

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 563**

51 Int. Cl.:

B01J 37/08	(2006.01)
B01J 37/10	(2006.01)
B01J 35/00	(2006.01)
B01J 37/02	(2006.01)
C01G 29/00	(2006.01)
C02F 1/32	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.08.2014 PCT/IL2014/050702**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2015 WO15019348**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2014 E 14771960 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 3030347**

54 Título: **Fotocatalizadores basados en oxihaluro de bismuto, proceso para su preparación y sus usos**

30 Prioridad:

05.08.2013 US 201361862101 P
05.06.2014 US 201462007946 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.11.2019

73 Titular/es:

YISSUM RESEARCH DEVELOPMENT COMPANY OF THE HEBREW UNIVERSITY OF JERUSALEM LTD. (100.0%)
Hi Tech Park, Edmond J. Safra Campus, Givat Ram, P.O. Box 39135
91390 Jerusalem, IL

72 Inventor/es:

SASSON, YOEL y
GNAYEM, HANI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 731 563 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fotocatalizadores basados en oxihaluro de bismuto, proceso para su preparación y sus usos

5 Los compuestos que presentan actividad fotocatalítica son capaces de acelerar las reacciones de oxidación en respuesta a la irradiación de luz y, por lo tanto, son potencialmente útiles en la descomposición de contaminantes orgánicos presentes en agua. El polvo de TiO_2 fabricado por Degussa Corporation bajo el nombre de P-25 es un ejemplo de un fotocatalizador comercialmente disponible.

10 Los oxihaluros de bismuto de fórmula BiOHal , en donde Hal indica átomo de halógeno, son conocidos en la técnica para su uso en la fotocatalisis de reacciones de oxidación de materia orgánica bajo irradiación de luz. Por ejemplo, Zhang et al. [*J. Phys. Chem. C*, 112, p. 747-753 (2008)] publicaron la síntesis hidrotérmica de los polvos de BiOHal , mezclando junto nitrato de bismuto y una sal de haluro de alquilo (por ejemplo, KCl, NaBr o KI) en etilenglicol como disolvente. A continuación, la mezcla se sometía a procedimiento hidrotérmico en un autoclave a 160 °C durante 12 horas. El producto cristalino recogido estaba en forma de microsferas que consistían en nanoplacas.

15 El documento WO 2012/066545 de titularidad compartida describe la preparación y la caracterización de compuestos de oxihaluro de bismuto mezclados de fórmula $\text{BiOCl}_y\text{Br}_{1-y}$, los cuales se obtuvieron en forma de partículas bastantes esféricas con una microestructura tipo flor organizada que consistía en placas finas individuales dispuestas radialmente de una manera tipo pétalo. Los compuestos de oxihaluro de bismuto mezclados se prepararon mezclando una sal de bismuto y sales de bromuro y cloruro de amonio cuaternarias en un ambiente ácido.

20 Zhang et al. [*Applied Catalysts B: Environmental*, Vol. 90 Artículo 3-4, p. 458-462 (2009)] publicaron la síntesis del fotocatalizador magnético, nanocompuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BiOCl}$, en donde los nanocristales de Fe_3O_4 están incrustados en la lámina matriz de BiOCl .

Yu et al. [*Journal of Materials Chemistry A*, 2, 1677-1681 (2014)] publicaron la síntesis de BiOCl mezclando nitrato de bismuto y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) en etanol. Se formó una suspensión, después de lo cual se añadió gota a gota ácido clorhídrico. La mezcla se sometió a tratamiento hidrotérmico durante tres horas a 180 °C.

25 El documento US 4.252.570 A se refiere a una solución de sólido de oxihaluro de bismuto que tiene una estructura de PbFC1 y la fórmula $\text{BiOI}_{1-x-y}\text{Br}_x\text{Cl}_y$, en donde "x" es de 0 a aproximadamente 0,8, "y" es de 0 a aproximadamente 0,3 y "x+y" es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,8.

30 El documento EP 0 667 181 A1 se refiere a un método de purificación de gases de escape que contienen NOx caracterizado por usar acetato de amonio como agente reductor a un catalizador basado en zeolita. Según el método descrito, el NOx en gases de escape que contienen NOx se puede eliminar incluso a una baja concentración del mismo usando mordenita tratada con Fe como catalizador basado en zeolita a y alrededor de una temperatura de descarga de un gas de escape de un motor de gas.

35 El documento US 6.610.204 B1 se refiere a un proceso para la eliminación de sales de bromo indeseables de corrientes de fluido, especialmente aguas residuales y/o agua potable, que comprende la etapa de exponer la corriente de fluido a un microorganismo que ayuda bioquímicamente a la reducción de las sales de bromo indeseables, caracterizado por que los microorganismos pertenecen al grupo de cepas puras y/o enriquecidas de bacterias crecidas sobre uno o más de lo siguiente: perclorato, clorato y bromato, o pertenecen a bacterias que respiran bromato.

40 Hemos encontrado que la adición de un agente reductor a una mezcla de reacción acuosa ácida que comprende iones bismuto y sales de haluro, especialmente sales de bromuro y cloruro de amonio cuaternarias, dan como resultado la reducción de algunos iones Bi^{3+} para proporcionar catalizadores de oxihaluro de bismuto dopado con $\text{Bi}^{(0)}$ con actividad catalítica aumentada. Los resultados experimentales publicados más adelante indican que bajo irradiación de luz, los compuestos de la invención son altamente eficaces en la purificación de agua contaminada con compuestos orgánicos. Por ejemplo, un contaminante orgánico tal como clorobenceno se oxida por completo a dióxido de carbono en presencia del compuesto de la invención después de corto periodo de exposición a irradiación de luz.

45 Por consiguiente, un aspecto de la invención es el asunto de la reivindicación 1, o en otras palabras un proceso comprende combinar en un medio acuoso ácido al menos una sal de bismuto, al menos una fuente de haluro y un agente reductor, y aislar un precipitado de oxihaluro de bismuto. Se debería indicar que por la expresión "medio acuoso" no se quiere decir que el medio de reacción en cuestión consista solamente en agua. Los disolventes orgánicos miscibles en agua se pueden presentar en la mezcla de reacción. Por ejemplo, un ácido orgánico tal como ácido acético glacial que es preferiblemente usado para generar la acidez y etanol se podrían añadir a la mezcla de reacción para actuar como un desespumante, tal como se explica más adelante. El agua preferiblemente constituye al menos el 30 % (v/v) del volumen total del medio líquido en donde la reacción tiene lugar, por ejemplo, entre un
50
55

Opcionalmente, se puede añadir a la mezcla de reacción un ion de metal secundario M^{p+} , en donde "p" es un número entero igual a o mayor que 1, y preferiblemente igual a o mayor que 2, por ejemplo, ion de metal trivalente o cuadrivalente, por ejemplo, Fe^{3+} .

5 El proceso expuesto anteriormente preferiblemente se lleva a cabo cargando un recipiente de reacción con agua y un ácido y disolviendo la sal de bismuto en el ambiente ácido. A continuación, la solución resultante se combina con una fuente de ion haluro para formar una mezcla de reacción, seguido de la adición de un agente reductor a dicha mezcla de reacción. El pH de la mezcla de reacción es preferiblemente menos de 4, e incluso más preferiblemente menos de 3,5, por ejemplo, de 2,5 a 3, y más específicamente alrededor de 3.

10 Una sal de bismuto adecuada para su uso en el proceso de la invención es un compuesto de bismuto que se descompone bajo ambiente ácido para liberar iones bismuto. Para este fin, los compuestos de bismuto, tales como nitrato de bismuto ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) u óxido de bismuto (Bi_2O_3) son adecuados para su uso, siendo el nitrato de bismuto especialmente preferido.

15 La sal de bismuto se disuelve en un medio ácido que preferiblemente se genera por medio de un ácido orgánico o una solución acuosa de un ácido orgánico tal como ácido acético glacial o ácido fórmico. La disolución de la sal de bismuto se puede conseguir fácilmente a temperatura ambiente (por ejemplo, entre 20 °C y 30 °C) bajo agitación.

20 La(s) fuente(s) de haluro, por ejemplo, cloruro o bromuro o ambas se selecciona(n) preferiblemente del grupo que consiste en sales de bromuro y cloruro de amonio cuaternarias. Las sales preferidas se representan por las fórmulas $N^+R_1R_2R_3R_4Cl^-$ y $N^+R_1R_2R_3R_4Br^-$, en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son grupos alquilo, los cuales pueden ser los mismos o diferentes. Por ejemplo, R_1 , R_2 y R_3 son grupos alquilo de cadena corta (por ejemplo, grupos metilo) y R_4 es una cadena de alquilo lineal o ramificada larga, preferiblemente una cadena lineal que consiste en no menos de 12 átomos de carbono (por ejemplo, no menos de 16 átomos de carbono). Por ejemplo, las fuentes de haluro que se pueden usar adecuadamente se seleccionan del grupo que consiste en bromuro de cetiltrimetilamonio (abreviado CTAB del inglés "CetylTrimethylAmmonium Bromide"), cloruro de cetiltrimetilamonio (abreviado CTAC, del inglés "CetylTrimethylAmmonium Chloride"), cloruro de tetrabutilamonio (abreviado TBAC, del inglés "TetraButylAmmonium Chloride") y bromuro de tetrabutilamonio (abreviado TBAB, del inglés "TetraButylAmmonium Bromide"). Los tensioactivos catiónicos anteriormente descritos (por ejemplo, CTAB y CTAC) parecen funcionar como agentes directores de estructura - SDA (del inglés "Structure Directing Agents"), afectando a la estructura morfológica de los compuestos resultantes, tal como se discute más adelante. Sin embargo, se debería indicar que las sales de haluro de metal tales como haluros alcalinos (por ejemplo, NaCl, KBr) también se pueden usar como fuentes de haluro.

30 La presencia de un ion de metal secundario M^{p+} , tal como Fe^{3+} , no es obligatorio. Los compuestos férricos que se pueden usar incluyen nitrato férrico $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y sales de la fórmula $AFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ en donde A indica un catión unipositivo tal como alcali o amonio.

35 Cuando dos sal(es) de haluro orgánico se usan para formar un oxihaluro de bismuto mezclado, se pueden añadir o bien simultáneamente o sucediendo a la solución ácida que contiene bismuto. Las sales de haluro se pueden emplear en una forma sólida o más preferiblemente, en forma de soluciones acuosas o alcohólicas separadas o combinadas. Por ejemplo, cuando la reacción también se lleva a cabo en presencia de fuente de Fe^{3+} , un orden conveniente de adición implica la premezcla de haluro(s) orgánico(s) y sales férricas en agua, seguido de la adición de la solución que contiene bismuto ácido para formar una mezcla de reacción.

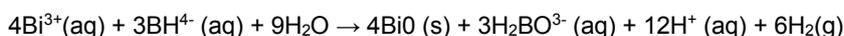
40 La concentración de la sal de bismuto en la mezcla de reacción ácida es preferiblemente de 0,02 M hasta el límite de saturación, por ejemplo, de 0,05 a 0,5 M. Cuando se usa una mezcla de agua y un ácido orgánico líquido, a continuación, la relación volumétrica entre los componentes acuosos y orgánicos es preferiblemente de 2:1 a 1:2, por ejemplo, alrededor de 1:1. Las sales de cloruro o bromuro se usan en cantidades estequiométricas relativas a la fuente de bismuto, o en un exceso molar ligero. Si se añaden iones férricos, a continuación, la relación molar entre los iones férricos y bismuto está preferiblemente en el intervalo de 200:1 a 100:5, por ejemplo, alrededor de 100:1.

45 Tal como ya se ha mencionado anteriormente, el proceso de la invención se refiere también a la precipitación de un oxihaluro de bismuto mezclado, por ejemplo, oxihaluros de bismuto cloruro-bromuro. Para este fin, la reacción de precipitación tiene lugar en presencia de diferentes haluros, por ejemplo, fuentes de cloruro y bromuro, ajustándose la relación molar cloruro/bromuro para dar el compuesto $BiOCl_yBr_{1-y}$ deseado, en donde "y" es mayor que 0,5, por ejemplo, de 0,5 a 0,95, por ejemplo, de 0,6 a 0,95, preferiblemente de 0,7 a 0,95. Preferiblemente, las cantidades de las sales de cloruro y bromuro se ajustan para formar el compuesto $BiOCl_yBr_{1-y}$ mezclado en el que la relación y/1-y no es menos de 2:1, y preferiblemente de 3:1 a 8:1, inclusive.

55 Al combinar una sal de bismuto y una o más sales de haluro de amonio cuaternarias bajo condiciones ácidas, el oxihaluro de bismuto comienza a cristalizar casi instantáneamente para dar partículas esféricas con morfología tipo flor, compuestas de "hojas" que están interconectadas para formar células o canales que se abren sobre la superficie exterior de las esferas. Sin desear estar unido a teoría alguna, se cree que en presencia de un agente reductor, algunos iones Bi^{3+} se someten a una reacción de reducción que comienza casi simultáneamente con la reacción de precipitación. Esta reacción de reducción presumiblemente tiene lugar dentro de las células abiertas y

los canales de las partículas de oxihaluro de bismuto, incorporando metal de bismuto como dopante dentro de las partículas de oxihaluro de bismuto, afectando de ese modo a la estructura y propiedades de las partículas.

La reducción de ion de bismuto se consigue preferiblemente en presencia de un hidruro inorgánico como reductor, tal como borohidruro de metal. La reducción puede proceder a la formación de metal bismuto según la siguiente reacción:



El borohidruro, por ejemplo, borohidruro de sodio, se introduce dentro del recipiente de reacción en una forma sólida y la mezcla de reacción se agita vigorosamente. Alternativamente, la solución de borohidruro se prepara por adelantado y se suministra a la mezcla de reacción. En general, la cantidad de borohidruro se ajusta para alcanzar el nivel dopante de Bi^0 en el protocatalizador de no más de 7 % molar, por ejemplo, de 0,1 a aproximadamente 7 % molar, más específicamente de 0,1 a 5 % molar (por ejemplo, 0,1 a 3 % molar), en relación con la cantidad total del bismuto. El borohidruro se puede aplicar en un pequeño exceso sobre la relación molar 3:4 requerida según la ecuación química expuesta anteriormente para acelerar la reacción de reducción y alcanzar el nivel dopante deseado.

La reducción metálica por medio de borohidruro es sencilla y segura. Sin embargo, la reacción de reducción tiene tendencia a la formación de espuma, debido a la presencia de tensioactivos de haluro de amonio cuaternario y borohidruro de sodio en un ambiente acuoso que conduce a la evolución de hidrógeno elemental. La adición de una pequeña cantidad de un desespumante, por ejemplo, un codisolvente orgánico miscible en agua tal como etanol simultáneamente con el suministro del reductor, permite que la reacción proceda de una manera suave, con el etanol que funciona como un agente antiespumante, permitiendo la mezcla homogénea de reactivos. Se debería indicar que la reducción de bismuto también se puede llevar a cabo usando otros agentes reductores, tales como LiAlH_4 (hidruro de litio y aluminio).

Después de la adición del agente reductor, la reacción de reducción se completa dentro de un periodo de tiempo muy corto, por ejemplo, no más de unos pocos minutos. Sin embargo, la mezcla de reacción se puede mantener bajo agitación a temperatura ambiente o ligeramente por encima de la temperatura ambiente durante no menos de 10 minutos. A continuación, el sólido se separa de la fase líquida por medio de métodos convencionales, tales como filtración o decantación, se lava a conciencia (por ejemplo, con etanol y agua), y se seca al aire o en una estufa de vacío. Se indica que el proceso de la invención está desprovisto de una etapa de tratamiento hidrotérmico de la mezcla de reacción en un autoclave.

El filtrado producido consiste en una mezcla de agua, un ácido orgánico (por ejemplo, ácido acético), opcionalmente un codisolvente orgánico (por ejemplo, etanol), catión de amonio cuaternario de fórmula $\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$ tal como se ha definido anteriormente y diversos contraiones de los reactivos empleados en el proceso. El filtrado puede servir como un medio de reacción para un lote de producción sucesivo. El filtrado se regenera fácilmente; cantidades frescas de aquellos reactivos que se consumieron mediante la reacción se añaden al filtrado, se guardan para el tensioactivo de sal de amonio cuaternaria cuya actividad como agente director de estructura se puede restaurar de una manera satisfactoria por medio de una adición de una sal de haluro soluble en agua. Por tanto, la sal de bismuto, un agente reductor y opcionalmente una sal de hierro se suministran al filtrado junto con sal de haluro soluble en agua (por ejemplo, haluro alcalino tal como cloruro de sodio) y el filtrado regenerado se suministra al próximo lote de producción para su uso como medio de reacción. Los productos que se forman en un medio de reacción fresco o reciclado son igualmente buenos con respecto a su actividad fotocatalítica. Por lo tanto, el proceso de la invención es fácilmente aplicable para la producción a gran escala o bien en un modo continuo o discontinuo de la operación.

Una realización preferida es un proceso que comprende combinar una o más sales de bismuto y al menos una sal de haluro de amonio cuaternaria en presencia de un agente reductor (y opcionalmente, si se desea, ion $\text{M}^{\text{p}+}$, por ejemplo, metal trivalente tal como ion férrico), en un medio de reacción acuoso ácido (u orgánico acuoso), separar un precipitado del medio de reacción líquido, recoger la fase líquida, añadir sal de haluro soluble en agua a dicha fase líquida y reciclar la misma como medio de reacción acuoso ácido para la precipitación de oxihaluro de bismuto.

Los oxihaluros de bismuto dopados con $\text{Bi}^{(0)}$ según la reivindicación 11 forman otro aspecto de la invención. Los novedosos compuestos se identifican como oxihaluros de bismuto dopados con $\text{Bi}^{(0)}$ seleccionados del grupo que consiste en BiOCl dopado con $\text{Bi}^{(0)}$, BiOBr dopado con $\text{Bi}^{(0)}$ y $\text{BiOCl}_y\text{Br}_{1-y}$ dopado con $\text{Bi}^{(0)}$ en donde "y" está en el intervalo de 0,5 a 0,95, preferiblemente de 0,6 a 0,95 (por ejemplo, 0,7 a 0,95). La espectroscopía de fotoelectrones se puede usar para el análisis de la composición del catalizador y la determinación del estado químico de bismuto presente en el catalizador, por ejemplo, sobre la superficie del catalizador. Las energías de unión de la banda 4 f de metal Bi son de aproximadamente 157 eV y aproximadamente 162 eV. Para compuestos de bismuto, tales como Bi_2O_3 , los picos localizados a aproximadamente 159 eV y aproximadamente 164 eV se asignan a Bi 4f 7/2 y Bi 4f 5/2, respectivamente. El espectro de fotoelectrones de rayos X de una muestra de un compuesto de la invención muestra picos en energías de unión de 157 ± 1 eV y 162 ± 1 eV, asignados a los fotoelectrones de $\text{Bi}_{(\text{metal})}$ 4f (7/2, 5/2), respectivamente [además de los picos asignados a $\text{Bi}_{(\text{BiOCl}, \text{BiOBr}, \text{y BiOCl}_y\text{Br}_{1-y})}$ 4f (7/2, 5/2)]. Por tanto, la invención proporciona un compuesto seleccionado del grupo que consiste en BiOCl dopado con $\text{Bi}^{(0)}$, BiOBr dopado con $\text{Bi}^{(0)}$ y

BiOCl_yBr_{1-y} dopado con Bi⁽⁰⁾ caracterizado por que su espectro de emisión de fotoelectrones de rayos X presenta un pico a 157±1 eV asignado a bismuto metálico. La concentración molar del dopante Bi⁽⁰⁾ en los compuestos de la invención es de 0,1 a 7,0 % molar, más específicamente de 0,1 a 5,0 % molar, por ejemplo, de 0,1 a 3,0 % molar, más preferiblemente de 0,5 a 3 % (por ejemplo, de 1,0 a 3,0 % molar). El porcentaje molar del dopante se calcula en relación con las cantidades totales del bismuto trivalente y cerivalente.

El oxihaluro de bismuto de la invención es cristalino, tal como se demuestra por sus patrones de difracción de polvo de rayos X. Por ejemplo, el oxiclорuro de bismuto de la invención presenta picos característicos a 12,02 2θ±0,05 y uno o más picos a 26,01, 32,25, 40,82 y 58,73 2θ (±0,05 2θ). El oxibromuro de bismuto de la invención presenta picos característicos a 11,0 2θ±0,05 y uno o más picos a 31,78, 32,31, 39,26, 46,31, 57,23, 67,53 2θ±0,05. Los compuestos BiOCl_yBr_{1-y} mezclados de la invención presentan el patrón de difracción de polvo de rayos X que tiene un pico característico en el intervalo de 11,0 a 12,2 2θ (±0,05 2θ), dicho pico es indicativo de la relación Cl:Br. En otras palabras, la posición exacta del pico indicativo dentro del intervalo 11,0-12,2 2θ depende básicamente linealmente de la relación de Cl:Br, tal como se predice por la regla de Vegard. La composición química del compuesto que pertenece a la familia de BiOCl_yBr_{1-y} en donde “y” es tal como se ha definido anteriormente se puede determinar usando el análisis EDS. La composición del compuesto BiOCl_yBr_{1-y} también se puede determinar usando los datos de XRD y la ley de Vegard.

Las imágenes registradas con microscopio electrónico de barrido indican que las partículas de oxihaluro de bismuto son en gran parte esféricas, en la forma de microesferas que presentan morfología de superficie tipo flor. Por la expresión “morfología de superficie tipo flor” se quiere decir que las partículas esféricas se caracterizan por la presencia de láminas finas individuales o placas dispuestas radialmente como los pétalos, en donde dos o más láminas finas individuales adyacentes se interconectan para formar células o canales que se abren sobre la superficie exterior de dichas esferas.

El tamaño de partícula medido con analizador de tamaño de partícula Mastersizer 2000 de Malvern Instruments muestra que el diámetro promedio de las partículas esféricas es de 2 a 5 micras, más específicamente de 3 a 4 micras.

Los compuestos preferidos proporcionados por la presente invención tienen un área superficial de no menos de 27 m²/g, más preferiblemente no menos de 30 m²/g, por ejemplo, de 30 a 35 m²/g, determinado por BET (la técnica de absorción de nitrógeno).

Los compuestos de la presente invención se pueden usar en la catálisis inducida por luz de reacciones de oxidación de contaminantes químicos. Se ha encontrado que los compuestos de la invención presentan alta actividad fotocatalítica en la descomposición de contaminantes orgánicos presentes en agua bajo irradiación de UV-Vis y luz visible. Específicamente, los compuestos de la invención se pueden usar en la purificación de agua contaminada por sustancias orgánicas tales como tintes y compuestos aromáticos o heteroaromáticos que se pueden sustituir por diversos grupos químicos tales como halógeno, hidroxilo, ácido carboxílico, amina y funcionalidades ceto. Tal como se ilustra en los Ejemplos de más adelante, los compuestos de la invención son útiles en promover la oxidación y la degradación de compuestos orgánicos incluyendo compuestos aromáticos tales como fenol y benceno sustituido por halógeno, por ejemplo, clorobenceno, a tasas muy rápidas. El oxihaluro de bismuto de la invención es capaz de alcanzar la mineralización de diversos contaminantes orgánicos, e incluso la mineralización total, es decir, una oxidación básicamente completa del contaminante para generar dióxido de carbono.

La combinación de oxihaluro de bismuto de la invención y peróxido de hidrógeno demuestra alta eficacia en la oxidación de contaminantes orgánicos. En ausencia de oxihaluro de bismuto, el peróxido de hidrógeno solo no parece ser capaz de fomentar la oxidación y descomposición de los contaminantes orgánicos. Sin embargo, cuando se añade peróxido de hidrógeno a un medio acuoso contaminado en el que el oxihaluro de bismuto es activo bajo erradicación de luz, entonces se incrementa la tasa de descomposición de los contaminantes orgánicos. Cuando se combina con el oxihaluro de bismuto de la invención, el peróxido de hidrógeno se puede añadir al sistema acuoso en necesidad de purificación a una concentración tan baja como 10 ppm. Generalmente se aplica concentración por encima de 10 ppm, por ejemplo, de no menos de 0,01 M, y específicamente entre 0,10 y 0,03 M. Tal como se muestra más adelante, una mezcla de oxihaluro de bismuto y peróxido de hidrógeno parece presentar sinergia útil en la descontaminación de agua.

Por consiguiente, otro aspecto de la invención es el asunto de la reivindicación 14; en otras palabras un método para la purificación de agua, que comprende añadir el fotocatalizador de la invención tal como se ha identificado anteriormente a agua contaminada con compuesto(s) orgánico(s) e irradiar luz al fotocatalizador (por ejemplo, con luz UV-Vis o luz visible), opcionalmente en presencia de peróxido de hidrógeno. Preferiblemente, los contaminantes orgánicos se someten a mineralización y más preferiblemente a mineralización total.

Por ejemplo, el método de purificación de la presente invención se puede conducir suministrando el agua contaminada a tratar dentro de un reactor adecuado, por ejemplo, un reactor de flujo pistón cargado con el catalizador (por ejemplo, en una forma granular), e irradiar dicho reactor, preferiblemente a temperatura ambiente. El agua contaminada se circula a través del reactor lleno irradiado a una tasa de flujo seleccionada para asegurar un nivel deseado de purificación. La concentración catalíticamente eficaz del oxihaluro de bismuto puede variar de 100

ppm a 1000 ppm, por ejemplo, se añade una cantidad de 250 a 700 ppm del catalizador a un sistema acuoso que generalmente puede contener contaminantes a una concentración de hasta 1000 ppm.

5 Fuentes de UV-Vis y luz visible útiles incluyen lámparas de arco de xenón, lámparas de halógeno o láseres. La irradiación solar también es eficaz. En general, el periodo de irradiación depende de la identidad del contaminante orgánico a destruir, su concentración en el medio acuoso, el catalizador empleado y la carga del catalizador en el reactor. El periodo de irradiación es de no menos de 3 a 5 minutos, por ejemplo, entre aproximadamente 10 minutos y varias horas, y se puede hacer un seguimiento del progreso de la descomposición de los contaminantes dirigidos usando técnicas convencionales, tales como métodos espectroscópicos para determinar que un pico de absorción característico ha reducido en intensidad o ha desaparecido completamente, o midiendo la demanda química de oxígeno (DQO) o el carbono orgánico total (COT) del agua bajo tratamiento.

10 El oxihaluro de bismuto también se puede aplicar en forma de una película fina sobre la superficie de un sustrato adecuado, por ejemplo, hecho de vidrio o aluminio. El documento WO 2012/066545 de titularidad compartida describe que los compuestos de oxihaluro de bismuto se pueden incrustar en una matriz adhesiva (por ejemplo, matriz basada en siloxano) que se puede fijar a una superficie de un sustrato en forma de una película fina que demuestra actividad fotocatalítica en respuesta a irradiación de luz solar. El documento WO 2012/066545 ilustra específicamente el revestimiento de un sustrato de vidrio con una dispersión del fotocatalizador en sistema basado en siloxano.

15 Ya hemos encontrado un método versátil para crear películas finas que contienen oxiclورو de bismuto sobre la superficie de un sustrato, incluyendo una superficie que presenta ligera aspereza. El método consiste en preparar dos soluciones por separado: una primera solución que contiene los materiales de formación de revestimiento y fuente de bismuto o haluro (la "solución de revestimiento"), y una segunda solución que contiene el contraión (o bien haluro o Bi^{3+} , respectivamente). La solución de revestimiento se aplica sobre la superficie del sustrato, por ejemplo, mediante una técnica de revestimiento por inmersión por medio de la cual el sustrato se sumerge en la solución de revestimiento y se detiene para depositar la capa de revestimiento, seguido de rociado de la segunda solución sobre la capa de revestimiento, para permitir la precipitación instantánea del oxihaluro de bismuto, creando de ese modo película fina que contiene oxiclورو de bismuto.

20 La solución de revestimiento preferiblemente se prepara disolviendo primero el material formador de película (por ejemplo, un precursor de siloxano tal como ortosilicato de tetraetilo) en una solución acuosa ácida, en la que un codisolvente orgánico miscible en agua también está presente (por ejemplo, etanol). Con este fin, se puede usar un ácido mineral tal como ácido nítrico. A continuación, uno o más compuestos orgánicos auxiliares que son descomponibles bajo condiciones de calcinación se añaden a la solución de siloxano, para mejorar las propiedades de la película a producir. Por ejemplo, para asegurar que las partículas de catalizador se dispersan uniformemente en la película, se añaden polímeros de cadena larga, por ejemplo, copolímeros de tribloque de poloxámero (tales como Plunoric P123) a la solución de revestimiento. Agentes formadores de poros tales como alcohol polivinílico (PVA) se pueden añadir a la solución de revestimiento, de modo que tras la eliminación durante la etapa de calcinación final, se forman poros en la matriz de siloxano. Finalmente, se añade una solución de una sal de bismuto a la mezcla, la cual se agita enérgicamente hasta que se obtiene una solución de revestimiento uniforme.

25 La segunda solución se prepara fácilmente disolviendo la fuente de haluro, por ejemplo, el haluro de amonio cuaternario, en solución de alcohol en agua y añadiendo la solución a un dispositivo de rociado.

30 Finalmente, una superficie limpiada minuciosamente de un sustrato adecuado (por ejemplo, un vidrio transparente) se reviste por inmersión con la solución de revestimiento y la solución que contiene haluro se rocía suavemente sobre el revestimiento. Después de la calcinación (hasta 400 °C bajo la tasa de calentamiento lenta), se forma una película fina (con un espesor que varía de 1 a 100 μm), fijada a la superficie del sustrato.

Breve descripción de los dibujos

35 La Figura 1 es un patrón de difracción de polvo de rayos X característico del compuesto BiOCl de la invención.

La Figura 2 es una imagen registrada con un microscopio electrónico de barrido que muestra partículas de BiOCl con morfología tipo flor.

La Figura 3 muestra el espectro de emisión de fotoelectrones de rayos X de BiOCl dopado con $\text{Bi}^{(0)}$ de la invención.

40 La Figura 4 es un patrón de difracción de polvo de rayos X característico del compuesto BiOCl obtenido mediante un proceso de la invención que implica un reciclado del filtrado.

La Figura 5 es una imagen registrada con un microscopio electrónico de barrido que muestra partículas de BiOCl con morfología tipo flor obtenida mediante un proceso de la invención que implica un reciclado de filtrado.

La Figura 6 es un patrón de difracción de polvo de rayos X característico del compuesto BiOBr de la invención.

La Figura 7 es una imagen registrada con un microscopio electrónico de barrido que muestra partículas de BiOBr con morfología tipo flor.

La Figura 8 es un patrón de difracción de polvo de rayos X característico de un compuesto de oxihaluro de bismuto mezclado $\text{BiOCl}_{0,875}\text{Br}_{0,125}$ de la invención.

5 La Figura 9 muestra el espectro de emisión de fotoelectrones de rayos X del $\text{BiOCl}_{0,875}\text{Br}_{0,125}$ dopado con $\text{Bi}^{(0)}$ de la invención.

La Figura 10 muestra el espectro de emisión de fotoelectrones de rayos X del $\text{BiOCl}_{0,875}\text{Br}_{0,125}$ dopado con $\text{Bi}^{(0)}$ de la invención.

10 La Figura 11 muestra el espectro de emisión de fotoelectrones de rayos X del BiOBr dopado con $\text{Bi}^{(0)}$ de la invención.

La Figura 12 muestra el espectro de emisión de fotoelectrones de rayos X del $\text{BiOCl}_{0,67}\text{Br}_{0,33}$ dopado con $\text{Bi}^{(0)}$ de la invención.

La Figura 13 presenta espectros de UV que demuestran el progreso de la degradación del clorobenceno en una solución acuosa en presencia del compuesto de la invención activado con irradiación de luz.

15 La Figura 14 presenta espectros de UV que demuestran el progreso de la degradación del clorobenceno en solución acuosa en presencia del compuesto de la invención activado con irradiación de luz.

La Figura 15 presenta espectros de UV de clorobenceno en solución acuosa en presencia de peróxido de hidrógeno.

20 La Figura 16 presenta espectros de UV que demuestran el progreso de la degradación de clorobenceno en solución acuosa en presencia de tanto el compuesto de la invención activado con irradiación de luz como peróxido de hidrógeno.

La Figura 17 presenta espectros de UV que demuestran el progreso de la degradación de fenol en solución acuosa en presencia del compuesto de la invención activado con irradiación de luz.

La Figura 18 presenta espectros de UV de fenol en solución acuosa en presencia de peróxido de hidrógeno.

25 La Figura 19 presenta espectros de UV que demuestran el progreso de la degradación de fenol en agua en presencia del compuesto de la invención bajo irradiación de luz y peróxido de hidrógeno.

La Figura 20 presenta espectros de UV que demuestran el progreso de la degradación de fenol en agua en presencia de tanto el compuesto de la invención activado con irradiación de luz como peróxido de hidrógeno.

La Figura 21 presenta C/C_0 trazado frente al tiempo, que ilustra la degradación de tolueno en un medio acuoso en presencia del compuesto de la invención bajo irradiación de luz.

30 La Figura 22 es la gráfica de C/C_0 frente al tiempo, que ilustra la degradación de azul de metilo (MB) en agua en presencia de un compuesto de la invención bajo irradiación de luz.

La Figura 23 presenta la gráfica de C/C_0 frente al tiempo, que ilustra la degradación de carbamazepina en un medio acuoso en presencia del compuesto de la invención bajo irradiación de luz.

Ejemplos

35 Métodos

40 Se realizaron mediciones XRD en difractómetro D8 Advance (Bruker AXS, Karlsruhe, Alemania) con un radio de goniómetro de 217,5 mm, ópticas de haz paralelo de espejo Göbel, 2° rendijas de Soller y rendija de recepción de 0,2 mm. El envase de muestra de cuarzo de bajo fondo se rellenó con cuidado con las muestras de polvo. Los patrones de XRD de 5° a 85° 2θ se registraron a temperatura ambiente usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,15418$ nm) con las siguientes condiciones de medida: voltaje de tubo de 40 kV, corriente de tubo de 40 mA, modo de barrido con un tamaño de paso de 0,02° 2θ y tiempo de recuento de 1 s por paso para el estudio preliminar y 12 s por paso para refinado estructural. La ampliación instrumental se determinó usando polvo de LaB_6 (NIST-660a).

45 Las observaciones morfológicas y la identificación de la composición química se realizaron con el microscopio electrónico de barrido de alta resolución HRSEM (del inglés "High Resolution Scanning Electron Microscope") Sirion (equipado con detector de EDS LN2, Oxford instruments, RU).

El análisis XPS se condujo usando el instrumento de espectroscopía de fotoelectrones de alta resolución XPS AXIs Ultra de Kratos (Kratos Analytical Ltd., RU).

El análisis de espectroscopía de UV se llevó a cabo por medio de espectrofotómetro de UV-vis (Varian EL-03097225).

Se midió la demanda química de oxígeno (DQO) usando el patrón DIN38404-C3 del medidor de DQO.

Se midió el carbono orgánico total (COT) usando fotómetro PF-11.

5 Ejemplo 1

Preparación de oxiclورو de bismuto en presencia de un agente reductor e iones férricos

Se colocan en un matraz de 250 ml agua desionizada (40 ml), ácido acético glacial (40 ml) y nitrato de bismuto pentahidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (9,7 g) y se agita a temperatura ambiente durante quince minutos hasta que se forma una solución clara. La solución se añade a un segundo matraz que se había cargado previamente con CTAC (25,6 g de solución acuosa de CTAC al 25 % en peso) y sulfato de amonio y hierro (III) $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (0,096 g). También se añaden borohidruro de sodio (0,01 g) y etanol (10 ml) a la mezcla de reacción, la cual se agita durante 60 minutos adicionales a aproximadamente 30 °C.

El precipitado así formado se separa de la fase líquida mediante filtración, se lava cinco veces con etanol (5x50 ml) y, a continuación, cinco veces con agua (5x200 ml). A continuación, se seca el producto sólido blanquecino (3 horas al aire). El peso del sólido secado recogido es de aproximadamente 7 g.

El patrón de difracción de polvo de rayos X del oxiclورو de bismuto resultante se presenta en la Figura 1. El producto presenta el patrón de difracción de polvo de rayos X que tiene picos característicos a 12,02, 26,01, 32,25, 40,82, 58,73 2θ ($\pm 0,05$ 2θ). El producto se caracteriza por tamaño de partícula promedio de 3 μm y área superficial de 31 m^2/g . La Figura 2 presenta la imagen de SEM de las partículas que muestran su morfología tipo flor. Las partículas son relativamente uniformes en tamaño, por ejemplo, un tamaño de partícula único representativo es de aproximadamente 3 μm .

XPS se usó para el análisis de la composición del sólido. La Figura 3 muestra el espectro de emisión de fotoelectrones de rayos X de la muestra. Los picos en las energías de unión de aproximadamente 156,9 eV y 162,2 eV se asignan a los fotoelectrones de $\text{Bi}(\text{metal})$ 4f (7/2, 5/2), respectivamente. El compuesto se identifica como BiOCl dopado con $\text{Bi}^{(0)}$.

Ejemplo 2

Precipitación de oxiclورو de bismuto de un filtrado reciclado en presencia de un agente reductor e iones férricos

El filtrado obtenido después de la separación del producto sólido en el Ejemplo 1 se reutilizó como medio de reacción en este Ejemplo. El filtrado contiene ácido acético, etanol, agua y la parte catiónica del tensioactivo. A este filtrado se añadieron $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (9,7 g), sulfato de amonio y hierro (0,096 g disueltos en 5 ml de agua), borohidruro de sodio (0,01 g), cloruro de sodio (1,17 g) y etanol (10 ml). La mezcla de reacción se dejó reposar durante 60 minutos bajo mezcla a 30 °C.

El precipitado así formado se separa de la fase líquida mediante filtración, se lava cinco veces con etanol (5x50 ml) y, a continuación, cinco veces con agua (5x200 ml). A continuación, se seca el producto blanquecino (3 horas al aire). El peso del sólido secado recogido es de aproximadamente 7 g.

El patrón de difracción de polvo de rayos X mostrado en la Figura 4 y la imagen de SEM de la Figura 5 son comparables al XRPD y la imagen de SEM de las Figuras 1 y 2, respectivamente, demostrando que la cristalinidad y la morfología de partícula del oxihaluro de bismuto que precipita de un filtrado reciclado y de un medio de reacción fresco (Ejemplo 1) son básicamente las mismas.

40 Ejemplo 3

Preparación de oxibromuro de bismuto en presencia de un agente reductor e iones férricos

Se colocan en un matraz de 250 ml agua desionizada (40 ml), ácido acético glacial (40 ml) y nitrato de bismuto pentahidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (9,7 g) y se agita a temperatura ambiente durante quince minutos hasta que se forma una solución clara. La solución se añade a un segundo matraz que se había cargado previamente con solución de CTAB (7,28 g disueltos en 20 ml de agua) y sulfato de amonio y hierro (III) $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (0,48 g). Se añaden borohidruro de sodio (0,04 g) y etanol (10 ml) a la mezcla de reacción, la cual se agita durante 60 minutos adicionales a aproximadamente 30 °C.

El precipitado así formado se separa de la fase líquida mediante filtración, se lava cinco veces con etanol (5x50 ml) y, a continuación, cinco veces con agua (5x200 ml). A continuación, se seca el producto sólido blanquecino (3 horas al aire). Se recogieron aproximadamente 7 g de un producto ligeramente higroscópico, conteniendo aproximadamente 5-10 % de agua.

5 El patrón de difracción de polvo de rayos X del oxibromuro de bismuto resultante se presenta en la Figura 6. El producto presenta el patrón de difracción de polvo de rayos X que tiene picos característicos a 11,00, 31,78, 32,31, 39,26, 46,31, 57,23, 67,53 ($\pm 0,05 2\theta$). El producto se caracteriza por el tamaño de partícula promedio de 3 μm y el área superficial de 30 m^2/g . La Figura 7 presenta la imagen de SEM de las partículas que muestran su morfología tipo flor. Las partículas son relativamente uniformes en tamaño; un tamaño de partícula único representativo es de 3 μm .

Ejemplo 4

Preparación de haluro mezclado $\text{BiOCl}_{0,875}\text{Br}_{0,125}$ en presencia de un agente reductor e iones férricos

10 Se añaden a un matraz agua desionizada (45 ml), ácido acético glacial (50 ml) y nitrato de bismuto (14,69 g) y se mezclan a temperatura ambiente durante quince minutos hasta que se forma una solución clara transparente. CTAB (1,378 g disueltos en 10 ml de agua), CTAC (8,48 g en forma de solución acuosa al 25 % en peso) y sulfato de amonio y hierro (III) (146 mg disueltos en 10 ml de agua) se añaden a la solución de bismuto. Finalmente, se añaden borohidruro de sodio (0,015 g) y etanol (10 ml) a la mezcla de reacción, la cual, a continuación, se agita durante 60 minutos adicionales a aproximadamente 30 °C.

15 El precipitado así formado se separa de la fase líquida mediante filtración, se lava cinco veces con etanol (5x50 ml) y, a continuación, cinco veces con agua (5x200 ml). A continuación, el sólido se seca al aire. El peso del sólido recogido es de aproximadamente 10,5 gramos.

20 El patrón de difracción de polvo de rayos X del oxihaluro de bismuto mezclado resultante se presenta en la Figura 8. El producto presenta patrón de difracción de polvo de rayos X que tiene un pico característico a 11,74 2θ ($\pm 0,05 2\theta$) y picos adicionales a 32,56, 36,06, 46,70 y 49,41 2θ ($\pm 0,05 2\theta$). El producto se caracteriza por tamaño de partícula promedio de 1 μm y área superficial de 34 m^2/g .

25 XPS se usó para el análisis de la composición del sólido. La Figura 9 muestra el espectro de emisión de fotoelectrones de rayos X de la muestra. Los picos en las energías de unión de aproximadamente 156,9 eV y 162,2 eV se asignan a los fotoelectrones de $\text{Bi}_{(\text{metal})} 4f (7/2, 5/2)$, respectivamente. El producto se identifica como $\text{BiOCl}_{0,875}\text{Br}_{0,125}$ dopado con $\text{Bi}^{(0)}$.

Ejemplo 5

Preparación de haluro mezclado $\text{BiOCl}_{0,875}\text{Br}_{0,125}$ dopado con $\text{Bi}^{(0)}$

30 Se añaden a un matraz agua desionizada (50 ml), ácido acético glacial (40 ml) y nitrato de bismuto (14,69 g) y se mezclan a temperatura ambiente durante quince minutos hasta que se forma una solución clara transparente. La solución así formada se añade a una solución previamente preparada que consiste en CTAC (33,92 g de solución acuosa al 25 % en peso) y CTAB (1,38 g). Finalmente, se añaden borohidruro de sodio (11,456 g) y etanol (20 ml) a la mezcla de reacción, la cual, a continuación, se agita durante 60 minutos adicionales a aproximadamente 25-30 °C.

35 El precipitado así formado se separa de la fase líquida mediante filtración, se lava cinco veces con etanol (5x50 ml) y, a continuación, cinco veces con agua (5x200 ml). A continuación, se seca el producto sólido blanquecino (3 horas al aire). El peso del sólido recogido es de aproximadamente 9 gramos.

Ejemplo 6

Preparación de haluro mezclado $\text{BiOCl}_{0,875}\text{Br}_{0,125}$ dopado con $\text{Bi}^{(0)}$

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 5, con un incremento dos veces de la cantidad del agente reductor (22,913 mg de borohidruro de sodio se añaden a la mezcla de reacción).

40 El precipitado así formado se separa de la fase líquida mediante filtración, se lava cinco veces con etanol (5x50 ml) y, a continuación, cinco veces con agua (5x200 ml). A continuación, se seca el producto sólido blanquecino (3 horas al aire). El peso del sólido recogido es de aproximadamente 9 gramos.

45 XPS se usó para el análisis de la composición del sólido. La Figura 10 muestra el espectro de emisión de fotoelectrones de rayos X de la muestra. Los picos en las energías de unión de aproximadamente 157,15 eV y 163,8 eV se asignan a los fotoelectrones de $\text{Bi}_{(\text{metal})} 4f (7/2, 5/2)$, respectivamente. El producto se identifica $\text{BiOCl}_{0,875}\text{Br}_{0,125}$ dopado con $\text{Bi}^{(0)}$.

Ejemplo 7

Preparación de BiOBr dopado con $\text{Bi}^{(0)}$

50 Se añaden a un matraz agua desionizada (50 ml), ácido acético glacial (40 ml) y nitrato de bismuto (9,7 g) y se mezclan a temperatura ambiente durante quince minutos hasta que se forma una solución clara transparente. La solución así formada se añade a una solución etanólica acuosa previamente preparada de CTAB (1,38 g de CTAB

disueltos en una mezcla que consiste en 30 ml de etanol y 10 ml de agua desionizada). Finalmente, se añade borohidruro de sodio (7,56 mg) a la mezcla de reacción, la cual, a continuación, se agita durante 60 minutos adicionales a aproximadamente 25-30 °C.

5 El precipitado así formado se separa de la fase líquida mediante filtración, se lava cinco veces con etanol (5x50 ml) y, a continuación, cinco veces con agua (5x200 ml). A continuación, se seca el sólido blanquecino (3 horas al aire). El peso del sólido recogido es de aproximadamente 7 gramos.

10 XPS se usó para el análisis de la composición del sólido. La Figura 11 muestra el espectro de emisión de fotoelectrones de rayos X de la muestra. Los picos en las energías de unión de aproximadamente 156,8 eV y 164,9 eV se asignan a los fotoelectrones de Bi_(metal) 4f (7/2, 5/2), respectivamente. El producto se identifica como BiOBr dopado con Bi⁽⁰⁾.

Ejemplo 8

Preparación de haluro mezclado dopado con Bi⁽⁰⁾ BiOCl_{0,67}Br_{0,33}

15 Se añaden a un matraz agua desionizada (50 ml), ácido acético glacial (40 ml) y nitrato de bismuto (3,27 g) y se mezclan a temperatura ambiente durante quince minutos hasta que se forma una solución clara transparente. La solución así formada se añade a solución previamente preparada que consiste en CTAC (3,2 g en solución acuosa al 25 % en peso) y CTAB (1,82 g). Finalmente, se añaden borohidruro de sodio (5,70 mg) y etanol (20 ml) a la mezcla de reacción, la cual, a continuación, se agita durante 60 minutos adicionales a aproximadamente 25-30 °C.

20 El precipitado así formado se separa de la fase líquida mediante filtración, se lava cinco veces con etanol (5x50 ml) y, a continuación, cinco veces con agua (5x200 ml). A continuación, se seca el sólido blanquecino (3 horas al aire). El peso del sólido recogido es de aproximadamente 5 gramos.

XPS se usó para el análisis de la composición del sólido. La Figura 12 muestra el espectro de emisión de fotoelectrones de rayos X de la muestra. Los picos en las energías de unión de aproximadamente 157,75 eV y 163,06 eV se asignan a los fotoelectrones de Bi_(metal) 4f (7/2, 5/2), respectivamente. El producto se identifica como BiOCl_{0,67}Br_{0,33} dopado con Bi⁽⁰⁾.

25 Algunos de los fotocatalizadores preparados en los anteriores ejemplos se tabulan en la Tabla A.

Tabla A

Ejemplo	Compuesto	pico de XPS de Bi ⁽⁰⁾ 4f 7/2	Nivel dopante
1	BiOCl dopado con Bi ⁽⁰⁾	156,9 eV (Fig. 3)	aproximadamente 1 % mol
4,5	BiOCl _{0,875} Br _{0,125} dopado con Bi ⁽⁰⁾	156,9 eV (Fig. 9)	aproximadamente 1 % mol
6	BiOCl _{0,875} Br _{0,125} dopado con Bi ⁽⁰⁾	157,1 eV (Fig. 10)	aproximadamente 2 % mol
7	BiOBr dopado Bi ⁽⁰⁾	156,8 eV (Fig. 11)	aproximadamente 1,5 % mol
8	BiOCl _{0,670} Br _{0,330} dopado con Bi ⁽⁰⁾	157,7 eV (Fig. 12)	aproximadamente 3 % mol

Ejemplos 9-16

30 Descontaminación de agua: descomposición de contaminantes orgánicos en medio acuoso en presencia del compuesto de la invención bajo irradiación de luz

35 Se prepararon muestras añadiendo un compuesto orgánico (o bien clorobenceno o fenol) a 200 ml de agua. El compuesto del Ejemplo 1 se añadió en cantidades variantes a las muestras y se ensayó su actividad fotocatalítica sobre la destrucción del compuesto orgánico bajo irradiación con lámpara de xenón (300 W) localizada a una distancia de 10 cm de la muestra, a 250 a 740 nm de longitud de onda. El compuesto del Ejemplo 1 se usó o bien solo o en combinación con peróxido de hidrógeno (solución de H₂O₂ acuosa al 30 %). La Tabla 1 de más adelante muestra la concentración del contaminante orgánico en la muestra, la cantidad del compuesto del Ejemplo 1 presente en la muestra y el volumen de la solución de peróxido de hidrógeno al 30 % añadido a la muestra. Con el fin de comparación, también se evaluó la actividad de oxidación del peróxido de hidrógeno solo, es decir, en ausencia del compuesto de la invención.

40 La descomposición del compuesto orgánico bajo las condiciones expuestas anteriormente se determinó analizando periódicamente la muestra ensayada por medio de espectroscopía de UV. Los espectros obtenidos para cada experimento se presentan en las Figuras 13 a 20, las cuales corresponden a los Ejemplos 9 a 16, respectivamente.

Los espectros muestran que en presencia del fotocatalizador de la invención, la intensidad del pico de absorbancia de UV característico asignado al contaminante orgánico (para clorobenceno aproximadamente 262 nm, fenol aproximadamente 270 nm) disminuye gradualmente con el paso del tiempo, hasta que el pico finalmente desaparece, indicando oxidación completa del compuesto orgánico a dióxido de carbono.

5

Tabla 1

Ejemplo	Contaminante orgánico (concentración)	BiOCl del Ejemplo 1 (mg)	Peróxido de hidrógeno (ml)	Observaciones
9	Clorobenceno (200 ppm)	100	0	Descomposición completa del contaminante después de 12 minutos (Figura 13)
10	Clorobenceno (400 ppm)	200	0	Descomposición completa del contaminante después de 20 minutos (Figura 14)
11 comparativo	Clorobenceno (200 ppm)	0	0,2	No descomposición (Figura 15)
12	Clorobenceno (400 ppm)	200	0,2	Descomposición completa del contaminante después de 16 minutos (Figura 16)
13	Fenol (50 ppm)	100	0	Descomposición completa del contaminante después de 120 minutos (Figura 17)
14 comparativo	Fenol (500 ppm)	0	0,2	Transformación de fenol en derivados de fenol (Figura 18)
15	Fenol (500 ppm)	150	0,2	Durante las primeras tres horas principalmente se observa transformación en derivados de fenol; a continuación, los compuestos orgánicos comienzan a descomponerse y se alcanza la descomposición completa después de 300 minutos (Figura 19)
16	Fenol (1.000 ppm)	200	0,5	Durante las primeras tres horas principalmente se observa transformación en derivados de fenol; a continuación, los compuestos orgánicos comienzan a descomponerse y se alcanza la descomposición completa después de 540 minutos (Figura 20)

Los ejemplos comparativos 11 y 14 ilustran que el peróxido de hidrógeno solo es capaz de promover la oxidación del compuesto orgánico. Los resultados mostrados en los Ejemplos 10, 11 y 12 demuestran que la combinación del oxihaluro de bismuto y el peróxido de hidrógeno presenta un efecto sinérgico.

Ejemplo 17

- 10 Purificación de agua: descomposición de contaminantes orgánicos en medio acuoso en presencia del compuesto de la invención bajo irradiación de luz

Se ensayó la capacidad de purificar agua contaminada con clorobenceno del compuesto BiOCl dopado con Bi⁽⁰⁾ del Ejemplo 1. La muestra ensayada consistía en 200 ml de solución acuosa que contenía clorobenceno (400 ppm) y el compuesto del Ejemplo 1 (200 mg). La muestra se expuso a irradiación de luz tal como se ha presentado en los ejemplos previos, y la cantidad progresivamente reducida del compuesto orgánico presente en la muestra se evaluó indirectamente midiendo periódicamente la demanda química de oxígeno (DQO). Los intervalos de tiempo a los que la DQO se midió y los valores de DQO se tabulan en la Tabla 2.

- 15

Tabla 2

Tiempo de irradiación (min)	DQO (ppm)
0	200
4	60
8	50
20	<30
30	<30

El ensayo de DQO está en línea con el análisis de espectroscopía de UV informado en los anteriores ejemplos: ambos métodos indican que el compuesto de la invención es altamente eficaz en descontaminación de agua contaminada con clorobenceno.

Ejemplos 18-20

Purificación de agua: descomposición de contaminantes orgánicos en medio acuoso en presencia del compuesto de la invención bajo irradiación de luz

Se ensayó la capacidad de purificar agua contaminada con mezclas de compuestos orgánicos del compuesto $\text{BiOCl}_{0,875}\text{Br}_{0,125}$ dopado con $\text{Bi}^{(0)}$ del Ejemplo 4. La muestra ensayada consistía en 200 ml de solución acuosa que contenía los contaminantes orgánicos tal como se tabula en la Tabla 3 de más adelante y el compuesto del Ejemplo 4 (150 mg). El pH de la muestra era de aproximadamente 5. La muestra se expuso a irradiación de luz a 385-740 nm de longitud de onda. La intensidad de luz era de 70 mW/cm² y la lámpara estaba localizada a una distancia de 10 cm de la muestra.

La actividad catalítica del compuesto $\text{BiOCl}_{0,875}\text{Br}_{0,125}$ dopado con $\text{Bi}^{(0)}$ del Ejemplo 4 se evalúa determinando el tiempo necesario para reducir el valor de COT inicial de la muestra ensayada a un nivel final de aproximadamente 10 ppm (COT indica la cantidad de carbono unido a compuestos orgánicos y, por lo tanto, sirve como una medida de la calidad del agua). Los detalles relevantes de este conjunto de experimentos y los resultados se tabulan en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	Contaminante	COT inicial (ppm)	COT final (ppm)	Tiempo de irradiación (min)
18	Fenol (50 ppm)	38	6	80
19	Clorobenceno (50 ppm) + Fenol (50 ppm)	70	11	60
20	Clorobenceno (50 ppm) + Dimetil acetamida (100 ppm)	87	8	60

Ejemplos 21-23

Purificación de agua: descomposición de contaminantes orgánicos en medio acuoso en presencia del compuesto de la invención bajo irradiación de luz visible

Se ensayó la capacidad de purificar agua contaminada con contaminantes orgánicos de los compuestos de los Ejemplos 5, 6 y 7. Los experimentos se llevaron a cabo en un recipiente de vidrio con forma cilíndrica de 250 ml a temperatura ambiente bajo aire y a un pH neutro. El catalizador ensayado (200 mg) se suspendió en agua (200 ml). La muestra además contiene el contaminante orgánico tal como se tabula en la Tabla 4 (la mezcla se agitó en oscuridad durante aproximadamente 1 hora seguido de filtración y medición de moléculas adsorbidas por UV).

La muestra se expuso a irradiación de luz a 385 a 740 nm de longitud de onda. Para irradiación de luz visible, se usó un filtro de corte de 422 nm. Se usó lámpara de arco de Xe de 300W (Max-302, Asahi Spectra) como fuente de luz. La intensidad de luz era de 70 mW/cm² y la lámpara estaba localizada a una distancia de 10 cm de la muestra. Los detalles experimentales se exponen en la Tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo	Catalizador	Contaminante [concentración]	Irradiación de luz (longitud de onda)
21	BiOCl _{0,875} Br _{0,125} dopado con Bi ⁰ del Ejemplo 5	Tolueno [470 ppm]	420-470 nm
22	BiOCl _{0,875} Br _{0,125} dopado con Bi ⁰ del Ejemplo 6	MB [10 ppm]	385-740 nm
23	BiOBr dopado con Bi ⁰ del Ejemplo 7	Carbamazepina [60 ppm]	420-470 nm

5 La muestra se ensayó periódicamente para determinar la concentración del contaminante orgánico remanente. Para este fin, se tomaron periódicamente alícuotas de 5 ml de la muestra y se centrifugaron a 6000 rpm durante diez minutos para separar las partículas de catalizador (en los Ejemplos 21 y 23, las alícuotas se tomaron a t=0 min, 5 min, 20 min y 30 min y en el Ejemplo 22, las alícuotas se tomaron a t=0 min, 30 min, 60 min, 90 min y 120 min). Se registraron los espectros de absorción de UV del contaminante en la alícuota. Para ilustrar el descenso de la concentración del contaminante con el paso del tiempo, la relación C_t/C₀ se trazó en función del tiempo. Las Figuras 21 a 23 muestran las trazas generadas para los Ejemplos 21 a 23, respectivamente. La concentración del contaminante cae profundamente en presencia del catalizador dopado con Bi⁰ de la invención bajo irradiación de luz.

Ejemplo 24 (comparativo) y 25 (de la invención)

15 La actividad del fotocatalizador BiOCl_{0,875}Br_{0,125} descrito en el Ejemplo 5 del documento WO 2012/066545 se comparó con la del compuesto BiOCl_{0,875}Br_{0,125} dopado con Bi⁽⁰⁾ del Ejemplo 4 (*supra*). Se ensayó la capacidad de reducir la contaminación de fenol en agua de los fotocatalizadores, en respuesta a la irradiación de luz. Se prepararon dos muestras separadas según las condiciones experimentales expuestas con respecto al Ejemplo 18 (el Ejemplo 25 corresponde al Ejemplo 18). Los valores COT de las dos muestras se midieron periódicamente y los resultados se tabulan más adelante, mostrando la reducción en la COT de la solución acuosa con el paso del tiempo.

Tabla 5

Tiempo* (min)	Ejemplo 24 (comparativo) BiOCl _{0,875} Br _{0,125} de WO 2012/066545	Ejemplo 25 (de la invención) BiOCl _{0,875} Br _{0,125} dopado con Bi ⁽⁰⁾
	COT (ppm)	COT (ppm)
0	38	38
10	36	31
20	35	23
40	33	19
60	30	11
80	29	6

* Tiempo transcurrido desde el principio de la irradiación

20 Los resultados mostrados en la Tabla 5 demuestran que la presencia de dopante metálico de bismuto en el catalizador justifica actividad fotocatalítica más fuerte, permitiendo destrucción rápida y eficaz del contaminante de fenol en agua.

Ejemplo de referencia 26

25 Formulación de película fina

Solución adhesiva que contiene Bi³⁺

30 Se mezclaron juntos ortosilicato de tetraetilo (TEOS; 5,2 gramos), agua desionizada (2,7 gramos) y etanol (6 gramos) en presencia de ácido nítrico (pH=2) a 60 °C durante 20 minutos. A continuación, se añadieron Pluronic P123 (0,15 gramos) y alcohol polivinílico (0,18 gramos), ambos disueltos en 4 gramos de etanol y se agitaron continuamente durante una hora adicional a 60 °C para formar la solución de siloxano "pegamento". A continuación,

se añade nitrato de bismuto (0,0066 mol) a la solución de siloxano y la mezcla resultante se mezcla enérgicamente usando homogeneizador para formar mezcla homogénea.

Solución que contiene haluro

5 En el caso de película de BiOCl: se coloca solución acuosa de CTAC (8,53 g de solución al 25 % en peso) en un dispositivo de rociado.

En el caso de película de BiOBr: se coloca solución de etanol de CTAB (2,43 g de CTAB disueltos en 12 ml de EtOH) en un dispositivo de rociado.

Procedimiento de revestimiento

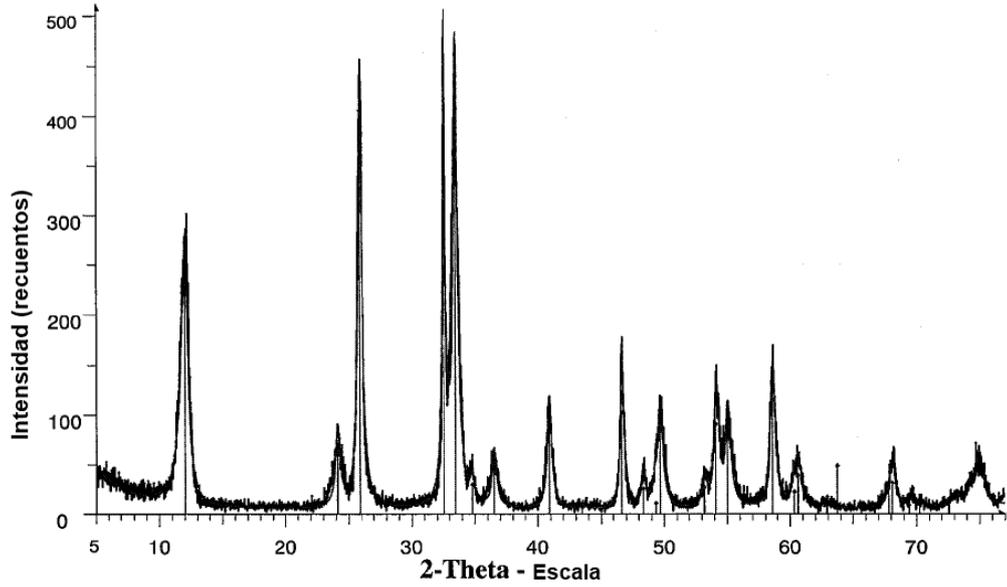
10 Se limpiaron con cuidado portaobjetos de vidrio de microscopio usando piranha ácido (una mezcla 3:1 de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno). A continuación, el portaobjetos se sumerge en la solución que contiene Bi^{3+} y se reviste por inmersión, seguido por rociado de la solución que contiene haluro sobre el portaobjetos de vidrio revestido. Para alcanzar una eliminación completa de los residuos orgánicos de la película final, y para una adhesión mejor de la matriz de siloxano, se aplica una etapa de calcinaciones. Para este fin, el portaobjetos se coloca en una estufa a temperatura ambiente. La temperatura de la estufa se incrementa gradualmente a una tasa de 3 grados por

15 minuto hasta una temperatura de 400 °C. El portaobjetos se mantiene en la estufa a 400 °C durante cuatro horas y, a continuación, se enfría a temperatura ambiente. Se obtiene una película uniforme fina, en la que el catalizador está fijado sobre la superficie del portaobjetos de vidrio.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación del oxihaluro de bismuto, que comprende combinar al menos una sal de bismuto y al menos una fuente de haluro en un medio acuoso ácido en presencia de un agente reductor, y aislar un precipitado formado.
- 5 2. Un proceso según la reivindicación 1, en donde la fuente de haluro es una sal de haluro orgánica.
3. Un proceso según la reivindicación 2, en donde la sal de haluro orgánica se selecciona del grupo que consiste en sales de amonio cuaternarias representadas por las fórmulas $N^+R_1R_2R_3R_4Cl^-$ y $N^+R_1R_2R_3R_4Br^-$ y su mezcla en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son grupos alquilo, los cuales pueden ser los mismos o diferentes.
- 10 4. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el agente reductor comprende hidruro.
5. Un proceso según la reivindicación 4, en donde el agente reductor es borohidruro.
6. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el medio acuoso ácido comprende un ácido orgánico.
- 15 7. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el oxihaluro de bismuto se selecciona del grupo que consiste en $BiOCl$, $BiOBr$ y $BiOCl_yBr_{1-y}$ en donde "y" está en el intervalo de 0,5 a 0,95.
8. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el oxihaluro de bismuto así formado se dopa con bismuto elemental $Bi^{(0)}$.
9. Un proceso según la reivindicación 8, en donde el oxihaluro de bismuto se selecciona del grupo que consiste en:
 - BiOCl dopado con $Bi^{(0)}$;
 - 20 BiOBr dopado con $Bi^{(0)}$; y
 - BiOCl_yBr_{1-y} dopado con $Bi^{(0)}$ en donde "y" está en el intervalo de 0,5 a 0,95.
10. Un proceso según la reivindicación 1 que comprende combinar sal de bismuto y al menos una sal de haluro de amonio cuaternaria en un medio de reacción acuoso ácido, reducción del ion de bismuto, separar un precipitado del medio de reacción líquido, recoger la fase líquida, añadir sal de haluro soluble en agua a dicha fase líquida y reciclar el mismo como un medio de reacción acuoso ácido para la precipitación de oxihaluro de bismuto.
- 25 11. Oxihaluro de bismuto dopado con $Bi^{(0)}$ obtenible por una de las reivindicaciones anteriores, en donde el haluro es cloruro, bromuro o cloruro-bromuro mezclado seleccionado del grupo que consiste en $BiOCl$ dopado con $Bi^{(0)}$, $BiOBr$ dopado con $Bi^{(0)}$ y $BiOCl_yBr_{1-y}$ dopado con $Bi^{(0)}$, en donde "y" está en el intervalo de 0,5 a 0,95, en donde la concentración molar del dopante $Bi^{(0)}$ es de 0,1 a 7,0 % molar, calculado en relación con la cantidad total del bismuto trivalente y cerivalente.
- 30 12. Un compuesto según la reivindicación 11, el cual es $BiOCl_yBr_{1-y}$ dopado con $Bi^{(0)}$ en donde "y" está en el intervalo de 0,6 a 0,95.
13. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12, caracterizado por que su espectro de emisión de fotoelectrones de rayos X presenta un pico a 157 ± 1 eV asignado a bismuto metálico.
- 35 14. Un método para la purificación de agua, que comprende añadir el compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 a agua contaminada con compuesto(s) orgánico(s) e irradiar luz a dicho compuesto, opcionalmente en presencia de peróxido de hidrógeno.

FIGURA 1



☑ Tipo: 2Th/Th cerrado - Inicio: 4,997° - Fin: 76,998 - Paso: 0,020° - Tiempo de paso: 1. s - Ánodo: Cu- WL1:1,5406 - WL2: 1,54439-

☑ Tipo: 2Th/Th cerrado - Inicio: 4,997° - Fin: 76,998 - Paso: 0,020° -Tiempo de paso: 1. s - Ánodo: Cu- WL1:1,5406 - Cu - WL1: 1,5406 - WL2: 1 Cu - WL1: 1,5406 - WL2: 1

☑ 04-007-4915 (A) - Bismoclita, sin - BICIO - WL: 1,5406 - Tetragonal - a 3,88851 - b 3,88851 - c 7,37848 - alfa 90,000 - beta 90,000 - gamma 90,000 - Primitivo - P4/nmm (129) - 2 - 111,566 - I/c

Figura 2

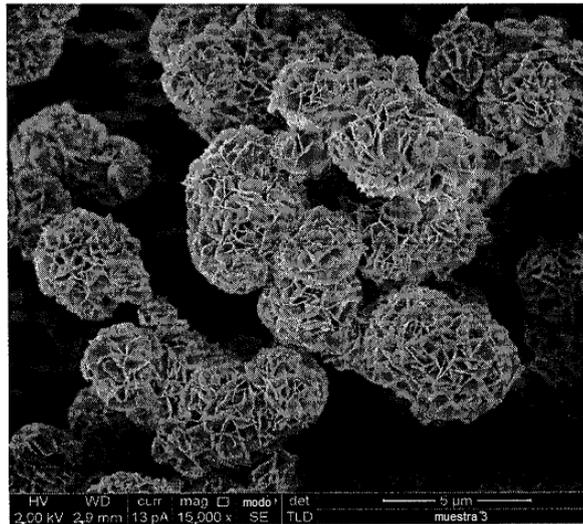


Figura 3

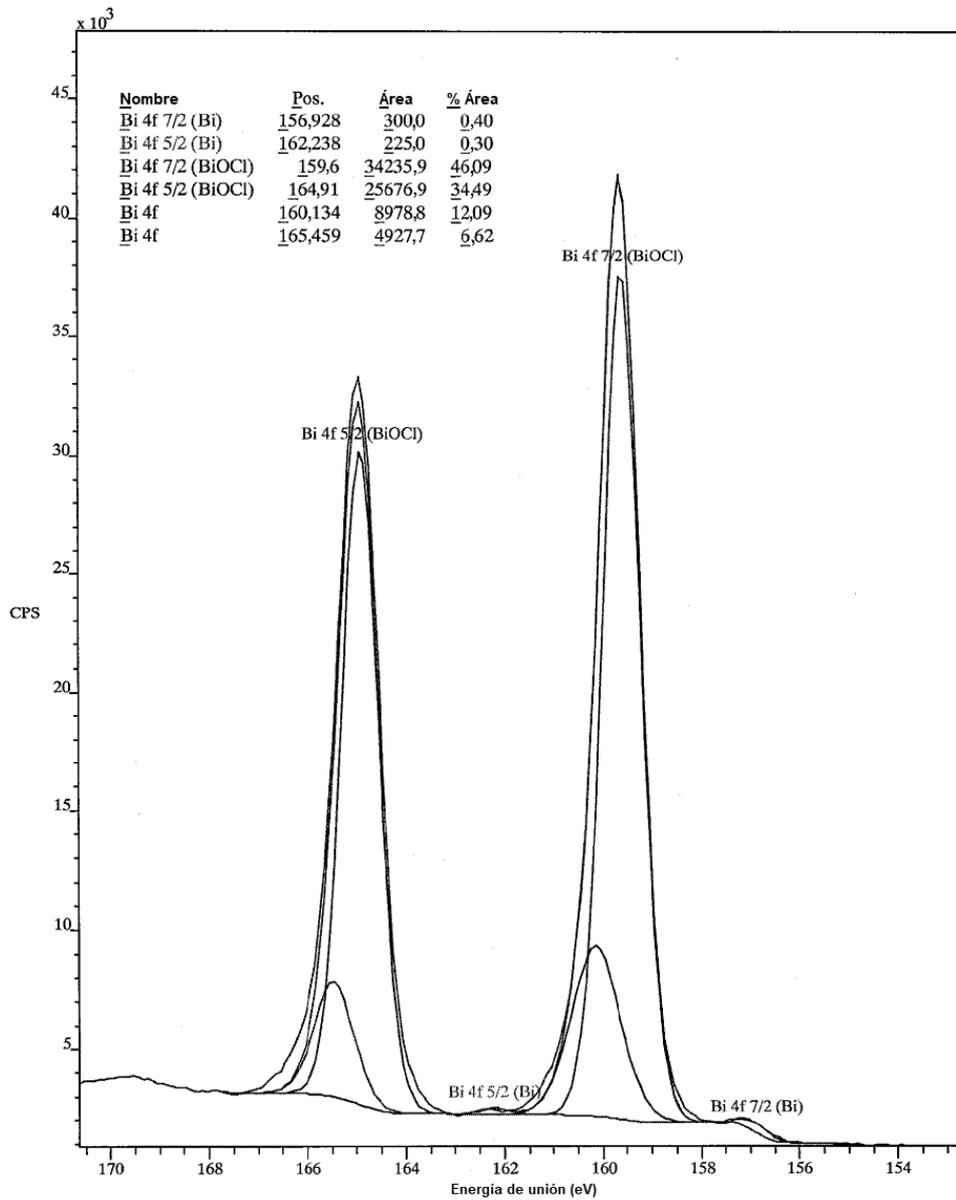
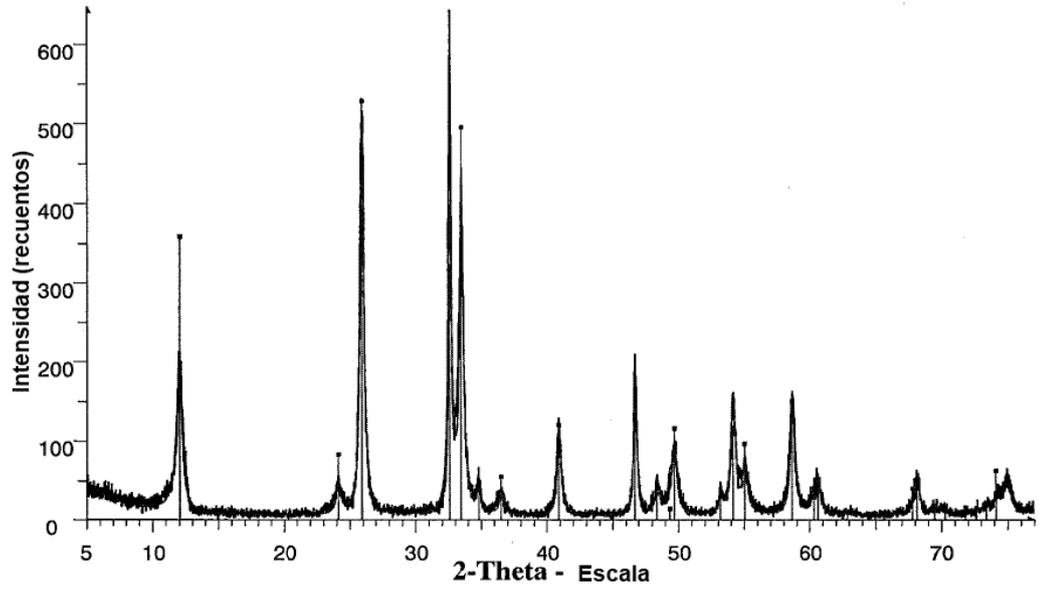


Figura 4



☑ Tipo: 2Th/Th cerrado - Inicio: 5,011° - Fin: 77,008° - Paso: 0,020° - Tiempo de paso: 1. s - Ánodo: Cu - WL1: 1,5

☑ Tipo: 2Th/Th cerrado - Inicio: 5,031° - Fin: 77,008° - Paso: 0,020° - Tiempo de paso: 1. s - Ánodo: Cu -

☑ 04-007-4915 (A) - Bismoclita, sin - BiClO - WL: 1,5406 - Tetragonal - a 3,88664 - b 3,88664 - c 7,37952 - alfa 90,000 - beta 90,000 - gamma 90,000 - Primitivo - P4/nmm (129) - 2 - 111,475 - I/c

Figura 5

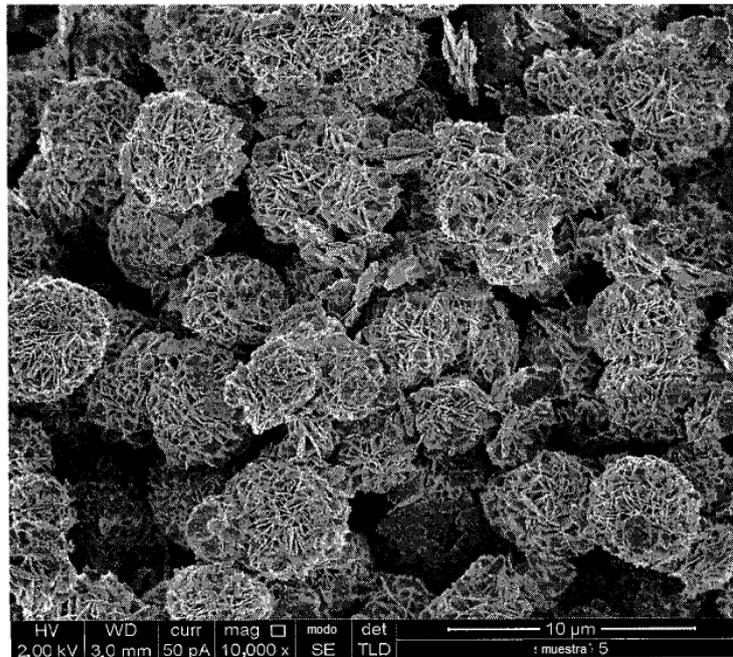
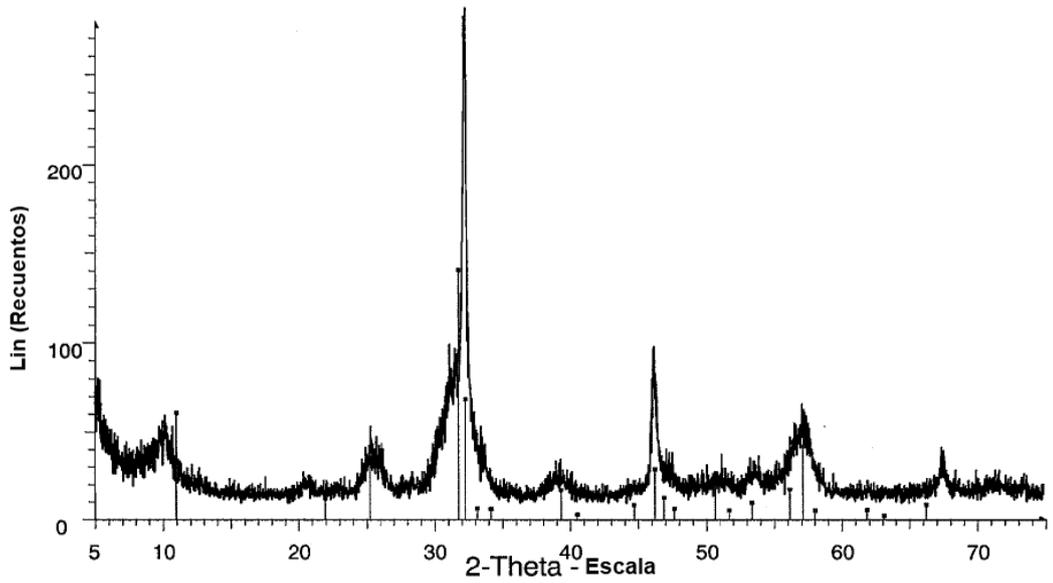


FIGURA 6



▣ Il -BiOBr (a) - Archivo: Il -BiOBr (a).raw -Tipo: 2Th/Th cerrado - Inicio: 5,000° - Fin: 75,000° - Paso: 0,020° -
 Tiempo de paso: 1.s -Temp.: 25 °C (Ambiente) - Tiempo iniciado: 9 s - 2-Theta: 5,000° - Theta: 2,500° - Chi: 0,00°

▣ 04-008-7926 (A) - Óxido de bromuro de bismuto - BiBrO - Y: 50,00 % - d x by: 1. - WL: 1,5406 - Tetragonal -
 a 3,92330 - b 3,92330 - c 8,10500 - alfa 90,000 - beta 90,000 - gamma 90,000 - Primitivo - P4/nmm (129) -

Figura 7

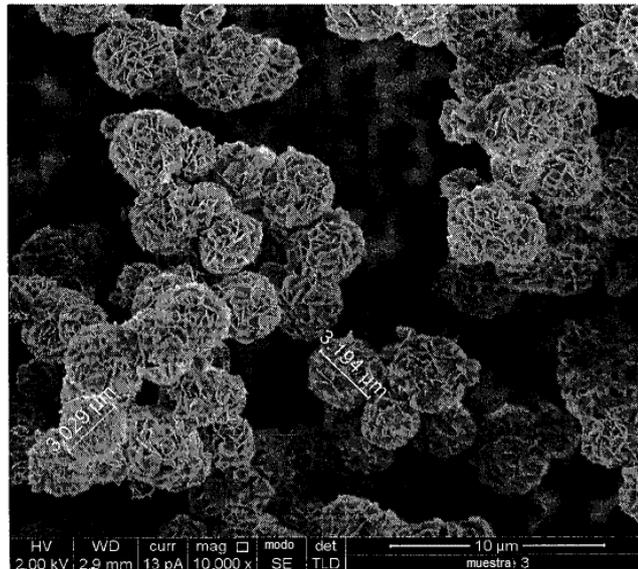
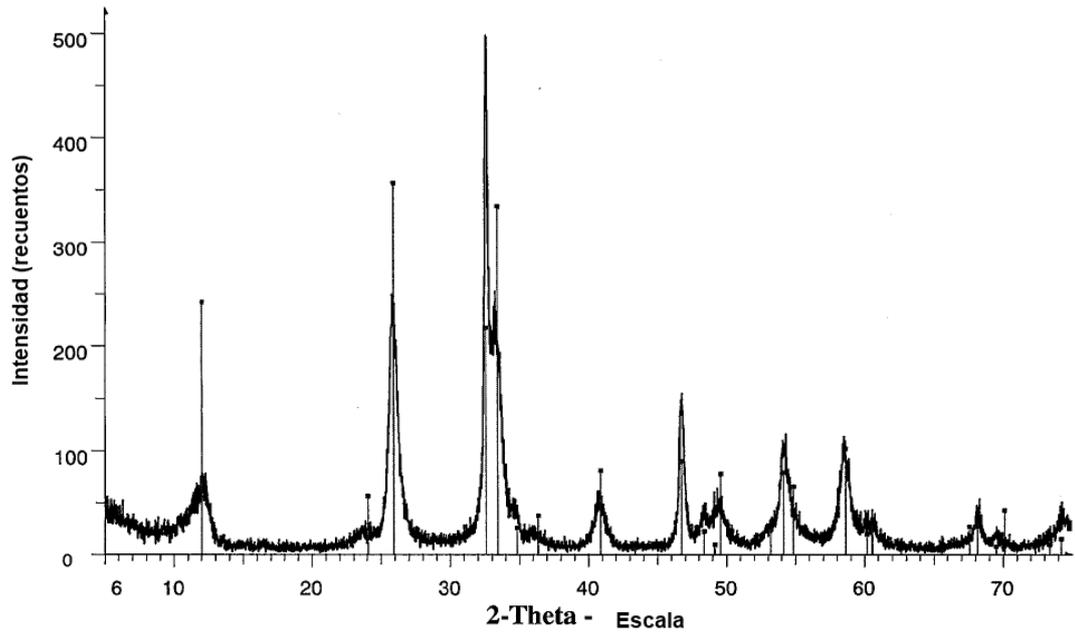


Figura 8



Tipo: 2Th/Th cerrado - Inicio: 5,013° - Fin: 75,010° - Paso: 0,020° - Tiempo de paso: 1.s - Ánodo:

04-007-4915 (A) -Bismoclita, sin - BiClO - WL: 1,5406 - Tetragonal - a 3,88762 - b 3,88762 - c 7,41020 - alfa 90,000 - beta 90,000 - gamma 90,000 - Primit

FIGURA 9

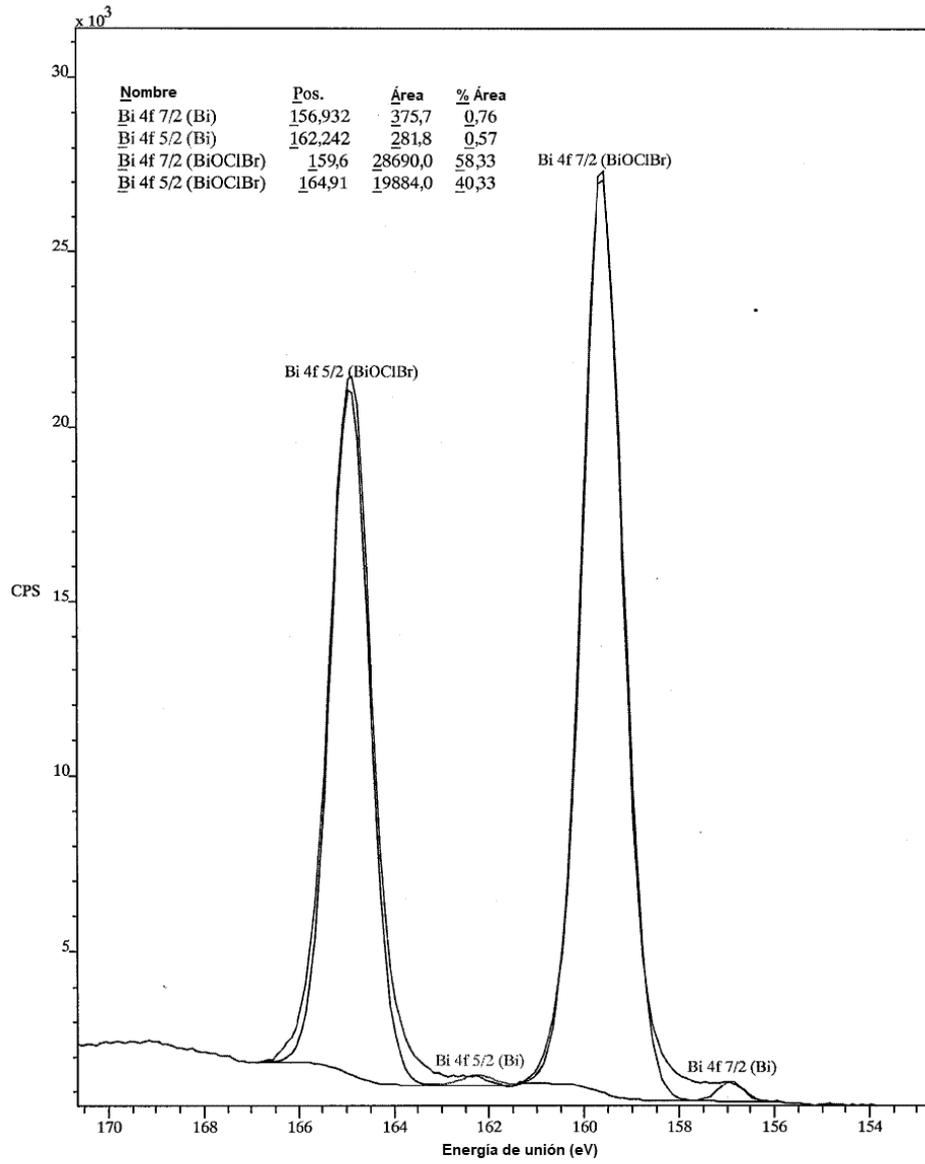


FIGURA 10

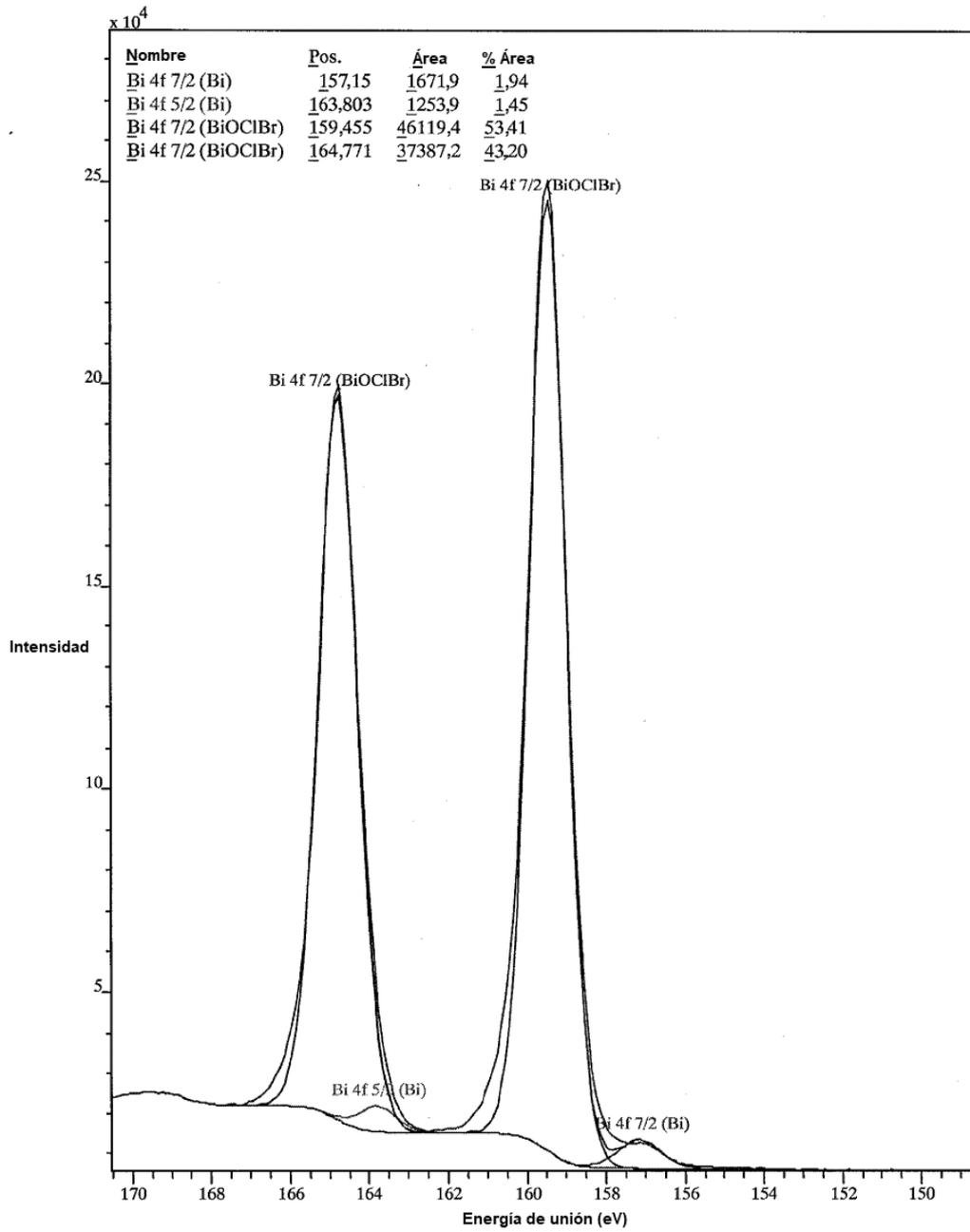


FIGURA 11

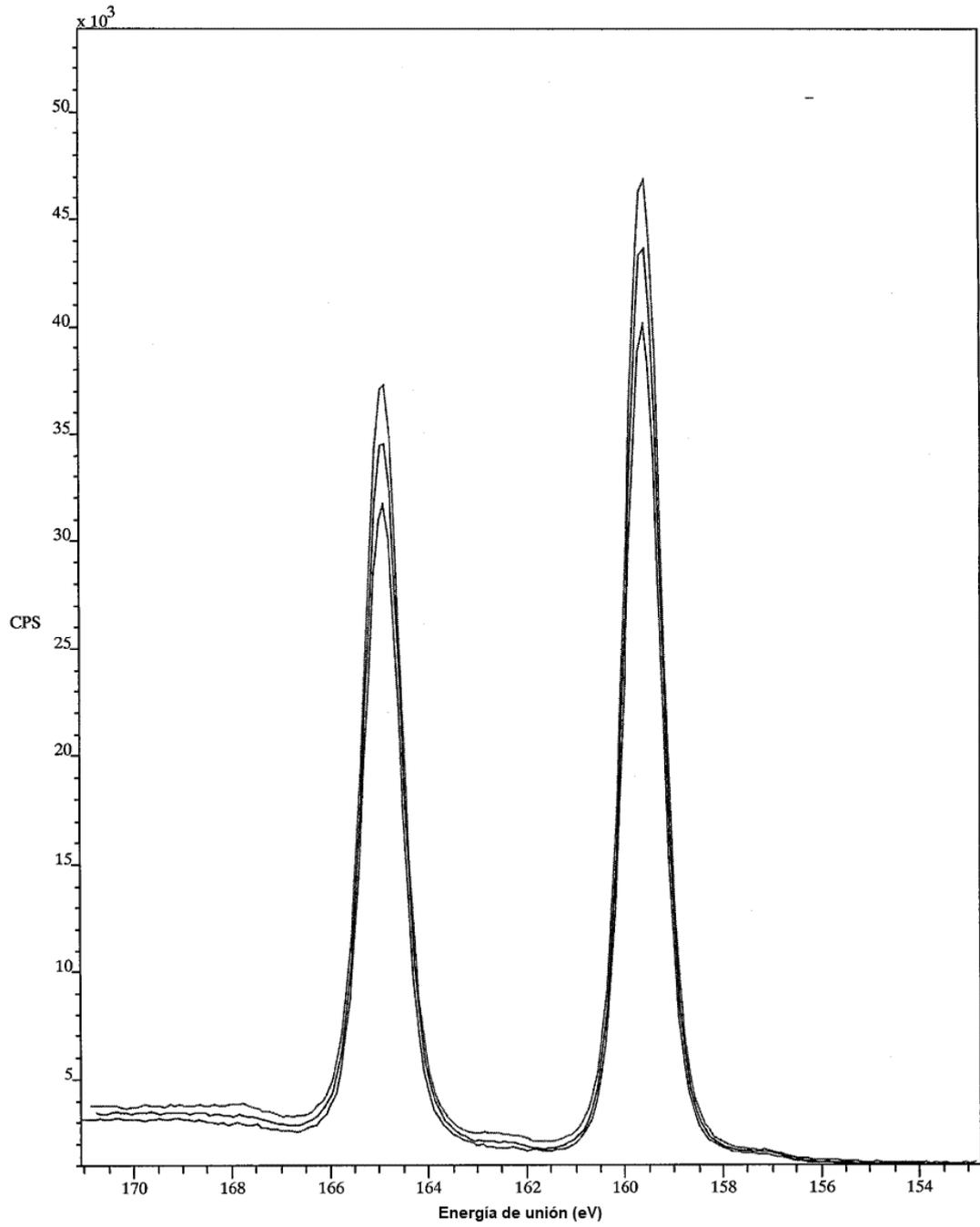


FIGURA 12

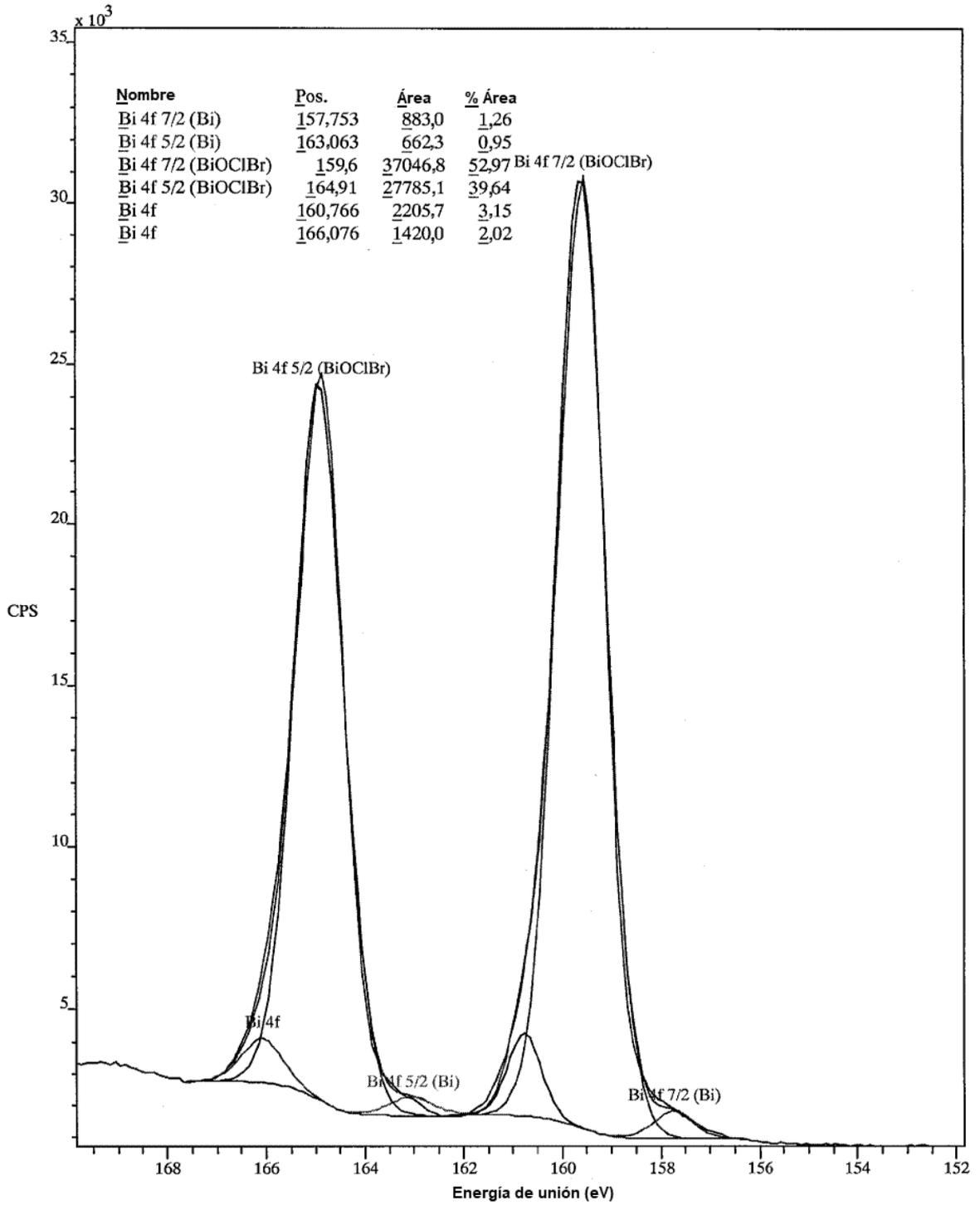


FIGURA 13

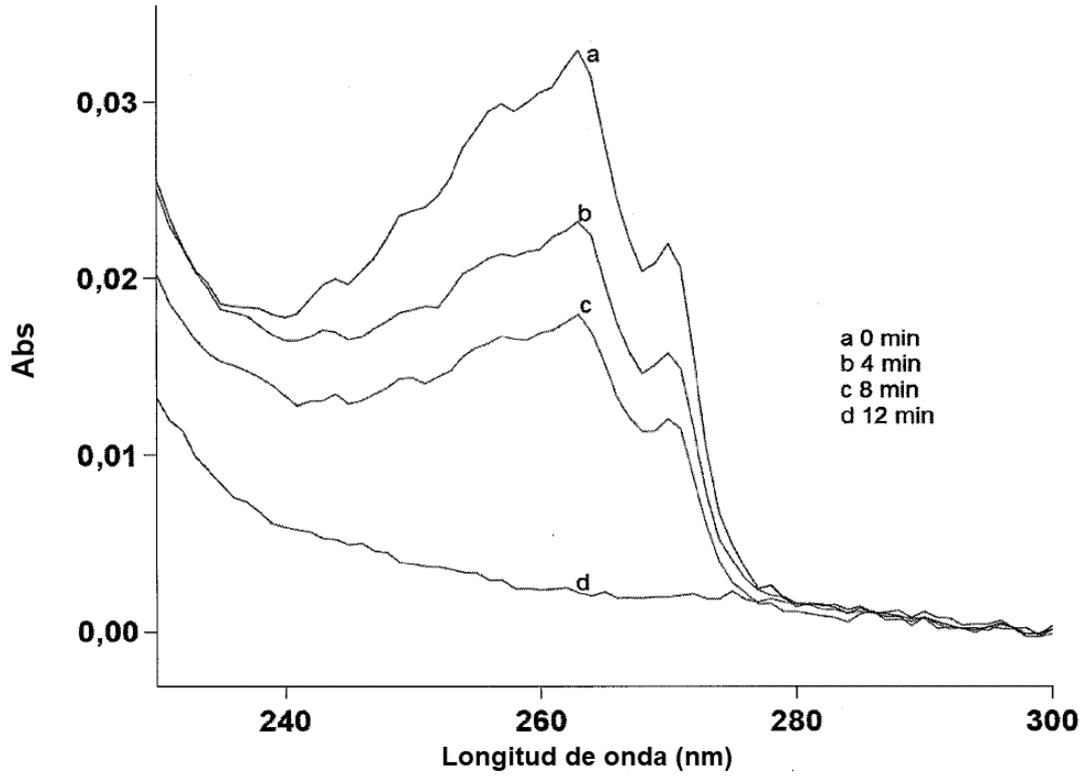


FIGURA 14

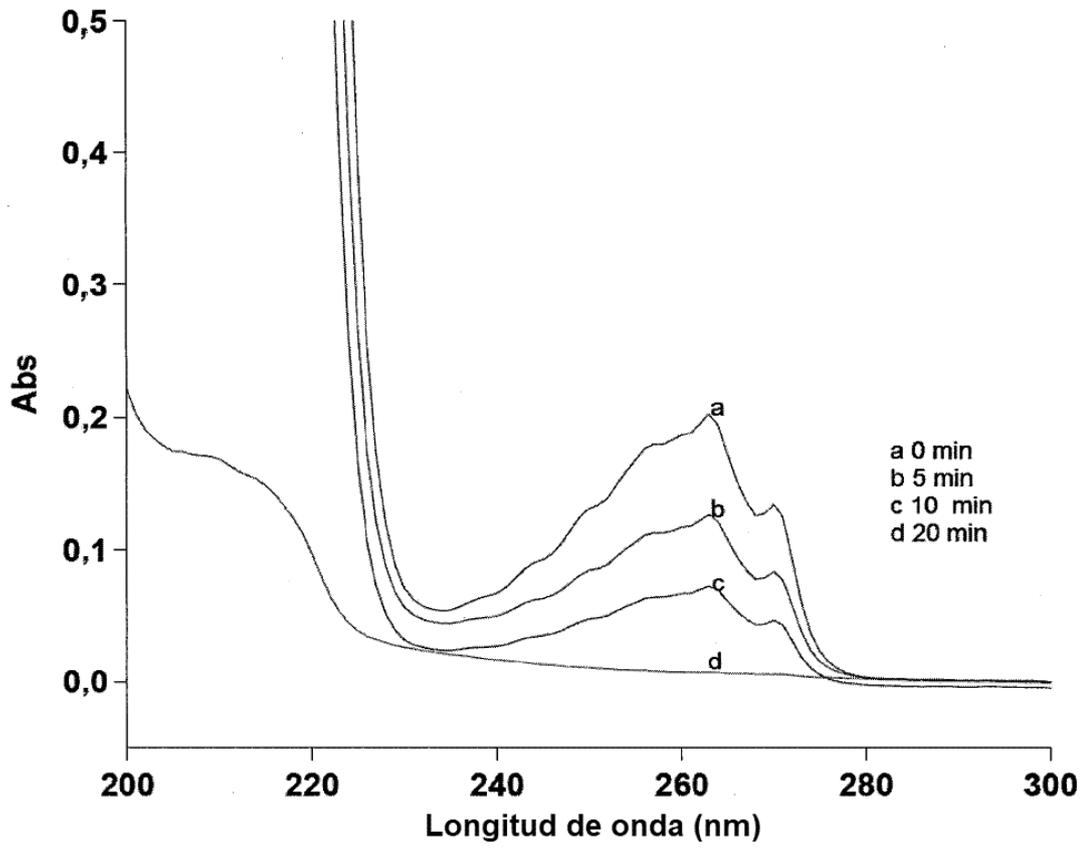


FIGURA 15

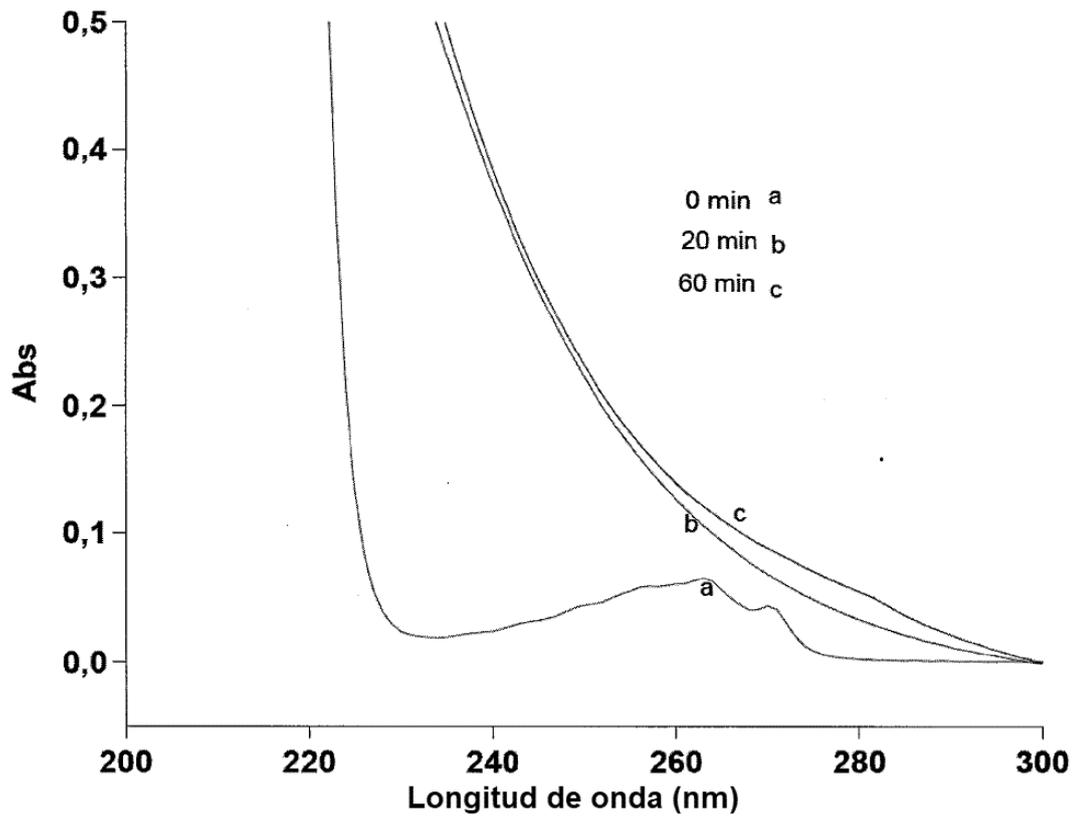


FIGURA 16

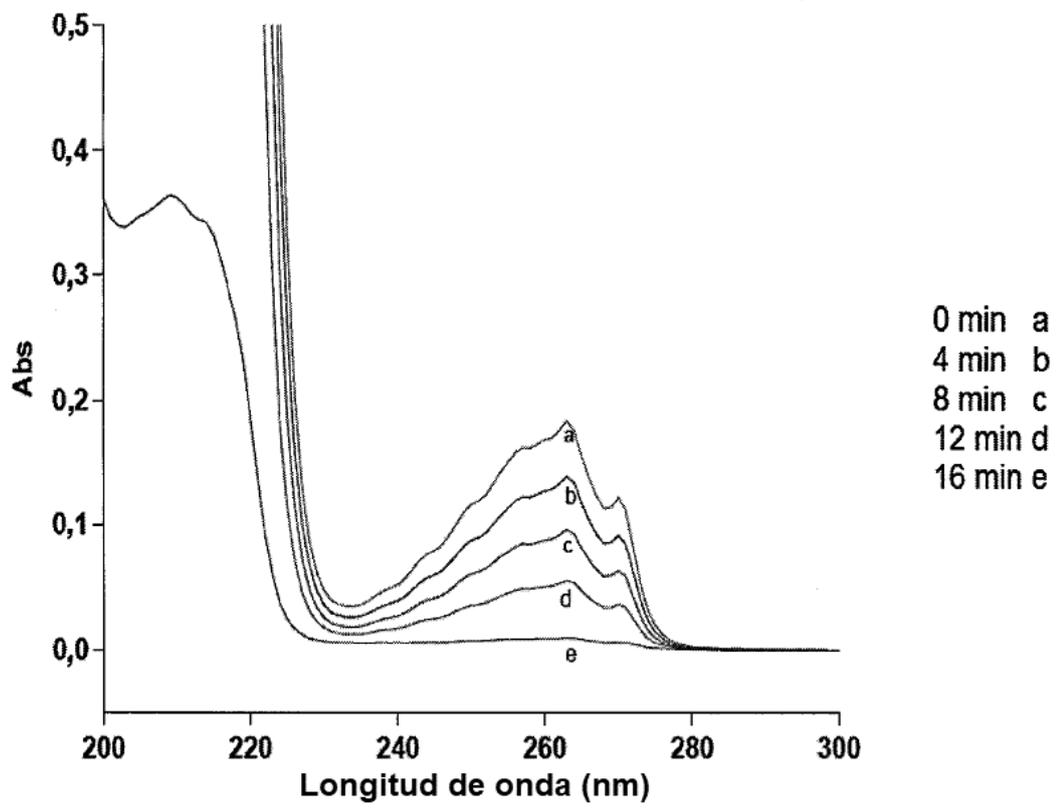


FIGURA 17

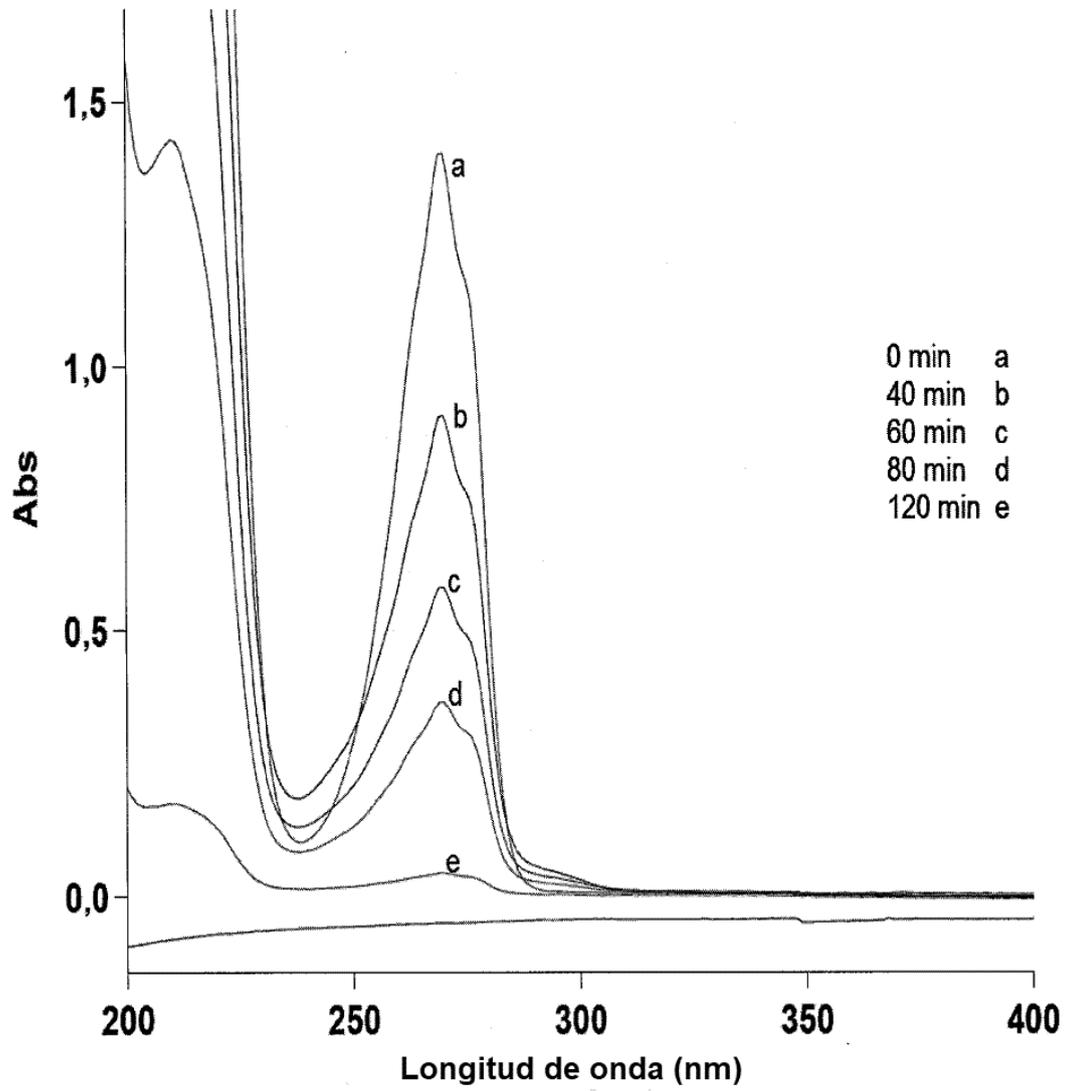


FIGURA 18

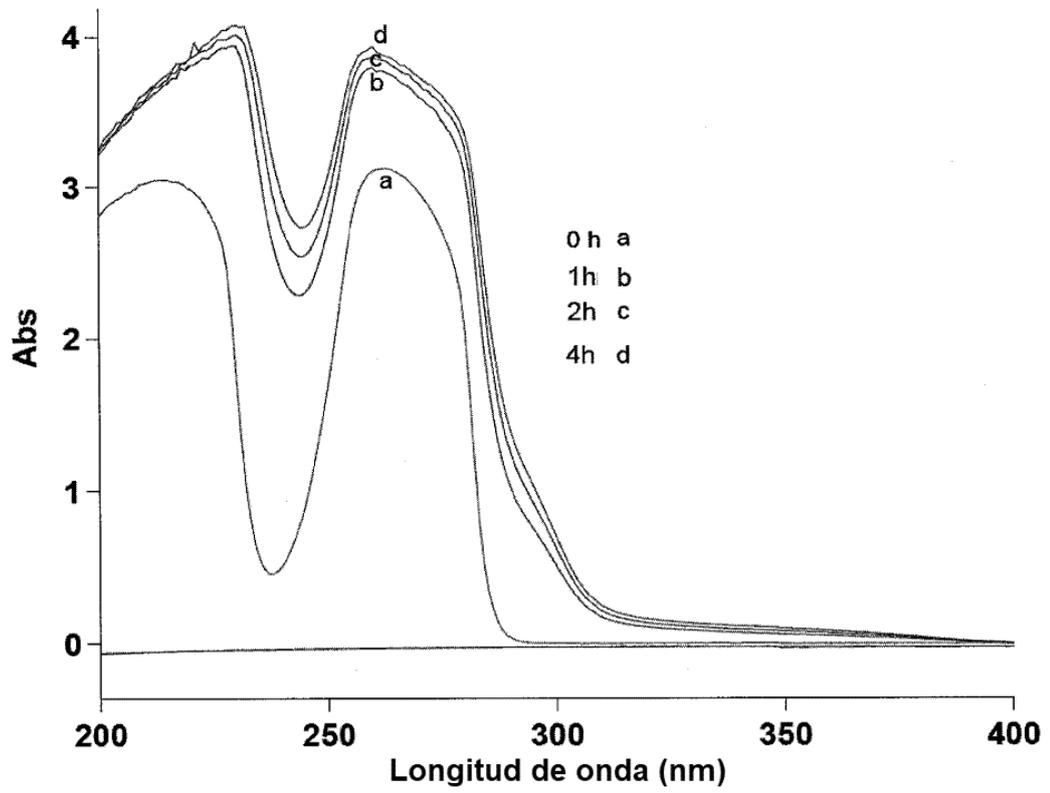


FIGURA 19

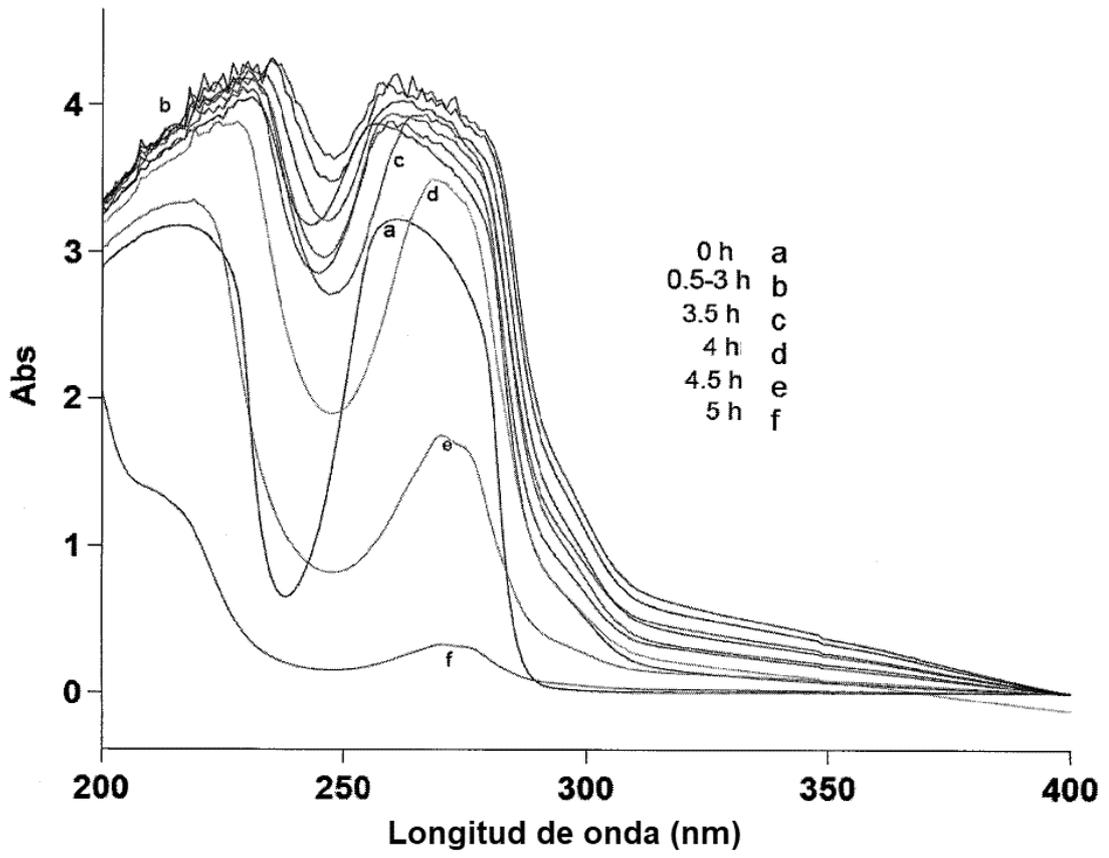


FIGURA 20

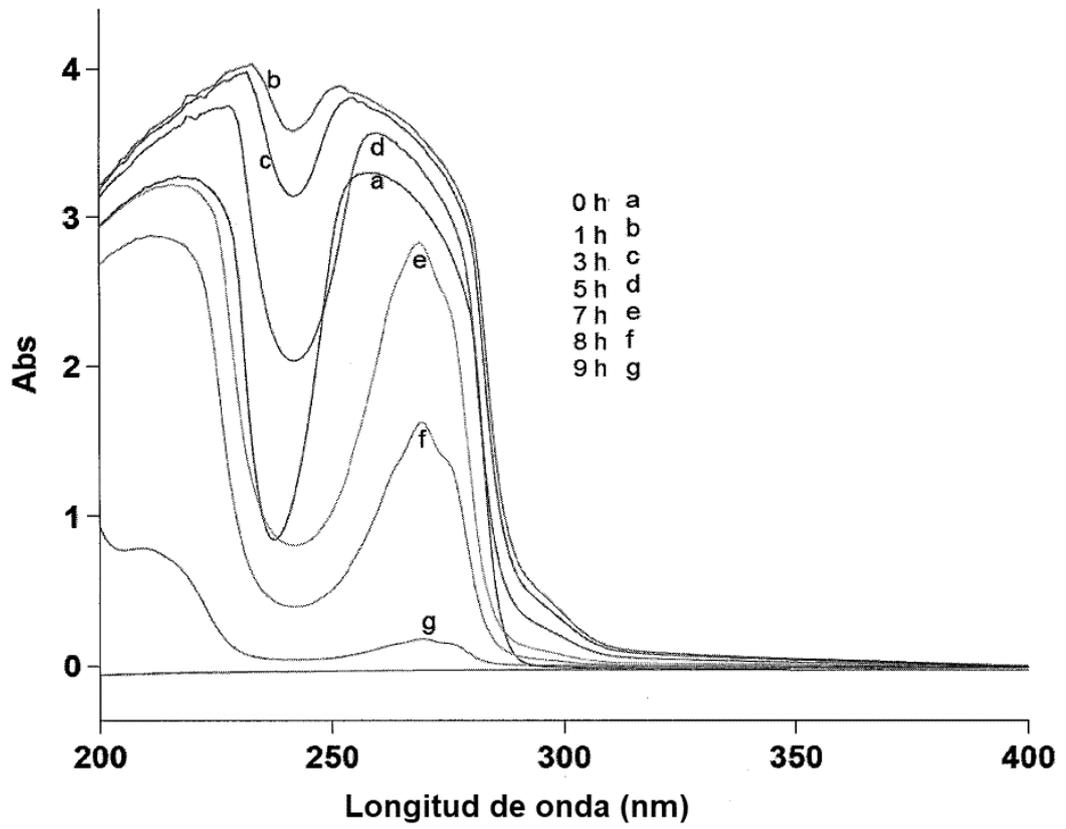


FIGURA 21

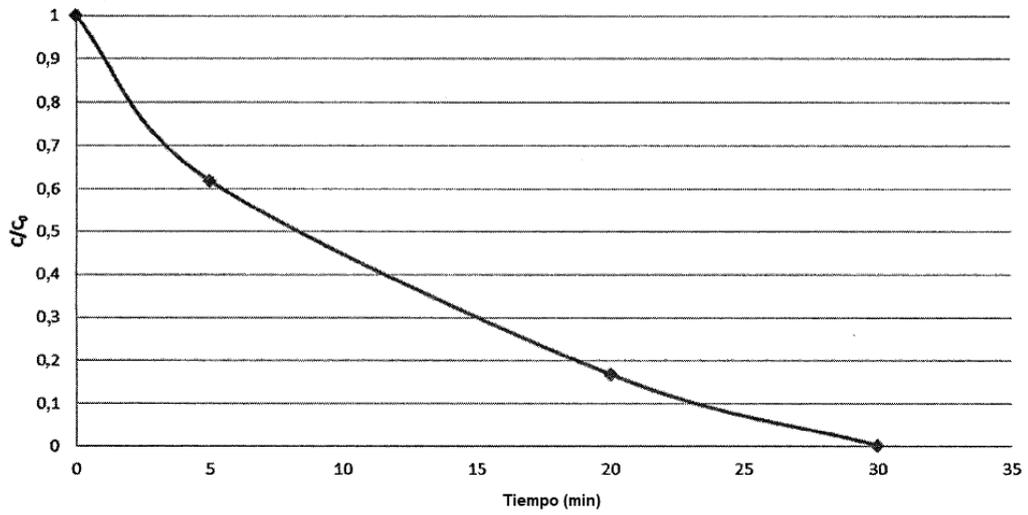


FIGURA 22

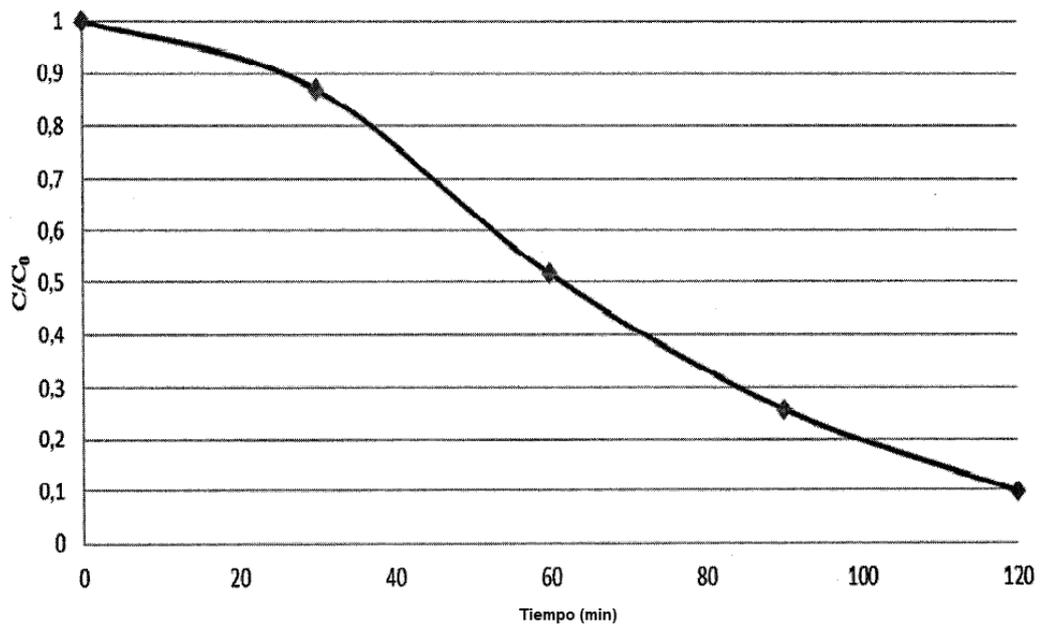


FIGURA 23

