

Síntesis y evaluación fotocatalítica de la $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ irradiada con luz visible

Synthesis and photocatalytic evaluation of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ under visible light irradiation

Luis G. Betancourt-Cantera ^a, Ana M. Bolarín-Miró ^a, Màrius Ramírez-Cardona ^a,
Félix Sánchez-De Jesús ^a, José A. Betancourt-Cantera ^b

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184, México.

^bCONACYT-Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, Ciencia y Tecnología, #790, Col. Saltillo 400, Saltillo Coahuila, 25290, México.

Abstract:

In this work, the crystal structure, photocatalytic activity and magnetic properties of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ were discussed. The $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ powder was produced by high-energy ball milling and annealing at 700°C. The crystal structure was analyzed by X Ray Diffraction, showing a $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ phase with high purity (100 %) and cubic crystalline structure that belongs to $I23$ space group. The photocatalytic activity was evaluated measuring the degradation efficiency of crystal violet (CV) dye under visible light irradiation (420-780 nm), showing a degradation efficiency of 34% after 210 minutes of light irradiation, which suggest that $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ could operate under solar light irradiation. According to magnetic characterization, it reveals a ferrimagnetic behavior with a magnetization of 0.054 emu/g.

Keywords:

Photocatalysis, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, Photocatalytic activity, Visible light, Degradation efficiency.

Resumen:

En este trabajo, se evaluaron las características de la estructura cristalina, actividad fotocatalítica y propiedades magnéticas de la sillenita ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$). Se obtuvieron polvos de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ mediante molienda de alta energía asistida con un tratamiento térmico a 700°C. La estructura cristalina, analizada mediante Difracción de Rayos X (DRX), reveló la obtención de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ con alta pureza (100 %) y una estructura cristalina cúbica del tipo $I23$. La actividad fotocatalítica de la $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ se evaluó midiendo la eficiencia de degradación del colorante cristal violeta (CV) en un espectro de luz visible (desde 420 hasta 780 nm), exhibiendo una degradación de CV del 34 % en un lapso de 210 minutos, lo cual abre la posibilidad de que la $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ pueda operar bajo radiación de luz solar. La caracterización magnética obtenida mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM) revela un comportamiento ferrimagnético con una magnetización de 0.054 emu/g.

Palabras Clave:

Fotocatálisis, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, Actividad fotocatalítica, Luz visible, Degradación de contaminantes.

1. Introducción

El proceso de fotocatalisis se basa en el principio de transformación de la energía lumínica a energía química [1],

mediante la intervención de un material denominado fotocatalizador. El proceso se lleva a cabo, cuando los fotones emitidos por una fuente de luz, inciden sobre la superficie del fotocatalizador, si estos fotones poseen una energía igual o

Autor para la correspondencia: lgbetancourt@hotmail.com

Correos electrónicos: lgbetancourt@hotmail.com (L.G. Betancourt-Cantera), anabolarin@msn.com (A.M. Bolarín-Miró), mariusr@uaeh.edu.mx (M. Ramírez-Cardona), fsanchez@uaeh.edu.mx (F. Sánchez-De Jesús), ja-betancourt@hotmail.com (J.A. Betancourt-Cantera).

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6947-3995> (L.G. Betancourt-Cantera), <https://orcid.org/0000-0002-2199-1208> (A.M. Bolarín-Miró), <https://orcid.org/0000-0003-4376-3377> (M. Ramírez-Cardona), <https://orcid.org/0000-0002-9453-1755> (F. Sánchez-de Jesús), <https://orcid.org/0000-0002-1242-6573> (J.A. Betancourt-Cantera).

Fecha de recepción: 26/06/2020, Fecha de aceptación: 10/08/2020, Fecha de publicación: 05/10/2020

<https://doi.org/10.29057/aactm.v7i7.6179>



superior a la banda prohibida del fotocatalizador, éstos son capaces de impulsar a los electrones (e^-) ligados a la banda de valencia (BV), hacia la banda de conducción (BC), este fenómeno da origen a huecos (h^+) en la BV y e^- en la BC, denominados pares $e^- h^+$. Posteriormente los e^- y h^+ generados, que logran difundir hacia la superficie de fotocatalizador, entran en contacto con moléculas de H_2O y O_2 formando especies hidroxil ($\cdot OH$) y superóxidos ($O_2^{\cdot -}$) las cuales son reactivos altamente oxidantes y reductores, respectivamente, capaces de romper enlaces de estructuras químicas contaminantes de procedencia orgánica e inorgánica, llevándolos a un estado inerte de toxicidad [2]. Este proceso de fotocatalisis es un método de degradación completa de los contaminantes en un medio acuoso.

Por otro lado, aquellos e^- y h^+ que no logran llegar a la superficie, recombinan entre sí [3], debido a su estado metaestable, el cual los hace susceptibles de alcanzar el estado de mínima energía. Dicho fenómeno de recombinación limita en gran medida la generación de especies redox y con ello la eficiencia de degradación de los contaminantes.

En esta última década existe un gran interés por parte de grupos de investigación en obtener materiales fotocatalizadores con capacidad de degradar contaminantes dentro del espectro de luz visible, a fin de aprovechar eficientemente la luz solar y que exhiban alta estabilidad química, bajo costo de producción, además de una fácil recuperabilidad, entre otras, son algunas de las características más buscadas en estos materiales [4]. La sillenita ($Bi_{25}FeO_{40}$) es un material con estructura cristalina cubica del tipo *I23*, donde iones Bi^{3+} se interconectan entre sí, para formar una estructura poliédrica BiO_5E , donde E representa al par de electrones $6s^2$.

Por otra parte, los iones de Fe y Bi ocupan sitios tetraédricos dentro del poliedro [5], donde es posible, de acuerdo a estudios de otros autores, que vacancias de oxígeno (VO) acompañen a los iones Bi^{3+} en dichas posiciones [6], estas VO surgen por la pérdida de Bi^{3+} a consecuencia de su baja temperatura de volatilización, en este sentido el sistema $Bi_{25}FeO_{40}$ genera VO como mecanismo para preservar la electroneutralidad del sistema. La $Bi_{25}FeO_{40}$ se caracteriza por exhibir propiedades fotorefractivas, piezoeléctricas y fotoconductoras [7-8].

Además, se ha reportado como un material fotocatalítico, con excelente capacidad para degradar contaminantes bajo irradiación de luz visible [9], debido a los bajos valores en su banda prohibida, entre 1.8 y 2.5 eV [7], por lo que puede aprovechar eficientemente la energía en el espectro de luz visible.

Aunado a lo anterior, presenta una buena estabilidad química en medios acuosos [10], lo que abre la posibilidad para su reúso y nulo efecto sobre el medio en el que se aplica. En este contexto se ha informado sobre las propiedades magnéticas del material como una opción para su fácil recuperación, reportando comportamientos paramagnéticos y ferromagnéticos con distintos valores de magnetización [7, 11], los cuales pueden variar de acuerdo al método de síntesis utilizado.

Para la valoración fotocatalítica de la $Bi_{25}FeO_{40}$ se han utilizado colorantes sintéticos como patrón de referencia, mostrando resultados alentadores en los porcentajes de degradación. Recientemente, Aiwu y col. [12] sintetizaron $Bi_{25}FeO_{40}$ mediante un método hidrotermal, reportando una eficiencia de degradación del 28% de azul de metileno en una concentración de 0.09 mM después de 180 minutos de exposición en un espectro de luz visible, adicionalmente los autores reportan un comportamiento superparamagnético de la $Bi_{25}FeO_{40}$, el cual sugiere que puede ser utilizado para la recuperación magnética del material.

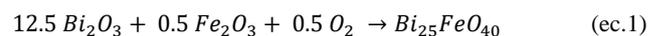
Por otra parte, Shoundong y col. [13] obtuvieron $Bi_{25}FeO_{40}$ a través del método sol-gel. Para su valoración fotocatalítica utilizaron anaranjado de metilo, en una concentración de 20 mg/l asistido con H_2O_2 , los resultados revelaron un 85% de colorante degradado después de 180 minutos de irradiación de luz visible. Los autores destacan la $Bi_{25}FeO_{40}$ como potencial material fotocatalizador. Asimismo, Zhang y col. [14] Resaltan la capacidad de la $Bi_{25}FeO_{40}$ en la degradación del colorante violeta de metilo.

En el presente trabajo se analiza la capacidad de degradación fotocatalítica de polvos de $Bi_{25}FeO_{40}$, irradiados con luz visible, los cuales fueron sintetizados mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, así como el análisis de su comportamiento magnético para su posible recuperación.

2. Desarrollo experimental

2.1 Síntesis y caracterización

Polvos de $Bi_{25}FeO_{40}$ se sintetizaron a partir de polvos de óxidos de Fe_2O_3 (Sigma-Aldrich 99.5% de pureza) y Bi_2O_3 (Sigma-Aldrich 99.8% de pureza), mezclados de acuerdo con la siguiente reacción estequiométrica.



La mezcla de óxidos precursores se sometió a molienda durante 5 horas en una atmósfera de aire, la cual suministra el oxígeno necesario para la relación estequiométrica (ec. 1), para ello se empleó un molino de alta energía SPEX modelo 8000D.

Posteriormente, el polvo obtenido se introdujo a tratamiento térmico en un horno eléctrico de mufla tubular a una temperatura de 700 °C durante 2 horas. La estructura cristalina se analizó mediante Difracción de Rayos X (DRX) en un equipo Bruker D8 Advance diffractometer con radiación $CuK\alpha_1$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$).

La morfología de los polvos fue evaluada por microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio electrónico de la marca Zeiss Supra 40. El comportamiento magnético se determinó mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM) usando un magnetómetro de la marca MicroSense EV7, con un campo magnético aplicado de $\pm 18 \text{ kOe}$ a temperatura ambiente.

2.2 Evaluación fotocatalítica

Para determinar la actividad fotocatalítica de la $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, se incorporaron 4 mg del material en un recipiente con agua desionizada, ajustando el pH a 4.5 con ácido perclórico. La suspensión se sometió a radiación ultrasónica durante 15 minutos utilizando un limpiador ultrasónico de la marca Teslab para desaglomerar las partículas. Posteriormente, la suspensión se transfirió a un fotorreactor de cuarzo de 20 ml y se añadió la alícuota de una solución madre de colorante cristal violeta (CV) para obtener una concentración inicial de 10 mg/L.

Posteriormente la suspensión se burbujó con oxígeno y se agitó continuamente dentro de una caja oscura durante 180 minutos, lo que permitió la adsorción de las moléculas CV en el material sintetizado. Posteriormente, la suspensión se sometió a irradiación de luz durante 120 minutos con una lámpara de Xenón de 150 W con un filtro de corte a 420 nm.

Adicionalmente se incluyó un filtro de sulfato de cobre, para el corte a 780 nm de longitud de onda, a fin de evitar el calentamiento de la solución provocado por el espectro IR. A lo largo del proceso fotocatalítico a intervalos de 30 minutos, se tomaron alícuotas de 500 μl del fotorreactor y se diluyeron en una proporción de 1:1 con agua desionizada a pH 4,5.

Luego, las muestras se centrifugaron durante 2 minutos en una centrifugadora de la marca Spectrafuge™ Labnet International con el objetivo de separar el fotocatalizador de la solución. A continuación, se midió la absorbancia de las soluciones utilizando un espectrofotómetro de la marca Ocean Optics.

El porcentaje de CV degradado se calculó utilizando la siguiente relación:

$$\%Deg. = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (\text{ec.2})$$

Donde, C_0 es la concentración inicial del colorante CV y C_t es la concentración en el tiempo t . La constante de velocidad de la muestra analizada se determinó a partir del mejor ajuste de una cinética de primer orden.

3. Resultados y Discusión

3.1 DRX

En la figura 1 se presenta el perfil de difracción de la muestra sintetizada, revelando la obtención de una fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ con estructura cristalina cúbica del tipo $I23$, puesto que sólo se identifican los picos correspondientes a esta fase (ICSD #26808, *Pbam*). Cabe mencionar que no se detectó fase secundaria alguna, lo cual se atribuye a la alta estabilidad química de la $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, en buen acuerdo con otros estudios [12].

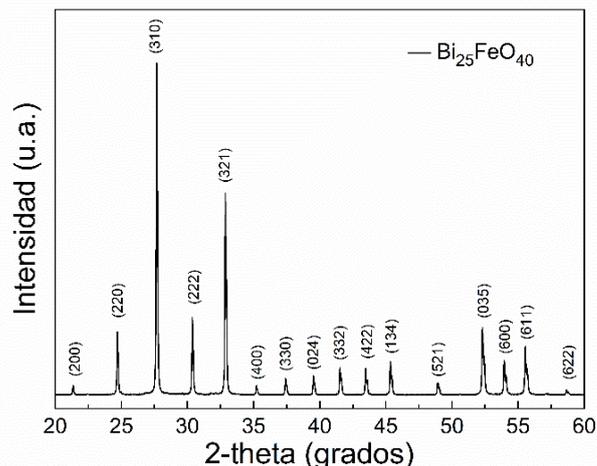


Figura 1. Perfil de DRX de la muestra $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$

3.2 Morfología por MEB

La figura 2 muestra la morfología de las partículas de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, obtenida mediante MEB, donde se puede observar un aglomerado compuesto de pequeñas partículas poliédricas y redondeadas, en este contexto, se utilizó el programa Imagen J para determinar las dimensiones de las partículas que componen el aglomerado, revelando una distribución de tamaños entre 220 y 300 nm.

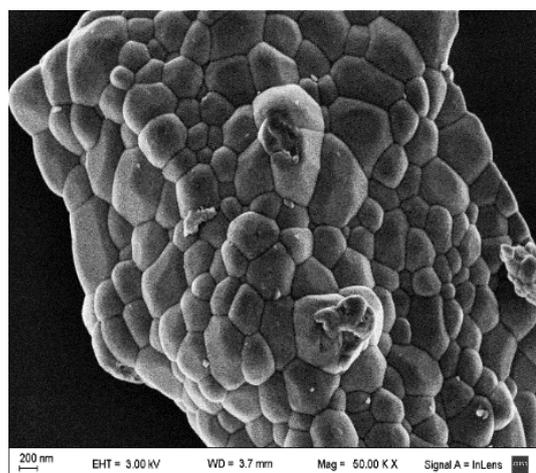


Figura 2. MEB del material sintetizado $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$

3.3 Actividad fotocatalítica

La eficiencia de degradación de la muestra sintetizada de composición $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ se exhibe en la figura 3a. En esta misma figura se incluye el análisis de fotólisis bajo las mismas condiciones de iluminación, agitación y alimentación de oxígeno, a fin de descartar la posible formación de especies oxidantes, las cuales pueden contribuir a la degradación del colorante en la ausencia del material $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.

Así mismo, se debe considerar la foto-descomposición por efecto de la absorción de fotones por parte del colorante CV. Estas contribuciones, ajenas a la actividad fotocatalítica de la $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, se pueden descartar, debido a que la degradación de CV es despreciable a lo largo del proceso de fotólisis.

Por otra parte, el material analizado, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, revela que se puede llevar a cabo el proceso de fotocatalisis dentro del espectro de luz visible, al exhibir una eficiencia de degradación de CV del 34 %, tal como se observa en la figura 3a. Este efecto se puede atribuir a la formación de pares e^-/h^+ , los cuales logran formar especies $\text{O}_2^- \cdot$ y $\text{HO} \cdot$ bajo el mecanismo mostrado en las ecuaciones 3 y 4.



Cabe señalar que la formación de estos radicales es directamente proporcional a la difusión de los e^- y h^+ hacia la superficie del fotocatalizador, en este sentido la $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ se caracteriza por la presencia de estados híbridos en la BV y la BC, inducidos por los iones de Fe^{3+} , los cuales ayudan a la movilidad de las cargas fotogeneradas [12] evitando una alta tasa de recombinación.

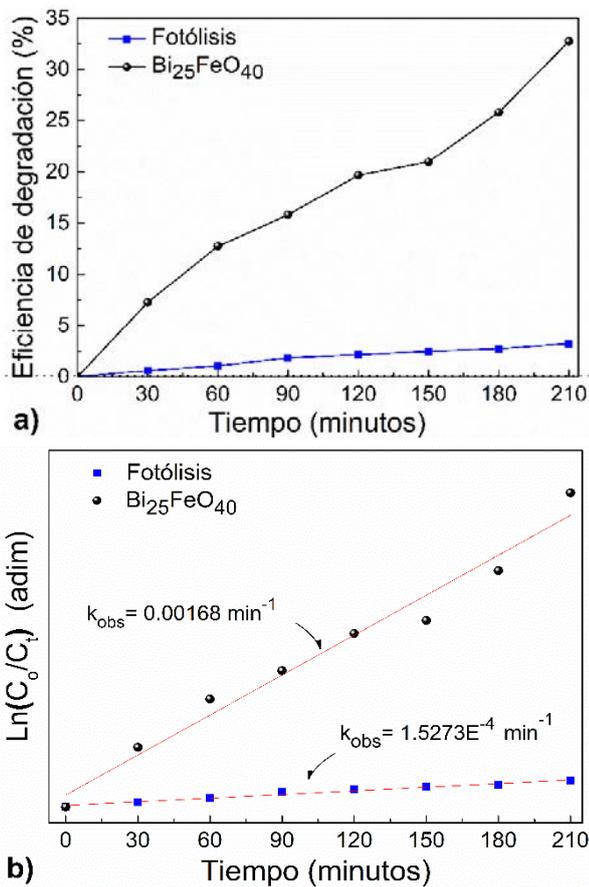


Figura 3. a) Actividad fotocatalítica de la $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ en un espectro de luz visible y b) cinética (k) de reacción del proceso de fotocatalisis.

Adicionalmente, los defectos presentes en el arreglo cristalino de la $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, tales como las vacancias de oxígeno, VO, pueden funcionar como trampas de e^- , reduciendo el fenómeno de recombinación [6]. Por consiguiente, la suma de estos factores contribuye a la formación y la cantidad de las especies

oxidantes y reductoras, responsables de la degradación del colorante CV.

Adicionalmente, en la figura 3b, se determinó la constante de velocidad (k) del proceso de fotocatalisis, ajustando a un pseudo primer orden, obteniendo valores de 0.00168 min^{-1} y $1.52 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ para la $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ y la prueba de fotólisis, respectivamente. Los valores tan bajos en la k correspondiente a la muestra $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ hace alusión a una lenta tasa de generación/difusión de los pares e^-/h^+ , lo cual se refleja en una lenta degradación del colorante CV.

3.4 Caracterización magnética VSM

La figura 4 muestra el ciclo de histéresis magnético de la muestra $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, la cual exhibe un orden ferromagnético débil con una magnetización específica de 0.054 emu/g , con un campo de 18 kOe . Esta pequeña magnetización es inducida por el catión Fe en posiciones poliédricas [5]. Por tal motivo, la recuperación magnética mediante un campo aplicado no resulta una opción viable, debido a los valores bajos de magnetización, incluso a grandes campos magnéticos aplicados. Sin embargo, ofrece la posibilidad de inducir modificaciones microestructurales (defectos o dopaje) para incrementar la magnetización específica, y por lo tanto, que sea un fotocatalizador recuperable magnéticamente.

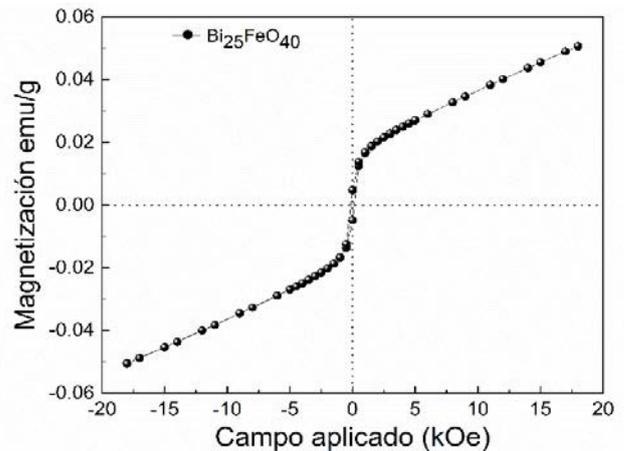


Figura 4. Ciclo de histéresis de la muestra $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ obtenida mediante VSM.

Conclusiones

Se sintetizó exitosamente polvo de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ mediante molienda de alta energía, con un alto grado de pureza (100%) de acuerdo al análisis de DRX. Además, se pudo constatar que la $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ exhibe actividad fotocatalítica en un espectro de luz visible lo cual abre la posibilidad para su aplicación bajo irradiación de luz solar. En este contexto, la degradación de colorante CV se atribuye a la formación de especies radicales \cdot O_2^- y HO , las cuales muestran alta capacidad de degradar al colorante CV. Adicionalmente la caracterización magnética VSM revela un comportamiento de orden ferromagnético débil, sin embargo, su magnetización es demasiado pequeña, 0.054

emu/g a 18 kOe, lo cual limita la recuperación magnética del material.

Agradecimientos

El autor agradece al CONACyT por la beca otorgada durante los estudios de posgrado, así como al Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física (DQIAQF), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, de la Universidad de Buenos Aires. Por la caracterización fotocatalítica e imágenes SEM.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- [1] Michelle AN, Elsayed MZ, Azaan SW, Alexander VB, Vincent JC, William AR, Randy LL, Joshua LC, Leonidas GB, Marc RK. Converting Light Energy to Chemical Energy: A New Catalytic Approach for Sustainable Environmental Remediation. *ACS Omega* 2016; 1(1): 41–51.
- [2] Rajasulochana P, Preethy V. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review, *Resources-Efficient Technology* 2016; 2: 1-10.
- [3] Kalikeri S, Kodialbail VS, Solar light-driven photocatalysis using mixed-phase bismuth ferrite ($\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) nanoparticles for remediation of dye-contaminated water: kinetics and comparison with artificial UV and visible light-mediated photocatalysis. *Envir. Sci. and Pollut. Res.* 2018; 14: 13881-13893.
- [4] Shasha Z, Dunwei W. Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities. *Advanced Energy Materials* 2017; 7(23): 1-24.
- [5] Kumari P, Khare N, Structural, Optical and Magnetic Properties of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method. *Recent Trends in Materials and Devices* 2016, 178: 139–143.
- [6] Radaev SF, Muradian LA, Simonov VI, Atomic structure and crystal chemistry of sillenites: $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}^{3+}_{0.50}\text{Fe}^{3+}_{0.50})\text{O}_{19.50}$ and $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}^{3+}_{0.67}\text{Zn}^{2+}_{0.33})\text{O}_{19.33}$. *Acta Cryst.* 1991; 47: 1-6.
- [7] Kofenstein R, Buttler T, Ebbinghaus SG, Investigations on $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ powders synthesized by Hydrothermal and combustion-like processes. *Journal of Solid State Chemistry* 2014; 217: 50-56.
- [8] Chmyrev VI, Skorikov VM, Larina EV, Doping effect on the optical, electro-optic, and photoconductive properties of $\text{Bi}_{12}\text{Mo}_{20}$ (M= Ge,Si,Ti). *Inorganic Materials* 2006; 42: 381-392.
- [9] Ji W, Li M, Zhang G, Wang P, Controlled synthesis $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ with different morphologies: growth mechanism and enhanced photo-Fenton catalytic property. *Dalton Transactions* 2017; 46(32): 10586-10593.
- [10] Basith MA, Ahsan R, Zarin I, Jalil MA, Enhanced photocatalytic dye degradation and hydrogen production ability of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ -rGO nanocomposite and mechanism insight. *Scientific Reports* 2018; 8: 1-11.
- [11] Zatsiupa AA, Bashkiro LA, Troyanchuk IO, Petrov GS, Galya A.I, Lobanovsky LS, Truhanov SV, Magnetization, magnetic susceptibility, effective magnetic moment of Fe^{3+} ions in $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ferrite. *Journal of Solid State Chemistry* 2014; 212: 147-150.
- [12] Aiwu S, Huan C, Chunyan S, Fang J, Xin W, Yongsheng F, Magnetic $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ -graphene catalyst and its high visible-light photocatalytic performance. *RSC Advances* 2013; 3(13): 1-9.
- [13] Shundong B, Dengrong C, Jianmin L, Shengwen Y, Dengren J, Jinrong C, Structure and photocatalytic properties of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ crystallites derived from the PEG assisted sol-gel methods. *MRS Proceedings* 2011; 1324: 1-17.
- [14] Zhang CY, Sun HJ, Chen W, Zhou J, Li B, Wang YB, Hydrothermal Synthesis and Photo-catalytic Property of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ Powders. 2009 18th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics 2009; 1-3.