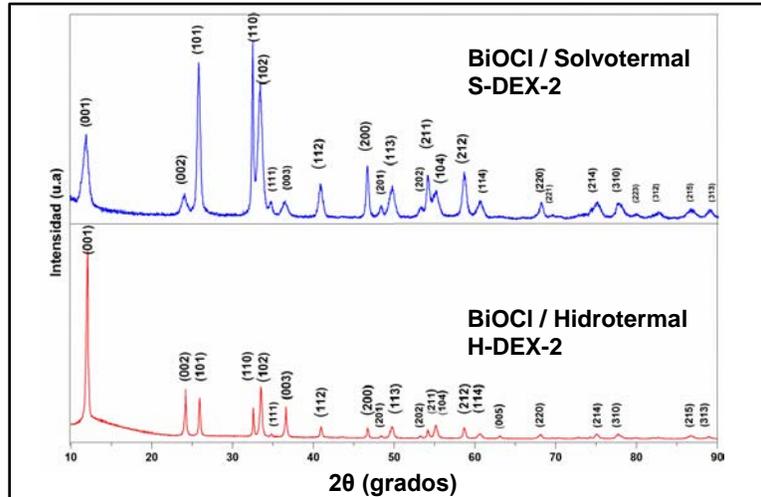


Figura 3.3. Difractogramas de polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal y solvotermal a 120 °C en presencia de 2 equivalentes (moles con respecto a moles de bismuto) de dextrosa como estabilizante.

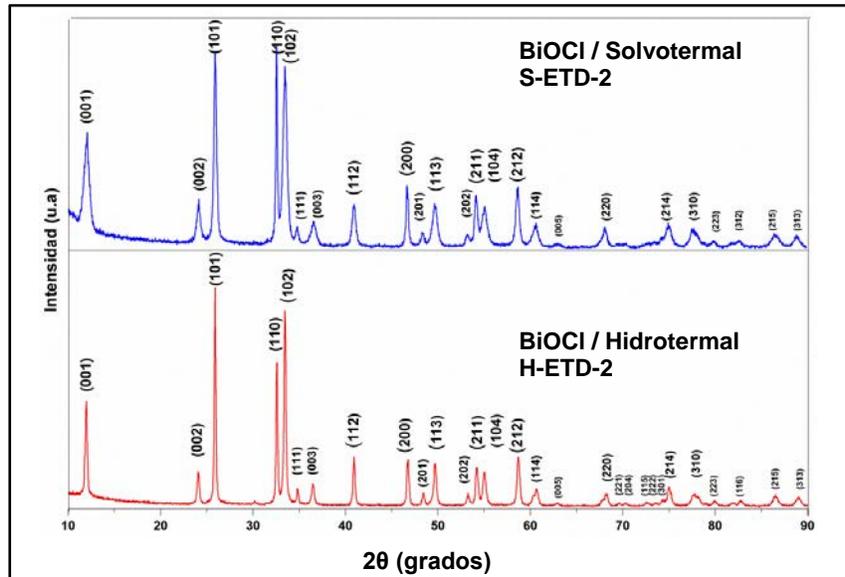


Figura 3.4. Difractogramas de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal y solvotermal a 120 °C en presencia de 0.5 equivalentes (moles con respecto a moles de bismuto) de etilendiamina como estabilizante.

Se confirmó con difracción de rayos-X que todos los polvos de BiOCl, sintetizados en presencia de agentes estabilizantes, son cristalinos. Los difractogramas coinciden con la fase tetragonal de BiOCl (parámetros reticulares $a = 3.891 \text{ \AA}$, $c = 7.369 \text{ \AA}$; Carta JCPDS No. 06-0249).

Además, se observa que, al igual que en los análisis de difracción de las muestras sintetizadas sin el uso de estabilizantes, en todos los difractogramas no se detectan picos de otras fases, indicando que los productos obtenidos son puros, bajo los límites de detección de la técnica de análisis. Se demostró así que la metodología de síntesis propuesta es adecuada.

A partir de los difractogramas anteriores y, mediante el uso de la fórmula de Scherrer (ecuación 2) [65, 66], se determinó el tamaño, aproximado, de cristalita para cada una de las muestras obtenidas. Los datos se resumen en la tabla 3.2.

$$d = \frac{K\lambda}{B \cos\theta} \quad \dots (2)$$

d = Tamaño de cristalita en nanómetros.

K = Factor de forma, cuyo valor depende de la geometría de la partícula, en general 0.9 para partículas esféricas [65].

λ = Longitud de onda en nanómetros.

B = Ancho del pico sobre la escala 2θ a su altura media, en radianes.

θ = Ángulo de Bragg en grados.

Para el cálculo del tamaño del cristalita se emplearon los planos (212) y (313) a $2\theta = 58.60^\circ$ y 88.88° respectivamente. La elección de estos planos se debe a dos razones importantes.

1. La fórmula de Scherrer es más exacta a ángulos 2θ mayores, razón por la cual se eligió el ángulo $2\theta = 88.88^\circ$.
2. Debido a que la intensidad de los picos a 2θ mayores es pequeña se podría incurrir en un error considerable, por lo cual se seleccionó el pico a $2\theta = 58.60^\circ$, un ángulo no pequeño, con buena intensidad y forma relativamente simétrica. Los planos elegidos pertenecen a la misma familia.

En la tabla 3.2 se presentan los resultados del tamaño de cristalita, calculados a partir de la fórmula de Scherrer para las muestras de BiOCl obtenidas.

Los resultados muestran que los productos obtenidos vía solvotermal, sin la adición de estabilizantes, presentan menor tamaño de cristalita que las obtenidas vía hidrotermal. Esto indica que el medio de reacción, el etanol, asiste la estabilización y, hasta cierto punto, restringe el crecimiento de los cristales. Lo que ha sido observado en síntesis de partículas metálicas, donde el empleo de alcoholes puros como disolventes, en ausencia de estabilizantes tradicionales, permiten la estabilización de las partículas [67]

Por otro lado, en las mediciones de tamaño del cristal entre los planos 212 y 313 no muestran diferencia significativa, debido a que pertenecen a la misma familia y si se calcula el tamaño del cristal en la misma orientación.

Tabla 3.2. Tamaño de cristalita calculado mediante la fórmula de Scherrer de las muestras sintetizadas por el método hidrotérmico y solvotérmico.

Muestra	Medio de reacción	Estabilizante	Concentración de estabilizante	Tamaño de cristalita (nm)	
				Plano (212) $2\theta = 58.601$	Plano (313) $2\theta = 88.888$
S-SE-1	Etanol	Sin estabilizante	0	41.1	NA**
S-SE-2				29.6	NA**
H-SE-1	Agua			NA*	NA*
H-SE-2				NA*	NA*
S-PVP-1	Etanol	PVP	3 (% peso respecto al peso de bismuto)	12.8	13.01
H-PVP-1	Agua			22.9	19.58
S-DEX-2	Etanol	Dextrosa	2 equivalentes (moles respecto a moles de bismuto)	16.1	14.57
H-DEX-2	Agua			26.0	23.31
S-ETD-2	Etanol	Etilendiamina	0.5 equivalentes (moles respecto a moles de bismuto)	21.9	20.31
H-ETD-2	Agua			26.0	18.86

* Picos muy estrechos

** El pico en este ángulo es de una intensidad baja y no fue posible realizar las mediciones.

3.1.2 Efecto de la concentración del estabilizante sobre el tamaño del cristal en polvos de BiOCl, sintetizados por los métodos solvotérmico e hidrotérmico

Se realizaron diversas síntesis de polvos de BiOCl en presencia de diferentes concentraciones de los estabilizantes empleados (PVP, dextrosa y etilendiamina) con la finalidad de estudiar y mostrar el efecto que tiene el estabilizante en el tamaño, en la morfología y en la dispersión de los cristales de BiOCl, vía hidrotérmico y solvotérmico.

Las cantidades de estabilizante y las condiciones de síntesis en las síntesis de BiOCl, en presencia de PVP, vía solvotérmico, se muestran en la tabla 3.3.

Las cantidades de PVP empleadas en la síntesis solvotérmico van del 3 al 800 % en peso con respecto al peso del bismuto, la elección de estas concentraciones se explicó en el capítulo 2.

Las muestras sintetizadas con exceso de PVP (400% y 800% en peso) presentaron un color amarillento en la solución sobrenadante. Durante la purificación de las mismas, se perdió una cantidad considerable del producto, principalmente en el primer lavado (adición de agua desionizada, agitación, centrifugación y filtrado) porque el sólido estaba muy disperso y no se logró una separación eficiente.

Los difractogramas de las muestras sintetizadas, vía solvotermal, con uso de PVP, listadas en la tabla 3.3, se observan en la figura 3.5, confirmando que los polvos de BiOCl obtenidos son cristalinos.

En la figura 3.5 las muestras sintetizadas con 3, 5, 50 y 100% peso de PVP, respecto al peso del bismuto, presentan difractogramas que coinciden con la fase tetragonal de BiOCl (parámetros reticulares $a = 3.891 \text{ \AA}$, $c = 7.369 \text{ \AA}$; Carta JCPDS No. 06-0249) y no se observan picos de otras fases que indican la pureza de los polvos, de acuerdo con los límites de detección de la técnica.

Sin embargo, en las muestras sintetizadas con 200, 400 y 800% peso de PVP, se observa un pico a $2\theta = 30.34^\circ$ que no pertenece a la fase tetragonal de BiOCl. Este pico sugiere que pertenece a la estequiometría $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ de la fase ortorrómbica (parámetros reticulares $a = 40.532 \text{ \AA}$, $b = 3.869 \text{ \AA}$, $c = 15.487$; Carta JCPDS No. 29-0237).

Se analizó la totalidad de los productos sintetizados, vía solvotermal, en presencia de diferentes concentraciones de PVP para determinar su tamaño de cristalita, mediante la fórmula de Scherrer, (tabla 3.4) en cuyos resultados se observa un aumento en el tamaño de cristalita que va de 12.8 a 16.9 nm al pasar de 3% a 5% en peso de PVP con respecto al peso de bismuto.

Posteriormente, el tamaño se mantiene constante con el incremento en concentración de PVP hasta la adición de 200% del mismo donde, nuevamente, se observa una ligera disminución del tamaño de cristalita.

Estos resultados no muestran una relación directa entre el incremento en concentración de la PVP y la disminución del tamaño de cristalita calculado. Sin embargo, la presencia de una pequeña concentración de la PVP (3% en peso) genera BiOCl con menor tamaño de cristalita (12.8 nm) en comparación con concentraciones de hasta 800% en peso de PVP (14.6 nm).

Tabla 3.3. Condiciones de síntesis de los polvos BiOCl obtenidos por el método solvotermal empleando PVP como estabilizante.

Muestra	Medio de reacción	Cantidad / Concentración de la solución de NH_4OH	Concentración (% peso respecto al peso de bismuto)	Condiciones de reacción.	
				Temperatura [°C]	Tiempo [h]
S-PVP-1			3		
S-PVP-2			5		
S-PVP-3			50		
S-PVP-4	Etanol	40 mL / 0.2M	100	180	15
S-PVP-5			200		
S-PVP-6			400		
S-PVP-7			800		

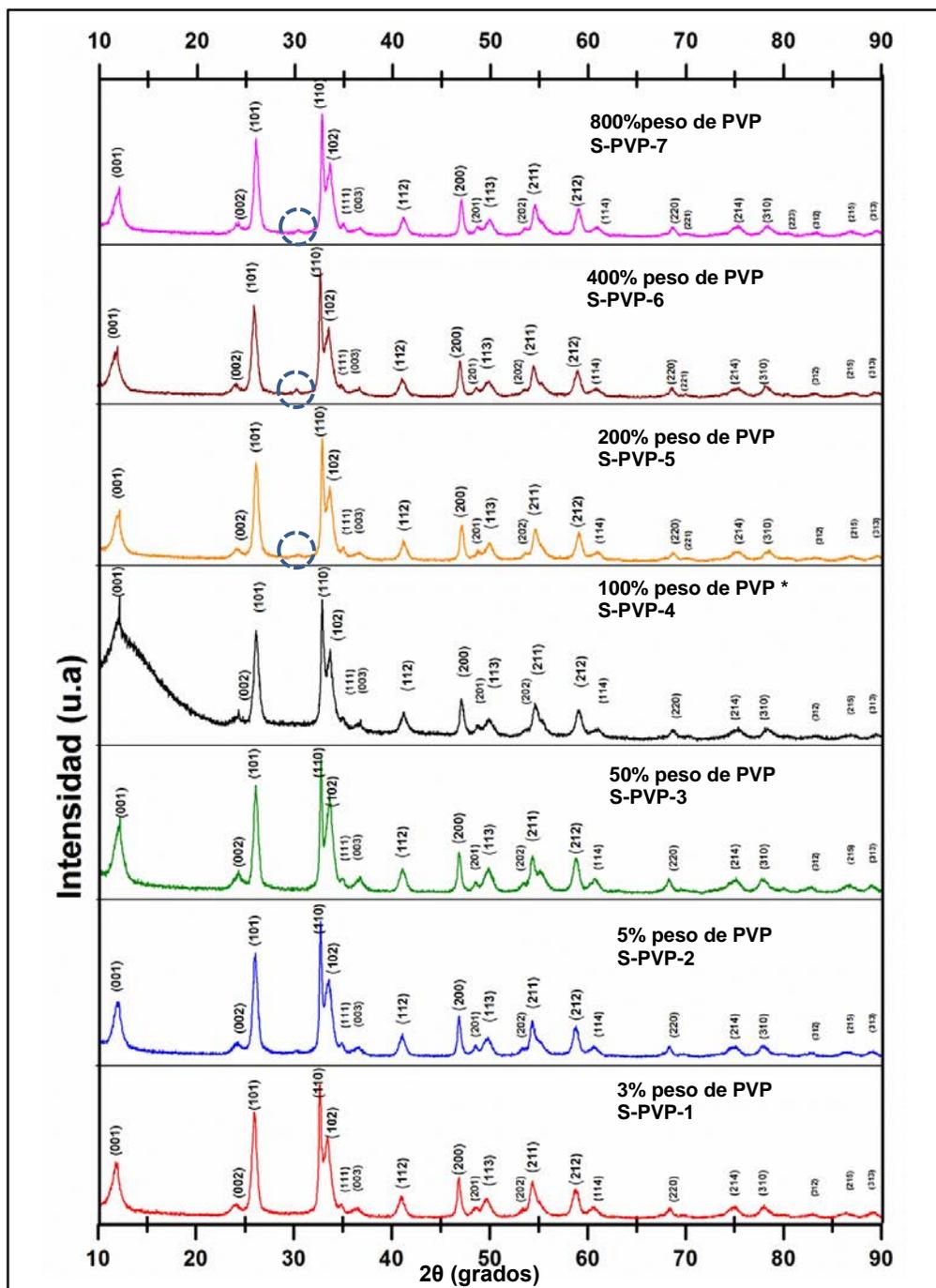


Figura 3.5. Difractogramas de BiOCl sintetizados por el método solvotermal en presencia de diferentes concentraciones de PVP a 180 °C.

* Se empleó un porta-muestras de policarbonato para el análisis con la difracción de rayos-X, debido a que la cantidad de muestra era mínima, por lo que el pico (001) presenta la interferencia del porta muestra.

Este comportamiento se sugiere, podría deberse a la organización de la PVP en solución a diferentes concentraciones, en donde a muy bajas concentraciones, la organización de la PVP parece favorable para actuar como “template” y restringir el crecimiento de los cristales. A elevadas concentraciones, en cambio, esta organización no parece favorecer la presencia de cristales de tamaño pequeño debido a una sobresaturación de la PVP en el medio.

Tabla 3.4. Tamaño de cristalita calculado mediante la fórmula de Scherrer de las muestras sintetizadas por el método solvotermal empleando PVP como estabilizante a 180 °C por 15 h.

Muestra	Concentración de estabilizante (% peso con respecto al peso de bismuto)	Tamaño de cristalita (nm)	
		Plano (212) 2 θ = 58.601	Plano (313) 2 θ = 88.888
S-PVP-1	3	12.8	13.0
S-PVP-2	5	16.9	16.4
S-PVP-3	50	16.0	19.6
S-PVP-4	100	16.0	-*
S-PVP-5	200	16.1	-*
S-PVP-6	400	14.0	-*
S-PVP-7	800	14.6	-*

* No se realizaron los cálculos en este ángulo debido a la baja intensidad que presenta el pico

Cabe señalar que el aumento de la cantidad de PVP al medio de reacción, no limita el crecimiento de los cristales de BiOCl, posiblemente, debido a las fuerzas de interacción (Van der Waals) entre las moléculas de los polímeros, absorbidas sobre las superficies de las estructuras, provocando la asociación de las mismas.

La cantidad de estabilizante se limitó a 200% en peso con respecto al peso de bismuto de PVP con los sistemas sintetizados vía hidrotermal, debido al poco efecto en el tamaño del cristal en las muestras sintetizadas por el método solvotermal a concentraciones superiores del estabilizante. La tabla 3.5 resume las condiciones de síntesis para estos sistemas.

Las muestras de BiOCl, sintetizadas vía hidrotermal, se analizaron por difracción de rayos-X (figura 3.6) al igual que las muestras sintetizadas vía solvotermal. El tamaño de cristalita se determinó con la fórmula de Scherrer, cuyos resultados se resumen en la tabla 3.6.

En los difractogramas de las muestras de BiOCl, sintetizados vía hidrotermal (figura 3.6) se verifica que los productos son cristalinos y presentan una sola fase que corresponde a la fase tetragonal de BiOCl (Carta JCPDS No. 06-0249).

El tamaño de cristalita, calculado a partir de los difractogramas y la fórmula de Scherrer, indica un aumento mínimo en comparación con las muestras sintetizadas con la misma cantidad de estabilizante, vía solvotermal.

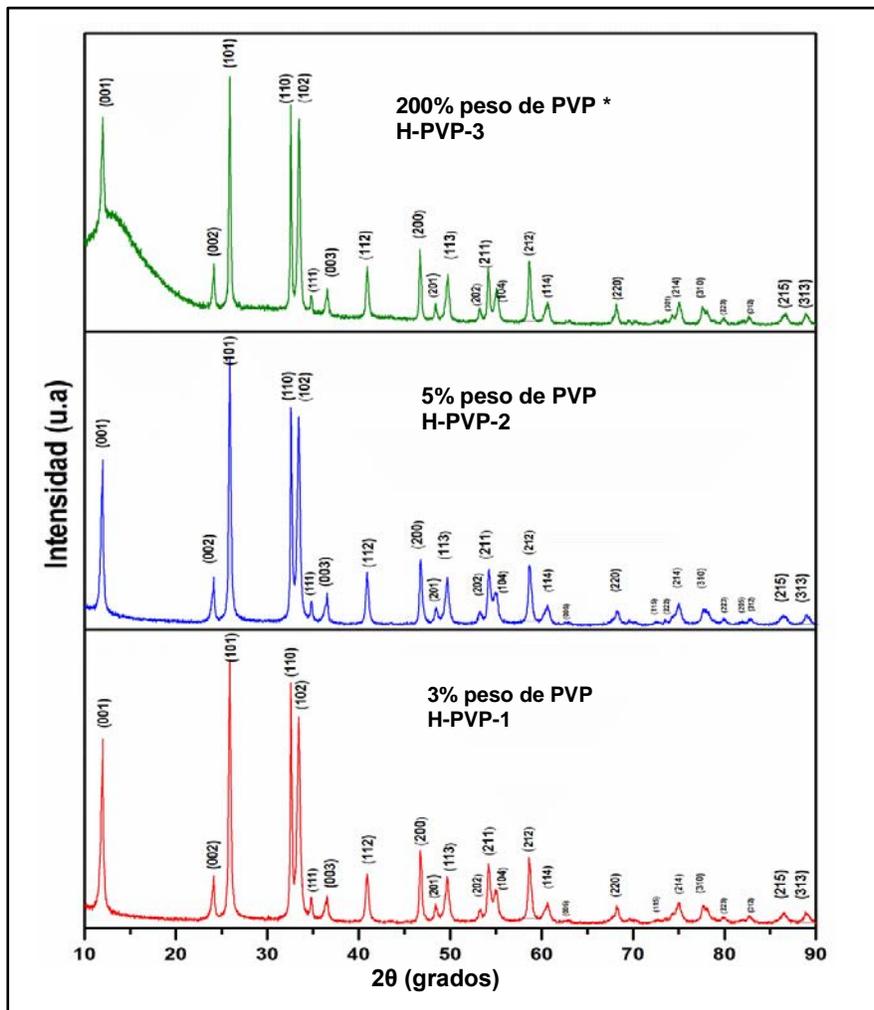


Figura 3.6. Difractogramas de polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal, en presencia de diferentes concentraciones de PVP a 180 °C.

* Se empleó un porta-muestras de policarbonato para el análisis de la difracción de rayos-X, debido a que la cantidad de muestra era mínima, por lo que el pico (001) presenta la interferencia del porta muestra.

Tabla 3.5. Condiciones de síntesis de los polvos de BiOCl obtenidos por el método hidrotermal empleando PVP como estabilizante.

Muestra	Medio de reacción	Cantidad / Concentración de la solución de NH ₄ OH	Concentración (% peso respecto al peso de bismuto)	Condiciones de reacción	
				Temperatura [°C]	Tiempo [h]
H-PVP-1			3		
H-PVP-2	Agua	40 mL / 0.2M	5	180	15
H-PVP-3			200		

Tabla 3.6. Tamaño de cristalita calculado mediante la fórmula de Scherrer de las muestras sintetizadas por el método hidrotermal empleando PVP como estabilizante a 180°C por 15h.

Muestra	Concentración de estabilizante (% en peso con respecto al bismuto)	Tamaño de cristalita (nm)	
		Plano (212) 2 θ = 58.601	Plano (313) 2 θ = 88.888
H-PVP-1	3	22.9	19.6
H-PVP-2	5	22.5	19.8
H-PVP-3	200	30.9	27.4

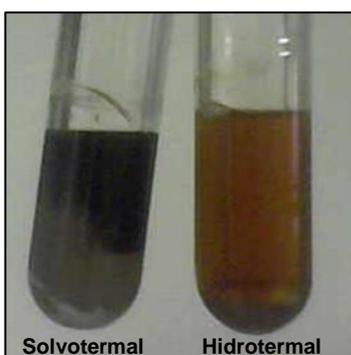
El aumento en el tamaño de cristalita, de acuerdo con lo reportado por J. Ma. y colaboradores [23], podría explicarse con base en el aumento de la viscosidad en el medio de reacción, por el aumento en la concentración de PVP, provocando que los reactivos se muevan lentamente para favorecer la nucleación y, por lo tanto, el aumento en el tamaño del cristal.

El pH de los sistemas sintetizados en presencia de PVP como agente estabilizante fue de 9, el cual se midió al inicio y al final de la etapa de reacción, permaneciendo constante.

Por otro lado, el propósito de la síntesis de BiOCl, empleando dextrosa anhidra como estabilizante, fue conocer el efecto de la concentración de éste en el tamaño y la morfología de las estructuras, utilizando diferentes concentraciones de dextrosa. Las condiciones de síntesis de las muestras se encuentran resumidas en la tabla 3.7.

A diferencia de las condiciones de síntesis de los polvos estabilizados con PVP, en el caso de las síntesis con el empleo de dextrosa, la cantidad y la concentración de la solución de hidróxido de amonio fueron menores.

La disminución de la solución de NH₄OH se debe, principalmente, a que una cantidad mayor a 1.5 moles de NH₄OH (7.5 ml 0.2 M) mantiene un pH básico de 9 en el medio de reacción y provoca un cambio en la coloración de la solución, después del tratamiento térmico, dando, como producto, polvos con coloración café (ver esquema 3.2).



Esquema 3.2. Imágenes de los reactores al término del tiempo de reacción de la síntesis de BiOCl empleando 40 mL de solución de NH₄OH 0.2 M y 5 equivalentes de glucosa.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por lo anterior, se decidió llevar a cabo las síntesis con una concentración menor que permitió manejar volúmenes mayores y muy cercanos al límite sin exceder los 1.5 moles de NH_4OH . Se emplearon 14 ml de una solución de NH_4OH 0.1 M, con lo cual el pH del medio de reacción se mantuvo en un valor de 1 desde el inicio y hasta finalizar la reacción.

A pesar del mejor rendimiento con el uso de 40 ml de solución de NH_4OH 0.2 M, como se explicó en el capítulo anterior, para este caso el color de los polvos es importante, ya que para aplicaciones específicas del BiOCl se requieren polvos blancos.

Tabla 3.7. Condiciones de síntesis de los polvos de BiOCl obtenidos por el método solvotermal empleando dextrosa como estabilizante.

Muestra	Medio de reacción	Cantidad / Concentración de la solución de NH_4OH	Concentración de estabilizante: equivalentes (moles respecto a moles de bismuto)	Condiciones de reacción.	
				Temperatura [°C]	Tiempo [h]
S-DEX-1			1		
S-DEX-2			2		
S-DEX-3	Etanol	14 mL / 0.1 M	5	120	15
S-DEX-4			10		
S-DEX-5			15		

Se realizaron análisis de difracción de rayos-X en las muestras enlistadas en la tabla 3.7 con la finalidad de identificar la composición y la cristalinidad de los polvos obtenidos.

La figura 3.7 muestra los difractogramas de todos los polvos sintetizados, empleando dextrosa como agente estabilizante, los cuales coinciden con la fase tetragonal de BiOCl (Carta JCPDS No. 06-0249).

En los difractogramas no se observan picos que no pertenezcan a dicha fase. La forma bien definida de los picos en los difractogramas de los polvos de BiOCl , indica que son cristalinos. Así mismo, se puede observar que no hay una orientación preferencial.

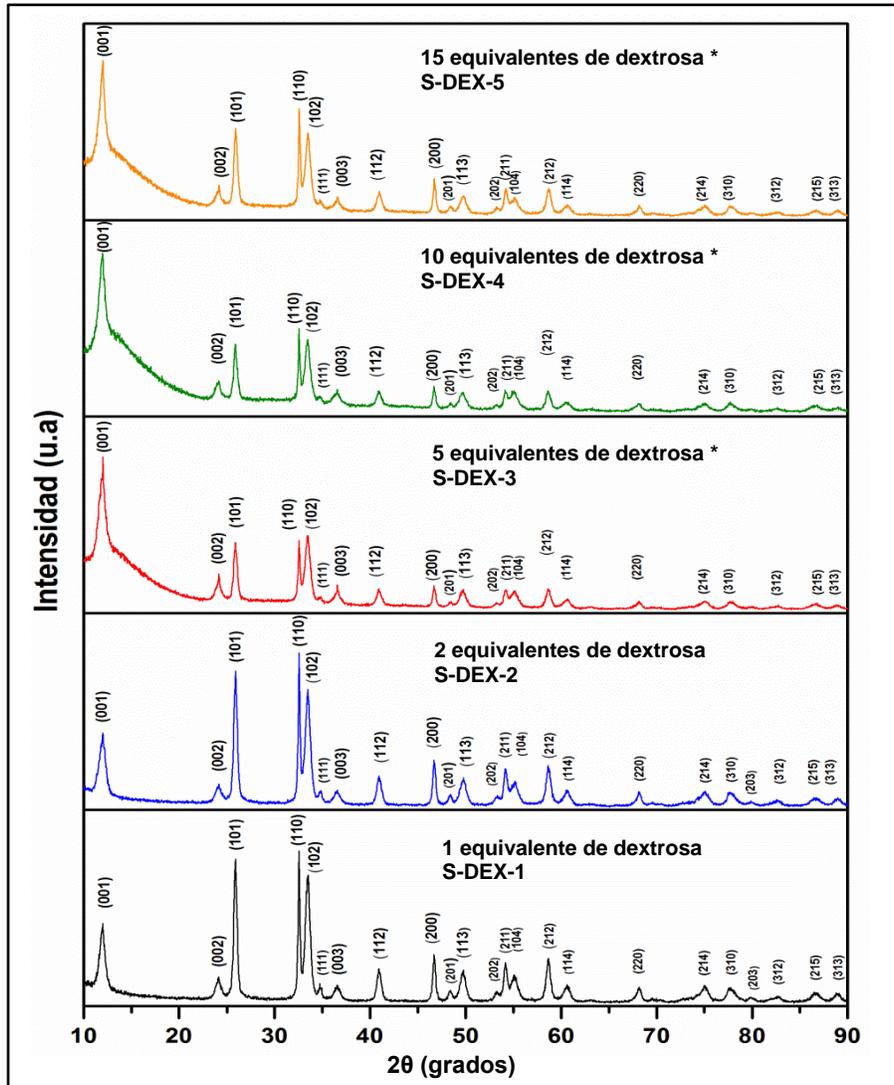


Figura 3.7. Difractogramas de polvos de BiOCl sintetizados por el método solvotermal, en presencia de diferentes concentraciones de dextrosa a 120 °C.

* Se empleó un porta-muestras de policarbonato para el análisis de difracción con rayos-X, debido a que la cantidad de muestra era mínima, por lo que el pico (001) presenta la interferencia del porta muestra.

Tabla 3.8. Tamaño de cristalita calculado mediante la fórmula de Scherrer de las muestras sintetizadas por el método solvotermal empleando dextrosa como estabilizante a 120 °C por 15 h.

Muestra	Concentración de estabilizante: equivalentes (moles respecto a moles de bismuto)	Tamaño de cristalita (nm)	
		Pico (212) 2θ = 58.601	Pico (313) 2θ = 88.888
S-DEX-1	1	20.6	18.9
S-DEX-2	2	18.0	17.8
S-DEX-3	5	16.5	Baja intensidad
S-DEX-4	10	17.7	Baja intensidad
S-DEX-5	15	14.5	15.9

El tamaño de la cristalita de las muestras, sintetizadas vía solvotermal, fue calculado con los difractogramas de la figura 3.7 y la fórmula de Scherrer, cuyos resultados se resumen en la tabla 3.8 que demuestran una disminución conforme aumenta la concentración de la dextrosa.

Por otro lado, bajo condiciones similares de concentración de estabilizante y temperatura en las síntesis vía solvotermal, se sintetizaron polvos de BiOCl, vía hidrotermal, en presencia de dextrosa, con la finalidad de conocer el efecto del medio de reacción en los productos obtenidos. Las condiciones de síntesis se enlistan en la siguiente tabla.

Tabla 3.9. Condiciones de síntesis de los polvos de BiOCl obtenidos por el método hidrotermal empleando dextrosa anhidra como estabilizante.

Muestra	Medio de reacción	Cantidad / Concentración de la solución de NH ₄ OH	Concentración de estabilizante: equivalentes (moles respecto a moles de bismuto)	Condiciones de reacción.	
				Temperatura [°C]	Tiempo [h]
H-DEX-1	Agua	14 mL / 0.1 M	1	120	15
H-DEX-2			2		
H-DEX-3			10		
H-DEX-4			15		

Todas las muestras de la tabla 3.9, sintetizadas vía hidrotermal, fueron analizadas por difracción de rayos-X (figura 3.8). Las caracterizaciones muestran que los productos presentan la fase tetragonal de BiOCl (Carta JCPDS No. 06-0249).

En los difractogramas se observa una orientación preferencial en el pico (001) de las muestras sintetizadas, empleando 2 y 5 equivalentes de dextrosa.

Los análisis de MEB revelan que las muestras de BiOCl sintetizadas, empleando 2 y 10 equivalentes de dextrosa, están formadas por aglomerados conformados por nanoplatos, responsables de la orientación preferencial.

Al igual que las muestras sintetizadas por método solvotermal, con la ayuda de los difractogramas y la fórmula de Scherrer, se determinó el tamaño de cristalita (tabla 3.10), cuyos resultados muestran una tendencia a disminuir del tamaño de cristalita con el aumento de la cantidad de estabilizante, lo que indica que el estabilizante está interactuando con el precursor restringir el crecimiento de los cristales y favorecer la disminución del tamaño.

En general, los análisis de difracción de rayos-X de las muestras sintetizadas, vía solvotermal e hidrotermal, empleando dextrosa como estabilizante, indican que la metodología es adecuada para la obtención de una sola fase de oxiclورو de bismuto.

Adicionalmente, el incremento de dextrosa en el medio de reacción en ambos métodos de síntesis favorece la disminución del tamaño del cristal.

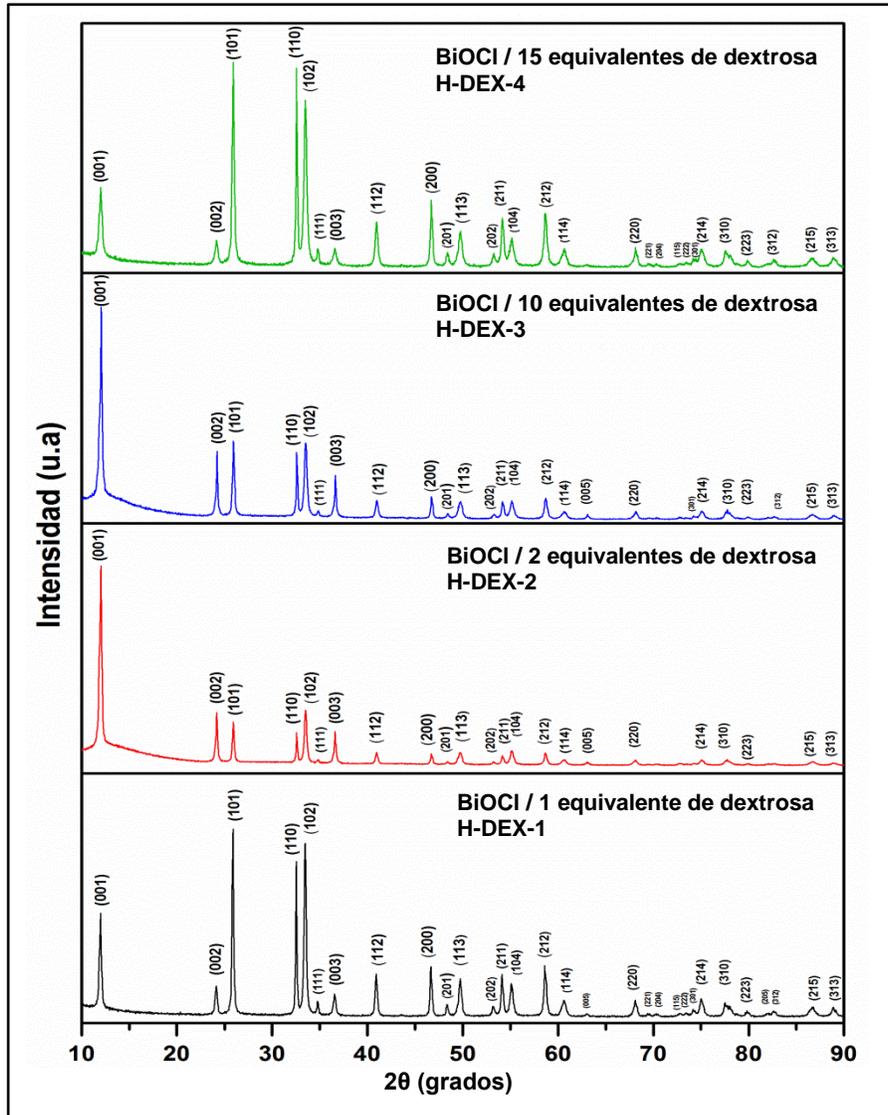


Figura 3.8. Difractogramas de polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotérmico, en presencia de diferentes concentraciones de dextrosa a 120 °C.

Tabla 3.10. Tamaño de cristallita calculado mediante la fórmula de Scherrer de las muestras sintetizadas por el método hidrotérmico empleando dextrosa como estabilizante a 120 °C por 15 h.

Muestra	Concentración de estabilizante: equivalentes (moles respecto a moles de bismuto)	Tamaño de cristallita (nm)	
		Pico (212) 2θ = 58.601	Pico (313) 2θ = 88.888
H-DEX-1	1	30.9	27.4
H-DEX-2	2	27.5	Baja intensidad
H-DEX-3	10	25.4	Baja intensidad
H-DEX-4	15	24.7	20.1

Finalmente, se empleó etilendiamina como agente estabilizante. Las aminas, en general, han sido empleadas en la síntesis de control de forma y del tamaño de las partículas metálicas, aunque se tienen pocos reportes del empleo de la etilendiamina como estabilizante, entre los que se encuentra que puede estabilizar partículas en solución debido a que esta puede formar complejos coordinados [56].

En los trabajos reportados por J.Y. Lee et al. [56-57], se emplea un exceso de etilendiamina en la estabilización de partículas metálicas para favorecer un “soft template” y obtener estructuras definidas. Sin embargo, este trabajo tiene como objetivo el uso de concentraciones bajas de estabilizante para permitir por una parte, que la superficie de los cristales se encuentre relativamente libre y por otra, conocer su efectividad como “soft template” a bajas concentraciones, lo cual ha sido favorable para la obtención de nanoestructuras de platino en medio orgánico en el grupo de trabajo [68].

Para cumplir ese propósito y con la finalidad de obtener cristales con superficies relativamente libres, se emplearon cantidades de 0.1, 0.5, 1 y 2, equivalentes en moles de etilendiamina, respecto a moles de bismuto.

Bajo el mismo procedimiento en las muestras de BiOCl, sintetizadas con el uso de PVP y dextrosa, se sintetizaron muestras con los métodos solvotermal e hidrottermal en presencia de etilendiamina para estudiar el efecto de la concentración del estabilizante en el tamaño y en la morfología (tabla 3.11).

Las muestras se analizaron por difracción de rayos-X para determinar su composición, cuyos resultados se muestran en la figura 3.9. De la caracterización se puede observar que todas las muestras pertenecen a la fase tetragonal (Carta JCPDS No. 06-0249)

En los difractogramas no se observa una orientación preferencial entre las muestras analizadas; empero, se observa un cambio importante en el ancho de los picos al pasar de 0.1 a 0.5 equivalentes de etilendiamina.

Tabla 3.11. Condiciones de síntesis de los polvos de BiOCl obtenidos por el método solvotermal empleando etilendiamina como estabilizante.

Muestra	Medio de reacción	Cantidad / Concentración de la solución de NH ₄ OH	Concentración de estabilizante: equivalentes (moles respecto a moles de bismuto)	Condiciones de reacción	
				Temperatura [°C]	Tiempo [h]
S-ETD-1	Etanol	14mL / 0.1 M	0.1	120	15
S-ETD-2			0.5		
S-ETD-3			1		
S-ETD-4			2		

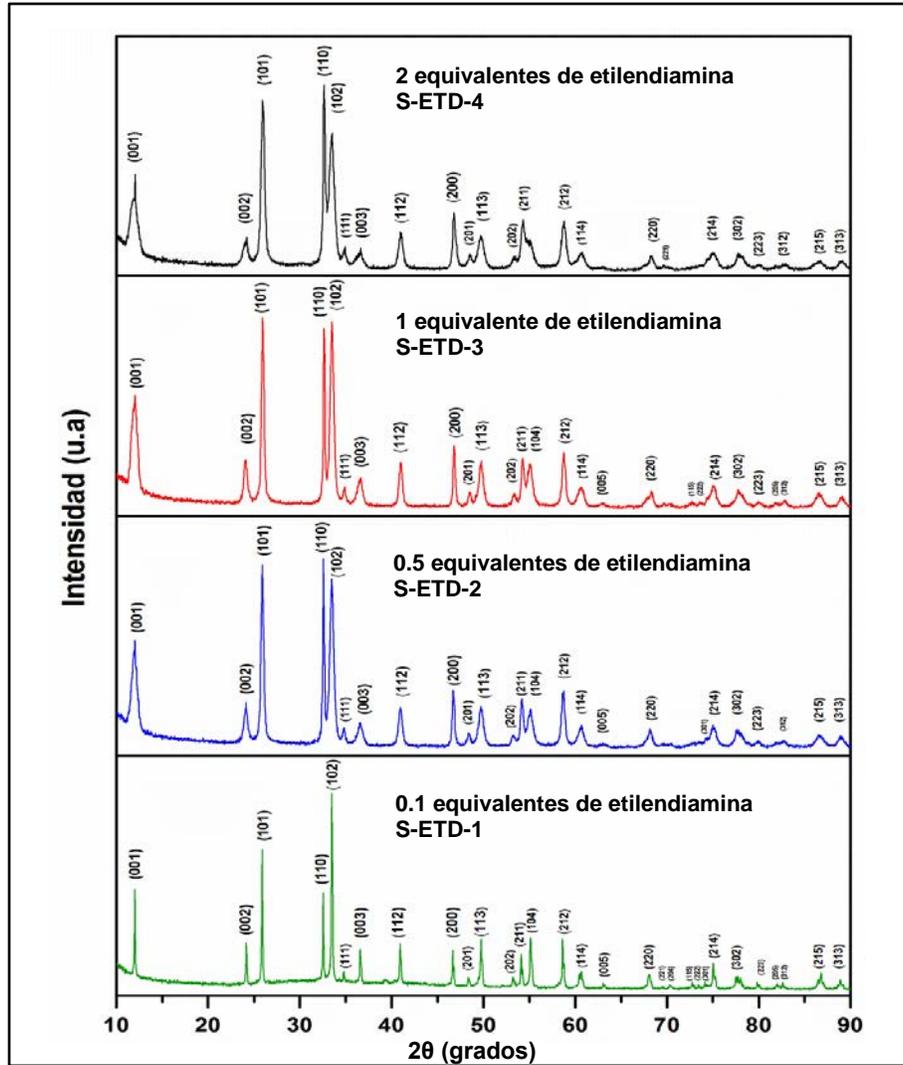


Figura 3.9. Difractogramas de polvos de BiOCl sintetizados por el método solvotermal, en presencia de diferentes concentraciones de etilendiamina a 120 °C.

La determinación del tamaño de cristalita para las muestras sintetizadas, vía solvotermal, empleando etilendiamina como agente estabilizante, se resume en la tabla 3.12, en la cual se muestra un cambio del 73% en el tamaño de cristalita con el uso de 0.1 y 0.5 equivalentes; así como una ligera disminución en el tamaño, a medida que se aumenta la cantidad de estabilizante.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.12. Tamaño de cristalita calculado mediante la fórmula de Scherrer de las muestras sintetizadas por el método solvotermal empleando etilendiamina como estabilizante a 120 °C por 15h.

Muestra	Concentración de estabilizante: equivalentes (moles respecto a moles de bismuto)	Tamaño de cristalita (nm)	
		Pico (212) 2 θ = 58.601	Pico (313) 2 θ = 88.888
S-ETD-1	0.1	NA*	80.4
S-ETD-2	0.5	20.6	21.4
S-ETD-3	1	22.5	18.9
S-ETD-4	2	15.5	14.4

*Pico muy estrecho

Las condiciones de las muestras sintetizadas por el método hidrotermal, empleando etilendiamina como estabilizante, se muestran en la tabla 3.13 y los difractogramas en la figura 3.10, demostrando que los productos resultantes coinciden con la fase tetragonal de BiOCl.

En los difractogramas se observa una orientación preferencial en el plano (001) en la muestra sintetizada con el uso de 0.1 equivalente de etilendiamina y con el análisis de MEB se determinó que esta muestra está conformada por aglomerados de nano platos.

Tabla 3.13. Condiciones de síntesis de polvos de BiOCl obtenidos por el método hidrotermal empleando etilendiamina como estabilizante.

Muestra	Medio de reacción	Cantidad / Concentración de la solución de NH ₄ OH	Concentración de estabilizante: equivalentes (moles respecto a moles de bismuto)	Condiciones de reacción	
				Temperatura [°C]	Tiempo [h]
H-ETD-1	Agua	14mL / 0.1M	0.1	120	15
H-ETD-2			0.5		
H-ETD-3			1		
H-ETD-4			2		

Se observa, al igual que con las muestras sintetizadas vía solvotermal, un decremento significativo en el tamaño de cristalita, al pasar de 0.1 a 0.5 equivalentes, en los resultados de determinación del tamaño de cristalita en los polvos de BiOCl, sintetizados por el método hidrotermal; no obstante, este efecto no es considerable con el uso de concentraciones mayores a 0.5 equivalentes (tabla 3.14).

Tabla 3.14. Tamaño de cristalita calculado mediante la fórmula de Scherrer de las muestras sintetizadas por el método solvotermal empleando etilendiamina como estabilizante a 120 °C por 15 h.

Muestra	Concentración de estabilizante: equivalentes (moles respecto a moles de bismuto)	Tamaño de cristalita (nm)	
		Pico (212) $2\theta = 58.601$	Pico (313) $2\theta = 88.888$
H-ETD-1	0.1	82.4	Baja intensidad
H-ETD-2	0.5	27.5	18.887
H-ETD-3	1	22.5	17.770
H-ETD-4	2	25.5	18.773

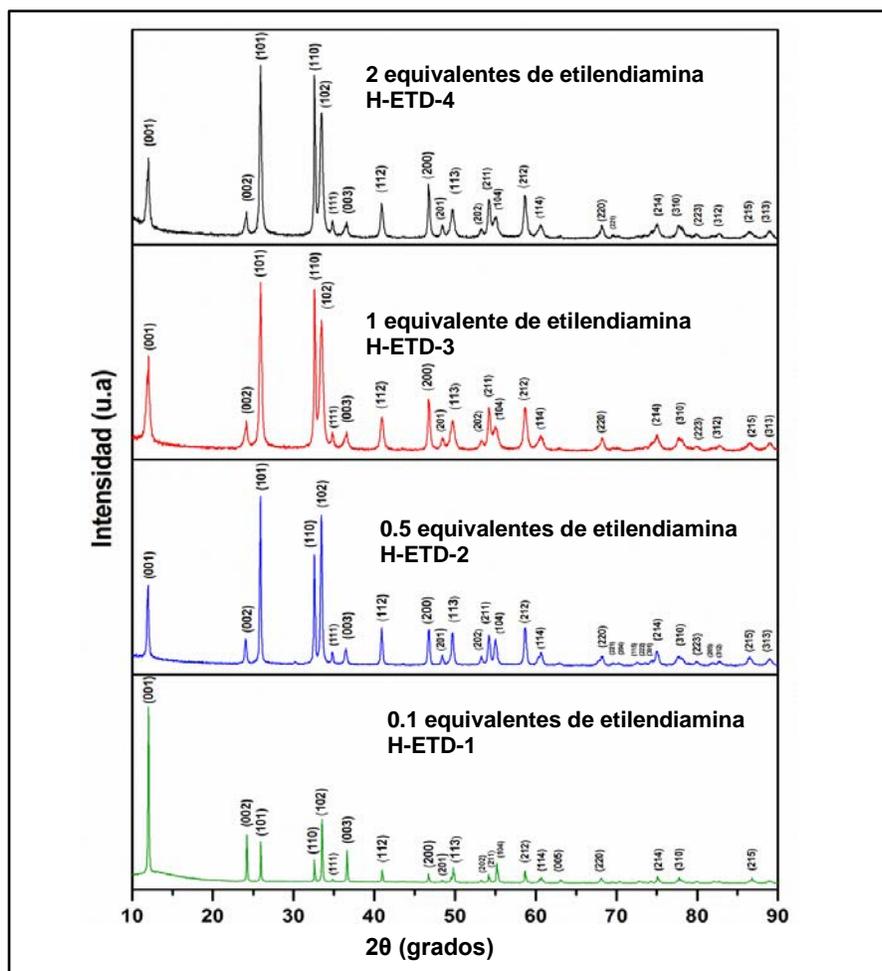


Figura 3.10. Difractogramas de polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotérmico, en presencia de diferentes concentraciones de etilendiamina a 120 °C.

Las síntesis de los polvos obtenidos, empleando etilendiamina como agente estabilizante, se llevaron a cabo en medio básico a un pH de 9, a excepción de los sistemas donde se empleó 0.1 de equivalente de etilendiamina donde el pH medido fue de 1 desde el principio hasta el final de la etapa de reacción.

3.1.3 Polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal y solvotermal: Efecto del tiempo de reacción en el tamaño del cristal

Con la finalidad de estudiar la influencia del tiempo de reacción en el tamaño y en la morfología de las estructuras de BiOCl, se sintetizaron muestras a 15, 24 y 48 h, vía solvotermal, usando PVP o dextrosa como estabilizantes.

Los resultados de la verificación de la composición de las muestras, analizadas con difracción de rayos-X, se presentan en las figuras 3.11 y 3.12, observándose únicamente en la fase tetragonal (Carta JCPDS No. 06-0249) y las condiciones de síntesis de ambos sistemas se muestran en la tabla 3.15

Tabla 3.15. Condiciones de síntesis de los polvos BiOCl obtenidos por el método solvotermal con diferentes tiempos de reacción.

Muestra	Cantidad / Concentración de la solución de NH ₄ OH	Estabilizante	Concentración de estabilizante	Tratamiento térmico	
				Temperatura [°C]	Tiempo [h]
S-PVP-1					15
S-PVP-8	40mL / 0.2 M	PVP	3% (en peso de PVP respecto al peso de bismuto)	180	24
S-PVP-9					48
S-DEX-3					15
S-DEX-6	14mL / 0.1 M	Dextrosa	5 equivalentes (moles respecto a moles de bismuto)	120	24
S-DEX-7					48

En los difractogramas de los polvos de BiOCl, empleando PVP como agente estabilizante (figura 3.11) se puede observar que el tiempo de reacción no es un factor que modifique la composición de los polvos obtenidos.

Así mismo, los resultados de la determinación de tamaño de cristalita (tabla 3.16) presentan una tendencia creciente en el tamaño del cristal, conforme aumenta el tiempo de reacción, atribuible al fenómeno de *Ostwald's Ripening* que indica la evolución inhomogénea de estructuras a lo largo del tiempo. Los cristales pequeños evolucionan a cristales más grandes.

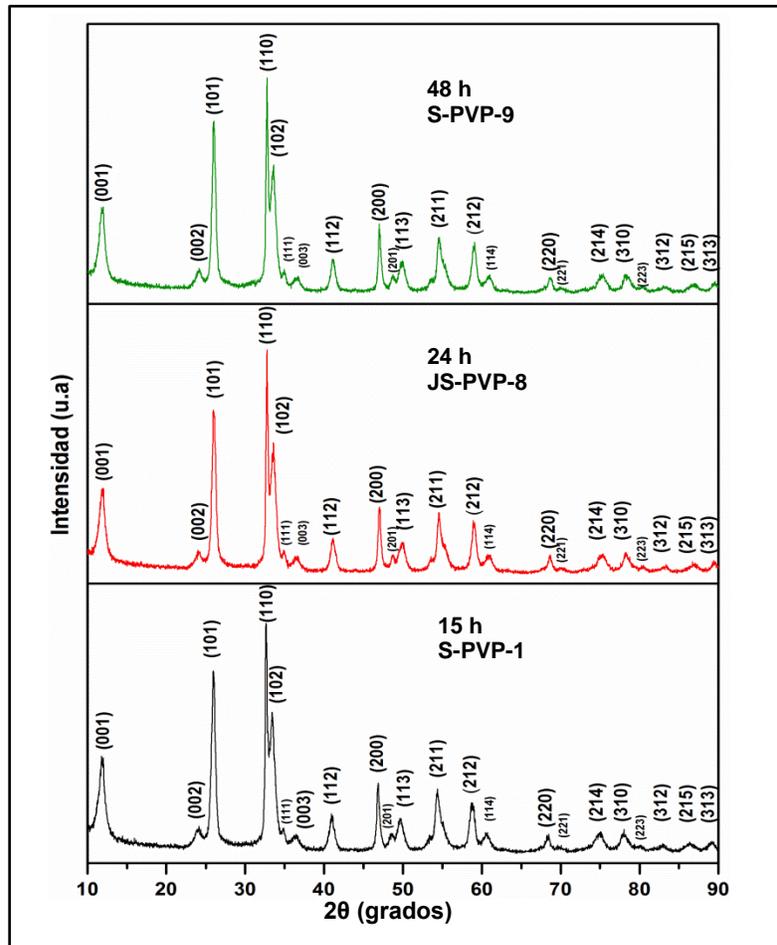


Figura 3.11. Difractogramas de polvos de BiOCl sintetizados por el método solvotermal, en presencia de 3% peso de PVP a 180 °C con diferentes tiempos de reacción.

El mismo efecto de composición se observa en las muestras sintetizadas, vía solvotermal, al emplearse dextrosa como agente estabilizante; sin embargo, el efecto en el tamaño de cristalita es prácticamente nulo si se aumenta el tiempo de reacción.

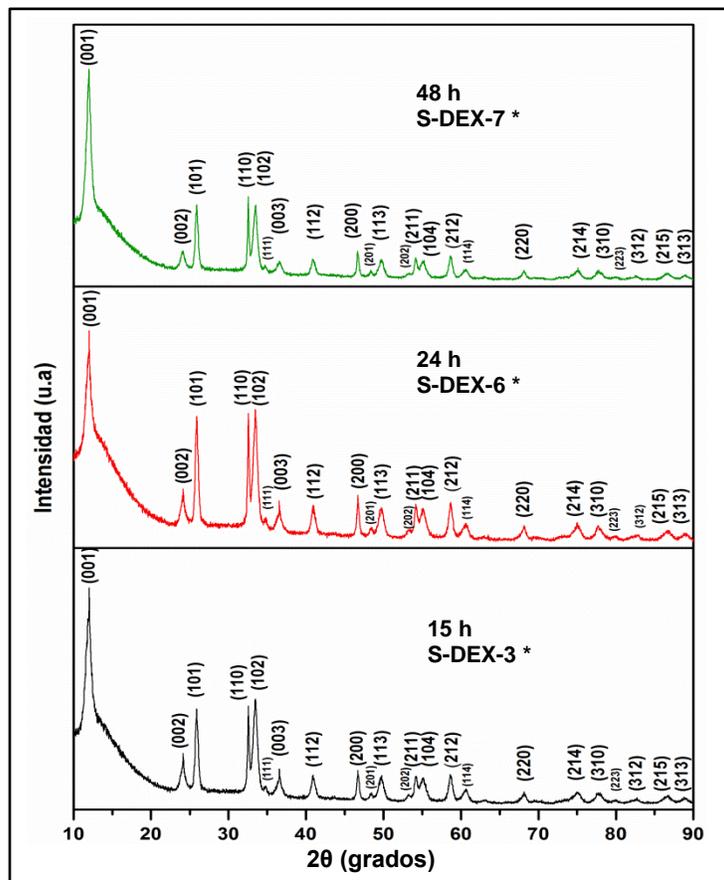


Figura 3.12. Difractogramas de polvos de BiOCl sintetizados por el método solvotermal, en presencia de 5 equivalentes de dextrosa a 120 °C con diferentes tiempos de reacción.

* Se empleó un porta-muestras de policarbonato en el análisis de difracción de rayos-X, debido a que la cantidad de muestra era muy pequeña, por lo que el pico (001) presenta la interferencia de la porta muestra.

Tabla 3.16. Tamaño de cristalita calculado mediante la fórmula de Scherrer de las muestras sintetizadas por el método solvotermal con diferentes tiempos de reacción.

Muestra	Estabilizante / Concentración	Tiempo de reacción [h]	Tamaño de cristalita (nm)	
			Pico (212) 2θ = 58.601	Pico (313) 2θ = 88.888
S-PVP-1	PVP / 3% en peso respecto al peso de bismuto	15	13.0	12.8
S-PVP-8		24	22.3	Pico no definido
S-PVP-9		48	24.5	
S-DEX-3	Dextrosa / 5 equivalentes moles respecto a moles de bismuto	15	16.5	Baja intensidad
S-DEX-6		24	17.1	
S-DEX-7		48	17.7	

3.2 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE LOS POLVOS DE BiOCl POR ESPECTROSCOPÍA FT-IR

Desde el planteamiento de este trabajo se esperaba que el uso de estabilizantes orgánicos jugara un papel importante en el control de tamaño, morfología y disminución de la aglomeración durante la síntesis de los polvos de BiOCl. Estos agentes estabilizantes se encuentran presentes aun después de la etapa de purificación. Para confirmar la presencia de los mismos y su posible interacción a través de grupos funcionales con la superficie de las estructuras de BiOCl, las muestras fueron sometidas a un análisis de espectroscopia de infrarrojo.

3.2.1 Polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal y solvotermal empleando PVP como agente estabilizante

El análisis de espectroscopia de infrarrojo se llevó a cabo a los productos sintetizados vía hidrotermal y solvotermal empleando PVP como estabilizante.

Del espectro de PVP (Figura 3.14), se pueden identificar las bandas características de los grupos funcionales de la PVP (C_6H_9NO)_n; donde las bandas a los 2950 cm^{-1} y 3428 cm^{-1} son correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-H y O-H, respectivamente. Las bandas de vibración del enlace C-N se observan a 1019 y 1074 cm^{-1} mientras que la banda del enlace N-OH se identifica a los 1286 cm^{-1} . Finalmente, a 1649 cm^{-1} se observa la banda de la vibración del C=O [69-70].

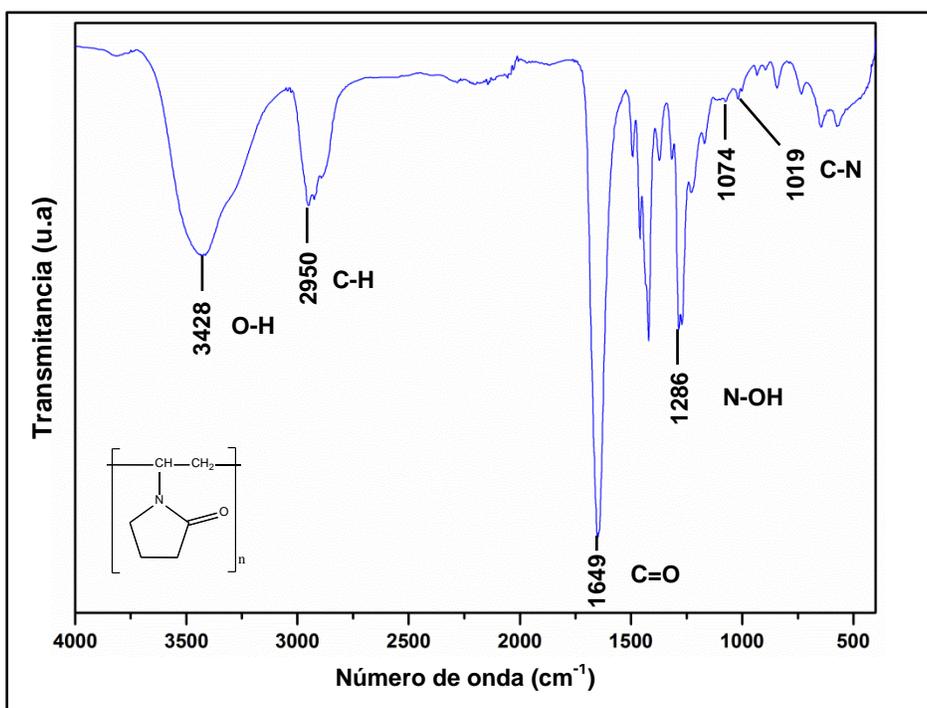


Figura 3.13. Espectro FTIR de la polivinilpirrolidona (PVP).

La figura 3.14 muestra los espectros de infrarrojo de las muestras de BiOCl sintetizadas empleando 3% peso de PVP a 180 °C en diferentes medios de reacción, comparándolos con el espectro de PVP puro. La comparación de los espectros indica la presencia de bandas correspondiente a PVP en los polvos de BiOCl obtenidos. Adicionalmente, se observa un análisis del desplazamiento de las bandas de los grupos funcionales de PVP que tendrían posibilidad de estar cerca de la superficie de los cristales de BiOCl, tales como los enlaces C=O, C-N y/o N-OH.

Para los espectros de la figura 3.14, en la muestra sintetizada vía hidrotermal se observa un desplazamiento importante hacia números de onda mayores de la banda del enlace C=O (1648 cm^{-1}) y un ligero desplazamiento de las bandas del enlace C-N (1074 y 1019 cm^{-1}), así mismo, se observa un aumento en la intensidad y un pequeño desplazamiento de la banda del grupo N-OH (1286 cm^{-1}). Para las muestras sintetizadas vía solvotermal se observan sólo ligeros desplazamientos en las bandas antes analizadas hacia números de onda mayores.

De acuerdo con las investigaciones de H. Wang et al. [47] del mecanismo de protección de PVP sobre la superficie de partículas metálicas, proponen que el movimiento de las bandas hacia números de onda menores indica la coordinación de los grupos funcionales del PVP con los cristales de tamaños menores a 100 nm; por otro lado, con el aumento de tamaño de las estructuras el efecto estérico se fortalece con respecto al efecto de coordinación, observándose un desplazamiento de las bandas hacia mayores números de onda.

Por lo que en nuestro caso, el desplazamiento de las bandas hacia números de onda mayores sugiere que el PVP tiene principalmente un efecto estérico en la protección de las estructuras de BiOCl, con un mejor efecto en términos de efecto estérico para las muestras sintetizadas vía hidrotermal en comparación con las sintetizadas vía solvotermal.

De los espectros de la figura 3.14 de las muestras sintetizadas en presencia de PVP tanto vía solvotermal como hidrotermal, también se observa un pico a los 524 cm^{-1} que de acuerdo a la bibliografía [71] pertenece al enlace Bi-O del BiOCl.

En la figura 3.15 se presentan los espectros de infrarrojo de los polvos de BiOCl sintetizados vía solvotermal figura 3.15 (A) e hidrotermal figura 3.15 (B) con el uso de diferentes concentraciones de PVP como agente estabilizante. La tabla 3.17 resume el desplazamiento de las principales bandas de los grupos funcionales de PVP con posibilidades de esta cerca de la superficie de las estructuras de BiOCl.

Los espectros de infrarrojo de los polvos de BiOCl sintetizados por el método solvotermal e hidrotermal corroboran la presencia del PVP después de la etapa de purificación. De la tabla 3.15 se puede observar para los polvos sintetizados vía solvotermal, que el desplazamiento de las bandas pertenecientes a los enlaces de nitrógeno no sufren un cambio significativo, por lo que se descarta la idea de que la PVP tenga un efecto de coordinación entre el nitrógeno y la superficie de los cristales de BiOCl.

Por otro lado, la banda perteneciente al enlace C=O, sufre un desplazamiento hacia números de onda mayores, lo que indica que posiblemente el PVP estabiliza a los cristales de BiOCl por un efecto estérico.

En todos los espectros de la figura 3.15, se tiene la presencia de pico a los 524 cm^{-1} perteneciente al enlace Bi-O del oxiclорuro de bismuto, indicando que la presencia de los estabilizantes no es considerable.

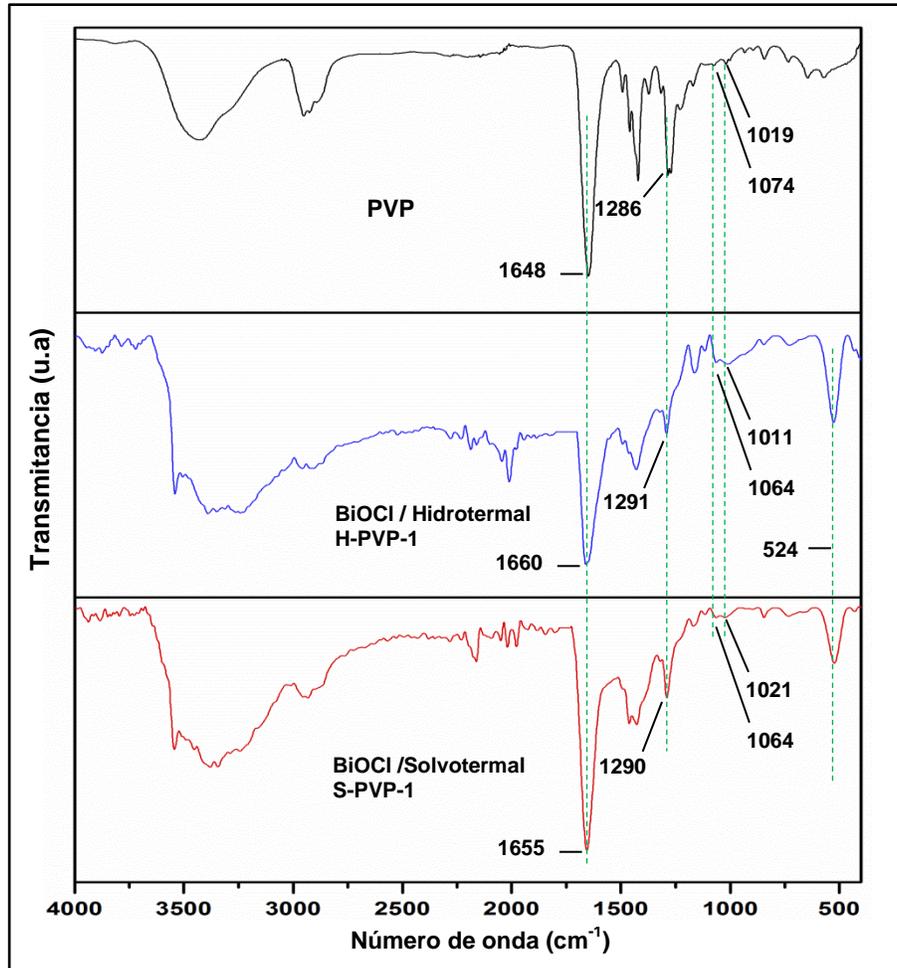


Figura 3.14. Espectros FTIR de las muestras sintetizadas por método hidrotermal y solvotermal a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ en presencia de 3% peso de PVP como estabilizante.

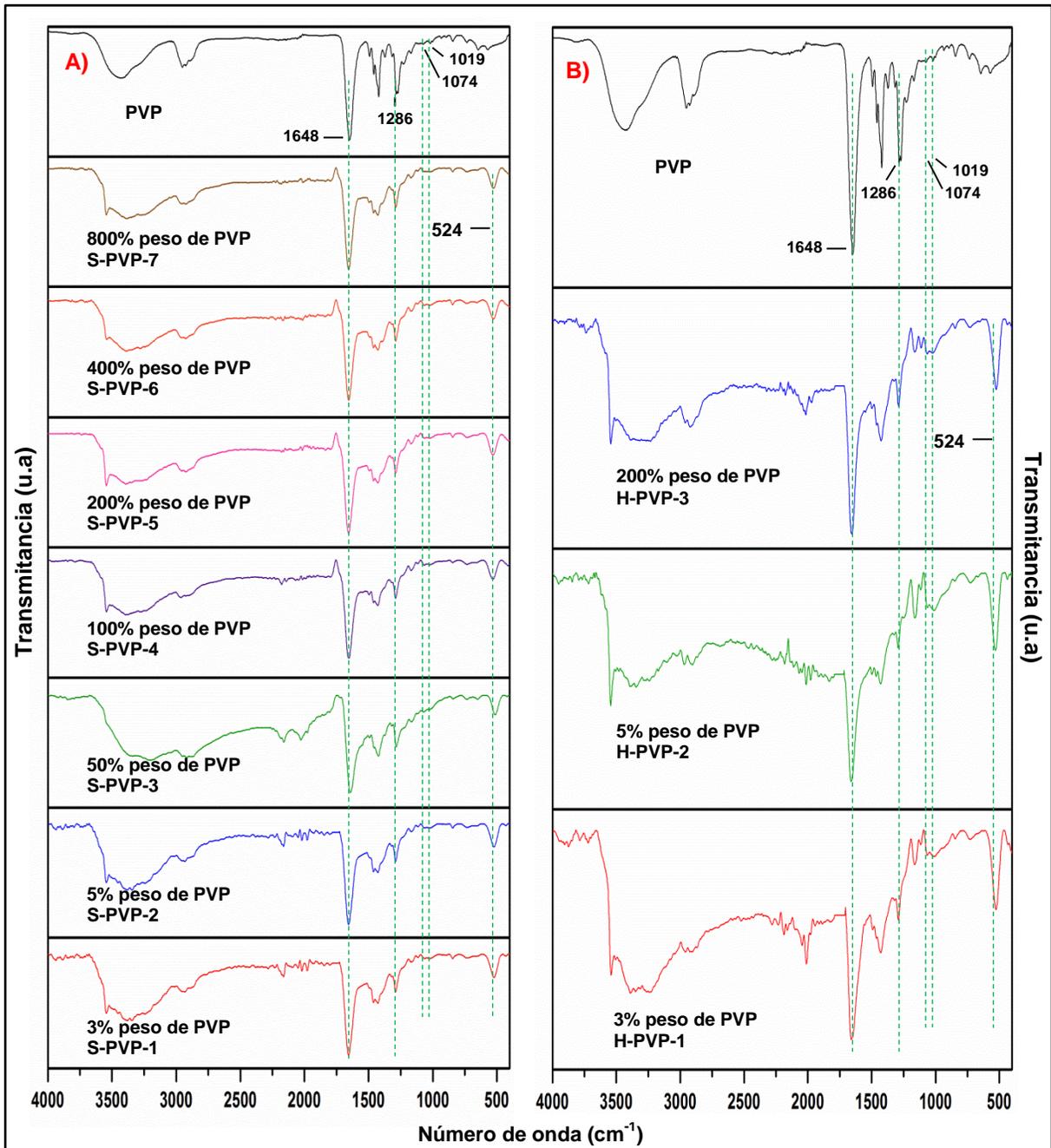


Figura 3.15. FTIR de las muestras sintetizadas por método A) solvotermal e B) hidrotermal a 180 °C en presencia de diferentes concentraciones de PVP.

Tabla 3.17. Resumen del desplazamiento de bandas de los polvos de BiOCl sintetizados por método solvotermal e hidrottermal empleando PVP como agente estabilizante.

Método solvotermal				Método hidrottermal					
Grupos funcionales									
Muestra	C=O	C-N		N-OH	Muestra	C=O	C-N		N-OH
PVP	1648	1074	1019	1286	PVP	1648	1074	1019	1286
S-PVP-1	1653	1062	1022	1290					
S-PVP-2	1653	1062	1021	1290	H-PVP-1	1660	1064	1009	1290
S-PVP-3	1641	1069	1023	1284					
S-PVP-4	1653	1065	1021	1288	H-PVP-2	1662	1064	1009	1293
S-PVP-5	1655	1065	1021	1288					
S-PVP-6	1655	1065	1021	1288	H-PVP-3	1057	1066	1021	1290
S-PVP-7	1655	1065	1021	1288					

En las muestras sintetizadas vía hidrottermal tampoco se observan desplazamientos significativos de las bandas de los enlaces del nitrógeno, sin embargo, la banda del enlace C=O tiene un desplazamiento mayor hacia números de onda mayores que en los caso de las muestras sintetizadas vía solvotermal, lo que sugiere que el efecto estérico de estabilización es más relevante en estas muestras.

Finalmente, en la figura 3.16 se presentan los espectros FTIR de los polvos sintetizados vía solvotermal a 180 °C empleando PVP como agente estabilizante con diferentes tiempos de reacción. En estos observamos un movimiento casi nulo de las bandas que involucran enlaces en los que interviene el nitrógeno (C-N:1074-1019 cm⁻¹ y N-OH: 1286 cm⁻¹) lo que plantea que no hay una interacción entre los cristales de BiOCl y el nitrógeno de la PVP. Por otro lado la banda perteneciente al enlace C=O (1648 cm⁻¹) muestra un desplazamiento considerable hacia números de onda mayores que se va haciendo más considerable conforme aumenta el tiempo de reacción; revelando nuevamente que el efecto de estabilización estérico predomina sobre el efecto de coordinación. Resultados similares han sido reportados por A. Nemamcha y colaboradores [48] y Z. Zhang y colaboradores [49].

Los resultados en los que se observó un mayor desplazamiento en las bandas de los de los grupos funcionales en los espectros de FTIR de las muestras sintetizadas vía hidrottermal, se relacionan con los mayores tamaños de cristalita calculados a través de la fórmula de Scherrer y los análisis de difracción de rayos-X de la sección anterior. Lo que concuerda con la mayor movilidad de los grupos funcionales en la superficie de los cristales.

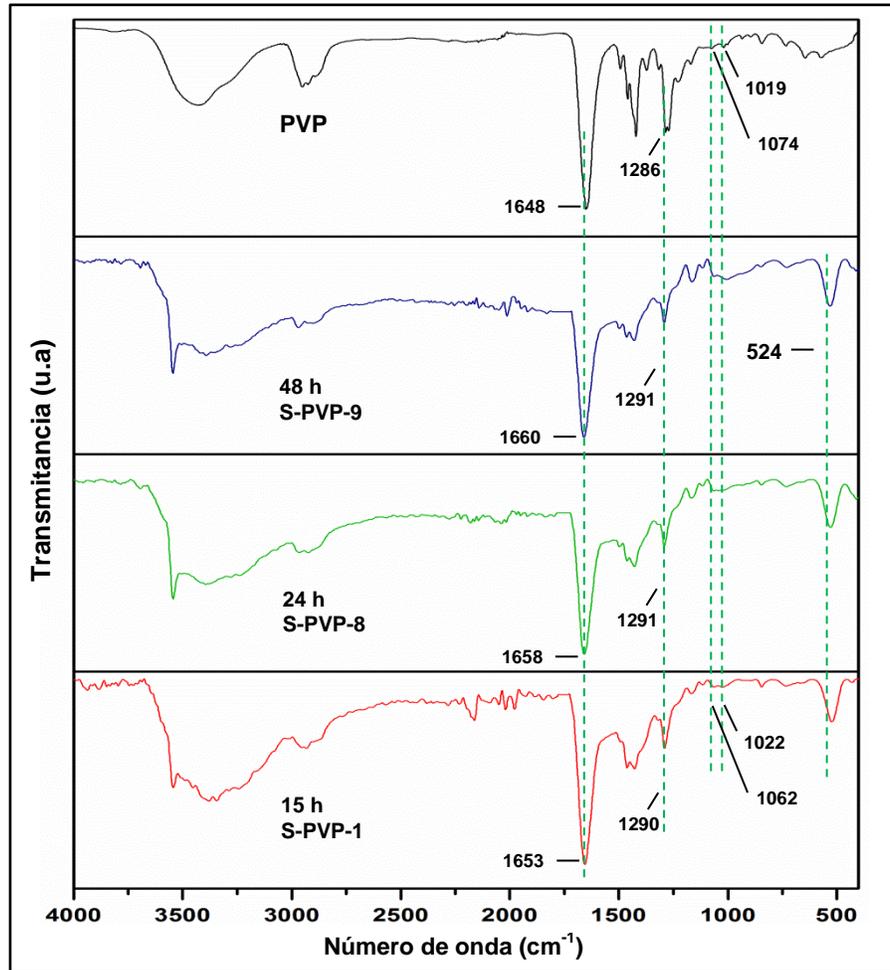


Figura 3.16. Espectros FTIR de las muestras sintetizadas por método solvotermal a 180 °C empleando 3% peso de PVP con diferentes tiempos de reacción.

3.2.2 Polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal y solvotermal empleando dextrosa como agente estabilizante.

En la figura 3.17 se presenta el espectro de infrarrojo de la dextrosa anhidra (D-glucosa C₆H₁₂O₆) donde se identificaron las bandas principales correspondientes a los grupos funcionales de la misma [69, 72, 73]. Entre 3580 y 3200 cm⁻¹ encuentran las bandas de estiramientos de los grupos O-H, en el intervalo de 2975 a 2840 cm⁻¹ tenemos las bandas de vibraciones de estiramiento del enlace C-H. Las bandas de combinación de vibraciones de deformación de los enlaces O-C-H, C-O-H y C-C-H se encuentran en el intervalo de 1526 a 1347 cm⁻¹. En el rango de 1362 a 1119 cm⁻¹ se observan las bandas de vibraciones de deformación de los enlaces C-H y O-H; las bandas de vibración de estiramiento de los grupos C-O y C-C se encuentran en el intervalo de 1191 a 995 cm⁻¹, finalmente, las bandas combinadas de deformación de los enlaces O-C-H, C-O-H y C-C-H se encuentran a 915, 837 y 777 cm⁻¹.

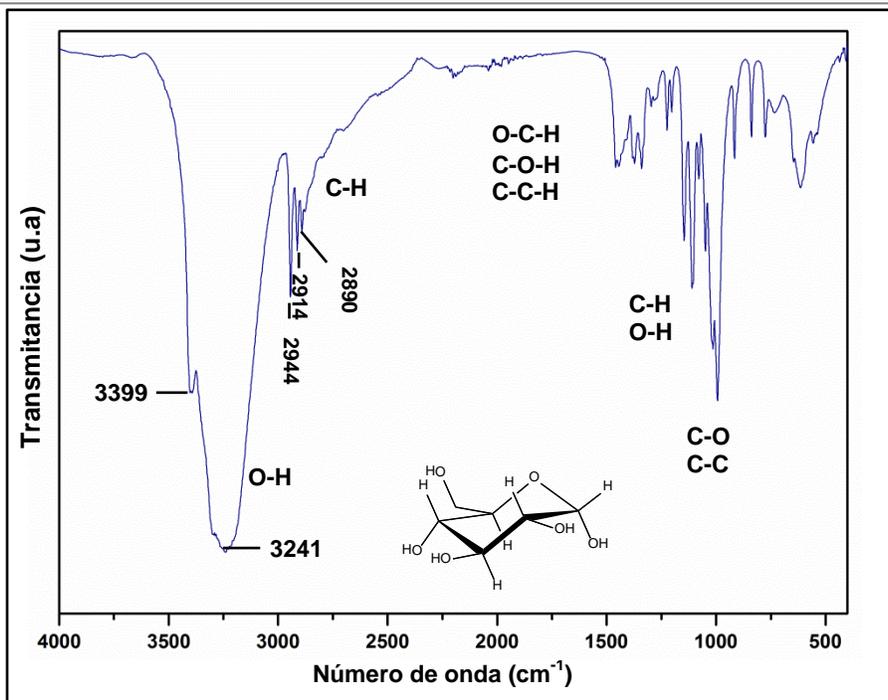


Figura 3.17. Espectro FTIR de dextrosa anhidra.

Los análisis de infrarrojo de las muestras sintetizadas vía solvotermal e hidrotermal empleando 2 equivalentes de dextrosa como agente estabilizante a 120 °C se presentan en la figura 3.18 comparándose con el espectro de la dextrosa, estos revelan la existencia de las bandas características de la dextrosa confirmando su presencia en los polvos de BiOCl.

Mediante un análisis detallado de los espectros FTIR se observa un ensanchamiento de las bandas características de la dextrosa, además se tiene una banda con una intensidad considerable a 1618 cm⁻¹ que de acuerdo con lo reportado por Y. Mori y colaboradores [74] la banda pertenece al grupo carbonilo sugiriendo la fragmentación, isomerización y polimerización de la glucosa durante el tratamiento térmico, dando como resultado un efecto de caramelización de la dextrosa con la capacidad de estabilizar mediante efecto estérico a los cristales de BiOCl.

Dentro del mismo esquema se observa un ensanchamiento grande de la banda perteneciente al enlace O-H, esto es probablemente debido a la humedad presente en el ambiente. Las bandas de vibración de estiramiento de los grupos C-H presentan un desplazamiento hacia números de onda menores.

Finalmente, en todos los espectros de los polvos de BiOCl empleando dextrosa como agente estabilizante se observa el pico a los 524 cm⁻¹ perteneciente al enlace oxígeno metal del BiOCl.

En la figura 3.19 se muestran los espectros de infrarrojo de los polvos sintetizados vía solvotermal (3.19A) empleando diferentes concentraciones de dextrosa, en estos se observa un ensanchamiento y corrimiento hacia números mayores de onda de la banda perteneciente a los grupos OH (entre 3580 a 3200 cm⁻¹).

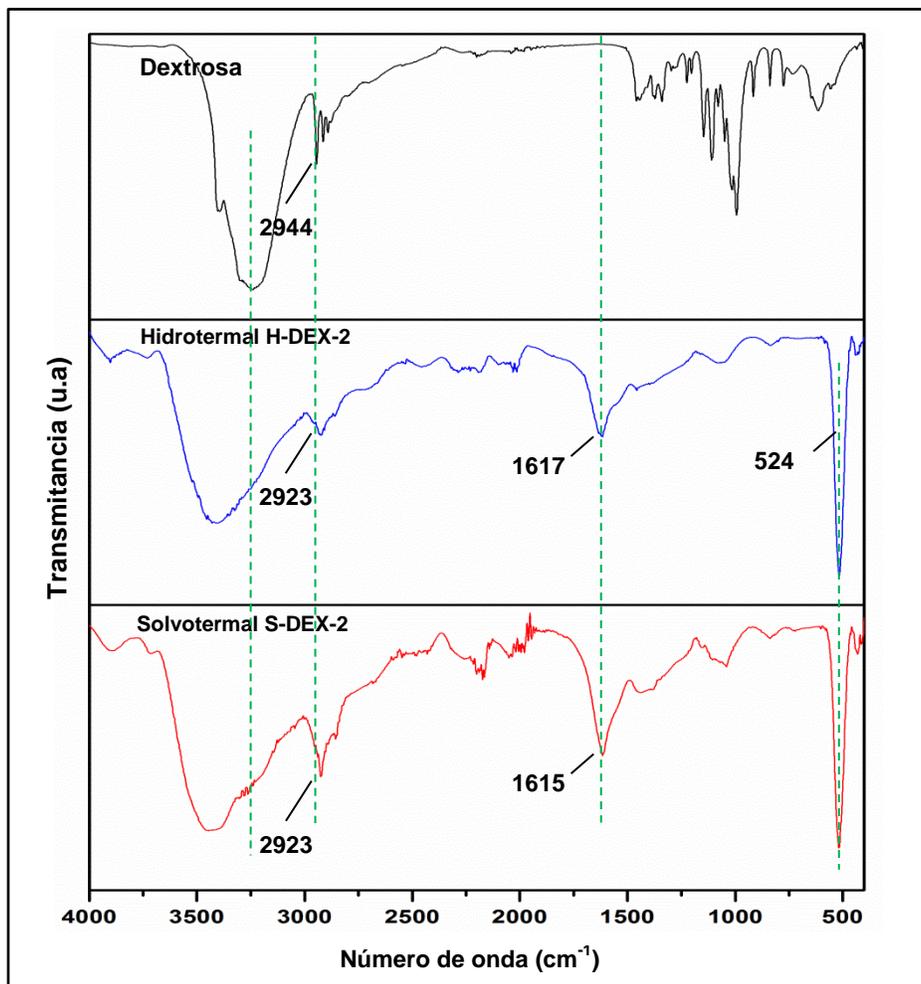


Figura 3.18. Espectros FTIR de las muestras sintetizadas por método hidrotermal y solvotermal a 120 °C empleando de 2 equivalentes (moles con respecto a moles de bismuto) de dextrosa como estabilizante.

En general, las bandas características de la dextrosa presentan un ensanchamiento y una disminución en su intensidad, al igual que en los espectros de infrarrojo anteriores, la banda a 1617 cm^{-1} perteneciente al grupo carbonilo aparece.

Los infrarrojos de las muestras sintetizadas vía hidrotermal con el uso de diferentes concentraciones de dextrosa (3.19B), presentan la misma tendencia que las muestra sintetizadas vía solvotermal bajo las mismas condiciones. En todas ellas, se confirma la presencia de las bandas principales de la dextrosa y la presencia de la banda a los 1617 cm^{-1} perteneciente al grupo carbonilo sugiriendo la fragmentación, isomerización y polimerización de la glucosa.

Finalmente, se presentan los FTIR de las muestras sintetizadas vía solvotermal a diferentes tiempos de reacción 15, 24 y 48 horas empleando 5 equivalentes de dextrosa, figura 3.20, en estos se confirma la presencia de la dextrosa en las muestra aun después de la etapa de purificación.

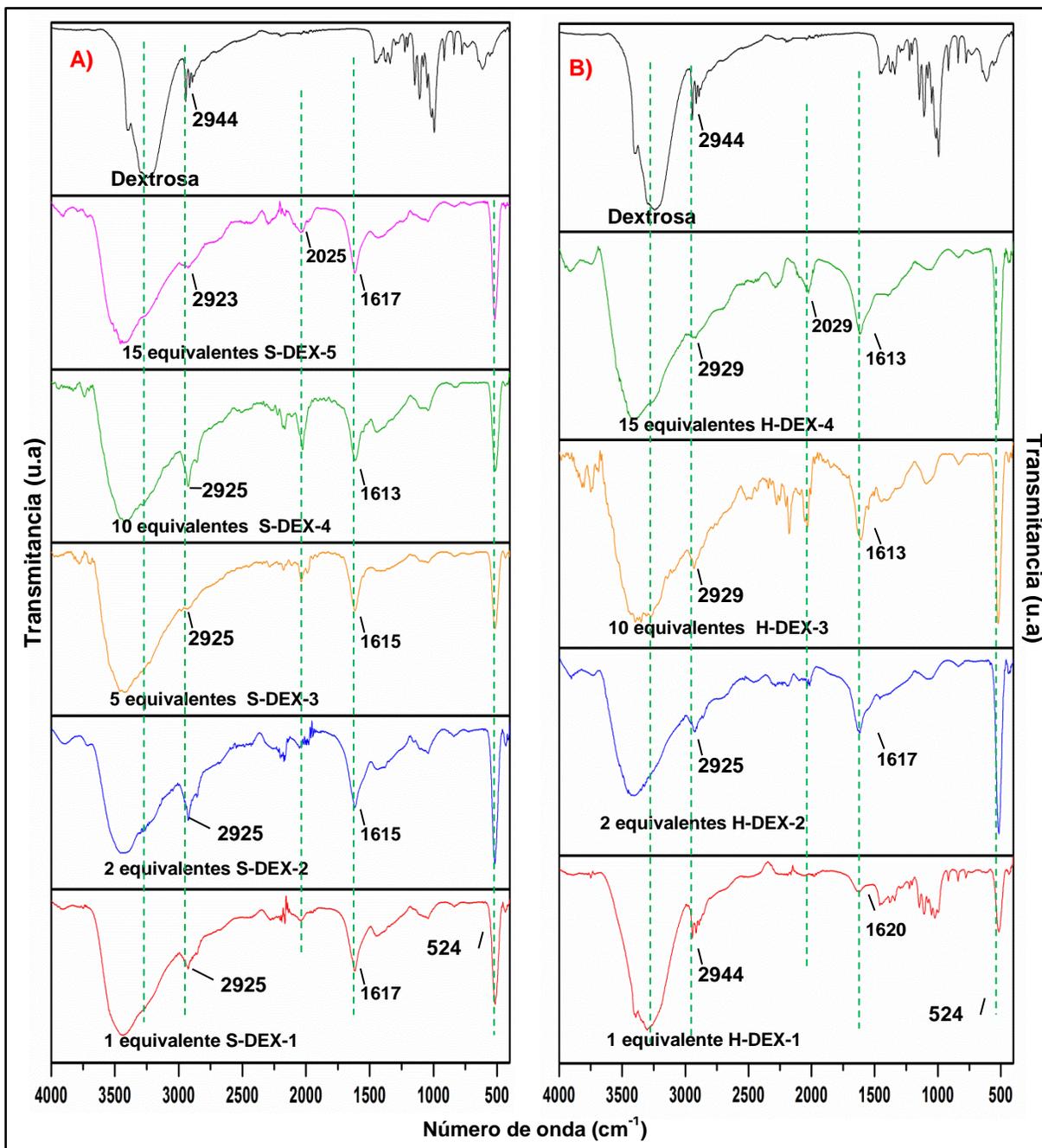


Figura 3.19. Espectros FTIR de las muestras sintetizadas por método A) solvotermal e B) hidrotermal a 120 °C empleando diferentes concentraciones de dextrosa (moles con respecto a moles de bismuto).

En los FTIR se observa el mismo efecto de ensanchamiento de las bandas representativas de la dextrosa en el intervalo de 1500 a 500 cm^{-1} , por otro lado la banda de absorción perteneciente al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$, 1616 cm^{-1}) aparece en todas la muestras con desplazamientos ligeros. Así mismo, se puede observar la banda a 524 cm^{-1} del enlace oxígeno metal del BiOCl indicando que la superficie de las estructuras no está saturada del estabilizante.

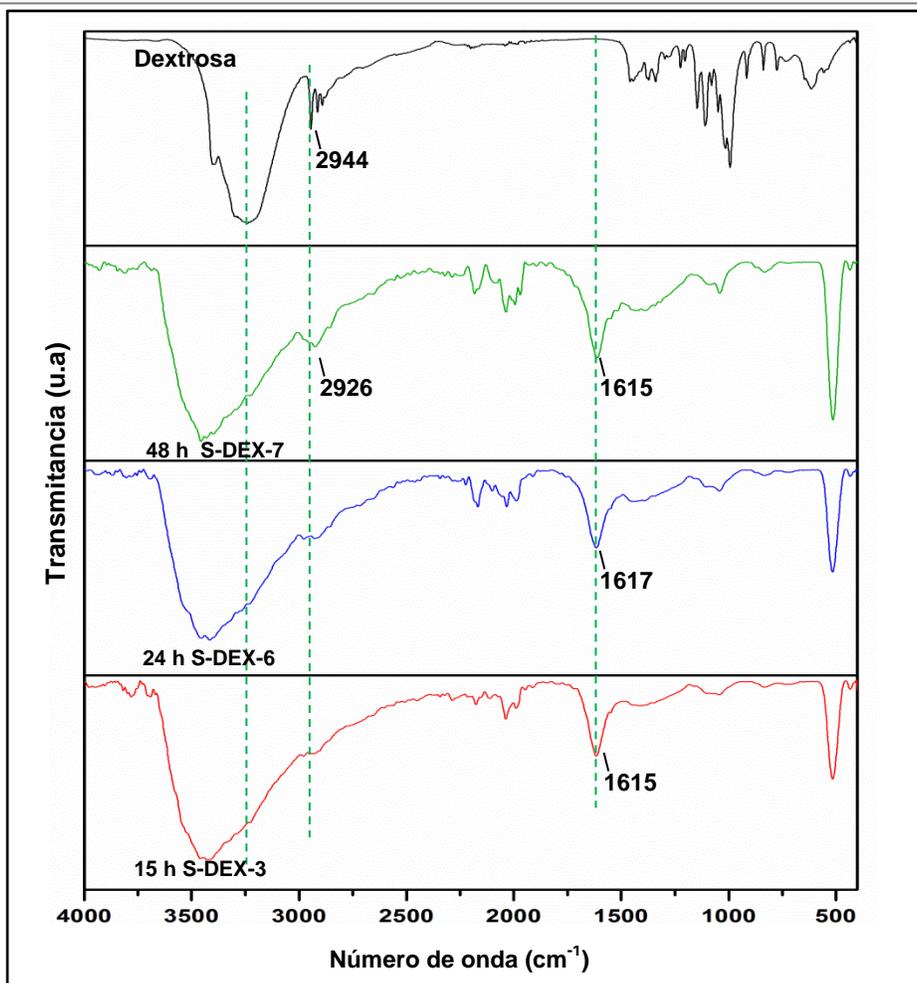


Figura 3.20. Espectros FTIR de las muestras sintetizadas por método solvotermal a 120 °C en presencia de 5 equivalentes (moles con respecto a moles de bismuto) de dextrosa con diferentes tiempos de reacción.

3.2.3 Polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal y solvotermal empleando etilendiamina como agente estabilizante.

En el espectro de infrarrojo de etilendiamina de la figura 3.21, se identificaron las bandas correspondientes a los grupos funcionales [69-71]. A 3356 y 3282 cm^{-1} encontramos dos bandas pertenecientes a vibraciones de estiramiento del enlace N-H, mientras que a 1596, 890 y 816 cm^{-1} observamos las bandas debidas a las vibraciones de deformación del mismo enlace. Las bandas de los enlaces C-H de las vibraciones de estiramiento se encuentran a 2928 y 2857 cm^{-1} y las bandas debidas a las vibraciones de deformación se observan a 1475, 1357 y 1314 cm^{-1} . Finalmente, la banda a 1095 cm^{-1} se debe a las vibraciones del enlace C-N.

En los espectros de infrarrojo de los polvos sintetizados vía solvotermal e hidrotermal empleando 0.5 equivalentes de etilendiamina como agente estabilizante a 120 °C (figura 3.22) se compararon con el espectro de la etilendiamina. En la figura se pueden observar las bandas pertenecientes al estabilizante confirmando la presencia de la misma en los productos finales de BiOCl.

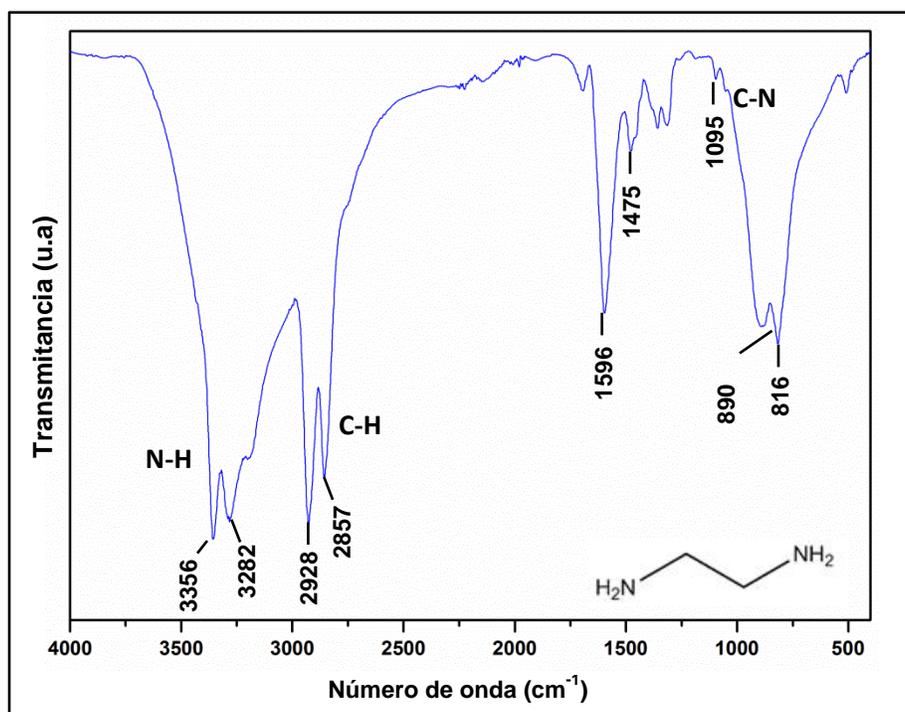


Figura 3.21. Espectro FTIR de etilendiamina.

Un análisis más minucioso de las bandas correspondientes a los grupos funcionales en la figura 3.22, se observa que la banda perteneciente al enlace C-H (2928 cm^{-1}) no presenta un desplazamiento, por el contrario, se presenta un ligero desplazamiento hacia números de onda mayores en específico de la banda a 1475 cm^{-1} perteneciente al mismo enlace.

Las bandas a 1596 y 816 cm^{-1} correspondientes al enlace N-H sufrieron un desplazamiento considerable, lo que sugiere que la protección de la etilendiamina sobre los cristales de BiOCl podría ser un efecto de coordinación del nitrógeno de la etilendiamina y el bismuto en los cristales de BiOCl, favoreciendo el efecto de estabilización por ligando. Por otro lado, la banda del enlace C-N (1095 cm^{-1}) sufre un ensanchamiento considerable en los FTIR de los polvos de BiOCl.

En la figura 3.23 se muestran los espectros FTIR de los polvos sintetizados vía solvotermal e hidrottermal usando diferentes cantidades de etilendiamina, en todas ellas se confirma la presencia del estabilizante en los productos finales aun después de la etapa de purificación.

La banda del enlace C-H (2928 cm^{-1}) no sufre un desplazamiento tanto en las muestras sintetizadas vía solvotermal (3.23A) como en las muestras sintetizadas vía hidrottermal (3.33B), por otro lado, la banda correspondiente a vibración de deformación del enlace N-H (1596) presenta un desplazamiento importante hacia números de onda mayores en todas las muestras; los desplazamientos de las bandas de los grupos funcionales se resumen en la tabla 3.18. Esto sugiere la interacción del estabilizante con la superficie de los cristales de BiOCl.

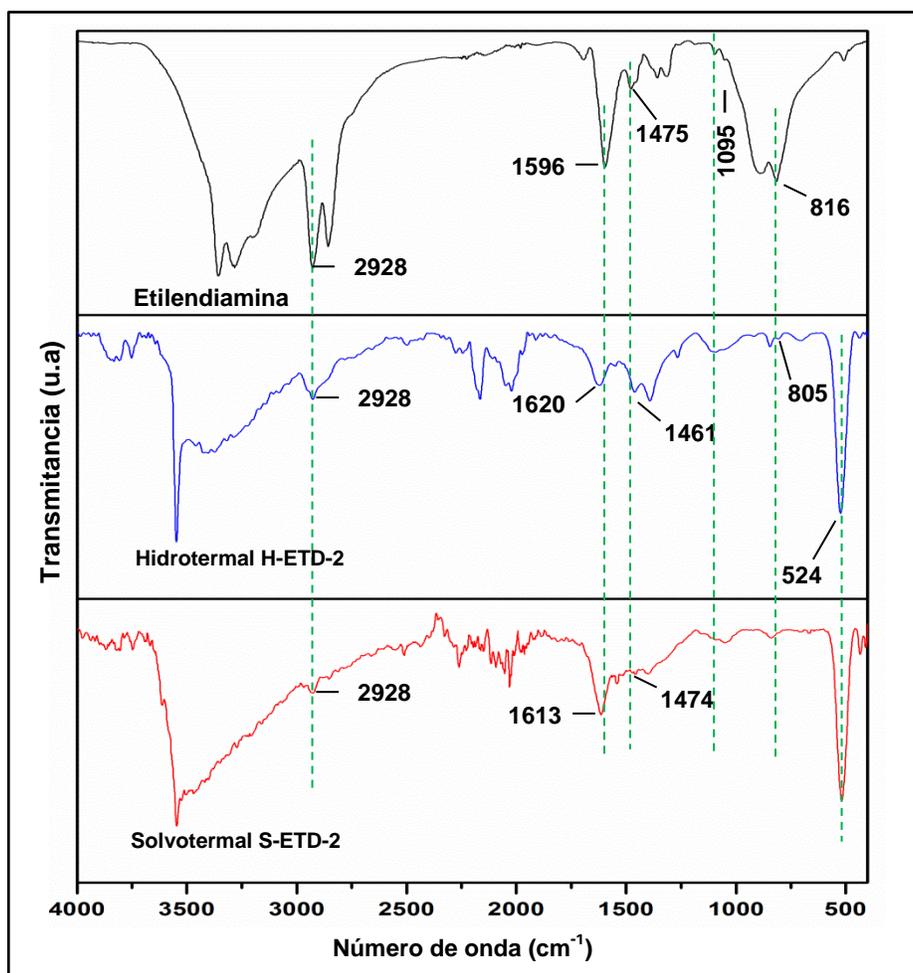


Figura 3.22. Espectros FTIR de las muestras sintetizadas por método hidrotermal y solvotermal a 120 °C en presencia de 0.5 equivalentes de etilendiamina como estabilizante.

Tabla 3.18. Resumen del desplazamiento de bandas de los espectros FTIR de los polvos de BiOCl sintetizados por método hidrotermal y solvotermal empleando etilendiamina como agente estabilizante.

Método solvotermal [cm ⁻¹]			Método hidrotermal [cm ⁻¹]		
Muestra	C-H	N-H	Muestra	C-H	N-H
ETD	2928	1596	ETD	2928	1596
S-ETD-1	2928	1608	H-ETD-1	2928	1605
S-ETD-2	2928	1613	H-ETD-2	2928	1620
S-ETD-3	2928	1617	H-ETD-3	2928	1617
S-ETD-4	2928	1617	H-ETD-4	2928	1617

En todos los espectros de infrarrojo de los polvos BiOCl estabilizados empelando etilendiamina se puede observar la banda a los 524 cm^{-1} perteneciente al enlace Bi-O indicando que la superficie de las estructuras no está saturada del estabilizante.

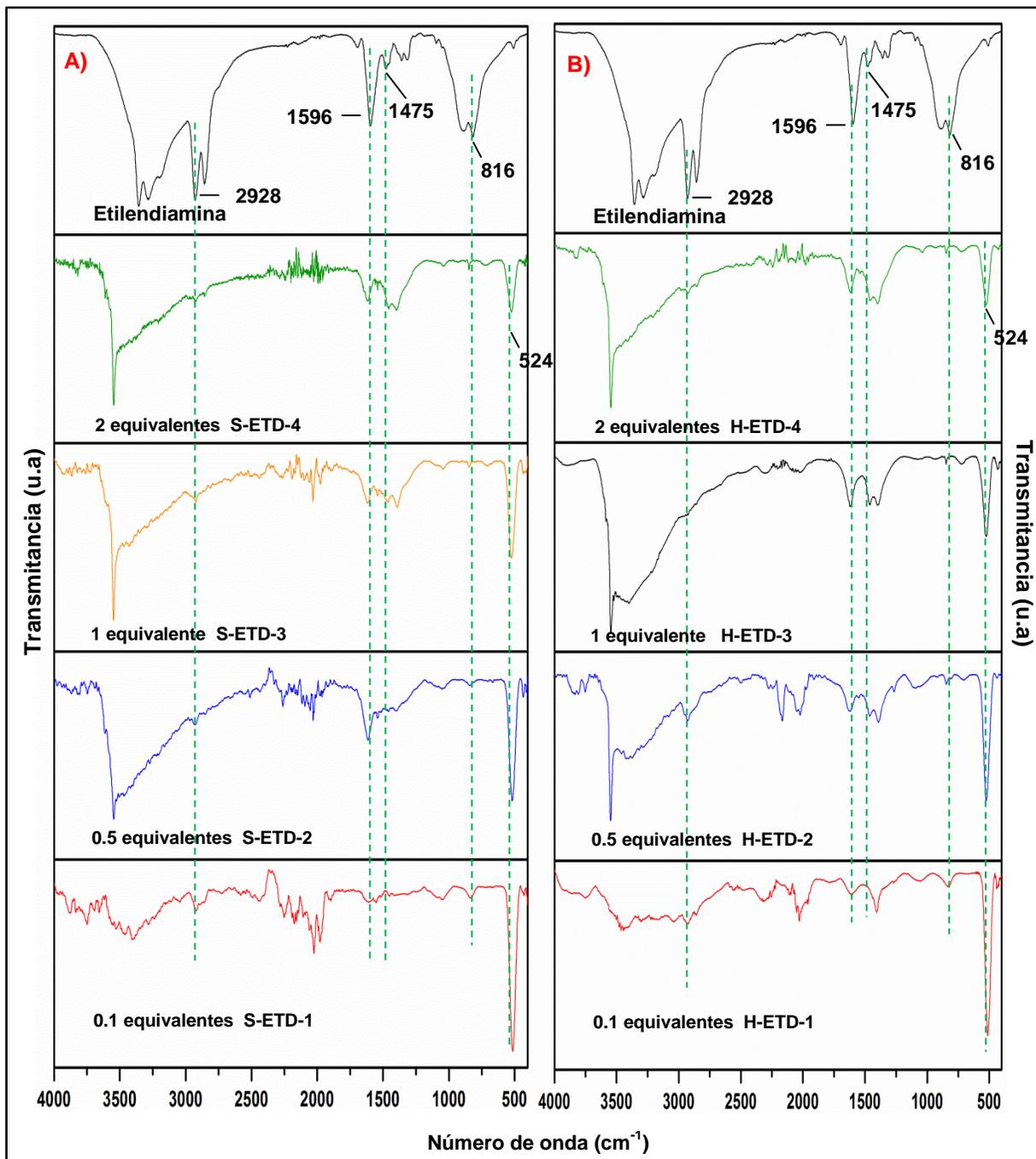


Figura 3.23. Espectros FTIR de las muestras sintetizadas por método solvotermal (A) e hidrotermal (B) a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ en presencia de diferentes concentraciones de etilendiamina (moles con respecto a moles de bismuto).

3.3 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS POLVOS DE BiOCl POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Con la finalidad de conocer la morfología y el tamaño de las estructuras de BiOCl sintetizados por el método hidrotérmal y solvotérmal en presencia de diferentes agentes estabilizantes tales como PVP, dextrosa o etilendiamina, los polvos fueron sometidos a un análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB).

3.3.1 BiOCl sintetizado por método hidrotérmal y solvotérmal: Efecto del medio de reacción en la morfología

En la figura 3.24 se muestran imágenes de los productos obtenidos por el método hidrotérmal y solvotérmal sin la presencia de agentes estabilizantes. Para este análisis, se seleccionaron únicamente los sistemas sintetizados a 180 °C.

La imagen de los polvos de BiOCl sintetizados vía solvotérmal, figura 3.24 (a) exhibe una fuerte aglomeración de estructuras de entre 100 y 150 nm sin forma definida. Por otro lado, en la imagen de la muestra sintetizada vía hidrotérmal, figura 3.24 (b) también se observa una fuerte aglomeración, sin embargo, se observa la presencia de estructuras mucho más definidas tipo laminar o forma de platos de tamaños diversos (150-300 nm); este tipo de estructuras laminares son comúnmente reportadas para el BiOCl.

La presencia de estructuras laminares en la síntesis vía hidrotérmal, parece explicar la orientación preferencial que se observa en los análisis de difracción de rayos-X; indicando que el plano base de las estructuras dominado por la familia de planos {001}. Resultados similares ha sido reportados por Deng et al [6].

De los productos correspondientes a BiOCl sintetizados vía solvotérmal e hidrotérmal en presencia de 3% en peso de PVP empleado como estabilizante, se muestran las imágenes de MEB de la figura 3.25. En estas micrografías se puede observar un efecto significativo en morfología por la presencia del PVP en comparación con las obtenidas en ausencia de estabilizante.

Las muestras sintetizadas por el método solvotérmal (3.25 a-b) están formadas por grandes aglomerados compuestos por cristales pequeños con forma similar a agujas. El tamaño de los agregados de las muestras sintetizadas por el método solvotérmal no es uniforme y los cristales que los forman están fuertemente aglomerados por lo que no fue posible medir sus dimensiones.

Por otro lado, las micrografías de la muestra sintetizada por el método hidrotérmal empleando PVP como estabilizante, figura 3.25 (c-d), obtenida bajo las mismas condiciones; presenta organizaciones regulares esféricas con diámetros entre 1-3 μm formadas por aglomerados de estructuras en forma de platos con espesores de entre 20 y 80 nm.

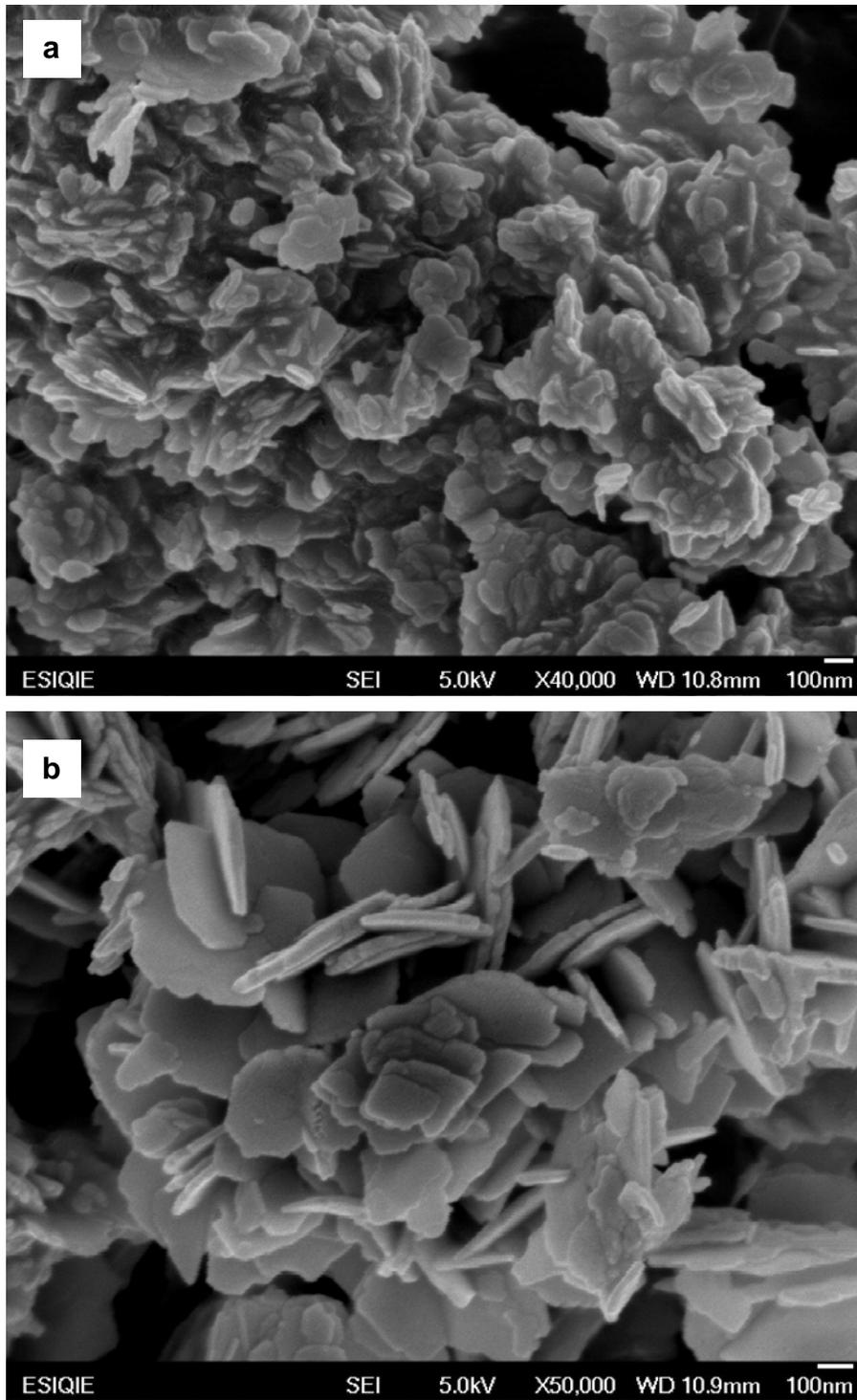
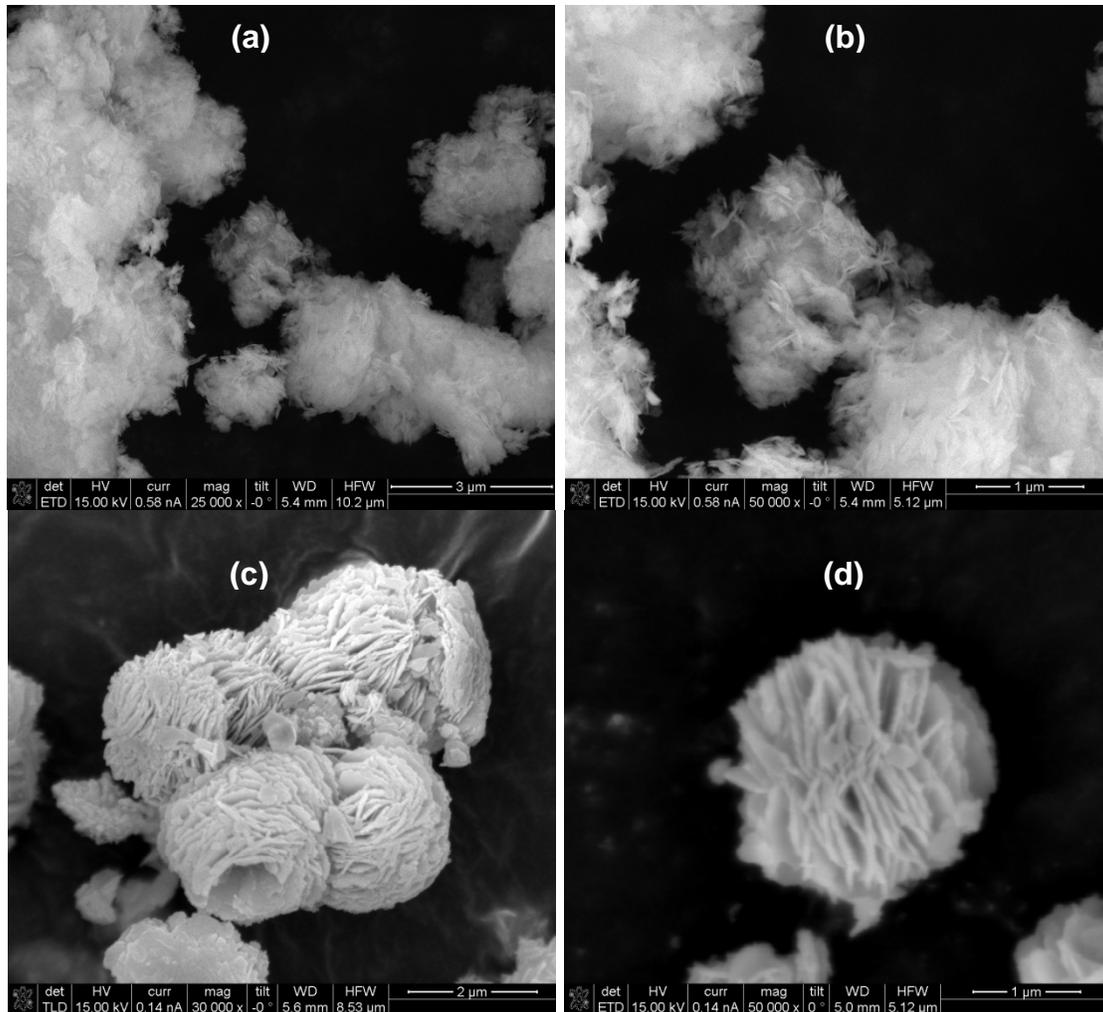


Figura 3.24. Imágenes de MEB de polvos de BiOCl sintetizados a 180°C sin la presencia de agentes estabilizantes; (a) vía solvotermal y (b) vía hidrotermal.



Figuras 3.25. Imágenes de MEB de polvos de BiOCl sintetizados en presencia de 3% peso de PVP por el método solvotermal (a-b) e hidrotermal (c-d).

El tamaño observado del espesor de los platos que conforman las organizaciones esféricas en las micrografías de los polvos sintetizados vía hidrotermal se aproximan al tamaño de cristal calculado mediante la fórmula de Scherrer a partir de los difractogramas (22.91 nm). Este valor calculado se atribuyó al espesor de las estructuras en forma de platos considerando que la fórmula de Scherrer indica el tamaño del cristal más pequeño que se encuentra en la muestra, así como el crecimiento preferencial sobre el plano (001) reportado para estructuras de BiOCl.

Resultados similares en morfología de cristales de BiOCl han sido reportados por Zi Zhang y colaboradores [37] mediante el método solvotermal empleando etilenglicol como solvente. De igual manera Mu y colaboradores [36] por el método solvotermal empleando etilenglicol como solvente sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor, así mismo Kun Zhang y colaboradores empleando mezclas de etanol-agua-ácido cítrico [29].

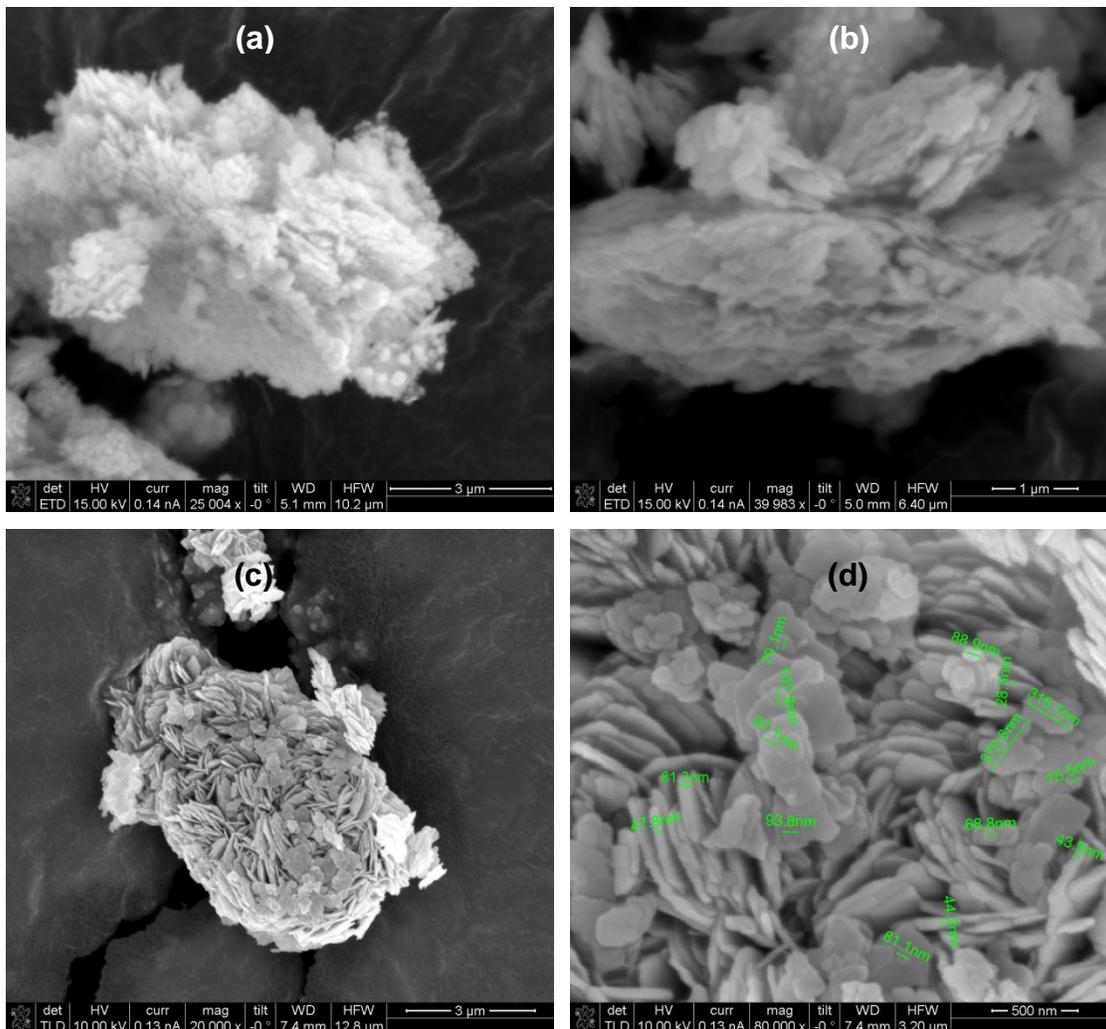


Figura 3.26. Imágenes de MEB de polvos de BiOCl sintetizados en presencia de 10 equivalentes (moles con respecto a amoles de bismuto) de dextrosa por el método solvotermal (a-b) e hidrotermal (c-d)

Los resultados de infrarrojo sugieren que la protección de la PVP en la superficie de las estructuras de BiOCl puede deberse a la interacción del grupo carbonilo, esta interacción disminuye la velocidad de nucleación del sistema debido a la protección estérica que ofrece la PVP; lo anterior de acuerdo con lo reportado por Pei y colaboradores [35].

En medio acuoso esta interacción es favorecida debido a la buena solubilidad del precursor en este medio; sin embargo, la solubilidad del mismo es menor en etanol provocando una menor eficiencia en la interacción entre el agente estabilizante y las estructuras de BiOCl, por lo que se observan mejores resultados en morfología comparados con los polvos sintetizados por el método solvotermal. Para los polvos sintetizados empleando dextrosa como agente estabilizante se observa al igual que en el sistema estabilizado por PVP, mejores resultados en morfología en los polvos sintetizados mediante método hidrotermal. En la figura 3.26 se comparan las imágenes de MEB de los polvos de BiOCl sintetizados por ambos métodos en presencia de 10 equivalentes de dextrosa a 120 °C.

En las micrografías se puede observar que en los polvos de BiOCl sintetizados vía solvotermal (figura 3.26 a-b) se tienen grandes agregados en donde no se distinguen formas específicas de las entidades que los conforman. Estos agregados son de menor tamaño y más compactos comparados con los agregados que se obtienen en los polvos estabilizados por PVP vía solvotermal.

Las micrografías de los polvos de BiOCl obtenidos vía hidrotermal, figura 3.26c-d, muestran organizaciones de aglomerados de 2 a 5 μm de longitud, formados por estructuras laminares de diferentes tamaños que van desde los 40 hasta los 800 nm de longitud y espesores de 20 a 80 nm. Las medidas mínimas de los espesores de las estructuras laminares son muy cercanas a los tamaños calculados a partir de los difractogramas y la formula de Scherrer (25.42 nm) para estos sistemas.

Las estructuras laminares obtenidas en los polvos sintetizados vía hidrotermal en presencia de dextrosa son muy similares a las que se obtienen sin la presencia de estabilizantes, sin embargo, una diferencia importante es que los agregados son de menor tamaño y de forma compacta, sugiriendo que la glucosa tiene un cierto efecto de estabilización.

Comparando los sistemas estabilizados con dextrosa sintetizados por el método solvotermal e hidrotermal, se observa una disminución en el tamaño de los agregados, esto puede deberse a la diferencia en solubilidad de la dextrosa en el medio de reacción; esto es, la glucosa es completamente soluble en agua y poco soluble en etanol, además de considerar la solubilidad del precursor en el medio. Una mayor solubilidad favorece la homogeneidad en el medio de reacción y en consecuencia una mejor eficiencia de la estabilización.

Por otra parte, los polvos sintetizados vía solvotermal e hidrotermal en presencia de 0.5 equivalentes de etilendiamina como agente estabilizante, también fueron analizados mediante MEB para conocer su morfología. La figura 3.27 muestra las micrografías de estos polvos.

En las micrografías se observan diferencias contrastantes por efecto del medio de reacción. Para el caso de los polvos sintetizados vía solvotermal (3.27a-b), se observa un alto grado de aglomeración, un acercamiento a estos aglomerados muestra la presencia de estructuras regulares en forma de platos pero no muy bien definidas, cuyos espesores se encuentran entre 30 y 80 nm y longitudes variables de 100 a 600 nm.

En contraste, en los polvos sintetizados por el método hidrotermal (figura 3.27c-d) se observan organizaciones de estructuras rectangulares bien definidas, con espesores de entre 30 y 100 nm y longitudes que van desde 100 nm hasta 1 μm . En este caso, parece que la organización de la etilendiamina en medio acuoso es mucho más homogénea que en etanol, lo que indica una cristalización más orientada y definida. La obtención de estructuras rectangulares ya ha sido reportada por L. Z. Pei y colaboradores [35] a través del método hidrotermal empleando dodecilsulfato de sodio como agente estabilizante así como también por Jinyan Xiong y colaboradores [11] mediante el método hidrotermal empleando manitol como agente estabilizante.

De acuerdo con los resultados del análisis de infrarrojo, la etilendiamina podría tener un efecto de estabilización por ligando con las estructuras de BiOCl, para la cual se requiere de la presencia de la especie Bi^{3+} dentro de la estructura del compuesto de BiOCl, que como se mencionó anteriormente es favorecida en medio acuoso, dando como resultados mejores efectos en la morfología de los cristales.

3.3.2 Polvos de BiOCl sintetizados por método hidrotérmal y solvotérmal: Efecto de la concentración de estabilizante en la morfología

Para verificar el efecto de la concentración de los agentes estabilizantes en la dispersión y la morfología de los cristales de BiOCl, los polvos sintetizados con distintas concentraciones de los tres estabilizantes (PVP, dextrosa o etilendiamina) se analizaron mediante MEB. En la figura 3.28 se presentan imágenes MEB de los polvos de BiOCl sintetizados por el método solvotérmal a 180 °C en presencia de diferentes cantidades de PVP.

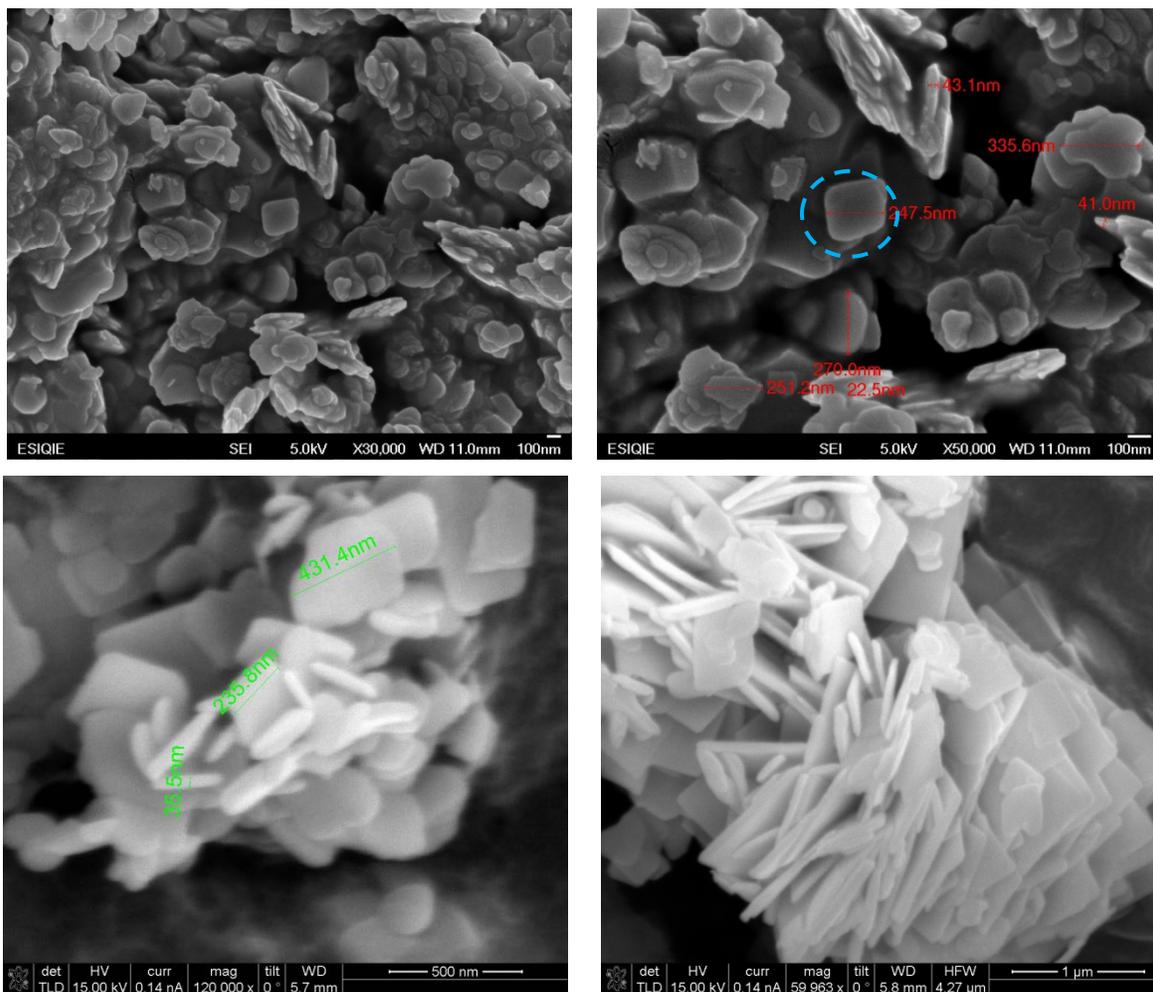


Figura 3.27. Imágenes de MEB de polvos de BiOCl sintetizados en presencia de 0.5 equivalentes de etilendiamina; método solvotérmal (a-b) e hidrotérmal (c-d).

En las micrografías se puede observar que a concentraciones bajas; de 3 a 5 % de PVP (figura 3.28a y b), se presentan grandes aglomerados conformados por estructuras alargadas muy finas. A medida que se incrementa la concentración de PVP (50 % y 100 % peso de PVP), los aglomerados parecen disgregarse; sin embargo, no es posible distinguir la forma de las estructuras individuales que los conforman.

En las síntesis a concentraciones mayores a 200% de PVP (figura 3.28e), se observa una disminución significativa en el tamaño de los aglomerados que van de 1 a 5 μm ; no obstante, se puede identificar que los aglomerados están conformados por estructuras tipo platos e incluso se pueden observar formas tipo flores.

Debido a que las muestras se encuentran con un alto grado de aglomeración, no es posible medir el tamaño de las estructuras individuales, pero el tamaño de cristalita calculado mediante la fórmula de Scherrer y los análisis de difracción de rayos-X indican que el tamaño mínimo de estas podría encontrarse entre 12 y 20 nm. Este tamaño calculado podría considerarse como el espesor de las estructuras tipo agujas.

En el caso solvotermal, el aumento de la concentración de PVP tuvo un efecto en morfología de pasar de estructuras alargadas finas a bajas concentraciones, a estructuras poco más definidas en forma de organizaciones tipo flor constituidas de cristales con morfología de platos a elevadas concentraciones de PVP.

Los polvos de BiOCl sintetizados vía hidrotermal en presencia de diferentes concentraciones de PVP como agente estabilizante se pueden observar en la figura 3.29. Los resultados muestran un marcado cambio en la forma y en el grosor de los platos que conforman las estructuras en comparación con las estructuras obtenidas por el método solvotermal.

En la micrografía correspondiente a 3% peso de PVP (figura 3.29a-b) se observan agrupaciones esféricas conformadas por nanoplatos, al incrementar la concentración del estabilizante a 5% peso (3.29c-d) estas agrupaciones esféricas se abren formando estructuras tipo flores conformadas también por nanoplatos, para ambas muestras los espesores de los platos se encuentran entre 20 a 80 nm y sus longitudes están en el intervalo de 200 nm a 600 nm. Las estructuras esféricas y tipo flores tienen diámetros de 1 a 3 μm aproximadamente.

Al aumentar drásticamente la concentración del agente estabilizante a 200% peso de PVP con respecto al peso de bismuto empleado, se observan estructuras tipo flores con una disminución considerable en la aglomeración en comparación con las muestras sintetizadas con 3 y 5 % peso de PVP. En general las mediciones de tamaño de cristalita de los análisis de difracción de rayos-X y la fórmula de Scherrer para estos sistemas concuerdan con el promedio de los espesores de los nanoplatos (ver tabla 3.6), considerando que las estructuras de bismuto de acuerdo a la literatura prefieren un crecimiento sobre el plano (001).

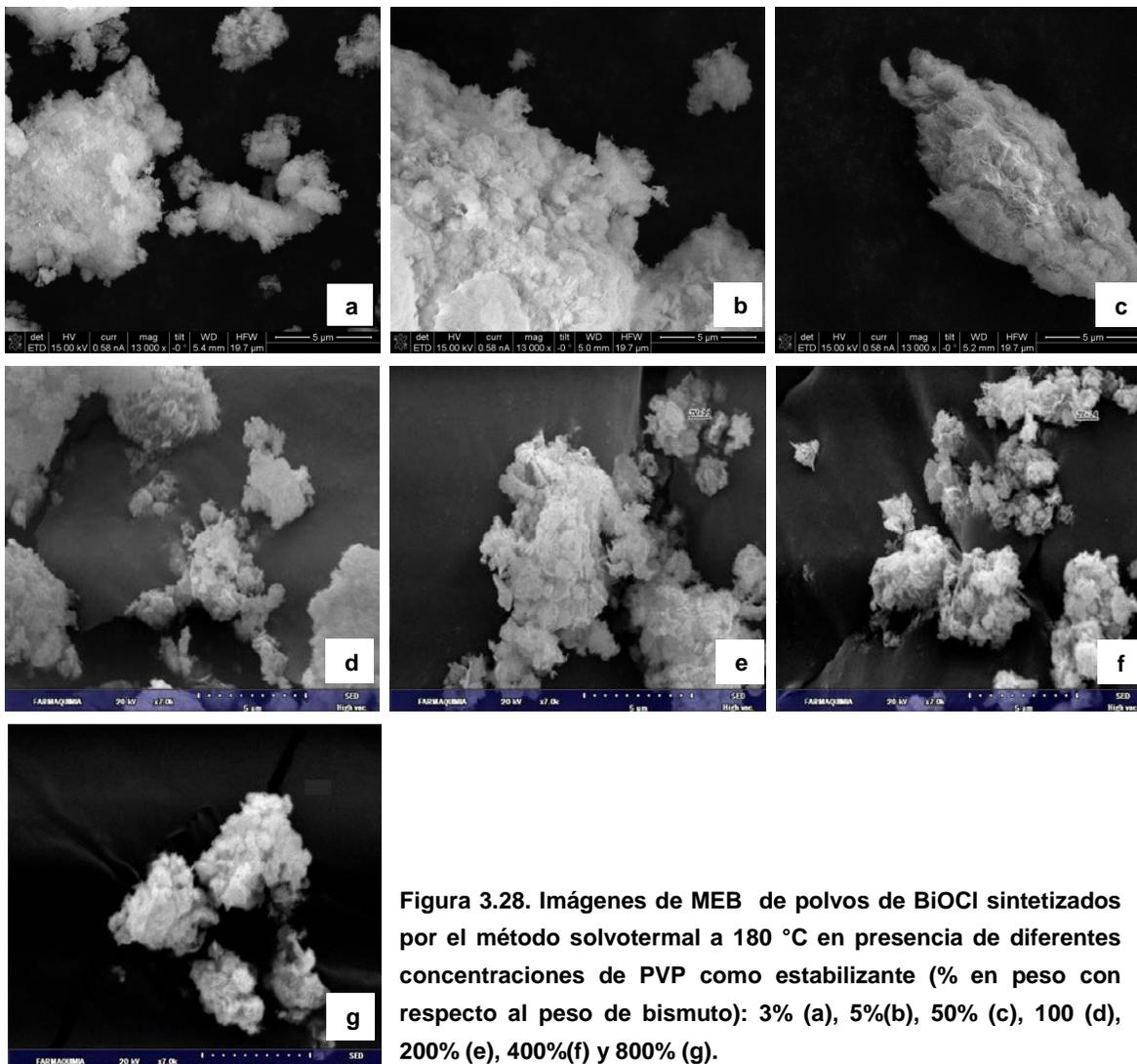


Figura 3.28. Imágenes de MEB de polvos de BiOCl sintetizados por el método solvotermal a 180 °C en presencia de diferentes concentraciones de PVP como estabilizante (% en peso con respecto al peso de bismuto): 3% (a), 5%(b), 50% (c), 100 (d), 200% (e), 400%(f) y 800% (g).

El mejoramiento en la dispersión de los cristales de BiOCl y la morfología de los mismos conforme aumenta la concentración del PVP parece ser atribuido principalmente al aumento del espesor de la capa estérica como consecuencia del aumento de la concentración del estabilizante.

Debido a que se observan morfologías mejor definidas con los sistemas sintetizados vía hidrotermal en comparación con las muestras sintetizadas vía solvotermal empleando PVP como agente estabilizante aun empleando cantidades en exceso respecto a la cantidad de bismuto; para las muestras sintetizadas empleando dextrosa y etilendiamina sólo se consideraron los sistemas sintetizados vía hidrotermal para los análisis de MEB.

Las micrografías de los polvos de BiOCl sintetizados vía hidrotermal estabilizados con diferentes concentraciones dextrosa se presentan en la figura 3.30. En las imágenes se puede observar que las muestras estabilizadas con 1 equivalente de dextrosa presentan un alto grado de aglomeración, un acercamiento a estos grades aglomeraos muestran que están conformados por estructuras laminares con grosores y longitudes variables que van desde los 30 nm a los 100 nm y desde

100 nm a 90 nm respectivamente. El aumento en la concentración del estabilizante, para 2 equivalentes de dextrosa, disminuye ligeramente la aglomeración y al igual que la muestra anterior ésta se encuentra conformada por estructuras laminares.

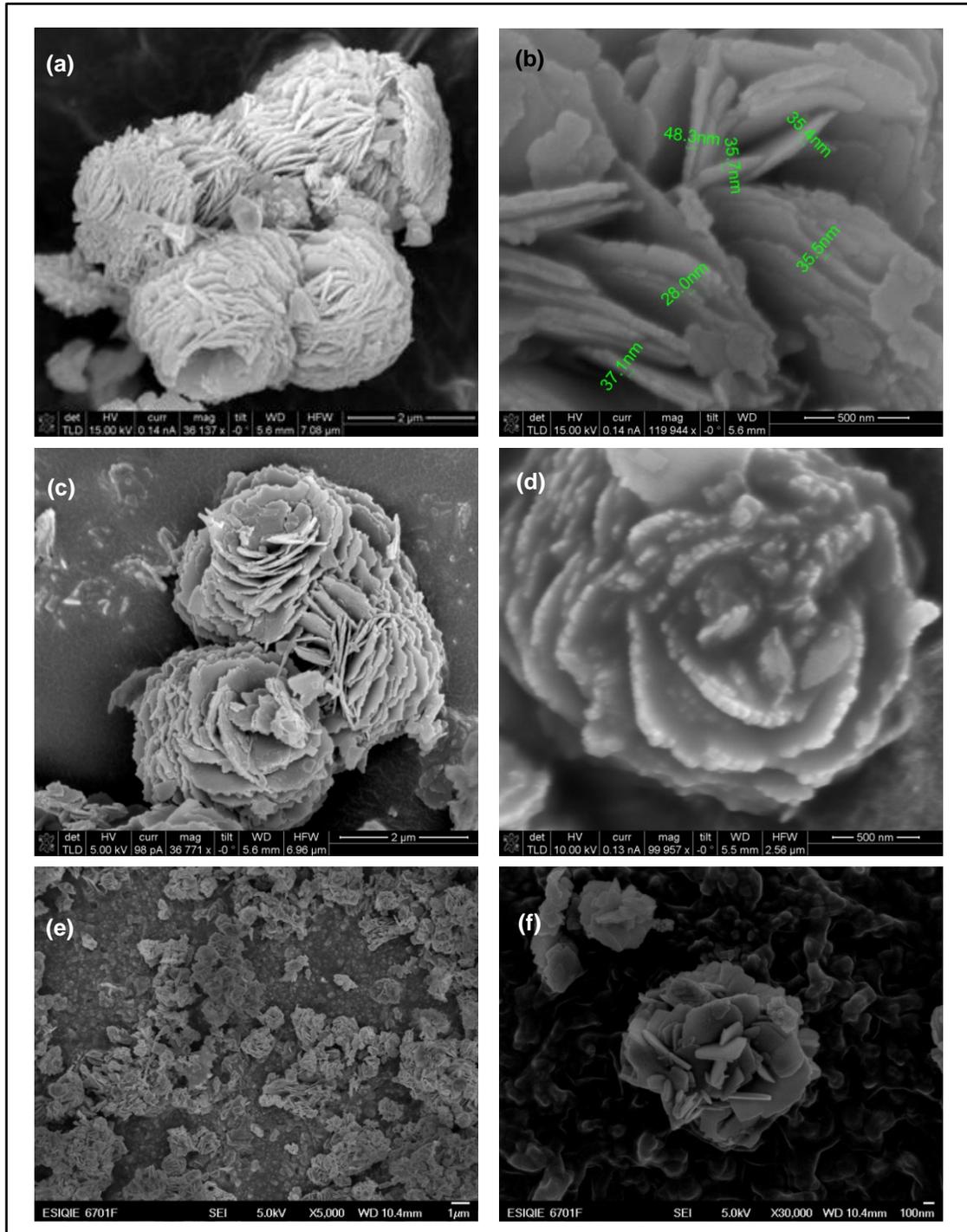


Figura 3.29. Imágenes de MEB de polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotérmal a 180 °C en presencia de diferentes concentraciones de PVP como estabilizante (% en peso con respecto al peso de bismuto): 3% (a-b), 5%(c-d), 200% (e-f).

distribución de tamaños amplia, cuya longitud está comprendida entre 50 nm y 700 nm. Las micrografías revelan que las estructuras presentan un mínimo de aglomeración e inclusive según lo observado podría ser que se encuentran en forma individual pero apiladas entre ellas.

Los polvos sintetizados con 0.5 equivalentes de etilendiamina presentan estructuras rectangulares bien definidas con poca aglomeración. Si se aumenta la concentración de estabilizante a 1 equivalente de etilendiamina, se observan aglomerados organizados de forma esféricas con diámetros de entre 2 y 5 μm , figura 3.31 (d-e), compuestos por nanoplatos con menor espesor que al usar 0.5 equivalentes; en promedio estos son menores a 20 nm.

Al aumentar la concentración a 2 equivalentes de etilendiamina, la estructura de los cristales pasa de nanoplatos a algo similar a nano hojas con espesores mayores a las muestras anteriores, estos se encuentran en el rango de tamaño de 20 a 60 nm. Así mismo se puede observar que la formación de estas gruesas hojas es consecuencia de apilar hojas delgadas. Z. Deng y colaboradores han reportado resultados similares en morfología mediante la oxidación de bismuto metálico con peróxidos [6].

Para estos sistemas, los cálculos de tamaño de cristalita mediante la fórmula de Scherrer y los análisis de difracción de rayos-X (tabla 3.12) son consistentes. Primero, los polvos sintetizados con el uso de 0.1 equivalentes de etilendiamina presentan un tamaño calculado de 61.8 nm, este valor está en el rango de las mediciones del grosor de las estructuras efectuadas en el análisis MEB.

Por otro lado, el tamaño calculado para la muestra sintetizada con el uso de 1 equivalente de etilendiamina es menor al calculado para la muestra con 0.5 equivalentes debido a que los espesores de las muestras disminuyen al aumentar la concentración, sin embargo, este tamaño calculado aumenta ligeramente al emplear 2 equivalentes, lo cual podría ser debido al apilamiento de las delgadas capas. Finalmente, en los últimos tres sistemas, el tamaño calculado parece ser referente al espesor de las estructuras.

3.3.3 BiOCl sintetizado por método hidrotermal y solvotermal: Efecto del tiempo de reacción sobre la morfología.

Debido a que se buscó obtener morfologías definidas con la menor cantidad de estabilizante, se analizaron en MEB los sistemas estabilizados con 3% peso de PVP sintetizados vía solvotermal a diferentes tiempos de reacción (15, 24 y 48 horas), con la finalidad de observar si existen cambios en la morfología de los cristales.

Las micrografías de los polvos de BiOCl estabilizados con 3% peso de PVP se presentan en la figura 3.32

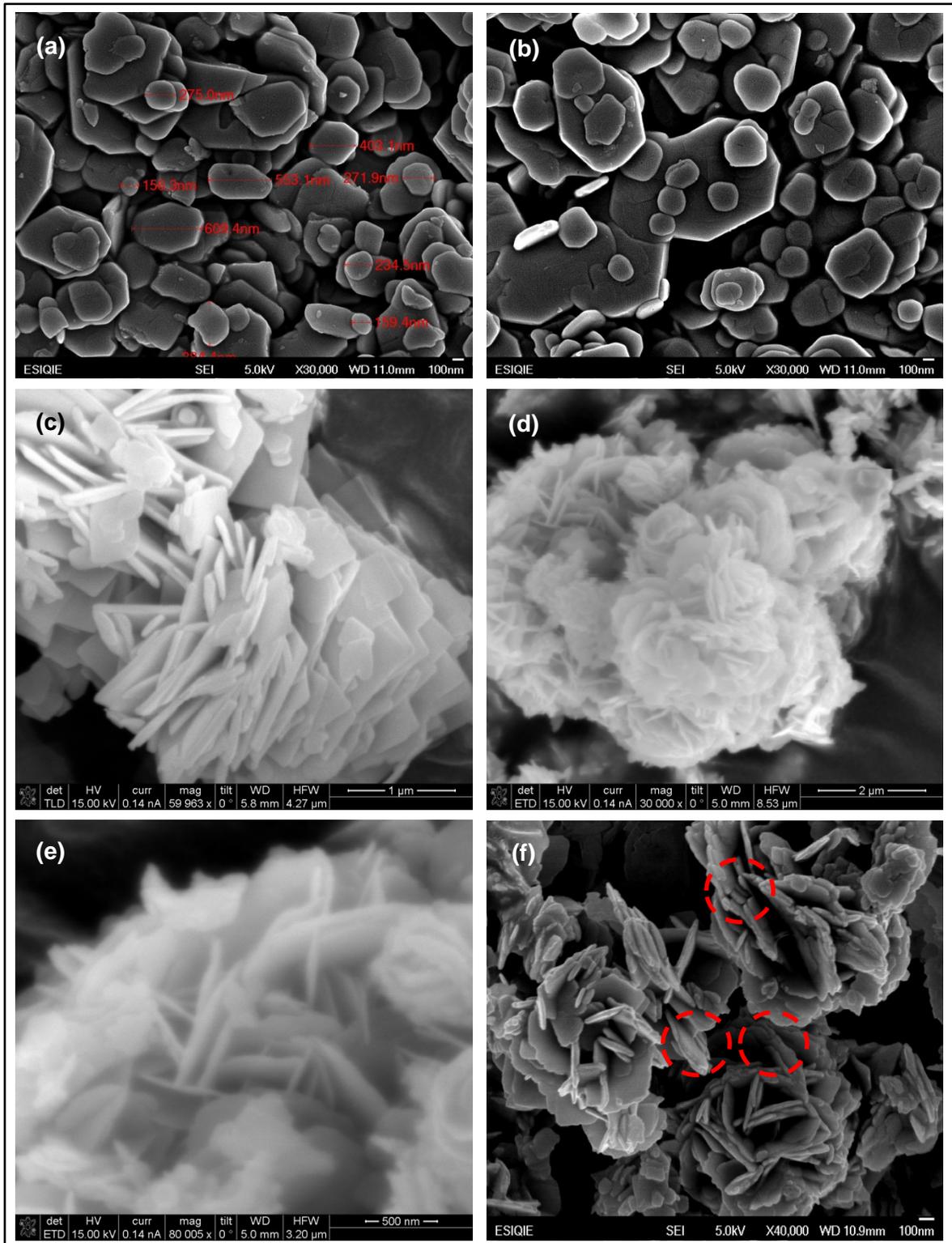


Figura 3.31. Imágenes de MEB de polvos de BiOCl sintetizados método hidrottermal a 120 °C empleando diferentes concentraciones de etilendiamina como estabilizante (equivalentes, moles con respecto a moles de bismuto): 0.1eq. (a-b), 0.5eq. (c), 1eq. (d-e) y 2eq. (f).

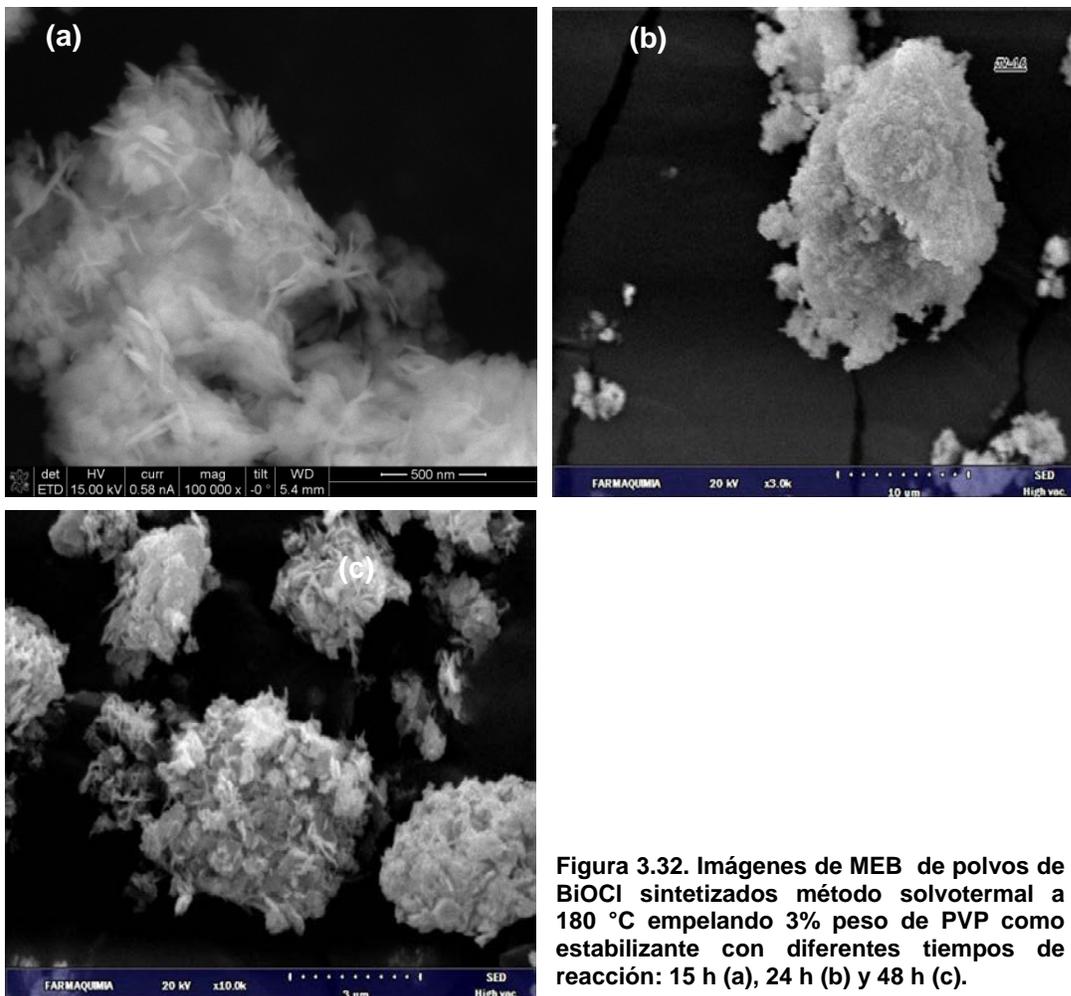
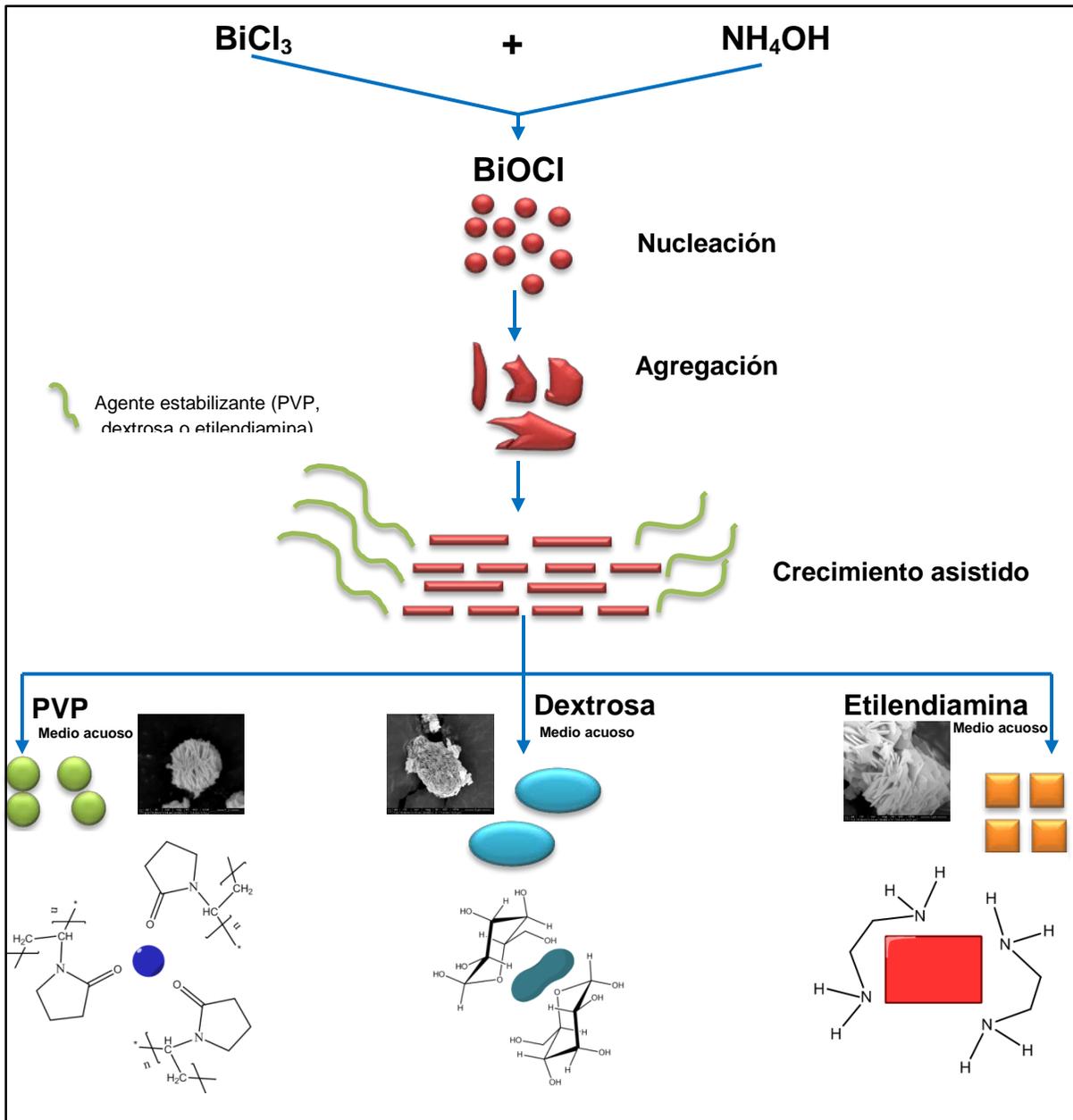


Figura 3.32. Imágenes de MEB de polvos de BiOCl sintetizados método solvotermal a 180 °C empelando 3% peso de PVP como estabilizante con diferentes tiempos de reacción: 15 h (a), 24 h (b) y 48 h (c).

Las imágenes de MEB de los sistemas sintetizados a diferentes tiempos de reacción, muestran que a medida que aumenta el tiempo de reacción, las estructuras más finas tipo agujas que se obtienen con 15 h de reacción se apilan constantemente formando estructuras tipo platos que se distinguen muy bien a las 48 h de reacción, así mismo la aglomeración de estas estructuras se ve disminuida conforme aumenta el tiempo de reacción.

Es efecto de apilamiento fue observado por H. Deng y colaboradores [34], sugiriendo que este efecto se debe a que el apilamiento de las capas disminuye la energía del sistema logrando una mayor estabilidad.

De acuerdo con los resultados obtenidos de los espectros de infrarrojo y las morfologías observadas en SEM, se presenta en el esquema 3.3 y los mecanismos propuestos de crecimiento seguidos por las estructuras de BiOCl sintetizadas por los métodos solvotermal e hidrottermal en presencia de PVP, dextrosa y etilendiamina respectivamente, empleados como agentes estabilizantes.



Esquema 3.3. Proceso general propuesto del crecimiento de las estructuras de BiOCl en medio acuoso empleado diferentes estabilizantes.

3.4 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA LOS POLVOS DE BiOCl SINTETIZADOS POR EL MÉTODO HIDROTHERMAL EN PRESENCIA DE ESTABILIZANTES.

Con el objetivo de conocer la estabilidad térmica de los polvos de BiOCl, se llevaron a cabo análisis termogravimétricos a un sistema de BiOCl con diferente estabilizante en medio acuoso. Las figuras 3.33 a 3.35 muestran los análisis termogravimétricos (TGA) de los polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal en presencia de polivinilpirrolidona, dextrosa y etilendiamina.

En el TGA de los polvos de BiOCl sintetizado en presencia de PVP, figura 3.33, se observa dos procesos de pérdida de peso de 3 % y un segundo de 5.7 % hasta los 600°C. Se sugiere que la pérdida de peso entre 30 y 300°C puede ser atribuida a la eliminación de agua; mientras que la pérdida después de los 400°C y hasta los 600°C puede ser atribuida a la descomposición de la PVP que se encuentra en la superficie de los polvos de BiOCl, que de acuerdo a los trabajos reportados por C. Neelakandan [60] y Arsalani y colaboradores [61] la descomposición de la PVP inicia a los 350°C y concluye a los 450°C.

La pérdida de peso después de los 600°C es atribuida a la descomposición del BiOCl, de acuerdo a lo reportado por S. Zhu-qing y colaboradores [31] así como M. Qamar [75].

A pesar de la ligera pérdida de peso, el análisis de TGA muestra que los polvos de oxiclورو de bismuto son estables térmicamente hasta los 600 °C.

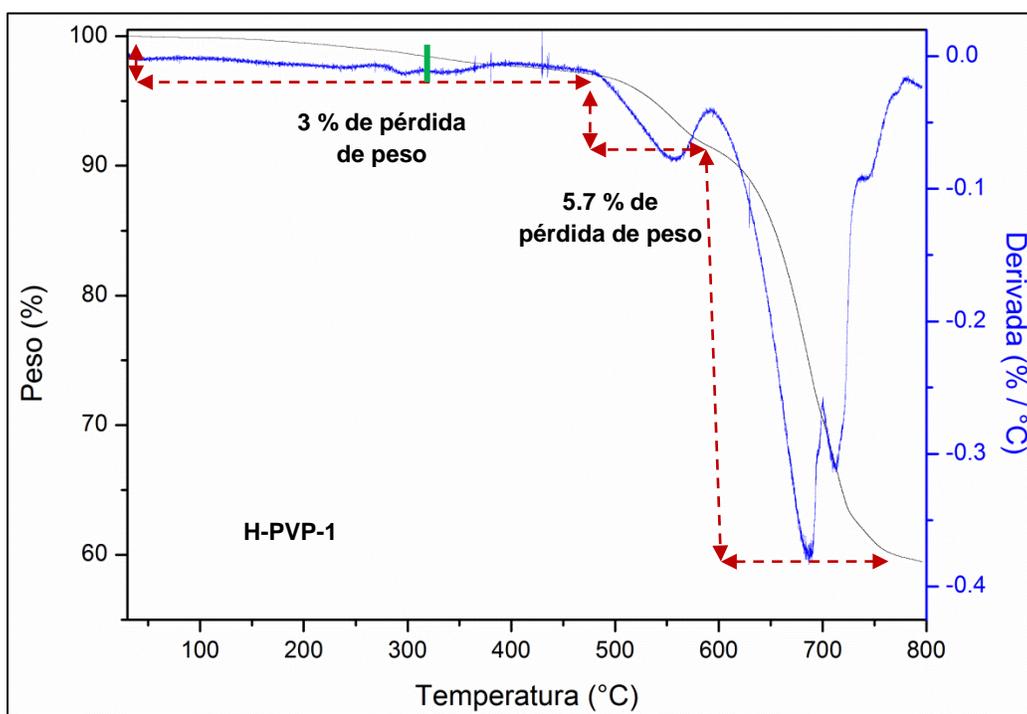


Figura 3.33. TGA de la muestra de polvos de BiOCl H-PVP-1 sintetizados vía hidrotermal en presencia de 3% peso de PVP a 180 °C por 15h.

En el caso del polvo de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal en presencia de dextrosa como agente estabilizante, el TGA (figura 3.34) muestra una ligera pérdida de peso del 2.80% hasta 570 °C que podría ser atribuida a la deshidratación intermolecular e intramolecular (desorción física del agua) así como la de descomposición de la dextrosa que se encuentra en la superficie de los polvos de BiOCl.

Después de los 570 °C y hasta los 800°C se observa una pérdida de peso de 26.7%, que al igual que en el caso de la muestra estabilizada por PVP se atribuye a la descomposición del BiOCl. Estos resultados corroboran la estabilidad térmica del oxiclورو de bismuto.

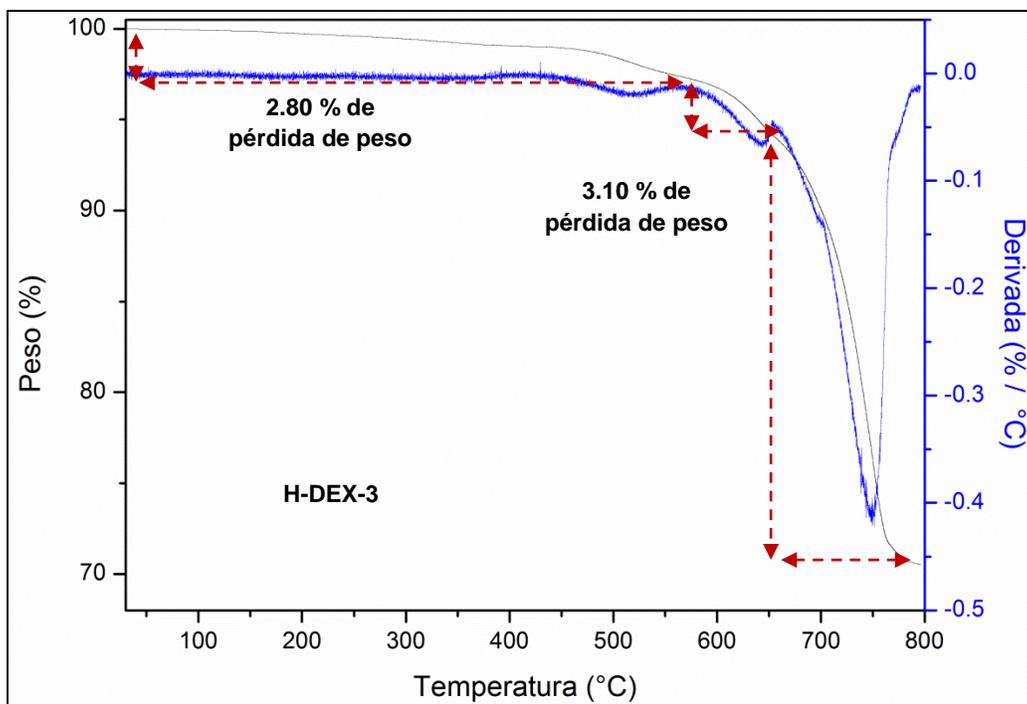


Figura 3.34. TGA de la muestra de polvos de BiOCl H-DEX-3 sintetizado vía hidrotermal en presencia de 10 equivalentes de dextrosa (moles respecto a moles de bismuto) a 120°C por 15h.

Finalmente, en la figura 3.35 se muestra el TGA del polvo de BiOCl sintetizado por el método hidrotermal en presencia de 0.5 equivalentes de etilendiamina como agente estabilizante, en este, se puede observar una pérdida mínima en peso, aproximadamente de sólo 1.10% hasta los 560 °C. Después de esta temperatura se observa, al igual que los casos de los polvos de BiOCl estabilizados por PVP y dextrosa una pérdida de peso considerable que se atribuye a la descomposición del oxiclورو de bismuto.

M. Qamar [75] indica que la pérdida de peso no ligera entre 300 y 600°C indica que los polvos obtenidos son BiOCl, autores como [6] de acuerdo a los resultados de sus investigaciones indican que la pérdida de peso en este intervalo no debe ser mayor a 20% para corroborar la pureza de los polvos. Lo anterior se observa en los TGA de los polvos de BiOCl estabilizados con PVP, dextrosa o etilendiamina corroborando la pureza de los productos.

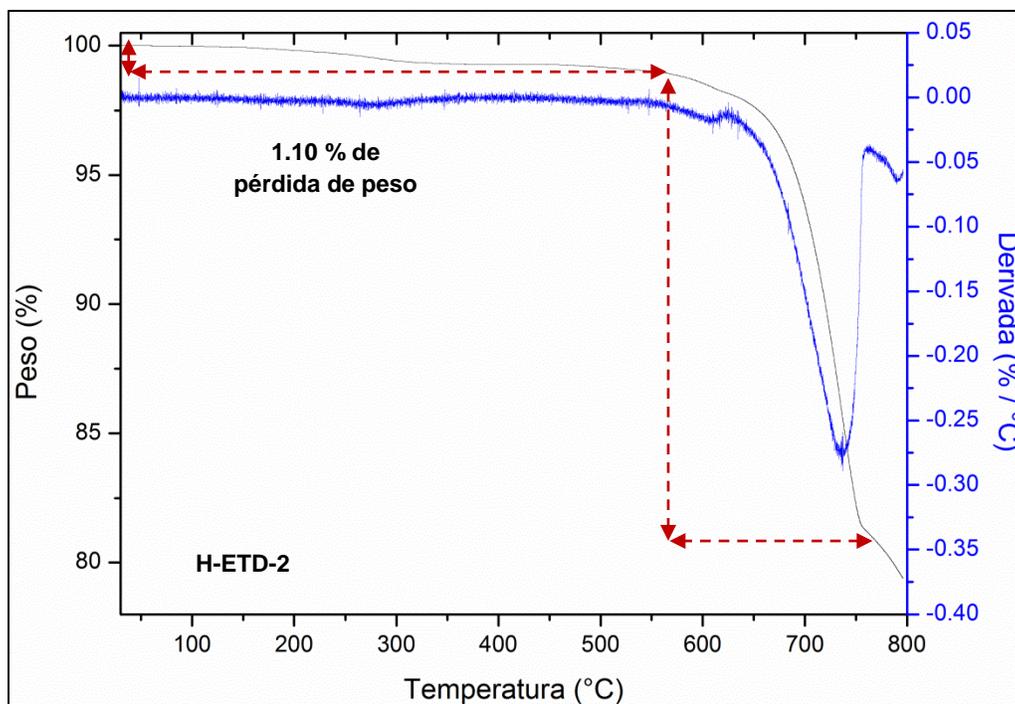


Figura 3.35. TGA de la muestra de polvos de BiOCl H-ETD-2 sintetizado vía hidrotermal en presencia de 0.5 equivalentes de etilendiamina (moles respecto a moles de bismuto) a 120 °C por 15 h.

3.5 PRUEBA DE ACTIVIDAD FOTOCATALITICA DE LOS POLVOS DE BiOCl

Los espectros de absorción de reflectancia difusa UV-vis de las muestras de BiOCl obtenidas por método solvotermal e hidrotermal empleando PVP, dextrosa y etilendiamina como estabilizantes en diferentes concentraciones se presentan en la figura 3.36.

Todos los espectros de Uv-Vis obtenidos de los polvos de BiOCl sintetizados por el método hidrotermal o solvotermal empleando cualquiera de los tres estabilizantes, PVP, dextrosa o etilendiamina, presentan un máximo de absorción a los 291 nm.

El borde absorción de los polvos sintetizados empleando PVP y dextrosa ocurre a los 374 nm, sin embargo para el caso de los polvos de BiOCl estabilizados con etilendiamina el borde de absorción sufre un desplazamiento a 386 nm.

La actividad fotocatalítica del sistema de BiOCl con la morfología mejor definida así como buena dispersión fue evaluada. El sistema empleado fueron los polvos de BiOCl sintetizados vía hidrotermal empleando 0.5 equivalentes de etilendiamina como agente estabilizante (H-ETD-2). La actividad fotocatalítica se evaluó bajo irradiación de luz ultravioleta por la descomposición de naranja de metilo y azul de metileno mediante el uso de mezclas de TiO₂/BiOCl con 0.01, 0.05, 0.1 y 0.2 equivalentes (moles de bismuto con respecto a moles de titanio) así como TiO₂ y BiOCl como blancos (Ver tabla 2.6).

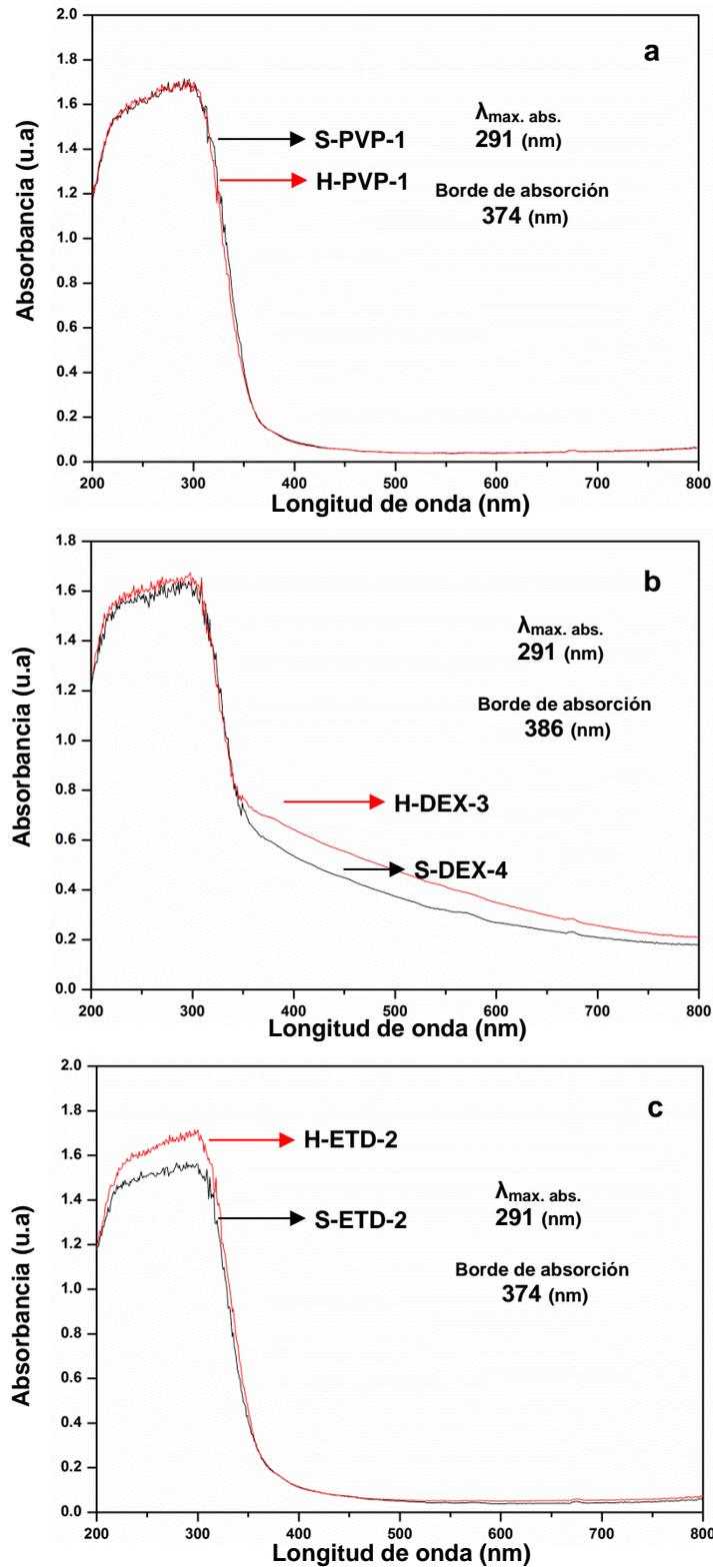


Figura 3.36. Espectros de absorción de reflectancia difusa UV-vis de los polvos de BiOCl sintetizados por método hidrotérmal y solvotérmal empleando (a) 3% peso de PVP, (b) 10 equivalentes de dextrosa y (c) 0.5 equivalentes de etilendiamina.

En la figuras 3.37 muestran las curvas obtenidas para el cambio de concentración de azul de metileno en disolución acuosa (C/C_0) en función del tiempo de irradiación de luz ultravioleta bajo agitación constante. La estabilidad de la solución de azul de metileno bajo irradiación de luz ultravioleta en ausencia de TiO_2 , $BiOCl$ o de las mezclas $TiO_2/BiOCl$ fue corroborada durante el tiempo de las pruebas fotocatalíticas, sin observar variaciones en su concentración.

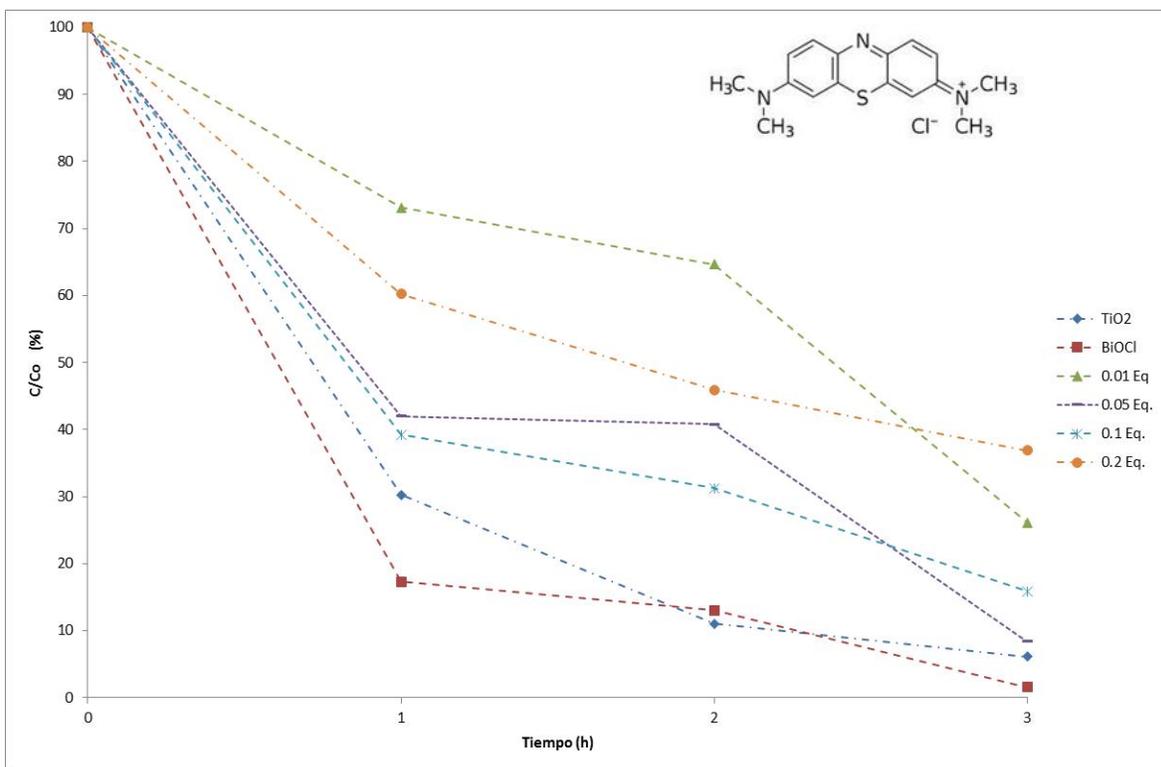


Figura 3.37. Cambio de concentración de azul de metileno (MB) durante el curso de la degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz ultravioleta en presencia de (a) TiO_2 , (b) $BiOCl$ sintetizadas por método hidrotérmal en presencia de 0.5 equivalentes de etilendiamina y mezclas (c) 0.01 (d) 0.05, (e) 0.1 y (f) 0.2 equivalentes (moles de bismuto respecto a moles de Ti).

Los resultados obtenidos para la degradación de azul de metileno, figura 3.37, revelan que los polvos de $BiOCl$ sintetizados por método hidrotérmal en presencia de 0.5 equivalentes de etilendiamina (H-ETD-2) tienen una actividad fotocatalítica muy similar a la que presenta el TiO_2 , después de 180 min de irradiación los polvos de $BiOCl$ tienen un 98.4 % de degradación del azul de metileno y el TiO_2 un 93.9 % de degradación. Por otro lado para las mezclas mecánicas $TiO_2/BiOCl$ no se observa una mejora significativa en la degradación del azul de metileno bajo el mismo tiempo de irradiación.

De acuerdo con lo reportado por J. Yao y colaboradores [63] así como por F. Chen y colaboradores [76] el $BiOCl$ presenta una actividad fotocatalítica alta debido a su fuerte habilidad reductora consecuencia de su potencial (-1.1 eV) y su estructura cristalina atípica de capas apiladas unidas por los interacciones no enlazantes de los átomos de cloro sobre el eje c. Cuando se excita un electrón la estructura en capas del $BiOCl$ provee un espacio suficientemente grande para polarizar la relación átomos-orbitales. La inducción del dipolo puede separar eficientemente el par hueco-electro mejorando las propiedades fotocatalíticas.

CAPITULO 4: CONCLUSIONES

Los métodos solvotermal e hidrotermal, en presencia de agentes estabilizantes orgánicos como polivinilpirrolidona (PVP), dextrosa o etilendiamina, bajo condiciones de síntesis moderadas, permitieron sintetizar, con éxito, los polvos del oxiclورو de bismuto (BiOCl), obteniéndose una sola fase con una estructura tetragonal, lo cual se demostró con el análisis de difracción de rayos-X.

El análisis de espectroscopia de infrarrojo, corroboró la presencia de los tres tipos de estabilizantes orgánicos, aplicados en la síntesis del BiOCl con los métodos solvotermal e hidrotermal, después de la etapa de purificación de los productos obtenidos.

El análisis del corrimiento de las bandas en los espectros IR de los grupos funcionales de los estabilizantes permitió proponer los grupos funcionales que se encuentran más cercanos a la superficie de las estructuras de BiOCl.

El efecto de los agentes estabilizantes sobre la morfología, el tamaño y la dispersión de los polvos de BiOCl se verificó mediante MEB, demostrando un cambio significativo con respecto a aquellas muestras en las que no se empleó algún agente estabilizante bajo las mismas condiciones de síntesis lo cual sugiere que los estabilizantes actúan como un *“soft template”* como se ha observado en la obtención de sistemas metálicos.

En el caso de las muestras sintetizadas por el método solvotermal, en presencia de PVP, la morfología cambió, de aglomerados conformados por estructuras no definidas en ausencia de estabilizante, a aglomerados conformados por estructuras tipo agujas.

Las muestras sintetizadas por el método hidrotermal, empleando PVP como agente estabilizante, cambiaron marcadamente la morfología, pasaron de aglomerados, conformados por estructuras laminares, a esferas micrométricas integradas con nanoplatos.

Los mejores resultados en morfología obtenida en las muestras sintetizadas por método hidrotermal, contrario a lo que se observó en las muestras sintetizadas por el método solvotermal, se pueden atribuir a una mejor solubilidad de la PVP en el medio y, en consecuencia, una mejor interacción de sus grupos funcionales con los cristales de BiOCl. Estructuras esféricas son favorecidas debido a que las estructuras en capas que generalmente forman el BiOCl disminuyen su energía libre al adquirir formas esféricas

El efecto de la concentración de la PVP como estabilizante para las muestras sintetizadas por método solvotermal no fue significativo en la morfología ni en el tamaño, a pesar de que se adicionaron cantidades en exceso de PVP, respecto a la cantidad del bismuto empleado, efecto que se atribuye a la solubilidad parcial de la PVP en etanol.

Cabe señalar que los polvos sintetizados, vía hidrotermal, en presencia de PVP, presentan un cambio significativo en la morfología, de esferas a estructuras tipo flores, conformadas por nano platos, con una disminución de la aglomeración y del tamaño de las mismas, cuyo resultado se atribuye al aumento de la capa estérica, generada por la PVP en la superficie de los cristales de BiOCl.

El aumento del tiempo de reacción, en los polvos de BiOCl sintetizados por método solvotermal en presencia de PVP, no mejoro la morfología, tamaño o dispersión de las estructuras.

La presencia de dextrosa en la síntesis de BiOCl con los métodos solvotermal e hidrotermal, no muestran cambios positivos en la morfología, disminución de tamaño o mejora de la dispersión de las estructuras, a pesar de adicionar cantidades en exceso de dextrosa, respecto al bismuto empleado en la síntesis.

Las morfologías que se obtuvieron con el uso de dextrosa son aglomerados de tamaños mayores a 5 μm ; en el caso de las muestras sintetizadas por el método solvotermal, no se observan las estructuras individuales que conforman a los aglomerados, por el contrario, los aglomerados de las muestras sintetizadas por el método hidrotermal son estructuras laminares 2D tipo platos. La poca influencia de la dextrosa en estos sistemas, puede atribuirse a que los grupos funcionales de la dextrosa como $-\text{OH}$ y $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, presentan una interacción diferente en la superficie de los cristales de BiOCl, respecto al caso de los grupos electro-donadores como el grupo $\text{C}=\text{O}$, contenido en la PVP.

Para los polvos estabilizados con etilendiamina por el método solvotermal, se observa poca influencia de los estabilizantes sobre la morfología, tamaño y dispersión de los cristales; caso contrario de los polvos sintetizados por el método hidrotermal, donde la influencia, es mucho más notable, porque en estos sistemas se obtuvieron estructuras 2D con morfologías laminares muy bien definidas, tipo rectángulos, platos y hojas, con buena dispersión, producto de la función de la concentración del estabilizante

Los resultados positivos son el resultado de la mejor solubilidad en agua del precursor y del estabilizante; además, la presencia de dos grupos $-\text{NH}_2$ que actúan como pinzas, provocando el efecto conocido como “*efecto quelante*” en la formación de quelatos con la superficie de las estructuras de BiOCl.

Mediante análisis termogravimétrico se encontró que los polvos de BiOCl son estables, térmicamente, hasta aproximadamente 500° C.

Por último, los resultados de la actividad foto catalítica que presentan los polvos de BiOCl para la degradación de azul de metileno, fueron similares a la que presenta el TiO_2 . En 180 minutos de radiación, los polvos de BiOCl mostraron un 98.4% de degradación; mientras que el TiO_2 comercial (P25), presento un 93.9% de degradación de azul de metileno.

CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

La actividad fotocatalítica no mejoró, empleando mezclas de TiO_2 - BiOCl . Al parecer, el efecto fotocatalítico fue afectado por las proporciones de óxidos empleadas.

Cabe señalar que los factores a considerar en futuras pruebas son la concentración inicial del colorante y la cantidad de fotocatalizador.

REFERENCIAS

- [1] N. Takeuchi. ***Nanociencia y nanotecnología: La construcción de un mundo mejor átomo por átomo.*** Primera edición. Editorial Fondo de cultura económica, 2009.
- [2] C. P. Poole Jr., F. J. Owens. ***Introducción a la Nanotecnología.*** Primera Edición. Editorial Reverté, 2007.
- [3] G. L. Hornyak, J. Dutta, H. F. Tibbals, A. K. Rao. ***Introduction to Nanoscience.*** Primera Edición. Editorial CRC Press, 2008.
- [4] A. G. Davis, J. M. Thompson. ***Advance in Nanoengineering: Electronics, Materials and Assembly.*** Primera Edición. Editorial Imperial College Press, 2007.
- [5] X. Huang. ***Nanotechnology Research: New nanostructures, nanotubes and nanofibers.*** Primera Edición. Editorial Nova Science Publishers Inc, 2008.
- [6] Z. Deng, D. Chen, B. Peng, F. Tang. ***From Bulk Metal Bi to two-Dimensional Well-Crystallized BiOX (X=Cl, Br) Micro- and Nanostructures: Synthesis and characterization,*** Crystal Growth & Design. 2008, 2995-3003.
- [7] J. Helen, P Simon, A. Frenzel, S. Scholz, S. Kaskel. ***Nanosized BiOX (X = Cl, Br, I) Particles Synthesized in Reverse Microemulsions.*** Chem. Mater. 2007, 366-373.
- [8] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2012.
- [9] Q. Peng and M. Tellefsen. ***Bismuth Oxychloride – A Multifunctional Color Additive.*** Cosmetic and Toiletries. 2003, 53-62.
- [10] H. Peng, C. K. Chan, S. Meister, X. F. Zhang, Y. Cui. ***Shape Evolution of Layer-Structured Bismuth Oxychloride Nanostructures via Low-Temperature Chemical Vapor Transport.*** Chem. Mater. 21, 2009, 247-252.
- [11] J. Xiong, G. Cheng, G. Li, F. Qin, R. Chen. ***Well-crystallized square-like 2D BiOCl nanoplates: mannitol-assisted hydrothermal synthesis and improved visible-light-driven photocatalytic performance.*** RSC Adv. 2011, 1542-1553.
- [12] Hoja de datos de seguridad de oxiclورو de bismuto. Omicron Quimica S.A. SD2151, 2011.
- [13] K.-L Zhang, C.-M Lui, F.-Q Huang, C. Zheng, W. Wang. ***Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst.*** Applied Catalysis B: Environmental 68, 2006, 125–129.

- [14] S. Wu, C. Wang , Y. Cui, T. Wang, B. Huang, X. Zhang X. Qin, P. Brault. ***Synthesis and photocatalytic properties of BiOCl nanowire arrays***. Materials Letters 64, 2010, 115-118.
- [15] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin. ***Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts?*** Chem. Rev. 102, 2002, 3757-3778.
- [16] Ramírez Palma, María Teresa; Huirache Acuña, Rafael; Espinosa Acosta, Guillermo; Hernández Padrón, Genoveva. ***Estado del arte del proceso sol-gel en México***. Ciencia Ergo Sum, Vol. 17, Núm. 2, Julio-Octubre, 2010, 183-188.
- [17] Damiani Manzano, Claudia Rocío. (2009). ***Síntesis del sistema de BaTiO₃ dopado con ER³⁺ para aplicaciones ópticas***. Tesis de maestría, México. Instituto Politécnico Nacional.
- [18] C. Gómez Aleixandre, J. M. Albella, F. Ojeda, F. J. Martí. ***Síntesis de materiales cerámicos mediante técnicas químicas en fase vapor (CVD)***. Instituto Ciencia de Materiales, CSIC, Cantoblanco. 28049, Madrid, 2003.
- [19] K.L. Choy. ***Chemical vapour deposition of coatings***. Progress in Materials Science 48, 57–170, 2003.
- [20] A. M. Carlucci, M. Cicconi, C. Bregni. ***Las Microemulsiones como Vehículos para Administración de Drogas***. Acta Farm. Bonaerense 23, 550-557, 2004.
- [21] Günter Schmid. ***Nanoparticles: From Theory to Application***. Segunda edición. Editorial WILEY-VCH, 2010.
- [22] Ponce María Guadalupe. (2011). ***Síntesis y caracterización de nanopartículas de Ni y NiMo en medio acuoso***. Tesis de maestría, México. Instituto Politécnico Nacional.
- [23] J. Ma, X. Liu, J. Lian, X. Duan, y W. Zheng. ***Ionothermal Synthesis of BiOCl Nanostructures via a Long-Chain Ionic Liquid Precursor Route***. Cryst. Growth Des. Vol. 10, 2010, 2522-2527.
- [24] Byrappa K. y Yoshimura M. ***HANDBOOK OF HYDROTHERMAL TECHNOLOGY: Technology for Crystal Growth and Materials Processing***. Primera edición. Editorial Elsevier Science Ltd, 2008.
- [25] T.M. Dellinger and P.V. Braun. ***BiOCl nanoparticles synthesized in lyotropic liquid crystal nanoreactors***. Scripta mater. 44, 2001, 1893–1897.

- [26] F.I. López-Salinas, G.A. Martínez-Castañón, J.R. Martínez-Mendoza, Facundo Ruiz. **Synthesis and characterization of nanostructured powders of Bi₂O₃, BiOCl and Bi.** Materials Letters 64, 2010, 1555–1558.
- [27] X. Chang, J. Huang, C. Cheng, Q. Sui, W. Sha, G. Ji, S. Deng, G. Yu. **BiOX (X = Cl, Br, I) photocatalysts prepared using NaBiO₃ as the Bi source: Characterization and catalytic performance.** Catalysis Communications 11, 2010, 460–464.
- [28] L. Chen, S. Yin, R. Huang, Y. Zhou, S. Luo, C. Au. **Facile synthesis of BiOCl nano-flowers of narrow band gap and their visible-light-induced photocatalytic property.** Catalysis Communications 23, 2012, 54–57.
- [29] K. Zhang, J. Liang, S. Wang, J. Liu, K. Ren, X. Zheng, H. Luo, Y. Peng, X. Zou, X. Bo, J. Li, y X. Yu. **BiOCl Sub-Microcrystals Induced by Citric Acid and Their High Photocatalytic Activities.** Cryst. Growth Des. 12, 2012, 793–803.
- [30] L. Armelao, G. Bottaro, C. Maccato y E. Tondello. **Bismuth oxychloride nanoflakes: Interplay between composition-structure and optical properties.** Dalton Trans., 41, 2012, 5480–5485.
- [31] S. Zhu-qing, W. Yan, F. Cai-mei, W. Yun-fang, D. Guang-yue. **Preparation and photocatalytic activity of BiOCl catalyst.** Trans. Nonferrous Met. Soc. China 21, 2011, 2254–2258.
- [32] B. Pare, B. Sarwan, S.B. Jonnalagadda. **The characteristics and photocatalytic activities of BiOCl as highly efficient photocatalyst.** Journal of Molecular Structure 1007, 2012, 196–202.
- [33] S. X. Zhou, Y. Ke, J. Li, S. Lu. **The first mesostructured bismuth oxychloride synthesized under hydrothermal condition.** Materials Letters 57, 2003, 2053– 2055.
- [34] H. Deng, J. Wang, Q. Peng, X. Wang y Y. Li. **Controlled Hydrothermal Synthesis of Bismuth Oxyhalide Nanobelts and Nanotubes.** Chem. Eur. J. 11, 2005, 6519-6524.
- [35] L. Z. Pei, Y. Yang, and Y. Q. Pei. **Synthesis of BiOCl Rectangular Nanostructures.** e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 9, 2011, 297-300.
- [36] Q. Mu, Q. Zhang, H. Wang y Y. Li. **Facile growth of vertically aligned BiOCl nanosheet arrays on conductive glass substrate with high photocatalytic properties.** J. Mater. Chem., 22, 2012, 16851–16857.

- [37] X. Zhang, Z. Ai, F. Jia, y L. Zhang. **Generalized One-Pot Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) Nanoplate Microspheres**. *J. Phys. Chem. C*, 112, 2008, 747-753.
- [38] L. Zhu, Yi. Xie, X. Zheng, X. Yin, y X. Tian. **Growth of Compound BiIII- VIA-VIIA Crystals with Special Morphologies under Mild Conditions**. *Inorg. Chem.*, 41, 2002, 4560-4566.
- [39] L. X. Xia, F. CaiMei, W. Y. Fang, W. Y. Wen, Z. X. Chao y L. Z. Hai. **Low temperature preparation of flower-like BiOCl film and its photocatalytic activity**. *Science China Chemistry*, 2012.
- [40] S. Wu, C. Wang, Y. Cui, T. Wang, B. Huang, X. Zhang, X. Qin, P. Brault. **Synthesis and photocatalytic properties of BiOCl nanowire arrays**. *Materials Letters* 64, 2010, 115–118.
- [41] J. Geng, W.-H Hou, Y.-N Lv, J.-J Zhu y H.-Y Chen. **One Dimensional BiPO₄ Nanorods and Two-Dimensional BiOCl Lamellae: Fast Low-Temperature Sonochemical Synthesis, Characterization, and Growth Mechanism**. *Inorg. Chem.*, 44, 2005, 8503-8509.
- [42] Carlos R. Michel, Narda L. López Contreras, Alma H. Martínez-Preciado. **Gas sensing properties of nanostructured bismuth oxychloride**. *Sensors and Actuators B* 160, 2011, 271–277.
- [43] W.-T Yao y S.-H Yu. **Recent advances in hydrothermal synthesis of low dimensional nanoarchitectures**. *Int. J. Nanotechnology*. 2007, 129-140.
- [44] Urquijo Morales Jeaneth Patricia (2007). **Síntesis de nanopartículas magnéticas y su implementación como ferrofluidos**. Tesis de maestría, Colombia, Universidad de Antioquia, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Instituto de Química.
- [45] Hoja de datos de seguridad de la polivinilpirrolidona. Sigma-Aldrich. Version 3.1, 2012.
- [46] H. Foltmann y A. Quadir. **Polyvinylpyrrolidone (PVP) – One of the Most Widely Used Excipients in Pharmaceuticals: An Overview**. *Drug Delivery Technology*. 2008, 22-27.
- [47] H. Wang, X. Qiao, J. Chen, X. Wang, S. Ding. **Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles**. *Materials Chemistry and Physics* 94, 2005, 449–453.
- [48] A. Nemamcha, H. Moumeni, J.L. Rehspringer. **PVP Protective mechanism of palladium nanoparticles obtained by sonochemical process**. *Physics Procedia* 2, 2009, 713–717.

- [49] Z. Zhang, B. Zhao y L. Hu. **PVP Protective Mechanism of Ultrafine Silver Powder Synthesized by Chemical Reduction Processes**. Journal of Solid State Chemistry 121, 1996, 105-110.
- [50] H. Wang, X. Qiao, J. Chen, S. Ding. **Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 256, 2005, 111–115.
- [51] C. Kan, C. Wang, J. Zhu, H. Li. **Formation of gold and silver nanostructures within polyvinylpyrrolidone (PVP) gel**. Journal of Solid State Chemistry 183, 2010, 858–865.
- [52] Hoja de datos de seguridad de dextrosa anhidra. Avantor Performance Materials. Version 02, 2011.
- [53] X. Feng, A. J. East, W. Hammond, y M. Jaffe. **Sugar-Based Chemicals for Environmentally Sustainable Applications**. Medical Device Concept Laboratory, Department of Biomedical Engineering, New Jersey Institute of Technology, 111 Lock Street, Newark, NJ 07103. Cap. 1, 2010, 3-27.
- [54] Carkner Andrew (2008). **Green Metal Nanoparticle Synthesis**. Tesis de maestría, Canadá. McGill University, Departamento de Ingeniería Química.
- [55] Hoja de datos de seguridad de etilendiamina. BASF. Version 5, 2012.
- [56] J. Y. Lee, J. Yang, T.C. Deivaraj y H.-P Too. **A novel synthesis route for ethylenediamine-protected ruthenium nanoparticles**. Journal of Colloid and Interface Science 268, 2003, 77–80.
- [57] J. Du, M. Yang, S. N. Cha, D. Rhen, M. Kang y D. J. Kang. **Indium Hydroxide and Indium Oxide Nanospheres, Nanoflowers, Microcubes, and Nanorods: Synthesis and Optical Properties**. Cryst. Growth Des. Vol. 8 No. 7, 2008, 2312-2317.
- [58] X. Y. Chen, H. S. Huh, S. W. Lee. **Controlled synthesis of bismuth oxo nanoscale crystals (BiOCl, Bi₁₂O₁₇C₁₂, α-Bi₂O₃, and (BiO)₂CO₃) by solution-phase methods**. Journal of Solid State Chemistry 180, 2007, 2510–2516.
- [59] X. Y. Chena, Z. J. Zhang, S. W. Lee. **Selective solution-phase synthesis of BiOCl, BiVO₄ and d-Bi₂O₃ nanocrystals in the reaction system of BiCl₃-NH₄VO₃-NaOH**. Journal of Solid State Chemistry 181, 2008, 166–174.

- [60] C. Neelakandan, T. Kyu. **Hydrogen bonding interactions and miscibility studies of poly(amide)/poly- (vinyl pyrrolidone) blends containing mangiferin.** Polymer 50, 2009, 2885–2892.
- [61] N. Arsalani, H. Fattahi, M. Nazarpoo. **Synthesis and characterization of PVP-functionalized superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as an MRI contrast agent.** Polymer Letters.2010, 329–33.
- [62] M. Hurttta, I. Pitkanen y J. Knuutinen. **Melting behaviour of D-sucrose, D-glucose and D-fructose.** Carbohydrate Research 339, 2004, 2267–2273.
- [63] J. Yao y C. Wang. **Decolorization of Methylene Blue with TiO₂ Sol via UV Irradiation Photocatalytic Degradation.** International Journal of Photoenergy. 2010.
- [64] Gacem N., Diao P. **Effect of solvent polarity on the assembly behavior of PVP coated rhodium Nanoparticles.** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects (417): 32–38. 2013
- [65] B. D. Cullity y S. R. Stock. **Elements of x-ray diffraction.** Tercera edición. Editorial Prentice Hall, 2001.
- [66] H. Borchert, E. V. Shevchenko, A. Robert, I. Mekis, A. Kornowski, G. Grübel y H. Weller. **Determination of Nanocrystal Sizes: A Comparison of TEM, SAXS, and XRD Studies of Highly Monodisperse CoPt₃ Particles.** Langmuir, 21, 2005, 1931-1936.
- [67] K. Pelzer, O. Vidoni, K. Philippot, V. Collière. **Organometallic synthesis of size-controlled polycrystalline ruthenium nanoparticles in the presence of alcohols.** Adv. Funct. Mater. 2003, 118-126
- [68] Víctor Hugo Chávez Herrera (2009). **Síntesis de nanopartículas de Pt soportadas en nanotubos de carbono con aplicación en electrocatálisis.** Tesis de maestría, México CICATA-IPN Unidad Altamira
- [69] G. Socrates. **Infrared and Raman characteristics Group Frequencies Tables and chart. Tercera edición.** Editorial John Wiley & Sons, LTD. 2001
- [70] Conley, Robert T. **Espectroscopia infrarroja.** Primera edición. Editorial Alambra, España. 1979.
- [71] R. A. Nyquist y R. O. Kagel. **Infrared spectra of inorganic compounds (3800-45cm⁻¹).** Primera edición. Editorial Academic Press, 1972.

- [72] R. Parameshwari, P. Priyadarshini, G. Chandrasekaran. **Optimization, Structural, Spectroscopic and Magnetic Studies on Stable Akaganeite Nanoparticles via Co Precipitation Method.** American Journal of Materials Science. 2011, 18-25
- [73] M. Ibrahim, M. Alaam, H. El-Haes, A. F. Jalbout, A. de Leon. **Analysis of the structure and vibrational spectra of glucose and fructose.** Ecl. Quím., São Paulo. 200615-21.
- [74] Y. Mori, T. Tagawa, M. Fujita, T. Kuno, S. Suzuki, T. Matsui, M. Ishihara. **Simple and environmentally friendly preparation and size control of silver nanoparticles using an inhomogeneous system with silver-containing glass powder.** Journal of Nanoparticle Research. 2011, 2799 – 2806.
- [75] M. Qamar, Z.H. Yamani. **Bismuth oxychloride-mediated and laser-induced efficient reduction of Cr(VI) in aqueous suspensions.** Applied Catalysis A: General 439– 440. 2012, 187– 191.
- [76] F. Chen, H. Liu, S. Bagwasi, X. Shen, J. Zhang. **Photocatalytic study of BiOCl for degradation of organic pollutants under UV irradiation** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 215, 2010, 76–80.

APÉNDICE A

Cálculos de las cantidades empleadas de los reactivos en la síntesis de BiOCl en presencia de agentes estabilizantes.

1A. Síntesis de BiOCl en presencia de polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante.

- Preparación de la solución 0.2 M de hidróxido de amonio (NH₄OH)

$$M = \frac{m}{PM * V} \quad \dots(1)$$

Dónde:

M = Molaridad (mol/L)

m = masa del soluto (g)

PM = Peso molecular (g/mol)

V = Volumen (L)

Despejando la masa del soluto de la ecuación 1:

$$m = M * V * PM_{NH_4OH} \quad \dots(2)$$

$$PM_{NH_4OH} = 35 \frac{g}{mol}$$

$$V = 100 \text{ ml} \quad \text{Volumen del matraz empleado}$$

$$M = 0.2 \frac{mol}{L}$$

$$\rho_{NH_4OH} = 0.9016 \text{ g/ml}$$

Sustituyendo los valores en la ecuación 2:

$$m_{NH_4OH} = \left(0.2 \frac{mol}{L}\right) * \left(35 \frac{g}{mol}\right) * (0.1 L)$$

La masa obtenida debe ser multiplicada por la pureza del reactivo, para este caso 28%

$$m_{NH_4OH} = 0.7 \text{ g} * \left(\frac{1}{0.28}\right)$$

$$m_{NH_4OH} = 2.5 \text{ g}$$

El hidróxido de amonio se encuentra en solución por lo tanto se debe obtener el volumen a emplear.

$$V_{NH_4OH} = \frac{m_{NH_4OH}}{\rho_{NH_4OH}} \quad \dots(3)$$

Donde

ρ_{NH_4OH} : Densidad de la solución de hidróxido de amonio.

m_{NH_4OH} : Masa de hidróxido de amonio.

Sustituyendo los valores en la ecuación 3.

$$V_{NH_4OH} = \frac{2.5 \text{ g}}{0.9016 \text{ g/ml}} = 2.8 \text{ ml de } NH_4OH$$

Se colocaron los 2.8 mL de amonio en el matraz de 100 mL y se aforó con agua desionizada.

- Cálculo de las cantidades empleadas de PVP

En la síntesis de polvos de BiOCl en presencia de PVP se emplearon 4 mmol de precursor (BiCl₃), la cantidad de estabilizante se estableció en base a los gramos de bismuto contenidos.

Los gramos de bismuto en 4 mmol de BiCl₃ son:

$$PM_{Bi} = 208.9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$0.004 \text{ mol}_{BiCl_3} \left(\frac{1 \text{ mol}_{Bi}}{1 \text{ mol}_{BiCl_3}} \right) \left(\frac{208.9 \text{ g}_{Bi}}{1 \text{ mol}_{Bi}} \right) = 0.8358 \text{ g}_{Bi}$$

En base a los gramos de bismuto metálico, el porcentaje en peso de PVP es:

% en peso de PVP	Cálculo
3	$0.8358 \text{ g}_{Bi} * 0.03 = 0.025 \text{ g}_{PVP}$
5	$0.8358 \text{ g}_{Bi} * 0.05 = 0.042 \text{ g}_{PVP}$
50	$0.8358 \text{ g}_{Bi} * 0.5 = 0.418 \text{ g}_{PVP}$
100	$0.8358 \text{ g}_{Bi} * 1 = 0.8358 \text{ g}_{PVP}$
200	$0.8358 \text{ g}_{Bi} * 2 = 1.6716 \text{ g}_{PVP}$
400	$0.8358 \text{ g}_{Bi} * 4 = 3.3432 \text{ g}_{PVP}$
800	$0.8358 \text{ g}_{Bi} * 8 = 6.6864 \text{ g}_{PVP}$

2A. Síntesis de BiOCl en presencia de dextrosa anhidra como agente estabilizante.

- Preparación de la solución 0.1 M de hidróxido de amonio (NH₄OH)

$$M = \frac{m}{PM * V} \quad \dots (1)$$

Dónde:

M = Molaridad (mol/L)

m = masa del soluto (g)

PM = Peso molecular (g/mol)

V = Volumen (L)

Despejando la masa del soluto de la ecuación 1:

$$m = M * V * PM_{NH_4OH} \quad \dots (2)$$

$$PM_{NH_4OH} = 35 \frac{g}{mol}$$

$$V = 100 \text{ ml} \quad \text{Volumen del matraz empleado}$$

$$M = 0.1 \frac{mol}{L}$$

$$\rho_{NH_4OH} = 0.9016 \text{ g/ml}$$

Sustituyendo los valores en la ecuación 2:

$$m_{NH_4OH} = \left(0.1 \frac{mol}{L}\right) * \left(35 \frac{g}{mol}\right) * (0.1 L)$$

La masa obtenida debe ser multiplicada por la pureza del reactivo, para este caso 28%

$$m_{NH_4OH} = 0.35 \text{ g} * \left(\frac{1}{0.28}\right)$$

$$m_{NH_4OH} = 1.25 \text{ g}$$

El hidróxido de amonio se encuentra en solución por lo tanto se debe obtener el volumen a emplear.

$$V_{NH_4OH} = \frac{m_{NH_4OH}}{\rho_{NH_4OH}} \quad \dots (3)$$

Donde

ρ_{NH_4OH} : Densidad de la solución de hidróxido de amonio.

m_{NH_4OH} : Masa de hidróxido de amonio.

Sustituyendo los valores en la ecuación 3.

$$V_{NH_4OH} = \frac{1.25 \text{ g}}{0.9016 \text{ g/ml}} = 1.4 \text{ ml de } NH_4OH$$

Se colocaron los 1.4 mL de amonio en el matraz de 100 mL y se aforó con agua desionizada.

- Cálculo de las cantidades empleadas de dextrosa

En la síntesis de polvos de BiOCl en presencia de dextrosa se emplearon 2 mmol de precursor ($BiCl_3$), la cantidad de estabilizante se estableció en base a los equivalentes molares con respecto al bismuto contenido.

Los moles de bismuto en 2 mmol de $BiCl_3$ son:

$$0.002 \text{ mol}_{BiCl_3} \left(\frac{1 \text{ mol}_{Bi}}{1 \text{ mol}_{BiCl_3}}\right) = 0.02 \text{ mol}_{Bi}$$

En base a los moles de bismuto metálico, los equivalentes de dextrosa empleados son:

Equivalentes molares de dextrosa	Cálculo
1	$0.002 \text{ mol}_{Bi} * 1 = 0.002 \text{ mol}_{C_6H_{12}O_6}$
2	$0.002 \text{ mol}_{Bi} * 2 = 0.004 \text{ mol}_{C_6H_{12}O_6}$
5	$0.002 \text{ mol}_{Bi} * 5 = 0.01 \text{ mol}_{C_6H_{12}O_6}$
10	$0.002 \text{ mol}_{Bi} * 10 = 0.02 \text{ mol}_{C_6H_{12}O_6}$
15	$0.002 \text{ mol}_{Bi} * 15 = 0.03 \text{ mol}_{C_6H_{12}O_6}$

Para determinar la masa de los moles de dextrosa antes calculados, el peso molecular de esta es $PM_{C_6H_{12}O_6} = 180.16 \frac{g}{mol}$

Moles de dextrosa	Masa de dextrosa
$0.002 \text{ mol}_{C_6H_{12}O_6}$	$0.002 \text{ mol}_{C_6H_{12}O_6} \left(\frac{180.16 \text{ g}_{C_6H_{12}O_6}}{1 \text{ mol}_{C_6H_{12}O_6}} \right) = 0.360 \text{ g}_{C_6H_{12}O_6}$
$0.004 \text{ mol}_{C_6H_{12}O_6}$	$0.004 \text{ mol}_{C_6H_{12}O_6} \left(\frac{180.16 \text{ g}_{C_6H_{12}O_6}}{1 \text{ mol}_{C_6H_{12}O_6}} \right) = 0.721 \text{ g}_{C_6H_{12}O_6}$
$0.01 \text{ mol}_{C_6H_{12}O_6}$	$0.01 \text{ mol}_{C_6H_{12}O_6} \left(\frac{180.16 \text{ g}_{C_6H_{12}O_6}}{1 \text{ mol}_{C_6H_{12}O_6}} \right) = 1.802 \text{ g}_{C_6H_{12}O_6}$
$0.02 \text{ mol}_{C_6H_{12}O_6}$	$0.02 \text{ mol}_{C_6H_{12}O_6} \left(\frac{180.16 \text{ g}_{C_6H_{12}O_6}}{1 \text{ mol}_{C_6H_{12}O_6}} \right) = 3.603 \text{ g}_{C_6H_{12}O_6}$
$0.03 \text{ mol}_{C_6H_{12}O_6}$	$0.03 \text{ mol}_{C_6H_{12}O_6} \left(\frac{180.16 \text{ g}_{C_6H_{12}O_6}}{1 \text{ mol}_{C_6H_{12}O_6}} \right) = 5.405 \text{ g}_{C_6H_{12}O_6}$

3A. Síntesis de BiOCl en presencia de etilendiamina como agente estabilizante.

- Preparación de la solución 0.1 M de hidróxido de amonio (NH_4OH)

$$M = \frac{m}{PM * V} \quad \dots (1)$$

Dónde:

M = Molaridad (mol/L)

m = masa del soluto (g)

PM = Peso molecular (g/mol)

V = Volumen (L)

Despejando la masa del soluto de la ecuación 1:

$$m = M * V * PM_{NH_4OH} \quad \dots (2)$$

$$PM_{NH_4OH} = 35 \frac{g}{mol}$$

$$V = 100 \text{ ml} \quad \text{Volumen del matraz empleado}$$

$$M = 0.1 \frac{mol}{L}$$

$$\rho_{NH_4OH} = 0.9016 \text{ g/ml}$$

Sustituyendo los valores en la ecuación 2:

$$m_{NH_4OH} = \left(0.1 \frac{mol}{L}\right) * \left(35 \frac{g}{mol}\right) * (0.1 L)$$

La masa obtenida debe ser multiplicada por la pureza del reactivo, para este caso 28%

$$m_{NH_4OH} = 0.35 g * \left(\frac{1}{0.28}\right)$$

$$m_{NH_4OH} = 1.25g$$

El hidróxido de amonio se encuentra en solución por lo tanto se debe obtener el volumen a emplear.

$$V_{NH_4OH} = \frac{m_{NH_4OH}}{\rho_{NH_4OH}} \quad \dots (3)$$

Donde

ρ_{NH_4OH} : Densidad de la solución de hidróxido de amonio.

m_{NH_4OH} : Masa de hidróxido de amonio.

Sustituyendo los valores en la ecuación 3.

$$V_{NH_4OH} = \frac{1.25 g}{0.9016 g/ml} = 1.4 ml de NH_4OH$$

Se colocaron los 2.8 mL de amonio en el matraz de 100 mL y se aforó con agua desionizada.

- Cálculo de las cantidades empleadas de etilendiamina

En la síntesis de polvos de BiOCl en presencia de etilendiamina se emplearon 2 mmol de precursor (BiCl₃), la cantidad de estabilizante se estableció en base a los equivalentes molares con respecto al bismuto contenido.

Los moles de bismuto en 2 mmol de BiCl₃ son:

$$0.002 mol_{BiCl_3} \left(\frac{1 mol_{Bi}}{1 mol_{BiCl_3}}\right) = 0.02 mol_{Bi}$$

En base a los moles de bismuto metálico, los equivalentes de etilendiamina empleados son:

Equivalentes molares de dextrosa	Cálculo
0.1	$0.002 mol_{Bi} * 0.1 = 0.0002 mol_{C_2H_8N_2}$
0.5	$0.002 mol_{Bi} * 0.5 = 0.001 mol_{C_2H_8N_2}$
1	$0.002 mol_{Bi} * 1 = 0.002 mol_{C_2H_8N_2}$
2	$0.002 mol_{Bi} * 2 = 0.004 mol_{C_2H_8N_2}$

Debido a que la etilendiamina es líquida a temperatura ambiente, para determinar el volumen de los moles de etilendiamina antes calculados, el peso molecular de esta es $PM_{C_2H_8N_2} = 60.01 \frac{g}{mol}$ y la densidad es $\rho_{C_2H_8N_2} = 0.899 g/ml$.

Moles de etilendiamina	Volumen de etilendiamina
0.0002 mol_{C₂H₈N₂}	$0.0002 mol_{C_6H_{12}O_6} \left(\frac{60.01 g_{C_2H_8N_2}}{1 mol_{C_2H_8N_2}} \right) \left(\frac{1 ml}{0.899 g_{C_2H_8N_2}} \right) = 0.0134 ml_{C_2H_8N_2}$
0.001 mol_{C₂H₈N₂}	$0.001 mol_{C_6H_{12}O_6} \left(\frac{60.01 g_{C_2H_8N_2}}{1 mol_{C_2H_8N_2}} \right) \left(\frac{1 ml}{0.899 g_{C_2H_8N_2}} \right) = 0.0670 ml_{C_2H_8N_2}$
0.002 mol_{C₂H₈N₂}	$0.002 mol_{C_6H_{12}O_6} \left(\frac{60.01 g_{C_2H_8N_2}}{1 mol_{C_2H_8N_2}} \right) \left(\frac{1 ml}{0.899 g_{C_2H_8N_2}} \right) = 0.1342 ml_{C_2H_8N_2}$
0.04 mol_{C₂H₈N₂}	$0.004 mol_{C_6H_{12}O_6} \left(\frac{60.01 g_{C_2H_8N_2}}{1 mol_{C_2H_8N_2}} \right) \left(\frac{1 ml}{0.899 g_{C_2H_8N_2}} \right) = 0.2671 ml_{C_2H_8N_2}$

Debido a los volúmenes pequeños de etilendiamina se utilizaron micro-pipetas para agregar las cantidades requeridas.

APÉNDICE B

Rendimiento de la reacción.

De acuerdo con la ecuación química establecida para la producción de oxiclورو de bismuto planteada en el capítulo 2, la cual se muestra a continuación:



El rendimiento teórico de los polvos de BiOCl sintetizados en presencia de PVP es:

Cantidad de BiCl₃ empleado: 4 mmol
Volumen de solución 0.2 M de NH₄OH: 40 mL

Los moles de NH₄OH en 40 mL de la solución 0.2 M se determinan a partir de la ecuación de molaridad despejando el número de moles:

$$M = \frac{n}{V} \quad \dots (1)$$

$$n_{\text{NH}_4\text{OH}} = (0.2 \text{ M}) * (0.04 \text{ L}) = 0.008 \text{ mol}_{\text{NH}_4\text{OH}}$$

De acuerdo a la estequiometria de la ecuación química, el reactivo limitante es el hidróxido de amonio.

$$0.004 \text{ mol}_{\text{BiCl}_3} \left(\frac{2 \text{ mol}_{\text{NH}_4\text{OH}}}{1 \text{ mol}_{\text{BiCl}_3}} \right) = 0.008 \text{ mol}_{\text{NH}_4\text{OH}}$$

$$0.008 \text{ mol}_{\text{NH}_4\text{OH}} \left(\frac{1 \text{ mol}_{\text{BiCl}_3}}{2 \text{ mol}_{\text{NH}_4\text{OH}}} \right) = 0.004 \text{ mol}_{\text{BiCl}_3}$$

En base a los moles de hidróxido de amonio, la cantidad máxima de moles de BiOCl a obtener es:

$$0.008 \text{ mol}_{\text{NH}_4\text{OH}} \left(\frac{1 \text{ mol}_{\text{BiOCl}}}{2 \text{ mol}_{\text{NH}_4\text{OH}}} \right) = 0.004 \text{ mol}_{\text{BiOCl}}$$

La masa de BiOCl es:

$$PM_{\text{BiOCl}} = 260.4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$0.004 \text{ mol}_{\text{BiOCl}} \left(260.4 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = \mathbf{1.042 \text{ g}_{\text{BiOCl}}}$$

El rendimiento teórico de los polvos de BiOCl sintetizados en presencia de dextrosa y etilendiamina es:

Cantidad de BiCl₃ empleado: 2 mmol
Volumen de solución 0.1 M de NH₄OH: 14 mL

Los moles de NH_4OH en 40 mL de la solución 0.2 M se determinan a partir de la ecuación de molaridad despejando el número de moles:

$$M = \frac{n}{V} \quad \dots (1)$$

$$n_{\text{NH}_4\text{OH}} = (0.1 \text{ M}) * (0.014 \text{ L}) = 0.0014 \text{ mol}_{\text{NH}_4\text{OH}}$$

De acuerdo a la estequiometria de la ecuación química, el reactivo limitante es el hidróxido de amonio.

$$0.002 \text{ mol}_{\text{BiCl}_3} \left(\frac{2 \text{ mol}_{\text{NH}_4\text{OH}}}{1 \text{ mol}_{\text{BiCl}_3}} \right) = 0.004 \text{ mol}_{\text{NH}_4\text{OH}}$$

$$0.0014 \text{ mol}_{\text{NH}_4\text{OH}} \left(\frac{1 \text{ mol}_{\text{BiCl}_3}}{2 \text{ mol}_{\text{NH}_4\text{OH}}} \right) = 0.0007 \text{ mol}_{\text{BiCl}_3}$$

En base a los moles de hidróxido de amonio, la cantidad máxima de moles de BiOCl a obtener es:

$$0.0014 \text{ mol}_{\text{NH}_4\text{OH}} \left(\frac{1 \text{ mol}_{\text{BiOCl}}}{2 \text{ mol}_{\text{NH}_4\text{OH}}} \right) = 0.0007 \text{ mol}_{\text{BiOCl}}$$

La masa de BiOCl es:

$$PM_{\text{BiOCl}} = 260.4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$0.0007 \text{ mol}_{\text{BiOCl}} \left(260.4 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = \mathbf{0.183 \text{ g}_{\text{BiOCl}}}$$

A pesar de ser mayor la cantidad de BiOCl (mayor rendimiento) obtenido empleando PVP como agente estabilizantes y 4 mmol de solución de hidróxido de amonio, para el caso de dextrosa se tiene como restricción el uso de pH ácidos para evitar la coloración de los polvos obtenidos.

APÉNDICE C

Curvas de calibración del azul de metileno en solución.

La curva de calibración para el análisis de las disoluciones acuosas de azul de metileno fue realizada a una longitud de onda (λ) de 660 nm, longitud de onda de máxima absorción que se obtuvo en primera instancia. Los parámetros del equipo son:

- Tiempo de integración: 100 ms
- Barridos: 5
- Ancho de la caja: 5 cm
- Lámpara: encendida

La curva de calibración se muestra en la figura D.1, con la cual se determinó la concentración del componente orgánico con respecto al tiempo en el proceso de degradación bajo irradiación de luz ultravioleta.

Para la construcción de la curva de calibración se prepararon estándares de concentración conocida de azul de metileno, los cuales se muestra en la tabla D.1. Los datos se graficaron en el eje vertical (y) la absorbancia y en el eje horizontal (x) la concentración. El coeficiente de correlación lineal para esta curva fue de 0.9867.

Tabla D.1. Concentraciones de los estándares de azul de metileno (MB) para la curva de calibración.

Concentración (ppm)	Absorbancia (u.a)
0.5	0.008932
1	0.138795
1.5	0.166500
2	0.313010
3	0.376710
3.5	0.480863
4	0.583293
4.5	0.651575
5	0.691378
5.5	0.749454

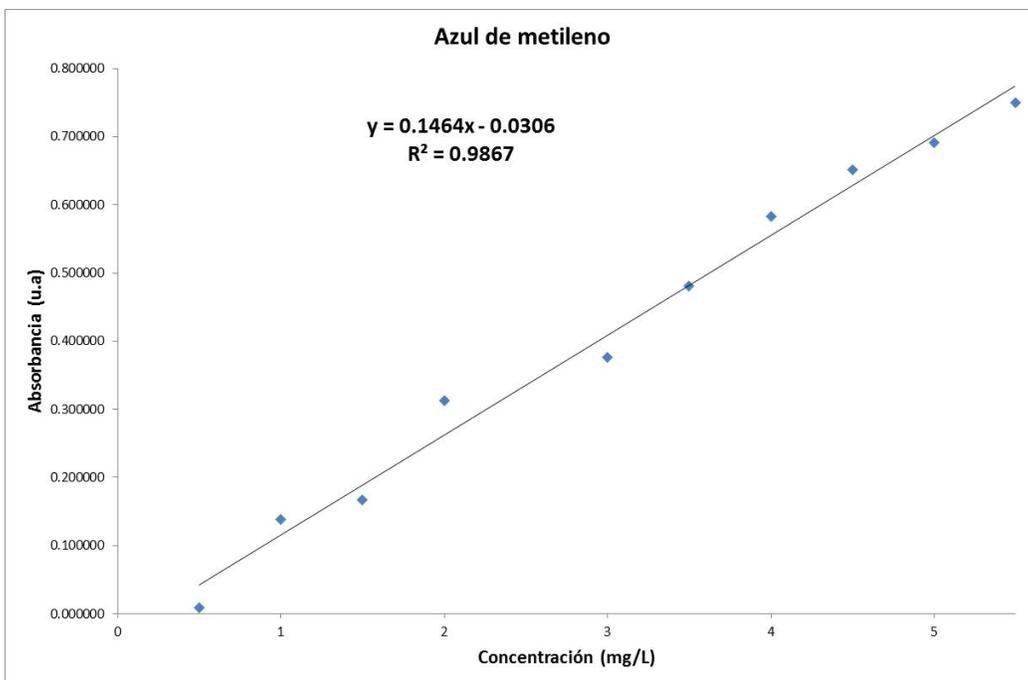


Figura D.1. Curva de calibración de azul de metileno (MB) a $\lambda=660$ nm en el intervalo de concentración de 0.5 – 5.5 mg/L.

APÉNDICE D

Productos de investigación

Presentation de poster: “HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF STRUCTURES OF BiOCI: EFFECT ON MORPHOLOGY USING DIFFERENT CAPPING AGENTS”. XXI Congreso Internacional de Investigación en Materiales (International Materials Research Congress)

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF STRUCTURES OF BiOCI: EFFECT ON MORPHOLOGY USING DIFFERENT CAPPING AGENTS

J.P. Valencio-Barrón¹, E. Ramirez-Mendoza², F. Cervantes-Godí³, M.A. Hernández-Pérez⁴, E. Palacios-González⁵, V. Garibay-Fabres⁶

¹Departamento de Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad Iberoamericana, Prolegados Prietas de la Reforma 161, Lomas de Santa Fe, C.P. 02210, México D.F.
²Departamento de Física y Matemáticas, Universidad Iberoamericana, Prolegados Prietas de la Reforma 161, Lomas de Santa Fe, C.P. 02210, México D.F.
³Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, INEGI, Instituto Politécnico Nacional, Unidad Cuernavaca, 07000, C.P. 07000, México D.F.
⁴Laboratorio de Microscopía de Alta Resolución, Instituto Mexicano del Petróleo, PO. Central, Lomas Cuernavaca No. 500, C.P. 07000, México D.F.

valencio@unibero.mx

ABSTRACT

The work proposes the synthesis of bismuth oxychloride (BiOCl) nanostructures by a single phase method using organic capping agents. Structures of low dimension of BiOCl were synthesized by a hydrothermal method at low temperature and in the presence of different concentrations of capping agents such as ethylenediamine, ethylenediamine or polypropylene (PP). The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

INTRODUCTION

In the last decade, synthesis and characterization of bismuth compounds have received a great attention due to their potential applications. Bismuth oxychloride (BiOCl) has been used as pigment in cosmetics during the last 50 years due to its excellent properties and harmless. BiOCl has industrial applications as catalyst in the oxidative breakdown of n-butane.

Various BiOCl nanostructures have been reported via different synthetic routes, such as template-assisted synthesis, hydrothermal/hydrothermal route, sonochemistry, solothermal synthesis and so on. Up to now, although several synthetic methods, it is still a big challenge to develop new routes highly environment, to prepare 2D BiOCl nanostructures with well defined shapes and good crystallinity. In this context, hydrothermal method have been proposed to obtain BiOCl nanostructures in the presence of three different capping agents under relatively mild conditions compared to conventional hydrothermal methods.

EXPERIMENTAL

Sample	Temperature of reaction (°C)	Time of reaction (h)	Capping agent	Concentration of capping agent (wt. %)	Yield of BiOCl (wt. %)
1	130	15	Polypropylene (PP)	0.5	4
2	130	15	Ethylenediamine	0.5	4
3	130	15	Ethylenediamine	0.5	4

RESULTS

CONCLUSIONS

The proposed hydrothermal method was appropriate to synthesize BiOCl single-phase in presence of organic capping agents. These seem to be polycomplexes. Thus, the synthesized samples show an effect on morphology as a function of the specific capping agent. In consequence, nanoplates organized into monolayers (1-3) profiles obtained using PP; rectangular structures were observed using ethylenediamine (40000 nm) and crystals of unfolded sheets (55 to 200 nm) using distilled. Finally, the presence of capping agents after the purification step was demonstrated by the FTIR spectra.

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA Y CIENCIAS QUIMICAS

Presentación de trabajo: **“SINTESIS DE MICRO Y NANO-ESTRUCTURAS DE BIOCI POR MÉTODO SOLVOTERMAL EN PRESENCIA DE ESTABILIZANTES ORGÁNICOS”**.

XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ

