



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**
MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

Síntesis y caracterización del esquema Z ($\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$) para la degradación fotocatalítica de antibióticos en agua

T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A :

FIS. MELISSA MÉNDEZ GALVÁN

TUTOR PRINCIPAL:
Dr. Juan Carlos Durán Álvarez
Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, UNAM

COMITÉ TUTOR:
Dr. Rodolfo Zanella Specia
Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, UNAM

Dr. Agileo Hernández Gordillo
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Ciudad de México, Mayo de 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Índice

Resumen y Abstract.....	15
Introducción.....	17
Antecedentes.....	19
2.1 Contaminantes emergentes en el agua.....	19
2.2 Procesos de oxidación avanzada para la degradación de contaminantes emergentes	21
2.3 Propiedades de los materiales fotocatalizadores.....	25
2.4 Materiales empleados en fotocatálisis heterogénea.....	30
2.5 Modificación de las propiedades de los semiconductores para incrementar su fotoactividad.....	36
2.6 Síntesis materiales semiconductores en esquemas Z.....	45
2.7 Uso de heteroestructuras en esquemas Z para la purificación de agua.....	50
3.1 Hipótesis del trabajo.....	52
3.2 Objetivo general.....	52
3.3 Objetivos particulares.....	52
Metodología.....	53
4.1 Síntesis.....	53
4.2 Caracterización.....	55
Pruebas de actividad fotocatalítica.....	58
Análisis instrumental.....	59
Resultados y discusión.....	60
5.1 Bi ₂ WO ₆	60
5.2 Ag/Bi ₂ WO ₆	75
5.3 AgBr/Ag/Bi ₂ WO ₆	87
Conclusiones.....	109
Bibliografía.....	111
Apéndice.....	119

Agradecimientos

A la UNAM por brindarme la oportunidad de continuar con mis estudios y ser mi segunda casa.

Al Dr. Juan Carlos Durán por acompañarme en la realización de esta empresa, en la cual en el camino nos encontramos con todo y nunca dejo de animarme a seguir.

Al Dr. Agileo Hernández Gordillo quien me guio en los momentos en los cuales, se veía un panorama negro y al final encontrábamos una explicación.

A los miembros de mi jurado quienes se tomaron el tiempo de leer mi tesis y con sus comentarios y preguntas hacerme ver más allá de lo evidente.

A la Dra. Diana Guerrero por siempre tener tiempo y paciencia de compartirme su conocimiento.

A la M.en C. Brenda Vargas quien me enseñó que se puede tener todo en la vida siempre y cuando se trabaje por ello.

A mi papá por estar conmigo en todo momento, por mostrarme su apoyo su cariño e impulsarme con su amor.

A mi mamá por enseñarme que la vida es un viaje, y por acompañarme en el siempre de la manera más tierna posible.

A mi hermana por su compañía y su existencia, sin ella mi vida sería tremendamente aburrida.

A René por compartir su vida y todo lo que en ella hay conmigo, y así endulzar la mía sin pedir nada cambio.

A Jorge quién con cada instante que pasó a su lado hace mi vida más feliz.

A Alberto Peralta por compartirme su alegría y convertirse en un miembro de nuestra familia.

A Fiona por ser mi compañera en las largas noches de estudio.

A Lorena López por ser mi amiga y acompañarme durante todos estos años tan cambiantes.

A Ana Mejía por ser la amiga que nunca busque y encontré cuando más necesitaba.

A Francisco Nicolás en quien encontré un amigo de esos que están con uno toda la vida.

A Martín Comparán por enseñarme que a la vida se le enfrenta siempre con una sonrisa.

A Juan Flores por hacerme reír cada instante posible y acompañarme en las buenas y malas de la vida.

A Carolina Martínez por hacer que el laboratorio sea el lugar más divertido en el cual se pueda trabajar y por compartirme su conocimiento.

A Daniel Mejía por ser tan paciente e inspirar calma en los momentos más negros.

Al Dr. David Ramírez por acompañarme con la mayor disposición y calma posible.

A Abril Hernández por siempre tener algo nuevo que contarme y por preocuparse por mí.

A Gonzalo Paredes por ayudarme siempre con la mejor disposición posible.

Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica, LUCE ICAT UNAM por la caracterización de las muestras mediante las Técnicas de: fluorescencia y UV-vis para líquidos.

Al Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental, LUNA ICAT UNAM por la caracterización de las muestras mediante las Técnicas de: TOC y BET.

A CONACYT por otorgarme la beca con número de CVU 744273.

“... usted usa lo que aprende
y usa lo aprendido
para volverse lentamente sabio
para saber que al fin el mundo es esto
en su mejor momento una nostalgia
en su peor momento un desamparo
y siempre siempre
un lio...”

Curriculum

Mario Benedetti

“Cuando creíamos que teníamos todas las respuestas, de
pronto cambiaron todas las preguntas”

Mario Benedetti

Resumen— La fotocatalisis con luz visible es una alternativa prometedora para hacer frente a la presencia de contaminantes emergentes en las aguas residuales. Por esa razón, la síntesis de semiconductores nanoestructurados con banda angosta es un área en constante desarrollo. En los últimos años, muchos estudios se han centrado en la evaluación de la actividad fotocatalítica de Bi_2WO_6 para la oxidación y reducción de contaminantes en el agua, así como en el proceso de división del agua. Sin embargo, la generación de radicales OH^\bullet es bastante baja para este material, lo que representa una oportunidad para mejorar la actividad fotocatalítica de dicho material. La fabricación de heteroestructuras de tipo III, como todos los esquemas Z de estado sólido, representa una forma prometedora de aumentar significativamente el rendimiento de dichos materiales. Este trabajo propone la síntesis del esquema Z, $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ por una ruta de tres pasos. Inicialmente, el Bi_2WO_6 se sintetizó mediante el método solvotermal, usando nitrato de bismuto pentahidratado, tungstato de sodio y etilenglicol como disolvente. Luego, la superficie de Bi_2WO_6 se modificó mediante deposición de nanopartículas de plata metálica empleando fotodeposición. Finalmente, el esquema Z se completó después de la reacción con KBr mediante la precipitación del bromuro de plata. Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis, isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX), fotoespectroscopía de rayos X (XPS) y espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). La actividad fotocatalítica de las muestras se evaluó a través de la degradación y mineralización del antibiótico ciprofloxacino bajo irradiación con luz visible. Los resultados mostraron que la actividad fotocatalítica aumentaba a medida que se formaba el esquema Z. La actividad del soporte Bi_2WO_6 fue menor que la observada para los materiales $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ y $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$. La degradación del antibiótico fue 50% más alta que la obtenida para el soporte Bi_2WO_6 , mientras que la mineralización aumentó 30%. La actividad fotocatalítica mejorada podría estar asociada a la producción incrementada de radicales hidroxilo por los materiales modificados. Las propiedades semiconductoras se determinaron mediante ensayos electroquímicos, confirmando la función del esquema Z como heteroestructura de tipo III.

Palabras Clave- Wolframato de bismuto, fotocatalisis, esquema Z, tratamiento de aguas

Abstract—Visible light driven photocatalysis is a promising alternative to cope with the presence of emerging pollutants in wastewater. For that reason, the synthesis of nanostructured semiconductors with narrow band gap is an area under constant development. In recent years, many studies have focused on the evaluation of the photocatalytic activity of Bi_2WO_6 for the oxidation and reduction of pollutants in water, as well as in water splitting process. However, the generation of OH^\bullet radicals is quite low for this material, which represent an important window of opportunity for improving the photocatalytic activity of such material. The fabrication of type III heterostructures, such as all solid state Z schemes, could be a promising way to significantly increase the performance of such materials. This work proposes the synthesis of the Z scheme $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ by a three-step route. Initially, Bi_2WO_6 was synthesized by the solvothermal method, using bismuth nitrate pentahydrate, sodium tungstate and ethylene glycol as solvent. Then, the surface of Bi_2WO_6 was decorated by deposition of metallic silver nanoparticles through photodeposition. Finally, scheme Z was completed upon the reaction with KBr by the precipitation of silver bromide. The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), UV-vis diffuse reflectance spectroscopy, nitrogen adsorption-desorption isotherms, X-ray energy dispersion spectroscopy (EDX) and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES). The photocatalytic activity of the samples was evaluated via the degradation and mineralization of the antibiotic ciprofloxacin under visible light irradiation. The results showed that the photocatalytic activity increase as the Z scheme was formed. The activity of the Bi_2WO_6 support was lower than those observed for the $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ and $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ materials. Degradation of the antibiotic was 50% higher than that obtained for the Bi_2WO_6 support, while mineralization increased 30%. The enhanced photocatalytic activity could be associated to the increased production of hydroxyl radicals by the modified materials. The semiconducting properties were determined by electrochemical assays, confirming the function of the Z scheme as a type III heterostructure.

Keywords— Bismuth tungstate, photocatalysis, scheme Z, water treatment

Capítulo primero

Introducción

Los problemas de escasez energética y deterioro ambiental que enfrenta la humanidad han aumentado. En particular, la cada vez mayor ubicuidad de los llamados contaminantes emergentes en los cuerpos naturales de agua ha pasado a ser un tema de interés prioritario, debido a los efectos nocivos que estos causan en la flora y fauna expuestas. Por ende, resulta imperativo la búsqueda de soluciones sustentables a tal problemática.

En este sentido, se han desarrollado sistemas avanzados de tratamiento de agua para la remoción de sustancias contaminantes persistentes. De estos procesos, la fotocatalisis heterogénea es la más prometedora, ya que sobresale por su versatilidad, al ser efectiva para la remoción de contaminantes, la producción de energía a través de la disociación de la molécula de agua en H_2 y O_2 , y en la foto-reducción de CO_2 en combustibles orgánicos¹. En la fotocatalisis heterogénea, se emplea un semiconductor sólido expuesto a radiación electromagnética de longitud de onda apropiada para generar una serie de reacciones de oxidación-reducción en la interface sólido-líquido o sólido-gas. Uno de los fotocatalizadores de mayor uso es el TiO_2 , debido a su facilidad de síntesis, su baja toxicidad y bajo costo². Sin embargo, la fotoexcitación del par hueco-electrón del TiO_2 solo puede ser alcanzada mediante irradiación de alta energía, como mínimo, de luz UV-A ($\lambda < 370$ nm). Con la finalidad de aprovechar una región más amplia de la radiación solar incidente, una importante cantidad de estudios se han realizado para determinar el potencial fotocatalítico de semiconductores de bajo valor de brecha prohibida, como los materiales basados en óxido de bismuto. En comparación con el TiO_2 , estos semiconductores presentan una baja eficiencia fotocatalítica debido a: a) una rápida recombinación de los pares hueco-electrón, y b) una posición muy positiva del borde de la banda de conducción³⁻⁵. Otro material con bajo valor de brecha prohibida es el bromuro de plata, el cual muestra baja eficiencia fotocatalítica como consecuencia de su inestabilidad química. Con la finalidad de abatir estas desventajas, se ha encontrado⁶ que el contacto de bromuro de plata con nanopartículas metálicas de plata aumenta la estabilidad y con ello la actividad fotocatalítica.

Con el propósito de superar las dificultades antes mencionadas en los materiales de bajo valor de brecha prohibida, se ha planteado la formación de heteroestructuras⁷⁻¹⁰ formadas

por el acoplamiento de dos semiconductores. En comparación con sus componentes, las heteroestructuras poseen un potencial más negativo en la banda de conducción, un potencial más positivo en la banda de valencia y un mayor rango de absorción en la región visible del espectro electromagnético.

Como un caso particular de las heterouniones se encuentran los esquemas Z sólidos con mediadores electrónicos. Estos sistemas tienen como principio, el acoplamiento de dos semiconductores a través de la interacción con un material conductor, el cual hace las veces de mediador de electrones. Estudios previos han reportado que al emplear estructuras tipo esquema Z, el tiempo de vida del par hueco-electrón y la actividad fotocatalítica aumentan¹⁰⁻¹³ como efecto en la transferencia de los portadores de carga de un semiconductor hacia otro, lo cual se potencia mediante el uso de mediadores de electrones. Con base en lo antes expuesto, en este trabajo se busca la formación de una heteroestructura tipo esquema Z con mediador electrónico de estado sólido, en la cual se conjunten las cualidades de los materiales a base de bismuto, el bromuro de plata y las nanopartículas de plata (AgBr/Ag/Bi₂WO₆). Con lo anterior se pretende probar la eficiencia fotocatalítica de este esquema en la degradación y mineralización de compuestos orgánicos en un medio acuoso, empleando el proceso de fotocatalisis activada con luz visible.

Capítulo segundo

Antecedentes

2.1 Contaminantes emergentes en el agua

A partir de la década de 1990 se ha acrecentado el interés por estudiar el impacto causado por la presencia ambiental de los llamados «contaminantes emergentes» en agua, suelo y en la biota. Los contaminantes emergentes, nombrados así en el año de 1999 ¹⁴, son los residuos de compuestos químicos contenidos en productos de uso cotidiano, tales como fármacos, productos de aseo y cuidado personal, agentes desinfectantes, agentes tensoactivos, retardantes de flama, aditivos industriales, hormonas, entre muchos otros. Estas sustancias entran a los diferentes compartimientos ambientales en cargas pequeñas, pero continuas, a través de diferentes actividades antropogénicas, tales como el inadecuado tratamiento y disposición de las aguas residuales, los derrames industriales, los tiraderos a cielo abierto y los rellenos sanitarios mal diseñados o mal empleados ¹⁴. Esta clase de contaminantes es considerada emergente debido a que, a pesar de los distintos procesos de depuración por los que tiene que pasar el agua residual, no se consigue la completa eliminación de tales agentes, por lo que son continuamente liberados a los ambientes en donde se dispone del agua residual tratada, poniendo en riesgo de efectos impredecibles a los organismos expuestos.

Aunado a esto, no se cuenta aún con regulación alguna acerca de las precauciones, monitoreo y tratamiento de esta clase de contaminantes. ^{15,16}

Un copioso número de estudios de monitoreo de distintos contaminantes emergentes, se ha realizado en diferentes puntos del mundo, tales como Alemania, Holanda, Suiza, Italia, España, Estados Unidos, Canadá, Brasil y China ¹⁷, con la finalidad de caracterizar y catalogar las concentraciones de estos contaminantes emergentes en el agua para consumo humano. Los resultados muestran que la concentración de diferentes agentes contaminantes de esta clase depende de la región estudiada, el alcance de los sistemas de tratamiento del agua residual, el nivel de potabilización del agua para consumo humano y de las prácticas de consumo de la población. Se ha encontrado que en países desarrollados como: Alemania, Holanda, Suiza y Estados Unidos, el contenido de contaminantes emergentes es

mayor que en países en vías de desarrollo como: Brasil y México lo que es coincidente con su grado de industrialización ¹⁵.

Las trazas de sustancias farmacológicamente activas más comúnmente encontradas en los ambientes acuáticos son: los antiinflamatorios y analgésicos (paracetamol, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno, diclofenaco), los antiepilépticos (carbamazepina y primidona), los medicamentos para control de peso, los β -bloqueadores (atenolol, metoprolol y sotalol), los antidepresivos (fluoxetina, benzodiacepina), los antihistaminicos y los antibióticos (tetraciclinas, penicilina, sulfas y fluoroquinolas) ¹⁸.

Las características generales de estos medicamentos se enuncian a continuación ^{19,20}.

- Masa molecular < 500 daltons (Da)
- Pueden estar formados por largas cadenas de hidrocarburos con diferentes grados de saturación y anillos aromáticos, así como contener diferentes grupos funcionales.
- Moléculas polares con más de un grupo ionizable.
- Tiempo de persistencia ambiental de días a meses.
- Se encuentran en rangos de concentración de $\mu\text{g/L}$ o ng/L .

Los efectos causados por la presencia de trazas de contaminantes emergentes en el ambiente acuático se caracterizan por ser de carácter crónico, pues éstos se llegan a observar al paso de varias generaciones de individuos expuestos. Dichos cambios son principalmente atribuidos a aquellos agentes contaminantes con propiedades bactericidas, o cuya estructura química es similar a la de las hormonas naturales del cuerpo, lo que resulta en la disrupción del sistema endocrino²¹⁻²⁵. En el caso de las bacterias nativas de los cuerpos del agua y el suelo, la presencia de dosis sub-terapéuticas de fármacos lleva al desarrollo de resistencias a antibióticos, lo cual es especialmente preocupante cuando se trata de bacterias patógenas para el ser humano²⁶. Otra posibilidad es que dichas resistencias, ya sea como bacterias o directamente como material genético, migre por lixiviación hacia los acuíferos que son usados como fuentes de suministro para consumo humano.

Las nuevas políticas de gestión del agua contemplan el reúso del agua residual para diferentes actividades, entre ellas el consumo humano, por ende resulta de mayor

importancia desarrollar sistemas de tratamiento de agua exhaustivos, mediante los cuales sea posible eliminar por completo los contaminantes emergentes y sus intermediarios de las aguas residuales tratadas ^{27,28}.

El alto potencial que tiene la industria química para desarrollar nuevos agentes farmacéuticos y productos de aseo personal, en conjunto con la falta de una base teórica concreta acerca de los efectos que pueden causar sus residuos en el ambiente a corto, mediano y largo plazo, y la incapacidad de una remoción completa del ambiente mediante métodos convencionales de tratamiento de agua, incrementan la necesidad de una solución para la eliminación de estos contaminantes orgánicos de interés emergente en el agua.

Desde mediados del siglo pasado se ha reconocido la importancia de tratar el agua residual con la finalidad de evitar problemas de contaminación en los cuerpos naturales de agua y suelo, y con ello minimizar los riesgos a la salud humana y al ecosistema^{19,23,29-31}. Los sistemas convencionales de tratamiento de agua residual están diseñados para remover a la mayor parte de materia orgánica, cierta proporción de fósforo, así como sólidos suspendidos y organismos patógenos^{15,32-36}. Estos procesos no son capaces de eliminar de manera apropiada a los contaminantes emergentes, pues estos compuestos se encuentran en muy bajas concentraciones, poseen alta polaridad y solubilidad en agua y algunos tienen efectos nocivos en los microorganismos responsables de la depuración de agua en los sistemas de tratamiento biológicos^{1,15,26,29,33,37,38}. Para responder a este reto, se han desarrollado sistemas avanzados de tratamiento de agua que remuevan de esta clase de contaminantes en el agua residual tratada y en el agua para consumo humano.

2.2 Procesos de oxidación avanzada para la degradación de contaminantes emergentes

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son sistemas de tratamiento de agua que se basan en la generación de especies altamente oxidantes para la remoción de contaminantes inorgánicos y orgánicos persistentes, así como la inactivación de microorganismos patógenos³⁹. Entre la lista de procesos de oxidación avanzada sobresalen los siguientes: la ozonación, el tratamiento de agua asistido por ultrasonido (sonólisis), la reacción de

Fenton, y su variable foto-Fenton, el tratamiento directo por irradiación con luz UV y su variante con adición de peróxido de hidrógeno (UV/H₂O₂) y la fotocatalisis heterogénea, entre otros⁴⁰.

El proceso de la fotocatalisis heterogénea, mostrado en la Figura 2.1., tiene por objetivo incrementar la eficiencia de transformación de los contaminantes por fotólisis mediante la adición de un agente fotocatalizador sólido ⁴¹. La fotocatalisis heterogénea expone las siguientes ventajas sobre los sistemas de reacción en fase homogénea⁴²:

- Eliminación de los contaminantes emergentes en periodos cortos con bajas tasas de generación de sub-productos de degradación.
- Altas tasas de desinfección en lapsos cortos y bajo índice de recrecimiento de agentes microbianos.
- Empleo de bajas cantidades de fotocatalizador, posibilidad de recuperación y reutilización del mismo.
- Capacidad de realizar modificaciones en el fotocatalizador para su empleo bajo irradiación con luz visible.
- Conjunción de diferentes procesos de oxidación para la obtención de sistemas de purificación de agua más eficientes.

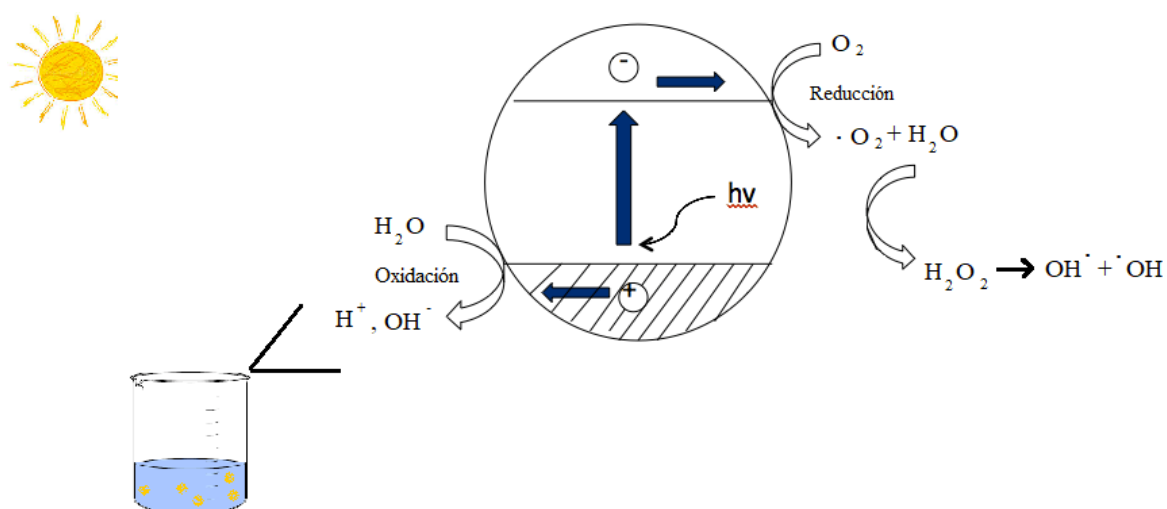


Figura 2.1. Esquema de la fotocatalisis heterogénea.

Debido a que en el agua se encuentra una gran variedad de contaminantes orgánicos disueltos, la eficiencia del proceso dependerá de parámetros clave, a saber: la especiación química del contaminante, el pH del medio, la concentración de oxígeno disuelto en el agua, la composición química de la matriz (el agua a ser tratada), la presencia concomitante de otros compuestos orgánicos ⁴². La especiación del contaminante y el pH del medio, Figura 2.2, I, modifican la carga en las moléculas orgánicas y la superficie del catalizador. La concentración de oxígeno disuelto en el agua, Figura 2.2, II, afecta la recombinación del par hueco electrón. La presencia de otros compuestos orgánicos en el agua, Figura 2.2, III, influye en la velocidad de reacción y en la competencia por sitios activos en la superficie.

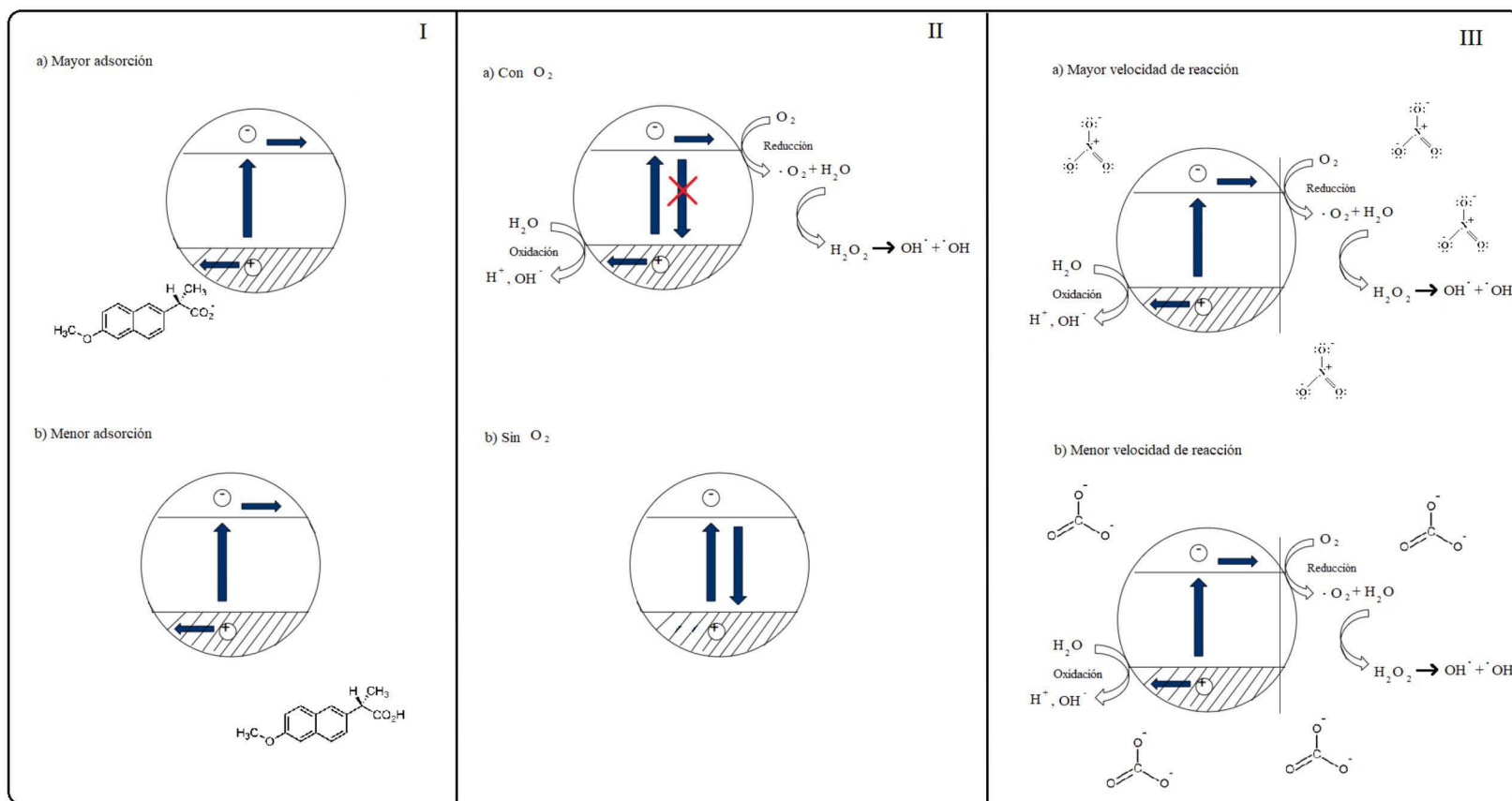


Figura.2.3 Parámetros clave en el proceso de fotocatalisis.

2.3 Propiedades de los materiales fotocatalíticos

Los materiales empleados como fotocatalizadores para la remoción de contaminantes orgánicos en el agua son, en su mayoría, semiconductores⁴³. Como se mostró en la Figura 2.2, tras la fotoexcitación de los materiales, ocurre la promoción de un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, formando con ello el par hueco-electrón. Estos portadores de carga migran hacia la superficie de la partícula de catalizador, ocasionando reacciones de oxidación y reducción con las especies químicas adsorbidas en las superficies cristalinas cristales⁴⁴, Figura 2.3.

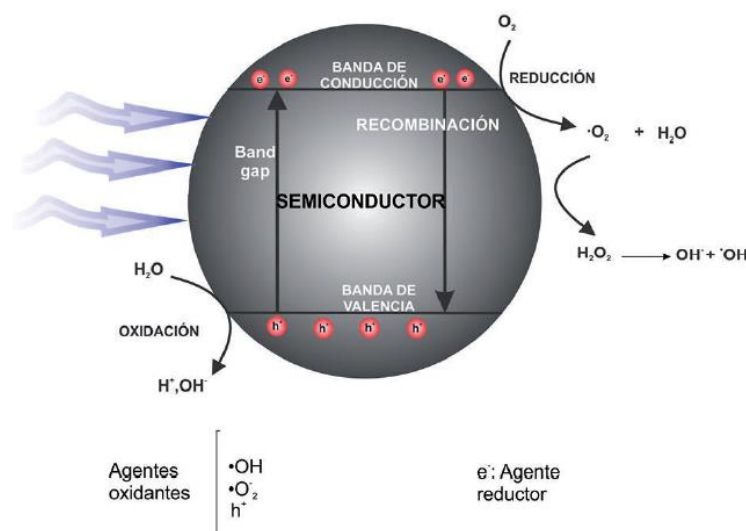


Figura 2.3. Representación esquemática del proceso de fotocatalisis mediada por un semiconductor⁴⁵

Los huecos foto-formados oxidan a las moléculas adsorbidas en la superficie del fotocatalizador y con ello generan especies altamente oxidantes, como se muestra en las ecuaciones 2.1 y 2.2⁴⁵.



Los radicales hidroxilo activados ($\cdot OH$) actúan como agentes oxidantes fuertes, mientras que los electrones foto-formados en la banda de conducción del semiconductor reaccionan con las moléculas de oxígeno adsorbidas en el semiconductor, para entonces producir

radicales superóxido ($\bullet O_2^-$) (ec.2.3). Estos radicales son rápidamente convertidos en peróxido de hidrógeno (ec.2.4) y posteriormente en radicales hidroxilo activados (ec.2.5) ⁴⁵.



La eficiencia de estas reacciones depende de diferentes factores, tales como: a) la absorción de la luz por parte del material semiconductor, b) la rápida separación del par hueco-electrón, c) la migración de los portadores de carga hacia la superficie del catalizador y d) la velocidad de recombinación de los portadores de carga ⁴⁶.

La activación del semiconductor por absorción de energía lumínica depende de su ancho de brecha prohibida. Este ancho así como la longitud de onda mínima necesaria para que se lleve a cabo la excitación de los electrones se puede determinar mediante la ecuación 2.6 ⁴⁷.

$$\text{band gap (eV)} = \frac{1240(\text{eV}\cdot\text{nm})}{\lambda(\text{nm})} \quad (\text{ec.2.6})$$

Donde *band gap* es el ancho de brecha prohibida y λ se refiere a la longitud de onda límite de absorción de luz por parte del semiconductor. Cuando el *gap* es menor a los 3.1 eV, el semiconductor puede ser excitado tras la absorción de luz visible e infrarroja para la generación del par hueco-electrón. En cambio, si el ancho de la brecha energética prohibida es mayor a los 3.1 eV, la fotoexcitación únicamente se da mediante la exposición a irradiación con luz UV.

Debido a que una de las perspectivas en el uso de los fotocatalizadores para la remoción de contaminantes en el agua es emplear la energía proveniente del Sol para la realización de los procesos de degradación, se ha optado por investigar la síntesis de materiales con bajo valor de banda prohibida ^{7,48,49}.

Para el proceso de formación del par hueco-electrón, así como para la recombinación del mismo, la característica de los semiconductores que debe ser tomada en cuenta es el

potencial de banda plana¹. Este parámetro se puede calcular mediante la teoría de la electronegatividad de Mulliken (ec. 2.7 y 2.8)⁵⁰.

$$E_{BC} = \chi_p - E^e - \frac{1}{2}E_g \quad (\text{ec.2.7})$$

$$E_{BV} = E_{BC} + E_g \quad (\text{ec.2.8})$$

En donde E_{BC} es la posición en el fondo de la banda de conducción y E_{BV} es la posición más alta en la banda de valencia, E_g es el valor de la banda prohibida del semiconductor, χ_p es la electronegatividad del material y E^e la energía de los electrones libres (≈ 4.5 eV). La generación del par hueco-electrón ocurre cuando la energía lumínica incidente en el semiconductor presenta un mayor nivel energético que el ancho de banda prohibida. Para ello, es necesario que el borde más bajo de la banda de conducción sea más negativo que el potencial redox de la formación de radicales H^+/H_2 y el punto más alto de la banda de valencia sea más positivo que el potencial redox de formación de $\text{OH}^-/\text{OH}^\cdot$, (V vs NHE), Figura 2.4.

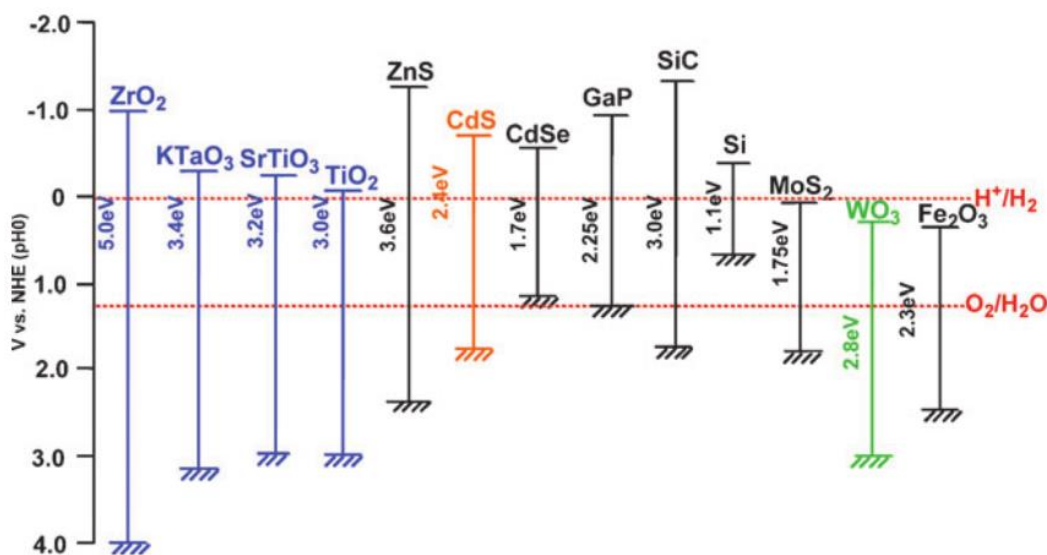


Figura 2.4. Posición del borde de banda plana para ciertos semiconductores, tomadas con un electrodo normal de hidrógeno (NHE) y en un sistema de vacío total (AVS)⁵⁰

¹ El potencial de banda plana es el voltaje aplicado a la barrera de potencial el cual no genera dobleces en la banda del semiconductor, y como consecuencia la carga neta en esta región es cero¹³¹

Debido a que en este trabajo existe especial interés en los semiconductores a base de bismuto, en la Figura 2.5, se muestra el potencial de banda plana para dichos materiales. En esta misma figura se observa que los compuestos BiOF , BiOCl , BiPO_4 y $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ muestran respuesta de activación únicamente bajo luz ultravioleta, en contraste los compuestos Bi_2WO_6 y Bi_2MoO_6 son los primeros compuestos a base de bismuto con una estructura de bandas que les permite la activación fotocatalítica bajo irradiación con luz visible^{5,51}.

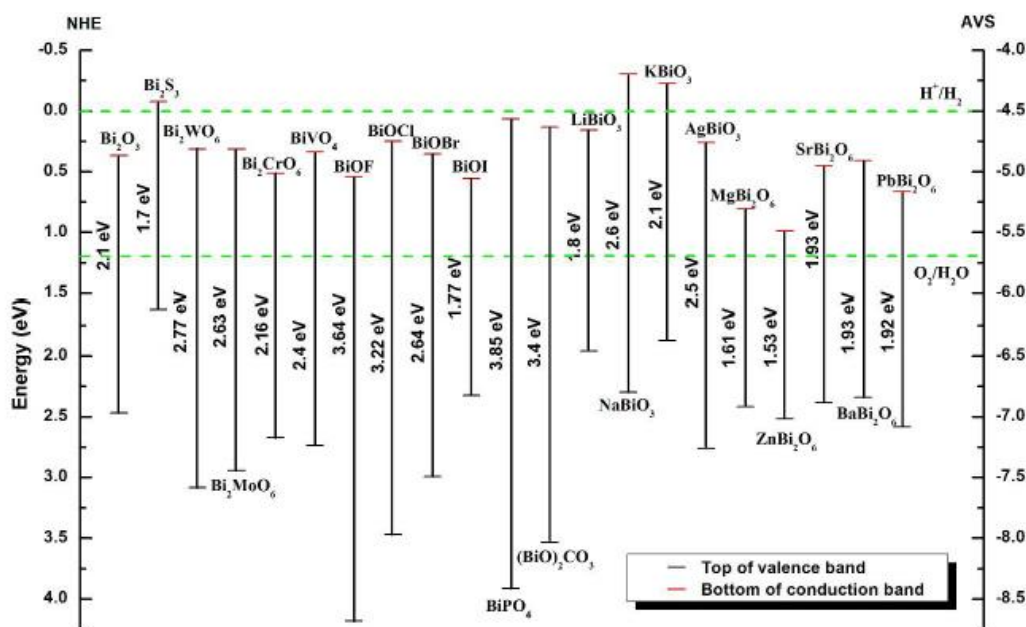


Figura 2.5. Posición del borde de banda plana para semiconductores basados en bismuto, tomadas con un electrodo normal de hidrógeno (NHE) y en un sistema de vacío total (AVS)⁴⁷

Aun cuando la posición de las bandas de los semiconductores es una característica importante en su fotoactivación, esta no es definitiva para alcanzar una elevada eficiencia fotocatalítica. Un ejemplo de ello son los materiales CdS y ZnO , los cuales poseen un ancho de brecha energética prohibida dentro del espectro de luz visible, no obstante, sufren de fotocorrosión, por lo que no son los mejores candidatos en la realización del proceso de fotocatalisis heterogénea en agua¹. Otro factor que influye en el desempeño fotocatalítico es la estructura cristalina y el tamaño de partícula del semiconductor. Es bien sabido que a mayor grado de cristalinidad es menor la cantidad de defectos en la red cristalina del

semiconductor y con ello incrementa la actividad fotocatalítica ¹, pues los defectos pueden actuar como centros de recombinación de electrones y huecos foto-generados⁵², llevando a la disminución de la actividad fotocatalítica. Si el material cuenta con pocos defectos en su estructura cristalina, la recombinación electrónica puede llegar a ser baja, aumentando con ello la concentración de portadores de carga en la superficie del cristal^{42,47,53}.

Por último, debido a que la fotocatalisis es un fenómeno de superficie, es de suma importancia que los materiales fotocatalíticos cuenten con gran cantidad de área expuesta, ya que esto implica mayor superficie de contacto con las moléculas disueltas en la fase líquida. Considerando que una mayor exposición de área se logra conforme se disminuye el tamaño del cristal, el interés de fabricar materiales semiconductores nanoestructurados para los procesos de catálisis es una de las metas de este trabajo ^{7,54-56}.

Típicamente, los materiales nanométricos se pueden clasificar en cuatro categorías, según su dimensionalidad (0D, 1D, 2D y 3D), Figura 2.6. La primera categoría (0D) comprende a los materiales con dimensionalidad reducida, en forma de partículas de tamaño nanométrico, o puntos cuánticos ⁵⁷. Los métodos de síntesis más frecuentemente empleados para obtener a estos materiales son: la condensación por gases inertes, las técnicas de aerosol, la precipitación de vapor y los líquidos o sólidos supersaturados. Estos materiales generalmente se emplean en dispositivos semiconductores y microestructuras como catalizadores.

En la segunda categoría se encuentran los materiales en los cuales la estructura de tamaño nanométrico está limitada a una región superficial delgada en un material de mayor dimensionalidad (1D). Este tipo de materiales pueden ser sintetizados mediante litografía de medios de sondas locales y procesos de precipitación superficial. El uso de estos materiales es principalmente en dispositivos electrónicos y computadoras cuánticas ⁵⁷.

En la tercera categoría se encuentran aquellos materiales en los cuales la estructura de tamaño nanométrico únicamente se da en una de sus dimensiones (2D), mientras que las otras dos dimensiones pertenecen a un material de mayor dimensionalidad, como por ejemplo monocapas y los nanorecubrimientos. Estos materiales se pueden fabricar mediante *sputtering* y depósito químico ⁵⁵.

La última categoría comprende a los materiales en los que ninguna de las dimensiones es nanométrica (3D). Sin embargo, aunque sean materiales de gran dimensionalidad se

encuentran constituidos en su totalidad por materiales de dimensiones nanométricas, como por ejemplo policristales y nanobobinas⁵⁷. Estos materiales suelen exhibir una red de poros al interior que dispone de elevada área específica y gran número de sitios activos expuestos, Figura 2.6.

Debido a que generalmente se trata de fotocatalizadores heterogéneos a los cuales se les soporta una fase activa, que ayuda al incremento de la fotoactividad, si se cuenta con una extensa superficie específica entonces la concentración de sitios activos podría ser de igual forma vasta. El acomodo de los sitios activos en la red de poros determina la adsorción de las especies a degradar en la superficie del catalizador, lo que a su vez rige las tasas de conversión de los diferentes productos y la probabilidad de que estos se desprendan de la superficie.

Un ejemplo de ello se da cuando, en las nanoestructuras, los poros del material son muy estrechos, afectando la velocidad de reacción y limitando la formación de productos de mayor tamaño que el diámetro del poro⁵⁸.

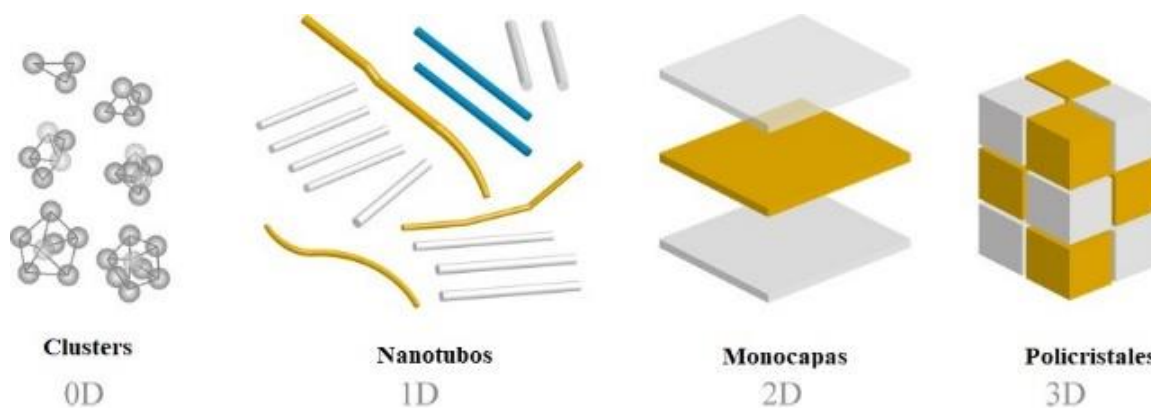


Figura 2.6. Clasificación de materiales nanométricos en función de sus dimensiones de los materiales nanoestructurado (0D, 1D, 2D y 3D)

2.4 *Materiales empleados en fotocatalisis heterogénea*

La mayoría de los materiales empleados como fotocatalizadores para la remoción de contaminantes orgánicos en el agua son semiconductores óxidos metálicos. Estos materiales se pueden clasificar con base en su valor de banda prohibida como: a) activos en

el espectro de luz visible (WO_3 , CeO_2 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , BiVO_4 , CdS) y b) materiales activos bajo irradiación de alta energía, como la luz UV (TiO_2 , ZnO , SiO_2 , Al_2O_3)⁴⁵.

Después del descubrimiento de la actividad fotocatalítica del TiO_2 , los materiales fotocatalíticos basados en este semiconductor han sido ampliamente estudiados. Sin embargo, estos materiales presentan únicamente fotoactivación bajo irradiación UV, por lo cual se han buscado nuevos materiales semiconductores que sean activos bajo luz visible. Los compuestos a base de bismuto han mostrado actividad fotocatalítica bajo irradiación con luz visible, debido a su valor de banda prohibida; consecuencia de la hibridación de los orbitales $2p$ del oxígeno y $6s$ del bismuto⁵⁹.

Óxidos multicomponente basados en bismuto. Estos materiales son óxidos híbridos, compuestos de Bi_2O_3 y otros óxidos metálicos (*e.g.* TiO_2 , WO_3 , V_2O_3 , Mo_2O_3), los cuales forman materiales como $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Bi_2WO_6 , BiVO_4 y Bi_2MoO_6 . Esos semiconductores generalmente presentan estructuras tipo láminas de aurivillius². En estos sistemas se espera que la presencia de un tercer ion cambie la configuración de la red cristalina, consecuencia de la modificación de los ángulos de enlace entre el oxígeno y el metal. Debido a esto el valor de la brecha prohibida oscila entre 2.3 y 2.7 eV. Estos semiconductores han resultado efectivos para la degradación de contaminantes orgánicos, tales como CHCl_3 , CH_3CHO , anaranjado de metilo y rodamina B en agua bajo irradiación con luz visible^{60,61}.

El **wolframato de bismuto (Bi_2WO_6)** tiene una estructura cristalina de perovskita en forma de láminas. La perovskita ideal, Figura 2.7., posee un arreglo tridimensional de octaedros, BX_6 , que comparten esquinas con los cationes *A* localizados en los intersticios cubo octaédricos.

² Las fases de Aurivillius pertenecen al grupo de las perovskitas laminares, con fórmula $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$. En esta familia, los bloques $\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ están alternados con capas Bi_2O_2 arregladas, como pirámides de base cuadrada, las cuales son rotadas 180° . A altas temperaturas, estos compuestos cristalizan en fase tetragonal, con los átomos de Bi rodeados por cuatro átomos de oxígeno y los cationes A con número de coordinación 12. En cambio a bajas temperaturas, esta estructura sufre distorsiones ortorrómbicas o monoclinicas que hacen girar a los octaedros en la capa perovskita. Haciendo que, los octaedros consecutivos roten en direcciones opuestas con lo cual el número de coordinación de los cationes cambia de 12 a 8⁶².

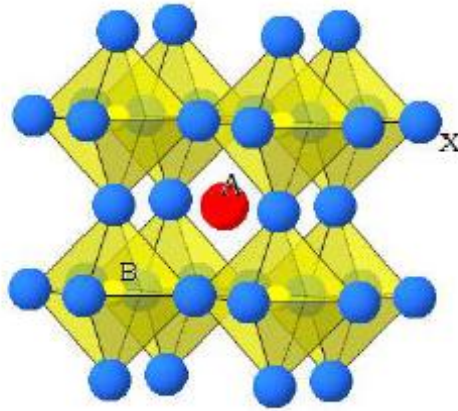


Figura 2.7. Estructura cristalina tipo perovskita ⁶²

Las perovskitas laminares se forman cuando la estructura básica de perovskita se repite, manteniendo el mismo arreglo y alternando con bloques o láminas de otro tipo de estructura. Para el caso del material Bi_2WO_6 , las láminas son de WO_6 (laminas dobles de $[\text{O}]^{2-}$, y láminas simples de $[\text{WO}_2]^{2+}$) y de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, Figura 2.8. Este tipo de arreglo cristalino hace que al wolframato de bismuto le corresponda una brecha energética prohibida³ de entre 2.6 y 2.9 eV.

La ocupación de las bandas del material Bi_2WO_6 se da principalmente por cuatro contribuciones. El estado más bajo de energía ocupado, está formado por las bandas de los orbitales $2p$ del oxígeno. La parte central de la banda ocupada está compuesta por los orbitales $6s$ y $6p$ del bismuto, $2p$ del oxígeno y $5d$ del wolframio. Mientras que el estado más alto de energía de la banda de valencia está compuesto por los orbitales $2p$ del oxígeno y los orbitales híbridos $6s$ del bismuto, y una pequeña contribución del orbitales $6p$ del bismuto. Finalmente, el fondo de la banda de conducción está formado por los orbitales $5d$ del wolframio y $6p$ del bismuto⁶³.

³ En una brecha energética prohibida de tipo indirecta, el máximo de energía en la banda de valencia se presenta en un valor de momento diferente al que se presenta el mínimo en la banda de conducción. Debido a ello es necesario la mediación de un fonón para que el electrón de la banda de valencia pueda pasar a la banda de conducción. En cambio, en una transición de banda prohibida directa, como el momento del máximo y el mínimo de la banda de valencia y conducción coinciden, y por ello no es necesaria la interacción de un fonón para que realizar la excitación de los electrones ¹³².

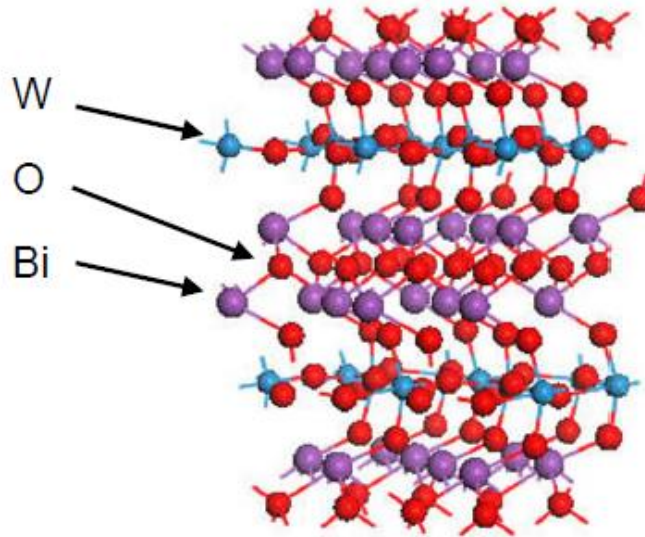


Figura 2.8. Estructura cristalina del wolframato de bismuto (Bi_2WO_6) ⁶⁴

El primer método de síntesis reportado para el material wolframato de bismuto se realizó en el año de 1999 mediante mecano-síntesis en estado sólido^{65,66}, dando como resultado tamaños de partícula considerablemente grandes y escasa área superficial. Debido a lo poco favorable de estas condiciones para el proceso de fotocatalisis heterogénea, se han empleado rutas alternas de síntesis, sol-gel, coprecipitación, ultrasonido, microondas, solvo/hidro-termal, con la finalidad de obtener Bi_2WO_6 nanoestructurado. De estos métodos de síntesis el más socorrido para la formación de micro-nano estructuras es el hidrotérmal-solvotérmal.^{3,53,67-71} Dependiendo de las condiciones de la síntesis, para el material wolframato de bismuto, tales como la temperatura, el pH, el tipo de precursores, el tiempo de reacción, entre otros, se ha reportado la obtención de diferentes características físicas: morfología (nanosferas, nanopartículas nanoflores y nanoláminas), Figura 2.9., valores de banda prohibida, tamaño de partícula y área superficial ⁵. En la, Figura 2.9., se observa que al emplear agua como medio de reacción y variar el pH de la solución, se obtienen distintas morfologías para el wolframato de bismuto. A su vez para el caso en el cual se emplea etilenglicol como medio de reacción no se han encontrado reportes en la literatura en los cuales se varíe el pH del medio.⁶⁵

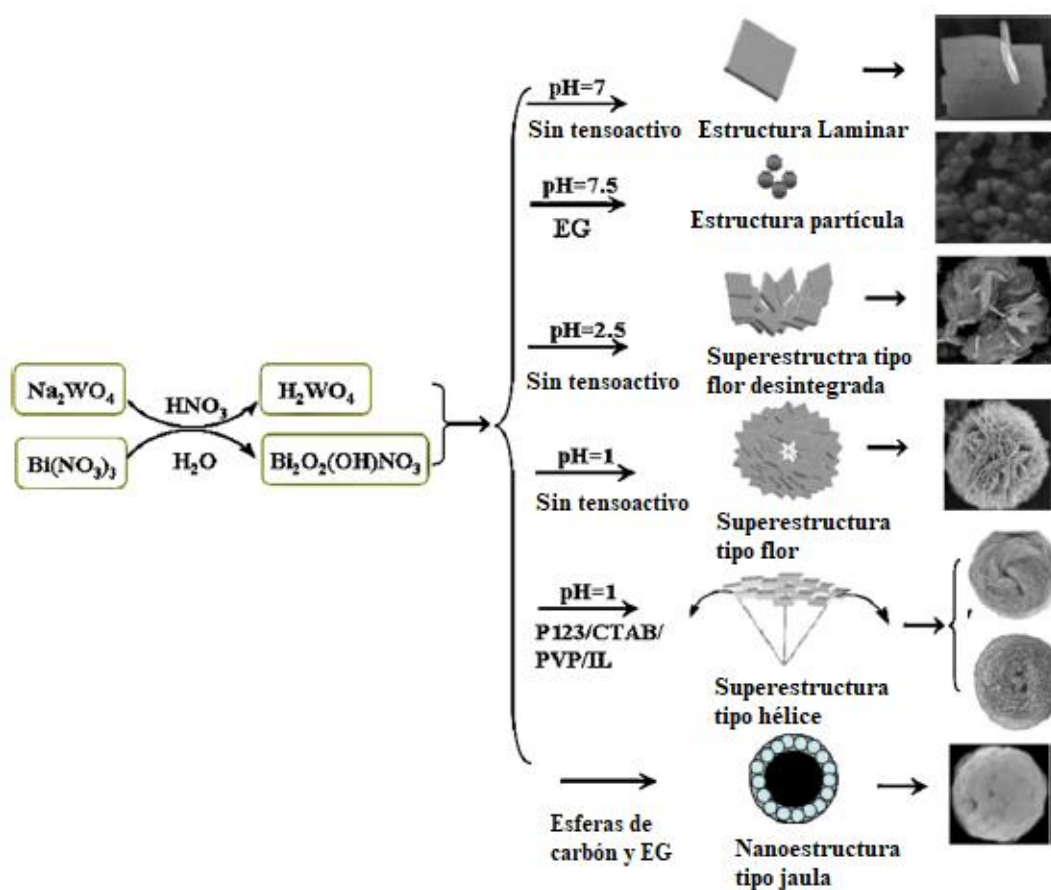


Figura 2.9. Diferentes morfologías del wolframato de bismuto (Bi_2WO_6), modificación⁷².

Debido a la estrecha relación entre la actividad fotocatalítica con el tamaño de poro la morfología y la estructura de los fotocatalizadores, las diferentes estructuras del wolframato de bismuto exhiben diferente actividad fotocatalítica. Con la finalidad de encontrar la morfología más eficiente para la degradación de moléculas orgánicas en agua, en la literatura se reportó el uso de diferentes estructuras de wolframato de bismuto para la degradación de RhB.^{65,73} En este estudio se encontró que la estructura tipo flor poseía meso y macro poros y por tanto la degradación de la molécula modelo por parte del wolframato de bismuto decrecía con respecto a la morfología de la siguiente forma: flor, flor desintegrada, tipo hélice y estructura tipo lámina.⁶⁵

A causa de que el wolframato de bismuto posee activación bajo radiación visible, diferentes morfologías y una síntesis accesible a comparación de otros materiales con bajo valor de banda prohibida a base de bismuto, este semiconductor ha sido ampliamente empleado en

fotocatálisis y fotoelectrocatalisis. En el caso particular de los procesos fotocatalíticos el wolframato de bismuto se ha empleado para la degradación de colorantes en agua, así como para la disociación de la molécula de agua para la obtención de hidrógeno.^{3,69}

En la, Tabla 2.1, se muestran los valores de energía de las bandas de conducción y de valencia, para compuestos a base de bismuto de entre ellos el wolframato de bismuto.

Fórmula general	Compuestos	E _G (eV)	E _{BC} (eV)	E _{BV} (eV)
Bi _x MO _y	Bi ₂ O ₃	2.6-2.9	0.16	2.76
	Bi ₂ S ₃	1.3-1.7	0.17	1.47
	Bi ₂ WO ₆	2.6-2.9	0.43	3.03
	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ , Bi ₂ Ti ₂ O ₇ , Bi ₁₂ TiO ₂₀	2.5-2.7	0.21	2.71
	Bi ₂ MoO ₆	2.3-2.7	0.21	2.71
	BiVO ₄	2.4-2.5	0.34	2.74
	Bi ₂ O ₂ CO ₃	3.1-3.3	0.31	3.41
	BiOF	3.6	0.6	4.2
BiOX	BiOBr	2.6	0.41	3.01
	BiOI	1.8-1.9	0.57	2.36
	BiOCl	3.5	0.15	3.65
ABiO ₃	NaBiO ₃	2.6	-0.29	2.31
	KBiO ₃	2.1	-0.2	1.9
	LiBiO ₃	1.8	-0.18	1.98
	AgBiO ₃	2.5	0.28	2.78

Tabla 2.1. Valores para las energías de las bandas de conducción, valencia y prohibida para los compuestos a base de bismuto^{47,74}

Para mejorar la eficiencia fotocatalítica del wolframato de bismuto se ha reportado en la literatura^{44,65,75,76} dos caminos a seguir: el depósito de compositos y el dopaje.

Para el caso de los compositos se ha probado el acoplamiento con otros semiconductores o metales como el Fe₃O₄, PtCl, C₆₀, AgBr, CoO₄, TiO₂ y Ag.

El bromuro de plata es un material que convencionalmente se emplea en fotografía, debido a su alta fotosensibilidad en el espectro de luz visible^{6,77,78}. Por ende, recientemente ha atraído la atención para su utilización como fotocatalizador bajo este tipo de radiación. No

obstante, la desventaja principal de este semiconductor es su inestabilidad, pues puede fototransformarse en un lapso de tiempo muy corto ⁷⁸.

Estudios previos han reportado la estabilidad de este semiconductor al estar en contacto con nanopartículas metálicas de plata ⁷⁸, al grado de no presentar fotodescomposición. Aunado a esta propiedad de las nanopartículas de plata, otra de las ventajas que presentan y que ha sido reportada^{7,79,80} es que al emplearse como mediadores electrónicos o como componente de la fase activa, el tiempo de recombinación del par hueco-electrón aumenta⁵³.

2.5 Modificación de las propiedades de los semiconductores para incrementar su fotoactividad

La eficiencia de las reacciones fotocatalíticas depende de tres pasos principales, a saber⁷⁶:

- La foto-generación del par hueco-electrón mediante la absorción de energía lumínica.
- La separación y migración de los portadores de carga desde el seno del cristal hacia la superficie de la partícula.
- La reacción de oxidación-reducción en la superficie del fotocatalizador.

Debido a que la eficiencia fotocatalítica depende principalmente de la termodinámica de estos procesos en su conjunto, resulta complicado que un solo semiconductor reúna todas las cualidades para realizar el proceso de fotocatalisis de manera eficiente. Es por ello que, con la finalidad de aumentar la actividad fotocatalítica de los materiales semiconductores, se han planteado diferentes estrategias de ingeniería de materiales para obtener especies híbridas con mayor actividad ⁷⁶.

Una de las alternativas que se ha planteado para la mejora de la eficiencia fotocatalítica es dopar los semiconductores mediante la introducción de trazas de elementos ajenos a la red atómica del material semiconductor. El objetivo de esta modificación es el de establecer estados electrónicos en la brecha energética prohibida, generando así un acortamiento de la misma ⁴⁹. Lo que se espera con esta modificación, es que los electrones presentes en los estados intermedios formados por el dopaje, reduzcan la energía necesaria para la activación fotocatalítica. El dopaje de semiconductores puede realizarse empleando

especies metálicas y no metálicas. Algunos estudios reportan el uso de átomos de Si, Ce, Ni, Fe y otros metales como agentes dopantes de semiconductores en procesos de fotocatalisis ⁴⁹. Al estudiar el desempeño de átomos no metálicos como agentes dopantes, se ha encontrado que el dopaje de la titania con átomos de N, B, C, S y F incrementa la absorción de luz en la región visible del espectro electromagnético ⁸¹. Sin embargo, como la actividad fotocatalítica depende de un conjunto de factores, además del ancho de brecha prohibida, el dopaje de los semiconductores resulta en ocasiones insuficiente para la degradación fotocatalítica de moléculas orgánicas recalcitrantes en agua ⁶².

Otros procesos de modificación de semiconductores para el incremento de su actividad fotocatalítica es la formación de heteroestructuras, a través del acoplamiento de dos o más semiconductores. Con ello se pretende mejorar la transferencia de portadores de carga, disminuyendo la recombinación del par hueco-electrón, y extendiendo el rango de absorción óptica por el acoplamiento de dos materiales con una diferente distribución de bandas ⁶². La heterounión más simple está conformada por un semiconductor tipo p y otro tipo n, Figura 2.10. La configuración de las bandas de los semiconductores en este sistema es tal que las bandas de conducción y de valencia del semiconductor tipo p poseen un potencial más alto que las bandas del semiconductor tipo n, con ello se genera una diferencia de potencial entre las dos especies. El mecanismo de este sistema es tal, que al ocurrir la fotoexcitación, los electrones del semiconductor p migran hacia el semiconductor n, conducidos por el contacto del campo eléctrico formado entre la heterounión. Este movimiento deja al semiconductor tipo p con deficiencias de electrones, las cuales actúan como portadores de carga positiva, mientras que el semiconductor tipo n cuenta con abundancia de portadores de carga negativa. De esta manera, los portadores de carga negativa migran a la superficie del semiconductor tipo n para reducir a las especies que se encuentren adsorbidas. Simultáneamente, los huecos del semiconductor tipo p realizan la oxidación de las especies en la superficie cristalina. Este funcionamiento consigue incrementar la separación de cargas y el tiempo de vida del par hueco-electrón foto-generado ⁵².

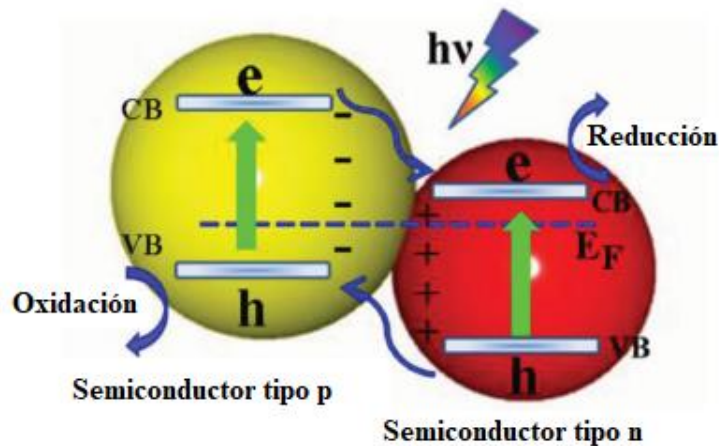


Figura 2.10. Heterounión tipo n-p⁷⁶

Otro tipo de acoplamiento de materiales semiconductores previamente estudiado es la estructura tipo esquema Z. Estos sistemas tienen como principio básico a la fotosíntesis natural, Figura 2.11, ya que al contar con dos pasos en la formación de los pares hueco-electrón, el proceso fotocatalítico es más eficiente.

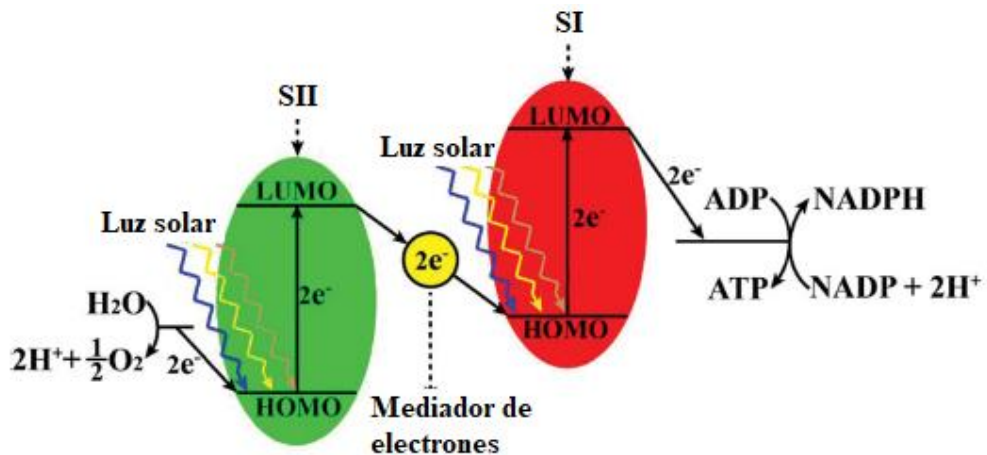


Figura 2.11. Representación de esquema Z para fotosíntesis natural ⁷⁶

El proceso de transferencia de portadores de carga ocurre de la siguiente forma. Mediante la fotoexcitación inducida en el semiconductor II (SII), los electrones del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) llegan al orbital desocupado más bajo (LUMO). Posteriormente, estos electrones son transferidos, mediante el mediador de electrones, al orbital HOMO del semiconductor I (SI). Los electrones presentes en el HOMO del SI son también fotoexcitados, llegando al LUMO del SI y finalmente emigran a la superficie del

sistema para reducir a las especies adsorbidas. De manera simultánea, ocurre la oxidación de las moléculas de agua adsorbidas, por parte de los huecos en el HOMO del semiconductor SII. Como se muestra en la Figura 2.11, las heteroestructuras en esquema Z son capaces de generar huecos altamente oxidantes y electrones altamente reductores ⁷. El empleo de esquemas Z en la fotocatalisis heterogénea permite el aprovechamiento de la luz visible de manera más eficaz. En particular, en los esquemas Z con mediadores de electrones⁴, además de aumentar el rango de absorción de luz, se disminuye la recombinación del par hueco electrón y con ello se ocasiona que el transporte de cargas en la interface sea más eficiente, a comparación de aquellos esquemas que no disponen de mediador⁸².

Los esquemas Z se caracterizan en tres grupos ⁵²:

- Con mediadores de transporte de carga redox
- Sin mediadores electrónicos
- Con mediador electrónico de estado solido

El esquema Z con mediadores de transporte de carga redox cuentan con dos semiconductores en forma de heteroestructura, Figura 2.12, y un mediador de transporte de carga que facilita el transporte entre ellos. Este mediador es generalmente un ion disuelto en una solución acuosa ⁸².

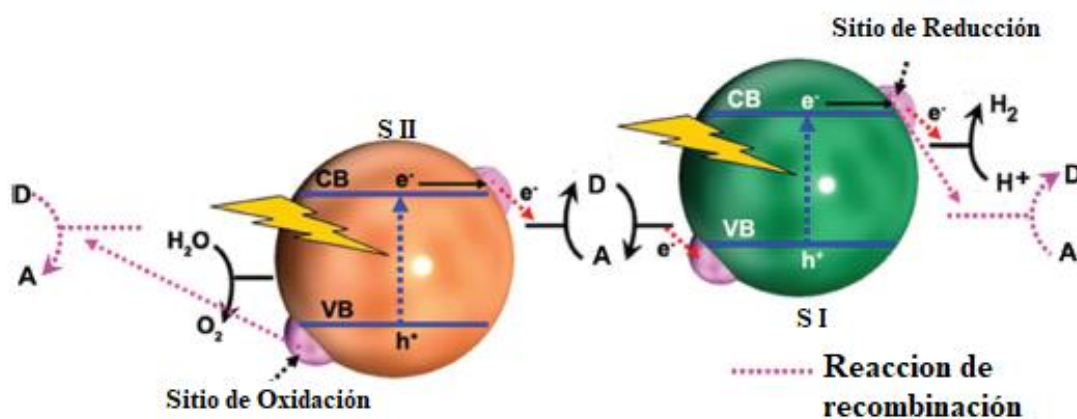
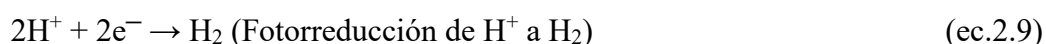


Figura 2.12. Esquemas Z con mediadores de transporte de carga redox ⁷

⁴ Los mediadores de electrones pueden ser iones disueltos en una solución acuosa, nanopartículas de metales nobles o grafeno que tienen como función ser un intermediario para volver más eficaz el transporte de cargas entre los dos semiconductores ^{4,7,52,78,83-87}.

El mecanismo de funcionamiento del esquema Z con mediadores de transporte de carga redox ocurre de la siguiente forma. Al suministrar energía fotónica al sistema, el semiconductor II (SII) se excita, generando los pares hueco-electrón. Los electrones fotogenerados migran hacia la superficie cristalina y participan en dos procesos que ocurren de manera simultánea. El primero es la reducción de las especies químicas adsorbidas (ec.2.9), como la molécula de agua. El segundo proceso es la oxidación de los donadores de carga, convirtiéndolos en especies aceptoras (ec.2.10). Esta última reacción posibilita la formación de los aceptores de electrones (A) en la solución mediadora. El proceso de reducción ocurre únicamente en el periodo durante el cual la solución mediadora de cargas exhibe mayoría de donadores (D), y se da por terminado cuando la concentración de aceptores (A) alcanza un nivel crítico ⁸³.



A su vez, consecuencia de la incidencia de radiación electromagnética en el semiconductor II, (SII) ocurren dos reacciones. En la primera de ellas, los electrones fotoexcitados reducen al aceptor de electrones, regresándolo a su forma de donador de electrones (ec.2.11). Mientras que en la segunda reacción, los huecos oxidan el agua hasta formar oxígeno molecular (ec.2.12)⁸². La capacidad de oxidación del oxígeno molecular disminuye conforme aumenta la concentración de donadores (D) en la solución mediadora de carga ⁸³.



La simultaneidad de los procesos de formación de oxígeno e hidrógeno molecular es sumamente difícil, ya que en ambos fotocatalizadores se realizan reacciones de recombinación del par hueco-electrón ⁵². Por ende, para la formación de un esquema Z con mediadores de electrones eficiente, se busca la construcción de un sistema de alta selectividad, que reduzca al máximo posible las reacciones de recombinación del par

hueco-electrón ⁸⁴. Reportes en la literatura indican que esto se puede lograr si se cuenta con un mediador de electrones que no incentive la recombinación electrónica y que simultáneamente posea la ventaja de un eficiente transporte de cargas ⁸². Sin embargo, también se ha estudiado como posibilidad, para la disminución de la recombinación, la generación de sistemas que no cuenten con mediadores electrónicos, como los esquemas Z directos.

En el esquema Z directo, Figura 2.13, los dos semiconductores que conforman el sistema se encuentran en contacto de tal manera que el potencial de la banda de conducción del semiconductor II (SII) está relativamente más abajo que el de la banda de conducción del semiconductor I (SI) ⁷⁶. Por tanto, al ocurrir la fotoexcitación, los electrones del semiconductor SII migran al semiconductor SI para recombinarse con los huecos formados en este ⁵².

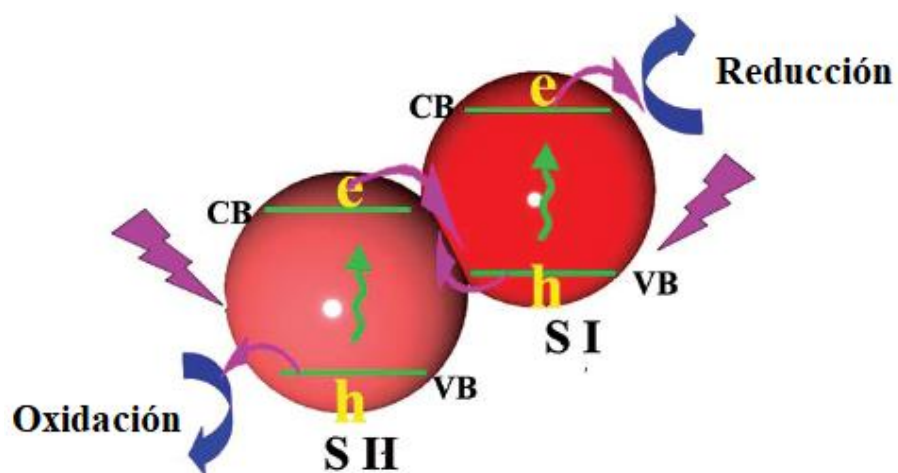


Figura 2.13. Esquema Z directo o sin mediadores electrónicos ⁷⁶

El mecanismo de este sistema maximiza la separación de las cargas, ya que facilita la transferencia de electrones desde la banda de conducción del semiconductor I hacia la banda de valencia del semiconductor II y el transporte de huecos en sentido opuesto. Ello aumenta el tiempo de vida de los portadores de carga e incrementa la eficiencia fotocatalítica ⁷⁶. Sin embargo, al poner en contacto los dos semiconductores, la superficie de reacción en la heterounión disminuye y con ello el transporte de portadores de carga en la interfase. Aunado a ello, puede ocurrir la formación de centros de recombinación de los portadores de carga en la heterounión ⁵². Los esquemas Z sin mediadores de electrones pueden trabajar en ambientes líquido-sólido y gas-sólido, por lo cual se emplea tanto en

fotoreducción de CO_2 , como en degradación de moléculas orgánicas en agua y en la producción de hidrógeno ⁵².

Con el fin de aumentar el desempeño fotocatalítico de los esquemas Z se presenta el uso de mediadores de electrones, los cuales se caracterizan por contar con una elevada electronegatividad y función trabajo, así como alta conductividad eléctrica. Ejemplos de estos aditivos son las nanopartículas de metales nobles (Ag, Au), óxido de grafeno e incluso moléculas de ADN. Las ventajas de emplear estos mediadores electrónicos radican en una importante disminución de la recombinación electrónica, sin sacrificar la absorbancia de los fotocatalizadores ^{7,52,60,80,85-88}. A este tipo de sistema se le conoce como esquema Z con mediadores electrónicos de estado sólido ⁷⁶ Figura 2.14.

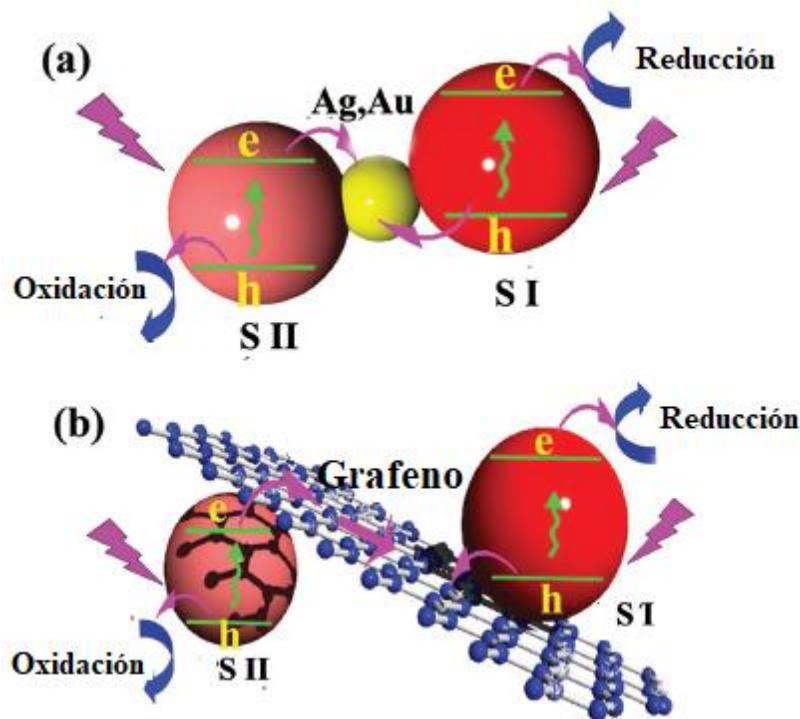


Figura 2.14. Esquema Z directo con mediadores electrónicos de estado sólido a) nanopartículas metálicas de oro, y b) grafeno ⁷

Al realizarse la fotoexcitación del material, los electrones de la banda de valencia del semiconductor II migran hacia la banda de conducción del mismo. Una vez en la superficie, los electrones foto-generados viajan hacia la banda de conducción de los mediadores de electrones en estado sólido (Ag, Au, grafeno), donde son trasladados a la banda de valencia

del semiconductor I (SI). Posteriormente, los electrones que se encuentran en la banda de valencia del semiconductor SI, son fotoexcitados hacia la banda de conducción y migran a la superficie. Los huecos foto-formados en el SII pueden oxidar a las especies adsorbidas, o recombinarse con los electrones inyectados desde el mediador electrónico ^{7,56,76}. Al final de estas reacciones se cuenta con huecos altamente oxidantes en el SII y electrones con un elevado potencial de reducción en la banda de conducción de SI. El mecanismo de migración electrónica en los semiconductores modificados con nanopartículas metálicas se debe al fenómeno de trampa de electrones, el cual se muestra en la Figura 2.15.

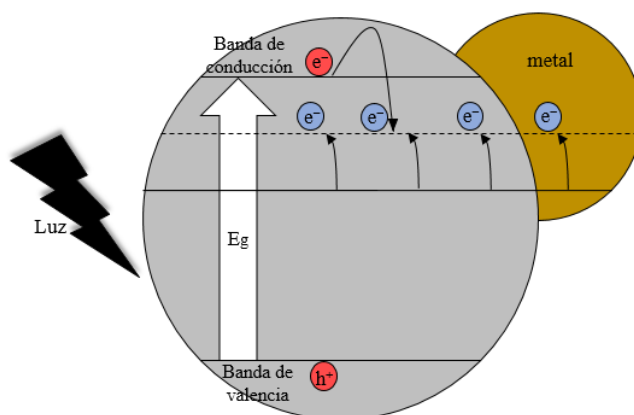


Figura 2.15. Equilibrio de carga en el nivel de Fermi de un semiconductor modificado en superficie ⁴²

El funcionamiento de dicha trampa se basa en la atracción de los electrones foto-formados desde la superficie del semiconductor hacia la banda de conducción de las nanopartículas metálicas, paralelamente se crea la barrera de Schottky⁵ en la heterounión de los materiales, impidiendo el regreso de los electrones hacia la banda de conducción del semiconductor. Esto disminuye la recombinación del par hueco-electrón y por ende aumenta la eficiencia fotocatalítica ⁸⁹. El efecto de trampa de electrones se debe al cambio que ocurre en el nivel de Fermi existente entre el semiconductor y las nanopartículas metálicas. Esta transformación disminuye la diferencia de potencial entre el nivel de Fermi y la banda de conducción del semiconductor, facilitando la acumulación de electrones en el metal noble y

⁵ La barrera de Schottky es una barrera de energía potencia que se forma debido a los electrones que se encuentran en la unión de semiconductor y un metal. La altura de esta barrera de potencial depende del tipo de semiconductor y metal que estén formando la heterounión ¹³³

elevando el nivel de Fermi hasta un nuevo estado de equilibrio, cercano a la banda de conducción del semiconductor, Figura 2.15⁸⁹.

Igualmente, las nanopartículas metálicas presentan un ensanchamiento en la absorción de la luz visible, lo cual se conoce como efecto de la resonancia del plasmón superficial (SPR) ⁸⁶. El plasmón de superficie es la vibración colectiva de los electrones de valencia, causado por la incidencia de la luz. Esto ocurre cuando la frecuencia de los fotones coincide con la frecuencia natural de oscilación de los electrones de la superficie y al mismo tiempo es contraria a la fuerza de restauración del núcleo⁴⁷ , Figura 2.16. Este funcionamiento produce un campo eléctrico cercano a la superficie del material, que puede ser hasta 1,000 veces más grande que el campo eléctrico incidente, lo cual genera una velocidad de formación del par hueco electrón 1,000 veces mayor a la observada en otras regiones de la nanopartícula.

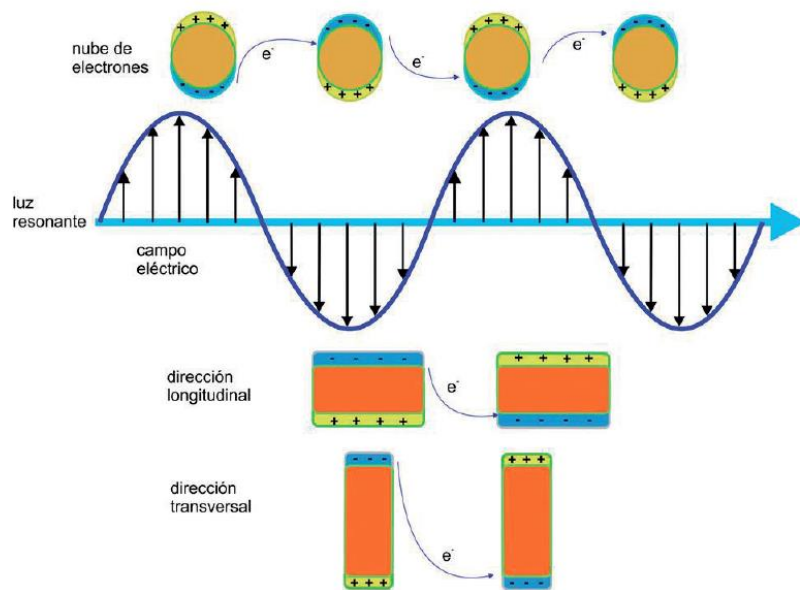


Figura 2.16. Representación esquemática de la resonancia superficial del plasmón en nanopartículas de metales nobles (esquema superior), direccionalidad de la transferencia de electrones en nanopartículas metálicas con diferente morfología (esquema inferior) ⁴⁵

2.6 Síntesis materiales semiconductores en esquemas Z

Los esquemas Z son una heteroestructuras complejas, mayormente de tipo *core-shell* (núcleo-coraza)^{52,90,91}, lo cual demanda en su construcción a una secuencia de métodos de síntesis. Con base en la sucesión de procesos de síntesis habrá cambios en la morfología, el ancho de brecha prohibida y el arreglo cristalino de la heteroestructura. Estas modificaciones influyen de manera directa en la eficiencia fotocatalítica de los semiconductores. Con base en lo anterior, se desea lograr la conjunción de distintos métodos de síntesis que faciliten la formación de un esquema Z que posea las características que permitan realizar un proceso fotocatalítico más eficiente^{48,76,92,93}.

La construcción de los esquemas Z se consigue mediante dos tipos de procedimientos de síntesis, por un lado, los procesos *top-down* (métodos físicos) y por el otro, las metodologías *bottom-up* (métodos químicos)⁹⁴. No obstante, dadas las desventajas que se presentan para la síntesis de estructuras *core-shell*, empleando métodos físicos, generalmente se prefiere emplear medios químicos⁹⁴.

Una de las vías de síntesis de mayor uso es el método de síntesis solvotermal. Este procedimiento alude a una reacción heterogénea que tiene lugar en un medio líquido –si se trata de agua, recibe el nombre de hidrotermal–, a temperaturas y presiones por encima del punto de ebullición de la fase líquida (>1 atm y por encima de los 100°C).

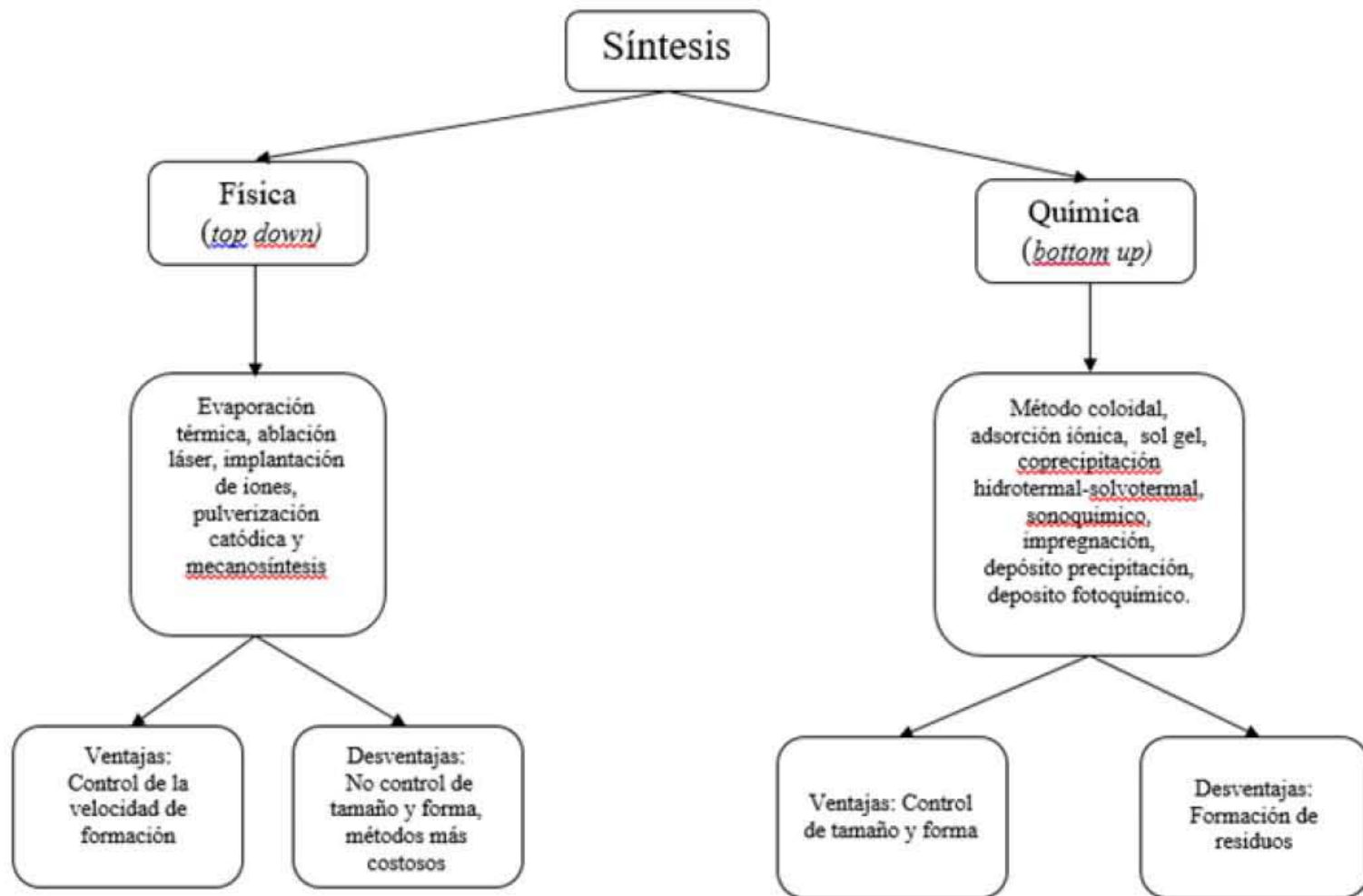


Figura 2.23. Esquema de los posibles métodos de síntesis para esquemas Z.

Con el fin de preservar al disolvente en estado líquido, el proceso hidrotérmal se realiza en un recipiente cerrado de teflón, dentro de una autoclave de acero inoxidable, Figura 2.18.^{92,95}. Bajo condiciones solvotermales, algunas propiedades de los disolventes, como su densidad, viscosidad y el coeficiente de difusión cambian de manera radical, ocasionando que el proceso de difusión y la reactividad química de los reactivos aumenten, facilitando así la formación y rápida cristalización de los materiales deseados. Es por ello que, a comparación de algunos otros métodos de síntesis, no es necesario un post tratamiento térmico para la formación de los cristales⁹⁶.

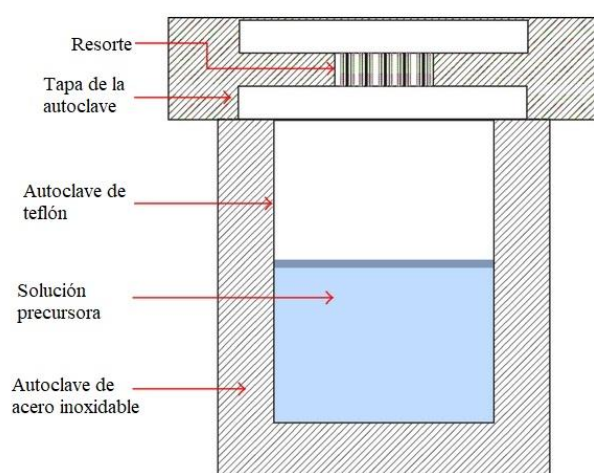


Figura 2.18. Esquema de una síntesis solvotermal.

Las ventajas que presenta el método de síntesis solvotermal sobre otros son las siguientes⁹⁷:

- Obtención de compuestos con elementos que poseen estados de oxidación que difícilmente se consiguen. Como el óxido de cromo ferromagnético (IV), la hollandita de molibdeno o el compuesto ferromagnético $YCu_3Mn_4O_{12}$.
- Los reactivos no solubles bajo condiciones normales de temperatura y presión son solubilizados debido a las condiciones de presión y temperatura de la síntesis.
- Posibilidad de formación a bajas temperaturas de fases cristalinas metaestables.
- Permite la cristalización de forma controlada y homogénea.

- Posibilita la modificación en los parámetros de síntesis, temperatura, tiempo de reacción, solvente, que permiten la transformación de la forma y el tamaño de cristal.

Otra alternativa para la formación de heteroestructuras basadas en la decoración en superficie con nanopartículas metálicas, es el método de depósito fotoquímico o fotodepósito. En este procedimiento, los cationes metálicos se depositan en el soporte y son reducidos mediante la interacción con fotoelectrones. La ventaja principal de esta síntesis reside en que no es necesario hacer un tratamiento térmico posterior, ya que el metal es reducido y cristalizado en la superficie mediante irradiación UV⁹⁸. En este sentido, la formación de heteroestructuras tipo esquema Z se posibilita al obtener nanopartículas metálicas soportadas en la superficie de semiconductores soporte.

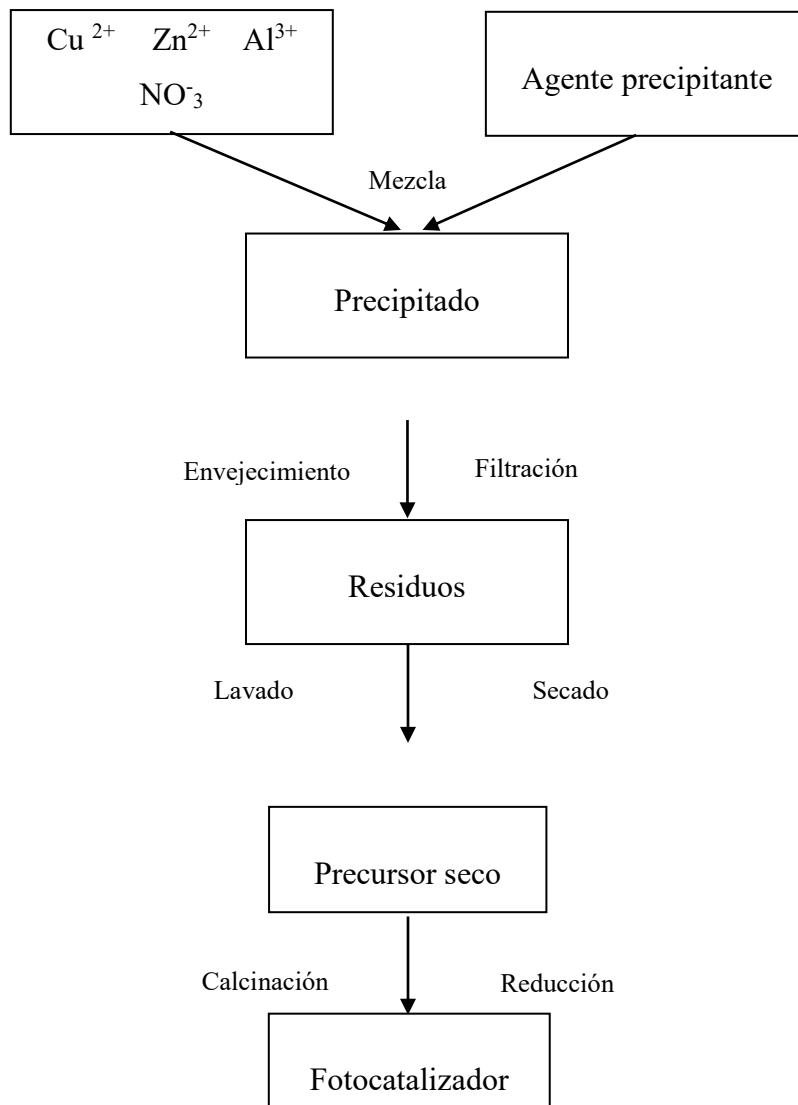


Figura 2.19. Esquema de los pasos involucrados en la síntesis por el método de coprecipitación adaptación de⁹⁹

Una vez depositadas las nanopartículas metálicas se lleva a cabo la formación del segundo semiconductor a través del proceso de precipitación química. En este método de síntesis se hace reaccionar simultáneamente a los precursores de la fase activa y el soporte, logrando que la fase activa del catalizador quede en la superficie del material del soporte; en este caso, las nanopartículas metálicas. En el esquema que se muestra en la Figura 2.19, se observan los pasos involucrados en la síntesis mediante precipitación.

2.7 Uso de heteroestructuras en esquemas Z para la purificación de agua

El uso de materiales heteroestructurados en esquemas Z para la purificación de agua ha sido estudiado principalmente en la degradación de colorantes^{77,100–103}, obteniendo como resultado una mejor eficiencia de fotodegradación en comparación con sus contrapartes individuales⁷. A continuación, se presenta un compendio, Tabla 2.2, de la eficiencia de degradación que presentan algunos materiales esquemas Z para contaminantes orgánicos en el agua.

Semiconductor I	Semiconductor II	Actividad	Horas	Irradiación	Degradación (%)
CdS	TiO ₂	Azul de metileno	2:00	UV	78
CaFe ₂ O ₄	WO _{3λ}	CH ₃ CHO	48:00	UV	99
AgCl	H ₂ WO ₄ •H ₂ O	Anaranjado de metilo	4:00	Lámpara fluorescente	87
AgBr	BiOBr	Rodamina B	0:44	UV-vis	99
AgI	AgBr	Anaranjado de metilo	0:16	UV-vis	97
AgCl	TaON	Rodamina B	2:20	UV	97
AgI	Ag ₃ PO ₄	Anaranjado de metilo	0:18	UV-vis	84
AgCl	Bi ₂ O/TiO ₃₂	Rodamina B	0:05	UV	82
RGO	AgCl	Azul de metileno	1:00	Lámpara LED	99
AgCl	α/β- Bi ₂ O ₃	Rodamina B	0:30	UV	99

Tabla 2.2. Algunos de los esquemas Z empleados para la fotodegradación de contaminantes orgánicos en agua⁷

A pesar de que el uso de heteroestructuras tipo esquemas Z parece ser una de las opciones más prometedora en el desarrollo materiales fotocatalíticos eficientes, debido a que incrementan el tiempo de vida del par hueco-electrón y fomenta la generación de especies altamente oxidantes y reductoras, el manejo de estas heterouniones en la degradación de contaminantes emergentes en agua es un tema que no ha sido profundizado aún, en virtud

de que existe una gran variedad de materiales que se pueden sintetizar y a la diversidad de contaminantes emergentes que existen.

El material Bi_2WO_6 es un semiconductor tipo n, que fue propuesto como fotocatalizador alternativo al óxido de titanio, debido a su desempeño fotocatalítico en el espectro de luz visible. No obstante, una de las desventajas de este material es que el tiempo de recombinación del par hueco-electrón es muy corto comparado con el del TiO_2 ^{3,48,68}. Por otro lado, el AgBr es un semiconductor sumamente fotosensible en el espectro de luz visible^{6,77,78}, sin embargo, este material también presenta gran fotoinestabilidad en lapsos de tiempo muy cortos.⁷⁸

Conociendo que en estudios previos se ha reportado la estabilidad del AgBr al estar en contacto con nanopartículas metálicas de plata⁷⁸, al grado de no presentar fotodescomposición. En este trabajo se eligió para la formación del esquema Z a los semiconductores wolframato de bismuto (Bi_2WO_6) y bromuro de plata (AgBr), así como nanopartículas metálicas de plata como mediadores de electrones.

Al elegir estos tres componentes para la formación de una heteroestructura tipo esquema Z $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Ag}/\text{AgBr}$, se espera que se mejore la transferencia de cargas, se disminuya la recombinación electrónica y se aumente el rango de fotoactivación en el espectro de luz visible^{10,47,62,76}, para con ello incrementar la eficiencia de degradación de los contaminantes orgánicos en el proceso de fotocatalisis.

Capítulo tercero

3.1 Hipótesis del trabajo

Considerando que los semiconductores AgBr y Bi₂WO₆ son fotocatalizadores activos bajo irradiación con luz visible, se espera obtener un efecto sinérgico al conformar un esquema Z con estos semiconductores, y nanopartículas de plata como mediadores de electrones, ello para la degradación y TOC del antibiótico ciprofloxacino en agua.

3.2 Objetivo general

Evaluar la eficiencia del esquema Z (*AgBr/Ag/Bi₂WO₆*) en la degradación fotocatalítica del antibiótico ciprofloxacino en agua bajo irradiación con luz visible.

3.3 Objetivos particulares

Desarrollar un método de síntesis apropiado para la obtención del esquema Z (*AgBr/Ag/Bi₂WO₆*) y caracterizar a los materiales obtenidos para corroborar el acomodo de los tres elementos en el composito.

Determinar la eficiencia fotocatalítica del esquema Z en función de la mineralización del antibiótico ciprofloxacino en agua con luz visible.

Capítulo cuarto

Metodología.

En este capítulo se detallan los métodos a través de los cuales se obtuvieron las heteroestructuras AgBr/Ag/Bi₂WO₆, así como la descripción de las técnicas de caracterización física, química, óptica, electroquímica y fotocatalítica realizadas a los materiales. La actividad fotocatalítica del material fue seguida por medio de la degradación del colorante azul de metileno, para evaluar la actividad de las diferentes partes del composito, y posteriormente se probó la degradación y mineralización del fármaco ciproflouxacino con el material heteroestructurado bajo irradiación con luz visible.

4.1 Síntesis

Obtención de Bi₂WO₆

La síntesis del semiconductor wolframato de bismuto (Bi₂WO₆) se llevó a cabo a través de la ruta solvotermal^{3,53,68,70,93,103-105}. Para esta síntesis se preparó una disolución de 3.298 g de Na₂WO₄•2H₂O (Sigma Aldrich, pureza ≥ 99%) en 160 ml de etilenglicol, la cual se mantuvo en agitación hasta lograr la completa disolución. Simultáneamente, se preparó una disolución de 9.701g de Bi(NO₃)•5H₂O (Sigma Aldrich, pureza ≥ 98%) en 18 ml de etilenglicol. Esta última se agregó gota a gota a la solución del precursor de tungsteno. Con la finalidad de conocer el efecto del pH en el proceso de síntesis, el paso anterior se repitió tres veces variando el valor de pH, de tal manera que se obtuvieron tres muestras del material, sintetizadas a valores de pH de 3, 5 y 7. El ajuste del valor de pH se consiguió mediante la adición, gota a gota, de una solución 50 mM de KOH. En cada una de estas muestras se obtuvo una suspensión de color blanco, la cual se mantuvo en agitación durante una hora. Las suspensiones resultantes se vertieron en un reactor de teflón, el cual fue colocado dentro de una autoclave de acero inoxidable, para ser calentadas a 180°C durante doce horas. Transcurrido este lapso, la autoclave se dejó enfriar de manera natural a temperatura ambiente. Una vez frío, el material sólido fue segregado por centrifugación a 10,500 rpm durante 5 minutos, luego se lavó varias veces con agua caliente para eliminar el

remanente orgánico y se secó al vacío durante dos horas a 80°C. Los polvos recolectados presentaron una coloración beige-amarillo.

Obtención de Ag/Bi₂WO₆

El depósito de nanopartículas de plata sobre el wolframato de bismuto (Ag/Bi₂WO₆) se realizó mediante el proceso de foto-reducción^{3,10,53,68,92,102}. Para ello, se prepararon tres dispersiones de 1 g de Bi₂WO₆ en 100 ml de agua, luego a cada una de ellas se agregó una cantidad determinada de nitrato de plata (AgNO₃, Sigma Aldrich, pureza ≥ 99.0 %), a saber, 0.1700, 0.5070 y 0.8400 gramos (9, 18 y 35 % m/m). Las dispersiones con el precursor de plata se mantuvieron en agitación durante 30 min en total oscuridad. Posteriormente, se llevó a cabo la irradiación con luz UV-A, a 365 nm, empleando una lámpara de 13.5 W durante 75 min. Tras la irradiación, los materiales fueron recuperados mediante centrifugación a 10,500 rpm durante 5 min, y se realizaron cuatro lavados con agua, seguidos de secado en vacío a 80°C durante dos horas. Los polvos resultantes mostraron una coloración grisácea.

Adicional a la carga teórica de plata soportada, se realizaron pruebas de optimización de depósito a través de la variación del tiempo de reacción. En este paso se probaron los tiempos de foto-reducción de 60, 75, 120, 150 y 180 min, empleando para ello los mismos pasos descritos previamente.

Obtención de AgBr/Ag/Bi₂WO₆

La formación del material esquema Z se logró a través de la precipitación de AgBr en la superficie de las nanopartículas metálicas de plata soportadas sobre el Bi₂WO₆. Para este paso se prepararon tres dispersiones de 0.250 g del material Ag/Bi₂WO₆ en 50 ml de agua; estas fueron sonicadas durante 5 min para lograr la ruptura de los agregados formados. Simultáneamente, se prepararon tres disoluciones de bromuro de sodio (NaBr, Sigma Aldrich, pureza ≥ 99.0 %) en 10 ml de agua. La masa agregada de la sal fue variada para lograr cargas en peso de AgBr correspondientes a 13.7%, 28.6% y 44.4% (*i.e.* 0.0514, 0.1285 y 0.257 g, respectivamente). Las soluciones de NaBr fueron agregadas gota a gota en las suspensiones de Ag/Bi₂WO₆, dejándose en agitación durante una hora en total oscuridad. Transcurrido este tiempo, los materiales se lavaron y se dejaron secar durante

24 horas al vacío. Los polvos obtenidos presentaron una coloración amarilla y fueron almacenados en viales de color ámbar, bajo condiciones de vacío y oscuridad.

4.2 Caracterización

Identificación de las fases cristalinas por difracción de rayos X (DRX)

La identificación de las fases cristalinas para los diferentes materiales sintetizados se realizó a través de la técnica de difracción de rayos X de polvos (DRX). En este análisis, se empleó un equipo Bruker-AXS, modelo D8 Advance, el cual se encuentra en el Laboratorio de rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. En este análisis se empleó radiación emitida por una lámpara de Cu-K α , con longitud de onda de 1.5406 Å. El análisis se realizó empleando una ventana de 10 a 70° 2 θ , a un paso de 0.02° y con un tiempo entre cada paso de 0.4 s.

Caracterización de la morfología y la composición química por microscopía electrónica de barrido (SEM)

La determinación de la morfología y la composición química de los compuestos se realizó por medio de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de dispersión de rayos X (EDS). Estos análisis se efectuaron en un equipo JEOL modelo JSM 5600 LV, equipado con una sonda para EDS, ubicado en el Laboratorio Central de Microscopía en el Instituto de Física de la UNAM. Para este estudio, los materiales se depositaron en una cinta de carbón sobre un porta-muestras de aluminio; posteriormente, el porta-muestras se colocó en la platina del microscopio, obteniéndose las micrografías para distintos aumentos (10, 100 y 1000 veces). El equipo operó al vacío, con un voltaje de aceleración de 20 kV.

Determinación del área específica por BET

La determinación del área superficial específica de los materiales se llevó a cabo mediante el algoritmo de Brunauer, Emmet y Teller (BET) de adsorción de nitrógeno. Para ello, se empleó un equipo Autosorb-1 Quantachrome Instruments, situado en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental del Instituto de Ciencia y Tecnología de la

UNAM. Muestras de 200 mg se secaron y desgasificaron al vacío, a temperatura ambiente, durante 24 horas. Posteriormente, se obtuvieron las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a una temperatura de -196°C .

Composición química por ICP-OES

La determinación cuantitativa de la masa de plata depositada sobre el wolframato de bismuto se hizo mediante el análisis elemental por la técnica de plasma de acoplamiento inductivo acoplado a un espectrofotómetro de emisión óptico (ICP-OES). Para este análisis se emplearon 50 mg de muestra, los cuales se digirieron con 5 ml de ácido nítrico concentrado, a una presión máxima de 20 bar. El ciclo de digestión asistida se efectuó en un equipo de microondas EPA 30151 A, bajo una rampa de calentamiento de 5°C durante 5.5 minutos, hasta alcanzar los 175°C . Esta temperatura se mantuvo durante cuatro minutos y medio, para posteriormente dejar enfriar por 30 minutos. A continuación, la muestra se filtró y se llevó a una disolución en ácido nítrico 5% v/v. Por último, se realizó el análisis de composición elemental de plata en un equipo Óptima 8300.

Determinación del espectro de absorbancia por espectroscopía de reflectancia difusa (UV-VIS)

La determinación del espectro de absorbancia y el plasmón superficial de los materiales, se obtuvo mediante espectroscopía de reflectancia difusa en polvos. El análisis se realizó usando un espectrofotómetro Shimadzu 2600, acoplado a una esfera de integración, el cual se encuentra en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Caracterización de las especies químicas por fotoespectroscopía de rayos X (XPS)

El análisis de las especies químicas de los materiales sintetizados se realizó mediante la técnica de fotoespectroscopía de rayos X, en un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X modelo K-Alpha de Thermo Fisher Scientific, ubicado en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnología del Instituto Politécnico Nacional. El análisis se efectuó empleando una fuente de luz monocromática $K\alpha$ (1486.6 eV) y una presión base en la cámara analítica de 1×10^{-9} Torr. Con la finalidad de obtener un tamaño de diámetro de punto de la muestra de 400 μm se microenfocaron los rayos X en la fuente y se emplearon

los lentes en modo estándar. Los espectros de alta resolución se obtuvieron al emplear energías de 160 y 40 eV para cada paso. Estos espectros se deconvolucionaron usando la función Gaussian-Lorenziana y una línea base tipo Shirley.

Determinación de radicales •OH por espectroscopía de fluorescencia

La determinación de la generación de radicales •OH por los semiconductores se evaluó mediante el espectro de fluorescencia del ácido 2-hidroxil tereftálico.

Se preparó una disolución de 0.02 g de NaOH y 0.0207 g de TA (ácido tereftálico) en 250 ml, esta disolución se llevó a un reactor de vidrio de doble cara, con capacidad de 250 ml. El reactor fue conectado a un recirculador de agua, para mantener una temperatura constante de 25°C. Se agregó una masa de 125 mg del semiconductor a estudiar, a continuación la suspensión se dejó en agitación durante 30 min en oscuridad para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. Transcurrido ese tiempo, se encendió la fuente de luz –lámpara de Xenón PHILLIPS de 25 W, con un rango de longitud de onda de 350 a 800 nm– La suspensión iluminada fue agitada vigorosamente durante 1 hora, lapso durante el cual se tomaron muestras de 8 ml tras 30 y 60 min de irradiación, así como al inicio de la reacción.

El análisis de los espectros se realizó empleando el Fluorolog situado en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica en el Instituto de Ciencias y Tecnología de la UNAM.

Caracterización electroquímica

Las mediciones electroquímicas se realizaron en un sistema de análisis ubicado en el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA) del Instituto Politécnico Nacional. El sistema consiste en una celda convencional de tres electrodos: en donde un electrodo Ag/AgCl/3 M KCl= 0.210 V/SHE se empleó como referencia, una varilla de grafito (99.9995 % de pureza) como contraelectrodo y las películas de los materiales analizados (Bi_2WO_6 , Ag/ Bi_2WO_6 y AgBr/Ag/ Bi_2WO_6 sobre ITO) como electrodo de trabajo. Los experimentos se realizaron en una solución acuosa 0.03 M de NaClO_4 , previamente burbujeada con nitrógeno para eliminar el oxígeno

disuelto. La estimación del potencial de banda plana de los materiales se realizó mediante gráficas de Mott-Schottky.

Pruebas de actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se evaluó midiendo el porcentaje de degradación de azul de metileno, así como la degradación y TOC de ciprofluoxacino. La primera se empleó como indicador de la actividad fotocatalítica de los componentes del composito, mientras que ciprofluoxacino fue empleado como molécula de prueba para el esquema Z completamente ensamblado, y las variaciones del mismo. Todas las pruebas de actividad fotocatalítica se realizaron en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental en el Instituto de Ciencias y Tecnología de la UNAM.

Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de doble cara, con capacidad de 250 ml. El reactor fue conectado a un recirculador de agua, para mantener una temperatura constante de 25°C. 250 ml de solución del compuesto de prueba (5 ppm de azul de metileno y 30 ppm de ciprofluoxacino) fueron colocados en la cámara de reacción y saturados con aire mediante el burbujeo de un flujo de 100 ml/min. Una masa de 125 mg del fotocatalizador probado se adicionó en cada prueba, seguido de la agitación de la suspensión durante 30 min en oscuridad para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción del compuesto orgánico sobre el fotocatalizador. Transcurrido ese tiempo, se encendió la fuente de luz –lámpara de Xenón PHILLIPS de 25 W, con un rango de longitud de onda de 350 a 800 nm– La suspensión iluminada fue agitada vigorosamente durante 5 h, lapso durante el cual se tomaron muestras de 8 ml tras 30, 60, 120, 180, 240 y 300 min de irradiación, así como al inicio de la reacción.

Todas las muestras tomadas fueron pasadas a través membranas de nitrocelulosa, con diámetro de poro de 0.45 μm , Las muestras obtenidas se analizaron para determinar tanto la degradación de las moléculas modelo como el contenido de carbono orgánico total a lo largo de la reacción, a fin de determinar el grado de mineralización del compuesto.

Análisis instrumental

La tasa de degradación de azul de metileno y ciprofloxacino se obtuvo mediante el análisis por espectroscopía de absorción UV-visible en líquidos, con ayuda de un equipo Cary 5000 Agilent Technologies, el cual se encuentra en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica, en el Instituto de Ciencias y Tecnología de la UNAM.

La determinación de la tasa de mineralización del antibiótico ciprofloxacino se realizó mediante la medición del carbono orgánico total empleando un equipo TOC-LCSH/CPH de la marca Shimadzu, el cual se encuentra en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental, en el Instituto de Ciencias y Tecnología de la UNAM.

Capítulo Quinto

Resultados y discusión

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en las distintas caracterizaciones realizadas a los materiales sintetizados, junto con una discusión sobre las posibles causas del comportamiento encontrado en cada una de ellas. Inicialmente, se exhiben los resultados de la caracterización del material Bi_2WO_6 sintetizado bajo diferentes condiciones de pH, así como la degradación de la molécula azul de metileno bajo irradiación con luz visible. Posteriormente, se presentan los resultados de la caracterización del material wolframato de bismuto modificado en superficie con nanopartículas metálicas de plata, al igual que la degradación fotocatalítica de las moléculas azul de metileno y ciprofloxacino bajo irradiación con luz visible. Por último, se muestran los resultados de caracterización para la heteroestructura $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, así como la degradación y mineralización fotocatalítica del antibiótico ciprofloxacino empleando luz visible.

Caracterización

5.1 Bi_2WO_6

Difracción de rayos X

El análisis mediante difracción de rayos X se utilizó para determinar la fase cristalina y el tamaño de cristalita del wolframato de bismuto, el cual fungió como material soporte para la heteroestructura. Para este estudio se decidió variar el valor de pH en la síntesis, con la finalidad de examinar los cambios que resultan de esta variación. La obtención de la fase cristalina pura se logró bajo condiciones solvotermales a valores de pH de 3, 5 y 7. De igual forma, se probaron condiciones de pH de 1 y 9; sin embargo, bajo estos escenarios no ocurrió la formación del wolframato de bismuto. En el medio ácido extremo no se logró la precipitación del compuesto, mientras que bajo condiciones de básicas se observó la formación de fases mixtas. Esto último se atribuye al exceso de radicales OH^- en la solución precursora, lo cual inhibe la formación de ácido tungstico en la reacción química mostrada en la ec 5.1^{65,67}, impidiendo así la conformación del Bi_2WO_6 .



Por otro lado, en un medio de acidez extrema, el compuesto Bi_2WO_6 no precipitó debido a que la poca adición de NaOH , modificó la interacción entre los iones de la solución precursora e imposibilitó la formación del intermediario $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{NO}_3$ en la reacción (ec5.2 y 5.3)



En la Figura 5.1 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos para los materiales Bi_2WO_6 sintetizados bajo diferentes condiciones de pH. La fase cristalina en los tres difractogramas corresponde a un arreglo ortorrómbico, que se puede indexar a la ficha (JCPDS No. 73 – 1126), y al cual corresponden parámetros de red, $a = 5.46 \text{ nm}$, $b = 16.43 \text{ nm}$ y $c = 5.44 \text{ nm}$. En esta misma figura se observa que no hay presencia de trazas de otros compuestos, indicando la obtención de una fase cristalina pura.

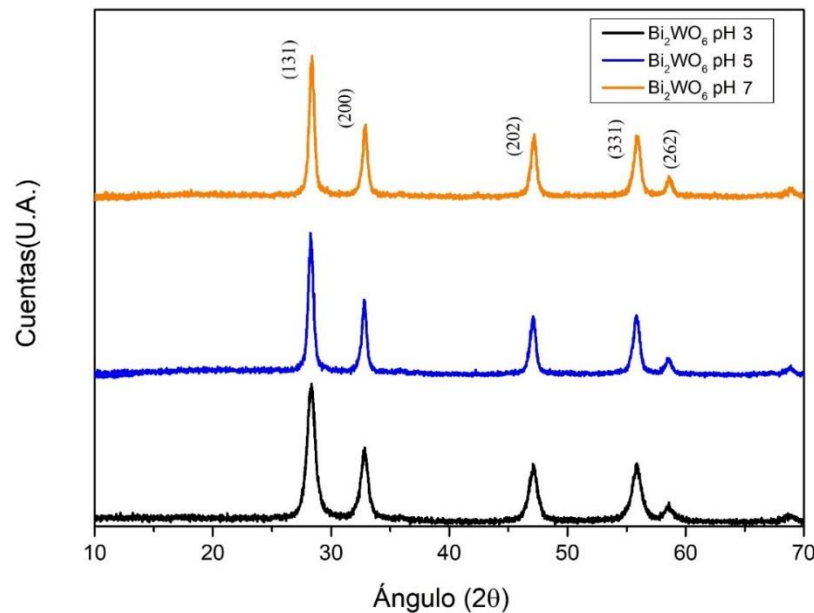


Figura 5.1. Difractogramas obtenidos para los materiales de wolframato de bismuto sintetizado a diferentes valores de pH.

En los tres difractogramas se presenta la misma fase cristalina, con una variación en el ancho de pico relacionada al valor de pH empleado en la solución precursora. Este cambio

indica una diferencia en el tamaño de cristal y por ende en la cristalinidad de la muestra. Para el cálculo del tamaño promedio de cristalita se empleó la ecuación de Scherer (A.1.), empleando como parámetro el ancho del pico de mayor intensidad en cada difractograma mediante una función gaussiana. A partir de este análisis se encontró que, al obtener wolframato de bismuto bajo condiciones de síntesis ácidas, el ancho del pico principal aumenta, logrando con ello una reducción en el tamaño del cristal (ver Tabla 5.1). De tal manera que el tamaño promedio de la cristalita disminuye con la disminución del valor de pH, obteniendo el menor diámetro de partícula -6.85 nm- al emplear un valor de pH = 3. En contraste, el tamaño de cristalita se ve doblado cuando las condiciones neutras primaron en la síntesis.

Material	Plano principal	Ancho a la mitad del pico (°)	2θ	Tamaño promedio del cristal (nm)
Bi ₂ WO ₆ , pH 3	131	1.25	28.25	6.85
Bi ₂ WO ₆ , pH 5	131	0.70	28.3	12.23
Bi ₂ WO ₆ , pH 7	131	0.625	28.37	13.7

Tabla 5.1. Valores obtenidos para el tamaño de cristal del wolframato de bismuto

Comparando al material obtenido a un pH de 7 con el reportado en la literatura sintetizado mediante la vía solvotermal y al mismo valor de pH ¹⁰⁶ se encuentra que el material obtenido en este trabajo presenta mayor cristalinidad, lo cual indica que es posible la formación de wolframato de bismuto con alto grado de cristalinidad y un tamaño pequeño de cristalita empleando etilenglicol como disolvente en condiciones neutras. Debido a que la cantidad de defectos en la red cristalina disminuye conforme aumenta el grado de cristalinidad y el tamaño de la cristalita, lo cual a su vez ocasiona que la recombinación del par hueco-electrón disminuya, el contar con un semiconductor con alto grado de cristalinidad es de suma importancia para incrementar la eficiencia fotocatalítica.

Caracterización morfológica por microscopia electrónica de barrido (SEM)

Con base en lo reportado en la literatura ^{65,70,107,108}, arquitecturas tridimensionales con forma de flor son comúnmente obtenidas al emplear el método de síntesis hidrotérmal. Estas estructuras, debido a su elevada área superficial y reducida tasa de recombinación de los pares hueco-electrón, son conocidas por su elevada actividad fotocatalítica. En este estudio, se probó de manera inicial la ruta de síntesis hidrotérmal (*i.e.* empleando agua como disolvente en la reacción), con lo cual se obtuvo la formación de fases cristalinas mixtas, una baja tasa en la formación de estructuras tridimensionales; y, en vez de ello, la formación de estructuras 0D y 1D con baja reproducibilidad. Posteriormente, se empleó la ruta solvotérmal, usando etilenglicol como disolvente, a diferentes valores de pH, esto con la finalidad de estudiar la morfología y las modificaciones dadas en función del pH de la síntesis, Figura 5.2.

En las imágenes de la izquierda de la Figura 5.2 se advierte que los tres materiales presentan morfología de partícula, lo cual sugiere que, cuando la reacción de síntesis es llevada a cabo en un medio viscoso como el etilenglicol, el pH de la síntesis no modifica la morfología predominante ⁶⁵.

En el lado derecho de la Figura 5.2 se observa que el material fabricado bajo condiciones de menor pH presenta mayor porosidad que aquellos sintetizados a valores de pH de 5 y 7. De estas mismas micrografías se advierte que en los tres casos, la aglomeración de estructuras tipo partícula da paso a la formación de arreglos tridimensionales. A causa de que recientemente se ha descubierto que las estructuras 3D, construidas a partir de subestructuras nano exhiben mejores propiedades en la fotocatalisis que aquellas 2D y 1D ⁷², se espera que la obtención de una estructura 3D formada de la aglomeración de estructuras tipo partícula aumente la eficiencia fotocatalítica del wolframato de bismuto.

De acuerdo con lo reportado en la literatura ⁶⁷, el mecanismo de formación de los cristales de Bi_2WO_6 ocurre mediante el intercalamiento de láminas de $(\text{WO}_4)^{2-}$ y $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. Esto se genera por la hidrólisis realizada por intermediación del ión Bi^{3+} , para ser transformado en $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$; posteriormente ocurre el ensamble con el ion WO_4^{2-} en núcleos que sirven como semillas para el crecimiento de las nanoestructuras de Bi_2WO_6 . Con base en lo antes mencionado, se puede inferir que el motivo por el cual no se presentan cambios en la morfología del wolframato de bismuto al variar el pH en una síntesis solvotérmal, es que la

energía de la superficie de los cristales cambia fuertemente, por lo que el crecimiento de las láminas de $(\text{WO}_4)^{2-}$ y $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ está principalmente controlado por factores extrínsecos, tales como la temperatura de la reacción y el volumen del reactor. Ello propicia que el crecimiento del cristal ocurra en todas las direcciones y no solo a lo largo de una dirección espacial, conduciendo a la formación de estructuras 3D, representadas por partículas esféricas.

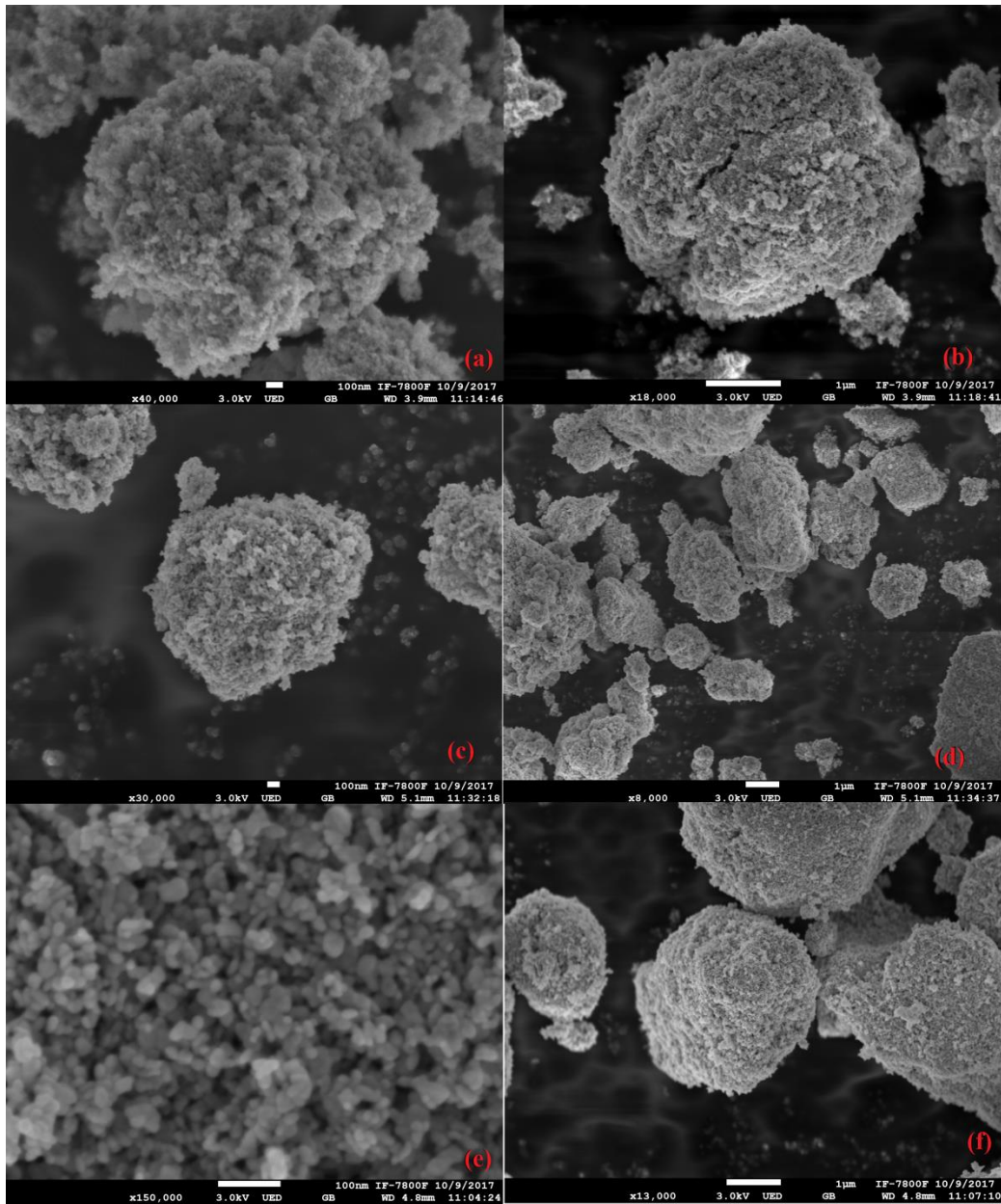


Figura 5.2. Microscopia electrónica de barrido: (a) y (b) Bi_2WO_6 pH =3, (c) y (d) Bi_2WO_6 pH =5, (e) y (f) Bi_2WO_6 pH =7

Determinación del área específica BET

Uno de los parámetros más importantes a considerar en el proceso de fotocatalisis es el área específica, esto es debido a que un crecimiento de este parámetro resulta en un mayor número de sitios activos para realizar el proceso de fotocatalisis. En la Figura 5.3 se presentan las isothermas de adsorción de N₂ obtenidas para el material wolframato de bismuto sintetizado a diferentes valores de pH. Las isothermas corresponden al tipo IV, el cual se caracteriza por exhibir un ciclo de histéresis correspondiente con el proceso de adsorción multicapa en la superficie de un material mesoporoso, y con una distribución de poros en placas paralelas.

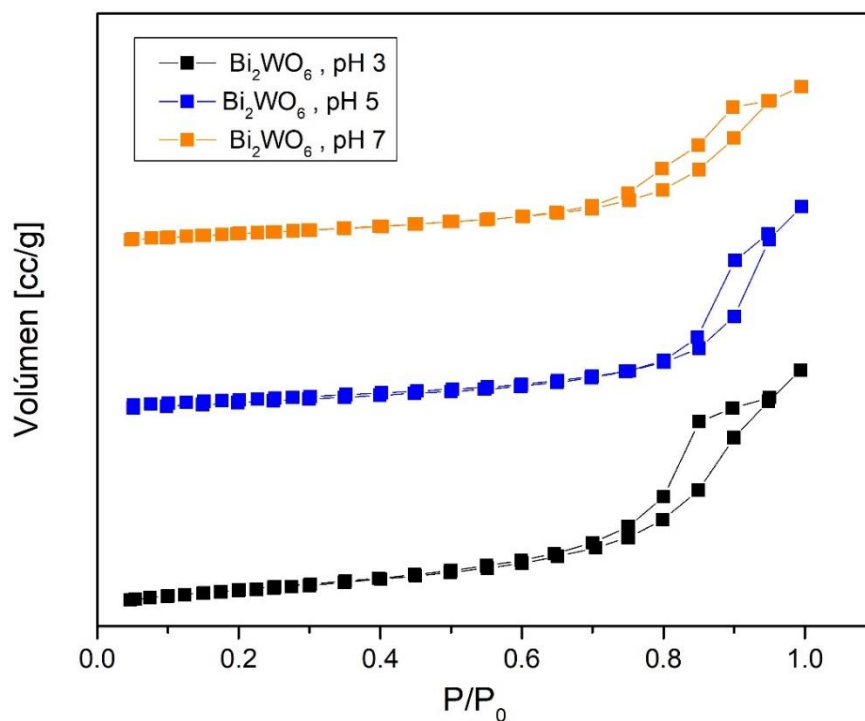


Figura 5.3. Isothermas de adsorción y desorción para el wolframato de bismuto sintetizado bajo diferentes pH.

En la Tabla 5.2 se muestran los resultados de área superficial obtenidos para los diferentes materiales Bi₂WO₆, observándose que el material con mayor área superficial específica fue el sintetizado a pH de 3. Esto es congruente con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, ya que menor tamaño de cristal, aunado a una mayor porosidad, resultan en una elevada área superficial.

Comparando el área superficial encontrada entre el compuesto fabricado bajo condiciones ácidas y neutras, se observa un incremento de 30 m²/g. Esto se explica por la diferencia de casi dos veces el tamaño de cristal que se observó para la muestra sintetizada a pH neutro en comparación con la fabricada bajo condiciones ácidas. Para los materiales sintetizados a valores de pH de 5 y 7 no se notó una variación significativa en el área superficial expuesta, lo cual posiblemente se deba a la somera diferencia en dimensiones entre ambos cristales.

Compuesto	Área específica (m ² /g)
Bi ₂ WO ₆ , pH 3	67
Bi ₂ WO ₆ , pH 5	39
Bi ₂ WO ₆ , pH 7	38

Tabla 5.2. Valores obtenidos para el área superficial del wolframato de bismuto.

Para los tres materiales analizados, el área superficial específica resultó ser mayor a la reportada en la literatura para síntesis solvotermal -24.4 m²/g-¹⁰⁶. Igualmente, el wolframato de bismuto sintetizado a pH = 3 presenta una mayor área superficial que la máxima reportada -42.9 m²/g- para este material sintetizado a una temperatura de 180°C ⁶³.

Al comparar el área superficial específica de los materiales obtenidos al emplear el solvente etilenglicol contra lo reportado en la literatura para materiales sintetizados empleando agua como disolvente, se observaron incrementos importantes en el valor del área, los cuales van de 28.5 a 57.5 m²/g, contra los 9.5 m²/g obtenidos por la reacción en agua ⁶⁷. Esto indica que para la morfología tipo partícula el empleo de etilenglicol como disolvente aumenta significativamente el área superficial específica, en comparación de cuando se emplea agua como medio de reacción.

Espectroscopía de reflectancia difusa

Con la finalidad de conocer la absorción de luz de los materiales Bi₂WO₆ sintetizados, así como los respectivos valores de brecha energética prohibida, se realizó la caracterización óptica mediante espectroscopía de absorción UV-visible. Los espectros de absorción obtenidos para el material wolframato de bismuto se muestran en la Figura 5.4. En los

espectros se advierte una importante fotoabsorción a longitudes de onda inferiores a los 460 nm, correspondiente con una absorción en la zona visible del espectro electromagnético. Esto concuerda con lo reportado en la literatura ^{7,95}, dado que el material Bi_2WO_6 es un semiconductor activo bajo luz visible.

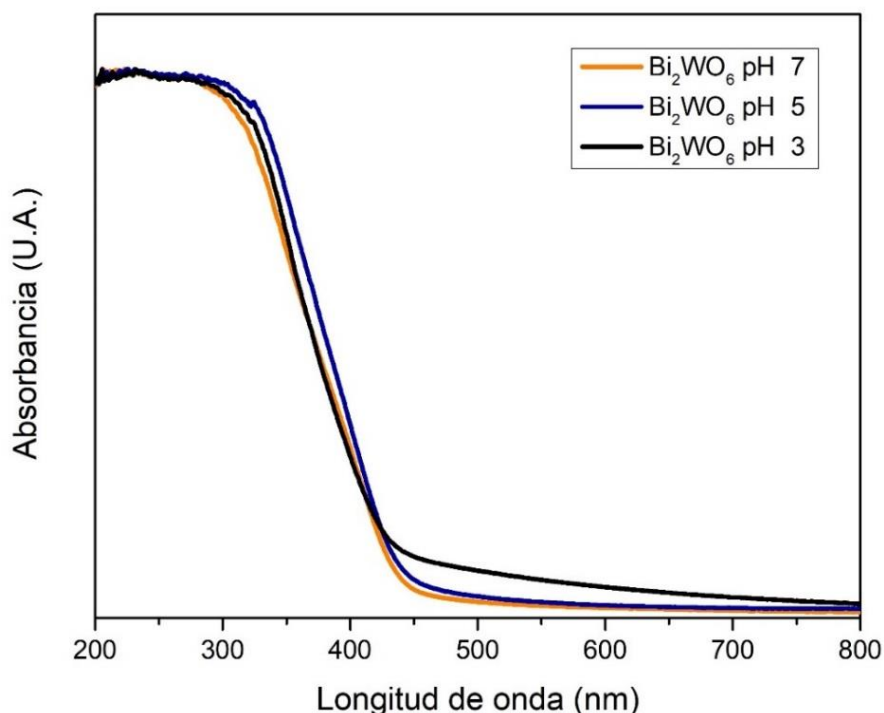


Figura 5.4. Espectros de absorción obtenidos para el wolframato de bismuto.

De estos resultados se advierte que los materiales Bi_2WO_6 preparados bajo diferentes condiciones de pH presentan un espectro de absorción muy similar, y por tanto se espera que el valor de la brecha energética prohibida sea semejante en los tres casos.

Empleando la aproximación de Tauc se obtuvo el valor de la brecha energética prohibida de los materiales analizados. Para realizar esta aproximación, se tomaron en cuenta transiciones electrónicas directas e indirectas para el material Bi_2WO_6 ^{69,73,93,103}. En la Figura 5.5 se muestra el análisis realizado para la determinación de los valores de banda prohibida, tomando en cuenta que en el wolframato de bismuto se realizan transiciones indirectas. El valor de *band gap* reportado en la literatura⁴⁷ para este tipo de transiciones se encuentra entre 2.6 y 2.7 eV. En los materiales Bi_2WO_6 sintetizados a pH de 5 y 7, los

valores obtenidos fueron de 2.63 eV y 2.67 eV respectivamente, los cuales se encuentran dentro del intervalo reportado en la literatura.

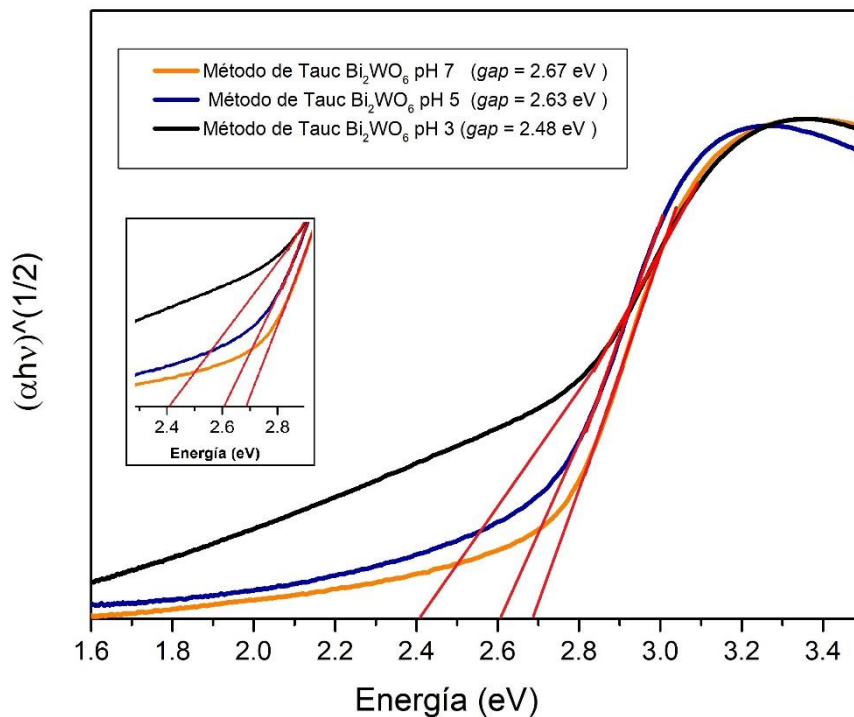


Figura 5.5. Análisis mediante el método de Tauc, para transiciones indirectas, obtenidos para el wolframato de bismuto.

Para el material sintetizado bajo condiciones de $\text{pH} = 3$, el valor de $band\ gap$ obtenido fue de 2.48 eV, el cual resulta menor a lo reportado para transiciones indirectas en el Bi_2WO_6 . Este resultado contradice lo esperado, en primera instancia debido a que este valor no es coincidente con el espectro de adsorción obtenido en la Figura 5.4, en donde se observa que el borde de adsorción del espectro es muy similar al de los otros dos materiales Bi_2WO_6 . Por otro lado, se ha reportado en la literatura⁶⁵ que el valor del gap incrementa conforme disminuye el tamaño de grano, cuando el tamaño de la cristalita rosa el valor del radio de Bohr. Como se muestra en los resultados de difracción de rayos X, el material sintetizado a $\text{pH} = 3$ presenta menor tamaño de cristal, lo que podría suponer un incremento en el valor de $band\ gap$ en comparación a los otros dos materiales Bi_2WO_6 . Estos motivos advierten que el valor del gap obtenido al considerar transiciones indirectas por parte del Bi_2WO_6

pH= 3 no permite realizar un correcto tratamiento de datos en el método de Tauc, y por ello no se presenta un adecuado ajuste lineal.

Por el contrario, cuando se considera que en el wolframato de bismuto ocurren transiciones electrónicas directas, Figura 5.6, se obtiene un valor de brecha energética prohibida de 2.9eV, para los tres materiales sintetizados. Estos valores se encuentran en el rango de valores reportados⁶⁶ para la banda prohibida del Bi_2WO_6 , al considerar una transición electrónica directa -2.7 a 2.9 eV-.

Al considerar transiciones electrónicas directas para el material Bi_2WO_6 se encontró una mejor aproximación para el método de Tauc que al considerar transiciones indirectas, esto permitió realizar un correcto ajuste lineal y con ello se encontró un valor del *band gap* congruente a los espectros de absorción de la Figura 5.4, y a los valores reportados para este material.

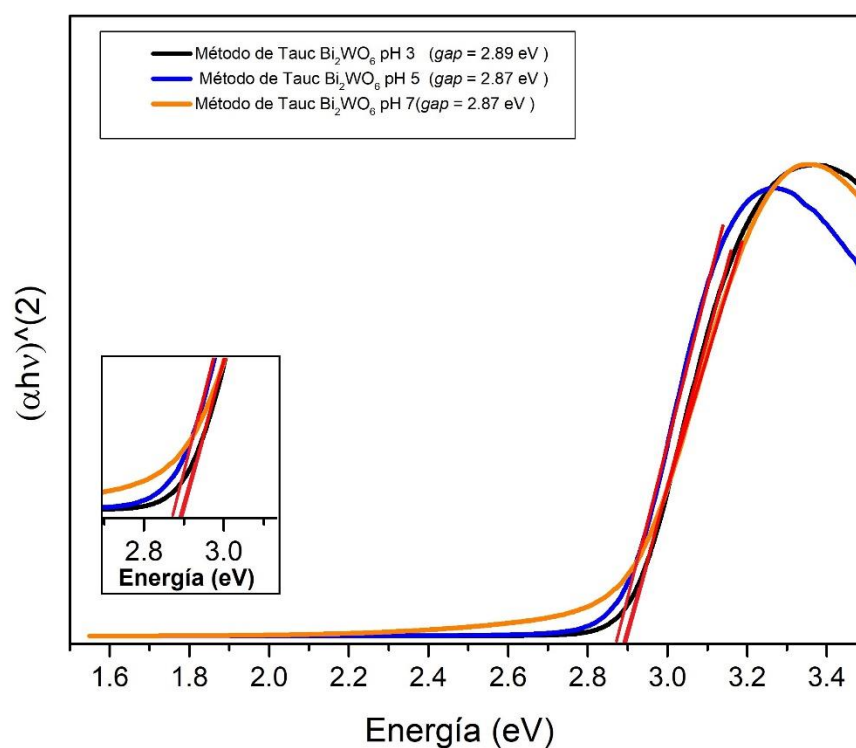


Figura 5.6. Análisis por la aproximación de Tauc, para transiciones directas, obtenidos para el wolframato de bismuto.

El valor del *band gap* obtenido para el wolframato de bismuto al considerar tanto transiciones directas como indirectas recae dentro de la región visible del espectro electromagnético, Tabla 5.3.

Compuesto	Band gap (eV) - transiciones indirectas-	R²	Band gap (eV) - transiciones directas-	R²
Bi ₂ WO ₆ , pH 3	2.4	.95	2.9	.98
Bi ₂ WO ₆ , pH 5	2.6	.98	2.9	.99
Bi ₂ WO ₆ , pH 7	2.7	.98	2.9	.99

Tabla 5.3. Valores obtenidos para el ancho de brecha prohibida del wolframato de bismuto.

Sin embargo, se puede advertir que al considerar transiciones directas se da un mejor ajuste lineal al modelo de Tauc que al evaluar transiciones indirectas. Por lo cual se tomará como valor del ancho de brecha prohibida el obtenido a través del análisis con transiciones directas.

Caracterización de las especies químicas por fotoespectroscopía de rayos X (XPS)

La composición química, así como los estados de oxidación en los materiales escogidos para la conformación del esquema Z se analizó mediante fotoespectroscopia de rayos X. En primer lugar, se obtuvo el espectro de baja resolución para el wolframato de bismuto, Figura 5.10. En este espectro se observa que el material base está compuesto principalmente por los elementos Bi, W y O, así como una traza de carbono que se atribuye como remanente del etilenglicol empleado en el proceso de síntesis. La señales que aquí se presentan corresponden con las previamente reportadas^{68,109} para los orbitales *4f* para los elementos Bi y W, y *1s* para el átomo de O.

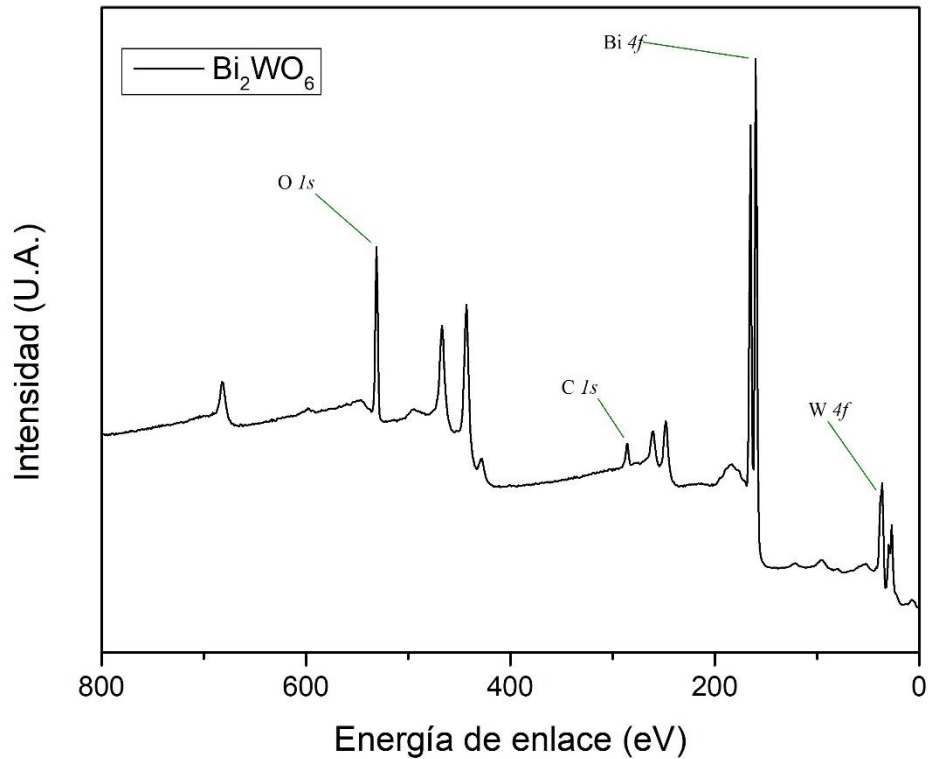


Figura 5.10. Espectro de XPS de baja resolución para la determinación de las especies químicas en el material base.

Degradación fotocatalítica de azul de metileno empleando Bi_2WO_6

En esta sección se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de actividad fotocatalítica bajo luz visible para el material Bi_2WO_6 puro, empleando como molécula modelo al azul de metileno.

Los materiales de wolframato de bismuto obtenidos empleando distintos valores de pH en la solución precursora presentaron diferentes grados de cristalinidad y área específica. Con la finalidad de elegir el material con la mayor eficiencia fotocatalítica se realizaron pruebas de degradación de azul de metileno bajo irradiación con luz visible. En la Figura 5.8 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de degradación fotocatalítica y fotocatalítica de azul de metileno.

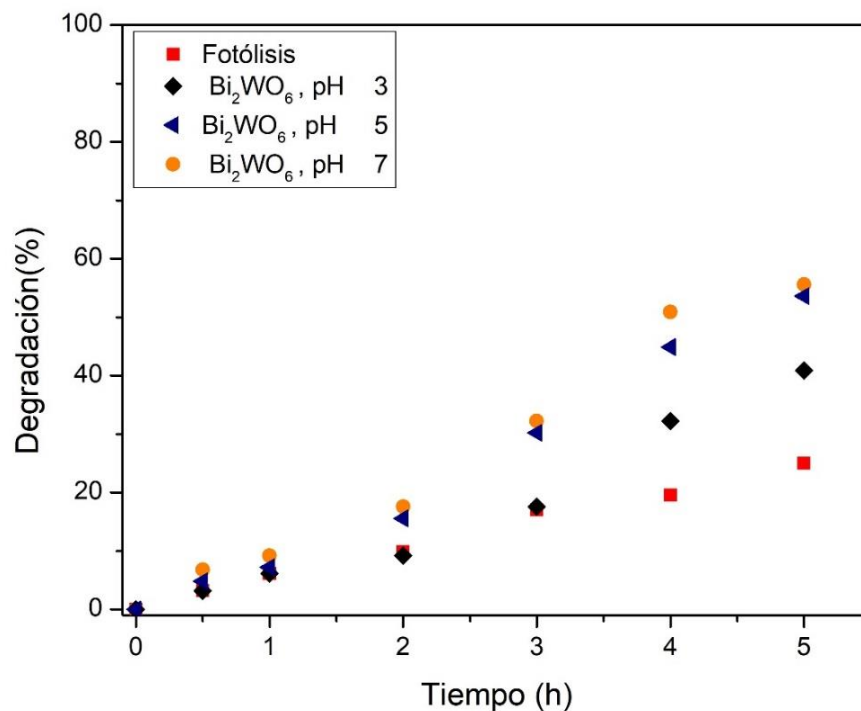


Figura 5.8. Cinéticas de degradación de la molécula modelo azul de metileno por los procesos de fotólisis y fotocatalisis empleando los materiales de wolframato de bismuto.

En el proceso de degradación por fotólisis se advierte que al término de cinco horas se alcanza una degradación máxima del 25 %. Este porcentaje de degradación es superado cuando se emplea Bi_2WO_6 como fotocatalizador, Figura 5.8. Cuando se utilizó el Bi_2WO_6 sintetizado a $\text{pH} = 7$, la degradación máxima después de cinco horas fue del 55%, esto es poco más del doble al alcanzado mediante fotólisis. Comparando el porcentaje de degradación alcanzado a las dos horas, por los tres materiales sintetizados vía solvotermal, con la degradación reportada¹¹⁰ para esta misma molécula modelo empleando Bi_2WO_6 sintetizado vía hidrotérmal –aproximadamente 10.4% después de 2 h, lámpara de 500 W–. Se observa que en los materiales preparados vía solvotermal la degradación es casi 10% mayor, lo cual se atribuye a la mayor área superficial obtenida mediante esta ruta de síntesis.

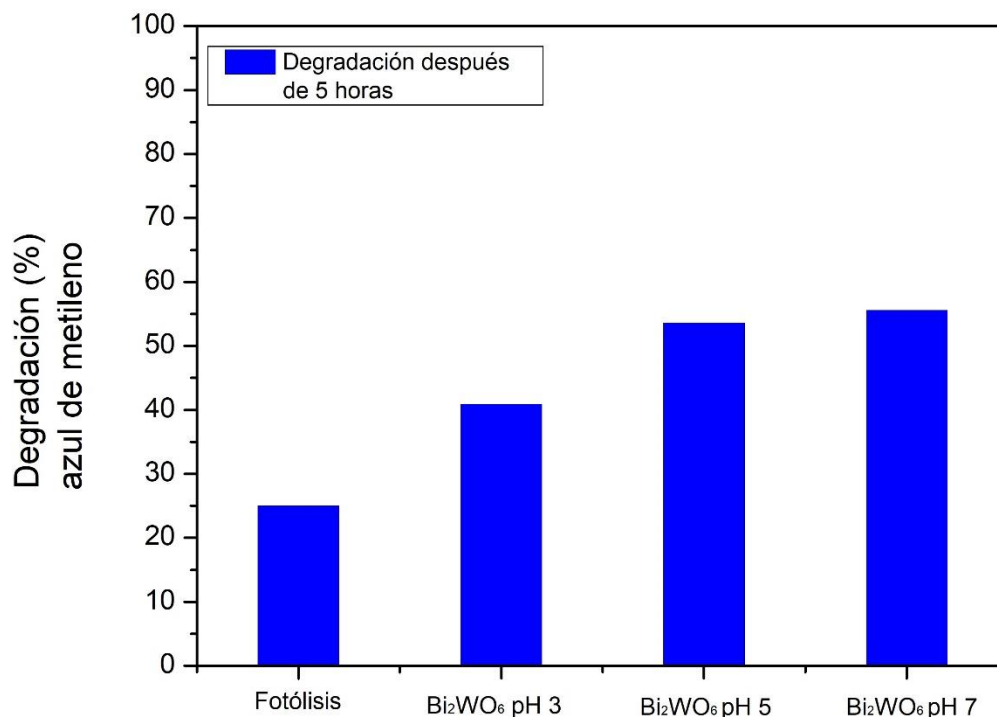


Figura 5.9. Degradación máxima de la molécula modelo azul de metileno empleando al material wolframato de bismuto sintetizado a diferentes valores de pH.

Para el caso de los materiales Bi₂WO₆ sintetizados usando valores de pH de 3 y 5, se notó un incremento en la tasa de degradación con respecto al proceso de fotólisis, Figura 5.9; sin embargo, no se llegó al nivel de degradación obtenido por el material fabricado a pH neutro. Esto se atribuye al hecho de que, al existir menor cristalinidad en el material sintetizado a pH de 3, la recombinación del par hueco-electrón se ve favorecida por la mayor abundancia de defectos en la red cristalina. Con base en los resultados de caracterización y de actividad fotocatalítica se eligió al material sintetizado bajo condiciones solvotermales neutras como soporte para la fabricación de la heteroestructura.

Detección de radicales $\cdot\text{OH}$ empleando Bi₂WO₆

La oxidación de la molécula modelo puede realizarse tanto por la acción de radicales hidroxilo como por interacción con los huecos foto-formados. Con la finalidad de conocer la especie involucrada en el proceso de degradación al emplear Bi₂WO₆, se realizó la medición de la producción de radicales $\cdot\text{OH}$. La producción de estos radicales fue evaluada tanto con el Bi₂WO₆ como con TiO₂, con fines comparativos; pues, de este último se han

realizado estudios previos¹¹¹. Los espectros de fluorescencia obtenidos para estas dos mediciones se presentan en la Figura 5.10.

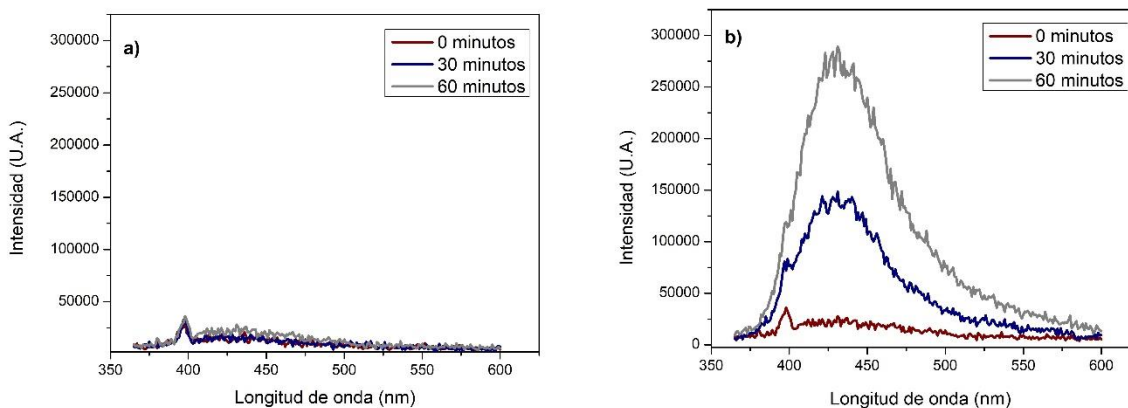


Figura 5.10. Espectro de fluorescencia de soluciones de ácido tereftálico bajo luz visible, a) Bi_2WO_6 pH 7
b) TiO_2 .

Para el TiO_2 , Figura 5.10b, se observó que los espectros de fotoluminiscencia cambian drásticamente a lo largo del tiempo. Ello indica que los radicales hidroxilo formados reaccionan con el ácido tereftálico, convirtiéndose en 2-hidroxil-tereftálico, un compuesto altamente luminiscente¹¹².

Con respecto al Bi_2WO_6 , los resultados mostraron que no ocurrieron cambios significativos en la expresión de la fotoluminiscencia a lo largo del tiempo, Figura 5.10a; ello indica que la concentración de radicales hidroxilo detectada durante la reacción no cambia. A partir de estos resultados se puede concluir que estos radicales no son las principales especies producidas en el proceso fotoquímico, por ende, la degradación de las moléculas modelo ocurre principalmente a través de reacciones con los huecos foto-formados¹¹³. Este resultado puede ser explicado por el acomodo del borde más alto de la banda de valencia en ambos semiconductores. En el caso del TiO_2 este borde es más positivo que el potencial redox de formación de $^{\bullet}\text{OH}^-/\text{OH}^-$, lo cual ocasiona que se generen dichas especies oxidantes. En el caso del wolframato de bismuto, el potencial del borde más alto de la banda de valencia no es lo suficientemente positivo como para generar radicales hidroxilo. Sin embargo, se espera que al ir conformando la heteroestructura, se modifique este potencial, y por tanto la degradación de las moléculas modelo se realice por la acción conjunta de los huecos y los radicales $^{\bullet}\text{OH}$.

5.2 Ag/Bi₂WO₆

En esta sección se presenta el análisis de resultados correspondiente a la caracterización fisicoquímica y fotocatalítica del material Ag/Bi₂WO₆.

Determinación de la composición química por ICP-OES

La determinación cuantitativa de la carga real de plata depositada sobre el material wolframato de bismuto se realizó mediante el análisis elemental por ICP-OES. Los resultados encontrados se presentan en la Tabla 5.4.

Material (Tiempo de irradiación de 1.25 h)	Carga teórica de Ag (% m/m)	Carga real de Ag (% m/m)	Material 0.19 Ag-Bi ₂ WO ₆ , diferente tiempo de fotorreducción	Carga real de Ag (% m/m)
Ag/Bi ₂ WO ₆	9	0.15	2 h	0.22
	18	0.17	2.5 h	0.28
	35	0.19		

Tabla 5.4. Valores obtenidos mediante ICP-OES para la carga de plata depositada.

El método de foto-depósito ha sido el más empleado para la formación de nanopartículas de plata sobre wolframato de bismuto debido a que, produce nanopartículas metálicas pequeñas y homogéneamente dispersas^{92,114}. Los resultados del análisis elemental muestran una baja tasa de depósito de plata sobre el material de soporte. Por ejemplo, no se advierte un cambio en la carga depositada al variar la masa del precursor de plata adicionada durante la síntesis. Ello puede deberse, por un lado a una deficiente interacción entre los iones de plata liberados a la solución tras la adición del precursor, y por el otro lado, a la rápida recombinación del par hueco-electrón del soporte, llevando a una caída en la reducción del ión plata soportado. Mediciones ulteriores del valor de pH en la suspensión que contenía al soporte Bi₂WO₆ con los iones de plata mostraron un valor por encima de 6.1 Dado que el valor del punto isoeléctrico del semiconductor se oscila entre 3.5 y 4¹¹⁵, es posible afirmar que las interacciones entre la superficie del soporte y los iones plata ocurrieron, en virtud de la carga negativa del primero y positiva del segundo. Por otro lado, se realizaron secuencias de foto-depósito de plata empleando anaranjado de metilo como

secuestrador de huecos, para con ello lograr una mayor eficiencia de reacción entre los iones plata y los electrones foto-formados. No obstante, las eficiencias de integración de plata al soporte resultaron similares a las observadas en las experiencias en ausencia del colorante azo. Lo anterior sugiere que un parámetro ajeno es el responsable del incipiente depósito de las nanopartículas metálicas sobre Bi_2WO_6 .

En los experimentos con variación en el tiempo de depósito se observó un incremento efectivo en la formación de nanopartículas de plata sobre el soporte conforme aumentó el tiempo de exposición a la luz. La carga máxima depositada fue de 0.28 wt. %, tras 2.5 h de irradiación UV-visible. Aun con el aumento en la eficiencia de depósito, la carga obtenida de plata metálica sobre Bi_2WO_6 fue notablemente inferior a lo establecido teóricamente (34.7 % m/m). La baja eficiencia en el proceso de foto-depósito, aun con el aumento del tiempo de exposición, puede ser atribuida a una baja potencia de la lámpara.

A partir de este punto los materiales modificados en superficie con nanopartículas de plata serán nombrados con base en la carga determinada por ICP para el caso de los materiales a los cuales se les varía la carga teórica. Mientras que los materiales a los cuales se les varía el tiempo de foto-depósito, serán nombrados en función de este parámetro.

Espectroscopía de reflectancia difusa

Con la finalidad de evaluar la expresión de la resonancia superficial del plasmón por parte de las nanopartículas de plata se obtuvieron los espectros de absorbancia de los materiales con distintas cargas de plata bajo el mismo tiempo de irradiación, Figura 5.11. En estos espectros de absorbancia se advierte la presencia de la resonancia del plasmón superficial de las nanopartículas metálicas de plata en un rango de longitudes de onda entre 400 y 700 nm, con un máximo en los 500 nm, lo cual es consistente con lo previamente reportado^{92,116} al depositar nanopartículas de plata sobre wolframato de bismuto.

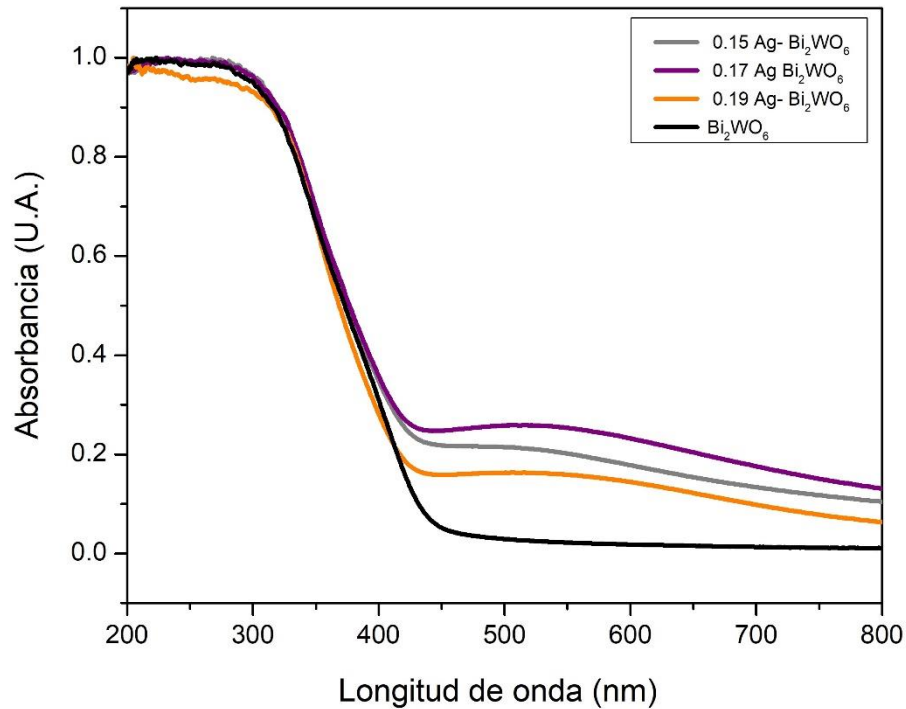


Figura 5.11 Espectros de absorción obtenidos para el wolframato de bismuto con diferente carga de plata.

En los materiales 0.15 wt. % Ag/Bi₂WO₆, 0.17 wt. % Ag/Bi₂WO₆ y 0.19 wt% Ag/Bi₂WO₆ la magnitud de la señal del plasmón superficial varió levemente. Esto se debe a las características físicas de las nanopartículas de plata, tales como su distribución, su tamaño y forma ¹¹⁷. La forma de los espectros de SPR hacen suponer que se tratan de nanopartículas de plata esféricas. La magnitud de la señal indica que el material 0.17 wt.% Ag/Bi₂WO₆ posee las nanopartículas con el mayor tamaño, mientras que en el material 0.19 wt.% Ag/Bi₂WO₆, las nanopartículas presentan el menor tamaño ¹¹⁷. Los espectros de absorción de los materiales modificados en superficie con diferente tiempo de irradiación se muestran en la Figura 5.12. En este caso se observa que el tiempo de irradiación en el proceso de foto-depósito no modifica la forma de la señal correspondiente a la resonancia del plasmón superficial, lo cual sugiere la formación de nanopartículas esféricas de plata. Sin embargo si existe una variación en la magnitud de la señal correspondiente con la resonancia del plasmón de superficie de las nanopartículas de plata depositadas. En los materiales con tiempo de foto-reducción de 1.25 y 2 h la intensidad en la señal de resonancia plasmónica es menor a la presentada por el material 2.5 h Ag/Bi₂WO₆, esto

sugiere que en los dos primeros materiales el tamaño de las nanopartículas es menor al presentado por el material con un tiempo de foto-depósito de 2.5 h ¹¹⁷

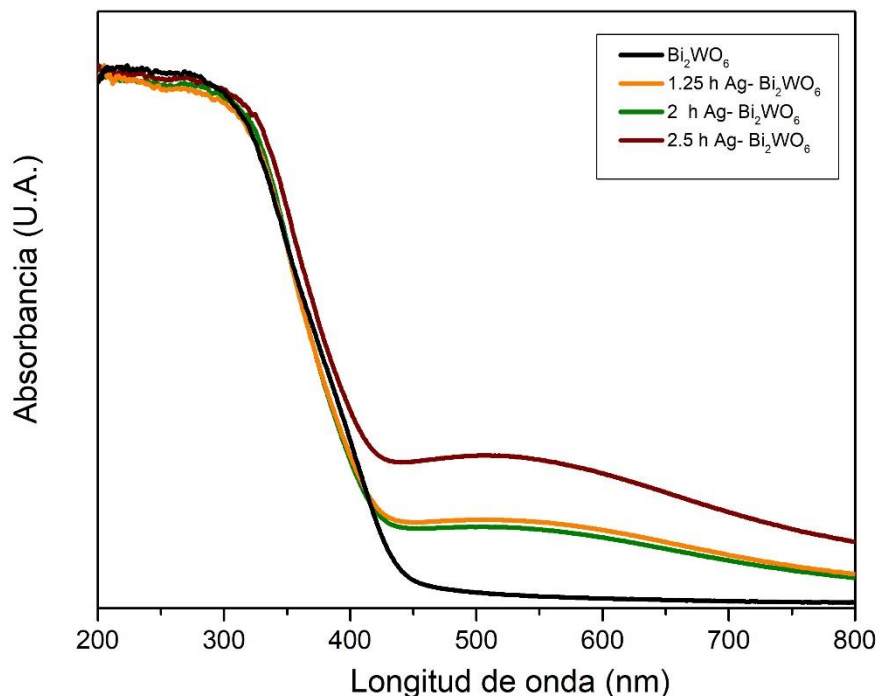


Figura 5.12. Espectros de absorción obtenidos para el wolframato de bismuto modificado en superficie con nanopartículas de plata bajo diferentes tiempos de foto-reducción.

Caracterización de las especies químicas por fotoespectroscopía de rayos X (XPS)

Con la finalidad de conocer las especies químicas presentes y los estados de oxidación de los elementos que conforman al wolframato de bismuto modificado en superficie con nanopartículas de plata, se realizó el análisis de XPS de dicho material. Este espectro, Figura 5.13b, presenta las señales previamente encontradas para material base Bi *4f*, W *4f* y O *1s*, así como una traza de carbono remanente de la síntesis, Figura 5.13 a. Sin embargo, lo que resulta de suma importancia es que aparece la señal correspondiente al orbital *3d* de la plata ¹¹⁸. Igualmente, se observa que al emplear el método de fotodepósito de nanopartículas de plata no se dejan grandes remanentes del compuesto precursor, lo cual ocurre al emplear otros métodos de depósito de nanopartículas de plata ¹¹⁸.

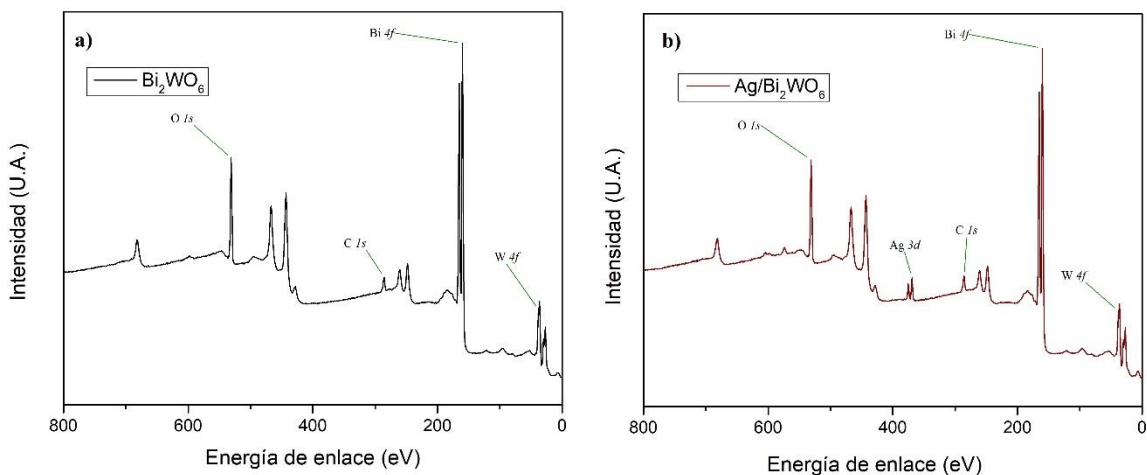


Figura 5.13. Espectro de baja resolución para la determinación de las especies químicas **a)** Bi_2WO_6 , **b)** $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$.

En la Figura 5.14 se observan las señales correspondientes a los orbitales $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ del átomo de plata, en las energías de enlace 368.29 y 374.29 eV, respectivamente. Al realizar la deconvolución de este espectro se encontró que el estado de oxidación con mayor presencia corresponde a un 75% en peso y pertenece a la plata metálica (Ag^0). Además, es posible observar la contribución correspondiente a la plata Ag^+ asociada a un remanente del precursor empleado en la síntesis AgNO_3 . Las contribuciones de Ag^{2+} y Ag^+ correspondientes a los compuestos AgO y Ag_2O respectivamente, son explicados por la oxidación del material.¹¹⁹

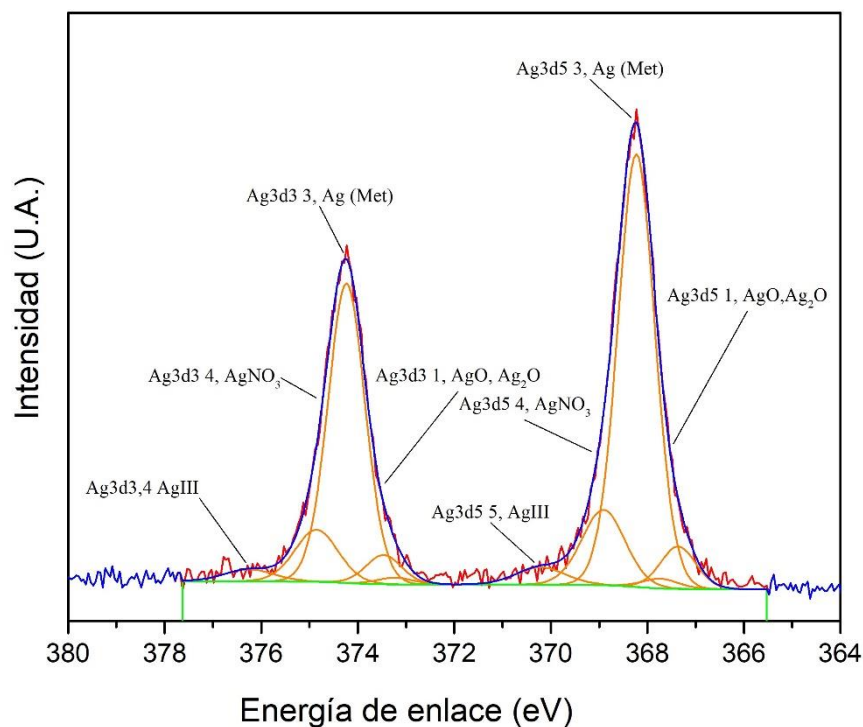


Figura 5.14. Análisis de deconvolución correspondiente al espectro de alta resolución para plata.

Degradación de azul de metileno

Para el caso en el cual se modificó la carga teórica de plata depositada en el wolframato de bismuto, se probaron como fotocatalizadores para la degradación de la molécula de azul de metileno, aquellos materiales con mayor carga real de plata. La cinética de degradación obtenida para cada material se muestra en la Figura 5.15. La mayor tasa de degradación fue obtenida al probar el material con mayor carga de plata depositada 0.19 wt.%, mostrando una eficiencia del 94.6%, contra un 80.4% para el material 0.17wt.%Ag/Bi₂WO₆. Este comportamiento es consistente con lo reportado¹¹⁴, en donde se indica que conforme se incrementa el depósito de nanopartículas de plata en el wolframato de bismuto, la actividad fotocatalítica aumenta.

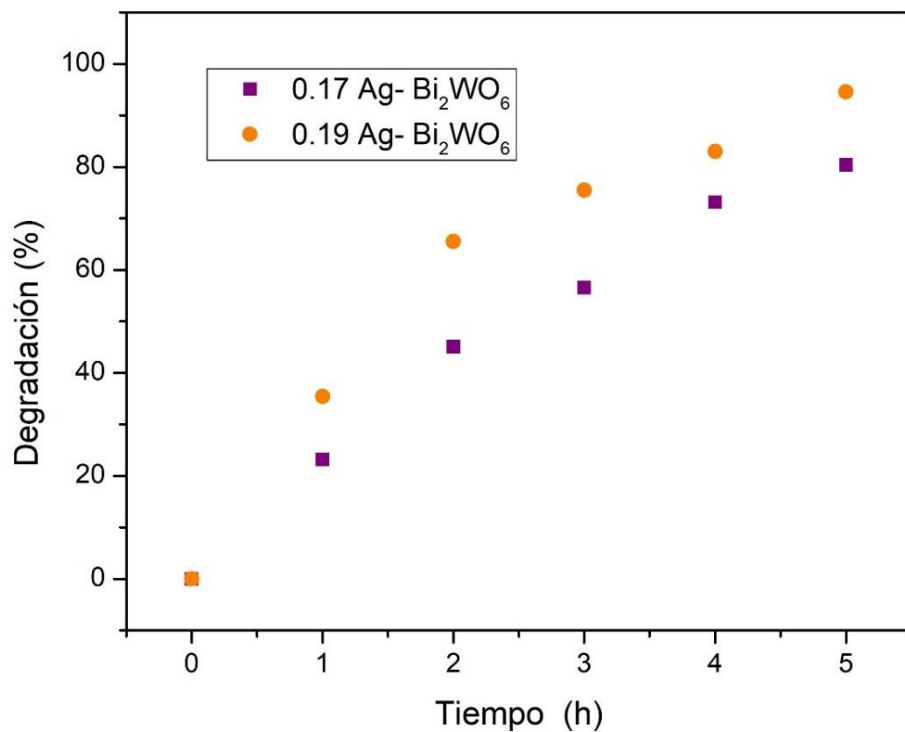


Figura 5.15. Cinéticas de degradación fotocatalítica de azul de metileno empleando los materiales Ag/Bi₂WO₆

La Figura 5.16 muestra las cinéticas de degradación de azul de metileno obtenidas al probar los materiales Ag/Bi₂WO₆ sintetizados al variar el tiempo de irradiación. La máxima tasa de degradación obtenida en estos experimentos fue alcanzada al emplear al material irradiado durante 2.5 horas con luz UV-visible, logrando una eficiencia remoción del 98%.

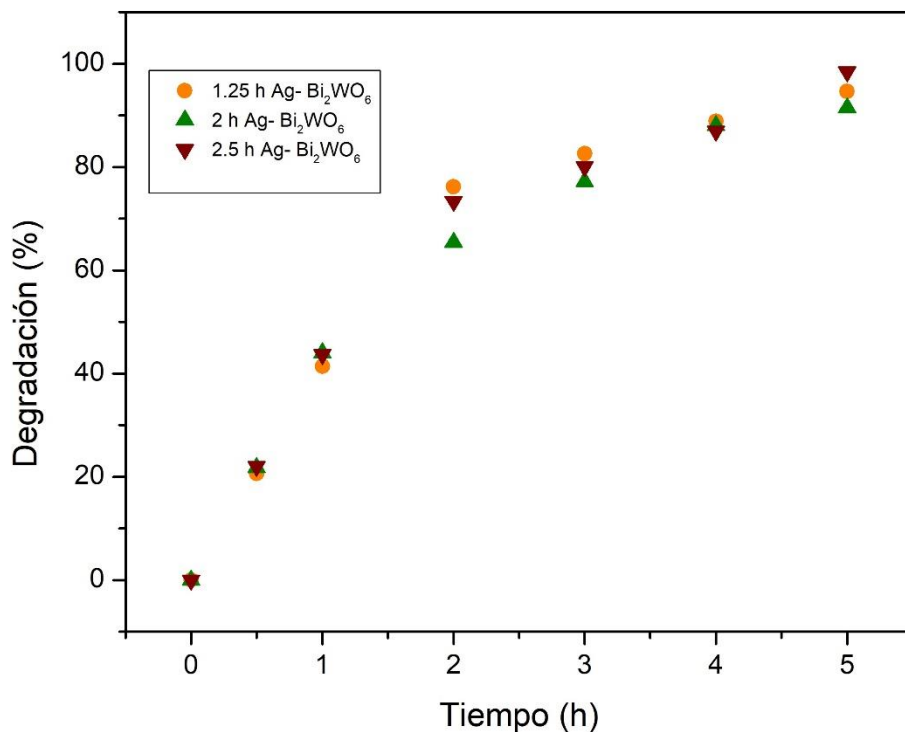


Figura 5.16. Cinéticas de degradación fotocatalítica de azul de metileno empleando al material Ag/Bi₂WO₆ bajo diferentes tiempos de foto-depósito.

Al respecto en la literatura,⁷¹ se reportó un rendimiento máximo de degradación del 90% tras 120 minutos de irradiación con luz visible, empleando cargas de plata de 0.5wt. %. En contraste, en este trabajo la degradación máxima obtenida tras 120 minutos de irradiación fue de solo 80% para el material 2.5 h Ag/Bi₂WO₆. La diferencia en la eficiencia de degradación está asociada muy probablemente a la carga de plata depositada, por lo que se recomienda encontrar métodos de síntesis que resulten en una mayor eficiencia de depósito de plata sobre el semiconductor Bi₂WO₆. Finalmente, es importante notar que el rendimiento de la conversión de azul de metileno aumentó casi en un 75% tras el depósito de las nanopartículas metálicas de plata, Figura 5.17.

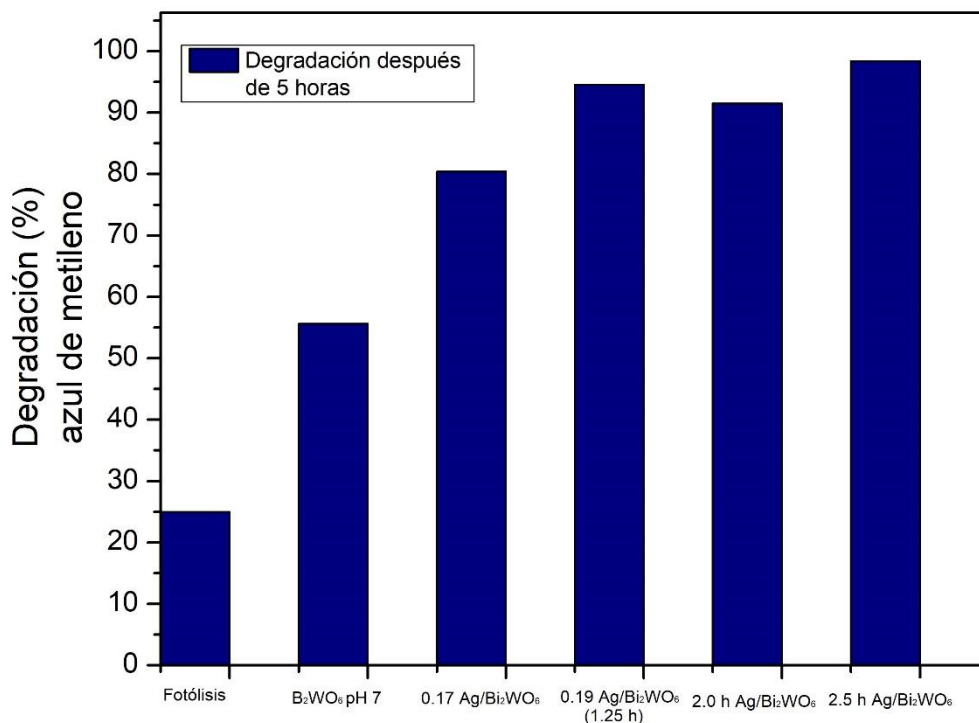


Figura 5.17. Tasas de degradación de la molécula modelo azul de metileno empleando distintos fotocatalizadores.

Degradación y mineralización de ciprofloxacino

Por ser un contaminante emergente de interés en los procesos de tratamiento de agua ¹²⁰, como segunda molécula modelo se eligió al antibiótico ciprofloxacino.

Los materiales que presentaron mayor eficiencia de degradación para la molécula de azul de metileno fueron los mismos que se probaron en la degradación de ciprofloxacino, a saber 1.25 h Ag/Bi₂WO₆, 2 h Ag/Bi₂WO₆ y 2.5 h Ag/Bi₂WO₆, así como Bi₂WO₆ para fines comparativos. Las cinéticas de degradación obtenidas al emplear dichos materiales se presentan en la Figura 5.18. A primera vista se observa que, mediante el proceso de fotólisis, la degradación del compuesto bajo irradiación con luz visible es cercana a cero. En contraste, al emplear a los materiales fotocatalizadores seleccionados, la degradación del antibiótico incrementa, siendo en el mejor de los casos mayor al 40%.

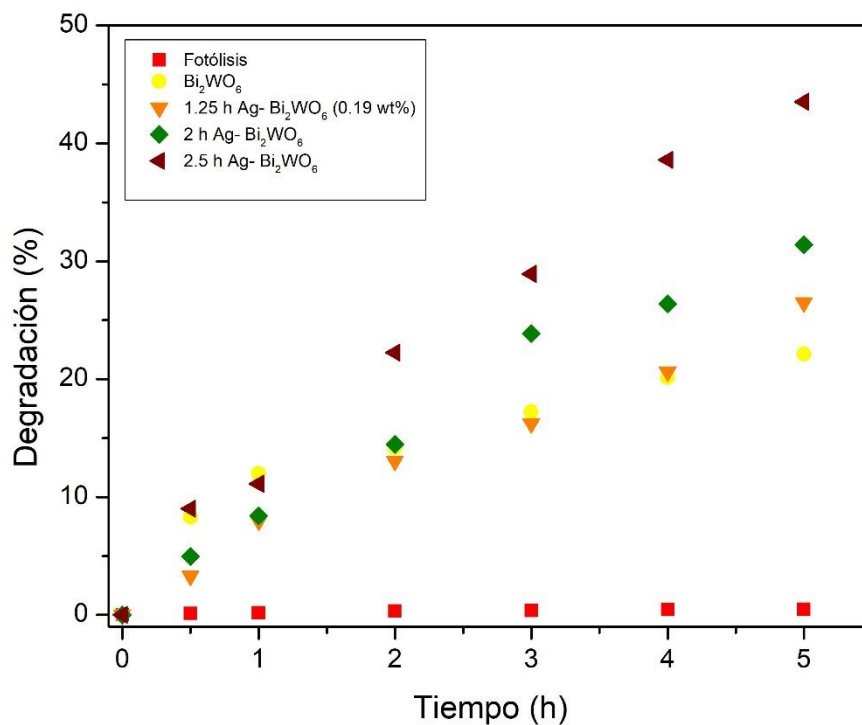


Figura 5.18. Cinéticas de degradación de la molécula modelo ciprofloxacino mediante fotólisis y el empleo de los fotocatalizadores Bi₂WO₆ y Ag/Bi₂WO₆.

Al emplear al wolframato de bismuto la degradación máxima alcanzada después de cinco horas, Figura 5.18, corresponde con el 22%, valor que supera en gran medida al obtenido mediante el proceso fotolítico. Por otro lado, el material en el cual se realizó el foto-depósito durante 1.25 h logró un incremento en la tasa de degradación del 4%, comparado con el Bi₂WO₆. En los materiales modificados en superficie se puede observar una tendencia de incremento en la eficiencia de degradación conforme aumenta la carga de plata depositada, hasta alcanzar un máximo en el material obtenido a un tiempo de foto-reducción de 2.5 h. Esta tendencia es consistente con lo obtenido para la degradación de azul de metileno. La degradación fotocatalítica de la molécula de ciprofloxacino ha sido principalmente estudiada ^{120,121} bajo irradiación con luz UV, empleando TiO₂ como fotocatalizador. En estos trabajos se ha reportado una degradación máxima del 10%, en un tiempo de irradiación de 120 minutos, mientras que en este trabajo, al emplear el material Bi₂WO₆, bajo irradiación con luz visible, después de 120 minutos se encontró una degradación máxima del 14% ¹²⁰. Al comparar la degradación, tras 120 minutos de

irradiación, para el material 2.5 h Ag/Bi₂WO₆ -22%- con la reportada para el TiO₂ -10%-, se concluye que mediante el uso del fotocatalizador 2.5 h Ag/Bi₂WO₆ se consigue una tasa correspondiente a más del doble de degradación de ciprofluoxacino, que cuando se usa TiO₂ .¹²⁰

Para cada reacción fotocatalítica se encontró la tasa de mineralización de la molécula de ciprofluoxacino. Al emplear wolframato de bismuto, la medición de mineralización máxima, Figura 5.19, correspondió a un 19%, este valor incrementa al emplear materiales modificados en superficie con nanopartículas de plata, alcanzando un máximo del 28.5%, con el material 2.5 h Ag/Bi₂WO₆⁵³.

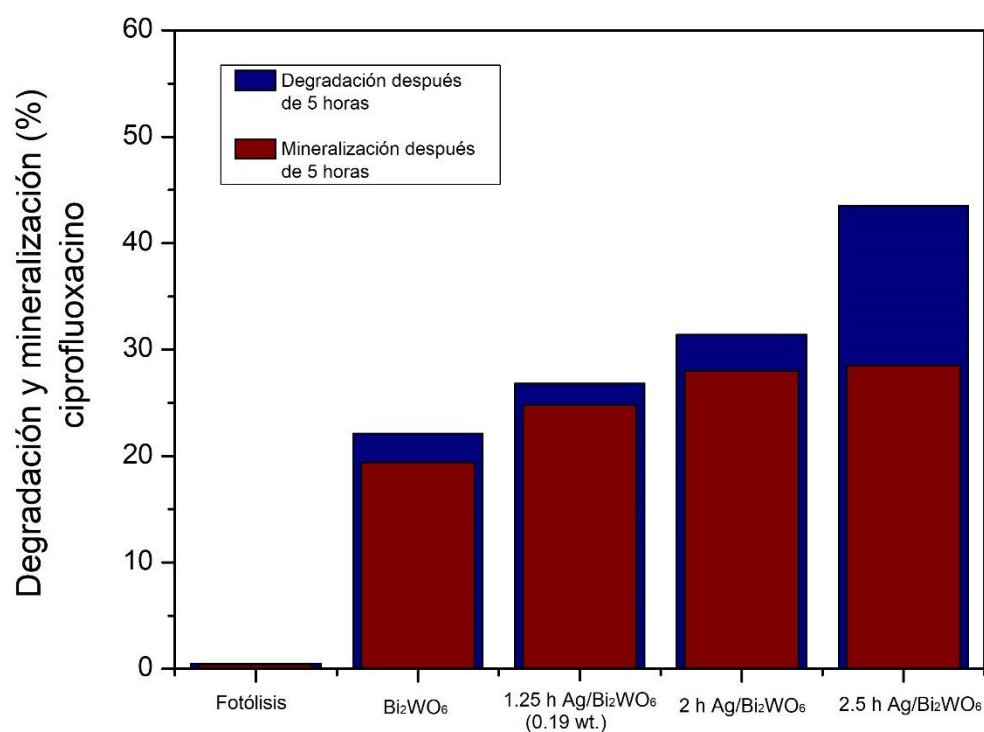


Figura 5.19. Degradación y mineralización máxima de ciprofluoxacino mediante fotólisis, wolframato de bismuto y wolframato de bismuto modificado en superficie.

El incremento observado en la eficiencia fotocatalítica al emplear Bi₂WO₆ modificado en superficie a comparación del material Bi₂WO₆ se debe principalmente a que al adicionar nanopartículas de plata al soporte, estas funcionan como trampa de electrones, facilitando la separación de cargas y promoviendo el proceso de transferencia de las mismas. Aunado a

esto, como se observó en los espectros de absorbancia de los materiales modificados en superficie, la presencia del plasmón superficial, incrementa región de absorbancia del material base. Otro factor importante que se cree que ocasiona el adicionar nanopartículas de plata a la superficie del wolframato de bismuto es que, en el proceso fotocatalítico se incluye como especie oxidante a los radicales hidroxilo, los cuales son una especie altamente reactiva. El conjunto de estos fenómenos puede explicar el incremento en la eficiencia de degradación y mineralización de ciprofloxacino al emplear el wolframato de bismuto modificado en superficie.¹¹⁴.

Determinación de radicales $\cdot\text{OH}$ empleando el material 2.5 h Ag / Bi_2WO_6

Con la finalidad de conocer a las especies involucradas en la degradación y mineralización de las moléculas modelo, se realizaron pruebas de fotoluminiscencia con ácido terftálico para la determinación de radicales $\cdot\text{OH}$. En la Figura 5.20 se muestran los espectros de fluorescencia obtenidos al emplear los materiales 2.5 h Ag/ Bi_2WO_6 y Bi_2WO_6 .

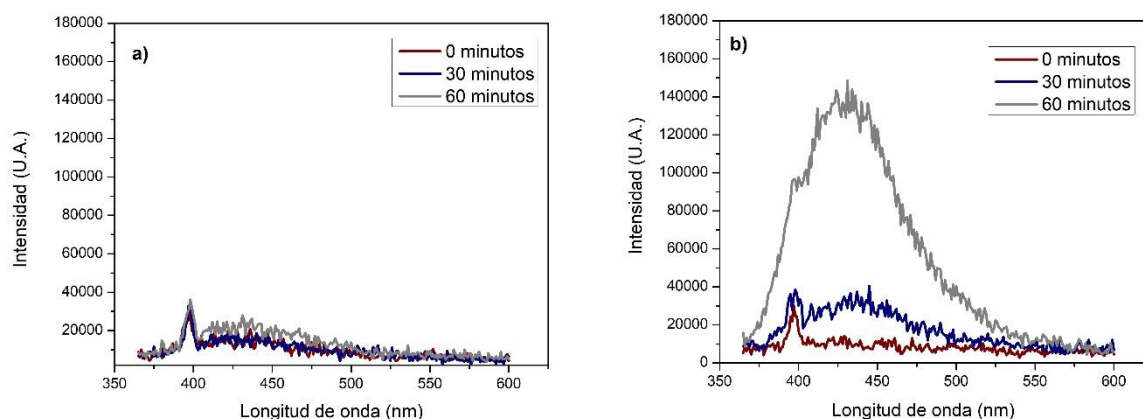


Figura 5.20. Espectro de fluorescencia de soluciones de ácido tereftálico bajo luz visible, a) Bi_2WO_6
b) 2.5 h Ag/ Bi_2WO_6 .

Al estudiar los espectros colectados para el material 2.5 h Ag/ Bi_2WO_6 , Figura 5.20b, se observa la presencia de cambios en la intensidad de la señal a lo largo del tiempo, indicando que al usar este material se incentiva la producción de radicales hidroxilo. De donde se advierte que, al emplear el wolframato de bismuto modificado en superficie con

nanopartículas de plata, en el proceso de fotocatalisis participan tanto los huecos fotoformados como dichas especies oxidantes.

Debido a que el material 2.5 h Ag/Bi₂WO₆ produce especies $\cdot\text{OH}^-$ se espera que el borde más alto de la banda de valencia de este material se vuelva más positivo que el potencial redox de formación de $\cdot\text{OH}^-/\text{OH}^-$, obtenido al emplear el material Bi₂WO₆, explicando así el incremento en el rendimiento de las reacciones fotocatalíticas, a comparación de cuando se emplea el material base.

5.3 AgBr/Ag/Bi₂WO₆

En esta sección se presentan los resultados obtenidos referentes a la caracterización de la heteroestructura AgBr/Ag/Bi₂WO₆. También se muestran los resultados de actividad fotocatalítica empleando como molécula modelo ciproflouxacino, y las pruebas de reuso realizadas con el material que presento la mayor eficiencia fotocatalítica.

Como primera caracterización se realizó difracción de rayos X, mediante este estudio se esperaba encontrar las señales correspondientes al wolframato de bismuto, plata y bromuro de plata; no obstante, esto no fue posible debido a la baja carga del metal depositado, junto con la notable dispersión de la plata en la superficie del soporte Bi₂WO₆.

Composición química por EDS

Con la finalidad de establecer la composición química de las heteroestructuras, así como la dispersión de la plata depositada se realizó microanálisis de dispersión de rayos X (EDS), Figura 5.21. Para determinar la relación atómica de los elementos Bi, W, O, Ag y Br en las heteroestructuras se analizaron al menos cinco puntos, con la finalidad de obtener un promedio y una desviación estándar de cada medición. En la Tabla 5.6 se presentan los resultados obtenidos mediante el análisis puntual EDS, para el porcentaje atómico de los elementos Bi, W, O, Ag y Br en cada una de las tres heteroestructuras. A partir de este punto los materiales serán nombrados en función del contenido de bromo encontrado mediante EDS, como 2.52 wt.% AgBr/Ag/Bi₂WO₆, 3.09 wt.% AgBr/Ag/Bi₂WO₆ y 6.07 wt.% AgBr/Ag/Bi₂WO₆.

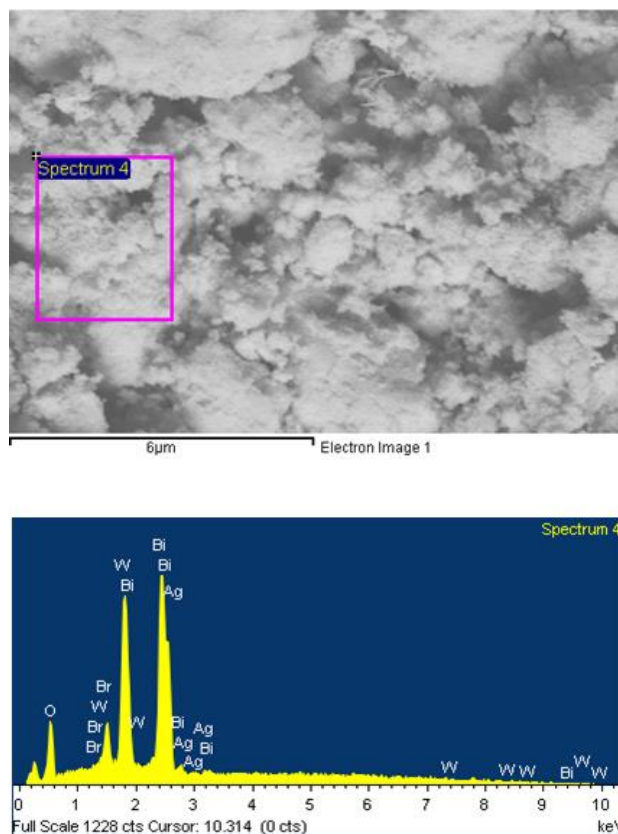


Figura 5.21. Espectro para la adquisición de la composición química mediante EDS de la heteroestructura con el mayor depósito de bromuro de plata.

Material	Porcentaje atómico Bi (%)	Porcentaje atómico W (%)	Porcentaje atómico O (%)	Porcentaje atómico Ag (%)	Porcentaje atómico Br (%)
2.52 wt.% AgBr/Ag/Bi ₂ WO ₆ .	21.28, +/- 1.74	11.47, +/- 1.01	65.83, +/- 1.17	2.59 +/-0.31	2.52, +/- 0.49
3.9 52 wt.% AgBr/Ag/Bi ₂ WO ₆ .	25.72 +/- 3.38	12.6 +/-1.88	66.76 +/- 5.08	2.98 +/- 0.28	3.9 +/- 1.54
6.07 52 wt.% AgBr/Ag/Bi ₂ WO ₆ .	23.85 +/- 1.14	12.10 +/- 0.33	64.52 +/- 1.23	2.78 +/-0.05	6.07 +/- 0.23

Tabla 5.6. Composición química estimada por EDS para las heteroestructuras tipo esquema Z

Para el material 2.52 wt.% AgBr/Ag/Bi₂WO₆ se observó una relación estequiométrica de 0.25:0.25:2:1:6 para los elementos Br, Ag, Bi, W, O. En el caso del material 3.09 wt.% AgBr/Ag/Bi₂WO₆ se obtuvo una relación estequiométrica de 0.33:0.25:2:1:6. Por último, para el esquema 6.07 wt.% AgBr/Ag/Bi₂WO₆ se tiene una relación estequiométrica de 0.5:0.25:2:1:6. De la relación atómica encontrada para el wolframato de bismuto 2:1:6 se advierte que la muestra de wolframato de bismuto es pura y se confirma el resultado obtenido mediante difracción de rayos X. Por otro lado, a partir de la estequiometría encontrada en las tres heteroestructuras para la plata, se observa un nulo crecimiento en la carga del metal conforme se incrementa la carga nominal del mismo, mostrando la baja eficiencia del foto-depósito del metal. Esto es consistente con el resultado obtenido anteriormente por ICP-OES, en el cual se observó una baja cantidad de plata depositada en el wolframato de bismuto. Interesantemente, el depósito de bromo en la heteroestructura si incrementa conforme crece la cantidad del halógeno adicionada en la síntesis. Esto sugiere que el bromo se deposita sobre el material Bi₂WO₆ sin reaccionar con la plata, o probablemente reaccionando con otro elemento, como el bismuto. Es sabido que el bismuto presenta afinidad con los átomos de halógeno para formar diferentes especies de oxihaluros de bismuto¹²². Este podría ser el caso en la síntesis de las heteroestructuras aquí presentadas. Como parte del análisis por EDS se realizó un mapeo de las especies químicas en las heteroestructuras, tal como se muestra en la Figura 5.22.

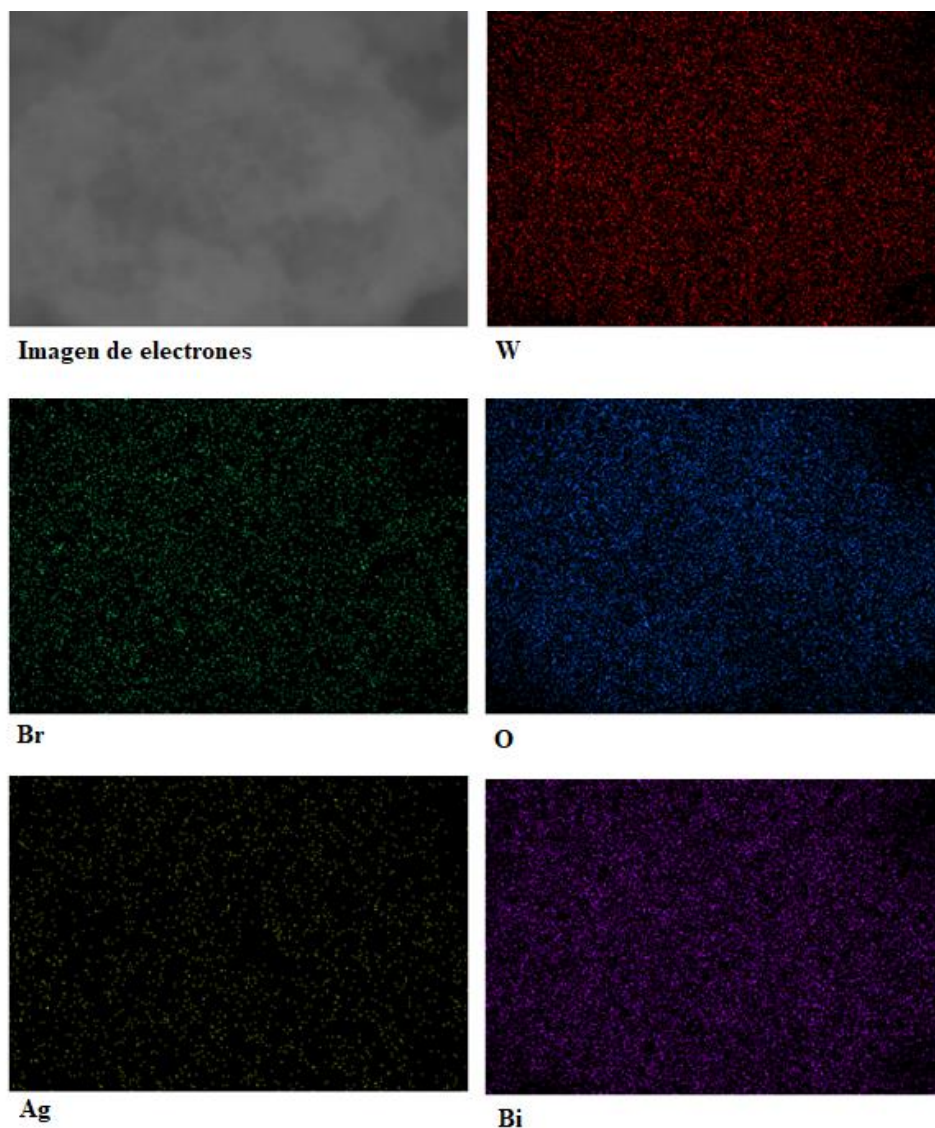


Figura 5.22. Mapeo por EDS de la heteroestructura tipo esquema 6.07 AgBr/Ag/Bi₂WO₆.

En el mapeo por EDS se ilustra la distribución individual de cada elemento, Bi, W, O, Ag y Br, en la heteroestructura 6.07 wt.% AgBr/Ag/Bi₂WO₆. En estas imágenes se advierte que la plata y el bromo están distribuidos por todo el material. Sin embargo, se observa que para ambos elementos la concentración a pesar de ser homogénea es muy poca, lo cual, en el caso particular de la plata concuerda con el resultado obtenido mediante ICP y el análisis puntual por EDS. Esto reafirma que el método de foto-depósito no es eficiente para depositar nanopartículas de plata sobre wolframato de bismuto.

Área superficial por BET

Con la finalidad de ver cómo cambia el área superficial específica del wolframato de bismuto al haber conformado la heteroestructura tipo esquema Z, se realizó la determinación de la misma mediante el método de BET. Al igual que en el caso del wolframato de bismuto, las isotermas de adsorción encontradas para los compuestos AgBr/Ag/Bi₂WO₆ corresponden a isotermas tipo IV, H3, Figura 5.23. Esto denota que la formación de la heteroestructura tipo esquema Z no modifica el tipo de poro, ni la distribución de los mismos presentada en el material base.

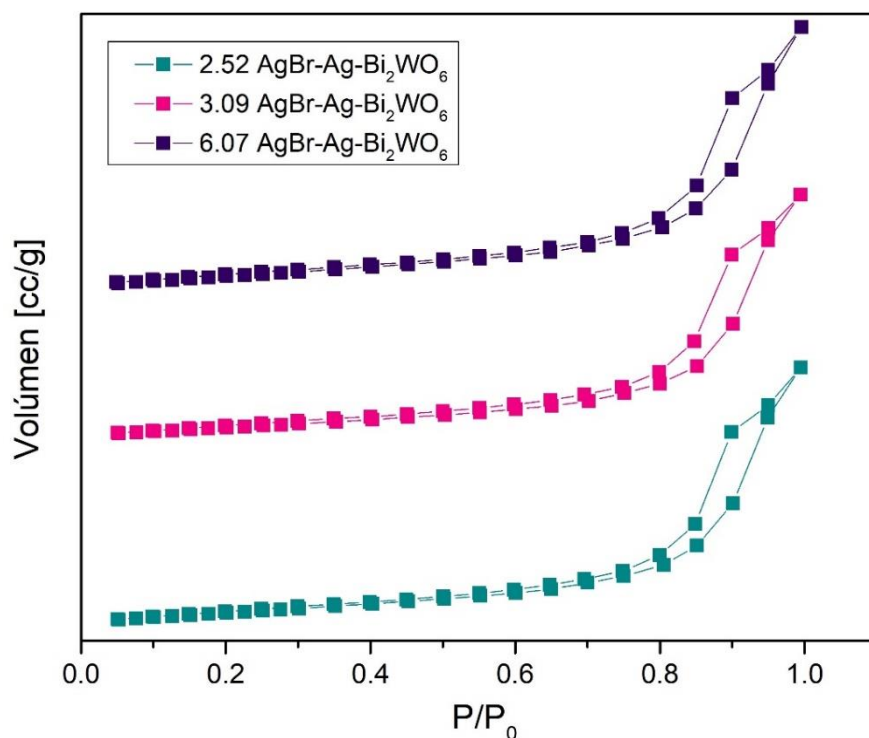


Figura 5.23. Isotermas de adsorción obtenidas para los distintos esquemas Z, (Isotermas desplazadas)

Para las heteroestructuras tipo esquema Z, el área superficial expuesta es aproximadamente 10 m²/g mayor a la presentada por el material Bi₂WO₆, Tabla 5.7. Al conformar la heteroestructura en primera instancia con el contacto entre el wolframato de bismuto y las nanopartículas de plata disminuye la superficie de reacción en la heterounión, sin embargo, al añadir el bromo, el detrimento ocasionado en la superficie de reacción por la formación del material Ag/Bi₂WO₆ es menor al área superficial total incrementada por la interacción

del bromo con las nanopartículas de plata. Explicando el incremento en el área superficial expuesta por las heteroestructuras tipo esquema Z a comparación de la presentada por el wolframato de bismuto.⁵²

Compuesto	Área específica (m ² /g)
2.52 wt. % AgBr/Ag/Bi ₂ WO ₆	47
3.09 wt. % AgBr/Ag/Bi ₂ WO ₆	47
6.07 wt.% AgBr/Ag/Bi ₂ WO ₆	48

Tabla 5.7. Área superficial específica estimada por BET para las heteroestructuras tipo esquema Z.

Para los materiales 3.09 wt.% AgBr/Ag/Bi₂WO₆ y 2.52 wt.% AgBr/Ag/Bi₂WO₆ el valor de área superficial encontrado es el mismo, esto se explica por la poca diferencia entre la cantidad de bromo depositado para estos materiales, la cual no es significativa como para ocasionar un cambio en el área superficial expuesta por parte de alguna de las heteroestructuras. Al comparar el área superficial obtenida para las heteroestructuras, 3.09 wt.% AgBr/Ag/Bi₂WO₆ y 2.52 wt.% AgBr/Ag/Bi₂WO₆, con la conseguida para el material 6.07 wt.% AgBr/Ag/Bi₂WO₆, se encuentra un incremento en el área superficial de 1 m²/g por parte de este último material con respecto a los dos primeros. Esto se puede atribuir a dos situaciones, al error experimental o a una mayor cantidad de bromo interaccionando con las nanopartículas de plata, lo cual al final se representa como una mayor exposición de área superficial.

Debido a que este tipo de heteroestructura ha sido reportada únicamente una vez y mediante una ruta de síntesis diferente¹²² la caracterización existente en la literatura no presenta resultados para el área superficial con los cuales poder hacer una comparación. Sin embargo, en este trabajo, se espera que al ser mayor el área superficial para la heteroestructura tipo esquema Z que la hallada para el material wolframato de bismuto, este sea uno de los factores que incremente el rendimiento fotocatalítico de la degradación de la molécula modelo, ya que se implicaría mayor número de sitios activos en la superficie del fotocatalizador, en los cuales realizar los respectivos procesos de oxidación y reducción.

Espectroscopía de reflectancia difusa

Para evaluar los cambios producidos en la absorción de luz de los fotocatalizadores en virtud de la formación de la heteroestructura, se obtuvieron los espectros correspondientes a las heterouniones sintetizadas, así como para el material bromuro de plata, Figura 5.24. En dichos espectros se observa que además de la señal de absorción correspondiente al wolframato de bismuto, la heterounión $\text{AgBr/Ag/Bi}_2\text{WO}_6$ presenta otra banda de absorción, la cual va de los 450 a los 750 nm. Esta nueva región de absorción pertenece a la contribución del plasmón superficial de la plata y a la presencia del bromuro de plata¹²². El corrimiento máximo de absorción se presenta para el material 3.09wt.% $\text{AgBr/Ag/Bi}_2\text{WO}_6$, mientras que el corrimiento es mínimo para el material 2.52wt.% $\text{AgBr/Ag/Bi}_2\text{WO}_6$. Este corrimiento presentado en región de absorción de las heteroestructuras indica que el rango de absorbancia del Bi_2WO_6 puede ampliarse mediante la adición de elementos activos bajo luz visible, plata y bromuro de plata.

Al comparar los espectros de absorbancia obtenidos para las tres heterouniones con el correspondiente al bromuro de plata solo, se observa que para este último el borde de absorbancia se localiza en los 500 nm. Por otro lado, en las heteroestructuras $\text{AgBr/Ag/Bi}_2\text{WO}_6$, el borde es igual al observado para el wolframato de bismuto puro, lo cual obedece a la prevalencia del soporte en la heteroestructura⁸⁰. La presencia de otra banda de absorción en los espectros correspondientes a las heteroestructuras $\text{AgBr/Ag/Bi}_2\text{WO}_6$ hace suponer que en estos tres casos el rendimiento fotocatalítico bajo irradiación con luz visible será mayor que el presentado por los materiales Bi_2WO_6 y AgBr sin modificar.

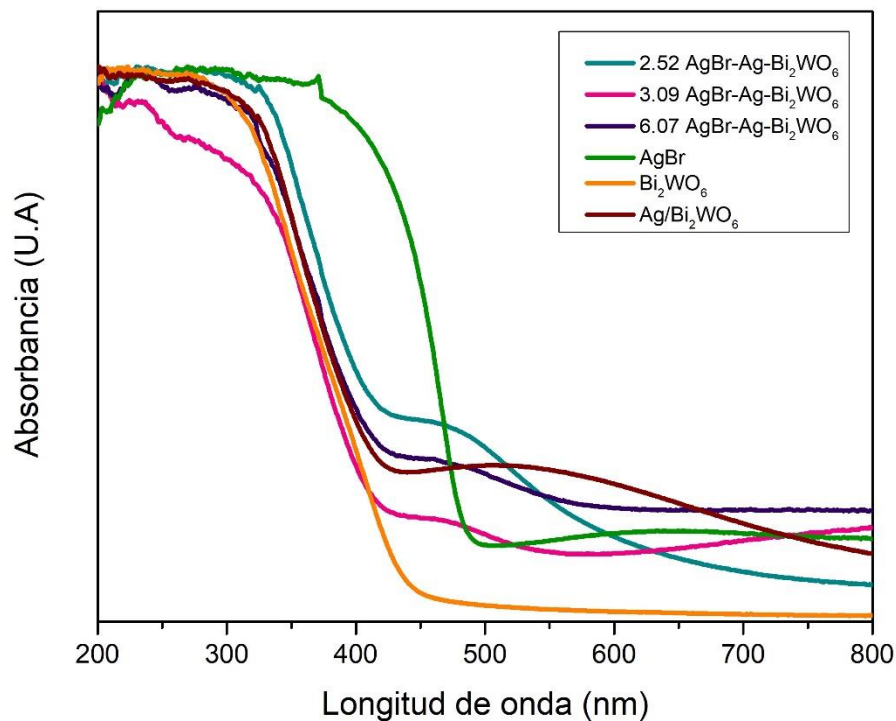


Figura 5.24. Espectros de absorción obtenidos para los distintos esquemas Z

Caracterización de las especies químicas por fotoespectroscopía de rayos X (XPS)

Para conocer las especies químicas presentes y los estados de oxidación de los elementos que conforman al esquema Z se realizó análisis de XPS. En el espectro de baja resolución Figura 5.25b, se observan las señales previamente encontradas en el material modificado en superficie con nanopartículas de plata, Bi $4f$, W $4f$, O $1s$ y Ag $3d$, así como una traza de carbono remanente de la síntesis, Figura 5.25a. Al comparar estos dos espectros se observa que la señal correspondiente al orbital $3d$ de la plata disminuye su intensidad en el espectro obtenido para el esquema Z, lo cual puede atribuirse a que en el proceso de adición del AgBr se pierde una cantidad significativa de plata debido a los lavados realizados al material final. En la Figura 5.25b, se advierte la aparición de una nueva señal, correspondiente con el orbital $3d$ del bromo. La baja tasa de precipitación de AgBr en la heteroestructura, así como la posición de la señal, la cual está muy cercana al plasmón del orbital $4f$ del wolframio, dificulta una detección clara de esta señal en el espectro general del material.

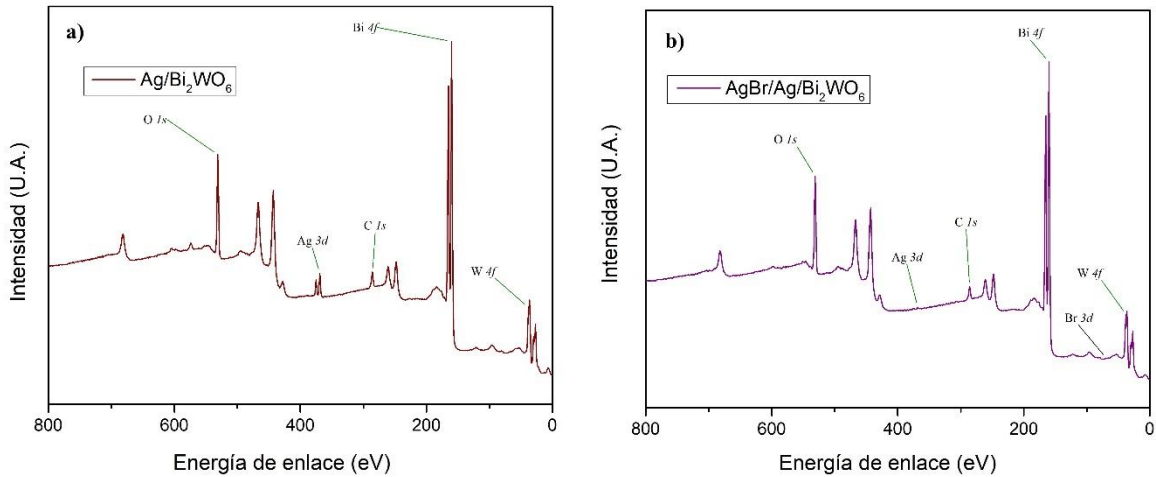


Figura 5.25. Espectro de baja resolución para la determinación de las especies químicas **a)** $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, **b)** $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$

A continuación, Figura 5.26, se presenta una comparación de los espectros de alta resolución obtenidos para los orbitales correspondientes a los elementos que integran a los tres materiales. A primera vista se observa el corrimiento hacia el lado izquierdo a comparación de los espectros encontrados para el material base y el modificado en superficie. Previamente se ha asociado este corrimiento a la reducción de Ag^+ hacia su estado metálico ¹²³, sugiriendo la presencia de AgBr en el material. Esto concuerda con la disminución de la cantidad de plata metálica y el aumento en la cantidad de Ag^+ que supone la formación del esquema Z.

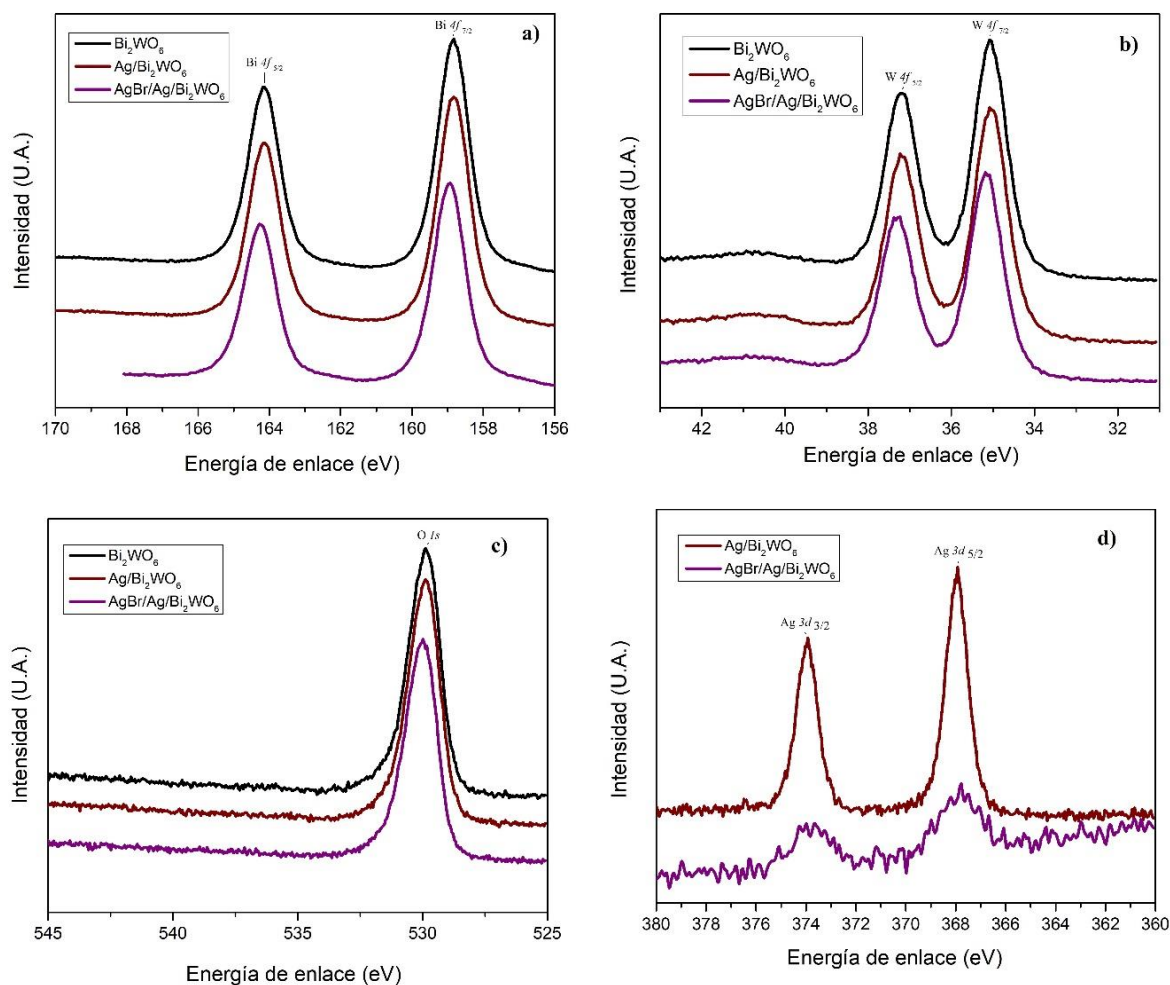


Figura 5.26. Comparación de los espectros de alta resolución para las distintas especies químicas en los materiales Bi_2WO_6 , $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ y $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, a) $\text{Bi } 4f$, b) $\text{W } 4f$, c) $\text{O } 1s$, d) $\text{Ag } 3d$.

Partiendo del hecho de que el wolframato de bismuto modificado en superficie se usó como material base del esquema Z, se espera que las especies y los estados de oxidación encontrados en la deconvolución de la plata sean las mismas que las presentes en la heteroestructura, por ello se presenta únicamente la señal correspondiente al espectro de alta resolución encontrado para el bromo.

Debido a que la señal encontrada en el espectro de alta resolución para el bromo no es lo suficientemente clara no se realizó deconvolución. La dificultad de la obtención de la señal se debe principalmente a dos factores el bajo contenido de Br y el traslape de la señal del

bromo con la cola del plasmón del wolframato. Sin embargo esto no impide observar las señales correspondientes al orbital $3d$ de este elemento, Figura 5.27.

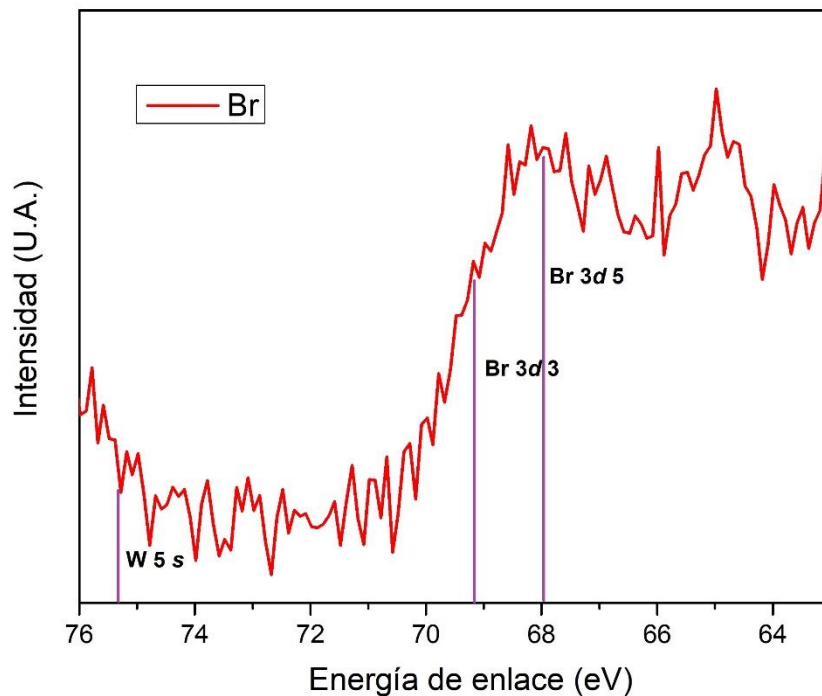


Figura 5.27. Espectros de alta resolución para los orbitales $3d$ del Br.

Degradación y mineralización de ciproflouxacino

Los resultados de las pruebas de degradación y mineralización de ciproflouxacino empleando a las heteroestructuras y al bromuro de plata bajo irradiación con luz visible mostraron un incremento en la remoción del compuesto a través del proceso de fotocatalisis en comparación con la fotólisis. El incremento del rendimiento de degradación se muestra en la Tabla 5.9.

La cinética de degradación obtenida al emplear a las diferentes heteroestructuras, Figura 5.28, exhibe que, conforme incrementa la carga de bromo, la velocidad de degradación crece. La mayor degradación de la molécula modelo se alcanza al emplear el material 6.07 AgBr/Ag/Bi₂WO₆, Figura 5.28. Al comparar a los materiales 2.52 wt.%

AgBr/Ag/Bi₂WO₆ y 3.09 wt.% AgBr/Ag/Bi₂WO₆ no se observó diferencia en la eficiencia de degradación, lo cual se atribuye al modesto incremento en la carga de AgBr.

El material AgBr mostró también cierta eficiencia de degradación, en comparación al proceso de fotólisis. No obstante, debido a que este material se descompone por exposición a la luz en un lapso muy corto, no se logra alcanzar tasas de degradación de la molécula modelo superiores al 10%.

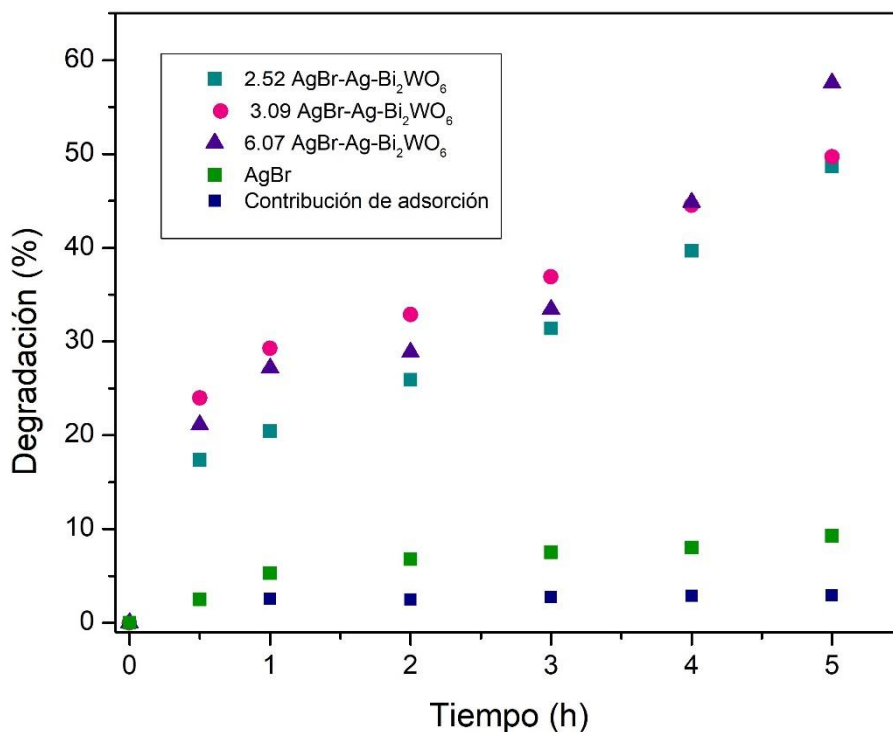


Figura 5.28. Degradación bajo luz visible de ciprofloxacino empleando distintos materiales esquema Z.

La eficiencia fotocatalítica de la heteroestructura AgBr/Ag/Bi₂WO₆ ha sido probada únicamente en la degradación de pentaclorofenol (PCP) y rojo MX-5B. En aquel reporte⁸⁰, al igual que lo observado para las tres heteroestructuras estudiadas, se encontró que el uso de la heteroestructura tipo esquema Z incrementa la degradación de las moléculas modelo, en comparación a lo obtenido al emplear las partes que los conforman por separado, Figura 5.29. Este resultado indica que, al agregar el bromuro de plata, como último

componente la heteroestructura, se logra mejorar el rendimiento de degradación de ciprofloxacino.

En lo que respecta a la mineralización del ciprofloxacino, se observó un aumento en la tasa de mineralización del 6% al emplear la heteroestructura 6.07 wt.% AgBr/Ag/Bi₂WO₆, con respecto al sistema Ag/Bi₂WO₆. En cambio, el incremento en la tasa de mineralización de ciprofloxacino al emplear el material 3.09 wt.% AgBr/Ag/Bi₂WO₆ fue prácticamente nulo (menos del 1%, comparado con Ag/Bi₂WO₆). Este mismo comportamiento se observó para el material 2.52 wt.% AgBr/Ag/Bi₂WO₆, lo cual es nuevamente atribuido a la baja carga de bromuro de plata en la superficie del B₂WO₆.

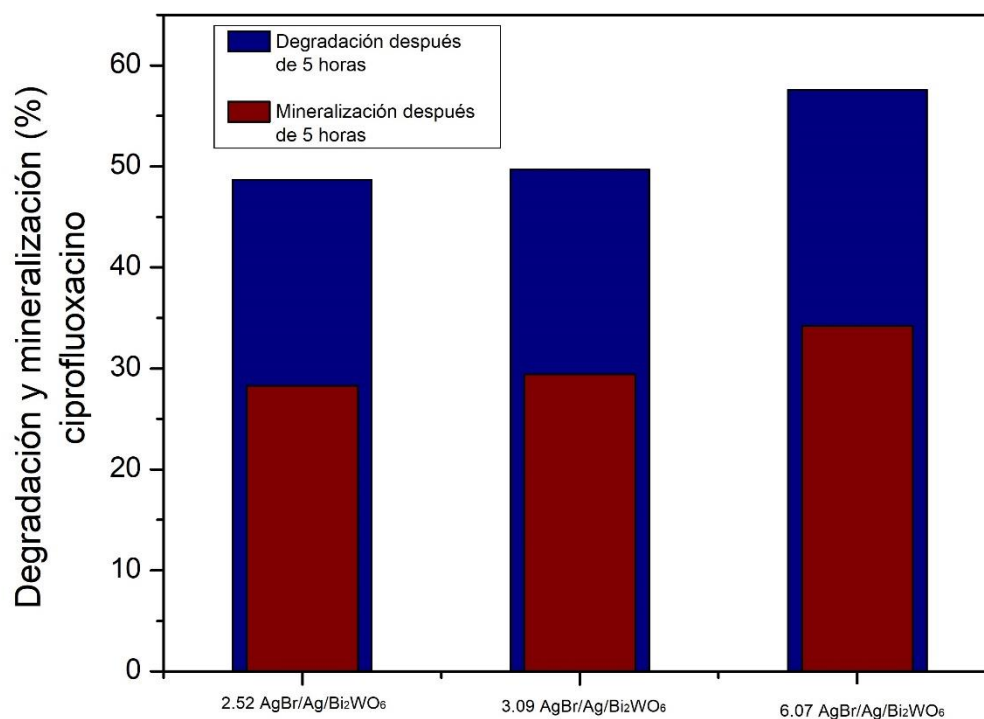


Figura 5.29. Degradación y mineralización máxima de ciprofloxacino obtenidas al emplear las heteroestructuras.

En el publicado¹²² se reporta una tasa de mineralización para MX-5B del 60%, tras 35 horas de irradiación con luz visible. Pese a que no se está trabajando con la misma molécula modelo, el resultado encontrado para ciprofloxacino, a lo largo de 5 horas de irradiación (34.2%), sugiere que al usar la heteroestructura 6.07wt.%AgBr/Ag/Bi₂WO₆ es posible

llegar a esta tasa de mineralización en un número menor de horas a las reportadas. La mayor eficiencia del material aquí reportado con respecto al observado en la literatura puede obedecer a la diferencia de las cargas de Ag y AgBr, pues para este material una mayor carga de bromuro de plata puede resultar en una mayor movilidad de los portadores de carga, logrando con ello una degradación más rápida. Igualmente, se puede atribuir a la ruta de síntesis de los diferentes componentes de la heteroestructura, así como a la morfología encontrada en este trabajo.

A continuación, se presenta un compendio, Tabla 5.9, de la degradación y mineralización máxima de ciprofloxacino empleando a los materiales sintetizados.

	Degradación	Mineralización
	(%)	(%)
Fotólisis	0.5	0.4
Material		
Bi ₂ WO ₆	22.1	19.4
AgBr	9.3	7.5
1.25 h Ag/Bi ₂ WO ₆	26.4	26.8
2 h Ag/Bi ₂ WO ₆	31.4	28.0
2.5 h Ag/Bi ₂ WO ₆	43.5	28.5
2.52 wt. % AgBr/Ag/Bi ₂ WO ₆	48.7	28.3
3.09 wt. % AgBr/Ag/Bi ₂ WO ₆	49.7	29.4
6.07 wt. % AgBr/Ag/Bi ₂ WO ₆	57.6	34.2

Tabla 5.9. Resultados de degradación y mineralización máxima, bajo luz visible de la molécula ciprofloxacino empleando diferentes fotocatalizadores.

Al comparar los resultados de degradación y mineralización máxima obtenidos para los componentes de la heteroestructura por separado, a saber, AgBr, Bi₂WO₆ y 2.5 h Ag/Bi₂WO₆, el composito con un mejor rendimiento, 6.07 wt.% AgBr/Ag/Bi₂WO₆ y la fotólisis, Figura 5.30, se advierte que al ir adicionando componentes al material empleado como base, la eficiencia de degradación de ciprofloxacino aumenta hasta llegar a un máximo de 57.6%. Si se toma en cuenta la contribución de la adsorción inicial del compuesto, se infiere una degradación máxima del 54.7%, lo cual resulta en una mejora de degradación del 54.2% en comparación al proceso de fotólisis. De los resultados de mineralización para este conjunto de materiales, Figura 5.30, se aprecia, al igual que en el caso de la degradación de ciprofloxacino, que el empleo de la heterounión resulta en una mejor conversión que al utilizar sus componentes por separado.

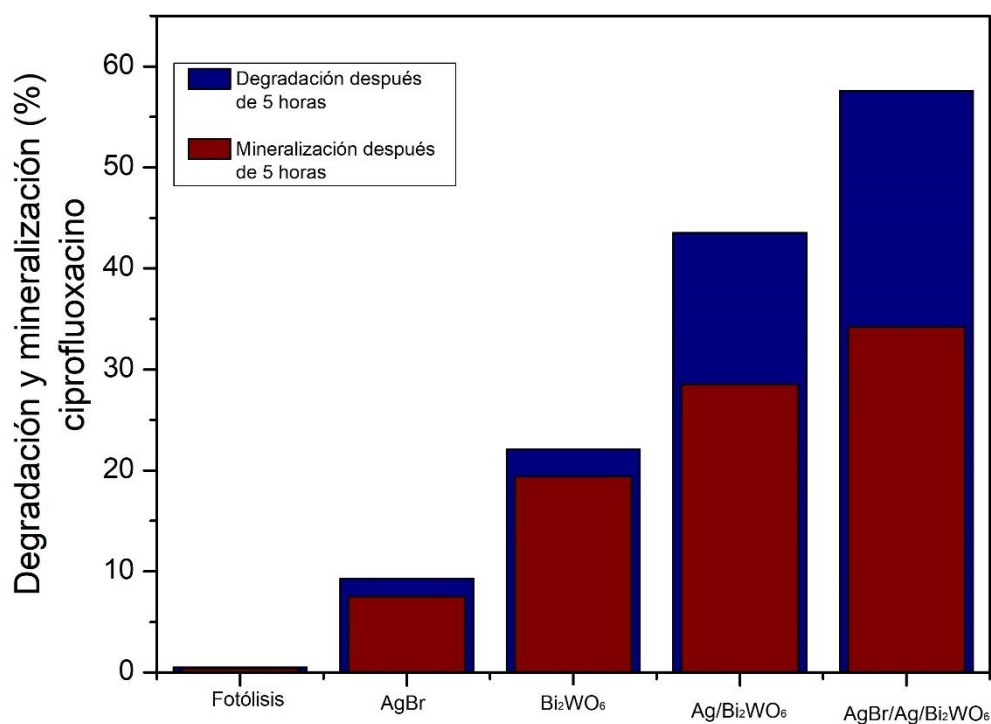


Figura 5.30. Degradación y mineralización máxima obtenidos para fotólisis, AgBr, Bi₂WO₆, 2. h Ag/Bi₂WO₆ y 6.07 wt.% AgBr/Ag/Bi₂WO₆.

En este caso la heterounión 6.07 wt.% AgBr/Ag/Bi₂WO₆ mostró una mineralización máxima del 34.2%. Descontando la remoción del compuesto por adsorción, se obtiene una

tasa de conversión del 31.2 %, lo cual corresponde con un incremento en la mineralización del 30.8% en comparación de la obtenida en el proceso de fotólisis.

Detección de radicales $\cdot\text{OH}$ empleando $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$

Con la finalidad de conocer el incremento en la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ en virtud de la formación de la heteroestructura $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, se realizaron pruebas de detección de estos radicales mediante mediciones de fotoluminiscencia. En la Figura 5.31, se muestran los espectros de fluorescencia por reacción del ácido t-ftálico con los radicales $\cdot\text{OH}$ generados al emplear al material 6.07 wt.% $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, así como las obtenidas para el wolframato de bismuto modificado en superficie con nanopartículas de plata.

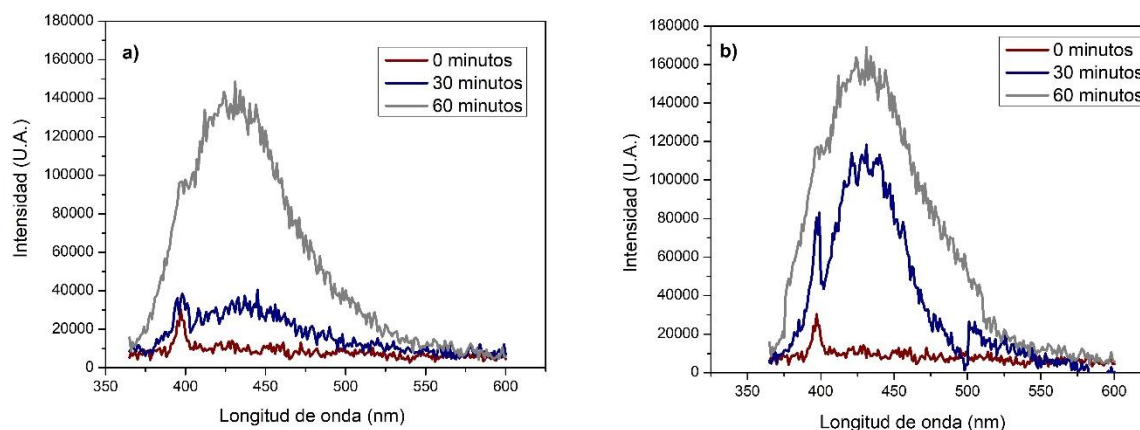


Figura 5.31. Espectro de fluorescencia de soluciones de ácido tereftálico bajo luz visible, a) $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$
b) 6.07wt. % $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$

El ensayo muestra que durante la primera media hora, el espectro de fotoluminiscencia cambia drásticamente; sin embargo, este comportamiento no se mantiene después de una hora, lo cual puede ser consecuencia de que el AgBr no es lo suficientemente estable, provocando que la producción de $\cdot\text{OH}$ disminuya. Ocasionando cambios muy modestos en la intensidad máxima de fotoluminiscencia entre el material $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ y el 6.07 wt.% $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$. El hecho de que no exista una gran diferencia entre la cantidad máxima de radicales hidroxilo producidos por los materiales $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ y $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, podría ser la razón por la cual el incremento en la mineralización máxima del

ciprofluoxacino del material $\text{Ag/Bi}_2\text{WO}_6$, a la heteroestructura tipo esquema Z es únicamente del 6%.

Debido a que este tipo de heteroestructura ha sido reportada únicamente una vez ¹²² la caracterización existente en la literatura no presenta resultados para pruebas de detección de radicales $\cdot\text{OH}$ con los cuales poder hacer una comparación. Sin embargo, de las pruebas realizadas se infiere que al emplear la heteroestructura tipo esquema Z como fotocatalizador en el proceso de degradación y mineralización de la molécula modelo tanto huecos como radicales hidroxilo participan en el proceso de degradación. Este resultado sugiere que al agregar AgBr al wolframato de bismuto modificado en superficie, el borde más alto de la banda de valencia se vuelve más positivo que el potencial redox de formación de $\cdot\text{OH}^-/\text{OH}^-$, obtenido al emplear el material $\text{Ag/Bi}_2\text{WO}_6$, lo cual ocasiona la generación de una mayor cantidad de dichas especies oxidantes.

Caracterización electroquímica

Con la finalidad de establecer la posición de las bandas en los materiales Bi_2WO_6 , $\text{Ag/Bi}_2\text{WO}_6$ y $\text{AgBr/Ag/Bi}_2\text{WO}_6$, así como para explicar la eficiencia de la separación de cargas y la transferencia de electrones, se llevó a cabo la estimación del potencial de banda plana (E_{fb}) mediante mediciones electroquímicas. Para lo cual se realizó un ajuste lineal en los gráficos Mott-Schottky mostrados en la Figura 5.32. En donde para las curvas de los tres materiales se observan pendientes positivas, correspondiente con el comportamiento típico de un semiconductor tipo n .¹²⁴ Esto se debe a que el wolframato de bismuto es un semiconductor tipo n y es el material que se encuentra en mayor proporción en el sistema.¹²⁴

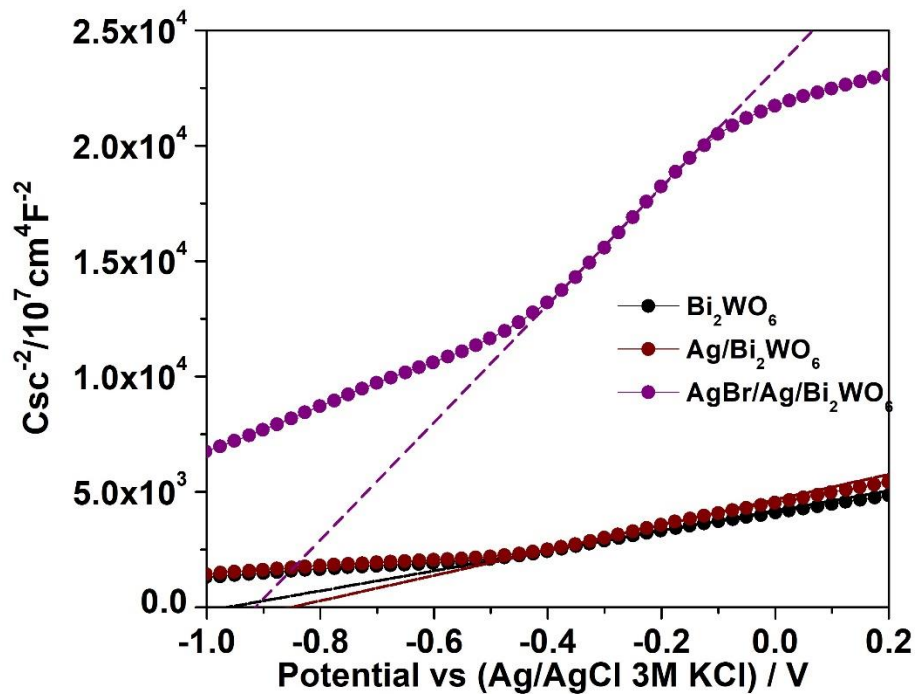


Figura 5.32. Gráficas obtenidas para Mott-Schottky a 100 V para los materiales Bi_2WO_6 , $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ y $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$.

Los valores encontrados para el potencial de banda plana de los materiales Bi_2WO_6 , $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ y $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ se muestran en la Tabla 5.10.

Material	Potencial de banda plana (V)
Bi_2WO_6	-0.96
$\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$	-0.85
$\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$	-0.91

Tabla 5.5. Valores obtenidos para el potencial de banda plana de los materiales Bi_2WO_6 , $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ y $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ empleando un electrodo de Ag/AgCl .

La influencia de la adición de plata sobre el Bi_2WO_6 se ve reflejada en un corrimiento a valores menos negativos del E_{fb} a comparación del obtenido para el Bi_2WO_6 . Esto indica que con la adición de las nanopartículas de plata se generan estados energéticos adicionales que funcionan como trampa de electrones, aumentando así el tiempo de recombinación del par hueco electrón.

Por otro lado, el E_{fb} del material AgBr/Ag/Bi₂WO₆ reflejó que el AgBr provocó un cambio hacia valores negativos indicando un aumento en los defectos en la interfaz de los materiales que podría relacionarse con una mayor separación de los portadores de carga.¹²⁵

En relación con los resultados de las pruebas fotoacatalíticas, el esquema de bandas obtenido mediante Mott Schottky, Figura 5.33., muestra que la actividad del Bi₂WO₆ se lleva a cabo por transferencia directa (huecos fotogenerados), este resultado concuerda con las pruebas de fluorescencia, en las cuales se encontró ausencia de radicales hidroxilo^{111,112}. A su vez, se observa que la adición de Ag mejora la actividad fotocatalítica. Esto se debe a que al emplear Ag se provoca la formación de radicales hidroxilo, ampliamente reconocidos por su poder oxidante¹²⁶, la cual como se observa en la Figura 5.33, es favorecida debido a que la plata actúa como trampa de electrones^{92,116}. En el caso del material AgBr/Ag/Bi₂WO₆, la mejora en la actividad fotocatalítica se atribuye a una mayor formación de radicales hidroxilo, Figura 5.31., y a una mayor separación de los portadores de carga.

Finalmente, a partir de los valores de la Tabla 5.10., se realizó el esquema del posible acomodo de las bandas para la heteroestructura AgBr/Ag/Bi₂WO₆, Figura 5.33. Debido a que generalmente para los semiconductores tipo n, el potencial de banda plana se encuentra 0.1 V por debajo de la banda de conducción, la determinación del potencial de la banda de valencia del wolframato de bismuto fue establecida mediante la adición del valor del *band gap* óptico al valor obtenido para el potencial de banda plana.

En la Figura 5.33., se observa la formación del esquema Z, AgBr/Ag/Bi₂WO₆. De este esquema se infiere que los electrones foto-generados en la banda de conducción del wolframato de bismuto se traspasan a la plata y son acarreados a la banda de valencia del AgBr, en donde vuelven a ser excitados y se transportan a la banda de conducción del mismo para posteriormente reducir a las especies con las cuales están en contacto. Sin embargo es importante tomar en cuenta que debido a que la generación del par hueco electrón puede ocurrir simultáneamente en ambos semiconductores no necesariamente el electrón de foto-excitado en la banda de valencia del wolframato de bismuto llega a la banda de valencia al AgBr para ser nuevamente excitado.

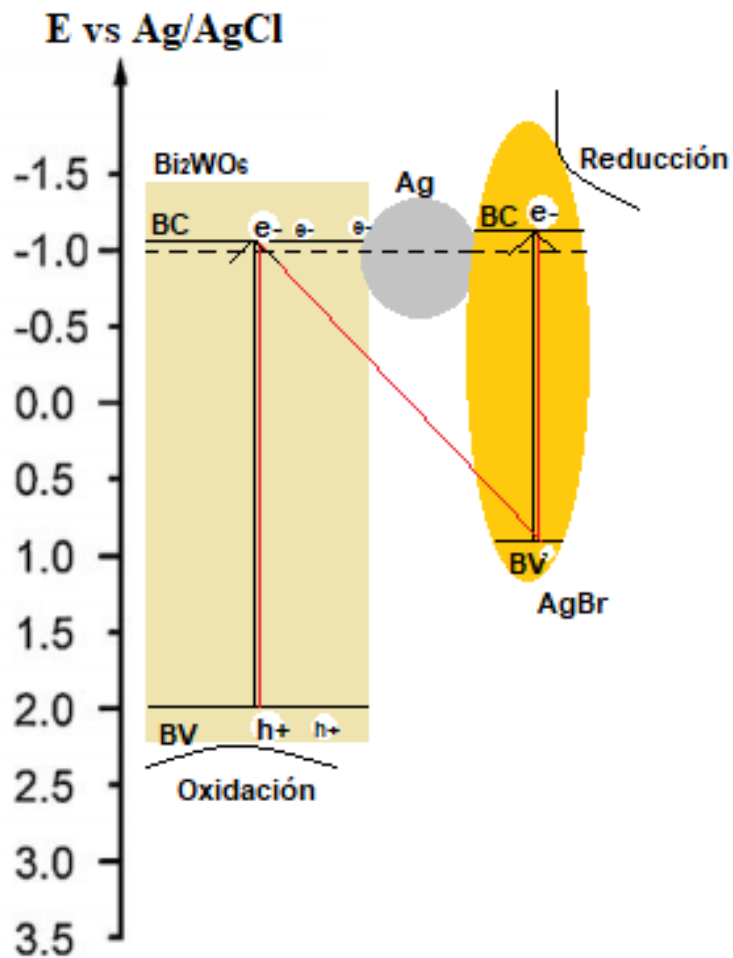


Figura 5.33. Esquema de bandas y transporte de electrones en el $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$.

Pruebas de reuso

Debido a que una de las metas a futuro en la utilización de fotocatalizadores para la remoción de contaminantes en el agua, se busca que estos materiales puedan ser reutilizados. Por esta razón se llevaron a cabo pruebas de estabilidad de los materiales tras varios ciclos consecutivos de reacción.

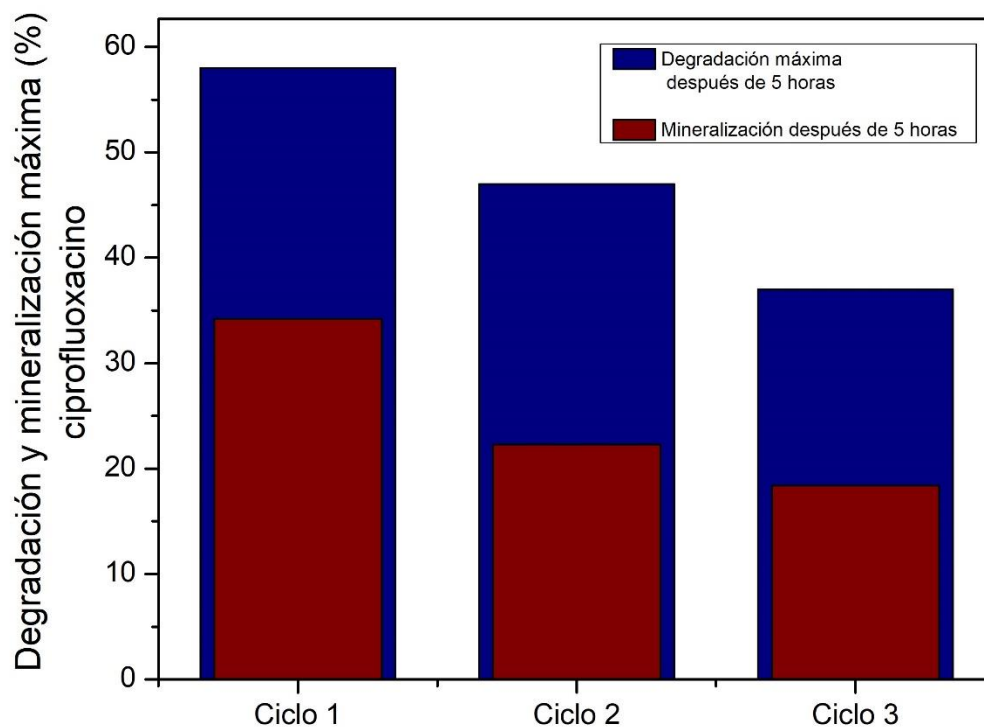


Figura 5.34. Máximo de degradación y mineralización a lo largo de tres ciclos de reuso para el semiconductor 6.07 wt.% AgBr/Ag/Bi₂WO₆.

De estas pruebas se observa que el rendimiento fotocatalítico del material disminuye conforme aumenta el número de ciclos de reacción. En el segundo ciclo, la disminución en el rendimiento de degradación corresponde al 10%, mientras que, para el tercer ciclo de reacción, este aumenta hasta 22%. En la, Tabla 5.11, se presentan los resultados de mineralización y degradación máxima, así como la cantidad de fotocatalizador empleado en cada uno de los ciclos.

Ciclo	Degradación máxima (%)	Mineralización (%)	Masa de fotocatalizador (g)
1	58.0	34.2	0.125
2	47.3	22.3	0.090
3	36.8	18.4	0.057

Tabla 5.11. Resultados de mineralización y degradación máxima de la molécula ciprofloxacino bajo luz visible, en tres ciclos de uso.

El detrimento en la actividad fotocatalítica de la heteroestructura puede ser consecuencia de la foto-descomposición del fotocatalizador, en particular del bromuro de plata, el cual se encuentra en la capa más externa de la heteroestructura. Esto indica que, la acción estabilizadora del bromuro en las nanopartículas de plata es limitada. Otro motivo por el cual la eficiencia de la reacción fotocatalítica disminuye conforme se aumenta el número de pruebas de reuso es por la ocupación de sitios activos en la superficie de semiconductor por parte de especies formadas durante la reacción.

Capítulo sexto

Conclusiones.

- El método solvotermal empleando etilenglicol como disolvente es adecuado para la formación de wolframato de bismuto cristalino con morfología 3D, semi esférica, conformada por estructuras de menor tamaño con morfología tipo partícula. Las condiciones de reacción neutras resultaron las más apropiadas para lograr un alto grado de cristalización. Este material mostró mayor actividad fotocatalítica que sus contrapartes sintetizadas en un medio ácido.
- Para el depósito de nanopartículas metálicas de plata sobre el Bi_2WO_6 , el método de foto-depósito fue el más adecuado para la modificación en superficie de un material semiconductor altamente reducible, y aunque resulto ser poco eficiente fue el seleccionado para la construcción de la heteroestructura $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ que sería la base del esquema Z.
- El depósito de nanopartículas metálicas de plata sobre el Bi_2WO_6 mostró importantes mejoras del material desde un punto de vista fotocatalítico. Por un lado, se incrementó la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ en la superficie del compuesto, y por otro lado, se observó un desplazamiento hacia el rojo en el espectro de absorción comparado con el material base. Ello se vio reflejado en el incremento de la tasa de degradación de azul de metileno y ciprofloxacino bajo irradiación con luz visible.
- La formación de la heteroestructura $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ puede ser conseguida mediante la precipitación de bromuro sobre las nanopartículas metálicas de plata, lo cual trajo como resultado un incremento en la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, y con ello en la actividad fotocatalítica para la degradación de ciprofloxacino. Esta mejora se vio acentuada conforme se incrementó la carga de bromo adicionada.
- La actividad fotocatalítica para la degradación de ciprofloxacino de la heteroestructura tipo esquema Z es mayor a la presentada por las partes que la conforman, sin lograr del todo un efecto sinérgico, lo cual pudiera deberse a la baja carga de Ag sobre el semiconductor.

- La estabilidad del material nanoestructurado se vio comprometida a lo largo de varios ciclos consecutivos de reacción, probablemente debido a la reoxidación de las nanopartículas de plata.

Bibliografía

1. Fujishima, A., Zhang, X. & Tryk, D. a (2007). Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 2664–2672.
2. Doorslaer, X. Van . (2012). Environmental TiO₂ mediated heterogeneous photocatalytic degradation of moxifloxacin : Operational variables and scavenger study. *Applied Catal. B, Environ.* **111–112**, 150–156.
3. Alfaro, S. O. & Martínez-De La Cruz, A. (2010). Synthesis, characterization and visible-light photocatalytic properties of Bi₂WO₆ and Bi₂W₂O₉ obtained by co-precipitation method. *Appl. Catal. A Gen.* **383**, 128–133.
4. Amano, F., Nogami, K., Abe, R. & Ñ, B. O. (2007). Facile Hydrothermal Preparation and Photocatalytic Activity of Bismuth Tungstate Polycrystalline Flake-ball Particles. *Chem Lett.* **36**,1314-1315.
5. Chen, L. (2016). Recent advances in bismuth - containing photocatalysts with heterojunctions. *Chinese J. Catal.* **37**, 780–791.
6. Chem, J. M. (2012). Synthesis of Ag @ AgBr/AgCl heterostructured nanocashews with enhanced photocatalytic performance via anion exchange. *J. Mater. Chem*, **22**. 13153–13158.
7. Li, H., Tu, W., Zhou, Y. y Zou, Z. (2016). Z-Scheme Photocatalytic Systems for Promoting Photocatalytic Performance : Recent Progress and Future Challenges. *Mat View*, **2**, 1-12.
8. Miyauchi, M., Nukui, Y., Atarashi, D. y Sakai, E. (2013). Selective Growth of n - Type Nanoparticles on p - Type Semiconductors for Z - Scheme Photocatalysis. *Appl. Mater. Inter.*, **5**, 9770–9776.
9. Xie, R. (2015). Fabrication of Z-scheme photocatalyst Ag-AgBr@Bi₂₀TiO₃₂ and its visible-light photocatalytic activity for the degradation of. isoproturon herbicide. *J. Molec. Catal. A*. **7**,1-3.
10. Ye, L.(2012).Two Different Roles of Metallic Ag on Ag/AgX/BiOX (X = Cl , Br) Visible Light Photocatalysts : Surface Plasmon Resonance and Z- Scheme Bridge. *ACS Catal.* **2**, 1677–1683
11. Chen, B., Deng, Y., Tong, H. y Ma, J. (2014). Superlattices and Microstructures Preparation , characterization , and enhanced visible-light photocatalytic activity of AgI/Bi₂WO₆ composite. *Superlattices Microstruct.* **69**, 194–203.
12. Shankar, S. S., Rai, A., Ahmad, A. y Sastry, M. (2004). Rapid synthesis of Au , Ag , and bimetallic Au core – Ag shell nanoparticles using Neem leaf broth. *J. Coll. Inter. Sc.*, **275**, 496–502.
13. Ren, J., Wang, W., Sun, S., Zhang, L. y Chang,(2009). Environmental Enhanced photocatalytic activity of Bi₂WO₆ loaded with Ag nanoparticles under visible light irradiation. *J. Appl. Catal. B* , **92**, 50–55 (2009).
14. Becerril, J.E. (2009).Contaminantes emergentes en el agua. *Rev. Digit. Univ. U.N.A.M* **10**.
15. Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R. y Matsuura, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Des*, **239**, 229–246.
16. Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á. y Prados-Joya, G. (2013).

- Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water .
Chemosphere ,**30**,1-13.
17. Bu, Q., Wang, B., Huang, J., Deng, S. y Yu, G. (2013). Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China .*J. Hazard. Mater.* **262**, 189–211.
 18. Wille K., H. Noppe , K. Verheyden , J. Vanden Bussche , L. Vanhaecke, E. D. W. P. Van Caeter, C.R. Janssen, y H. F. D. B. (2006). Determination of Pharmaceuticals in Water Samples of the belgian coastal zone and the scheldt stuary using LC-MS. , **22**, 3260.
 19. Taylor, P. y Kaplan, S. (2013). Critical Reviews in Environmental Science and Technology . *Pharmacological Pollution in Water.* **7**, 37–41.
 20. Gavrilesco, M ; Demnerova´ , K; Aamand, J. y Agathos, S. F.(2015). Emerging pollutants in the environment : present and future challenges in biomonitoring , ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology.* **32**, 147–156.
 21. Farré, M. y Gajda-schranz, K. (2009).Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment. *Anal Bioanal Chem*, **393**, 81–95
 22. Oros-Ruiz, S., Zanella, R. y Prado, B. (2013). Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO₂-P25. *J. Hazard. Mater.* **263**, 28–35.
 23. Rodríguez-Mozaz, S. (2014). Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river. *Water Res.* **5**,1-15.
 24. Santos, L. H. M. L. M. (2010).. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *J. H. Mater*, **175**, 45–95.
 25. Tramoni, M. (2009). Biochimie Contraceptive steroids from pharmaceutical waste perturbate junctional communication in Sertoli cells q. *Biochimie* **91**, 1366–1375.
 26. Jones, O. A. H., Voulvoulis, N., Lester, J. N., Voulvoulis, N. y Human, J. N. L. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment. *Environ Tech*, **3330**, 1384-1394.
 27. Kivaisi, A. K. (2001). The potential for constructed wetlands for wastewater treatment and reuse in developing countries. *Ecological Engineering.* **16**, 545–560.
 28. Qing, D. (2014). Application of constructed wetlands for wastewater treatment in developing countries. *J. Environ. Manage.* **141**, 116–131.
 29. Adams, C. (2002). Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes *Environ. Eng.***128**, 253–260.
 30. Harrison, A. T.(2014). The Challenge of Measuring Total Organic Carbon in Modern Pharmaceutical Water Systems. *ICH Q2*.
 31. Sd, R. y Ta, T. (2005). Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Anal Chem* **77**, 3807–38 .
 32. Ávila, C.(2014). Attenuation of emerging organic contaminants in a hybrid constructed wetland system under different hydraulic loading rates and their associated toxicological effects in wastewater. *Sci. Total Environ.* **470–471**, 1272–1280.
 33. Li, Y., Zhu, G., Jern, W. y Keat, S.(2014). A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands : Design , performance and mechanism. *Sci. Total Environ.* **468–469**, 908–932 (2014).
 34. Swaminathan, M. y Muruganandham, M. Advanced Oxidation Processes for

- Wastewater Treatment. *I. J. Phot.* **2013**, 3.
35. Verlicchi, P., Aukidy, M. Al y Zambello, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater : Removal , mass load and environmental risk after a secondary treatment. *Sci. Total Environ.* **429**, 123–155.
 36. Bu, Q., Wang, B., Huang, J., Deng, S. y Yu, G. (2013). Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China. *J. Hazard. Mater.* **262**, 189–211.
 38. Zhang, D., Gersberg, R. M., Jern, W. y Keat, S.(2013). Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems. *Environ. Pollut.* **30**, 1-13.
 39. Amre A.(2011). Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media. *Pestic. - Formul. Eff. Fate*
 40. Durán-Álvarez, J. C., Avella, E., Ramírez-Zamora, R. M. y Zanella, R.(2016). Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono- (Au, Ag and Cu) and bi- (Au-Ag and Au-Cu) metallic nanoparticles supported on TiO₂ under UV-C and simulated sunlight. *Catal. Today* **266**, 175–187.
 41. Herrmann, J. (1999). Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Cat Today.* **53**, 115–129.
 42. Durán-Álvarez, J. C. D., Avella, E. y Zanella, R. (2015). Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos. *Mundo Nano.* **8**, 17–39.
 43. López, R. y Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **61**, 1–7.
 44. Xiong, T. (2016). Environmental Three dimensional Z-scheme (BiO)₂CO₃/ MoS₂ with enhanced visible light photocatalytic NO removal. *Appl Catal. B, Environ.* **199**, 87–95.
 46. Cushing, S. K. (2012). Photocatalytic Activity Enhanced by Plasmonic Resonant Energy Transfer from Metal to Semiconductor. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 15033–15041.
 47. Meng, X. y Zhang, Z. (2016). Bismuth - based Photocatalytic Semiconductors : Introduction , Challenges and Possible Approaches. *J. Mol. Catal. A, Chem.* **8**, 2-35.
 48. Huy, L. (2017). Photocatalytic activity enhancement of - by Gd-doping via microwave assisted method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **10**, 10-16 .
 49. Tang, X., Ye, H., Liu, H., Ma, C. y Zhao, Z. (2010). Photocatalytic splitting of water under visible-light irradiation over the NiOx-loaded Sm₂InTaO₇ with 4f-d10-d0 configuration. *J. Solid State Chem.* **183**, 192–197.
 50. Kudo, A. y Miseki, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 253–278.
 52. Zhou, P., Yu, J. y Jaroniec, M. (2014). All-Solid-State Z-Scheme Photocatalytic Systems. *Adv. Mater.* **26**,4920–4935
 53. Wu, Q., Cui, Y., Yang, L., Zhang, G. y Gao, D. (2015). Facile in-situ photocatalysis of Ag/Bi₂WO₆ heterostructure with obviously enhanced performance. *Purif. Technol.* **142**, 168–175.
 54. Huang, H. H. (1996). Photochemical Formation of Silver Nanoparticles in Poly (N - vinylpyrrolidone). *Langmuir*, **12**, 909-912.
 55. D., A. *Nanoparticles and Catalysis*. Estados Unidos de America. WILEY-VCH, 2008.
 56. Zhu, H. (2009). Environmental Construction of Z-scheme type CdS – Au – TiO₂

- hollow nanorod arrays with enhanced photocatalytic activity. *Appl Catal.* **90**, 463–469.
57. Gleiter, H. (2000). Nanostructured materials: basic concepts and Microstructured. *Act. Mater.* **48**, 1-29.
 58. Bosco, J. P., Humbert, M. P. y Chen, J. G. *Design of Heterogeneous Catalysts: New Approaches based on Synthesis, Characterization and Modeling*, Estados Unidos de America, Wiley-VCH, 2009.
 59. Cao, S., Zhou, P. y Yu, J. (2014). Recent advances in visible light Bi - based photocatalysts. *Chinese J. Catal.* **35**, 989–1007.
 60. Sasaki, Y., Nemoto, H., Saito, K. y Kudo, A. (2009). Solar water splitting using powdered photocatalysts driven by Z-schematic interparticle electron transfer without an electron mediator. *J. Phys. Chem. C* **113**, 17536–17542.
 61. Zhang, J., Niu, C., Ke, J., Zhou, L. y Zeng, G. (2015). Ag/AgCl/Bi₂MoO₆ composite nanosheets: A plasmonic Z-scheme visible light photocatalyst. *Catal. Commun.* **59**, 30–34.
 62. López, F. S. M. *Desarrollo de materiales basados en bismuto con alta eficiencia fotocatalítica para aplicaciones de química verde*. España., 2013.
 63. Fu, H., Zhang, L., Yao, W. y Zhu, Y. (2006). Photocatalytic properties of nanosized Bi₂WO₆ catalysts synthesized via a hydrothermal process. **66**, 100–110.
 64. Cao, S., Zhou, P. y Yu, J. (2014). Recent advances in visible light Bi - based photocatalysts. *Chinese J. Catal.* **35**, 989–1007.
 65. Zhang, L., Wang, W., Chen, Z., Zhou, L. & Zhu, W. (2007). Fabrication of flower-like Bi₂WO₆ superstructures as high performance visible-light driven photocatalysts. *J. Mater. Chem.* **17**, 2526–2532.
 66. Zhang, L., Wang, W., Zhou, L. y Xu, H. (2007) Bi₂WO₆ Nano- and Microstructures: Shape Control and Associated Visible-Light-Driven Photocatalytic Activities. *Small* **3**, 1618–1625.
 67. Cui, Z., Yang, H., Wang, B., Li, R. y Wang, X. (2016). Effect of Experimental Parameters on the Hydrothermal Synthesis of Bi₂WO₆ Nanostructures. *Nanoscale Res. Lett.* **11**, 190-00.
 68. Tang, R. (2016). Facile Fabrication of / Bi₂WO₆/Ag₂S (2016). Heterostructure with Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Performances. *Nanoscale Res. Lett.* **11**, 126.
 69. Photocatalysts, V., Zhang, C. y Zhu, Y. (2005). Synthesis of Square Bi₂WO₆ Nanoplates as High-Activity. *Chem. Mater.* **17**, 3537-3545
 70. Zhang, Y., Zhang, N., Tang, Z.-R. y Xu, Y.-J. (2013). Identification of Bi₂WO₆ as a highly selective visible-light photocatalyst toward oxidation of glycerol to dihydroxyacetone in water. *Chem. Sci.* **4**, 1820.
 71. Zhou, Y. (2013). One-step hydrothermal synthesis of hierarchical Ag/ Bi₂WO₆ composites: In situ growth monitoring and photocatalytic activity studies. *Sci. China Chem.* **56**, 435–442.
 72. Zhang, L., Wang, H., Chen, Z., Keung, P. y Liu, J. (2011). Bi₂WO₆ micro / nano-structures : Synthesis , modifications and visible-light-driven photocatalytic applications. *"Applied Catal. B, Environ.* **106**, 1–13.
 73. Hoang, L. H. (2017). Photocatalytic activity enhancement of Bi₂WO₆ nanoparticles by Gd-doping via microwave assisted method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28**, 12191–12196.
 74. Chen, L. (2016). Recent advances in bismuth - containing photocatalysts with

- heterojunctions. *Chinese J. Catal.* **37**, 780–791.
75. Dumrongrojthanath, P. & Phuruangrat, A. (2015). Visible-light-driven photocatalysis of heterostructure. *Res. Chem. Intermed.*
 76. Li, H., Zhou, Y., Tu, W., Ye, J. y Zou, Z.(2015). State-of-the-Art Progress in Diverse Heterostructured Photocatalysts toward Promoting Photocatalytic Performance. *Adv. Func. Mater.* **3**, 1–16 .
 77. Zhu, C.(2016). Fabrication of Z-scheme Ag₃PO₄/MoS₂ composites with enhanced photocatalytic activity and stability for organic pollutant degradation. *Appl. Surf. Sci.* **377**, 99–108.
 78. Zhu, Q. (2013). Facile Synthesis of the Novel Ag₃VO₄/AgBr/Ag Plasmonic Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Activity and Stability. | *J. Phys. Chem. C.* **117**, 5894–5900.
 79. Wang, H.(2012). Facile synthesis of AgBr nanoplates with exposed {111} facets and enhanced photocatalytic properties. *Chem. Commun.* **48**, 275–277.
 80. Lin, H., Cao, J., Luo, B., Xu, B. y Chen, S. (2012). Synthesis of novel Z-scheme AgI/Ag/AgBr composite with enhanced visible light photocatalytic activity. *CATCOM.* **21**, 91–95.
 81. In, S.(2007). Effective visible light-activated B-doped and B,N-codoped TiO₂ photocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13790–13791.
 82. Sayama, K., Makasa, K., Abe, R., Abe, Y. y Arakawa, H. (2001). Stoichiometric water splitting into H₂ and O₂ using a mixture of two different photocatalysts and an IO³⁻-I⁻ shuttle redox mediator under visible light irradiation. *Chem. Commun.* **1**, 2416–2417.
 83. Maeda, K. (2013). Z-scheme water splitting using two different semiconductor photocatalysts. *ACS Catal.* **3**, 1486–1503.
 84. Kudo, A. (2011). Z-scheme photocatalyst systems for water splitting under visible light irradiation. *MRS Bull.* **36**, 32–38.
 85. Iwase, A., Ng, Y. H., Ishiguro, Y., Kudo, A. y Amal, R.(2011). Reduced Graphene Oxide as a Solid-state Electron Mediator in Z-scheme Photocatalytic Water Splitting under Visible light *J.Am. Chem. Soc.* **133**, 11054–11057.
 86. Tada, H., Mitsui, T., Kiyonaga, T., Akita, T. y Tanaka, K. (2006). All-solid-state Z-scheme in CdS-Au-TiO₂ three-component nanojunction system. *Nat. Mater.* **5**, 782–786.
 88. Yun, H. J., Lee, H., Kim, N. D., David Minzae Lee, Sungju Yu, y J. Y. A (2011). Combination of Two Visible-Light Responsive Photocatalysts for Achieving the Z-Scheme in the Solid State. *Acs Nano.* **5**, 4084–4090.
 89. Subrahmanyam, S.(2013). Optimisation of experimental conditions for synthesis of high affinity MIP nanoparticles. *J. Eur. Polym.* **49**, 100–105.
 90. Chaudhuri, R. G. y Paria, S. (2012). Core / Shell Nanoparticles : Classes , Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.* **112**, 2373–2433.
 91. Li, L., Reiss, P. y Protie, M. (2009). Core / Shell Semiconductor Nanocrystals. *J.Small.* **45**, 154–168
 92. Dumrongrojthanath, P., Phuruangrat, A., Junploy, P., Thongtem, S. y Thongtem, T. (2016). Visible-light-driven photocatalysis of heterostructure Ag/Bi₂WO₆ nanocomposites and their photocatalytic degradation of dye under visible light irradiation. *Res. Chem. Intermed.* **42**, 1651–1662.

93. Yu, J., Xiong, J., Cheng, B., Yu, Y. y Wang, J. (2005). Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi_2WO_6 powders. *J. Solid State Chem.* **178**, 1968–1972.
94. De Jong, K. *Synthesis of Solid Catalysts*. Estados Unidos de America. WILEY-VCH, 2009.
95. Xu, C.(2009). Solvothermal preparation of Bi_2WO_6 nanocrystals with improved visible light photocatalytic activity. *Mater. Lett.* **63**, 2194–2197.
96. Jackson, S. D. y Hargreaves, J. S. J. Estados Unidos de America. WILEY-VCH, *Metal Oxide Catalysis*, 2009.
97. Rabenau, A. (1985). The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **24**, 1026–1040.
98. Pietrobon, B. y Kitaev, V. (2015). Photochemical Synthesis of Monodisperse Size - Controlled Silver Decahedral Nanoparticles and Their Remarkable Optical Properties Partners. *Chem. Mater.* **20**, 5186–5190.
99. De Jong, K. *Synthesis of Solid Catalysts*. Estados Unidos de America. WILEY-VCH 2009.
100. Tang, H., Fu, Y., Chang, S., Xie, S. y Tang, G. (2017). Construction of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ Z-scheme heterogeneous photocatalyst for the remediation of organic pollutants. *Chinese J. Catal.* **38**, 337–347.
101. Wang, Q. (2014). Photodegradation of rhodamine B with $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ composites under UV light irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **313**, 537–544.
102. Cui, M. (2017). Applied Surface Science In-situ preparation of Z-scheme $\text{AgI}/\text{Bi}_5\text{O}_7$ hybrid and its excellent photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.* **387**, 912–920.
103. Yu, S., Zhang, Y., Li, M., Du, X. y Huang, H. (2016). Non-noble metal Bi deposition by utilizing Bi_2WO_6 as the self-sacrificing template for enhancing visible light photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.* **164**, 2–9 .
104. Dumrongrojthanath, P., Thongtem, T., Phuruangrat, A. y Thongtem, S. (2013). Hydrothermal synthesis of Bi_2WO_6 hierarchical flowers with their photonic and photocatalytic properties. *Superlattices Microstruct.* **54**, 71–77.
105. Zhuo, Y., Huang, J., Cao, L., Ouyang, H. y Wu, J.(2013). Photocatalytic activity of snow-like Bi_2WO_6 microcrystalline for decomposition of Rhodamine B under natural sunlight irradiation. *Mater. Lett.* **90**, 107–110.
106. Xu, C. (2009). Solvothermal preparation of Bi_2WO_6 nanocrystals with improved visible light photocatalytic activity. *Mater. Lett.* **63**, 2194–2197.
109. Zhang, C. y Zhu, Y. (2005). Synthesis of square Bi_2WO_6 nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts. *Chem. Mater.* **17**, 3537–3545.
110. Zhou, F. y Zhu, Y. (2012). Significant photocatalytic enhancement in methylene blue degradation of Bi_2WO_6 photocatalysts via graphene hybridization. *J. Adv. Ceram.* **1**, 72–78.
111. Guerrero-Araque, D., Ramírez-Ortega, D., Gómez, R. y Acevedo-Peña, P. (2017). Rapid breakdown anodization to obtain nanostructured TiO_2 powders for photocatalytic hydrogen generation. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28**, 9859–9866.
112. Guerrero-Araque, D., Acevedo-Peña, P., Ramírez-Ortega, D. y Gómez, R. (2017). Improving photocatalytic reduction of 4-nitrophenol over $\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ by synergistic interaction between methanol and sulfite ions. *New J. Chem.* **41**, 12655–12663.
113. Fu, H., Pan, C., Yao, W. y Zhu, Y. (2005). Visible-light-induced degradation of

- rhodamine B by nanosized Bi₂WO₆. *J. Phys. Chem. B* **109**, 22432–9.
114. Li, J., Guo, Z. y Zhu, Z. (2014). Ag/Bi₂WO₆ plasmonic composites with enhanced visible photocatalytic activity. *Ceram. Int.* **40**, 6495–6501.
 115. Chaiwichian, S. (2014). Highly efficient visible-light-induced photocatalytic activity of Bi₂WO₆/BiVO₄ heterojunction photocatalysts. *Mater. Res. Bull.* **54**, 28–33.
 117. Cruz, D. A. (2012). Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: Una relación profunda. *Av. en Ciencias e Ing.* **3**, 67–78.
 118. Prieto, P. (2012). XPS study of silver, nickel and bimetallic silver-nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 8807–8813.
 119. Ferraria, A. M., Carapeto, A. P. y Botelho Do Rego, A. M. (2012). X-ray photoelectron spectroscopy: Silver salts revisited. *Vacuum* **86**, 1988–1991.
 120. Paul, T., Dodd, M. C. y Strathmann, T. J. (2010). Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: Transformation products and residual antibacterial activity. *Water Res.* **44**, 3121–3132.
 121. Hassani, A., Khataee, A. y Karaca, S. (2015). Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite: Effect of operation parameters and artificial neural network modeling. *J. Mol. Catal. A Chem.* **409**, 149–161.
 122. Zhang, L. (2009). General AgBr-Ag- Bi₂WO₆ nanojunction system : A novel and efficient photocatalyst with double visible-light active components. *Applied Catalysis A* . **363**, 221–229.
 123. Lin, S., Liu, L., Hu, J., Liang, Y. y Cui, W. (2015). Ag @ AgBr surface-sensitized Bi₂WO₆ photocatalyst : oil-in-water synthesis and enhanced photocatalytic degradation. *Appl. Surf. Sci.* **324**, 20–29.
 124. Zhao, X., Wu, Y., Yao, W. y Zhu, Y. (2007). Photoelectrochemical properties of thin Bi₂WO₆ films. *Thin Solid Films* **515**, 4753–4757 .
 125. Cui, Y. (2018). Ultrasound assisted fabrication of AgBr/TiO₂ nano-tube arrays photoelectrode and its enhanced visible photocatalytic performance and mechanism for detoxification of 4-chlorophenol. *Sep. Purif. Technol.* **197**, 189–196.
 126. Guerrero-Araque, D., Acevedo-Peña, P., Ramírez-Ortega, D., Calderon, H. A. y Gómez, R. (2017). Charge transfer processes involved in photocatalytic hydrogen production over CuO/ZrO₂-TiO₂ materials. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 9744–9753.
 127. Arkai, P., Merriman, R., Roberts, B. y Peacor D, R. (1996). Crystallinity , crystallite size and lattice strain of illite-muscovite and chlorite : comparison of XRD and TEM data for diagenetic to epizonal pelites. *Eur.J.Mineral* **8**, 1119–1137.
 128. Monshi, A., Foroughi, R. . y Monshi, R. (2012). Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World J. Nano Sci. Eng.* **2**, 154–160.
 129. ISASA INSTRUMENTACIÓN. Entrenamiento Serie NOVAe. *Quantachome instruments, Charaterizing Pourus Mater.*
 130. Models, I. & Instruments, Q. Nova Operation Manual High Speed Gas Sorption Analyzer. **1**, (2008).
 131. Neamen, D. A. (2006). *Semiconductor physics and devices*. Estados Unidos de America. Mc Graw Hill, 2006.
 132. Ghobadi, N. (2013). Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. *Int. Nano Lett.* **3**, 2.
 133. J.S. Barreraa y Robert J. Archer. (1975). InP Schottky-Gate Field-Effect Transistors.

Apéndice

Difracción de rayos X.

Para el cálculo del tamaño promedio de la cristalita se utilizó la fórmula de Scherrer ¹²⁷, (A.1), aplicada a la reflexión más intensa en el difractograma obtenido.

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{A.1})$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X ($\lambda = 0.15406$ nm), κ la constante de Scherrer ($\kappa = 0.94$), θ el ángulo de difracción de rayos X y β el ancho del pico de mayor intensidad a la mitad después de restar la ampliación del instrumento. ¹²⁸

Adsorción física de nitrógeno.

Para la determinación del área superficial de los sólidos se emplea la adsorción de N₂ a -196°C (temperatura de equilibrio líquido-vapor del nitrógeno). La adsorción del gas permite encontrar la superficie entera del sólido, incluyendo poros interiores e irregularidades. La adsorción de nitrógeno es un proceso en el cual las moléculas de N₂ son atrapadas en la superficie del sólido conforme aumenta la presión del sistema. El resultado de este proceso es la formación de una capa de nitrógeno adsorbido en la superficie del sólido. Conforme el proceso de adhesión de N₂ se repite la concentración de las moléculas aumenta hasta formar una monocapa o monocapas. ¹²⁹ La desorción de N₂ es el proceso en el cual las moléculas adsorbidas en el sólido se desprenden de la superficie abandonando el estado de asociación con la superficie del sólido. El proceso de adsorción y desorción es lo que constituyen la denominada gráfica de adsorción- desorción. La cantidad de N₂ adsorbido es función de la interacción entre N₂ y el sólido, la temperatura (fija) y la presión (variable controlada). El gráfico de la cantidad adsorbida de N₂ vs presión relativa del gas absorbible ($\frac{P}{P_0}$) se conoce como isoterma. El tratamiento de los datos obtenidos de las isotermas para la determinación del área superficial en los materiales sólidos se realiza mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), el cual involucra la ecuación BET (A.2.). ^{129,130}

$$\frac{1}{W\left(\left(\frac{P}{P_0}\right)-1\right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{A.2.})$$

Donde W es el peso del gas adsorbido a una presión relativa de $\left(\frac{P}{P_0}\right)$, W_m es el peso del adsorbato al formar una monocapa en la superficie del sólido, el término C es la constante de BET, la cual está relacionada con la energía de adsorción en la formación de la primera capa del adsorbato sobre la superficie del sólido, el valor de C es un indicador de la magnitud de las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente. Si se hace un análisis de multipuntos BET, se obtiene una gráfica lineal de $\frac{1}{W\left(\frac{P}{P_0}-1\right)}$ vs $\left(\frac{P}{P_0}\right)$, con pendiente igual a $m = \frac{C-1}{W_m C}$ y ordenada al origen $i = \frac{1}{W_m C}$. Al resolver ambas ecuaciones se obtiene la cantidad de gas adsorbido en la monocapa (A.3.).^{129,130}

$$W_m = \frac{1}{m+i} \quad (\text{A.3.})$$

Por lo tanto el área superficial total puede ser calculada mediante (A.4.).

$$S_{BET} = \frac{N W_m A_{cs}}{M} \quad (\text{A.4.})$$

Donde N es el número de Avogadro, A_{cs} el área de la sección transversal del adsorbato y M la masa molecular del adsorbato.¹³⁰

Espectroscopía de reflectancia difusa.

Para la determinación del valor de banda prohibida se utilizó la aproximación de Kubelka-Munk (Murphy, 2007), representada en (A.5.).

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{A.5.})$$

Donde α es el coeficiente de extinción, n es un factor relacionado con la transición entre bandas, A es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la luz y E_g es la energía de banda prohibida.

Así también, se determinó la presencia de la resonancia superficial del plasmón, expresada por las nanopartículas de oro metálico depositadas en la superficie de los materiales de bismuto.

Análisis instrumental

La determinación de la cantidad de carbón total se realiza mediante (A.6.), donde TOC, por sus siglas en inglés, es el carbono orgánico total, TC, por sus siglas en inglés, es el carbono total, e IC, por sus siglas en inglés, es el carbono inorgánico total, cada uno dado en mg/L.

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC} \quad (\text{A.6.})$$

A partir de la concentración de carbono orgánico obtenida a lo largo de la reacción, se calcula el porcentaje de mineralización de la molécula, (A.7.).

$$\% \text{Mineralización} = \frac{\text{TOC}_{\text{inicial}} - \text{TOC}_{\text{final}}}{\text{TOC}_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (\text{A.7.})$$