



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“DESARROLLO DE UN MÉTODO DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN DE  
PELÍCULAS DELGADAS DE BIOI ALTAMENTE ORIENTADAS EN EL  
PLANO [001] Y SU USO EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE  
CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN AGUA”**

***TESIS***

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO**

**PRESENTA**

**Daniel Mejía Almaguer**



**Ciudad de México**

**2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: Carlos Mauricio Castro Acuña

**VOCAL:** Profesor: Norma Angélica Macías Ruvalcaba

**SECRETARIO:** Profesor: Juan Carlos Durán Álvarez

**1er. SUPLENTE:** Profesor: José Luis López Cervantes

**2° SUPLENTE:** Profesor: Federico Daniel Sandoval Ibarra

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y  
TECNOLOGÍA, CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX.**

**ASESOR DEL TEMA: DR. JUAN CARLOS DURÁN ÁLVAREZ**

**SUPERVISOR TÉCNICO: M. EN C. BRENDA CASANDRA VARGAS ROCHA**

**SUSTENTANTE : DANIEL MEJÍA ALMAGUER**

## **Agradecimientos**

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Química, por brindarme todas las posibilidades y herramientas para mi desarrollo y formación profesional y personal.

Al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) por permitirme desarrollar todo el trabajo experimental y el uso de sus instalaciones.

Al Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) así como al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) por permitir el uso de sus equipos para el desarrollo experimental agradeciendo a los técnicos responsables.

A la Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación de la Ciudad de México por el financiamiento de este trabajo a través del proyecto: SECITI/047/2016.

A mi Asesor el Dr. Juan Carlos Durán Álvarez por dirigir esta tesis y por toda la paciencia, apoyo y enseñanza que me has brindando durante el tiempo que nos conocemos. Muchas gracias por la confianza que has depositado en mi, es un honor participar de algún modo en sus proyectos.

A Brenda C. Vargas Rocha en verdad muchas gracias por ser una guía y mi asesora técnica, es un gusto trabajar contigo y de alguien de quien siempre se puede aprender algo nuevo.

## Índice

.....	1
<b>Resumen</b> .....	6
<b>CAPÍTULO I: ANTECEDENTES</b> .....	7
<b>1.1 Procesos fotoquímicos</b> .....	7
<b>1.1.1 Fotólisis</b> .....	9
<b>1.2 Procesos de oxidación avanzada</b> .....	11
<b>1.2.1 Fotocatálisis Heterogénea</b> .....	12
<b>1.3 Uso de semiconductores óxidos metálicos como fotocatalizadores</b> .....	15
<b>1.4 Oxihaluros de bismuto como fotocatalizadores</b> .....	17
<b>1.5 Películas delgadas de semiconductores</b> .....	20
<b>1.5.1 Método SILAR</b> .....	21
<b>1.6 Fotocatálisis en medio ambiente, energía y sustentabilidad</b> .....	25
<b>1.6.1 Degradación de contaminantes orgánicos en agua</b> .....	25
<b>1.6.2 Ciprofloxacino</b> .....	26
<b>Hipótesis</b> .....	29
<b>Objetivo General</b> .....	29
<b>Objetivos particulares</b> .....	29
<b>CAPÍTULO II METODOLOGÍA</b> .....	30
<b>2.1. Limpieza de sustratos</b> .....	30
<b>2.2. Depósito de películas delgadas</b> .....	30
<b>2.3. Caracterización de los materiales</b> .....	31
<b>2.3.1. Determinación de fases cristalográficas por difracción de rayos X (DRX)</b> .....	31
<b>2.3.2 Método de Refinamiento de Rietveld</b> .....	32
<b>2.3.3 Caracterización del grosor de las películas delgada por AFM</b> .....	33
<b>2.3.4 Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (SEM)</b> .....	33
<b>2.3.5 Análisis elemental de especies químicas por XPS</b> .....	34
<b>2.3.6 Determinación del <i>band gap</i> por espectroscopia UV-visible</b> .....	34
<b>2.4 Pruebas de actividad fotocatalítica</b> .....	35
<b>2.4.1 Seguimiento de la degradación fotocatalítica por HPLC-MS</b> .....	36
<b>CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	38

<b>3.1 Obtención de películas delgadas de BiOI</b> .....	38
<b>3.2 Caracterización de las películas delgadas</b> .....	42
<b>3.2.1 Difracción de rayos X</b> .....	42
<b>3.2.3 Microscopía de fuerza atómica</b> .....	47
<b>3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)</b> .....	49
<b>3.2.5 XPS</b> .....	52
<b>3.2.6 Espectroscopía UV-visible</b> .....	56
<b>3.2.7 Pruebas de actividad fotocatalítica</b> .....	57
<b>CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES</b> .....	61
<b>REFERENCIAS</b> .....	62

## Resumen

En los últimos años ha incrementado el interés de generar nuevas tecnologías sustentables aplicables a procesos industriales, que permitan hacer frente a los diversos problemas ambientales que han surgido debido a la actividad y sobrepoblación humana, tales como la contaminación en cuerpos de agua, la contingencia ambiental producida por ozono troposférico y diversos compuestos orgánicos volátiles y la demanda por la producción de energía verde.

La fotocatalisis heterogénea ha tenido una importante eficiencia en la remoción de contaminantes emergentes en agua empleando catalizadores nanoestructurados, sin embargo, el procedimiento se entorpece al momento de separar el catalizador de la fase líquida. Los catalizadores empleados en estos procesos son semiconductores, siendo el más común el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) gracias a su alta actividad bajo irradiación UV, además de ser un material de fácil acceso; no obstante, para lograr abaratar los procesos se necesitan materiales que trabajen en la región de la luz visible.

En este proyecto se busca la inmovilización del material oxioduro de bismuto ( $\text{BiOI}$ ) por medio de la formación de películas delgadas en sustratos inertes. La síntesis de este material se realizó por el método *Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction* (SILAR, por sus siglas en inglés), variando algunos parámetros para la optimización del proceso y obteniendo de esta manera películas delgadas altamente cristalinas y adheridas sobre el sustrato. La caracterización de este material se llevó a cabo por medio de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y fotoespectroscopia de rayos X. Para la evaluación de la actividad fotocatalítica del material se usó ciprofloxacino como molécula modelo bajo irradiación UV-A/visible, dando seguimiento a la degradación por cromatografía de líquidos acoplado a un espectrómetro de masas.

# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

## 1.1 Procesos fotoquímicos

La radiación solar juega un papel muy importante en diversas reacciones que suceden en la naturaleza y que movilizan los ciclos naturales, ya sea en cuerpos de agua, en suelos, en la atmósfera e incluso en los organismos, un ejemplo de estos es la fotosíntesis (Figura 1.1). La radiación que llega a la superficie terrestre (tropósfera), y que se ve involucrada en reacciones químicas, abarca una amplia gama del espectro electromagnético, desde la luz ultravioleta de baja energía (UV-A y UV-B, 300-400 nm), la luz visible (400-700 nm) y la radiación infrarroja (700-2500 nm) (IUPAC, 2014).

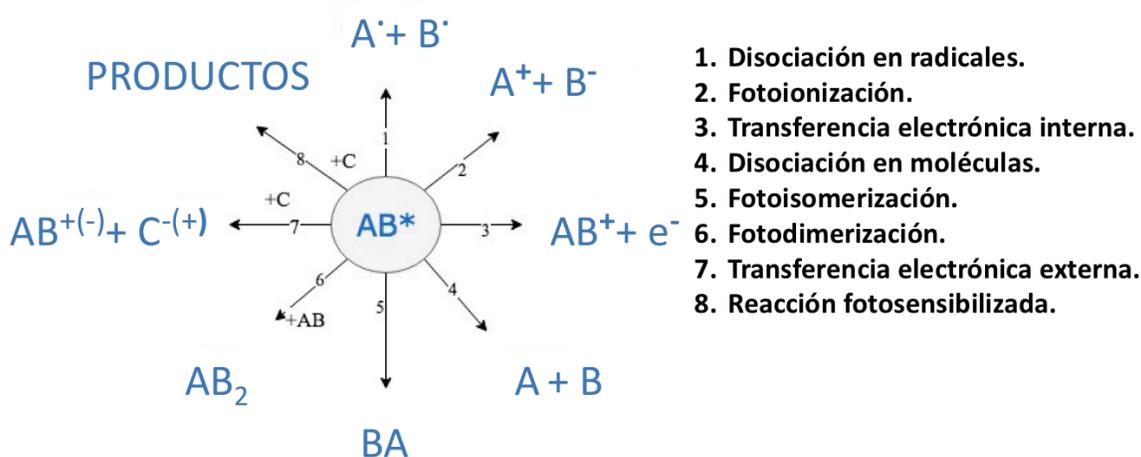


**Figura 1.1** Proceso de fotosíntesis

En términos generales, los procesos fotoquímicos ocurren cuando un fotón se aproxima lo suficiente a una molécula y ocurre una interacción entre el campo eléctrico asociado a la molécula y el generado por el fotón. Esto ocurrirá solo cuando la radiación sea absorbida por la molécula, lo cual resulta en la vibración de orbitales moleculares que promueven a la molécula de un estado basal a uno excitado. En ese momento se iniciará una secuencia de reacomodos moleculares, que, a la postre, pueden resultar en reacciones químicas.

En general, un estado excitado puede perder la energía ganada tras la absorción fotónica a través de tres procesos primarios, a saber: a) interconversión de estados, ya sea con emisión o sin emisión de radiación; b) transferencia de energía a otra molécula; y, c) reacción química, unimolecular o bimolecular. De estos procesos, los dos primeros son clasificados como procesos foto-físicos y el último como fotoquímico (Turro et al., 2009). Estos procesos tienden a desarrollarse de forma competitiva, por lo que el orden de aparición de cualquiera de los estados excitados antes mencionados será determinado por el valor relativo de las constantes de velocidad de los procesos mismos (Brezonik et al., 2011). Ello quiere decir que, diferentes tipos de moléculas, aun cuando sean de la misma familia, pueden alcanzar diferentes estados de excitación tras ser sometidas a diferentes grados de irradiación.

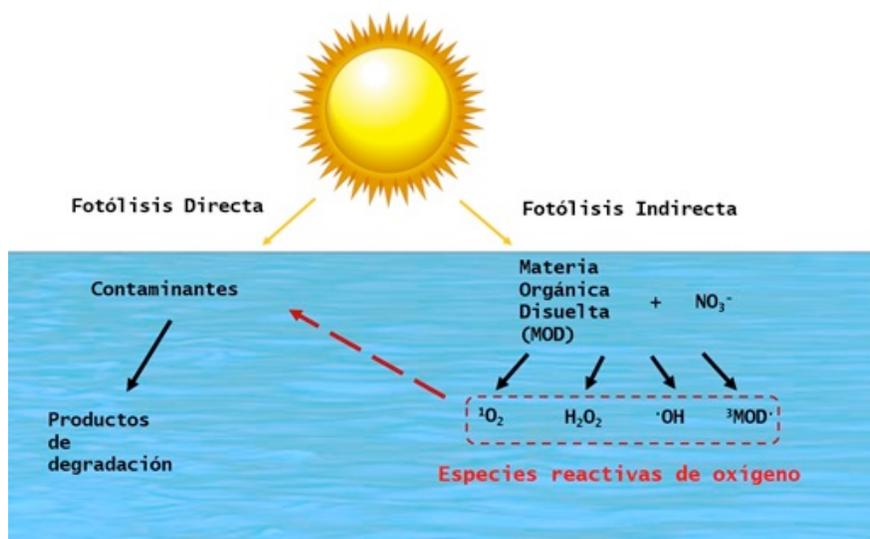
Una vez alcanzado el estado de excitación, el proceso de decaimiento energético tiene lugar de manera espontánea, con el fin de que la molécula recupere su estado basal (Rosu, 2016). Los procesos de disipación del estado excitado que ocurren por reacción química pueden ser muy diversos, y algunos ejemplos se muestran en la Figura 1.2. Los procesos secundarios están en función de las especies químicas producidas en los procesos primarios (Figueroa, 2004).



**Figura 1.2** Esquema de los procesos fotoquímicos primarios



La fotólisis natural ocurre por la disociación de enlaces químicos tras la absorción directa de la luz. Para que se lleve a cabo el proceso de fotólisis indirecta, los fotones incidentes deben ser absorbidos por componentes de la matriz, tales como material orgánico en solución o sales inorgánicas disueltas, logrando la generación de especies reactivas de oxígeno<sup>2</sup>, las cuales reaccionarán rápidamente con los contaminantes presentes en el agua, llevando a cabo su degradación, como se muestra en la Figura 1.4.



**Figura 1.4** Representación esquemática de los procesos de fotólisis de compuestos orgánicos en agua

La fotólisis, como operación unitaria para el tratamiento de agua, ha sido empleada en el paso de desinfección de agua potable. En dicho paso se emplean lámparas de luz de alta energía (luz UV-C), cuya irradiación logra el rompimiento de la membrana bacteriana y con ello un efecto bactericida o bacteriostático (Ayala & Vargas, 2017). En algunos casos, estos procesos llevan a la disminución abrupta de compuestos orgánicos, por lo que tienen el potencial de ser más efectivos que la cloración, al no producir subproductos de desinfección (Pereira et al., 2007). No obstante, el empleo de este proceso para la degradación exhaustiva y la mineralización de moléculas orgánicas resulta ser deficiente.

<sup>2</sup>Radical superóxido e hiperóxido, ión peróxido, peróxido de hidrogeno y radical hidroxilo.

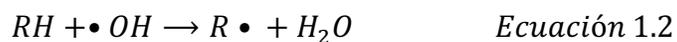
Una amplia gama de compuestos orgánicos ha mostrado ser recalcitrante a la irradiación UV, tales como ibuprofeno, acetaminofén y carbamazepina por mencionar algunos (Fatta-Kassinos et al., 2011). Por esta razón, es indispensable tomar en consideración la composición de las aguas por tratar, así como las propiedades de los contaminantes objetivo (Stasinakis et al., 2008). Resulta por ello importante generar tecnologías basadas en la fotólisis, que sean capaces de promover una mejor eficiencia en la degradación de contaminantes y la inactivación de microorganismos.

## 1.2 Procesos de oxidación avanzada

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) reúne un conjunto de técnicas físico-químicas capaces de generar especies reactivas de oxígeno, con elevado poder oxidante para reacciones de óxido-reducción (Deng et al., 2015). Estos procesos son capaces de remover contaminantes orgánicos recalcitrantes, contaminantes inorgánicos e incluso lograr la inactivación de patógenos (Andreozzi et al, 1999) y fueron por primera vez propuestos en la década de 1980 para el tratamiento de agua potable (Glaze et al., 1987).

La actividad de estos procesos radica primordialmente en la producción del radical hidroxilo  $\cdot\text{OH}$ , el cual cuenta con un valor de potencial redox de 2.9 V (vs. SCE), por ello es considerado el segundo agente oxidante más fuerte, únicamente tras el flúor (3.06 V (vs. SCE)). El radical hidroxilo es una especie química inestable que cuenta con un tiempo de vida media en orden de los nanosegundos y tiene un comportamiento electrofílico no selectivo en reacciones con compuestos orgánicos, mostrado constantes de velocidad de  $10^9$ - $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Buxton et al., 1988). El conjunto de estas características le confiere una alta efectividad en la eliminación de moléculas orgánicas persistentes.

Una vez generado el radical  $\cdot\text{OH}$ , el mecanismo de ataque sobre las moléculas orgánicas disueltas puede ocurrir a través de tres rutas, las cuales son: a) la adición del radical (Ecuación 1.1), b) la abstracción de átomos de hidrógeno (Ecuación 1.2) y la c) transferencia de electrones (Ecuación 1.3) (SES, 1994).



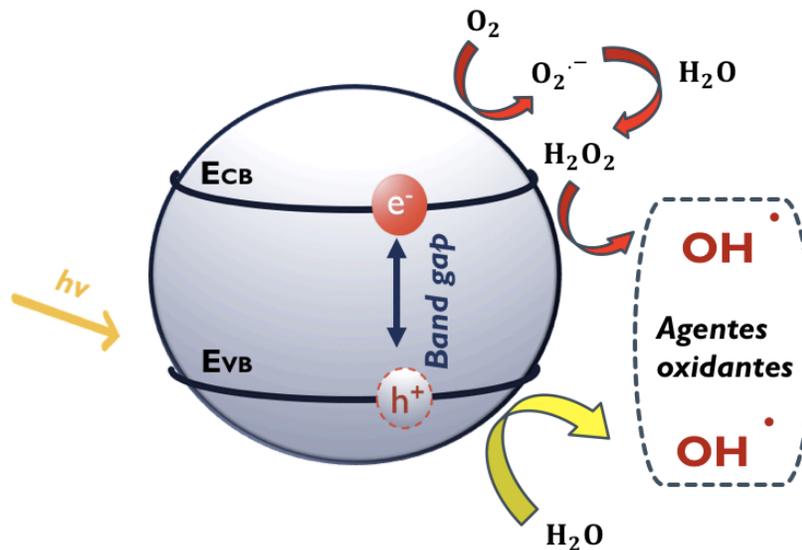
Las tecnologías consideradas como PAO pueden clasificarse principalmente en dos categorías. Los primeros como procesos homogéneos, los cuales emplean combinaciones de agentes oxidantes como ozono, peróxido de hidrogeno y la reacción de Fenton. Para mejorar estos procesos se combinan con la radiación UV, obteniendo un efecto sinérgico en la producción de especies reactivas. La segunda clasificación se refiere a materiales empleados para la generación de radicales en una fase distinta, principalmente sólidos, y son activados al ser irradiados a determinada longitud de onda. Cabe destacar que esta reacción es un fenómeno de superficie y recibe el nombre de fotocátalisis heterogénea (Stasinakis et al., 2008). Una gran cantidad de artículos se han publicado en la última década acerca del uso de estos procesos para su aplicación en el tratamiento de agua a nivel laboratorio y en algunos casos en sistemas de potabilización (Gilmour et al., 2012).

### **1.2.1 Fotocatálisis Heterogénea**

La fotocátalisis heterogénea presenta ventajas frente a los otros POA en términos de eficiencia y sustentabilidad. Esta técnica permite degradar contaminantes del agua en tiempos relativamente cortos, alcanzando su mineralización. Ello limita la generación de subproductos de degradación y minimiza la generación de residuos peligrosos. A diferencia de la fotocátalisis homogénea, este es un proceso no selectivo, por lo que amplifica el uso en mezclas complejas de contaminantes, sin alterar su eficiencia. Otra de las ventajas es que es posible la recuperación del catalizador y su reusó es viable. Además, se evita el uso de reactivos peligrosos como el  $H_2O_2$ , por lo que en conjunto resulta un proceso más amigable al medio ambiente (Comninellis et al, 2008).

El proceso de fotocatalisis heterogénea se basa en el uso de un agente semiconductor en estado sólido, el cual es activado por la incidencia de fotones. La radiación que es absorbida por el semiconductor promueve a un electrón desde la parte superior del orbital molecular ocupado (HOMO, por sus siglas en inglés) hacia la parte inferior del orbital molecular no ocupado (LUMO, por sus siglas en inglés) (Ni et al, 2007). Lo anterior resulta en la formación del par hueco-electrón, el cual se refiere a la carencia de electrones en la banda de valencia y la abundancia de electrones en la banda de conducción del semiconductor.

Una vez generados los portadores de carga, se observa la aparición de dos procesos, los cuales ocurren de manera simultánea. Por un lado, los portadores de carga se movilizan hacia la superficie del material cristalino, y por el otro lado, los pares hueco-electrón se pueden recombinar, alcanzando nuevamente el estado basal del compuesto y liberando con ello energía en forma de calor o luz de menor longitud de onda a la absorbida (Figura 1.5) (Fujishima et al, 2008).

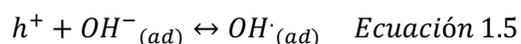
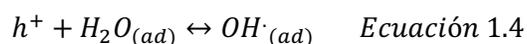


**Figura 1.5** Representación esquemática del proceso fotocatalítico empleando un semiconductor

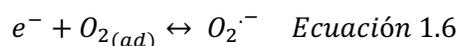
Toda vez que los portadores de carga llegan a la superficie del semiconductor, se desencadena una cascada de reacciones de óxido-reducción con las especies absorbidas en la superficie del cristal. Cuando el proceso se lleva a cabo en medio acuoso, las principales especies adsorbidas son las moléculas de agua y el oxígeno disuelto.

Los productos generados a partir de estas reacciones son principalmente los radicales  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Durán-Álvarez et al., 2014).

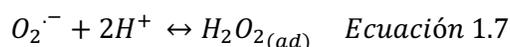
Los huecos pueden oxidar a las moléculas de agua o a los iones hidroxilos en solución, aceptando electrones y generando radicales oxidantes (Ecuaciones 1.4 y 1.5).



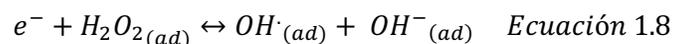
De manera tal que estos radicales activados ( $\cdot\text{OH}$ ) actúan como nucleófilos fuertes, rompiendo así estructuras moleculares de alta densidad electrónica. Por otra parte, los electrones foto-formados en la banda de conducción se transfieren a las moléculasceptoras de electrones (electrófilos); en este caso a las moléculas adsorbidas de oxígeno, produciendo un radical superóxido ( $\text{O}_2\cdot^-$ ) (Ecuación 1.6)



Este último se transformará en peróxido de hidrógeno (Ecuación 1.7).



Resultando en radicales hidroxilos activados (Ecuación 1.8)



La eficiencia de la fotocatalisis heterogénea depende de varios parámetros operacionales, que pueden traer tanto limitaciones como pueden contribuir a un mejor desempeño (Chong et al., 2010).

1. La concentración del fotocatalizador muestra una dependencia lineal a la velocidad de reacción, hasta llegar a un punto de sobresaturación en donde la eficiencia decae. Esto se atribuye al impedimento en el paso de la luz, limitando la absorción fotónica en la superficie del fotocatalizador (Gaya & Abdullah, 2008).

2. El pH puede ser un factor determinante en la fotocatalisis heterogénea, dado que puede cambiar la carga superficial del catalizador. Lo que delimitará el tipo de compuestos adsorbidos, así como las interacciones entre las mismas partículas del semiconductor (Ahmed, 2012; Rincón & Pulgarin, 2004).

3. La presencia de oxígeno disuelto en la solución favorece la captura de los electrones foto-excitados del catalizador, reduciendo la recombinación del par hueco-electrón. Además, contribuye en la producción de especies reactivas de oxígeno (Pichat, 2013).

4. La diferencia en la energía de bandas del catalizador precisa de utilizar diferentes rangos de radiación para su activación, por lo que es necesario aplicar la correcta longitud de onda como fuente de radiación (Bahnemann, 2004).

5. La turbidez y color causados por la materia orgánica presente en el agua a tratar también inhibe el paso correcto de luz, debido a la dispersión y la absorción de la radiación (Ahmed, 2012; Haque & Muneer, 2007).

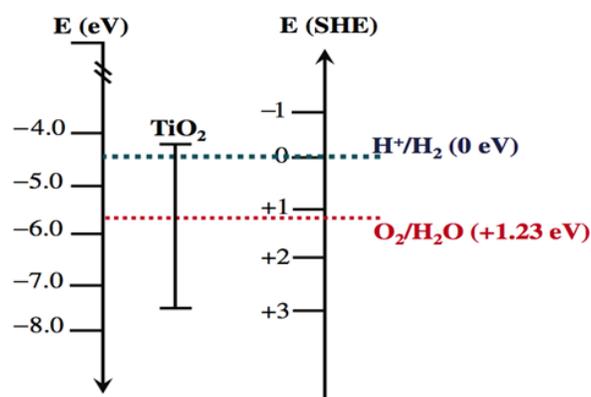
6. La presencia de iones en el medio de reacción afecta la velocidad de reacción, ya sea a través de la inhibición de la producción de especies reactivas de oxígeno o por la desactivación de la superficie del catalizador, debido a la precipitación de cristales (Ahmed, 2012; Carrier et al, 2006).

### **1.3 Uso de semiconductores óxidos metálicos como fotocatalizadores**

A lo largo de los años, se ha reportado el uso de una gran variedad de materiales semiconductores en el proceso de fotocatalisis heterogénea, los cuales se pueden clasificar en óxidos metálicos, haluros metálicos y otros calcogenuros metálicos, así como algunas sustancias poliméricas, de las cuales, el grafeno es el principal ejemplo. Dentro de los materiales más representativos en el área de fotocatalisis se encuentran los siguientes:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y algunas perovskitas (Hernández et al 2009 & Rogé 2015).

Para que un fotocatalizador se desempeñe de manera ideal necesita cumplir con ciertas características, a saber: a) foto-estabilidad, b) química y biológicamente inerte, c) abundancia y bajo costo, d) durabilidad, e) capacidad de adsorber especies bajo la activación fotónica eficiente, g) tener un bajo valor de band gap y f) contar con una posición de bandas electrónicas que permita llevar a cabo reacciones de óxido-reducción de la molécula del agua para formar los radicales ya mencionados, como en el caso de  $\text{TiO}_2$  mostrado en la Figura 1.6. (Gaya U. & Abdullah A., 2008).

El  $\text{TiO}_2$  ha sido proclamado como uno de los mejores materiales fotocatalíticamente activos, debido a su elevada actividad, la cual está dada por la posición de sus bandas, que hace posible la reducción de protones ( $E_{\text{NHE}} (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ ) y la oxidación del agua ( $E_{\text{NEH}} (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$ ) (Serpone, 2006) (Figura 1.6).



**Figura 1.6** Posición de las bandas electrónicas de  $\text{TiO}_2$  y los niveles de los potenciales de reducción necesarios para la fotocatalisis

Debido a ello, el material muestra un importante nivel de producción de especies reactivas de oxígeno. No obstante, dado que la energía mínima requerida para la generación del par hueco-electrón para este material va de los 3.0 a 3.2 eV, dependiendo de la fase cristalina (Serpone, 2006), se precisa de luz ultravioleta para realizar el proceso de fotocatalisis. Dado que la luz solar a nivel troposférico está compuesta únicamente en un 5% por luz ultravioleta, el uso de este material en plantas solares lleva a su subutilización.

La búsqueda de fotocatalizadores activos en el espectro de luz visible se ha dividido en dos ramas; por un lado, las modificaciones en superficie del  $\text{TiO}_2$  que permitan la activación del este material por medio de luz visible. Por el otro lado, el desarrollo de nuevos fotocatalizadores activos con luz visible, de los que han podido lograr buenos

desempeños fotocatalíticos son:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (Dong et al., 2011; Meng & Zhang, 2016).

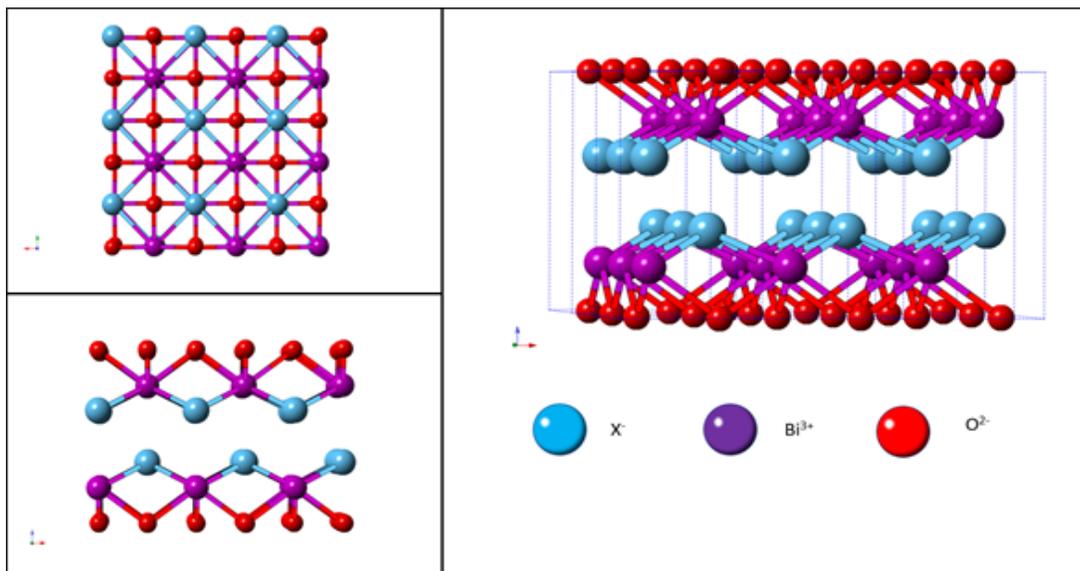
Hasta cierto punto, se han alcanzado ya varios logros en el área de fotocatalisis, pero no se han logrado así los requerimientos básicos para aplicaciones prácticas. Dentro de los nuevos materiales previstos para su uso en fotocatalizadores se encuentran los semiconductores basados en bismuto, ello debido a las propiedades dieléctricas, de conducción y de luminiscencia que presentan estos semiconductores.

#### **1.4 Oxihaluros de bismuto como fotocatalizadores**

México es el segundo productor a nivel mundial de bismuto (INEGI 2010), lo que presenta una posibilidad en la producción de fotocatalizadores, junto con su aplicación a escala industrial para remediación ambiental. Otras ventajas añadidas de este material son su baja toxicidad (Hernández-Delgadillo et al, 2013) y la capacidad de absorber en la región de luz visible.

Los oxihaluros de bismuto  $-\text{BiOX}$  [ $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ]– son materiales semiconductores ternarios que entran en los grupos V-VI-VII respectivamente. Todos los materiales de  $\text{BiOX}$  presentan una estructura tetragonal de tipo Maltockita. En la celda unitaria, cada átomo de bismuto está enlazado por 4 átomos de oxígeno y con 4 átomos de halógeno, formando una doble pirámide. Así, las moléculas tienen un acomodo estructural tipo lámina, la cual se compone de  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  intercaladas por dos capas de átomos de halógeno que se enlazan por fuerzas intermoleculares de tipo Van der Waals, como se puede observar en la Figura 1.7 (Wang et al, 2012). Esta configuración brinda al material un gran espacio de polarización, permitiendo una mejor eficiencia en la separación de cargas cuando se presenta un dipolo inducido (Jiang et al, 2012).

La expresión de la actividad fotocatalítica en la región visible del espectro es efecto de su estructura cristalina, la energía indirecta del *band gap*, que evita la recombinación del par hueco-electrón, y la existencia de un campo eléctrico interno, provocado por los átomos de halógeno cuando estos se encuentran perpendiculares al plano de las láminas formadas (Gondal et al, 2017). Este campo eléctrico interno puede ser manipulado para lograr una mayor separación del par hueco-electrón, y así disminuir la posibilidad de una recombinación de estos (Jiang et al., 2012).



**Figura 1.7** Estructura de los oxihaluros de bismuto. Rojo para átomos de  $O^{2-}$ , morado para átomos  $Bi^{3+}$  y azul para átomos de halógeno  $X$

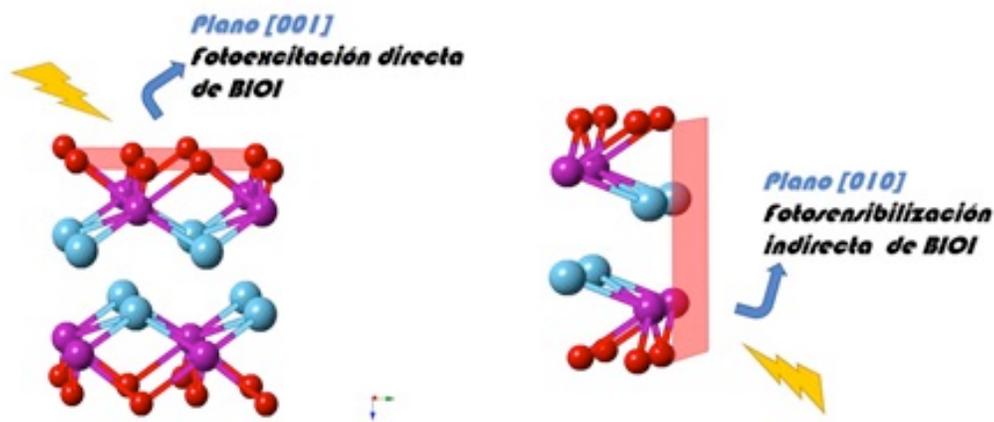
Otro de los factores que impactan en la actividad fotocatalítica es la hibridación de los orbitales 2p del oxígeno y np del haluro ( $n = 2, 3, 4$  y  $5$  para  $X = F, Cl, Br$  e  $I$ , respectivamente), los cuales son responsables de la banda de valencia máxima, mientras que los orbitales 6p del bismuto dominan la banda de conducción mínima (Meng & Zhang, 2016). Así, a medida que aumenta el número atómico del halógeno, se reduce la brecha de banda, como se muestra en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1** Valores de *band gap* de oxihaluros de bismuto (Meng & Zhang, 2016)

Material	<i>band gap</i> (eV)
BiOF	3.64
BiOCl	3.22
BiOBr	2.64
BiOI	1.77

En estudios previos se ha demostrado que el BiOI puede absorber en longitudes de onda correspondientes al visible y al IR cercano (Meng & Zhang, 2016), mientras que el material BiOF es el único con una banda prohibida lo suficientemente amplia para ser activado con luz UV (Cheng et al, 2010).

La búsqueda de materiales con bajo valor de *band gap* encamina este trabajo al estudio del oxyoduro de bismuto como fotocatalizador. Se ha demostrado además que la foto-actividad de estos materiales se ve directamente influenciada por los planos expuestos de sus nanocristales (Li et al., 2014) (Figura 1.8).



**Figura 1.8** Planos expuestos del oxihaluro de bismuto

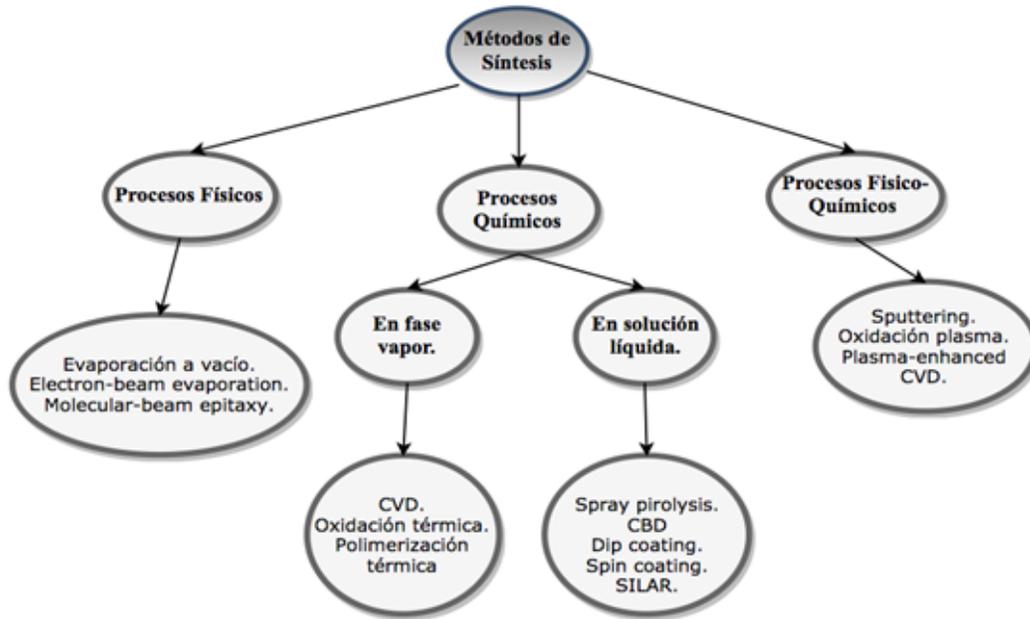
Una mayor presencia en el plano (001) en la estructura, exhibe un mayor rendimiento para la degradación de contaminantes bajo irradiación con luz UV (Zhao et al, 2013). Ello ha sido atribuido a la alta densidad de oxígeno superficial, lo cual puede favorecer la formación del radical  $\cdot\text{O}_2^-$ .

En años recientes, los oxihaluros de bismuto han sido destacados como prometedores fotocatalizadores para una amplia variedad de aplicaciones relacionadas con el medio ambiente (Di et al., 2017), y el desempeño fotocatalítico de los oxihaluros de bismuto ha sido estudiado en la degradación de contaminantes orgánicos en agua (Jia et al., 2018; Cao et al., 2016; Cheng et al., 2010).

## **1.5 Películas delgadas de semiconductores**

La mayoría de los trabajos publicados sobre fotocátalisis heterogénea han empleado nanomateriales en suspensión. Estos materiales presentan una gran área superficial activa, permitiendo tener una buena eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos (Ishchenko et al., 2016). Infortunadamente, su uso en esta presentación implica un proceso adicional para su separación una vez completada el proceso. Por esta razón se ha incrementado la incursión hacia los nanomateriales soportados como película delgada.

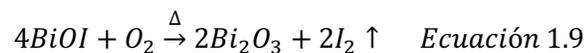
Los métodos de depósito se pueden clasificar básicamente en tres categorías principales, métodos químicos, físicos y físico-químicos y algunos ejemplos son mostrados en la Figura 1.9. Cada una de estas técnicas difiere significativamente en los principios de funcionamiento, así como en el tipo de equipamiento necesario. Las propiedades adquiridas del material (porosidad, grosor y cristalinidad), serán delimitadas en gran medida por la técnica de depósito empleada. Por lo tanto, el desarrollo de una síntesis empleando cualquier técnica de depósito precisa de conocer las ventajas y limitaciones de la técnica, así como las características requeridas del material objetivo.



**Figura 1.9** Clasificación de las técnicas de depósito de películas delgadas

La obtención de películas delgadas de BiOI presenta todo un reto, debido a las características químicas de los precursores, y a las condiciones por las que pueden ser sometidas durante la síntesis por los diversos métodos. Métodos como: *CVD*<sup>3</sup>, *sputtering*, *spray pirolisis*, oxidación térmica y *electron beam evaporation* requieren grandes cantidades de energía, ya sea en forma de altas temperaturas, procesos oxidativos y/o el uso gases (Pathan & Lokhande, 2003).

Esto por un lado encarece el método y por el otro lado, impide la formación de BiOI de manera adecuada, ya que estos materiales demandan procesos químicos más suaves, para impedir la reducción del Bi<sup>3+</sup> y la oxidación del I<sup>-</sup>. Como se observa en la Ecuación 1.9, los procesos de sinterización en aire pueden llevar a la sublimación del halógeno, por lo que es necesario trabajar a temperaturas bajas y con métodos que no requieran un tratamiento térmico para la obtención final del cristal de BiOI.



### 1.5.1 Método SILAR

*Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction* (SILAR), como técnica para el depósito de películas delgadas, fue propuesto por primera vez por Nicolau et al,

<sup>3</sup> *Chemical vapor deposition*

en 1984. Esta técnica resulta ser útil para el depósito de una amplia variedad de materiales (metales, semiconductores, cerámicos, superconductores, polímeros conductores, etc.) Una técnica de fácil montaje ya que no son requeridos equipos altamente sofisticados y además permite trabajar a temperaturas bajas lo que abarata el procedimiento (Zhang et al., 2015).

El método SILAR es una versión modificada del método de depósito por baño químico (CBD). Donde la formación de la película delgada de semiconductores sucede cuando el producto iónico de los precursores sobrepasa el producto de solubilidad, permitiendo así la precipitación del material en forma de película delgada sobre la superficie del sustrato. Sin embargo, esto también lleva a la precipitación dentro de la solución precursora, restando control sobre el proceso (Sankapal et al, 2000). La operación del método SILAR involucra el uso de dos soluciones iónicas precursoras que lleven a la formación del material objetivo (Patil et al., 2012). El crecimiento de la película se desarrollará por el contacto intermitente del sustrato con los precursores iónicos en solución, en donde se llevará a cabo una reacción heterogénea en la interface sustrato-solución entre los iones adsorbidos y los iones en solución, evitando la precipitación de las soluciones precursoras.

El mecanismo de formación de las películas delgadas por medio de este método se da por la repetición de los pasos que son representados esquemáticamente en la Figura 1.10 (Pathan & Lokhande, 2003):

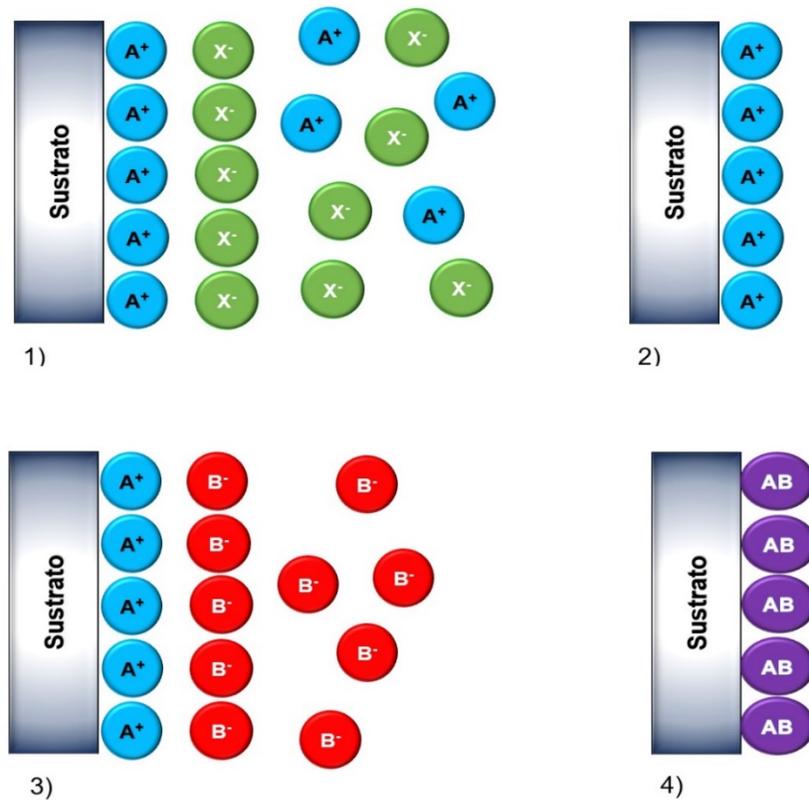
1) **Adsorción.** En este paso, los cationes presentes en la solución precursora son adsorbidos sobre la superficie del sustrato, formando una doble capa eléctrica. Esta doble capa está compuesta por una capa interna (cargada positivamente), y una capa externa (cargada negativamente), la cual es atraída por la primera capa a través de fuerzas de Coulomb.

2) **Primer lavado.** Este paso involucra el uso de agua desionizada para la remoción de cationes no adsorbidos y exceso de los contraiones presentes en la segunda capa.

3) **Reacción.** En este paso el sustrato es sumergido en una solución precursora

de naturaleza aniónica, debido a la poca solubilidad del material obtenido al reaccionar los cationes con los aniones, la precipitación sobre la interface es iniciada.

4) **Segundo lavado.** Se repite el paso de lavado para remover los iones sin reaccionar, así como sus posibles subproductos.



**Figura 1.10** Diagrama esquemático del método SILAR

La velocidad de depósito, así como el grosor de la película dependerán de ciertos parámetros operacionales, tales como: el tiempo de inmersión, la concentración de las soluciones iónicas, así como su naturaleza y el uso de materiales acomplejantes o aditivos (Sartale & Lokhandle, 2001).

- **Tiempo de inmersión:** La optimización de este parámetro resulta en la mayor adsorción de los precursores sobre la superficie del sustrato, llevando a la formación ordenada de la película en un tiempo adecuado para llevar a cabo la reacción.

- Concentración iónica: El incremento en las concentraciones de las soluciones precursoras involucrará un aumento en la velocidad de precipitación, debido a la variación en su constante de equilibrio ( $K_{ps}$ ). No obstante, la sobresaturación de la solución irremediablemente se verá traducida en la precipitación acelerada del producto, y con ello en una película heterogénea y con malformaciones.

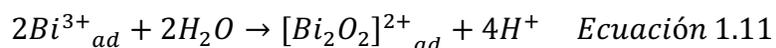
- Naturaleza de los precursores. Factores como la solubilidad, o la influencia de los contraiones en la disociación de los iones precursores puede limitar la formación de las películas delgadas.

- Agentes acomplejantes. Estas moléculas orgánicas permiten controlar la precipitación abrupta del material, al formar complejos con los iones precursores, disminuyendo así la velocidad de reacción del material, por la presencia de reacciones en competencia.

Frente a otros métodos depósito de películas delgadas, el método SILAR tiende a ser más simple, barato, y requiriendo menor tiempo de reacción. Además de ser una alternativa llamativa a la hora de pensar en una síntesis progresiva para un uso industrial, que cuenta con principios de química verde y que aporta a la fotocatalisis heterogénea un uso más rentable (Sankapal et al, 2000).

La posible formación de BiOI a través del método SILAR puede seguir el siguiente mecanismo. Primero, la adsorción de los cationes  $Bi^{3+}$  sobre la superficie del sustrato por medio de interacciones Van der Waals.

Cuando se lleva al paso de lavado, ocurre la formación de láminas de tipo  $[Bi_2O_2]^{2+}$  por virtud de reacciones de hidrólisis (Ecuación 1.11).



Al momento de llevar el sustrato al paso de reacción, por el contacto de los cationes de bismuto con el  $I^-$ , la deficiencia de carga de las láminas de bismuto permite la introducción de los aniones  $I^-$ , llevando a la formación el material BiOI (Ecuación 1.12).



## **1.6 Fotocatálisis en medio ambiente, energía y sustentabilidad**

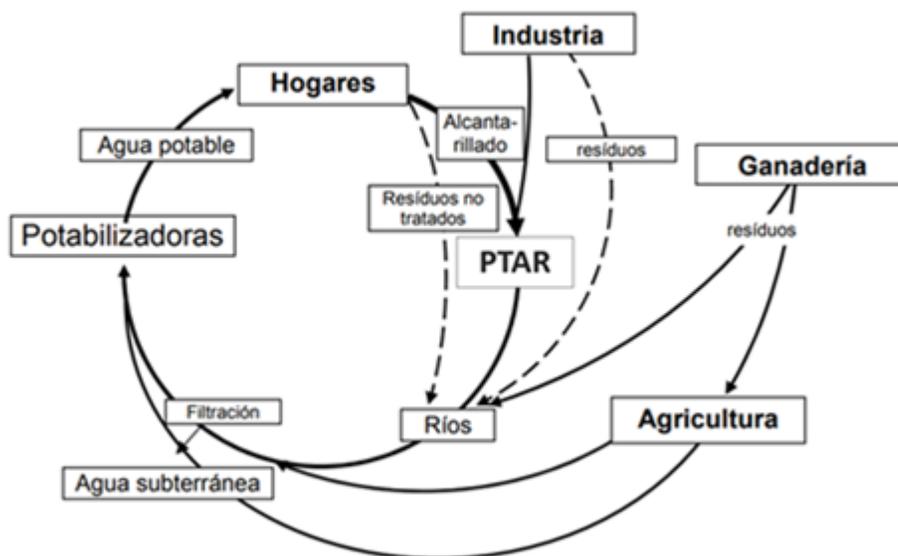
En la actualidad, la fotocatalisis ha sido utilizada en la conversión de energía solar para proveer energía renovable y así hacer frente a serios problemas ambientales relacionados con la energía, tales como: la producción de hidrógeno a partir de la hidrólisis del agua, la conversión de CO<sub>2</sub> a hidrocarburos combustibles y la degradación fotocatalítica de contaminantes en el agua.

### **1.6.1 Degradación de contaminantes orgánicos en agua**

Hablar sobre la contaminación en medios hídricos es de vital importancia, debido al gran auge que éste tiene en el interés científico para beneficio de la sociedad. Los contaminantes presentes en el agua tienen una amplia variedad, la cual se puede clasificar en dos ramas; contaminantes convencionales y emergentes. En la primera categoría entran una diversa cantidad de contaminantes de naturaleza química diversa (orgánica, metálica u organometálica), los cuales han probado ser peligrosos para el ser humano y/o el medio ambiente, a través de décadas de estudios científicos (González et al, 2016). La segunda clasificación es denominada como contaminantes orgánicos de interés emergente. Estos han sido descubiertos recientemente gracias al desarrollo de nuevos métodos de análisis, y cuentan con gran potencial de nocividad. Los contaminantes emergentes provienen de productos usados cotidianamente en las diversas actividades humanas. La lista de contaminantes emergentes incluye a los productos de cuidado personal, fármacos, retardantes de llama, compuestos perfluorados, plaguicidas, así como los metabolitos y/o productos de degradación de las clases anteriores (Barceló & López, 2008).

La falta de información sobre el comportamiento de estos compuestos en las diferentes matrices ambientales y el hecho de no contar con técnicas suficientemente sensibles para su detección (ya que su concentración en matrices ambientales se encuentra a niveles de traza), ocasiona la poca o nula regulación sobre estos agentes contaminantes. Además, considerando que son compuestos con elevada producción y consumo, y por ello con una elevada tasa de ingreso al ambiente (Figura 1.11), los efectos causados a las especies expuestas pueden ser

patentes de manera crónica, aun sin la necesidad de que estos compuestos sean persistentes (Petrovic et al., 2003).

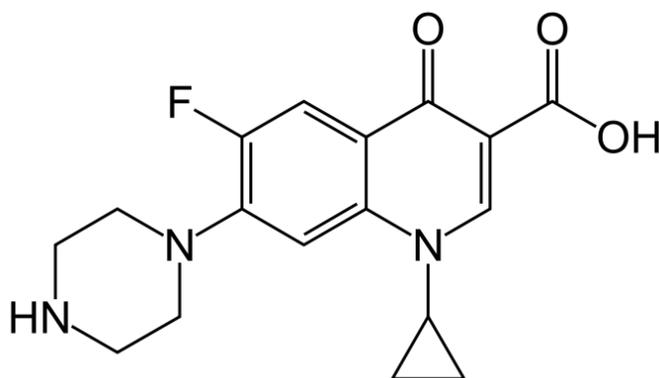


**Figura 1.11** Ciclo urbano del agua. Entrada de contaminantes emergentes a matrices ambientales. \*PTAR: Planta de tratamiento de aguas residuales (Barceló & López, 2008)

Dentro de las categorías de esta clasificación de contaminantes, los antibióticos son los que han suscitado mayor interés, por su potencial impacto en el ambiente. En general, los fármacos tienden alcanzar las aguas subterráneas y contaminar los acuíferos o bien quedar retenidas en el suelo y acumularse, pudiendo afectar al ecosistema y a los humanos a través de la cadena trófica. Los antibióticos tienen la posibilidad de desarrollar cepas bacterianas resistentes (Díaz-Cruz et al., 2009). Los antibióticos ocupan el tercer puesto en volumen de uso de todos los fármacos empleados en medicina humana y el 70% en medicina veterinaria (Barceló & López, 2008). Los procesos de fotocátalisis se han propuesto como alternativa para la remoción de contaminantes emergentes, estableciéndose en plantas de tratamiento de aguas residuales como procesos terciarios (Muñoz et al, 2006; Malato et al., 2007).

### 1.6.2 Ciprofloxacino

El ciprofloxacino es un antibiótico perteneciente al grupo de las fluoroquinolonas, clasificado como segunda generación y un agente bactericida de amplio espectro contra la mayoría de las bacterias aeróbicas (Figura 1.12). Esta molécula actúa intracelularmente inhibiendo topoisomerasas, las cuales son catalizadores críticos en la duplicación, transcripción y reparación del ADN bacteriano. En nuestro país es frecuentemente prescrito en el tratamiento de infecciones causadas por bacterias, por ejemplo, en neumonía, gonorrea, diarrea infecciosa, fiebre tifoidea y las infecciones de los huesos, articulaciones, piel y vías urinarias (Martínez-Martínez & Calvo, 2010).



**Figura 1.12** Estructura química de la ciprofloxacino

Ciprofloxacino ha mostrado ser recalcitrante en sistemas convencionales de tratamiento de agua, siendo detectado en concentraciones de  $\mu\text{g/L}$  en efluentes de Francia, Grecia, Italia, Suecia, Alemania y Suiza (Andreozzi et al, 2003). Aunque este compuesto ha presentado baja biodegradabilidad en ensayos a escala laboratorio (Al-Ahmad et al, 1999), sí logra tener cierta susceptibilidad a los procesos de fotodegradación empleando luz natural (Torniainen et al, 1996). Sin embargo, las propiedades físicas y químicas de este compuesto (Tabla 1.2), como su baja tasa de volatilización y el coeficiente de reparto octanol-agua, pueden suponer la adsorción en suelos y sedimentos como destino final. El principio precautorio obliga a, por un lado, llevar a cabo una mayor cantidad de estudios sistemáticos acerca de la toxicidad aguda y crónica de este compuesto en diferentes organismos y por el otro lado, a buscar procesos que remuevan a esta molécula recalcitrante con mayor eficiencia.

Tomando como problemática que el agua residual de la Ciudad de México es reusada, sin tratamiento alguno, para el riego agrícola en la zona del Valle de Tula, Hidalgo y que la constante entrada de estos contaminantes al ambiente promueve la acumulación en los suelos de cultivo (Li et al, 2014), es necesario desarrollar sistemas de tratamiento que lleven a la remoción de este contaminante en el agua. De cara a ello, el proceso de fotocátalisis se perfila como un proceso apropiado para lograr la degradación y mineralización de este compuesto. Más aún, el uso de películas delgadas sería un avance en la sustentabilidad el proceso, pues resultaría en un menor uso de energía, al no precisar la separación del fotocatalizador del agua.

**Tabla 1.2** Propiedades físicas y químicas de la ciprofloxacino

Fórmula Química	$C_{17}H_{18}N_3FO_3$
Peso molecular	331.3 g/mol
pK <sub>a</sub>	5.9 (ácido carboxílico) y 8.74 (nitrógeno del anillo piperazina)
Presión de Vapor (25° C)	$1.65 \times 10^{-12}$ mm Hg
Proporción excretada	83.7 %
Solubilidad en agua (20° C)	30 000 mg/L
log K <sub>ow</sub> (coeficiente de reparto octanol-agua)	1.32

## **Hipótesis**

1. Debido a las condiciones de síntesis, el método SILAR permitirá la formación de películas delgadas de BiOI con orientación en el plano (001) en condiciones ambientales.

2. Tanto el bajo valor de band gap como la orientación en plano (001) de la película delgada de BiOI resultará en una alta actividad fotocatalítica del material para alcanzar una degradación mayor al 50% de la molécula ciprofloxacino en agua bajo irradiación de luz visible en un tiempo de reacción de 5 horas.

## **Objetivo General**

Obtener películas delgadas de BiOI sobre vidrio altamente orientadas en el plano (001) a través de un proceso de síntesis suave, para explorar su actividad fotocatalítica en la remoción del antibiótico ciprofloxacino bajo irradiación con luz visible.

## **Objetivos particulares**

- Encontrar los parámetros de depósito apropiados para la obtención de películas delgadas de BiOI orientadas en el plano (001) por el método SILAR.
- Estudiar el efecto del uso del aditivo polivinilpirrolidona (PVP) en la cristalinidad y adhesión de las películas delgadas de BiOI.
- Caracterizar las películas delgadas en función de sus propiedades fisicoquímicas y ópticas.
- Determinar la actividad fotocatalítica de las películas delgadas en función de la degradación del antibiótico ciprofloxacino.

## **CAPÍTULO II METODOLOGÍA**

En este capítulo se describe el procedimiento para la obtención de películas delgadas de BiOI soportadas sobre vidrio, puntualizando las variaciones en los parámetros de depósito, así como la incorporación de un aditivo para el mejoramiento de la adherencia. Del mismo modo, se describen las técnicas de caracterización física, química y óptica de los materiales obtenidos, mostrando por último la actividad fotocatalítica de los materiales, en función de la degradación del fármaco ciprofloxacino en agua.

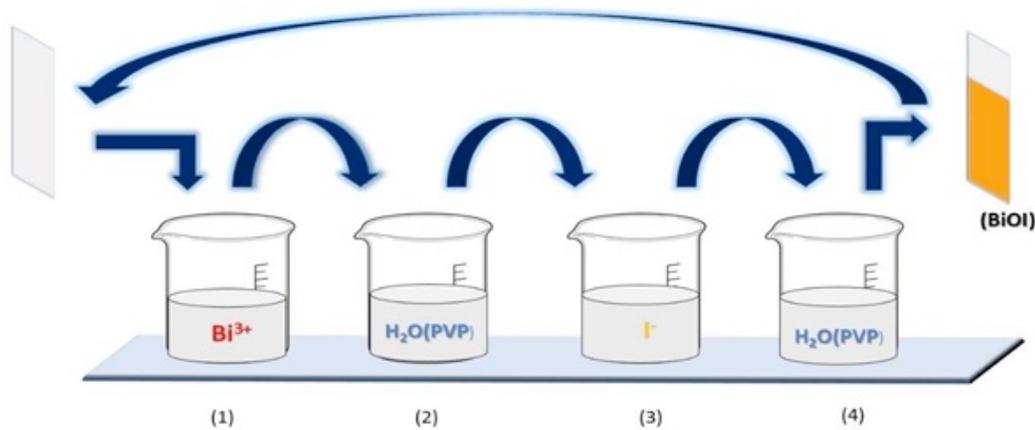
### **2.1. Limpieza de sustratos**

Los sustratos empleados para la formación de las películas delgadas fueron láminas de vidrio Velab de 26 × 38 mm. Previo a su uso, los sustratos fueron limpiados con disolventes en el siguiente orden: agua regia (HCl:HNO<sub>3</sub> 3:1), agua tridestilada y metanol. Los sustratos fueron sumergidos en agua regia y sonicados durante 30 minutos. Posteriormente, se realizó el mismo procedimiento utilizando agua tridestilada y por último metanol. Finalmente, los vidrios fueron secados con nitrógeno gaseoso a presión.

### **2.2. Depósito de películas delgadas**

Para la formación de las películas delgadas de BiOI se emplearon Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, >98.0%) y KI (Sigma-Aldrich, >99%) como precursores. Adicionalmente, se empleó polivinilpirrolidona (PVP, Sigma-Aldrich) como aditamento. En todos los casos se prepararon dos disoluciones, una catiónica (Bi<sup>3+</sup>) y una aniónica (I<sup>-</sup>). El sustrato fue sumergido en cada una de las disoluciones, durante 20 segundos. Posterior a cada inmersión, se realizó un paso de lavado empleando agua tridestilada. El proceso se repitió para una cantidad determinada de ciclos (Figura 2.1). En este paso del experimento, se realizó una optimización del proceso de depósito, en la cual se variaron diferentes parámetros, tales como a) el tipo de disolvente, b) la cantidad de ciclos, c) la temperatura y c) la concentración de precursores. Por último, y para mejorar la adherencia, se incorporó PVP, el cual

se disolvió en la disolución del lavado, la cantidad de aditivo empleada fue de 0.25 g/L.



**Figura 2.1** Diagrama esquemático del método SILAR para la obtención de películas delgadas de BiOI

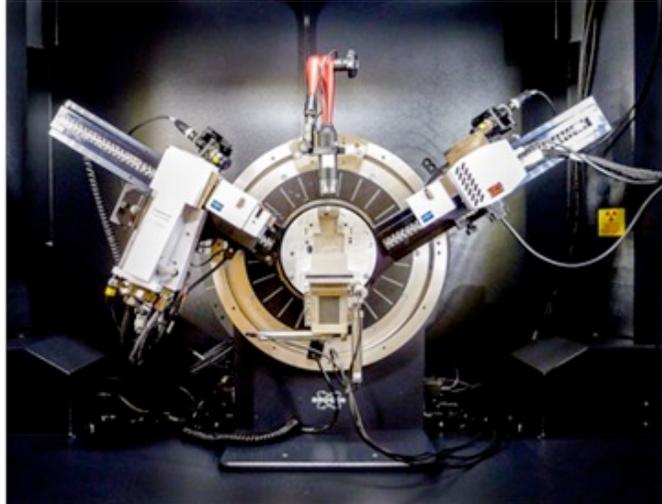
## 2.3. Caracterización de los materiales

### 2.3.1. Determinación de fases cristalógicas por difracción de rayos X (DRX)

Para la identificación de la fase cristalina, el tamaño de cristalita y el análisis por refinamiento Rietveld de las películas delgadas de BiOI se empleó un equipo Bruker-AXS, modelo D8 Advance (Figura 2.2), con radiación proveniente de una fuente de Cu-K $\alpha$ , a una longitud de onda de 1.5406 Å. Este equipo está ubicado en el Laboratorio de Rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. El análisis de las muestras se realizó en una ventana de 5 a 70° de 2 $\theta$ , con un paso de 0.02°.

Para el cálculo del tamaño promedio de cristalita se utilizó la ecuación de Scherrer (Arkai et al., 1996), representada en la Ecuación 2.1, la cual facilita un estimado del tamaño del microcristal a partir de la evaluación de la reflexión más intensa en el difractograma obtenido.

$$D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta 12 \cos\theta} \quad \text{Ecuación 2.1}$$



**Figura 2.2** Equipo Bruker-AXS, D8 Advance

Dónde  $D_p$  es el tamaño promedio de cristal,  $\beta$  es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra,  $\lambda$  se refiere a la longitud de onda de la radiación utilizada, y  $\theta$  es la posición del pico de difracción

### 2.3.2 Método de Refinamiento de Rietveld

El refinamiento Rietveld se utiliza para lograr una identificación más precisa, al aumentar la definición de los difractogramas obtenidos. Este método se basa en ajustar un modelo teórico al patrón de difracción experimental utilizando un método de mínimos cuadrados, hasta tener un mejor ajuste entre ambos. La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como  $X$  y se calcula a través de la ecuación 2.2:

$$R(p) = \sum_{i=1}^N w_i [y_i - y_{ci}(p)]^2 \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde  $y_i$  es la intensidad de los datos experimentales en el  $i$ -ésimo punto en  $2\theta$  del patrón,  $y_{ci}(p)$  es la respectiva intensidad calculada del modelo con respecto a los parámetros estructurales  $p$ ,  $w_i = 1/y_i$ .

La descripción exacta de la forma de los picos de difracción es un proceso crítico en el refinamiento Rietveld. La forma de los picos observados en un patrón de difracción, la cual está determinada por la muestra (tamaño de cristal,

microdeformaciones, defectos, etc.) y el instrumento (fuente de radiación, geometría utilizada, tamaño de rejillas (slits), varía como una función de  $2\theta$ .

### **2.3.3 Caracterización del grosor de las películas delgada por AFM**

Para la obtención del perfil de las películas delgadas se utilizó un microscopio de fuerza atómica marca WITec alpha 300 RA, el cual está ubicado en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE-CCADET). La modalidad de las mediciones fue por no-contacto, empleando un cantiléver con constante de fuerza de 42 N/m, y una frecuencia de resonancia de 330 kHz.

### **2.3.4 Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Para el análisis morfológico se utilizó un equipo de microscopía electrónico de barrido SEM JEOL 7600 (Figura 2.3), ubicado en el Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica del Instituto de Investigaciones en Materiales.



**Figura 2.3** Equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM)

Este microscopio además cuenta con la técnica de Espectroscopia de Dispersión de rayos X (EDX), la cual puede generar el análisis elemental en superficie. El equipo se operó a 5 kV, mientras que la sonda de microanálisis de dispersión de

rayos X fue operada a un voltaje de aceleración de 10 kV. Las micrografías de los materiales se obtuvieron utilizando magnificaciones de 10, 100 y 1000 aumentos. La verificación de la composición química se realizó vía un análisis puntual EDX.

### 2.3.5 Análisis elemental de especies químicas por XPS

Para el análisis de espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) se utilizó un sistema de ultra alto vacío (UHV) de Physical Electronics, Scanning XPS microprobe PHI 5000 VersaProbe II, con un detector MCD de 16 chanelectrones. Una fuente de rayos X monocromática de Al  $K_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486.6$  eV), con 100  $\mu\text{m}$  de diámetro, fue empleada para el análisis. El espectro XPS se obtuvo a  $45^{\circ}$  respecto de la normal a la superficie, con un paso de energía constante (CAE)  $E_0 = 117.40$  eV para espectro de barrido completo, y de  $E_0 = 11.75$  eV para espectros de alta resolución. Previo al análisis se erosionó la superficie de la muestra con  $\text{Ar}^+$  con 1 kV de energía, durante 5 min, con corriente de haz 1  $\mu\text{A}$  en 4  $\text{mm}^2$ . Una presión de  $7 \times 10^{-8}$  Pa se mantuvo durante el análisis. La posición en energía se calibró con el orbital de Ag  $3d_{5/2}$ , en la posición de 368.20 eV, con una resolución (FWHM) de 0.56 eV; Au  $4f_{7/2}$  en 84.00 eV y C 1s en 285.00 eV.

### 2.3.6 Determinación del *band gap* por espectroscopia UV-visible

Los espectros de absorción de las películas de oxioduro de bismuto y su valor de banda prohibida se obtuvieron vía espectroscopia UV-visible, por la técnica de transmitancia. Esta caracterización se realizó utilizando un espectrofotómetro Ocean Optics con una lámpara de halógeno HL 2000, con emisión de 360 a 2400 nm, y un detector en un rango de longitud de onda de 200 a 1025 nm.

Los espectros de absorción óptica de las películas delgadas fueron obtenidos a temperatura ambiente para determinar la energía de *band gap* y la naturaleza de las transiciones involucradas, usando las ecuaciones 2.3 a 2.5.

$$T = (1 - R^2)e^{-\alpha t} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

$$\ln T = \ln(1 - R^2) - \alpha t \quad \text{Ecuación 2.4}$$

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{1 - R^2}{T} \right) \quad \text{Ecuación 2.5}$$

El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) fue relacionado con la energía fotónica ( $h\nu$ ) a través de las ecuaciones 2.6 y 2.7.

$$\alpha = \frac{\beta}{h\nu} (h\nu - E_g)^n \quad \text{Ecuación 2.6}$$

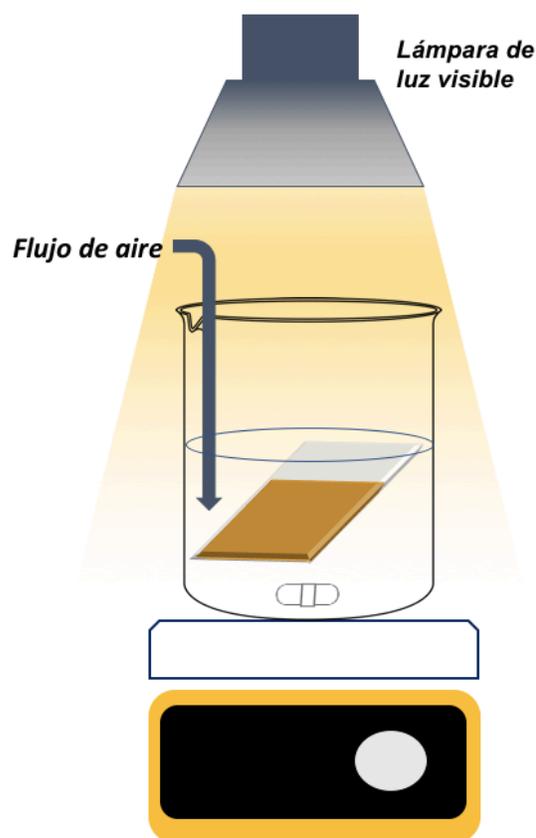
$$(\alpha h\nu)^{1/n} = \beta (h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Donde  $\beta$  es el factor de coe de del valor de *band gap*,  $E_g$  es la energía óptica del *band gap* y  $n$  se refiere al modo de transición.

Al graficar  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  vs.  $h\nu$ , se genera una función que es recta en cierta región. La extrapolación de esta recta hacia el eje de las abscisas brinda un valor indirecto del *band gap* (Hassanien *et al.*, 2015).

#### 2.4 Pruebas de actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de las películas delgadas de BiOI fue evaluada a través de la degradación de la molécula ciprofloxacino bajo irradiación con luz visible. La fuente lumínica fue una lámpara de Xenón *PHILLIPS* de 25 W, con emisión en un rango de longitud de onda de 330 a 800 nm (Figura 2.4). Para cada una de las pruebas se preparó una solución de 20 ppm de ciprofloxacino, la cual fue saturada con aire bajo agitación constante. A lo largo de la reacción se extrajeron muestras de 1 mL tras 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5 horas bajo irradiación, así como antes de la solución inicial y un control que permaneció en la oscuridad. Adicionalmente, se evaluó la degradación fotolítica de la molécula bajo irradiación visible. En cada una de las muestras se evaluó la concentración remanente de ciprofloxacino y con ello se obtuvo la cinética de degradación del compuesto.



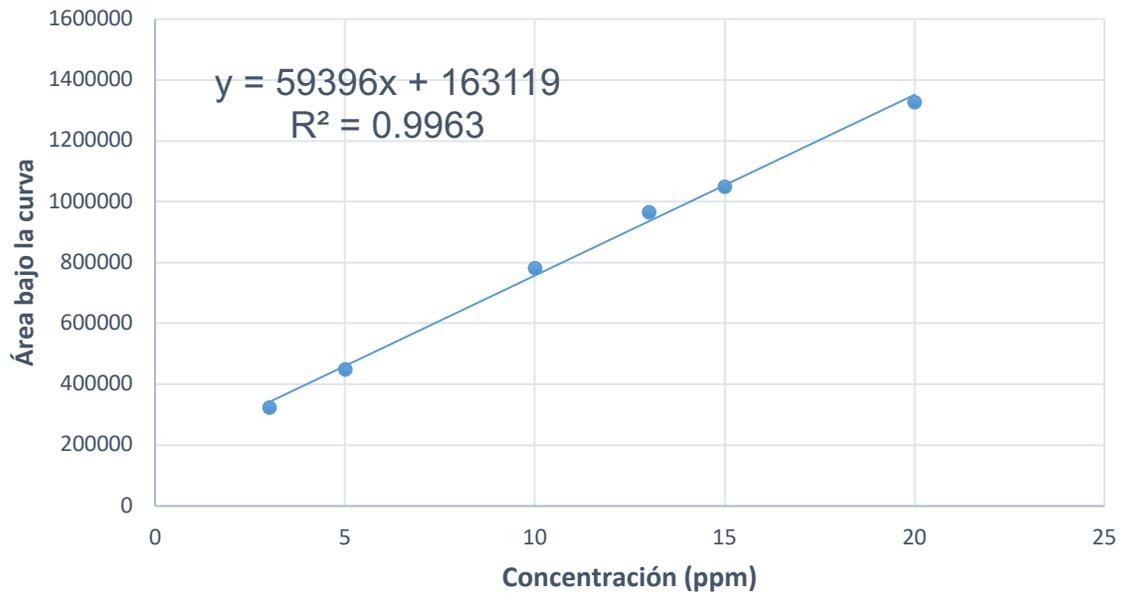
*Figura 2.4 Esquema del sistema de reacción fotocatalítica*

#### **2.4.1 Seguimiento de la degradación fotocatalítica por HPLC-MS**

Para la cuantificación de ciprofloxacino en las diferentes muestras de la reacción de fotocatalítica se usó un cromatógrafo de líquidos acoplado a un detector de masas de triple cuadrupolo, de la marca Agilent, modelo 6420 (Figura 2.5). El equipo se encuentra en el Laboratorio de Nanotecnología Ambiental del ICAT. Para el análisis de las muestras se utilizó una columna analítica ZORBAX SB-C18 (4.6 C x 150 mm) de 5  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula, Agilent Technologies. Realizando una curva de calibración en un intervalo lineal de 3 a 20 ppm (Figura 2.6).



**Figura 2.5** Equipo de cromatografía líquida de alta eficiencia acoplado a un detector de masas



**Figura 2.6** Curva de calibración para ciprofloxacino detectado por HPLC-MS

## **CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En este apartado se presentan los resultados de caracterización obtenidos para las diferentes películas delgadas de BiOI preparadas en cuanto a su composición, morfología, estructura cristalina, así como los resultados obtenidos de los ensayos fotocatalíticos.

La síntesis de las películas delgadas se llevó a cabo por el método SILAR, variando diferentes parámetros para obtener las óptimas condiciones de depósito; sin embargo, a pesar de contar con una buena cristalinidad, la adherencia sobre el vidrio resultó ser deficiente. Para lograr una mejor adherencia de las películas se agregó polivinilpirrolidona (PVP) como aditivo, y se examinó el impacto que la adición de este compuesto tiene sobre la cristalinidad del material, observándose un decaimiento de la misma por la técnica de DRX por la presencia del PVP. Por esta razón se optó por mejorar el crecimiento del cristal, aumentando la velocidad de reacción, mediante la adición de una mayor concentración del precursor aniónico para definir la correcta relación catión-anión que permita una buena cristalización sin perder la adherencia. Por último, la actividad fotocatalítica fue evaluada bajo radiación visible usando a ciprofloxacino como molécula modelo. Al final se determinó la estabilidad de las películas con base en el potencial de reúso a través de varios ciclos consecutivos de reacción.

### **3.1 Obtención de películas delgadas de BiOI**

El pre tratamiento realizado al vidrio con agua regia se conoce como un proceso de lixiviación, que en esencia, consiste en un intercambio entre los iones alcalinos que se extraen del vidrio y los protones que aporta el medio ácido, disminuyendo así la contaminación del material sintetizado por la presencia de los iones. Otra implicación importante es que, al sustituir la superficie con iones relativamente más pequeños, da la posibilidad de crear pequeñas cavidades reticulares que dan lugar a estructuras microporosas, aumentando el área de contacto y permitiendo una mejor adhesión de moléculas.

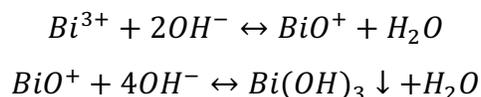
El depósito de películas delgadas de BiOI por la técnica SILAR resultó en la formación de un material color amarillo-naranja. Las condiciones de depósito fueron variadas para lograr un mejor depósito sobre el vidrio (Tabla 3.1). Parámetros como a) la concentración de los precursores, b) los tiempos de inmersión, c) el número de ciclos, y d) la temperatura, tienen impacto directo en cuanto al crecimiento del material sobre el sustrato.

**Tabla 3.1** Condiciones óptimas de depósito de películas delgadas de BiOI

<b>Variable</b>	<b>Condición</b>	<b>Resultado óptimo</b>
<b>Disolvente</b>	Agua	✓
	Metanol	
	Etilenglicol	
<b>pH</b>	Sin modificar	✓
	2	
	9	
<b>Concentración</b>	0.01 mM	
	0.5 mM	✓
	1 mM	
<b>Temperatura</b>	ambiente ≈ 20° C	✓
	50° C	
<b>Número de ciclos</b>	10	
	25	✓
	35	

**Disolvente:** El único disolvente que permitió la formación de BiOI sobre la superficie del sustrato fue agua tridestilada. En el caso del etilenglicol se ha reportado como posible template para la formación de estructuras 3D estos materiales en polvo (Mera et al, 2014). Sin embargo, al ser un disolvente con alta viscosidad, no permite la adhesión del material sobre el vidrio, precipitando de manera muy lenta al fondo del reactor. El Bi<sup>3+</sup> forma complejos alcóxidos con el etanol y etilenglicol (Di et al, 2017), lo que limita la adsorción de este catión en la superficie del sustrato debido a su limitada disponibilidad.

**pH:** El comportamiento del ion de  $\text{Bi}^{3+}$  en valores alcalinos de pH lleva a la formación de un precipitado  $\text{Bi}(\text{OH})_3$



**Concentración de los precursores:** Como se ha mencionado, la posibilidad de disolver el  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  en agua es a concentraciones muy bajas. Una concentración 0.01 mM permitió obtener una solución acuosa del  $\text{Bi}^{3+}$ , sin embargo, los tiempos de reacción se alargaron debido a la necesidad de aumentar el número de ciclos de inmersión para obtener un depósito homogéneo. Usando una concentración de 1 mM se sobrepasó el límite de solubilidad, formando un precipitado de color blanco de  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ . Por lo tanto, la concentración óptima que permitió tanto la solubilización del precursor de bismuto en agua como trabajar a los menores tiempos fue de 0.05 mM.

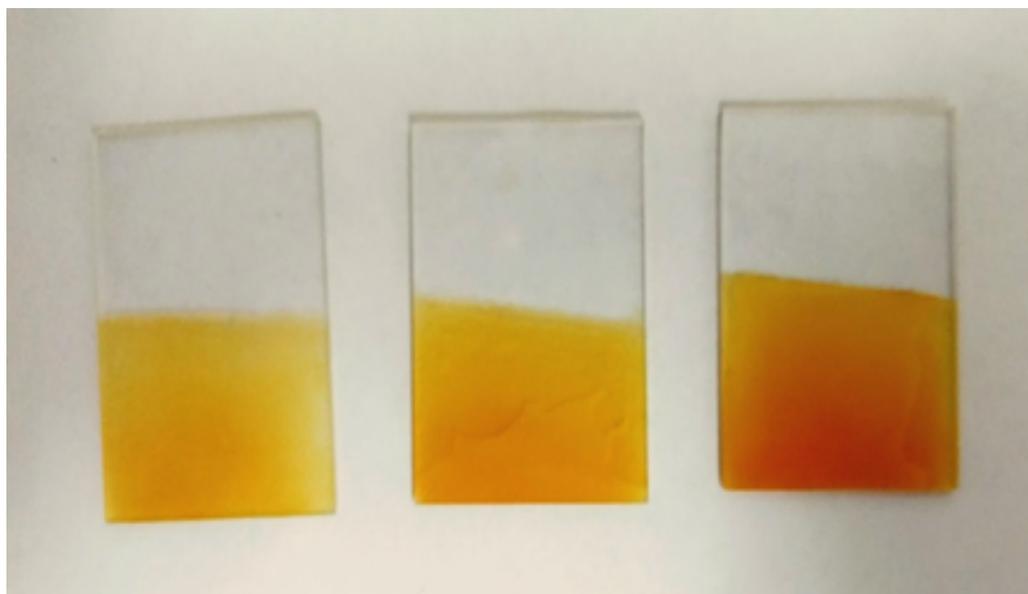
Por el otro lado se decidió probar diferentes cargas de yodo, con respecto a la concentración óptima del precursor bismuto (relación Bi:I). Ello para determinar su influencia en el crecimiento del material y en su cristalinidad. Las relaciones molares Bi/I son mostradas en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** Nomenclatura de las películas según la carga de yodo

<b>Nombre</b>	<b>Relación Bi:I</b>	<b>Nombre</b>	<b>Relación Bi:I con PVP</b>
<b>B1</b>	1:1	<b>B1P</b>	1:1
<b>B5</b>	1:5	<b>B5P</b>	1:5
<b>B10</b>	1:10	<b>B10P</b>	1:10
<b>B15</b>	1:15	<b>B15P</b>	1:15
<b>B20</b>	1:20	<b>B20P</b>	1:20
<b>B30</b>	1:30	<b>B30P</b>	1:30

**Temperatura:** Al aumentar la temperatura de las soluciones precursoras se observó mediante la técnica de DRX que la fase cristalina no corresponde al material BiOI si no a otras especies deficientes de yodo como Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I, por lo que se decidió trabajar con una temperatura ambiente

**Número de ciclos:** Este parámetro permitió establecer el proceso de crecimiento del material depositado sobre el sustrato, asegurando un depósito homogéneo y un grosor adecuado. Es necesario resaltar que la observación de material depositado sobre el vidrio se dio después de los 10 ciclos. Al aumentar hasta 30 ciclos se comenzó a depositar polvo sobre la película, perdiendo transparencia y adherencia. Tras 25 ciclos de inmersión se logró ver un depósito con mayor homogeneidad sobre el sustrato.



**Figura 3.1** Foto de las películas delgadas obtenidas a diferentes ciclos, de derecha a izquierda 15, 25 y 35 ciclos.

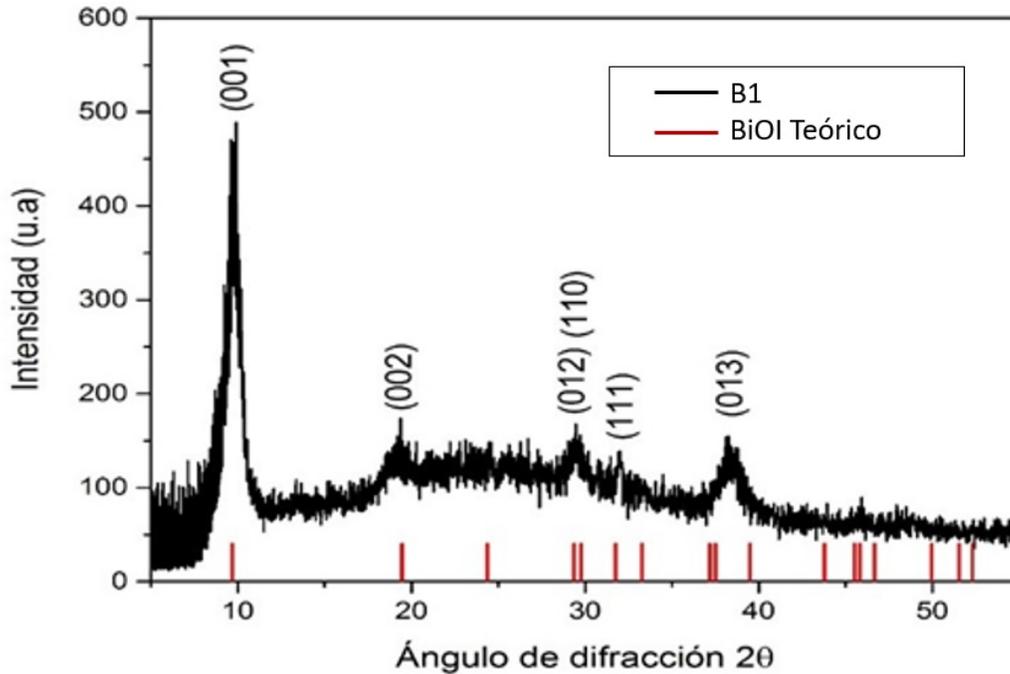
A pesar de lograr el depósito de BiOI sobre vidrio, se presentó una baja adherencia, por lo que se decidió incorporar polímeros orgánicos, ya que algunos han funcionado como templetes para la formación de nanoestructuras de óxidos metálicos (Du et al, 2007; Zhang et al, 2010). Polivinilpirrolidona (PVP) es un polímero clasificado como agente humectante, el cual disminuye la tensión superficial en el soporte, logrando aumentar el ángulo de contacto entre las

soluciones utilizadas y el sustrato. Los átomos de nitrógeno y oxígeno del grupo amida tienen una gran afinidad por los iones metálicos y, como macromolécula en solución, pueden formar parte de alguna asociación con los iones metálicos, lo que aumenta la posibilidad de la formación de núcleos de condensación (Di et al, 2017). Se incorporó PVP (0.1 g/L) en la solución donde se llevan a cabo los pasos de lavado. Las siguientes partes del estudio se basaron en la caracterización física y química de los materiales presentados en la Tabla 3.2, con la finalidad de establecer las mejores condiciones para su aplicación en la fotocatalisis para degradación de contaminantes en agua.

## **3.2 Caracterización de las películas delgadas**

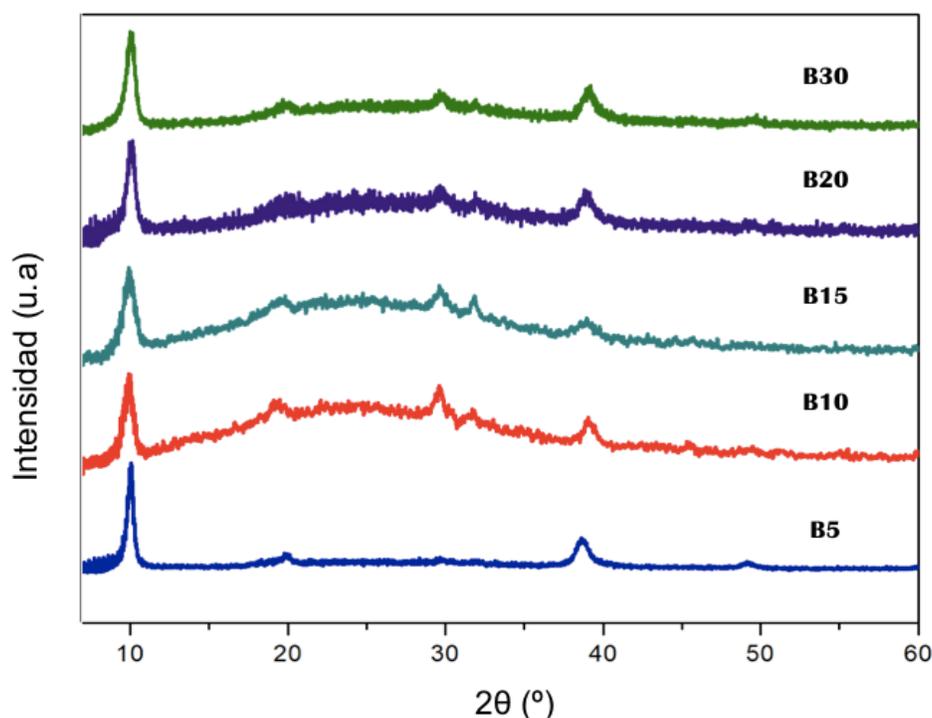
### **3.2.1 Difracción de rayos X**

La técnica de análisis por DRX se utilizó para identificar las fases cristalinas de las películas delgadas y determinar el tamaño promedio de los nanocristales formados. La Figura 3.2 muestra el patrón de difracción del material obtenido usando las condiciones óptimas de depósito, i.e. B1. En este difractograma se observa la presencia de BiOI tetragonal (Landolt-Börnstein, 2000), sin fases deficientes de yodo, y con una alta orientación en el plano (001); mismo que, como se ha mencionado anteriormente presenta una mayor actividad fotocatalítica (Li et al, 2014). La orientación del cristal puede explicarse por el mecanismo de autoensamblaje, el cual es típicamente observado en el método SILAR. En este proceso ocurre el acoplamiento de monocapas iónicas para lograr un crecimiento ordenado; este crecimiento ocurrió favorecido en el plano (001), mismo que es perpendicular a la superficie del sustrato.



**Figura 3.2** DRX de B1 y la identificación de fase correspondiente

Los difractogramas presentados en la Figura 3.3 demuestran, por un lado, que la variación en la relación Bi:I no modificó la obtención de BiOI orientado en el plano [001]. En el difractograma se observa el mismo patrón de reflexiones obtenido en la Figura 3.1. Sin embargo, se observa en la misma Figura cómo la cristalinidad sí es afectada por este cambio, al notarse un cambio en la forma y ancho de los patrones de difracción obtenidos.



**Figura 3.3** Patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de BiOI con diferente relación Bi:I

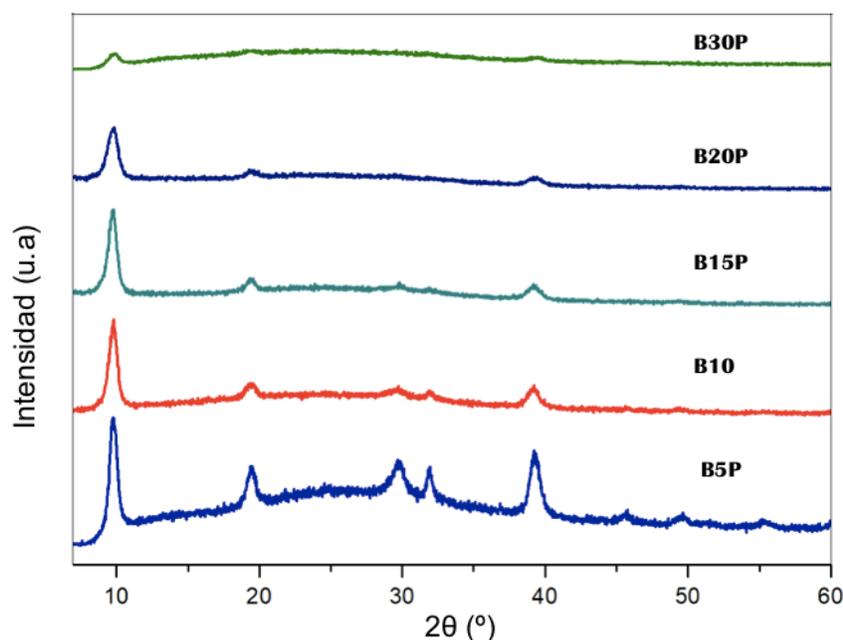
En la Tabla 3.3 se muestran los tamaños promedios de cristalita calculados a partir de la ecuación de Scherrer, en la cual destaca un máximo para el material B5 –con una relación Bi:I de 1:5–.

**Tabla 3.3** Tamaños de cristal calculados de las películas delgadas

Material	2 $\theta$	FWHM	Tamaño de cristal (nm)
B1	9.89	0.69944	11.91
B5	9.98	0.53946	15.45
B10	9.88	0.78039	10.68
B15	9.92	0.85791	9.71
B20	10.03	0.64758	12.87
B30	10	0.70716	11.78

En la Figura 3.4 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas sintetizadas con PVP. La película B1P resultó un material mayoritariamente amorfo, sin embargo, cuando se presentó el exceso de yodo, logró obtenerse un grado de cristalinidad similar a sus homólogos sin PVP. La

presencia de un polímero como el PVP limita la formación de las láminas, dado un impedimento estérico. Sin embargo, el exceso de yodo incrementa la rapidez de formación de las nanoláminas a partir de una mayor aglomeración. A pesar de la elevada cristalización alcanzada por los materiales B10P y B15P, se empezó a notar un agrietamiento de las películas, llevando a su desprendimiento, como ocurrió con los materiales sin PVP. Ello llevó a concluir que existe una correlación entre la presencia del aditivo y el exceso de yodo, la cual permite una buena adherencia junto con una buena cristalización. En este trabajo, las condiciones más favorables fueron las usadas para obtener el material B5P.

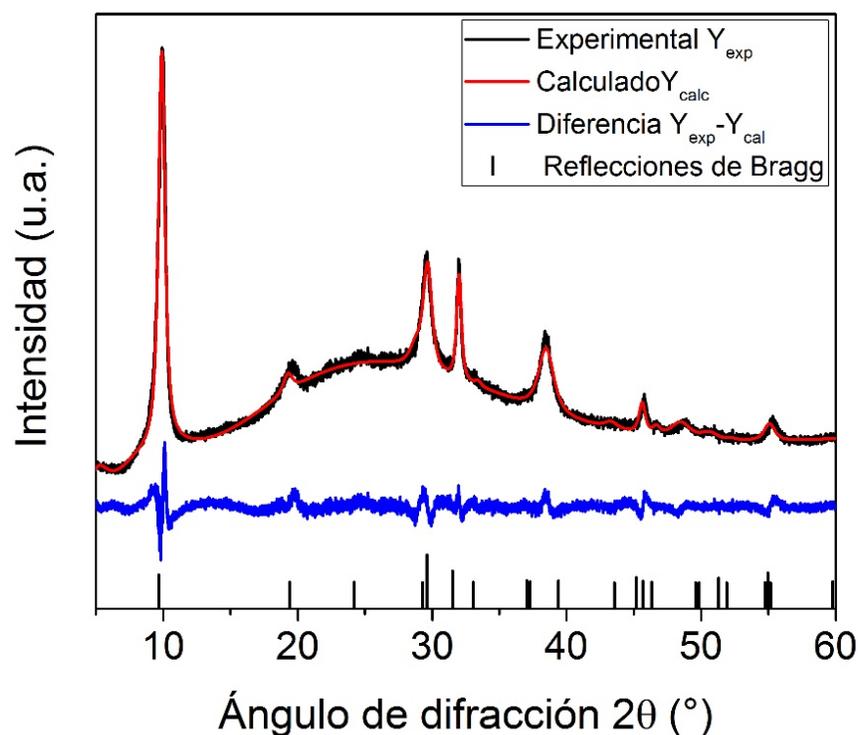


**Figura 3.4** Patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de BiOI con diferentes cargas de yodo con PVP

**Tabla 3.4** Tamaños de cristalita calculados para las películas delgadas con PVP

Material	2θ	FWHM	Tamaño de cristal (nm)
<b>B1P</b>	-	-	-
<b>B5P</b>	9.80	0.60127	13.86
<b>B10P</b>	9.77	0.665	12.53
<b>B15P</b>	9.73	0.6014	13.85
<b>B20P</b>	9.74	0.8173	10.20
<b>B30P</b>	9.85	0.786	10.60

Con el objetivo de comparar los parámetros estructurales de la película delgada obtenida con los reportados para los materiales en polvo, se realizó un refinamiento estructural por el método de Rietveld para la película B5P. A partir de la base de datos COD número 9011784 se realizó el refinamiento de la película delgada BiOI. El refinamiento final se llevó a cabo en parámetros reticulares, posición del bismuto en Z y considerando una película altamente orientada, tamaño de cristal anisotrópico y microescala.



**Figura 3.5** Refinamiento de Rietveld para la película B5P

De acuerdo con el refinamiento, los parámetros de la celda de película delgada B5P tienen un alto grado de igualdad con el material reportado en polvos, con un error calculado de 2.38%. Vislumbrando la única diferencia en la posición del átomo de bismuto sobre el eje Z, favoreciendo la interacción Bi-O, por lo que se ve una disminución en las distancias de enlace.

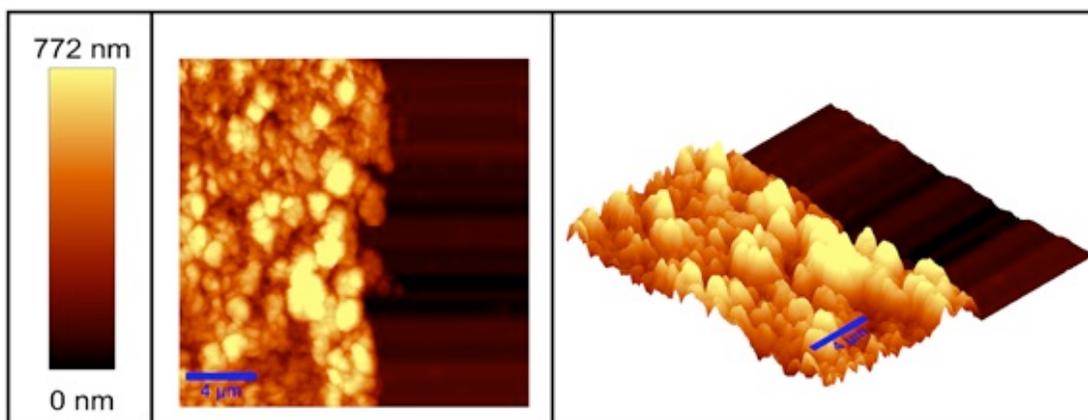
**Tabla 3.5** Parámetros de refinamiento

BiOI		Película delgada	Polvos
Grupo Espacial		P4/nmm	P4/nmm
Parámetros de red (Å)		a=4.026(9) c=9.49(7)	a=4.0100 c=9.1400
V(Å <sup>3</sup> )		153.82	146.97
Posición Atómica		Bi x=0.000 y=0.500 <b>z=0.098</b> I x=0.0000 y=0.5000 0.6497 O x=0.0000 y=0.0000 z=0.0000	Bi x=0.0000 y=0.500 <b>z=0.132</b> I x=0.0000 y=0.5000 0.6497 O x=0.0000 y=0.0000 z=0.0000
Tamaño de cristal en el plano (001) (nm)		19.4	
R <sub>exp</sub> (%)		2.38	
R <sub>wp</sub> (%)		4.67	
Distancias de enlace (Å)	Bi-O	2.217	2.340
	Bi-I	3.616	3.379

### 3.2.3 Microscopía de fuerza atómica

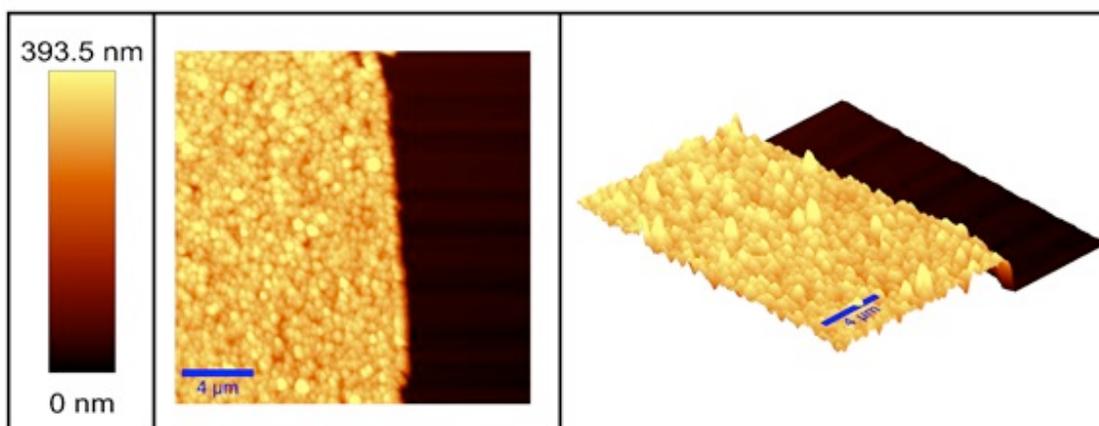
A través de la microscopía de fuerza atómica (AFM) se examinó la superficie de una muestra con una punta aguda de un par de micrómetros de longitud y menos de 100  $\mu\text{m}$  de diámetro. La punta está localizada en el extremo de un cantiléver de 100 a 200  $\mu\text{m}$  de longitud. Las fuerzas entre la punta y la superficie de la muestra producen que el cantiléver se curve o desvíe. Un detector mide las desviaciones del cantiléver a medida que la punta es barrida sobre la superficie. Las desviaciones medidas del cantiléver permiten generar una imagen como mapa de la superficie. El grosor de las películas delgadas se obtuvo formando un escalón en la película, lo cual permitió comparar los niveles entre el material depositado y el soporte prístino.

En las imágenes presentadas en la Figura 3.6 se muestran las micrográficas obtenidas por AFM de la película B5, en donde se puede apreciar, en primera instancia que el depósito de BiOI sobre vidrio sin la presencia de PVP es poco homogéneo, con un alto grado de rugosidad. El perfil obtenido se muestra una importante variación del grosor de la película, obteniendo un grosor máximo de 772 nm.



**Figura 3.6** Imágenes obtenidas por AFM para el material B5 I) Escala de colores II) Imagen en 2D III) Imagen en 3D

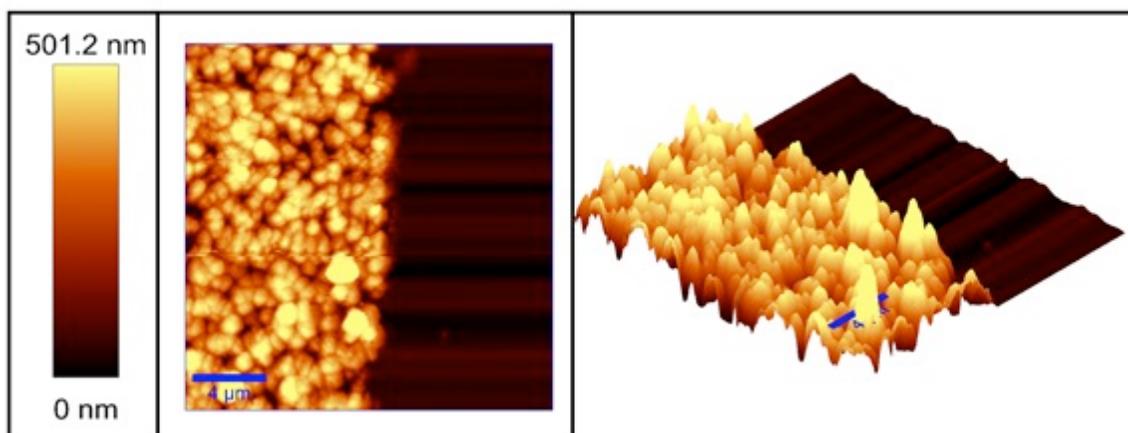
Como se denota en la Figura 3.7, el PVP funciona no solo como aditivo, si no como templete, permitiendo una aglomeración del material de forma ordenada y compacta, lo cual impacta directamente en el crecimiento de la película. El máximo grosor de la película fue de 393.5 nm; la mitad del grosor de la película B5. La disminución en el grosor de las películas puede interferir en a la actividad fotocatalítica de los materiales. Entre menor sea el grosor de la película delgada se logra una menor disipación de la luz recibida, resultando en una mejor eficiencia cuantifica (Takeuchi & Anpo, 2010). Además, existe una mayor posibilidad de los pares hueco-electrón para llegar a la superficie de la película, permitiendo el inicio de las reacciones de oxidación-reducción.



**Figura 3.7** Imágenes obtenidas por AFM para B5P I) Escala de colores II) Imagen en 2D III) Imagen en 3D

La Figura 3.8, perteneciente al material B30P, muestra la pérdida de homogeneidad de las películas delgadas. Como se puede observar, hay un mayor material depositado teniendo un grosor máximo de 501.2 nm, y mayores aglomeraciones, lo cual llevó a la pérdida del ordenamiento conseguido por el PVP, en comparación al material B5P. La influencia del exceso de yodo afecta de manera significativa sobre el material depositado, favoreciendo en primera instancia la aglomeración de los núcleos que llevan la precipitación del BiOI sobre la superficie del sustrato.

El mecanismo de crecimiento depende directamente del grado de sobresaturación del producto; con altos niveles de sobresaturación una mayor acumulación de núcleos son formados, lo cual puede llevar a aumentar la nucleación homogénea.

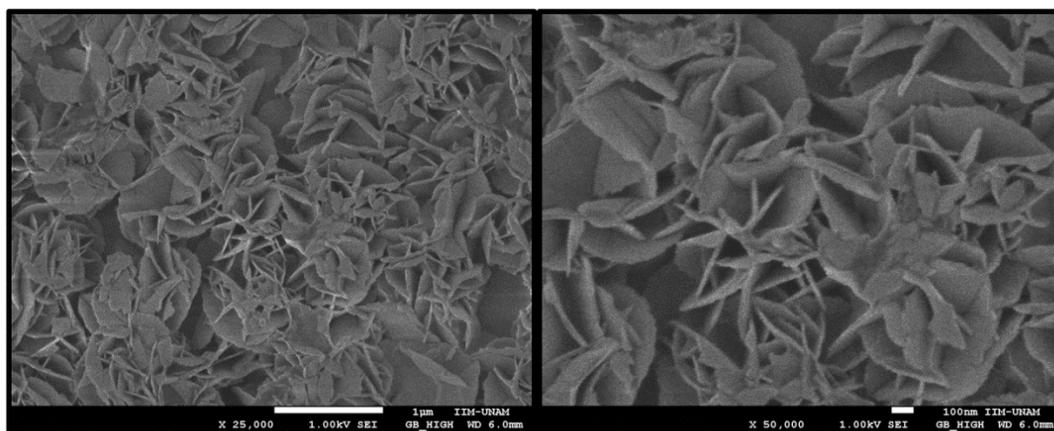


**Figura 3.8.** Imágenes obtenidas por AFM para B30P I) Escala de colores II) Imagen en 2D III) Imagen en 3D

### 3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

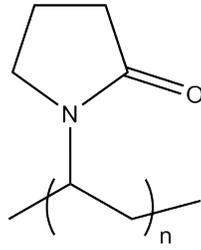
La morfología superficial de las películas delgadas fue obtenida por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Esta técnica usa un haz de electrones procedente de un filamento que es acelerado y focalizado mediante una serie de lentes electromagnéticas hacia una muestra. Debido a la interacción que sufren estos electrones con la muestra, se generan una serie de señales que son recogidas y amplificadas para generar una imagen

ampliada de la superficie de la muestra e información sobre su composición química. En la Figura 3.9 se revela que el método SILAR logra un crecimiento regular del material sobre el sustrato, formando pequeñas plaquetas acomodadas aleatoriamente. Este acomodo morfológico denominado *flower like* brinda al material ciertos beneficios a su actividad fotocatalítica, ya que, de acuerdo con estudios previos, este acomodo morfológico manifiesta una gran área superficial, sin sacrificar la transferencia de electrones (Jiang et al, 2007). Así, se exponen mayores sitios activos, permitiendo un aumento en la actividad fotocatalítica.

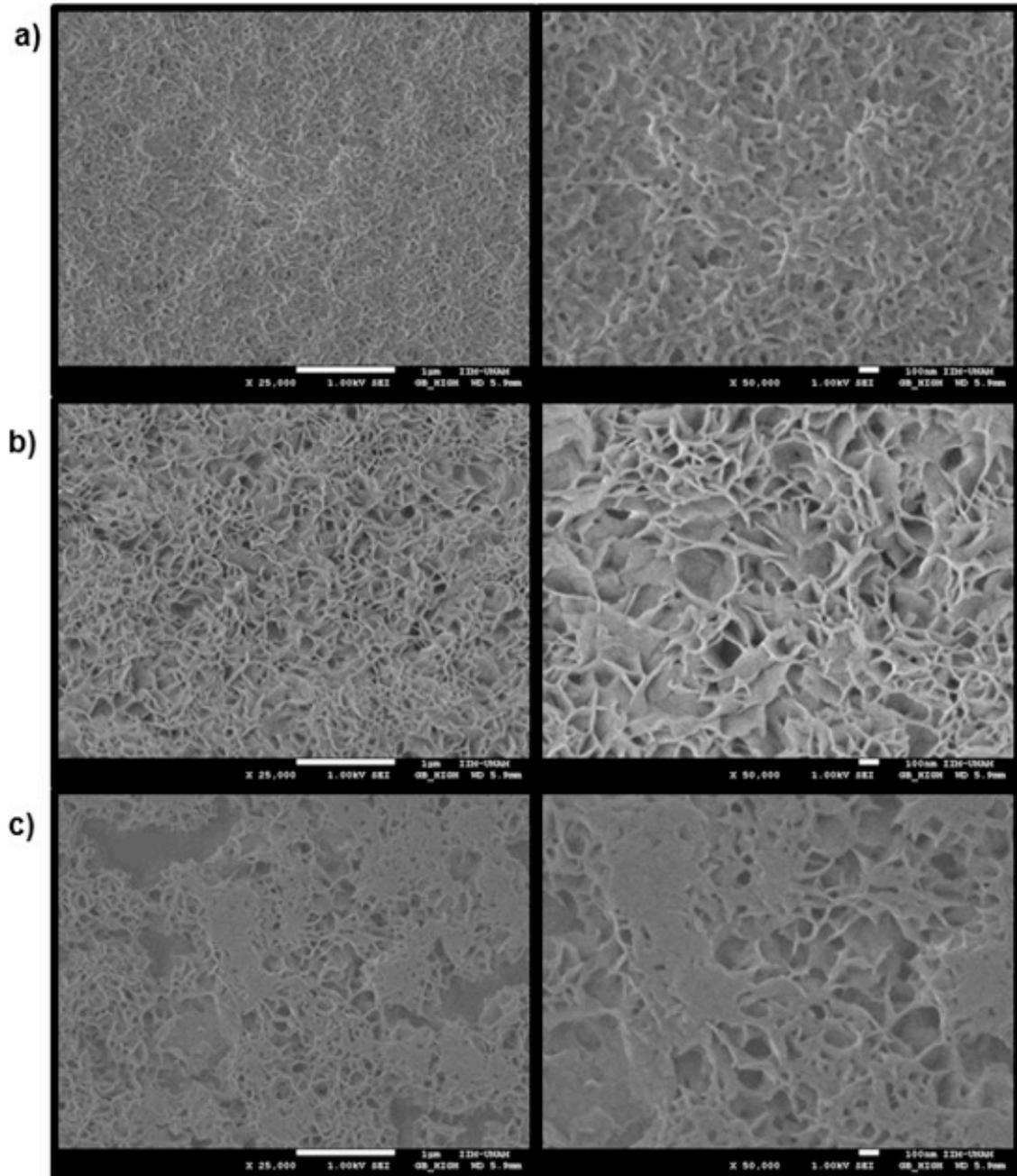


**Figura 3.9** Imágenes de SEM de la película delgada B1

En la Figura 3.11 se muestran las micrografías correspondientes a las películas delgadas obtenidas a través de la adición PVP, donde las diferencias en la morfología son dadas por la relación que existe entre la concentración añadida de yodo con respecto a la del polímero. La Figura 3.11a pertenece a la película B1P, pudiéndose observar un limitado desarrollo de autoensamblaje de las placas de BiOI, relacionado con un impedimento estérico proporcionado por el PVP Figura 10. La Figura 3.11b corresponde al material B5P, relación Bi:I de 1:5, y muestra cierta similitud con el crecimiento descrito para el material sin la presencia del PVP, vislumbrando que las plaquetas tienen mayor cercanía entre sí, lo cual podrá aportar mayor fuerza de cohesión al contar con mayores interacciones. En el último caso mostrado en la micrografía (Figura 3.11c) del material B30P se puede observar que hay espacios vacíos sobre la superficie del sustrato, lo que puede indicar que conforme existe un exceso de yodo, los atributos donados por la presencia del PVP son perdidos.



**Figura 3.10** Estructura química de la polivinilpirrolidona



**Figura 3.11** Imágenes de SEM de las películas delgadas de BiOI con PVP; a) BP1, b) B5P, c) B30P

Teniendo en cuenta la diferencia de morfología de las películas delgadas de BiOI con PVP al variar la relación Bi:I, se puede afirmar que el PVP juega un papel crítico en el control del crecimiento. El mecanismo de crecimiento puede darse a partir de los siguientes pasos. En primer lugar, el par de electrones libres del nitrógeno se deslocaliza, por resonancia, en el átomo de oxígeno, dando como resultado grupos carbonilo cargados negativamente y grupos amina cargados positivamente.

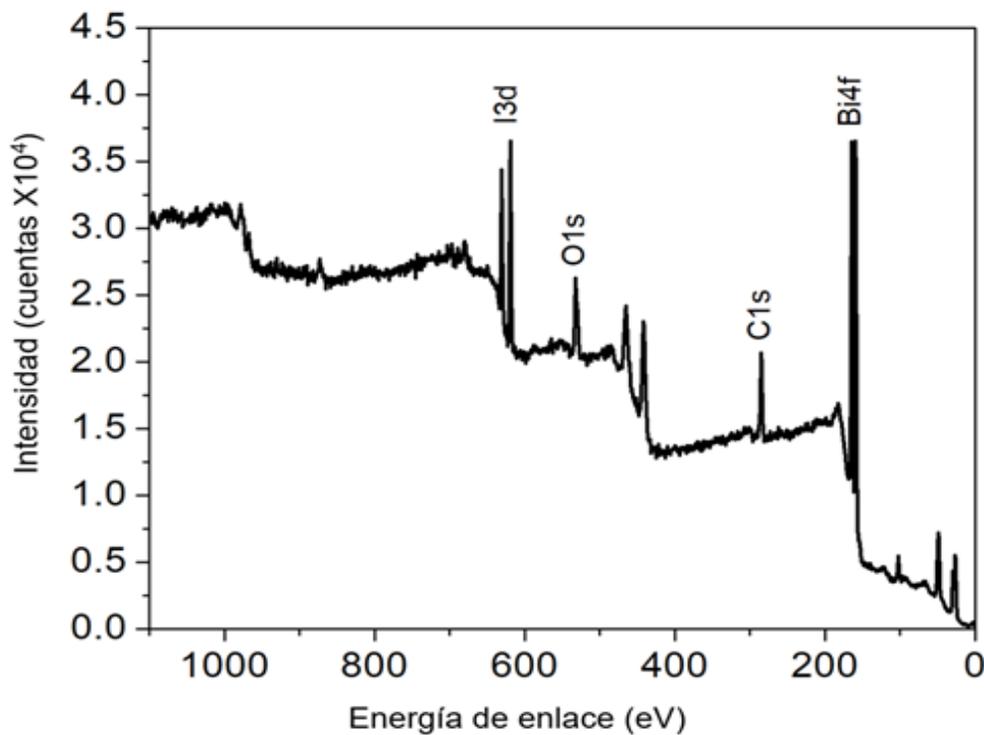
En consecuencia, es razonable especular que el  $\text{Bi}^{3+}$  interactúa con los grupos carbonilo cargados negativamente de las moléculas de PVP, y se distribuye uniformemente sobre el sustrato, permitiendo un crecimiento del depósito con mayor control (Bharathi et al 2001). Por lo tanto, PVP puede funcionar como un agente estabilizador para prevenir la agregación y mejorar la estabilidad química del reactivo. Se puede hipotetizar también que la introducción de PVP controla el tamaño de la película delgada a través del recubrimiento de los iones  $\text{Bi}^{3+}$  con grupos carbonilo. Como resultado, se produce un depósito relativamente lento y uniforme de películas delgadas de BiOI en la superficie del sustrato con dosis moderadas de PVP. El exceso de PVP opacará fuertemente a los iones metálicos, inhibiendo el crecimiento de las películas delgadas BiOI. Sin embargo, cuando se encuentra una mayor concentración de los iones  $\text{I}^-$  se impide la formación de los

### **3.2.5 XPS**

La determinación de las especies químicas en la superficie de las películas delgadas se realizó mediante el análisis por fotoespectroscopia de rayos X. Esto, para determinar el ambiente químico de los diferentes elementos que forman parte de la película delgada.

En primera instancia, se obtuvieron espectros de baja resolución de las películas más representativas, con y sin PVP, para la comparación de la composición final de los materiales depositados. En la Figura 3.12 se muestran los espectros de baja resolución de la película B5P, y se observa que los elementos presentes en ambas películas fueron: bismuto, oxígeno, yodo, carbono y nitrógeno.

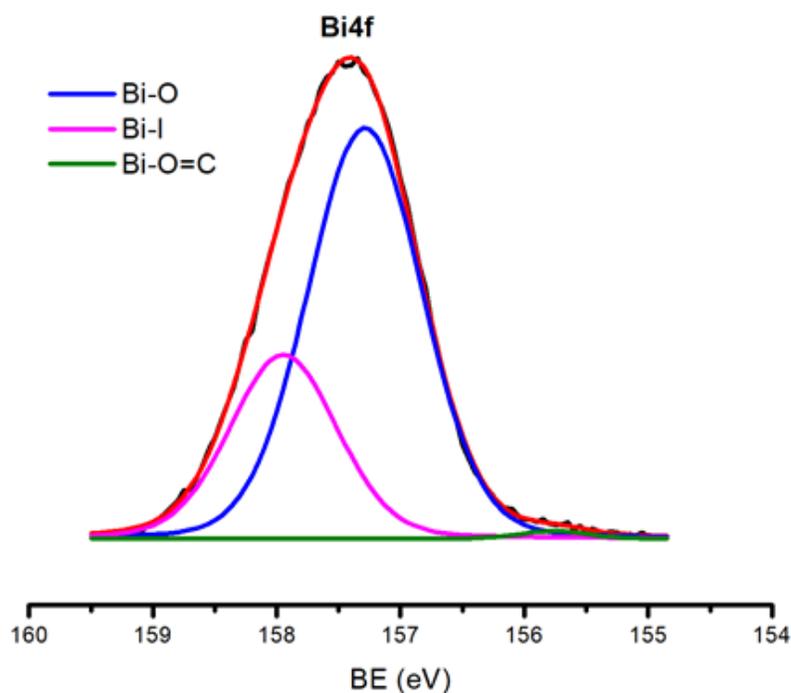
Para el análisis los espectros se ajustaron empleando las señales de carbono adventicio a 284.5 eV.



**Figura 3.12** Espectro de XPS de baja resolución del material B5P

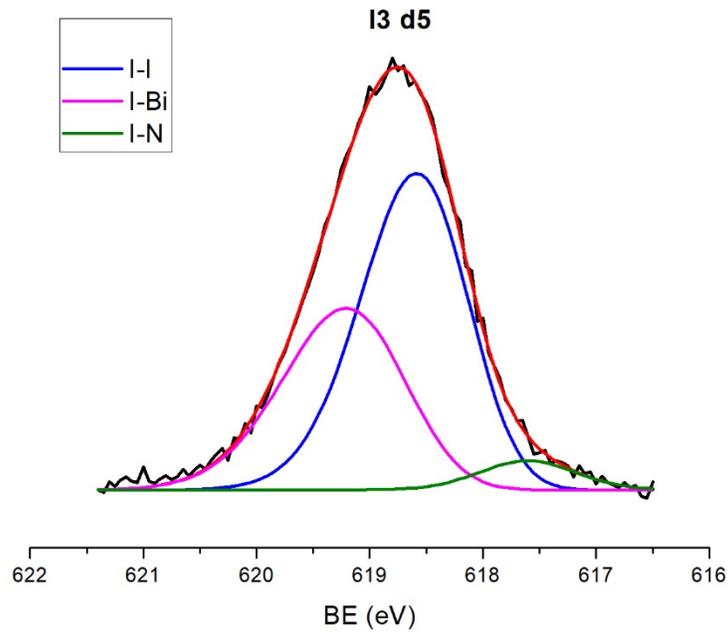
Para lograr obtener la composición real de las diferentes especies encontradas se obtuvieron los espectros de alta resolución, realizando las deconvoluciones necesarias para dilucidar las aportaciones de los diferentes elementos. Para todos los casos, se muestran los espectros de la película B5P. La Figura 3.13 da cuenta del espectro de alta resolución para el bismuto, obteniendo un doblete característico  $4f_{5/2}$   $4f_{7/2}$  a una energía de enlace  $\approx 157$  eV, correspondiente al estado de oxidación de  $\text{Bi}^{3+}$ . Las deconvoluciones se hicieron considerando solo la contribución de uno de estos orbitales, debido a que no se pudo ajustar un *background* tipo Shirley a los dos orbitales. Las contribuciones de este orbital pueden atribuirse a tres diferentes tipos de enlace de bismuto. La primera, y la más abundante, está relacionada con los enlaces Bi-O, dados por las plaquetas de  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  (Xu et al, 2015). La segunda contribución es la correspondiente a los enlaces Bi-I (Shen et al, 2015). Estos dos enlaces confirman la formación laminar del semiconductor BiOI mediante el autoensamblaje. La última

contribución puede atribuirse a la presencia de PVP y el tipo de interacciones entre el ion metálico y el grupo carbonilo polarizado.



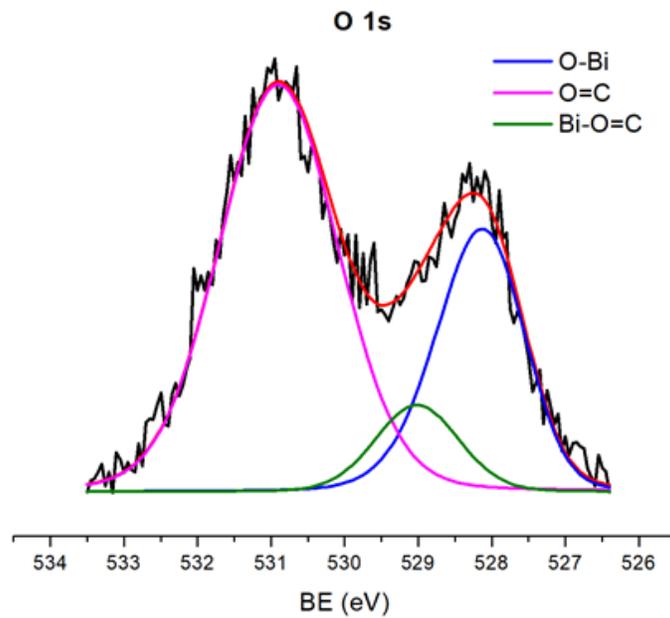
**Figura 3.13** Espectros de XPS de alta resolución de bismuto.

El espectro de alta resolución para el yodo mostrado en la Figura 3.14 muestra el doblete característico de los orbitales  $I 3d_{5/2}$  y  $I 3d_{3/2}$  en 618 eV, puntualizando un estado de oxidación para el yodo como  $I^-$ . El análisis muestra un ajuste triple, el cual puede ser atribuido a los diferentes enlaces que forma el yodo. La primera es la que se forma entre bismuto y los átomos de yodo. La segunda contribución está dada por las asociaciones de tipo Van der Waals entre capas de yoduro, permitiendo así la permanencia entre las láminas de  $[Bi_2O_2]^{2+}$ . La última contribución puede atribuirse a una asociación débil entre los átomos de nitrógeno provenientes del PVP.



**Figura 3.14** Espectros de XPS de alta resolución de yodo

En la Figura 3.15 se muestra el espectro de alta resolución para el átomo de oxígeno. Se puede visualizar la existencia de dos singuletes del orbital 1s.



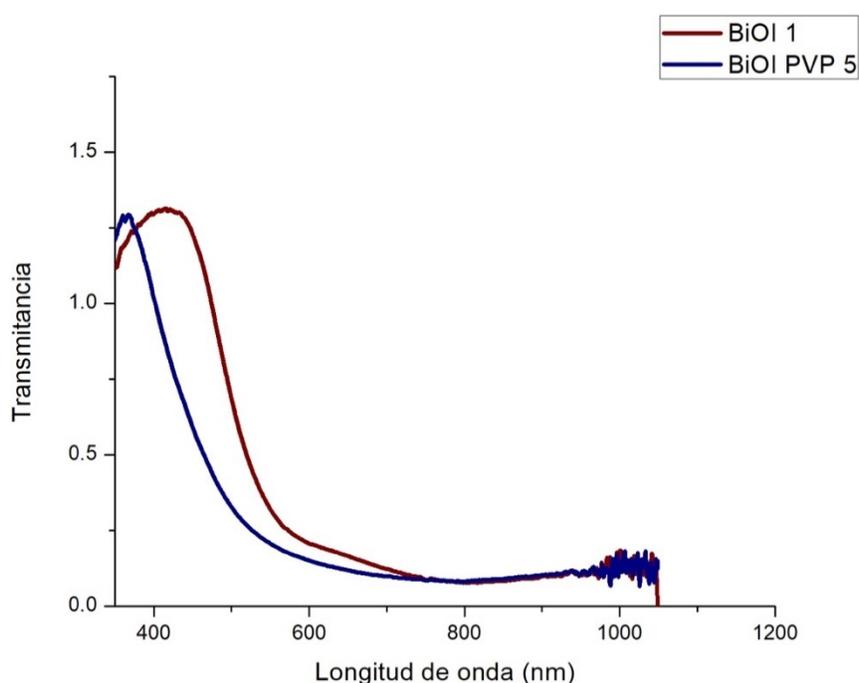
**Figura 3.15** Espectro de XPS de alta resolución de oxígeno

A partir de las deconvoluciones pertinentemente realizadas, se logra asumir que existen tres tipos de enlace para el oxígeno, confirmando la existencia de éstos

en los pasados espectros de alta resolución. El primero O-Bi debido a las plaquetas de  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ . La segunda a la asociación del doble enlace del grupo carbonilo O-C y las interacciones entre este carbonilo polarizado y los cationes  $\text{Bi}^{3+}$ .

### 3.2.6 Espectroscopía UV-visible

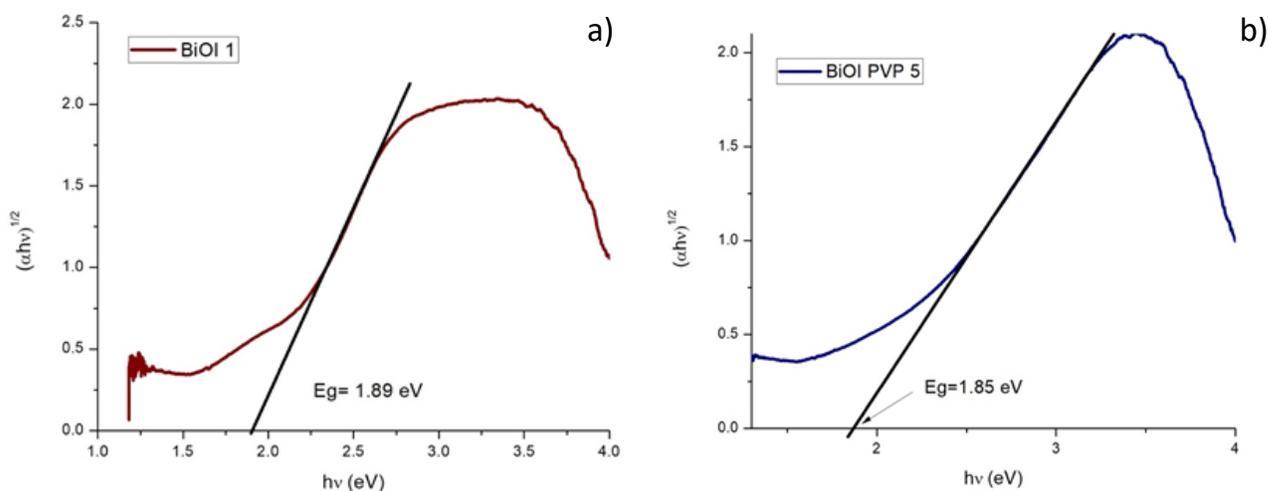
Esta técnica de caracterización está sustentada en la excitación de la muestra por la incidencia de radiación electromagnética, lo cual produce transiciones energéticas. A partir de estas mediciones se obtuvieron los espectros de absorción y el valor de *band gap* de las películas delgadas sintetizadas. En la Figura 3.16 se muestran los espectros de absorción de los materiales, diferenciados por la presencia de PVP. Ambos materiales contaron con una importante componente de absorción en la región visible del espectro electromagnético, lo que implica que son materiales fotocatalíticamente activos con luz visible.



**Figura 3.16** Espectro de absorción UV-visible de los materiales BiOI (relación B:I = 1) y B5P

El valor de *band gap* de los materiales fue calculado a partir del método gráfico de *Tauc* para semiconductores con una transferencia indirecta (Figura 3.17). Los materiales con transiciones indirectas tienen la cualidad de presentar una menor

recombinación, por lo cual son de interés en los procesos de fotocatalisis. En el caso del BiOI, la banda de valencia está compuesta por los orbitales 2p del oxígeno y 5p del bismuto, mientras que la banda de conducción se compone de los orbitales 6p del bismuto (Meng & Zhang, 2016). El acomodo de los orbitales en las bandas resulta en el desarrollo de transiciones indirectas de los portadores de carga (Cao et al, 2014). La energía asociada a los espectros antes expuestos demuestra que la activación ocurre a baja energía. Así el material obtenido con PVP posee un valor de *band gap* ligeramente menor, pero ambos se encuentran en el intervalo que se reporta en la literatura para el BiOI (Liu et al, 2007). Con base en lo anterior, se puede concluir que el aditivo polimérico usado (PVP) únicamente tiene injerencia en los parámetros texturales de la película y su adherencia sobre el sustrato, pero no así en la energía de activación.



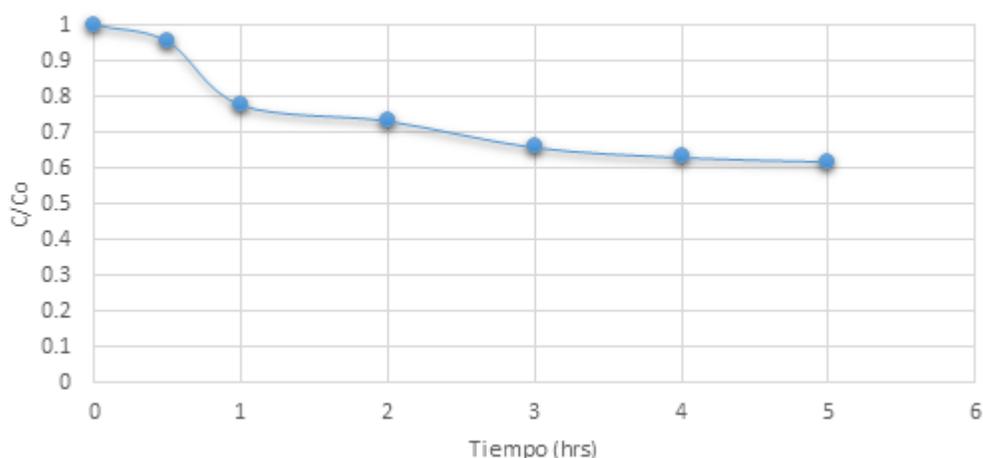
**Figura 3.17** Determinación gráfica del valor de *band gap* por la aproximación de Tauc para los materiales BiOI (relación B:I = 1) y B5P

### 3.2.7 Pruebas de actividad fotocatalítica

Para las pruebas de actividad fotocatalítica se omitieron aquellas películas que mostraron baja adherencia, debido al desprendimiento del oxioduro de bismuto al ser sumergidas en una disolución. Para las películas obtenidas con la asistencia del PVP, únicamente se realizaron experimentos de degradación de la molécula ciprofloxacino utilizando la película que logró obtener una mayor

cristalinidad, mayor estabilidad y menor valor de *band gap*, este fue el material B5P. La concentración del fármaco en el agua a lo largo del experimento se siguió por medio de la técnica HPLC-MS.

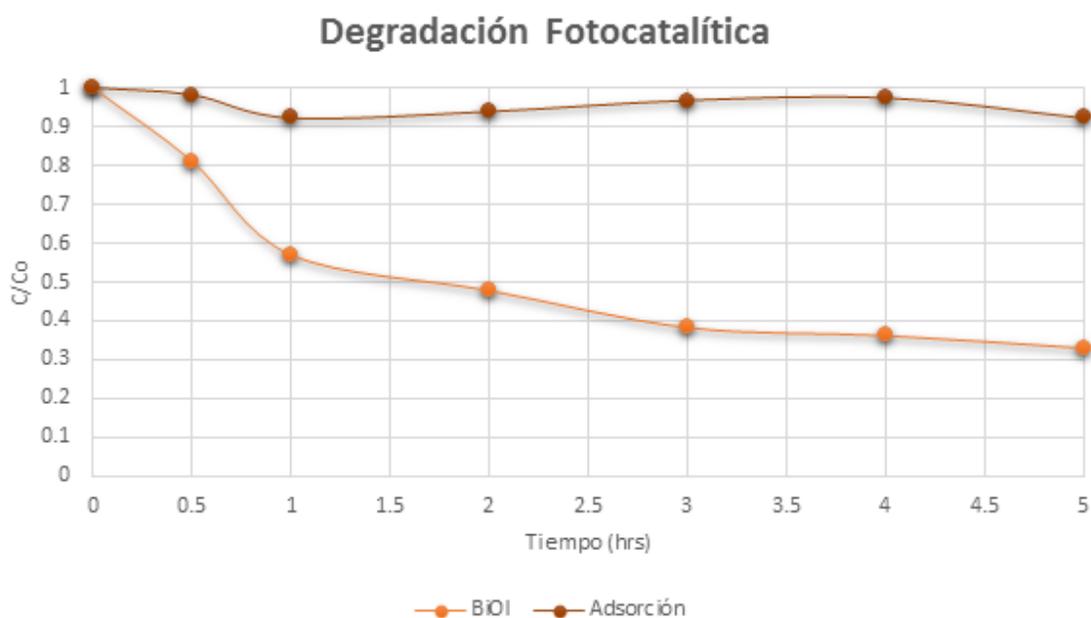
En primera instancia se evaluó la degradación del antibiótico ciprofloxacino bajo irradiación de luz solar simulada en ausencia de catalizador. La cinética de degradación fotolítica obtenida tras 5 horas de irradiación se muestra en la Figura 3.18. Es posible observar que el compuesto sufre una degradación de casi el 40% respecto a la concentración inicial suministrada. Este porcentaje de degradación es mayor a lo reportado en la salida de los sistemas de potabilización (Torniainen et al, 1996), lo cual se puede asociar a las condiciones de trabajo, como la saturación de oxígeno en el sistema, lo cual permite una mayor oxidación del compuesto orgánico.



**Figura 3.18** Cinética de degradación del ciprofloxacino bajo luz visible.

En la Figura 3.19 se muestran las cinéticas de degradación fotocatalítica de ciprofloxacino empleando la película B5P. En primer lugar, se realizó un ensayo utilizando la película en la oscuridad, a fin de determinar la adsorción del contaminante en la superficie del catalizador. Esta resultó ser pobre, pues alrededor del 8% de la masa del compuesto fue adsorbida tras 5 horas de contacto, además de presentar fluctuaciones, lo que indica también fenómenos de desorción de la molécula. Ello indica que la película no es un material adsorbente, a pesar de presentar una alta rugosidad en la superficie, por lo que la remoción del compuesto durante el ensayo de fotocátalisis se atribuye a la actividad del material. En segundo

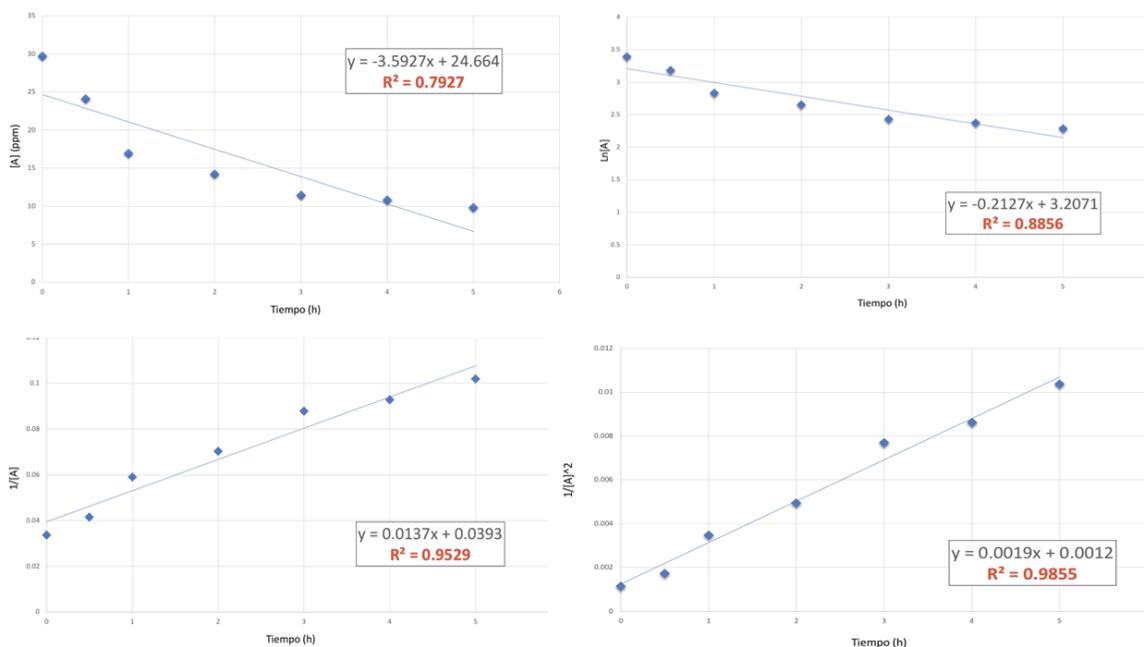
lugar, se muestra el ensayo de la actividad fotocatalítica de la película, la cual muestra la transformación de la molécula de casi el 70%, notoriamente mayor a la alcanzada únicamente por fotólisis, por lo que es posible afirmar que la activación del material en luz visible efectivamente ocurre, de acuerdo a su valor pequeño de *band gap*. Además, la orientación en la cara (001) permite la separación de los portadores de carga, evitando su recombinación y contribuyendo a una mejor actividad.



**Figura 3.19** Cinética de adsorción y degradación fotocatalítica del ciprofloxacino bajo irradiación visible empleando la película B5P.

Para determinar la cinética que sigue la degradación fotocatalítica de ciprofloxacino realizada por la película delgada de BiOI se realizó un ajuste de acuerdo con los órdenes de reacción más usados. En la Figura 3.19 se muestran los ajustes lineales pertinentes para orden 0, 1, 2 y 3, los cuales son típicamente usados para modelar a reacciones en fase homogéneas. La reacción de degradación fotocatalítica puede ser descrita por los órdenes de reacción dado que no se presentan fenómenos considerables de adsorción, por lo que puede definirse como una reacción cuasi-homogénea. Las reacciones de fotocatalisis generalmente siguen un orden de reacción 1 en la cual son dependientes de concentración inicial,

sin embargo como se puede observar en la Figura 3.20 tiene un mejor ajuste lineal con los órdenes superiores (2 y 3), Esto puede atribuirse a que la reacción sigue diferentes mecanismos, primeramente la oxidación directa realizada por los huecos positivos y a su vez la oxidación inducida por los radicales generados por el fotocatalizador por lo que es necesario un estudio más complejo.



**Figura 3.20** Ajuste de orden de reacción para la degradación fotocatalítica de ciprofloxacino: a) orden cero, b) orden uno, c) orden dos y d) orden tres

## **CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES**

Es posible obtener películas delgadas de oxioduro de bismuto por el método SILAR, particularmente la orientación en la cara (001), debido al mecanismo de auto ensamblado de las capas de óxido de bismuto y el yoduro. Esto es de suma importancia en términos energéticos, ya que la síntesis ocurre a temperatura ambiente y utilizando como medio de reacción agua, sin la necesidad de utilizar un tratamiento térmico o bien un proceso de sinterización para obtener un material cristalino.

Los parámetros seleccionados para la síntesis, tal como concentración de los precursores, tiempo de inmersión y número de ciclos impactan en la formación y el correcto depósito del material sobre el sustrato.

El PVP es un polímero adecuado para aumentar la adherencia del material y, por lo tanto, la estabilidad de la película delgada, permitiendo que la película de oxioduro de bismuto sea viable para su aplicación en la degradación de contaminantes orgánicos en agua.

Se logró obtener un 70% de degradación del fármaco bajo irradiación visible en lapso de 5 horas empleando la película delgada de BiOI, la degradación fotocatalítica tuvo un impacto favorable respecto al fotólisis, aun teniendo condiciones favorables.

Las propiedades físicas, químicas y ópticas de la película permitieron su activación bajo luz visible, además demostraron una buena actividad fotocatalítica en la degradación del fármaco ciprofloxacino en agua.

## REFERENCIAS

- Ahmed, R., Will, G., Bell, J., & Wang, H. (2012). Size-dependent photodegradation of CdS particles deposited onto TiO<sub>2</sub> mesoporous films by SILAR method. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(9), 1140.
- Al-Ahmad, A., Daschner, F. D., & Kümmerer, K. (1999). Biodegradability of Cefotiam, Ciprofloxacin, Meropenem, Penicillin G, and Sulfamethoxazole and Inhibition of Waste Water Bacteria. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 37(2), 158–163.
- Alejandro Gonzalez R. (2016). Caracterización y seguimiento de contaminantes emergentes (tesis doctoral) Universidad de Valencia, España.
- Andreozzi, R. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment, 50, 1319–1330.
- Andreozzi, R., Raffaele, M., & Nicklas, P. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50(10), 1319–1330.
- Ayala Botía, D. P., & Vargas Buitrago, M. A. (2017). Evaluación del efecto de inactivación fotocatalítica de la mezcla TiO<sub>2</sub>/CuO sobre E. Coli en presencia de luz visible mediante un método de validación (tesis doctoral). Fundación Univesidad América.
- Bahnemann, D. (2004). Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*, 77(5), 445–459.
- Bharathi, S., Nogami, M., & Ikeda, S. (2001). Layer by Layer Self-Assembly of Thin Films of Metal Hexacyanoferrate Multilayers. *Langmuir*, 17(24), 7468–7471.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., & Ross, A. B. (1988). Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$  in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17(2), 513–886.
- Cao, Q. W., Cui, X., Zheng, Y. F., & Song, X. C. (2016). A novel CdWO<sub>4</sub>/BiOBr p–n heterojunction as visible light photocatalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 670, 12–17.
- Carrier, M., Perol, N., Herrmann, J.-M., Bordes, C., Horikoshi, S., Paise, J. O., Guillard, C. (2006). Kinetics and reactional pathway of Imazapyr photocatalytic degradation Influence of pH and metallic ions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 65(1–2), 11–20.
- Cheng, H., Huang, B., Lu, J., Wang, Z., Xu, B., Qin, X., Dai, Y. (2010). Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic

performances of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorphs. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(47), 15468–15475.

Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10), 2997–3027.

Damià, L., & López, M. J. (2008). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Panel Científico Técnico de Seguimiento de La Política Del Agua. Jornada de Presentación de Resultados*, 1–27.

Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, 1(3), 167–176.

Di, J., Xia, J., Li, H., Guo, S., & Dai, S. (2017). Nano Energy Bismuth oxyhalide layered materials for energy and environmental applications. *Nano Energy*, 41(8), 172–192.

Díaz-Cruz, M. S., García-Galán, M. J., Guerra, P., Jelic, A., Postigo, C., Eljarrat, E., Barceló, D. (2009). Analysis of selected emerging contaminants in sewage sludge. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28(11), 1263–1275.

Doll, T. E., & Frimmel, F. H. (2003). Fate of pharmaceuticals photodegradation by simulated solar UV-light. *Chemosphere*, 52(10), 1757–1769.

Dong, F., Wu, L., Sun, Y., Fu, M., Wu, Z., & Lee, S. C. (2011). Efficient synthesis of polymeric g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry*, 21(39), 15171.

Du, T., Song, H., & Ilegbusi, O. J. (2007). Sol–gel derived ZnO/PVP nanocomposite thin film for superoxide radical sensor. *Materials Science and Engineering: C*, 27(3), 414–420.

Duran-Alvarez, J.C., Zanella, R., & OROS-RUIZ, S. (2014). CAPÍTULO 7 Superficial Modification of Semiconductors with Gold Nanoparticles for Photocatalytic Applications, En Znen, M., & Sheng, D. (Royal Society of Chemistry) *Heterogeneous Gold Catalysts and Catalysis*, 155–228.

F. Nicolau, Y., & C. Menard, J. (1988). Solution growth of ZnS, CdS and Zn 1- xCd xS thin films by the successive ionic-layer adsorption and reaction process; growth mechanism. *Journal of Crystal Growth*, 9(2), 128–142.

Fatta-Kassinos, D., Meric, S., & Nikolaou, A. (2011). Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399(1), 251–275.

Figueruelo J. E., & Marino Dávila M. (2004) *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*. Valencia, España, Editorial Reverté.

Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. (2008). TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63(12), 515–582.

Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), 1–12.

Gilmour, C. (2012). Water Treatment using Advanced Oxidation Processes: Application Perspectives, (9), 1–111.

Glaze, W. H., Kang, J.-W., & Chapin, D. H. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science & Engineering*, 9(4), 335–352.

Gondal, M. A., Xiaofeng, C., & Dastageer, M. A. (2017). Novel Bismuth- Oxyhalide-Based Materials and Their Application. *Springer*

Haque, M. M., & Muneer, M. (2007). Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, 145(1–2), 51–57.

Hassanien, A. S., & Akl, A. A. (2015). Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline Cd<sub>50</sub>S<sub>50</sub>-xSex thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 648, 280–290.

Hernández-Alonso, M. D., Fresno, F., Suárez, S., & Coronado, J. M. (2009). Development of alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub>: Challenges and opportunities. *Energy & Environmental Science*, 2(12), 1231.

Hernández-Alonso, M. D., Fresno, F., Suárez, S., & Coronado, J. M. (2009). Development of alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub>: Challenges and opportunities. *Energy & Environmental Science*, 2(12), 1231.

Jiang, J., Zhao, K., Xiao, X., & Zhang, L. (2012). Synthesis and Facet-Dependent Photoreactivity of BiOCl Single-Crystalline Nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 134(10), 4473–4476.

Lenoble, D., Lamblin, G., Rogé, V., & Ishchenko, O. (2016). TiO<sub>2</sub>- and ZnO-Based Materials for Photocatalysis: Material Properties, Device Architecture and Emerging Concepts. In W. Cao (Ed.), *Semiconductor Photocatalysis*. Rijeka: InTech.

Li, J., Yu, Y., & Zhang, L. (2014). Bismuth oxyhalide nanomaterials: layered structures meet photocatalysis. *Nanoscale*, 6(15), 8473–8488.

Liu, Q.-C., Ma, D.-K., Hu, Y.-Y., Zeng, Y.-W., & Huang, S.-M. (2013). Various Bismuth Oxyiodide Hierarchical Architectures: Alcohothermal-Controlled Synthesis, Photocatalytic Activities, and Adsorption Capabilities for Phosphate in Water. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(22), 11927–11934.

Lokhande, C. D. (2004). Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Bulletin of Materials Science*, 27(2), 85–111.

Manahan S. E. (2006). *Introducción a la química ambiental*. D.F., México. Reverté

Martín Porrera M. (1999). Estudio cinético de reacciones de interés atmosférico, reacciones del radical NO<sub>3</sub> con terpenos y cicloalquenos (tesis doctoral) Universidad del Castilla- La Mancha, España

Mera, A. C., Moreno, Y., Pivan, J.-Y., Peña, O., & Mansilla, H. (2014). Solvothermal synthesis of BiOI microspheres: Effect of the reaction time on the morphology and photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 289.

Muñoz, I., Peral, J., Antonio Ayllón, J., Malato, S., Passarinho, P., & Domènech, X. (2006). Life cycle assessment of a coupled solar photocatalytic-biological process for wastewater treatment. *Water Research*, 40(19), 3533–3540.

Ni, M., Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C., & Sumathy, K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(3), 401–425.

Nicholas J. T., Vaidhyanathan R., Ramamurthy V., Scaiano J. C. (2009). *Principles of molecular Photochemistry: An introduction*. California, EUA. University Science Books.

Patil, B. H., Jagadale, A. D., & Lokhande, C. D. (2012). Synthesis of polythiophene thin films by simple successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for supercapacitor application. *Synthetic Metals*, 162(15–16), 1400–1405.

Patrick B., William A. (2011). *Water Chemistry: An Introduction to the Chemistry of Natural and Engineered Aquatic Systems*. New York. EUA. Oxford University Press.

Pereira, V. J., Weinberg, H. S., Linden, K. G., & Singer, P. C. (2007). UV Degradation Kinetics and Modeling of Pharmaceutical Compounds in Laboratory Grade and Surface Water via Direct and Indirect Photolysis at 254 nm. *Environmental Science & Technology*, 41(5), 1682–1688.

Petrović, M., Gonzalez, S., & Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), 685–696.

Pichat, P. (2013). Self-Cleaning Materials Based on Solar Photocatalysis. *New and Future Developments in Catalysis: Solar Photocatalysis*, 167–190.

Rincón, A.-G., & Pulgarin, C. (2004). Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO<sub>2</sub>: Implications in solar water disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(4), 283–302.

Rogé, V., Bahlawane, N., Lamblin, G., Fechete, I., Garin, F., Dinia, A., & Lenoble, D. (2015). Improvement of the photocatalytic degradation property of atomic layer deposited ZnO thin films: the interplay between film properties and functional performances. *J. Mater. Chem. A*, 3(21), 11453–11461.

Rosu, D., & Editors, V. P. M. (2016). *Photochemical Behavior of Multicomponent Polymeric-based Materials* (Vol. 26).

Sankapal, B. R., Mane, R. S. , & Lokhande, C. D. (2000). Deposition of CdS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Materials Research Bulletin*, 35(2), 177–184.

Sankapal, B. R., Mane, R. S., & Lokhande, C. D. (2000). Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for the deposition of large area (~10 cm<sup>2</sup>) tin disulfide (SnS<sub>2</sub>) thin films. *Materials Research Bulletin*, 35(12), 2027–2035.

Saritha, P., Aparna, C., Himabindu, V., & Anjaneyulu, Y. (2007). Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol. *Journal of Hazardous Materials*, 149(3), 609–614.

Sartale, S. ., & Lokhande, C. . (2001). Preparation and characterization of nickel sulphide thin films using successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Materials Chemistry and Physics*, 72(1), 101–104.

Serpone, N. (2006). Is the Band Gap of Pristine TiO<sub>2</sub> Narrowed by Anion- and Cation-Doping of Titanium Dioxide in Second-Generation Photocatalysts? *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(48), 24287–24293.

Shen, F., Zhou, L., Shi, J., Xing, M., & Zhang, J. (2015). Preparation and characterization of SiO<sub>2</sub>/BiOX (X= Cl, Br, I) films with high visible-light activity. *RSC Advances*, 5(7), 4918–4925.

Solarchem Environmental Systems. (1994). *The UV/Oxidation Handbook. Solarchem Environmental Systems*, (713), 68.

Stasanakis, A. S. (2008). 22. Stasinakis A.S. (2008) Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – A mini review. *Global Nest Journal*, 10(November 2008), 376–385.

Takeuchi, M., Deguchi, J., Sakai, S., & Anpo, M. (2010). Effect of H<sub>2</sub>O vapor addition on the photocatalytic oxidation of ethanol, acetaldehyde and acetic acid in the gas

phase on TiO<sub>2</sub> semiconductor powders. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(1–2), 218–223.

Torniainen, K., Tammilehto, S., & Ulvi, V. (1996). The effect of pH, buffer type and drug concentration on the photodegradation of ciprofloxacin. *International Journal of Pharmaceutics*, 132(1–2), 53–61.

Wang, W., Yang, W., Chen, R., Duan, X., Tian, Y., Zeng, D., & Shan, B. (2012). Investigation of band offsets of interface BiOCl:Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>: a first-principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(7), 2450.

Xu, M., Zhao, Y., & Yan, Q. (2015). Efficient visible-light photocatalytic degradation of sulfadiazine sodium with hierarchical Bi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>I<sub>3</sub> under solar irradiation. *Water Science and Technology*, 72(12), 2122-2131.

Zhang, Q., Shen, J., Wang, J., Wu, G., & Chen, L. (2000). Sol–gel derived ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> highly reflective coatings. *International Journal of Inorganic Materials*, 2(4), 319–323.

Zhang, W., Sun, Y., Xiao, Z., Li, W., Li, B., Huang, X., ... Hu, J. (2015). Heterostructures of CuS nanoparticle/ZnO nanorod arrays on carbon fibers with improved visible and solar light photocatalytic properties. *J. Mater. Chem. A*, 3(14), 7304–7313.

Zhao, K., Zhang, L., Wang, J., Li, Q., He, W., & Yin, J. J. (2013). Surface Structure-Dependent Molecular Oxygen Activation of BiOCl Single-Crystalline Nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 135(42), 15750–15753.