



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE
OXIYODUROS DE BISMUTO MODIFICADOS EN SUPERFICIE CON
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE ORO PARA LA DEGRADACIÓN
DE FLUOXETINA EN AGUA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

CAROLINA MARTÍNEZ AVELAR



CIUDAD DE MÉXICO

2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesora: Emma González Chimeo

VOCAL: Profesor: Rodolfo Zanella Specia

SECRETARIO: Profesor: Juan Carlos Durán Álvarez

1er. SUPLENTE: Profesor: Luis Alejandro Días Flores

2º SUPLENTE: Profesor: Gustavo Adolfo Zalda Guillen

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

LABORATORIO UNIVERSITARIO DE NANOTECNOLOGÍA AMBIENTAL

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

ASESOR DEL TEMA:

DR. JUAN CARLOS DURÁN ÁLVAREZ

SUSTENTANTE:

CAROLINA MARTÍNEZ AVELAR

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Química, por ser parte esencial de mi crecimiento y formación profesional, siempre será un orgullo pertenecer a esta maravillosa institución.

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) por permitirme desarrollar todo el trabajo experimental de este trabajo, usar sus instalaciones y el apoyo brindado por los investigadores, técnicos, compañeros y personal.

Al Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) por permitirme utilizar sus instalaciones y equipos.

Al Laboratorio Universitario de caracterización Espectroscópica (LUCE) por permitirme el uso de los equipos para la caracterización de las muestras mediante las técnicas de Raman y UV-Visible.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM por su hospitalidad y la caracterización de los materiales.

A la Dirección de Asuntos del Personal Académicos por proporcionar los recursos para el desarrollo de este trabajo por medio del proyecto PAPIIT IA10116. De igual manera a la Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación de la Ciudad de México por el apoyo económico brindado por medio del proyecto SECITI/047/2016.

Índice

Resumen.....	7
1. Antecedentes.....	9
1.1. Contaminación del agua por contaminantes emergentes	9
1.1.1. Definición y clasificación de los contaminantes emergentes.....	10
1.1.2. Fuentes y vías de entrada al ambiente	13
1.1.3. Efectos adversos.....	15
1.1.4. Fluoxetina.....	17
1.2. Sistemas de tratamiento de agua.....	19
1.2.1. Sistemas convencionales de tratamiento para la remoción de contaminantes en agua	19
1.2.2. Sistemas de tratamiento avanzado	22
1.3. Procesos de fotocatalisis para la remoción de contaminantes en agua... 25	
1.3.1. Fotocatalisis homogénea	27
1.3.2. Fotocatalisis heterogénea.....	28
1.4. Semiconductores empleados en fotocatalisis heterogénea	32
1.4.1 Óxido de titanio (TiO ₂).....	32
1.4.2 Semiconductores de bajo valor de banda prohibida.....	34
1.4.3 Materiales basados en bismuto.....	36
1.4.4 Oxihaluros de bismuto.....	39
1.5. Depósito de nanopartículas metálicas en la superficie de semiconductores 44	
1.5.1 Efecto plasmónico	47
1.5.2 Efecto de trampa de electrones.....	48
Hipótesis.....	50
Objetivo General.....	50

Objetivos particulares.....	50
Alcances	50
2. Metodología	51
2.1. Obtención de los oxioduros de bismuto	51
2.2. Depósito de nanopartículas metálicas de oro	52
2.3. Caracterización física.....	54
2.3.1. Identificación de fases cristalinas por difracción de rayos X	54
2.3.2. Espectroscopia Raman.....	54
2.3.3. Determinación del área superficial específica BET	55
2.3.4. Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido	55
2.4. Caracterización química.....	56
2.4.1. Composición química por ICP-OES	56
2.4.2. Determinación de especies químicas por XPS	56
2.5. Caracterización óptica	57
2.5.1. Determinación de la absorción por fotoespectroscopia UV-visible... 57	
2.5.2. Espectroscopia de catodoluminiscencia.....	58
2.6. Pruebas de actividad fotocatalítica	59
2.6.1. Pruebas con fotocátalisis empleando luz UV-C.....	60
2.6.2. Pruebas de fotocátalisis empleando luz visible.....	60
2.6.3. Análisis instrumental	61
3. Resultados y discusión	66
3.1. Obtención de los diferentes oxioduros de bismuto	66
3.2. Caracterización física de los materiales	67
3.2.1. Difracción de rayos X.....	67
3.2.2. Espectroscopia Raman.....	71

3.2.3. Determinación del área superficial específica BET	73
3.2.4. Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido	75
3.3. Caracterización química de los materiales	79
3.3.1. Análisis elemental por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)	79
3.3.2. Composición química por ICP-OES	82
3.3.3. Determinación de la especiación química por XPS	83
3.4. Caracterización óptica de los materiales.....	87
3.4.1. Absorción en el espectro UV-visible.....	87
3.4.2. Catodolumiscencia	91
3.5. Pruebas de actividad fotocatalítica	94
3.5.1. Fotólisis empleando luz UV-C y luz UV-A/visible	94
3.5.2. Actividad fotocatalítica de los oxioduros de bismuto bajo irradiación con luz UV-C	96
3.5.3. Actividad fotocatalítica de los oxioduros modificados en superficie con nanopartículas de oro bajo irradiación con luz UV-C	98
3.5.4. Actividad fotocatalítica de los oxioduros de bismuto bajo irradiación con luz UV-A/visible.....	103
3.5.5. Actividad fotocatalítica de los oxioduros modificados en superficie con nanopartículas de oro bajo irradiación con luz UV-A/visible.....	105
4. Conclusiones.....	108
Referencias.....	110

Resumen

Desde la década de 1990, los problemas de deterioro ambiental que enfrenta la humanidad han incrementado, particularmente, el suministro de agua para consumo humano es una de las mayores prioridades. Debido a la desigual distribución de los recursos y el vertiginoso crecimiento de la población y su concentración en los centros urbanos, resulta cada vez más difícil proveer de agua de calidad a la población. Una de las opciones más viables es tratar el agua residual para su reúso. Sin embargo, la cantidad así como la diversidad de contaminantes encontrados en agua destinada a uso humano, ha derivado a cuestionarse si los métodos convencionales son efectivos en la remoción de agentes químicos y microbiológicos. Como consecuencia de esto se ha gestado interés científico por la remoción de sustancias farmacéuticamente activas en fuentes de agua, debido a los efectos que estos contaminantes pueden causar al ecosistema y la salud humana.

A partir del descubrimiento de la actividad fotocatalítica del TiO_2 en 1972, la fotocatalisis heterogénea se ha convertido en una de las técnicas de oxidación avanzada proceso que puede lograr, no solo la degradación, sino la mineralización de contaminantes orgánicos recalcitrantes en el agua, donde un semiconductor se utiliza como catalizador para degradar contaminantes orgánicos, sin embargo su amplio valor de band gap lo hace activo únicamente en el espectro correspondiente a UV. La actual tendencia del desarrollo de sistemas de depuración sustentables ha potenciado la búsqueda de materiales fotocatalizadores activos en el espectro de luz visible.

El objetivo de este trabajo fue sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad fotocatalítica de diferentes especies de oxyoduros de bismuto. La síntesis de los materiales de bismuto se realizó por vía solvotermal, variando parámetros clave del proceso, tales como el disolvente y la temperatura de síntesis. Adicionalmente, los materiales fueron modificados en superficie por el depósito de nanopartículas metálicas de oro. La caracterización de los materiales se basó en técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, método BET para la determinación del área superficial específica, microscopía electrónica de barrido

(SEM) con espectrómetro de energía dispersiva (EDS), ICP-OES, fotoespectroscopia de rayos X, catodoluminiscencia y espectrofotometría UV-vis por reflectancia difusa. Para la evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales se usó el principio activo fluoxetina como molécula modelo, evaluando el desempeño de los materiales bajo irradiación con luz UV-C y UV-A/visible.

La variación en las condiciones de reacción resultaron en la obtención de materiales BiOI con orientación del cristal en la cara {001}, además de estructuras 3D en formas de microesferas. Adicionalmente, se obtuvieron materiales con deficiencia de yodo en su estructura, tales como $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$, $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ y $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$. Las pruebas de fotocatalisis definieron a los materiales BiOI en la orientación {001} y $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ como los más activos en la degradación, mientras que los mayores porcentajes de mineralización del antidepresivo fluoxetina se alcanzaron con los materiales de estructura de microesferas. El depósito de nanopartículas de oro incrementó considerablemente la eficiencia catalítica de los materiales al emplear luz UV-C, pero principalmente bajo irradiación con luz UV-A/visible.

1. Antecedentes

1.1. Contaminación del agua por contaminantes emergentes

El agua es uno de los recursos naturales más importantes para la vida humana. Sin embargo, la mayoría de éste se encuentra en los océanos o congelada en los glaciares, fuera del alcance del ser humano para cubrir sus necesidades. El agua para consumo humano proviene de fuentes superficiales, como ríos y lagos, así como de fuentes subterráneas. Durante su ciclo natural, el agua es purificada a través de la evaporación y precipitación, así como por la infiltración a través del suelo (Petrovic & Barceló, 2006). La modificación de este ciclo natural por las actividades humanas ha derivado en la sistemática contaminación del recurso con una serie de sustancias químicas contenidas en los productos usados diariamente por las sociedades modernas, los cuales tienen por misión elevar la calidad de vida del ser humano (Barceló & López, 2008) (Figura 1.1). La contaminación del agua se suma a su desigual distribución y al vertiginoso crecimiento demográfico, haciendo cada vez más difícil proveer de agua segura a la población.

Desde mediados del siglo pasado se detectaron sustancias contaminantes en las fuentes de agua para consumo humano, tales como plaguicidas y gran cantidad de productos químicos industriales. No obstante, debido a que existen en el mercado cada vez más productos para extender la expectativa de vida y mejorar su calidad, la lista de contaminantes que se pueden encontrar en el agua aumenta cada vez más; de hecho, hasta septiembre del 2017 se han indexado 133 millones de sustancias orgánicas e inorgánicas en “*The American Chemical Society’s Chemical Abstracts Service*”, a través de su registro CAS (CAS, 2017), de las cuales se estima que aproximadamente un tercio se encuentran en productos actualmente en el mercado. Desde la década de los 90, se ha comenzado a encontrar de manera sistemática en diferentes cuerpos de agua, la presencia de sustancias químicas de uso común, tales como fármacos, fragancias, pantallas solares, repelentes de insectos, aditivos industriales, entre otros, los cuales no habían sido considerados previamente como contaminantes (Daughton & Ternes, 1999). El reciente interés en la presencia y potenciales efectos causados por estos agentes químicos a los

organismos expuestos ha llevado a que los mismos ganen el mote de contaminantes de interés emergente.

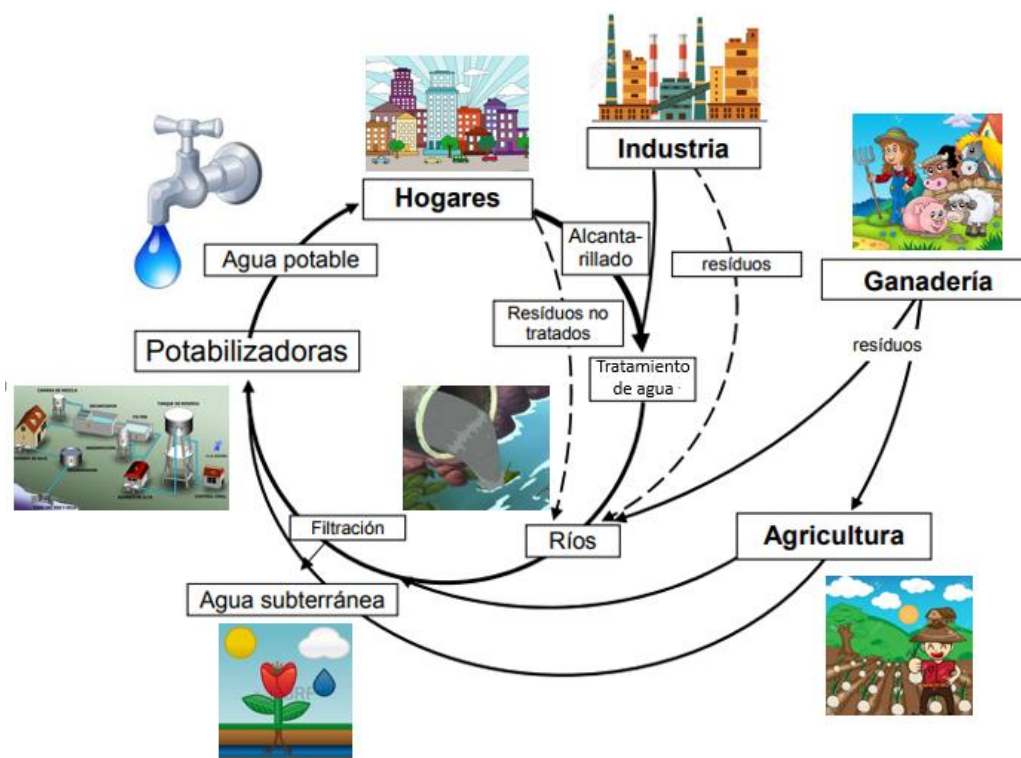


Figura 1.1. Ciclo urbano del agua, adaptado a Barceló & López, 2008

1.1.1. Definición y clasificación de los contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes son compuestos químicos presentes en productos de uso cotidiano, tales como: fármacos, productos de aseo personal, detergentes, recipientes de plástico, antisépticos, aditivos industriales, entre otros. Debido a los patrones de consumo y uso de dichos productos, el agua residual es la principal vía de entrada de éstos en el ambiente, siendo diluidos de manera importante en los sistemas de drenaje, hasta alcanzar concentraciones tan bajas como los $\mu\text{g/L}$ o ng/L (Petrovic & Barceló, 2006). Debido a que el agua residual no siempre pasa a través de sistemas de depuración, especialmente en países en vías de desarrollo, los contaminantes emergentes entran continuamente a los cuerpos de agua superficial y subterránea, así como al suelo, a través de las aguas residuales no tratadas (Heberer, 2002). Más aún, debido a su alta solubilidad y actividad biocida, algunos contaminantes emergentes no son del todo removidos

del agua residual, aun cuando se usen sistemas biológicos para su tratamiento, por lo que se puede clasificar a estos compuestos como persistentes y ubicuos, al estar presentes en cualquier sitio que tenga contacto con el agua residual (Petrovic et al., 2003). La presencia ambiental y los potenciales efectos toxicológicos causados por la mayoría de estos contaminantes han sido relativamente poco estudiados, por lo que no se han establecido criterios de calidad ambiental ni regulaciones que apliquen de manera general a los mismos (Barceló & López., 2008).

Los notables avances en las áreas de cromatografía de gases y de líquidos, así como en la espectrometría de masas, ha hecho posible la determinación de esta clase de contaminantes a niveles de traza, en matrices tan complejas como el agua residual, el suelo y los sedimentos (Petrovic & Barceló, 2006). Es debido a ello que un nutrido número de estudios de monitoreo se han realizado para determinar la presencia y concentración de estos contaminantes en cuerpos de agua superficial, acuíferos, suelos agrícolas e incluso en agua urbana destinada al consumo humano (Daughton & Ternes, 1999, Heberer, 2002, Zuccato et al., 2006). Actualmente se cuenta con numerosos estudios enfocados en el análisis simultáneo de múltiples contaminantes de este tipo en las matrices ambientales, lo cual es conocido como análisis multiresiduo (Durán-Álvarez 2015). Otra serie de trabajos de investigación se enfocan en la cuantificación del impacto en el ecosistema, así como en suprimir la presencia y actividad biocida de estos contaminantes en los sistemas de tratamiento de aguas residuales (Becerril, 2012).

La lista de contaminantes emergentes incluye a una amplia variedad de productos, mismos que se han clasificado desde diferentes perspectivas, tales como: características químicas (grupo funcional y estructura química), utilidad y mecanismos de acción, efectos o interacciones y de acuerdo a la fuente de origen (Becerril, 2012). Esta última clasificación se presenta en la Tabla 1.1 (Barceló & López., 2008).

Tabla 1.1 Grupos de contaminantes emergentes (Barceló & López 2008)

Contaminantes Emergentes	
Origen	Ejemplos
Productos Farmaceuticos	
Antibióticos	Sulfametoxazol, Claritromicina, Ciprofuoxacina, Eritromicina
Analgésicos y antiinflamatorios	Ibuprofeno, Acetaminofen, Ácido Acetil Salicílico, Diclofenaco, Paracetamol
Medicamentos psiquiátricos	Diazepam, Fluoxetina
Antiepilépticos	Primidona, Carbamazepina
Reguladores de lípidos	Bezafibrate, Ácido clofíbrico, Ácido benofíbrico
β-bloqueadores	Metropolol, Propanolol, Timolol
Medios de contraste de Rayos X	Iopromida, Iopamidol, Diatrizoato
Drogas ilícitas	Cocaína, Opiáceos, Cannabinoides, Anfetaminas, Éxtasis
Anticonceptivos	Estradiol, Estrona, Dietilbestrol, Estriol
Productos de Higiene y Cuidado Personal	
Fragancias	Almixcles nitro, Policíclicos, Macrocíclicos
Protectores Solares	Benzofenona, Metilbencilideno camfor
Repelentes de insectos	N,N-dietiltoluamida
Antisépticos	Triclosan, Clorofeno, Triclocarban
Detergentes	Alquilfenoles, Etoxilatos de alquilfenol, Carboxilatos de alquilfenol
Productos de origen industrial	
Retardantes de llamas	Difenil éteres polibromados, Bisfenol A tetrabromo, Tris-2-cloroetil-fosfato
Aditivos industriales	Sulfonatos aromáticos, Agentes quelantes, Tensoactivos, Agroquímicos
Aditivos de gasolinas	Diaquil éteres, Metil-t-butil éter
Nanomateriales	Fullereno, Partículas metálicas de plata

El consumo de fármacos se calcula en miles de toneladas por año alrededor del mundo, al punto de que estas sustancias son tan usadas como los pesticidas (Jones et al., 2001), por lo que demandan investigación, pues estas sustancias están

diseñadas para causar un efecto biológico, y se desconoce lo que pueden causar cuando se exponen a organismos no objetivo (Silva et al., 2012). Una de las características más remarcables de los fármacos es su alto potencial de ionización, con el fin de que sean solubles en agua y puedan ser fácilmente asimilados por las membranas celulares. Ello trae como consecuencia que cuando estas sustancias pasan a ser agentes contaminantes, se desplacen disueltas en el agua y sean difíciles de retener en los materiales sólidos, como los sistemas de membranas o por su infiltración a través del suelo.

La biodegradación de los fármacos en el agua difícilmente llega hasta la mineralización de las moléculas, por lo que en los efluentes de las plantas convencionales de tratamiento de agua residual se han de encontrar tanto a la molécula del fármaco como a una plétora de sub-productos de degradación (Durán-Álvarez et al., 2015). Tanto el remanente de los fármacos, como los sub-productos de la degradación son continuamente introducidos al ambiente y pueden retornar a los seres humanos a través del ciclo del agua.

Los grupos de fármacos que han sido detectado en el ambiente acuático, ya sea la molécula madre o sus metabolitos, incluyen a los analgésicos/antiinflamatorios, los antibióticos, los agentes antiepilépticos, los β -bloqueantes, los reguladores de lípidos, los medios de contraste de rayos X, los anticonceptivos orales, los esteroides, los broncodilatadores, los tranquilizantes, etc. (Hernando et al, 2006). De mayor preocupación ha sido el hallazgo de algunas sustancias farmacéuticamente activas, como el ibuprofeno, el diclofenaco, la carbamazepina, o el ácido clofíbrico, en agua potable (Bedner & Maccrehan, 2006).

1.1.2. Fuentes y vías de entrada al ambiente

Las sustancias químicas contenidas en productos de uso cotidiano pasan a ser contaminantes emergentes al ser dispuestas a través de diferentes vías, tales como las aguas residuales domésticas e industriales, los rellenos sanitarios mal diseñados u operados, los derrames industriales, la agricultura y ganadería, y los tiraderos clandestinos, entre otros (Henríquez, 2012).

En la década de 1970 ya se habían identificado a algunos de estos contaminantes, como hormonas y metabolitos del ácido acetil salicílico, en aguas

residuales provenientes de una planta municipal de tratamiento en Kansas, Missouri (Hignite et al., 1977). Posteriormente, en la década de 1990, incrementó el interés sobre estos potenciales agentes contaminantes, debido a la detección de fármacos, principalmente antibióticos y antiinflamatorios, en aguas naturales y sedimentos (Schneider, 1994); e incluso se detectó la presencia de tensoactivos en aguas subterráneas, los cuales se pensó eran provenientes de las grandes industrias (Krueger et al., 1998). Ya para el nuevo milenio se habían determinado un número significativo de nuevos contaminantes en las aguas residuales y los cuerpos naturales de agua. Algunos de estas sustancias, como retardantes de llama bromadas, parafinas cloradas, pesticidas polares, compuestos perfluorados, fármacos y productos de aseo personal y drogas ilícitas han sido encontradas sistemáticamente en niveles de concentración de $\mu\text{g/L}$ a ng/L desde entonces y hasta la actualidad (Virkyte et al., 2010).

La presencia de productos con actividad farmacéutica en aguas superficiales en concentraciones de $\mu\text{g/L}$ (Heberer, 2002) se ha asociado a la eliminación de aguas residuales (Mutavdzic et al., 2007). Las vías principales de entrada de los productos farmacéuticos al medio ambiente son a través de la excreción humana, debido a que el cuerpo humano no es capaz de transformar por completo el principio activo de los fármacos en el hígado. Lo mismo ocurre con los medicamentos empleados en la ganadería, contribuyendo también a la presencia de estos compuestos en el agua residual (Poynton & Vulpe, 2009). Las plantas de tratamiento de aguas residuales actúan como una puerta de entrada de estos productos a los cuerpos naturales de agua debido a que se encuentran en bajas concentraciones y sus propiedades evitan que tengan una degradación significativa, además de que persisten los subproductos de degradación en los efluentes de las plantas de tratamiento (Becerril, 2012).

A la fecha de realización de este trabajo no se cuenta con una normativa ambiental ni estándares de vertimiento de sustancias farmacéuticamente activas en aguas residuales o naturales. Es importante destacar la contribución de los metabolitos de los fármacos como una parte muy importante de la contaminación farmacológica, ya que algunos de estos han sido detectados en elevadas

concentraciones respecto a la molécula madre en el agua residual y en aguas superficiales (Jones et al., 2001). Los metabolitos son los compuestos derivados de la transformación que ha producido un cambio estructural del fármaco en el cuerpo de seres humanos y animales (Figura 1.2) (Kummerer, 2009).

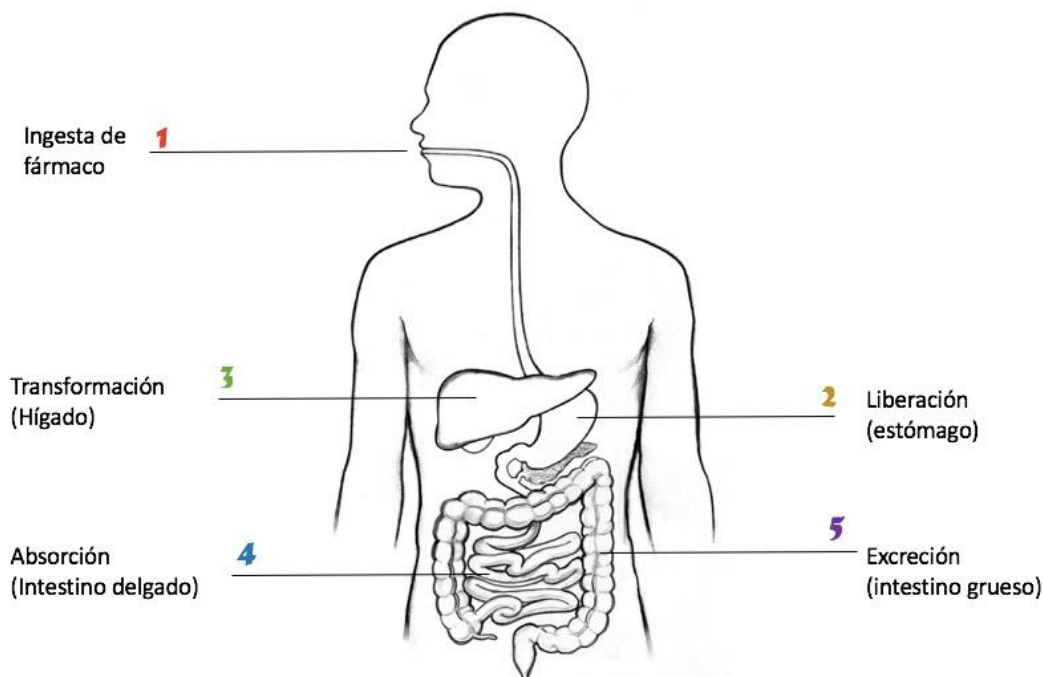


Figura 1.2. Ruta metabólica de fármacos dentro del cuerpo humano

1.1.3. Efectos adversos

Los estudios acerca de la toxicidad ejercida por los contaminantes emergentes en los organismos expuestos pueden dividirse en dos grupos. Por un lado, los estudios sobre los efectos crónicos causados por la continua exposición a concentraciones de traza de estos compuestos, y por el otro lado, los estudios de toxicidad aguda, que hablan sobre los efectos causados por exposiciones cortas a concentraciones elevadas de contaminantes. Existe una vasta base de información acerca de los segundos, mientras que los efectos crónicos causados por los contaminantes emergentes permanecen, en su mayoría, inexplorados. Debido a la amplia variedad de sustancias que componen al grupo de los contaminantes emergentes, los estudios hasta ahora realizados se antojan insuficientes, pues es necesario establecer con plena claridad puntos como los efectos tóxicos de mezclas de contaminantes emergentes a niveles de trazas en aguas naturales. La mayoría

de los estudios toxicológicos hasta ahora se han realizado exponiendo a organismos como peces y crustáceos a altas concentraciones de la sustancia por un corto lapso de tiempo (Ferrari et al., 2003). Muy pocos estudios se han enfocado hasta ahora en medir la toxicidad de los contaminantes emergentes en mamíferos o aves.

Se ha demostrado con diversos experimentos y monitoreo constante que existe una relación entre la exposición a estos contaminantes y variaciones en el metabolismo, problemas de crecimiento y baja fertilidad en varias especies acuáticas (Jackson & Sutton, 2008). Debido al preponderante efecto sobre actividades hormonales en los organismos, los estudios sobre los efectos en humanos han aumentado drásticamente, encontrando un vínculo entre la exposición durante el embarazo y diversas consecuencias para el desarrollo de órganos en el feto (Lyche et al., 2011).

De todos los contaminantes emergentes, los que probablemente suscitan mayor preocupación son los fármacos y, en particular, los antibióticos, ya que sus propiedades fisicoquímicas los hacen móviles en el ambiente y por ello pueden fácilmente alcanzar aguas subterráneas y contaminar las fuentes de agua para consumo humano (Eljarrat et al., 2004). Dos de los efectos crónicos relacionados con la presencia ambiental de antibióticos son aquellos relacionados con la disrupción endocrina en organismos acuáticos, como peces y anfibios, y el desarrollo de resistencias a antibióticos por parte de microorganismos patógenos (Kummerer, 2001). Algunos impactos nocivos por la presencia ambiental de fármacos han sido también reportados en organismos terrestres. Por ejemplo, la afectación renal en tres especies de buitre gris causada por la ingesta del antiinflamatorio diclofenaco contenido en cadáveres de vacas en zonas ganaderas de India y Sudáfrica (Hoeger et al, 2005). De igual manera se ha reportado que el diclofenaco afecta los tejidos de las branquias y riñones en peces de agua dulce (Hoeger et al, 2005). El beta bloqueador propranolol tiene efectos negativos sobre la reproducción del zooplancton (Fent et al. 2006). En el caso del ser humano, se ha observado una tendencia de aumento de riesgo de padecer cáncer de mama provocado por la ingesta crónica de bisfenol A, al realizarse estudios tanto in vitro como in vivo (en ratas), (Lee et al., 2003). Otro ejemplo son las complicaciones en

los embarazos debido la ingesta de ésteres del ácido ftálico a través del consumo de agua y alimentos contenidos en envases plásticos (Harrinson, 1995).

Es importante señalar que los microorganismos también pueden desarrollar alteraciones enzimáticas por la presencia de ciertos fármacos en nichos en donde antes no se encontraban, como el suelo, los humedales, los manglares o incluso los cenotes, lo que tiene repercusiones aun incalculables (Passos et al., 2011). Igualmente, la posibilidad de que se desarrollen cepas bacterianas resistentes que hagan que los antibióticos, como penicilina, sulfonamidas y tetraciclinas, sean ineficientes para sanar enfermedades infecciosas (Díaz-Cruz, et al., 2003) ha generado una ola de investigaciones y una preocupación creciente en eliminarlos en agua durante el tratamiento del agua residual.

1.1.4. Fluoxetina

Los antidepresivos son un subgrupo de fármacos que ha recibido atención científica en términos de su presencia en las fuentes de agua y sus potenciales efectos en los organismos expuestos. Los más utilizados son las benzodiazepinas, que permiten aumentar la actividad de ciertos neurotransmisores, reduciendo el funcionamiento de algunas áreas del cerebro como consecuencia. Los principales efectos secundarios causados por la ingesta de estos fármacos son la somnolencia, el descenso de la ansiedad y la relajación muscular (Colerangle & Roy, 1997).

A partir de la década de 1980 se ha comercializado un antidepresivo bajo el nombre de Prozac, el cual no está relacionado con los triclínicos o tetraclicínicos, de los que difiere no solo en su estructura (Figura 1.3), sino también por su mecanismo de acción. La fluoxetina es uno de los representantes selectivos de la recaptación de serotonina, el cual presenta una eficacia antidepresiva similar de los fármacos clásicos y a su vez evitan la toxicidad cardiovascular y sobre el sistema nervioso central que sí presentan los antidepresivos triclínicos (Bergstrom et al., 1992). Este fármaco es altamente recetado para el tratamiento de la depresión, la ansiedad asociada, los desórdenes obsesivo-compulsivo, la bulimia, la anorexia y en el desorden disfórico premenstrual.

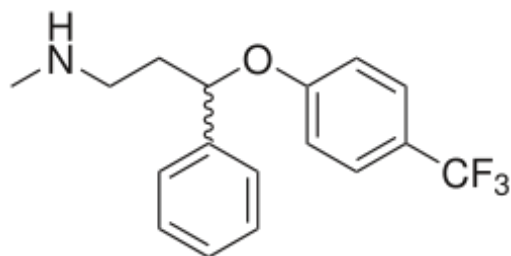


Figura 1.3. Estructura química de la fluoxetina

Como contaminante ambiental, la fluoxetina impacta sobre mecanismos hormonales y neuronales de organismos acuáticos, y es también importante en funciones tales como la ingesta de alimentos y la conducta sexual (Bergstrom et al., 1992). El principal metabolito de este fármaco proviene de la desmetilación, conocido como norfluoxetina (Tabla 1.2), el cual presenta una actividad mayor que la de la droga madre.

Tabla 1.2. Propiedades físicas y químicas de la Fluoxetina (PubChem 62857, 2017)

Fórmula química	C ₁₇ H ₁₉ ClF ₃ NO
Peso molecular	345.79 g/L
Punto de fusión	158.4-158.9 °C
Punto de ebullición	395 °C
Solubilidad en H ₂ O	14 mg/ml a 20 °C
Absorción	60-80 %
Metabolismo	Hepático
Excreción	Renal 80 %
Metabolito activo	Norfluoxetina

En EU, Canadá y España se han detectado concentraciones de fluoxetina y su respectivo metabolito en los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales en niveles de ng/L. Así también, se han revelado estudios de presencia de este fármaco en tejido muscular, hígado y cerebro de peces, demostrando su bioacumulación en organismos acuáticos (Fent et al., 2006).

Aun cuando la serotonina, principal neurotransmisor que interactúa con fluoxetina, está presente en diferentes especies, los efectos asociados con la presencia de dosis sub-terapéuticas de fluoxetina en el ambiente no han sido completamente desvelados (Brooks et al., 2005). Las principales afecciones se relacionan con los patrones reproductivos de especies de peces, inducción del parto

en mamíferos, retrasos en la maduración gonadal y el desove en peces cebra y mejillones negros. Las capacidades de locomoción y el instinto de supervivencia en algunas especies menores también se han visto vejadas (Fong & Molnar, 2008).

1.2. Sistemas de tratamiento de agua

1.2.1. Sistemas convencionales de tratamiento para la remoción de contaminantes en agua

Los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales fueron diseñadas inicialmente para retirar macro-contaminantes, tales como los sólidos suspendidos y sedimentables, las grasas y aceites, la materia orgánica disuelta, el nitrógeno y el fósforo. Estos contaminantes, algunos de ellos nutrientes, se encuentran en concentraciones muy elevadas (mg/L) en comparación con las concentraciones que presentan los contaminantes emergentes. Dichos sistemas se componen de un sistema de pre-tratamiento, seguido de tratamiento primario, el cual incluye procesos físico-químicos y por último un sistema secundario, donde se realiza un tratamiento biológico para la remoción de la materia orgánica y el nitrógeno.

Los tratamientos primarios eliminan sólidos en suspensión a través de los procesos de sedimentación, flotación y coagulación-floculación, entre otros (Figura 1.4).

- Sedimentación: consiste en la separación de los sólidos, y la carga orgánica asociada, por gravedad, con base en la diferencia de densidades entre el sólido suspendido y el líquido (Valencia, 1976).
- Flotación: se basa en la separación de sólidos de baja densidad de un líquido al aplicar presiones de 4.2 kg/cm^2 en forma de finas burbujas de aire, las cuales se adhieren o quedan inmersas en los sólidos suspendidos para ascender a la superficie del tanque de donde son removidos (Valencia, 1976).
- Coagulación-floculación: proceso usado para aglomerar partículas tanto orgánicas como inorgánicas que presentan un tamaño muy pequeño como para ser sedimentadas. Este proceso se basa en la adición de agentes químicos que actúan como coagulantes o floculantes, con el fin de causar la

desestabilización de las partículas coloidales y permitir con ello su agregación, seguida de la sedimentación de los mismos (Adams et al., 2002).

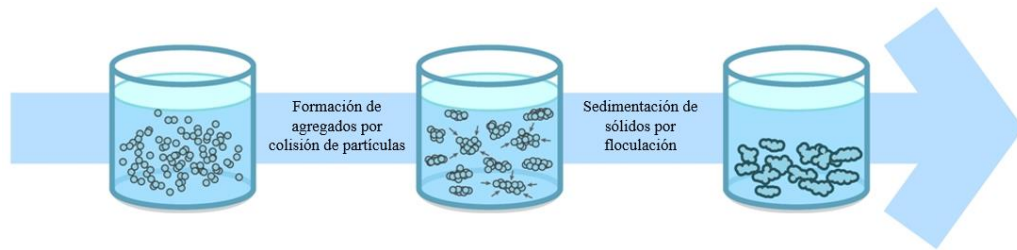


Figura 1.4. Esquema del proceso de coagulación-floculación

- Procesos de adsorción: es el más utilizado para eliminar contaminantes orgánicos. Sin embargo, su eficacia está en función de las propiedades del adsorbente empleado, tales como el área superficial, la morfología y los sitios activos en superficie (Rivera-Utrilla et al., 2009). Los adsorbentes más utilizados son el carbón activo granular y el carbón activo en polvo (Estevinho et al., 2007).

Con los métodos de sedimentación y flotación difícilmente se logra remover a los contaminantes emergentes, debido a su baja concentración y alta solubilidad en el agua. Así también, al emplear tratamientos como coagulación-floculación, flotación o suavización con cal, no se logra obtener una remoción significativa de estos compuestos (<20%). En contraste, se han reportado altas remociones (>90%) al emplear filtración con carbón activado granular (Westhoff et al., 2005), debido a la alta afinidad de los compuestos orgánicos con el carbón activo.

El tratamiento secundario tiene como finalidad la reducción de compuestos orgánicos que persisten después del tratamiento primario. La característica más significativa es que éste se realiza exclusivamente por procesos biológicos, que forman biomasa fácilmente removible. Por lo general, los procesos microbianos empleados son aerobios, es decir, degradan a la materia orgánica en presencia de oxígeno disuelto (Kraberger, 2009). Bajo estas condiciones, las bacterias aerobias convierten a la materia orgánica en formas estables, tales como el dióxido de carbono, los nitratos y los sulfatos. Los procesos biológicos más utilizados son los lodos activados y los filtros percoladores.

- Lodos activados. En un tanque aireador se encuentra el lodo activado que contiene microorganismos mezclados con la materia orgánica (Johnson & Sumper, 2001). Los tanques son aireados por medios mecánicos para homogenizar a la mezcla y proveer de oxígeno disuelto en el medio. Por último, los lodos son separados por sedimentación.
- Filtros percoladores. El agua entra en contacto con los microorganismos inmovilizados en forma de una película delgada. Estos filtros deben contar con elevada área superficial específica y porosidad, a fin de garantizar el paso del agua (Petrovic et al., 2003).

Los tratamientos biológicos remueven un amplio rango de contaminantes emergentes, sobre todo los polares. En el caso de contaminantes no polares, éstos son inmovilizados en el lodo mediante procesos de adsorción. Los compuestos con actividad biocida, los esteroides o estrógenos y las moléculas de estructura estable, no son completamente removidos (Bolong et al., 2009).

Tabla 1.3 Fármacos presentes en los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (Henríquez, 2012)

Fármaco	Presencia Ambiental	
	Concentración	Lugar
Antibióticos		
Sulfonamidas	166 µg/L	Dinamarca
Diclofenaco sódico	90 µg/L	Alemania
Ibuprofeno	200 µg/L	Alemania
Psiquiátricos		
Diazepam	16 ng/L	España
Carbamazepina	30 ng/L	Alemania
Fluoxetina	398 ng/L	España
	50 ng/L	Canadá
Reguladores de lípidos		
Bezafibrato	233 µg/L	Alemania

Con base en lo antes mencionado, los métodos convencionales utilizados en plantas de tratamiento de agua son poco eficientes para la remoción de contaminantes emergentes, pues compuestos como los fármacos prevalecen, junto

con sus sub-productos de degradación, en los efluentes (Barceló & López, 2008). Algunos de los fármacos detectados en el efluente de las plantas de tratamiento se muestran en la Tabla 1.3.

1.2.2. Sistemas de tratamiento avanzado

La entrada al ambiente de contaminantes orgánicos a niveles de traza vía los efluentes de las plantas de tratamiento, como es el caso de los fármacos y sus metabolitos, ha impulsado el desarrollo de nuevos sistemas que buscan la completa degradación de las trazas de material orgánica y metales en el agua que será vertida a cuerpos naturales de agua. Estos sistemas, conocidos como terciarios o de pulimiento, tienen por objetivo alcanzar una calidad de agua superior a la otorgada por el tratamiento secundario (Ramalho, 1990), a través de procesos como la ósmosis inversa o el intercambio iónico.

- Ósmosis inversa. Consiste en hacer pasar al influente a través de una membrana semipermeable a alta presión. Las membranas semipermeables pueden ser de vidrio poroso, fosfatos de zinc, acetato de celulosa y otros polímeros (Ramalho, 1990), y tienen como característica un tamaño de poro tan pequeño que es posible retener moléculas pequeñas e incluso iones, como compuestos de nitrógeno y fósforo, cromatos y algunos compuestos orgánicos.
- Intercambio iónico. Para este proceso se utilizan resinas de intercambio iónico que permiten la retención de aniones o cationes específicos disueltos en el agua, por lo que usualmente se ocupan para retirar sales (NOM-127-SSA-1994, 2015). Al ser un método tan específico, no remueve por completo a mezclas de contaminantes, y la retención de los iones puede estar en función del flujo de agua alimentado.

En las últimas décadas, se han desarrollado nuevas tecnologías de tratamiento de agua, conocidas como procesos de oxidación avanzada (POAs), con los cuales se han obtenido resultados prometedores en la remoción de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos. Las POAs se basan en procesos físico-químicos que involucran la generación o uso de especies con elevado poder oxidante, como el

radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el cual permite la oxidación de materia orgánica no biodegradable. También se recurre a reductores químicos, que permiten la eliminación de sustancias tóxicas poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados (Legrini et al., 1993). Este tipo de reacciones se caracteriza por su baja selectividad y por las altas velocidades de reacción, entre 10^7 y 10^{10} L/mol·s.

El radical hidroxilo posee un potencial redox de 2.9 eV (Sirtori et al., 2009), siendo el segundo agente oxidante más poderoso (Tabla 1.4). Esta especie química cuenta con un tiempo de vida inferior a los 70 ns en agua (Martínez & López, 2001), y reacciona prácticamente en el mismo momento de su generación. Es por ello que, aun con el uso de otros agentes oxidantes, como es el caso del ozono (O_3) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), la finalidad de cualquier POA es la generación masiva de radicales hidroxilo.

Tabla 1.4. Potenciales de redox de algunas especies oxidantes (Martínez & López, 2001)

Especie	Potencial redox (V)
Flúor	3.06
Radical hidroxilo	2.8
Ozono	2.08
Peróxido de hidrógeno	1.78
Permanganato de potasio	1.7
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Dióxido de cloro	1.27
Oxígeno	1.23

La gran efectividad de los POAs para la remoción de compuestos orgánicos se debe a la abstracción de hidrógeno de la molécula inicial (Reacción 1.1), la cual puede reaccionar con oxígeno molecular, para formar estructuras más reactivas que las iniciales (Reacción 1.2). Esto produce reacciones de oxidación en serie, las cuales pueden llevar incluso a la completa mineralización de las moléculas orgánicas (Reacción 1.3). En el caso de compuestos con insaturaciones, como los anillos aromáticos y dobles enlaces, ocurre una adición electrofílica (Pignatello et al, 2006)



Algunos ejemplos de los POAs son la ozonación y la reacción Fenton:

- Ozonación. El tratamiento con ozono, debido a su alto potencial de oxidación, promueve la generación de efluentes con alta biodegradabilidad; es decir, los sub-productos generados pueden ser más fácilmente removidos a través de procesos biológicos. Este es un proceso muy efectivo para la desinfección del agua, al romper la membrana celular de bacterias y parásitos resistentes (Broseús et al., 2009). Igualmente, la molécula de ozono es capaz de reaccionar con compuestos aromáticos, cadenas insaturadas y grupos amino (Von Gunten, 2003). Además, al ser el ozono una molécula inestable, se descompone rápidamente en oxígeno molecular, evitando residuos.
- Peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es un ácido débil y un compuesto muy inestable, lo que promueve su descomposición en agua y oxígeno al reaccionar con los compuestos orgánicos en la matriz del agua a tratar (Neyens & Beayens, 2003). Este reactivo ha sido utilizado en combinación con el O_3 , en una relación 1:2, fomentando la producción de especies $\bullet\text{OH}$. La adición de peróxido de hidrógeno ha resultado efectiva para la degradación de compuestos organoclorados (Balcioglu & Arslan, 2001).
- Reacción de Fenton. Descrita por primera vez por Henry J. Fenton en 1894, al descubrir que el peróxido de hidrógeno podía activarse con iones ferrosos para oxidar moléculas de ácido tartárico (Pignatello et al., 2006). Este proceso consiste en agregar sales de hierro a una solución de H_2O_2 en medio ácido, para fomentar la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ (Figura 1.5). La regeneración del catión Fe^{2+} es considerada la parte limitante del proceso (Reacciones 1.4 y 1.5). Es por ello que este proceso se ha combinado con radiación UV, favoreciendo la regeneración de Fe^{2+} y a su vez incrementando la formación de $\bullet\text{OH}$. Este proceso recibe el nombre de foto-Fenton (Mandal et al., 2010).

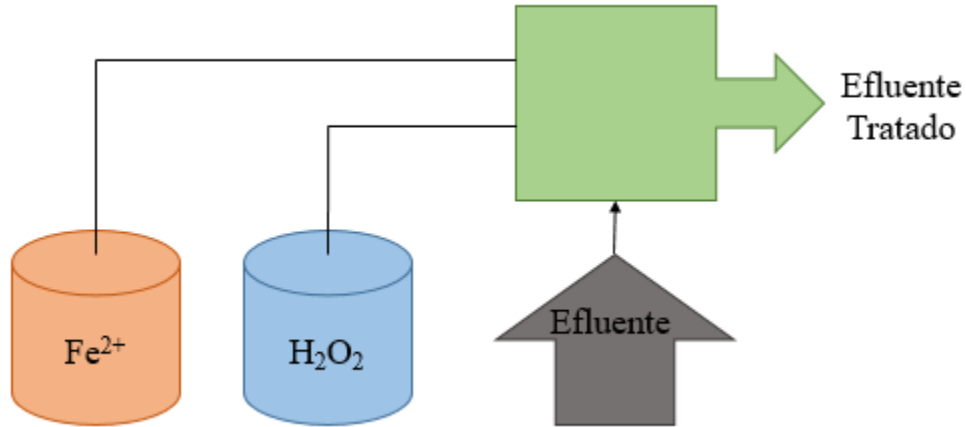
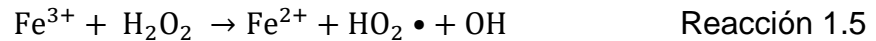
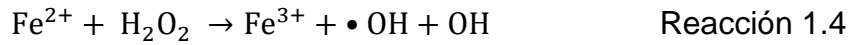


Figura 1.5. Esquema de proceso Fenton

Las tecnologías antes mencionadas presentan limitaciones en el tratamiento de aguas a escala industrial, debido a sus altos costos operacionales; en particular, por el alto consumo energético requerido y por el costo de los reactivos. Una de las propuestas para mejorar la eficiencia de estas técnicas es el uso de radiación solar, así como la implementación de catalizadores en estado sólido, dando lugar a los procesos conocidos como fotocátalisis heterogénea.

1.3. Procesos de fotocátalisis para la remoción de contaminantes en agua

Estudios recientes reportan la degradación de algunos contaminantes emergentes en agua debido a absorción directa de luz. Este proceso se conoce como fotólisis directa, y se basa en el rompimiento de los enlaces químicos de moléculas orgánicas tras la absorción de luz a una longitud de onda determinada (Rodríguez et al., 2001). Para que se lleve a cabo la fotólisis, la molécula orgánica debe poseer en su estructura grupos químicos que, tras absorber radiación electromagnética, se disocian, se abstraigan, se oxiden o se sustituyan, a fin de generar especies más estables (Hincapíe y Sepúlveda, 2002). Por otro lado, se conoce como fotólisis indirecta al proceso a través del cual, las moléculas de especies fotosensibles son excitadas por la absorción de la radiación

electromagnética, generando especies altamente reactivas, las cuales reaccionan con los contaminantes en el agua, resultando en su degradación (Díaz-Cruz et al., 2008). Algunos ejemplos de moléculas fotosensibles en el ambiente acuático son, los ácidos húmicos, los nitratos y nitritos, los colorantes azo entre otros. Cuando estas especies absorben luz a una longitud de onda apropiada, son excitadas, generando electrones de alta energía en sus niveles externos. Estos electrones pueden ser transferidos a la molécula de agua, generando, a través de la reacción de hidrólisis, especies activas como el radical $\cdot\text{OH}$, el cual puede reaccionar con los contaminantes objetivo en el agua (Díaz-Cruz et al., 2008). En la naturaleza, los procesos de fotólisis tienden a ser poco eficientes en la degradación de contaminantes en el agua, debido a que estas sustancias se encuentran en mucha menor proporción que las moléculas de agua o la materia orgánica natural (Gago-Ferrero et al., 2011). Así también, existe una mayor probabilidad de reacción entre las especies excitadas, generadas en la fotólisis indirecta, con la materia orgánica disuelta que con los contaminantes en concentraciones de trazas. (Hincapié y Sepúlveda, 2002). Aun así, la fotólisis es uno de las principales rutas de degradación natural de los fármacos, en especial para los que presentan baja biodegradabilidad.

Los procesos de fotólisis dependen directamente de la intensidad y longitud de onda de la luz a la cual está sometido un compuesto orgánico. La eficiencia de la fotodegradación decae cuando los compuestos están en una matriz turbia, la cual impide la penetración y difusión de la luz en el medio acuoso (Kummerer, 2009). Debido a la alta estabilidad molecular de algunos contaminantes emergentes, como algunos fármacos, los retardantes de llama, los plastificantes, entre otros, los procesos de fotólisis ocurren principalmente bajo irradiación con luz en el espectro UV. Esto hace que la fotólisis natural debido a la irradiación solar sea poco eficiente en la degradación de estos contaminantes, pues solo el 5% del espectro de la luz solar que llega a la tropósfera corresponde a radiación UV (Oros-Ruiz et al., 2013).

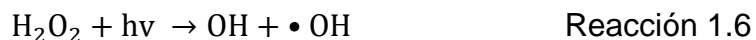
Debido a lo antes mencionado, se requieren desarrollos científicos y tecnológicos que potencien la fotodegradación de contaminantes estables en aguas naturales. Uno de los enfoques más empleados para lograr esto, es la aplicación de fotosensibilizadores que promueven la transferencia de energía de una molécula

fotoexcitada a un aceptor, para formar especies reactivas; ejemplos de estos fotosensibilizadores son H_2O_2 , Fe^{+2} , S_2O_6 (Maurino et al., 1997). En función de la fase en que estos sensibilizadores se encuentren en el agua pueden ser conocidos como fotocatalizadores homogéneos o heterogéneos.

1.3.1. Fotocatálisis homogénea

La fotocatalisis homogénea se define como el proceso en el cual el catalizador se encuentra en la misma fase que las especies reactivas (Parmon et al., 2002). En el caso del tratamiento de agua, el catalizador debe estar disuelto. Ejemplo de agentes oxidantes que promueven la formación de radicales libres son el H_2O_2 y el O_3 .

- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Como se mencionó anteriormente, el peróxido de hidrógeno es un potente agente oxidante no selectivo y fuente de radicales libres en el agua. Así, al ser irradiado con luz UV, se forman estequiométricamente radicales hidroxilo (Reacción 1.6) mediante la ruptura del enlace O-O (Hincapié & Sepúlveda, 2002).



- O_3/UV . El proceso de oxidación por efecto del ozono puede ser mejorada utilizando radiación UV, de acuerdo con el siguiente orden en la tasa de degradación de contaminantes orgánicos en agua $\text{O}_3+\text{UV} > \text{O}_3 > \text{UV}$ Von Gunten., 2003.
- Foto-Fenton. A inicios del siglo pasado se descubrió que la irradiación con luz UV acelera las reacciones Fenton, al provocar la foto-reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Reacción 1.7). Esto a su vez incrementa la rapidez del paso limitante de la reacción, ayudando a la generación de más radicales hidroxilo y favoreciendo la degradación de contaminantes orgánicos aromáticos y alifáticos (Mandal et al., 2010).



La fotocatalisis homogénea presenta algunas desventajas, ya que tiende a realizarse en condiciones muy específicas de pH, y se requiere, en la mayoría de los casos, del transporte y uso de reactivos de alta peligrosidad, como el ozono o el

peróxido de hidrógeno (Brow, 2005). A la par de los procesos de fotocátalisis homogénea han surgido nuevas tecnologías para la descontaminación del agua. A partir de mediados de la década de los 80 y los primeros años de la década de los 90, se planteó la posibilidad de aplicar la fotocátalisis heterogénea para el tratamiento de contaminantes orgánicos en agua (Shannon et al., 2008).

1.3.2. Fotocátalisis heterogénea

La fotocátalisis heterogénea es un proceso que se lleva a cabo en la interfase entre un sólido y un líquido, o un sólido y un gas. Este proceso consiste en reducir la energía de activación de las reacciones fotoquímicas, utilizando un semiconductor como agente catalizador. Generalmente, se emplean óxidos metálicos como catalizadores para esta clase de procesos, aunque también se suelen emplear nanopartículas metálicas, calcogenuros metálicos, y sales de hierro (Durán-Álvarez et al., 2015). En términos generales, el proceso de fotocátalisis para la descontaminación de agua se puede dividir en cinco etapas, a saber, 1) la transferencia de los compuestos de la fase acuosa a la superficie del catalizador, 2) la adsorción de los compuestos en la superficie del catalizador, 3) la absorción de fotones por parte de los semiconductores y la transferencia de cargas hacia las especies adsorbidas, 4) la desorción de los productos de la degradación, y 5) la difusión de los productos de la superficie del catalizados hacia la disolución (Herrmann, 1999).

La reacción química en el proceso de fotocátalisis heterogénea inicia con la fotoactivación del catalizador semiconductor a través de la absorción de fotones a una determinada longitud de onda. Cuando el fotón es absorbido por el semiconductor, éste transfiere un cuanto de energía a los electrones que se encuentran en la banda de valencia del material, promoviéndolo hacia la banda de conducción (Durán-Álvarez et al., 2015). Es entonces que se forma un par redox conocido como par hueco-electrón, el cual está conformado por la deficiencia de electrones en la banda de valencia y el electrón excitado en la banda de conducción, respectivamente. Una vez formado el par redox, este puede a) volver a su estado basal, a través de la recombinación del electrón con el hueco, o bien, b) migrar hacia la superficie de la partícula del semiconductor (Haque & Muneer, 2007). El tiempo de vida del par

hueco-electrón depende de las propiedades del material semiconductor, tales como su tamaño, cristalinidad, constante dieléctrica, defectos estructurales, entre otros (Oros-Ruíz et al., 2013). Una vez en la superficie del semiconductor, los pares hueco-electrón son capaces de oxidar a las moléculas de agua adsorbidas, así como reducir a las moléculas de oxígeno disuelto en el agua (Figura 1.6) (Haque & Muneer, 2007).

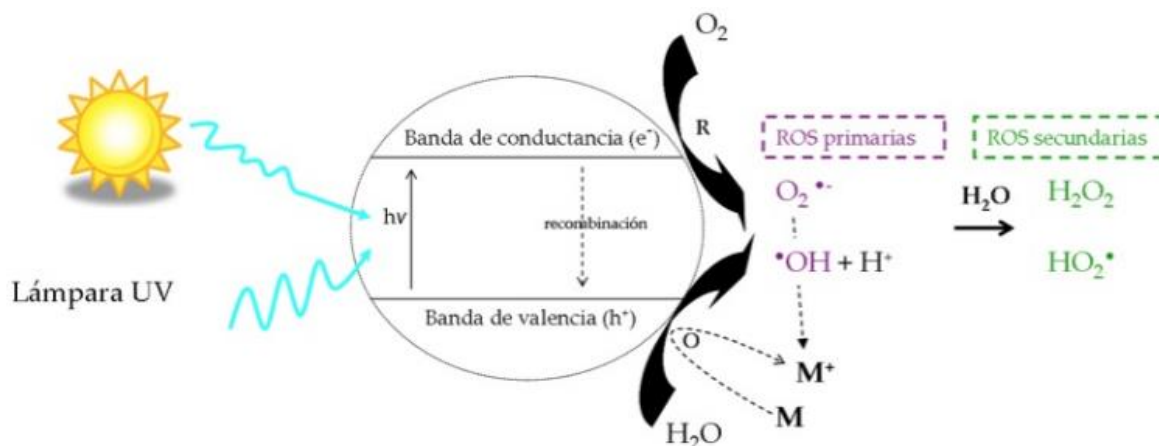
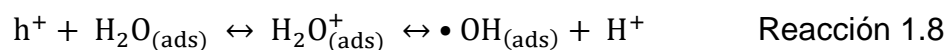
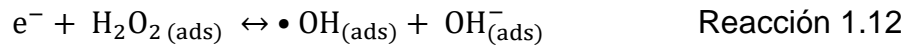
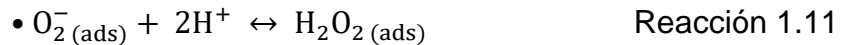


Figura 1.6. Activación fotocatalítica de un semiconductor

En la superficie del semiconductor, los pares hueco-electrón reaccionan con los componentes adsorbidos. Así, se generan algunas especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés), tales como los radicales hidroxilos, a partir de la oxidación de la molécula de agua (Reacciones 1.8 y 1.9). De igual manera, los electrones reaccionan con las moléculas de oxígeno adsorbidas para producir el radical superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) (Reacción 1.10), el cual reacciona con las moléculas de agua cercanas para producir peróxido de hidrogeno (Reacción 1.11), mismo que se descompone en radicales hidroxilo (Reacción 1.12) (Peiró et al, 2001). Con base en lo antes expuesto, queda claro que los pares redox foto-formados son capaces de crear una cascada de reacciones de oxidación-reducción en la superficie del cristal del semiconductor, culminando en la generación de especies altamente oxidantes capaces de lograr la degradación de compuestos orgánicos presentes, e incluso llevar a la mineralización de los mismos.





Los semiconductores comúnmente empleados en el proceso de fotocátalisis son por lo general óxidos metálicos, tales como como TiO₂, ZnO, WO₃, CeO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, etc., o bien, calcogenuros como CdS, ZnS, SnS, ZnTe, entre otros (Cushing et al., 2012). La brecha energética que tiene sortear el electrón para llegar desde la banda de valencia hasta la banda de conducción del semiconductor termina siendo la energía de activación de la reacción fotocatalítica, y se conoce como brecha de banda prohibida o *band gap* (Oros-Ruiz et al., 2013). Ello significa que, semiconductores con un alto valor de banda prohibida tienden a ser activos bajo irradiación de alta energía, como luz UV-A, o incluso UV-C. Estos materiales se conocen como aislantes, y algunos ejemplos de ellos son el SiO₂ o el ZrO₂ (Mera Benavides, 2014). En contraste, se presentan los semiconductores de bajo valor de *band gap*, los cuales son activos bajo irradiación con luz UV de baja energía, luz visible, o incluso luz visible de baja energía. Algunos ejemplos de estos materiales son TiO₂, ZnO, CeO₂, Bi₂O₃, Fe₂O₃ o las perovskitas (Kudo & Miseki, 2009).

Aun cuando los materiales fotocatalíticos presenten bajos valores de activación, ello no garantiza su eficiente desempeño en sistemas irradiados con luz visible o luz solar, pues la eficiencia del proceso de fotocátalisis estriba en diferentes propiedades del material semiconductor, las cuales pueden actuar de manera individual, o como un conjunto, tales como el tamaño del cristal, el área superficial específica, la orientación del cristal, la porosidad, entre otros. Por ejemplo, a medida que el tamaño del cristal disminuye, el porcentaje de átomos en superficie con respecto al volumen aumenta drásticamente, lo cual da como resultado una actividad química mejorada, un punto de fusión reducido, una mayor presión de transición de fase y una mayor solubilidad en comparación con sus homólogos a granel (Li et al., 2014). No obstante, se debe ser precavido en la síntesis de los

materiales semiconductores, pues una reducción muy abrupta en el tamaño de los cristales trae como consecuencia un aumento en la tasa de recombinación de los pares hueco-electrón, así como una disminución general en la eficiencia de la actividad fotocatalítica por el fenómeno de cuantización de las partículas (López, 20013).

Es de especial importancia evitar la recombinación del par hueco-electrón el tiempo suficiente para que ocurra la migración hacia la superficie del cristal, y con ello la reacción química, por lo que la forma y distribución de los átomos en el cristal del semiconductor juega un papel de alta relevancia en el proceso de fotocátalisis (Carp et al., 2004). Tomando por el ejemplo el material TiO_2 , resulta que la estructura cristalina más nucleada (rutilo) favorece la rápida recombinación del par redox, mientras que la estructura cristalina más abierta favorece la migración de los mismos (Gaya & Abdullah, 2008).

En términos generales, se puede decir que un fotocatalizador eficiente debe contar con las siguientes características: a) una alta velocidad de reacción cuando se suministra la irradiación equivalente o superior a la energía de banda prohibida, b) foto-estabilidad, inactividad química y biológica, y c) de preferencia ser de bajo costo (Hou & Cronin, 2013). La fotocátalisis heterogénea presenta ventajas al ser comparada con otros métodos fotocatalíticos para la depuración de agua, ya que ésta elimina a los contaminantes del agua en periodos cortos, llegando hasta la mineralización. Por esta razón se tiene una baja tasa en la generación de sub productos de la degradación, y también una mínima generación de residuos peligrosos (por ejemplo, sales reactivas de hierro). A diferencia de la fotocátalisis homogénea, el proceso heterogéneo es menos selectivo, por lo que puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes, al mismo tiempo que desinfección en poco tiempo. Diferente a la ozonación o al proceso foto-Fenton, la fotocátalisis heterogénea con semiconductores de bajo valor de *band gap* requiere de bajas cantidades de energía para llevar a cabo la reacción de fotocátalisis, así también es posible recuperar y reusar el catalizador, contando con un proceso que, en potencia, resulta ser más amigable con el ambiente (Durán-Álvarez et al., 2015).

1.4. Semiconductores empleados en fotocátalisis heterogénea

1.4.1 Óxido de titanio (TiO₂)

El TiO₂ es el semiconductor más empleado en los sistemas de fotocátalisis heterogénea, ya que presenta una aceptable actividad fotocatalítica, baja toxicidad, es estable en solución acuosa, abundante en la naturaleza, fácil de sintetizar y de bajo costo (Garcés & Peñuela, 2003).

La actividad fotocatalítica del TiO₂ fue descubierta por Fujishima y Honda en 1972, al llevar a cabo un experimento (Figura 1.7) en el cual se descomponía a la molécula de agua en presencia de un electrodo de TiO₂ irradiado con una luz UV de alta intensidad (Fujishima & Honda, 1972). Esto dio inicio a una nueva era de investigación que llevo a la aplicación del TiO₂ como catalizador para la eliminación de componentes orgánicos en agua bajo irradiación con luz UV en la década de los 80.

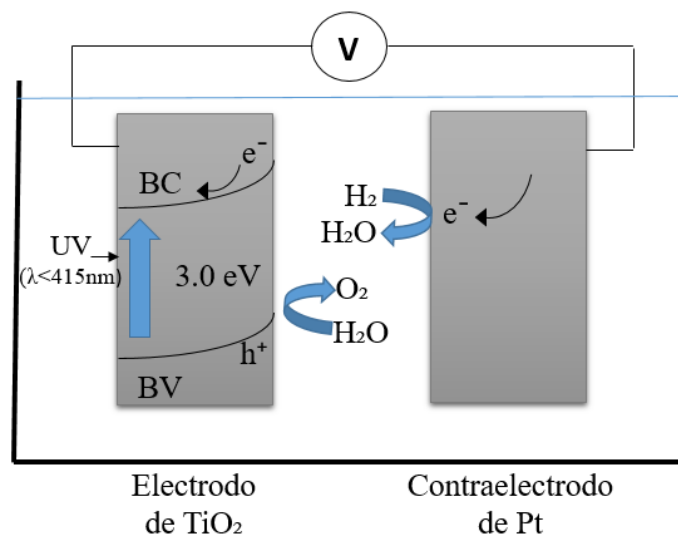


Figura 1.7. Experimento de Honda-Fujishima (Kudo & Miseki, 2009).

En la naturaleza, el óxido de titanio se encuentra en tres fases cristalinas, de las cuales el rutilo y la anatasa (Figura 1.8) son las más fotocatalíticamente activas (fases octaédrica y tetragonal, respectivamente), mientras que la brookita (fase ortorrómbica) se encuentra en más baja proporción y es fotocatalíticamente inactiva (Tuesta & Gutarra, 2004). Tanto en la fase anatasa como en la fase rutilo cada oxígeno está coordinado con tres átomos de titanio, formando un octaedro

distorsionado en el que el titanio se encuentra en el centro (TiO_6). En la fase anatasa la distorsión es ligeramente mayor (Tuesta & Gutarra, 2004).

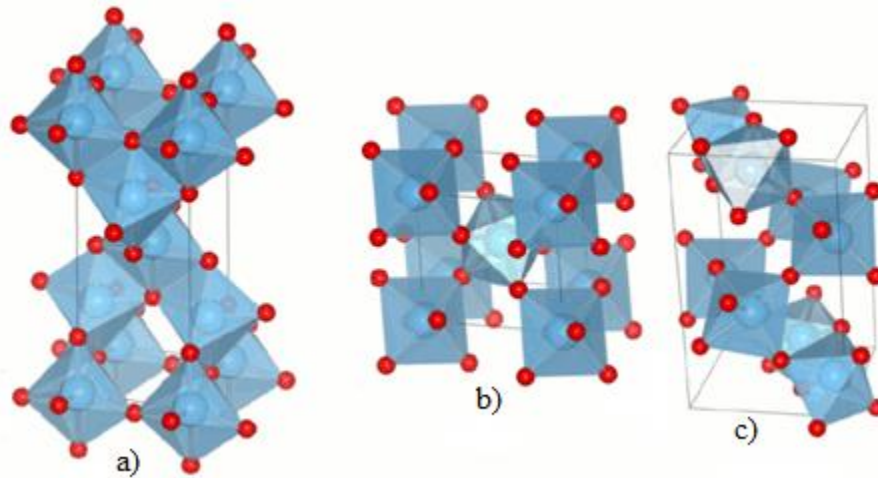


Figura 1.8. Celdas unitarias de las fases cristalinas del TiO_2 : a) anatasa, b) rutilo y c) brookita

El dióxido de titanio es considerado como un semiconductor de alto valor de *band gap*, i.e., 3.2 eV. Los orbitales 2p del oxígeno conforman a la banda de valencia, mientras que los orbitales 3d de titanio están presentes en la banda de conducción; las transiciones electrónicas ocurridas en los cristales de TiO_2 suelen ser directas, por lo que se puede esperar una alta tasa de recombinación (Tuesta & Gutarra, 2004).

El diferente acomodo de los átomos en el cristal produce variaciones en las propiedades fotocatalíticas en las diferentes fases cristalinas. Un ejemplo de esto son los diferentes valores de banda prohibida encontrados para rutilo (3.03 eV) y anatasa (3.2 eV), mientras que para brookita se encuentran en un intervalo de 3.0 a 3.3 eV (Mills & Le-Hunte, 1997). En todo caso, los valores de energía de banda prohibida para las diferentes fases cristalinas del semiconductor se encuentran en el espectro de luz UV de baja energía, por lo que este material termina siendo subutilizado al emplearse en sistemas fotocatalíticos activados con luz visible o luz solar.

Este material posee una estructura electrónica que hace posible que los dos procesos redox fundamentales ocurran simultáneamente: la reducción de protones

($E_{\text{NHE}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.0 \text{ eV}$) y la oxidación del agua ($E_{\text{NHE}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ eV}$) (Figura 1.9). Esta segunda reacción inhibe la fotocorrosión anódica, lo que le confiere estabilidad en medio acuoso (Hernández-Alonso et al., 2009). Esta es una de las principales ventajas asociadas al TiO_2 , lo que ha llevado a su amplio uso en fotocatalisis.

La presentación más empleada del TiO_2 es el producto comercial Degussa P25, el cual contiene una mezcla de fases cristalinas, a saber 80% de anatasa y 20% de rutilo. Esta mezcla de fases produce una especie de heteroestructura, en la cual, el rutilo se activa a menor energía de irradiación y transfiere a los portadores de carga hacia la anatasa, en donde se llevan a cabo las reacciones de fotocatalisis (Mills & Le-Hunte, 1997). Este producto es ligeramente activo en el espectro de luz visible, lo que le da un valor agregado en términos de sustentabilidad. Para que el proceso de fotocatalisis para la descontaminación del agua se considere sustentable, es necesario migrar del uso de fuentes artificiales de energía y utilizar la luz proveniente del Sol. Es por ello que, en los últimos años, las líneas de investigación en fotocatalisis heterogénea se han centrado en encontrar materiales semiconductores que sean tan activos en el espectro de luz visible como lo es el TiO_2 en el espectro de luz UV.

1.4.2 Semiconductores de bajo valor de banda prohibida

Además del óxido de titanio, existen muchos materiales con propiedades idóneas para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas en el espectro de luz visible, ya que son materiales relativamente baratos, sencillos de sintetizar y algunos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. En la Figura 1.9 se muestran algunos de estos semiconductores, con sus respectivos valores de banda prohibida (Kudo & Miseki, 2009). Sin embargo se han encontrado ciertas limitantes en el uso de estos materiales en el proceso de fotocatalisis, como se verá en los siguientes apartados.

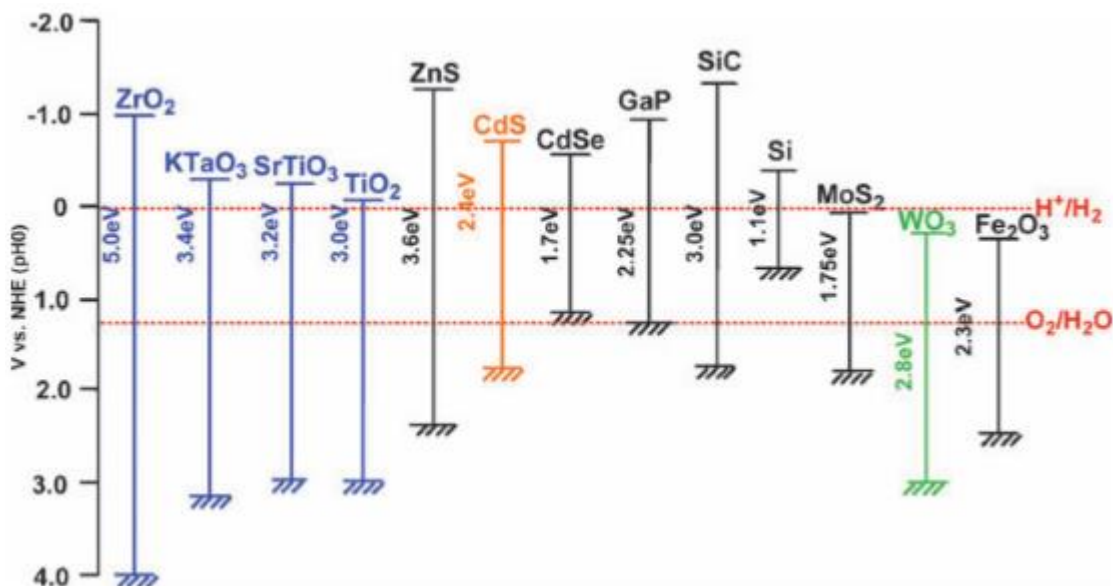


Figura 1.9. Valores de banda prohibida de diferentes semiconductores (Kudo & Miseki, 2009)

Como ya se ha mencionado, los puntos más generales como la baja toxicidad y la estabilidad son esenciales para un material catalítico. Es por ello que algunos semiconductores con valor de banda prohibida más baja que el TiO₂ se han descartado como fotocatalizadores dada su inestabilidad. Por ejemplo, el Fe₂O₃ y el GeAs, los cuales son activos bajo irradiación visible, aunque no son estables en medio acuoso. Otro ejemplo es el ZnO, que puede sufrir foto-corrosión en medios ligeramente ácidos (Rehman et al., 2009).

Otros requisitos sumamente importantes que deben ser cumplidos por los materiales fotocatalíticos es ser proclives a presentar transiciones electrónicas, es decir, generar pares hueco-electrón, al ser foto-excitado y la posición de la banda de valencia y conducción deben ser adecuadas para que ocurran reacciones redox (Gaya & Abdullah, 2008). Es por ello que compuestos como el CeO₂ presenta una actividad menor que el TiO₂, o bien los materiales CdSe, CdS, Bi₂O₃, y WO₃ que poseen estructuras de bandas que no permiten que ocurra la oxidación o la reducción del agua. Por lo que el uso de estos semiconductores en el proceso de fotocatalisis es limitado (Hernández-Alonso et al., 2009).

Otros de los aspectos a considerar para la eficiencia catalítica desde la perspectiva de los materiales son las características físicas como el tamaño de

partícula, el área superficial y la morfología (Khan et al., 2015). Así, áreas superficiales elevadas y tamaños de partícula pequeños pueden conducir a mejores propiedades de adsorción, incrementando con ello la actividad de las reacciones catalíticas. La morfología controlada, por otro lado, ha crecido como alternativa para el desarrollo de materiales fotocatalíticos mejorados. El uso de surfactantes para la obtención de nanopartículas homogéneas o formas específicas que van desde las estructuras tipo diamante, nanotubos, esferas y cubos (Liao & Liao, 2007) o la exposición preferencial de ciertas caras, como los planos {101}, los cuales resultan más activos en el caso del TiO_2 (Yang et al., 2008), son algunos ejemplos de este desarrollo.

En 2004, Kudo et al., publicaron un análisis que incluye varios de sus trabajos acerca de las estrategias para obtener materiales fotocatalíticamente activos en el espectro de luz visible. Proponen como candidatos a las especies basadas en Bi^{3+} , Sn^{2+} (con configuraciones $6s^2$ y $5s^2$, respectivamente) y Ag^+ (configuración $4d^{10}$), con la finalidad de elevar la banda de valencia de los materiales al combinar los orbitales de los óxidos ternarios con el orbital 2p del oxígeno. Esto tiene como consecuencia la disminución del valor de *band gap* (Kudo et al., 2004).

1.4.3 Materiales basados en bismuto

En los últimos años ha surgido un interés por los materiales basados en bismuto para su aplicación en fotocatálisis heterogénea, ello debido a las propiedades dieléctricas, de conducción y de luminiscencia que presentan estos semiconductores. Los compuestos basados en bismuto han mostrado actividad fotocatalítica bajo irradiación con luz visible, lo cual ha sido atribuido principalmente a la hibridación de los orbitales 2p del oxígeno y 6s del bismuto en la banda de valencia (Kako et al., 2007). También se ha visto una relación en la modificación de los ángulos de enlace Bi-O-Bi al verse modificado la estructura cristalina por la presencia de un tercer ion, dando paso a la generación de sistemas ternarios del tipo $\text{A}_x\text{M}_y\text{O}_z$.

Debido a su versatilidad, los diferentes compuestos de bismuto se han convertido en una nutrida e importante familia de fotocatalizadores con actividad en el espectro

de luz visible. A continuación se presentan algunos ejemplos de materiales basados en bismuto de interés actual.

- Óxido de bismuto (Bi_2O_3). Este es el compuesto de bismuto más simple empleado como fotocatalizador en la degradación de compuestos orgánicos en agua. Presenta cinco fases cristalinas, a saber, alfa (monoclínica), beta (tetragonal), gamma (cúbica centrada en el cuerpo), delta (cúbica centrada en las caras) y omega (triclínica), siendo la fase alfa la más estable a bajas temperaturas, y la fase delta a altas temperaturas, mientras que el resto son fases metaestables de fácil transformación (Figura 1.10). Estos semiconductores presentan un valor de banda prohibida que varía de 2.1 eV a 2.8 eV, por lo que es un semiconductor sensible a la luz visible (Meng & Zhang, 2016). La gran limitante de este material se debe a la foto-corrosión y a la rápida recombinación del par hueco-electrón foto-formado.

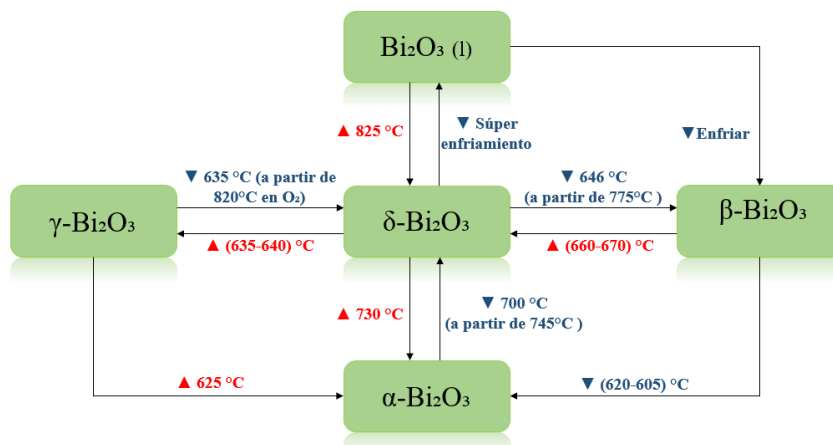


Figura 1.10. Transferencia de fases de Bi_2O_3 (Meng & Zhang, 2016)

- Vanadato de bismuto (BiVO_4). Este semiconductor presenta las fases cristalinas monoclínica y tetragonal, con un valor de *band gap* entre de 2.4 eV y 2.9 eV, respectivamente. La hibridación de orbitales 2p del oxígeno y 3d del vanadio son los responsables de la banda de valencia (Meng & Zhang, 2016). La fase monoclínica ha mostrado ser eficiente en el proceso de evolución de O_2 bajo irradiación visible, sin embargo, no presenta una banda de conducción lo suficientemente alta para la producción de H_2 por

la reducción de la molécula de agua (Kudo et al., 2004). Por otro lado, Liu et al., reportan la producción selectiva de etanol a partir de la reducción catalítica de CO₂ bajo luz visible empleando a este semiconductor (Liu et al., 2009).

- Molibdato de bismuto (Bi₂MoO₆). Este material es representante de los óxidos metálicos ternarios, el cual presenta una estructura cristalina del tipo perovskita compuesta por capas de [MoO₂]²⁺ y [Bi₂O₂]²⁺ unidos por capas intercaladas de O²⁻ (Cao et al., 2014). El semiconductor posee un valor de banda prohibida de 2.63 eV (Meng & Zhang, 2016), por lo que puede ser fotocatalíticamente activo en el espectro de luz visible. No obstante, los ensayos hasta ahora realizados muestran baja actividad para la degradación de moléculas orgánicas y en la producción de O₂ y H₂ por la descomposición de la molécula del agua, en comparación con otros miembros de la misma familia (López, 20013).
- Wolframato de bismuto (Bi₂WO₆). Material homólogo del Bi₂MoO₆, el cual ha mostrado una mejor eficiencia como fotocatalizador. Estructuralmente, el Bi₂WO₆ se compone de capas simples de [WO₂]²⁺ y [Bi₂O₂]²⁺ unido por una doble capa de O²⁻ (Cao et al., 2014). Este material presenta un valor de *band gap* de 2.77 eV (Meng & Zhang, 2016). Por otro lado, se han probado heteroconjunctiones de este material con TiO₂ con el objetivo de promover la separación de cargas al ocurrir procesos de transferencia electrónica de un material a otro, obteniendo resultados prometedores en la degradación de contaminantes orgánicos en agua (López, 2013).

Las estructuras cristalinas de capas mencionada para varios materiales de bismuto no solo favorece la ampliación del rango de absorción de luz, si no que puede mejorar la separación de los portadores de carga y la movilidad de estas especies hacia la superficie (López, 2013). Existe además una clasificación de semiconductores basados en bismuto que contienen átomos de halógenos en su estructura, los cuales presentan propiedades sumamente interesantes para fotocatalisis heterogénea.

1.4.4 Oxihaluros de bismuto

Los oxihaluros de bismuto se perfilan como materiales fotocatalíticos prometedores, debido a sus propiedades ópticas. Estos compuestos son parte del grupo de semiconductores ternarios, bismuto (grupo V), oxígeno (grupo VI) y el halógeno (grupo VII), además de presentar una banda prohibida adecuada para la activación fotocatalítica en el espectro de luz visible, una alta estabilidad química y óptica, baja toxicidad, costo accesible y resistencia a la corrosión (Li et al., 2014). Estas propiedades son resultado de la formación de láminas del tipo X-Bi-O-Bi-X, donde un centro de bismuto está enlazado por 4 átomos de oxígeno enlazados covalentemente y 4 átomos del halógeno, permitiendo el apilamiento de las láminas por medio de fuerzas de Van der Waals entre las capas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ (Figura 1.11).

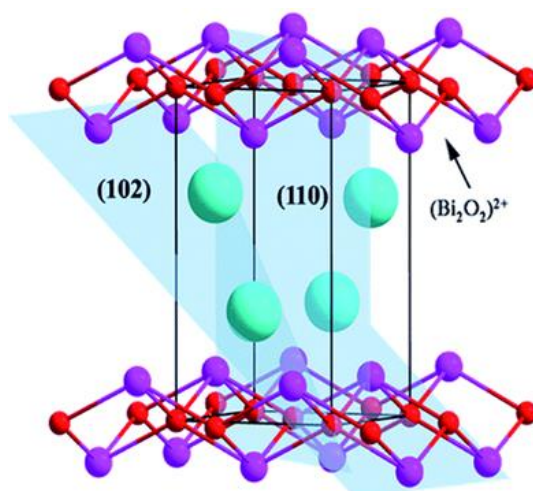


Figura 1.11. Estructura en capas de oxihaluros de bismuto, (Li et al., 2014)

Para los cristales BiOX , la banda de valencia máxima está compuesta principalmente por los orbitales 2p del oxígeno y np del haluro ($n = 2, 3, 4$ y 5 para $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ e I , respectivamente), mientras que los orbitales 6p del bismuto que dominan la banda de conducción mínima (Meng & Zhang, 2016). En estudios previos se ha observado que, a medida que aumenta el número atómico del halógeno se reduce la brecha de banda, como se muestra en la Tabla 1.5. Bajo esta tendencia, el material BiOF es el único con una banda prohibida lo suficientemente amplia para ser activado con luz UV, mientras que el BiOI puede absorber en

longitudes de onda correspondientes al visible y al IR cercano (Meng & Zhang, 2016).

Tabla 1.5. Valores de *band gap* de oxihaluros de bismuto (Meng & Zhang, 2016)

Material	<i>band gap</i>	
	Teórico	Experimental
BiOF	2.79 eV	3.64 eV
BiOCl	2.34 eV	3.22 eV
BiOBr	1.99 eV	2.64 eV
BiOI	1.38 eV	1.77 eV

El enlace covalente presente en la estructura $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ junto con la interacción débil con los halógenos da lugar a una distribución de carga no uniforme, lo que polariza a los átomos y orbitales induciendo la generación de un campo eléctrico interno que, además de conferirle estabilidad térmica, facilita la separación y la transferencia de portadores de carga hacia la superficie del cristal (Cao et al., 2014). Li et al., reporta la relación entre los planos expuestos del cristal y la eficiencia fotocatalítica de los materiales, siendo la cara 001 la responsable de una mejor actividad respecto a la cara 010. Esto se debe a que la exposición de la cara 001 aumenta la capacidad de adsorción de las moléculas orgánicas y del O_2 disuelto, aprovechando las vacancias en superficie (Figura 1.12), lo cual promueve la oxidación de las primeras y la reducción del O_2 en el segundo caso (Li et al., 2014).

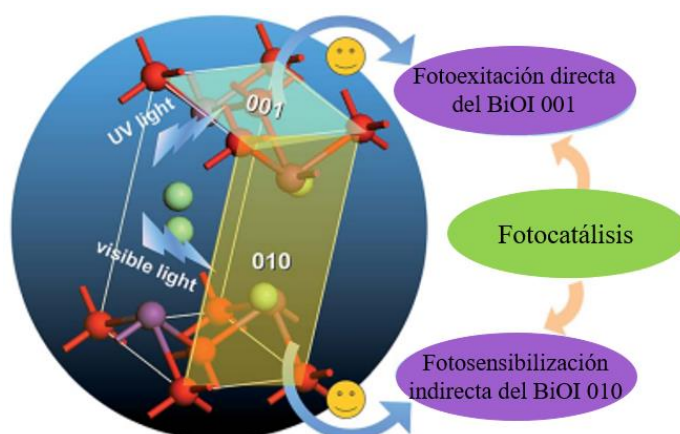


Figura 1.12. Esquema de las facetas expuestas en oxihaluros de bismuto, (Li et al., 2014)

Es muy importante mencionar que la composición química de los semiconductores impactará de manera importante en su estructura de bandas, la cual gobierna fuertemente su rango de respuesta óptica, movilidad del portador de carga y potenciales redox (Lee et al., 2015). Por lo que, una concentración del halógeno menor a la estequiométrica repercutirá en la actividad fotocatalítica del material, teniendo como resultado un valor de banda prohibida mayor a medida que disminuye la carga del halógeno en la estructura (Liu et al., 2013). Un claro ejemplo de ello se ha observado para los materiales oxioduros de bismuto, cuyo valor de banda prohibida aumenta a medida que disminuye la carga de yodo (Tabla 1.6).

Tabla 1.6. Valores de *band gap* de oxioduros de bismuto (Liu et al., 2013)

Material	<i>band gap</i>
BiOI	1.82 eV
Bi ₄ O ₅ I ₂	1.93 eV
Bi ₇ O ₉ I ₃	2.06 eV
Bi ₅ O ₇ I	2.80 eV

Los cristales de oxihaluros de bismuto pueden presentar diferentes arquitecturas, tales como nanopartículas, nanoláminas, plaquetas al azar (hojas o láminas), microesferas, estructura de flor, entre otros. Hasta la redacción de esta tesis, las láminas son las estructuras más estudiadas (Mera Benavides, 2014). De igual manera, la obtención de estructuras en tres dimensiones, principalmente microesféricas porosas autoensambladas ha dado lugar a nuevas morfologías con eficiencias superiores respecto a las láminas, en reacciones de degradación de contaminantes bajo irradiación visible. Lo anterior se atribuye a que ocurre un estrechamiento del *band gap*, al mismo tiempo que aumenta la superficie específica y la relación superficie-volumen (Zhang et al., 2007). Las condiciones de preparación de estos materiales, como pH, temperatura, precursores y métodos de síntesis, así como la utilización de surfactantes, han permitido el desarrollo de arquitecturas controladas con influencia significativa en la actividad fotocatalítica (López, 2013).

El etilenglicol usado como disolvente en la síntesis hidrotermal de los materiales BiOX ha demostrado ser apropiado para la obtención de microesferas, teniendo un comportamiento de plantilla, dirigiendo el crecimiento de las nanoplacas, e

induciendo el autoensamblaje para la formación de estructuras 3D (Meng & Zhang, 2016) (Figura 1.13). El mecanismo de formación de los oxihaluros de bismuto permite controlar tanto el crecimiento del cristal como la presencia del halógeno. Cuando se dispersan fuentes de bismuto y halógeno en la solución acuosa, los cationes Bi^{3+} reaccionan con el agua del medio para producir cationes $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ y H^+ . Entonces los aniones X^- se combinarán con los cationes positivos $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ para formar numerosos núcleos cristalinos pequeños de X-Bi-O-Bi-X . Los núcleos $[\text{X-Bi-O-Bi-X}]$ son posteriormente apilados por fuerzas de van der Waals. El comportamiento de ensamblaje, es decir, la velocidad de crecimiento y la orientación de la estructura cristalina se rigen también por las condiciones de reacción, tales como disolventes, impurezas, aditivos, temperatura y tiempo de reacción. El enlace covalente entre el Bi-O y la interacción débil de éste con el halógeno promueve la formación de estructuras estratificadas (Li et al., 2014).

La reacción química entre los cationes $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ y los aniones halogenuros es muy rápida, y controlar la velocidad de formación de la nucleación X-Bi-O-Bi-X es la clave cuando se quiere lograr la formación de láminas 2-D orientadas. Los aditivos ácidos pueden inhibir el crecimiento de cationes $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ y favorecer la reacción inversa, para mantener la forma iónica de precursores de bismuto (Lee et al., 2015). Otra alternativa es ralentizar la velocidad de liberación de los cationes Bi^{3+} y, por tanto, la velocidad de crecimiento de los cristales de BiOX . Los alcoholes se pueden coordinar con cationes Bi^{3+} para generar complejos de alcóxido, los cuales liberan lentamente al bismuto hacia el seno de la solución (Cao et al., 2014). Además, a mayor viscosidad del disolvente se puede controlar la velocidad de suministro y la movilidad de los precursores. Uno de los disolventes más utilizados, como ya se mencionó, es el etilenglicol por su alta viscosidad y la promoción de la formación de complejos alcóxidos (Li et al., 2014).

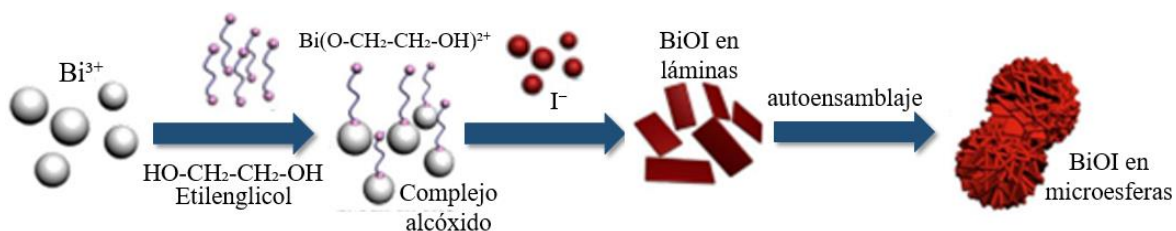


Figura 1.13. Mecanismo de la formación de microsferas de BiOI, (Li et al., 2014)

La síntesis de los compuestos puede conducir a diversos mecanismos y éste ha demostrado ser clave para determinar la morfología y composición de los materiales. Además de los métodos clásicos en estado sólido, que conducen a fotocatalizadores con tamaños grandes de partícula y áreas superficiales bajas (López, 2013). A este respecto, se han probado distintos métodos para la obtención de oxihaluros de bismuto, tales como la utilización de aluminio anodizado como plantilla para promover el crecimiento de nanotubos de BiOCl (Li et al., 2014), nanopartículas de BiOX por medio de microemulsiones inversas usando heptano, tensoactivos no iónicos y soluciones acuosas de sales (Henle et al., 2007), obtención de microesferas de BiOCl por método ultrasonido y el surfactante alcohol polivinílico (Mera Benavides, 2014), entre otros.

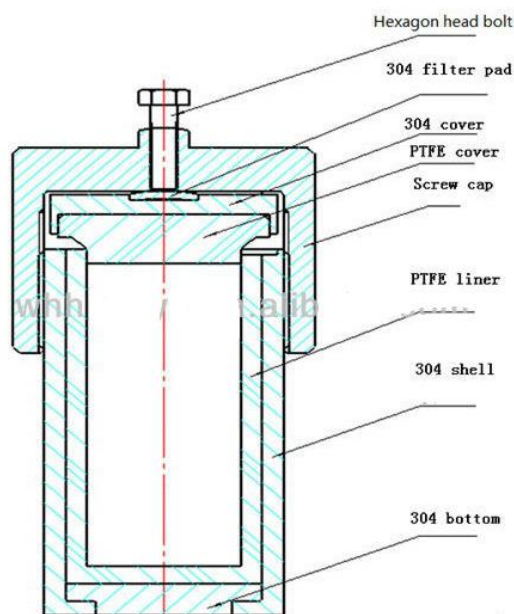


Figura 1.14. Esquema de autoclave para reacción solvotermal, (Rabenau, 1985)

El método solvotermal ha resultado ser sumamente útil para la síntesis de materiales oxihaluros de bismuto, debido a su versatilidad, pues es relativamente sencillo obtener diferentes morfologías al cambiar las condiciones de reacción (López, 2013). La síntesis solvotermal se refiere a una reacción heterogénea que tiene lugar en un medio líquido, (en caso de ser agua, recibe el nombre de hidrotermal) a presiones mayores a 1 atm, las cuales son alcanzadas fácilmente a temperaturas suaves por encima de los 100°C. La reacción ocurre en un recipiente de teflón sellado por una autoclave (Figura 1.14). En este reactor se propician las

condiciones críticas o subcríticas de temperatura, las cuales resultan en un aumento de la solubilidad y reactividad de los precursores y facilitan la cristalización del producto deseado (Rabenau, 1985). Una de las ventajas de este método para la obtención de oxihaluros de bismuto, es que permite el control de tamaño de partícula, así como morfología, a través de variaciones del pH, el disolvente, la temperatura de la reacción y el tiempo de la misma Cao et al., 2014).

1.5. Depósito de nanopartículas metálicas en la superficie de semiconductores

Existen diversas estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica de semiconductores, las cuales involucran añadir especies químicas con ciertas propiedades a su estructura a fin de modificar el valor de *band gap* del semiconductor y promover una eficiente separación del par hueco-electrón (Durán-Álvarez et al., 2015). Algunas de las estrategias seguidas se enuncian a continuación:

- Dopaje con metales o no metales: En este proceso, cargas bajas de metales o no metales son insertados en la red atómica del semiconductor, sustituyendo a algunos de los átomos del compuesto, o insertándose en los intersticios del cristal (Durán-Álvarez et al., 2015). En el caso de los oxihaluros de bismuto, se aprovecha la estructura de capas similar, disposición atómica y composición química para la incorporación de otros átomos de halógeno en su red, sustituyendo al halógeno inicial (Li et al., 2014).
- Construcción de heteroestructuras: Estas estructuras permiten la integración de las ventajas de diferentes componentes, lo que resulta en una mayor eficiencia fotocatalítica a la obtenida con el semiconductor sin modificar (Durán-Álvarez et al., 2014). Los oxihaluros de bismuto BiOI y BiOBr, al poseer una banda prohibida estrecha, además de ser semiconductores tipo *p*, es decir, portadores de huecos, pueden favorecer la separación de los portadores de carga al acoplarse con

semiconductores de tipo *n*, generadores de electrones, de banda prohibida ancha, tales como el TiO₂ o el ZnO (Li et al., 2014).

- Depósito de nanopartículas metálicas en superficie: El depósito de pequeñas cantidades de metales nobles en forma de nanopartículas sobre la superficie del semiconductor puede incrementar de manera importante su fotoactividad, al actuar estas nanopartículas como un co-catalizador. Esta mejora puede estar dada por el incremento en la movilidad de los portadores de carga negativa hacia la superficie del material, por el efecto de trampa de electrones, o por la expresión de la resonancia del plasmón de superficie (Patzke et. al., 2011).

A finales de la década de 1980, Haruta y colaboradores reportaron la actividad catalítica del oro nanométrico (< 5nm) soportado sobre óxidos metálicos en la reacción de oxidación del CO a bajas temperaturas (Zanella et al., 2002). Además de la oxidación del CO, se ha descubierto la eficacia de las nanopartículas de oro en reacciones relacionadas con el abatimiento de contaminación del aire, como la reducción de N₂O y de NO, la descomposición de ozono y la oxidación completa de hidrocarburos (Zanella 2012). Asimismo, se han mostrado resultados prometedores en la descontaminación del agua por el proceso de fotocatalisis heterogénea (Durán-Álvarez et al., 2015).

Las propiedades catalíticas de las nanopartículas metálicas de oro dependen de varios factores, tales como la naturaleza química del soporte, ya que es el responsable de captación del oxígeno. Los soportes reducibles como el TiO₂, el NiO o el CeO₂ estabilizan especies químicas a lo largo de la reacción por efectos de polarización o formación directa de enlaces O₂-nanopartícula-soporte (Schubert et al., 2001). Otro factor importante es la morfología y tamaño de la nanopartícula. En el primer caso, los soportes reducibles promueven una fuerte interacción soporte-nanopartícula confiriéndole una morfología hemisférica, la cual promociona la transferencia de carga del semiconductor a la nanopartícula (Widmann et al., 2010). Por otro lado, al disminuir el tamaño de las nanopartículas, la fracción de átomos en superficie respecto al volumen aumenta drásticamente (Zanella et al., 2006), transformando la estructura eléctrica de las nanopartículas, así como la aparición

de un mayor número de sitios de baja coordinación en la superficie (imperfecciones), responsables de la actividad catalítica (Schubert et al., 2001). Esto puede controlarse al elegir un método de síntesis adecuado.

Existen diferentes métodos para conseguir el depósito de nanopartículas de metales nobles en la superficie de un semiconductor. De forma general, suelen clasificarse en dos grupos: de arriba hacia abajo o *top-down* y de abajo hacia arriba o *bottom-up*. Los primeros consisten en la reducción de materiales macroscópicos a tamaño nanométrico, mientras que en los segundos se obtienen nanopartículas por condensación de átomos o moléculas en solución o fase gaseosa (Buschman and Miller, 2007). Entre los métodos de síntesis de arriba hacia abajo se encuentran la evaporación térmica, la ablación láser, el depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés), la implantación de iones, la pulverización catódica y la mecanosíntesis. Sin embargo, estos métodos requieren de instrumentación compleja, lo cual los hace costosos, por lo que, en general, se prefieren los métodos de abajo hacia arriba (Zanella 2012).

Los métodos de abajo hacia arriba suelen ser más efectivos que los de arriba hacia abajo además se tiene un mejor control sobre la forma y el tamaño, son más versátiles y se obtienen partículas más pequeñas (Durán-Álvarez et al., 2015). Estos métodos químicos usualmente propician la reducción química o electroquímica de átomos metálicos cargados positivamente, los cuales se encuentran en precursores iónicos o como átomos centrales en compuestos organometálicos. La reducción se lleva a cabo en presencia de un agente estabilizante, aunque también suelen emplearse fuentes de luz ultravioleta y visible, rayos γ , ondas ultrasónicas y microondas (Durán-Álvarez et al., 2014). Existen diversos métodos de arriba hacia abajo, tales como la impregnación, la co-precipitación, el depósito-precipitación, la adsorción iónica, el depósito de coloides y el depósito fotoquímico

El método más comúnmente empleado para la formación de nanopartículas metálicas en la superficie de semiconductores es el depósito-precipitación. Este método se basa en depositar iones del precursor de nanopartículas de metales (oro, plata, cobre, platino, níquel, etc.) sobre la superficie del semiconductor, aprovechando la carga superficial del material sólido. Posteriormente, los iones

depositados son fijados en la superficie del semiconductor mediante su precipitación empleando un agente basificante (Zhang et. al., 2003). Los agentes basificantes más utilizados son los hidróxidos como NaOH (método desarrollado por Haruta y colaboradores), y bases de retardo, que van modificando el pH gradualmente, tales como la urea (Zanella et al., 2002). Tras el depósito-precipitación, las nanopartículas de metales nobles se forman empleando un tratamiento térmico a temperatura y atmosfera controladas.

1.5.1 Efecto plasmónico

El fenómeno de resonancia superficial del plasmón (RPS, por sus siglas en inglés) se refiere a la oscilación coherente de los electrones de la banda de conducción del metal noble cuando se hace incidir un haz de luz cuya longitud de onda sea mayor al tamaño de la nanopartícula (Figura 1.15) (Burda et. al., 2005; Primo et al., 2011).

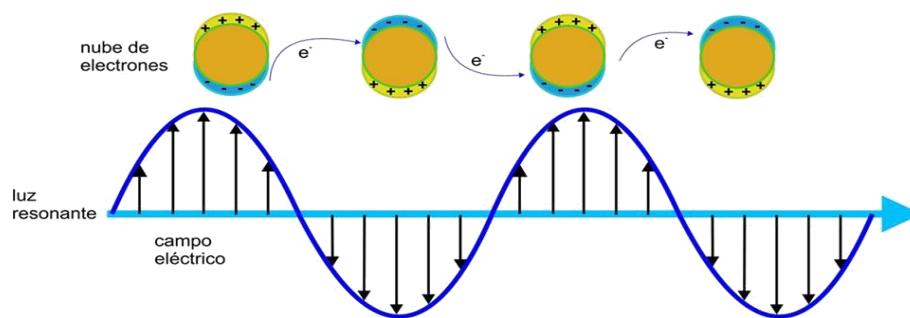


Figura 1.15. Esquema del fenómeno de resonancia superficial del plasmón (Durán-Álvarez et al, 2015)

En general, la forma, el tamaño, la disposición y la homogeneidad de las nanopartículas metálicas, así como la relación de carga entre las nanopartículas metálicas y el semiconductor tienen efectos significativos sobre la intensidad y la longitud de onda a la cual se expresa la resonancia de plasmón superficial (Durán-Álvarez et al., 2015). Diferentes metales nobles expresan la resonancia superficial del plasmón a diferentes longitudes de onda, tal y como se muestra en la Tabla 1.7. Las nanopartículas de oro son un caso excepcional, ya que presentan absorción tanto en el espectro visible como en el UV, debido a las transiciones electrónicas de las bandas 5d hacia las bandas 6sd (Durán-Álvarez et al., 2014).

Tabla 1.7. Longitudes de onda de banda del plasmón para diferentes metales (Durán-Álvarez et al., 2015)

Metal	Longitud de onda
Oro	552 nm
Plata	480 nm
Cobre	578 nm
Platino	420 nm
Níquel	400 nm

Cuando las nanopartículas metálicas son irradiadas a longitudes de onda correspondientes a la banda del plasmón, los electrones en la banda de conducción del metal son excitados y pueden migrar hacia la banda de conducción del semiconductor, o bien, reducir a las especies químicas adsorbidas en la superficie de la nanopartícula (Figura 1.16) (Durán-Álvarez et al., 2014).

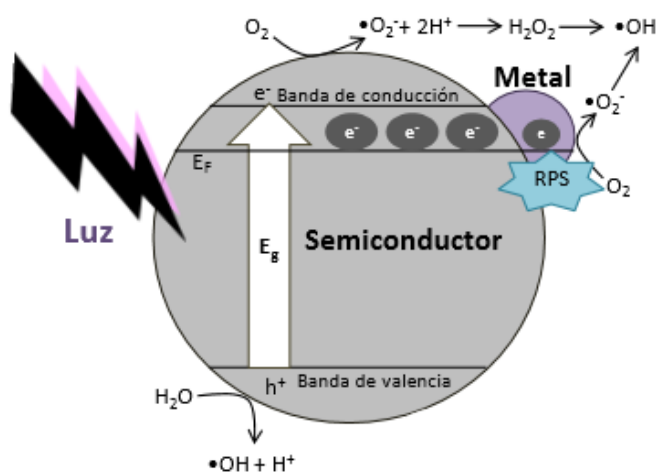


Figura 1.16. Esquema del proceso de fotocatalisis en semiconductores modificados en superficie con nanopartículas metálicas (Durán-Álvarez et al., 2015)

1.5.2 Efecto de trampa de electrones

Además de presentar los efectos de la resonancia superficial del plasmón, otro fenómeno que aumenta la actividad fotocatalítica de los materiales modificados en superficie con nanopartículas metálicas es la capacidad de estas nanopartículas de funcionar como una trampa de electrones. El funcionamiento de dicha trampa se basa en la atracción de los electrones foto-formados desde la superficie del semiconductor hacia la banda de conducción de las nanopartículas metálicas, al mismo tiempo que la barrera de Schottky es creada en la hetero-unión de los materiales sólidos, impidiendo el regreso de los electrones hacia el semiconductor

y previniendo con ello la recombinación del par hueco-electrón (Subrahmanyam et al., 2012). El fundamento del efecto de trampa de electrones se halla en el cambio en el nivel de Fermi que existe entre el semiconductor y las nanopartículas del conductor, el cual disminuye la diferencia de potencial entre el nivel de Fermi y la banda de conducción del semiconductor. Esto facilita la acumulación de electrones en el metal noble y eleva el nivel de Fermi muy cerca de la banda de conducción del semiconductor hasta llegar a un nuevo estado de equilibrio (Figura 1.17) (Subramanian et al., 2004).

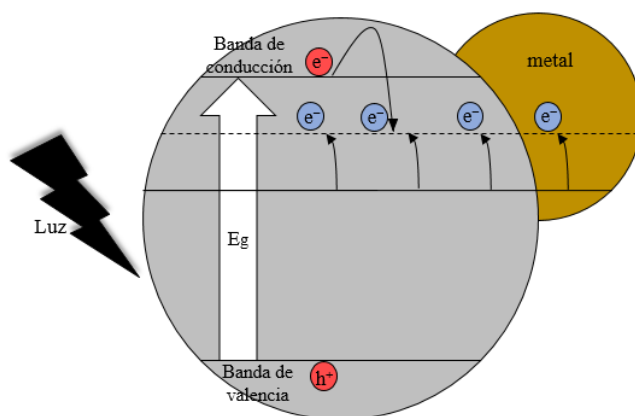


Figura 1.17. Equilibrio de carga en el nivel de Fermi de un semiconductor modificado en superficie (Durán-Álvarez et al, 2015)

Hasta el momento de redacción de esta tesis, se ha realizado un considerable número de estudios de modificación en superficie de oxihaluros de bismuto con nanopartículas de plata metálica, a través del método de fotodepósito. Estos materiales han probado ser eficientes en la degradación de contaminantes orgánicos en agua y en la producción de hidrógeno por rompimiento de la molécula de agua (Cheng et al., 2014). No obstante, la modificación con nanopartículas metálicas de oro se encuentra aún inexplorada.

Hu y colaboradores determinaron la degradación de fluoxetina, utilizando como catalizador TiO_2 en fase rutilo, anatasa y P25 bajo irradiación UV (264 a 365 nm). En estas pruebas se demostró que el rutilo presenta mayores porcentajes de degradación, ligeramente superior a lo obtenido por fotólisis con luz UV, mientras que la fase anatasa y P25 no muestran actividad fotocatalítica, mostrando un 10% y 15 % menor de remoción de la molécula, respectivamente (Hu et al., 2012).

Hipótesis

1. Dado el bajo valor de banda prohibida que presentan los oxihaluros de bismuto, estos materiales serán eficientes para la degradación y mineralización en agua del fármaco fluoxetina empleando irradiación con luz visible.
2. El depósito de nanopartículas de oro metálico sobre los materiales oxihaluros de bismuto incrementará la actividad fotocatalítica de los materiales para la degradación de fluoxetina en agua bajo irradiación UV-C y visible.

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar diferentes especies de oxiyoduros de bismuto y modificarlos en superficie con nanopartículas metálicas de oro para ser usados como fotocatalizadores en la degradación de un fármaco en agua, empleando para ello tanto luz UV como luz visible.

Objetivos particulares

- Sintetizar materiales oxiyoduros de bismuto con diferentes cargas de yodo.
- Caracterizar a los diferentes oxiyoduros de bismuto para cuantificar la inserción de los átomos de yodo.
- Modificar a los materiales de oxiyoduro de bismuto mediante el depósito de nanopartículas metálicas de oro.
- Determinar la eficiencia fotocatalítica de los oxiyoduros de bismuto modificados y sin modificar en superficie, monitoreando para ello la degradación y mineralización de un fármaco en agua.

Alcances

1. Para este trabajo se estudió la degradación y mineralización de la molécula orgánica fluoxetina.
2. La modificación en superficie de los oxiyoduros de bismuto se realizará empleando una carga de nanopartículas de oro del 1% en peso.

1. Metodología

Los catalizadores de interés en este trabajo son los oxiyoduros de bismuto, sus diferentes especies, como $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ y principalmente el BiOI , así como sus variantes estructurales. En este capítulo se detalla el método que se siguió para obtener cada uno de los materiales. Del mismo modo se describe el procedimiento para la modificación en superficie de los materiales mediante el depósito de nanopartículas metálicas de oro. También se describen las técnicas de caracterización físicas, químicas y ópticas, así como las pruebas de actividad fotocatalítica realizadas a los materiales. La actividad fotocatalítica del material fue seguida a través de la degradación y mineralización del fármaco fluoxetina en agua pura.

1.6. Obtención de los oxiyoduros de bismuto

La síntesis de los oxiyoduros de bismuto se llevó a cabo vía el proceso solvotermal, en el cual se alcanzan grandes presiones a bajas temperaturas, permitiendo la cristalización de forma controlada y homogénea (Rabenau, 1985). Para obtener las especies de oxiyoduros deseadas se variaron condiciones del proceso tales como el disolvente, la temperatura de preparación, la concentración de los reactivos y el tiempo de reacción.

En todos los casos, los precursores del oxiyoduro fueron las sales $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (pureza $\geq 98\%$ Sigma-Aldrich) y KI (pureza $\geq 99\%$, Vetec). Los disolventes utilizados fueron etanol (puro, Sigma-Aldrich), etilenglicol ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), glicerol ($\geq 99.5\%$, Sigma) y agua (tridestilada, Meyer). La reacción se llevó a cabo empleando una autoclave de 150 ml de capacidad.

Para la obtención del material $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ se pesaron 4.85 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, los cuales se disolvieron en 50 ml de agua (disolución 1). Por otro lado, se disolvió 1.2 g de NaOH en 50 ml de agua (disolución 2). Las dos disoluciones se mezclaron hasta formar una suspensión blanca a la cual se le agregó una disolución de 0.664 g de KI en 4 ml de agua. Esta mezcla se agitó durante media hora, para posteriormente traspasarse a la autoclave, la cual se calentó a 180°C durante 24 horas. (Cui et al., 2016).

Para la síntesis del material $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ (Xiao et al., 2014), $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ y BiOI (Liu et al., 2013) se pesaron 1.1642 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y se disolvieron en 115 mL de etilenglicol, glicerol y etanol, respectivamente. Posteriormente, se añadió lentamente una disolución de 0.3984 g de KI en 5 ml de agua. La mezcla resultante se agitó durante 30 min. Por último, se llevó a la autoclave para ser calentado, en el primer caso a 150 °C y en el resto a 130 °C durante 12 horas. En el caso del material BiOI , se buscó la orientación del cristal en el plano 001, para lo cual no se empleó el tratamiento hidrotermal y la solución se dejó en agitación durante 60 min (Liu et al., 2013).

Para conseguir microesferas del material BiOI se siguieron dos métodos. En ambos casos se pesó 2.9104 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y se disolvió en 60 ml de etilenglicol y a esta disolución se añadió, gota a gota, una disolución de 0.996 g de KI en 60 ml de etilenglicol. La mezcla se agitó durante 30 min a temperatura ambiente. Al término de este lapso, la mezcla resultante se traspasó a la autoclave. En el primer caso se llevó a 160 °C durante 12 horas (Qin et al., 2013), mientras que en el segundo caso se llevó a una temperatura de 126 °C por 18 horas. (Mera Benavides, 2014).

Para todas las reacciones de síntesis, al término del proceso, se realizaron lavados con una solución 1:1 etanol-agua y a continuación con únicamente agua hasta eliminar residuos de los precursores y de disolvente. Una vez concluidos los lavados, los materiales se secaron a 80 °C en un horno de vacío VDO-650 (0.08 MPa) durante 3 horas y se almacenaron en viales ámbar dentro de un desecador con vacío.

1.7. Depósito de nanopartículas metálicas de oro

Para el depósito de nanopartículas de oro sobre los materiales sintetizados se empleó el método de depósito-precipitación con urea, desarrollado por Zanella et al. (2002). Las cantidades aquí mostradas son para la obtención de un gramo de soporte, modificado en superficie con 1% en peso de oro metálico. El precursor de oro fue $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.9\%$, Aldrich).

Para llevar a cabo este procedimiento, se pesaron 0.3050 g de urea (relación molar 1:100 respecto al Au) y 0.02 g de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. El ácido cloroaúrico se

disolvió en 12.6 ml de agua tridestilada (conservando una concentración de Au en el medio de 4.02×10^{-3} M). La solución fue entonces llevada al reactor DPU (Figura 2.1), donde se mantuvo una temperatura de reacción de 80°C, empleando un recirculador de agua conectado al reactor. El reactor de DPU se cubrió con aluminio, para evitar el paso de luz. La reacción se llevó a cabo a 80°C durante 16 horas usando agitación constante.

Al finalizar el tiempo de reacción, la temperatura se llevó hasta los 50°C. La fase sólida entonces se separó por centrifugación a 10,500 rpm por 5 min. Tras la centrifugación, la fase líquida fue separada del sólido y el pH se midió en el sobrenadante, empleando un potenciómetro. El sólido se lavó 4 veces, utilizando 100 ml de agua por cada gramo de material, y agitando durante 10 min en cada lavado. Para cada uno de los ciclos de lavado, se registró el pH del sobrenadante. Al final de los ciclos de lavado, el producto se secó a 80°C en un horno de vacío VDO-650 (0.08 MPa) durante 2.5 horas. El polvo seco se almacenó viales de vidrio ámbar al vacío.



Figura 2.1. Sistema de reacción de depósito-precipitación con urea (DPU)

La formación de las nanopartículas metálicas se llevó a cabo a través de un tratamiento térmico. Para este proceso, se colocó el material modificado en superficie seco (600 mg) en un reactor tubular (en forma de U) dentro de un horno. Posteriormente, se programó una rampa de calentamiento de 2°C por minuto, hasta alcanzar la temperatura de 200°C, la cual se mantuvo por un periodo de 2 horas. Durante el tratamiento térmico se suministró una corriente de aire a una velocidad

de 600 ml/min. Finalmente, el material se dejó enfriar a temperatura ambiente y se almacenó en viales ámbar bajo condiciones de vacío.

1.8. Caracterización física

1.8.1. Identificación de fases cristalinas por difracción de rayos X

La identificación de las diferentes especies de oxioduros y la determinación de la fase cristalina se realizó empleando la técnica de difracción de rayos X en polvos. Para este análisis se empleó un equipo Bruker-AXS, modelo D8 Advance, con radiación Cu-K α a una longitud de onda de 1.5406 Å. Este equipo está ubicado en Laboratorio de rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. El análisis de muestra se realizó en una ventana de 10 a 70° de 2 θ , con un paso de 0.02°.

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

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X ($\lambda=0.15406$ nm), K es la constante de Scherrer ($K = 0.94$), θ es el ángulo de difracción de rayos X, β es el ancho del pico de mayor intensidad a la mitad, después de restar la ampliación del instrumento. (Monshi et al., 2012)

1.8.2. Espectroscopia Raman

La confirmación de la fase cristalina de los materiales sintetizados se llevó a cabo por la técnica de espectroscopia Raman, para lo cual se empleó un equipo Witec, acoplado a un microscopio cofocal CMI (Figura 2.2), en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM. El análisis se realizó usando un láser de 532 nm, a una potencia de 20.0 μ W, 10 acumulaciones y 5 intervalos de tiempo.



Figura 2.2. Microscopio de fuerza atómica para técnica Raman

1.8.3. Determinación del área superficial específica BET

La determinación del área superficial específica de los materiales sintetizados se realizó mediante el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET) de adsorción de nitrógeno, utilizando un equipo Autosorb-1 Quantachrome Instruments, situado en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM. Para este procedimiento se pesaron 200 mg de muestra, los cuales fueron secados y desgasificados al vacío a temperatura ambiente durante 24 horas. El análisis de adsorción-desorción de nitrógeno se realizó posteriormente a una temperatura de -196°C .

1.8.4. Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido

Este análisis se efectuó utilizando un equipo JSM 5600-LV (Figura 2.3), ubicado en el Laboratorio Central de Microscopía en el Instituto de Física de la UNAM. El equipo se operó a 20 kV, equipado con una sonda de microanálisis de dispersión de rayos X (EDS), la cual fue operada a un voltaje de aceleración de 20 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 EDS.



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

1.9. Caracterización química

1.9.1. Composición química por ICP-OES

La determinación de la carga de oro depositada sobre los oxioduros de bismuto se determinó mediante el análisis elemental por la técnica ICP-OES. La preparación de la muestra consistió en someter 50 mg del material semiconductor a un proceso de digestión con 5 ml de ácido nítrico concentrado en un tubo de teflón de 50 ml de capacidad, y aplicando una presión máxima de 20 bar. El ciclo de digestión asistida se efectuó en un equipo de microondas EPA 30151 A, programado con una rampa de temperatura de 5°C durante 5.5 minutos, hasta alcanzar los 175°C; esta temperatura se mantuvo durante 4 minutos y medio, para después dejar enfriar durante 30 minutos. La muestra digerida se filtró y se llevó a una disolución de ácido nítrico 5% v/v. Finalmente, se realizó el análisis de composición elemental en un equipo Optima 8300, utilizando una curva de calibración de oro en ácido nítrico al 5% v/v.

1.9.2. Determinación de especies químicas por XPS

La determinación de las especies químicas en los materiales sintetizados se realizó empleando la técnica de fotoespectroscopia de rayos X (XPS, por sus siglas

en ingles). El equipo usado fue un espectrómetro SPECS de última generación, ubicado en el laboratorio de XPS de alta resolución del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM (Figura 2.4).



Figura 2.4. Equipo de fotoespectroscopia de rayos X

Las muestras se colocaron en cintas de carbono, mismas que fueron fijadas a una placa de cobre como soporte en un portamuestras. Entonces, se introdujo el portamuestras en un sistema de vacío durante 12 horas, hasta que la presión fue estable. Por último, el análisis se realizó en una cámara en la que las muestras fueron bombardeadas con un haz de electrones de 15 kV, provenientes de un cátodo de aluminio. El análisis se realizó durante 90 minutos.

Los espectros de baja resolución fueron inicialmente recolectados para dilucidar los elementos presentes en la muestra. Posteriormente, los espectros de alta resolución se obtuvieron en las ventanas de cada elemento en un rango de 5 eV y con un paso de 0.5 eV.

1.10. Caracterización óptica

1.10.1. Determinación de la absorción por fotoespectroscopia UV-visible

Los espectros de absorción de los oxioduros de bismuto y su valor de banda prohibida se obtuvieron vía fotoespectroscopia UV-visible, por la técnica de reflectancia difusa. Esta caracterización se realizó utilizando un espectrofotómetro Cary 5000 de la marca Agilent Technologies (Figura 2.5), en un rango de longitud de

onda de 200 a 800 nm. Para la determinación del valor de banda prohibida se utilizó la aproximación de Kubelka-Munk (Murphy, 2007), representada en la Ecuación 2.2.

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ecuación 2.2}$$



Figura 2.5. Espectrofotómetro UV-Visible

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

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

1.10.2. Espectroscopia de catodoluminiscencia

Para este análisis se empleó un equipo JEOL JIB 4500, localizado en el Laboratorio de Nanocaracterización en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM (Figura 2.6). A través de esta caracterización se resolvió cualitativamente el grado de recombinación del par hueco-electrón en los diferentes oxyoduros de bismuto modificados en superficie y sin modificar. Para realizar las mediciones de catodoluminiscencia, las muestras se colocaron en una cámara de vacío y fueron irradiadas con fotones de alta energía. La medición de la emisión de luminiscencia se realizó en un intervalo de 400 a 800 nm.



Figura 2.6. Equipo de catodoluminiscencia

1.11. Pruebas de actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se evaluó midiendo el porcentaje de degradación y mineralización de la molécula modelo fluoxetina hidroclicada, tras 5 horas de irradiación con luz UV-C y visible. Para cada prueba, se preparó una disolución de 250 ml con una concentración de 30 ppm de fluoxetina en agua (tridestilada, de la marca Meyer). La reacción de fotocátalisis se llevó a cabo en un reactor de vidrio de doble cara, con capacidad de 250 ml. El reactor se conectó a un recirculador de agua con temperatura programada a 25 °C, para mantener condiciones de reacción constantes. Durante toda la reacción se suministró una corriente de aire, con un flujo constante de 100 ml/min, garantizando una saturación completa de oxígeno en el sistema. Antes de agregar el catalizador, se tomó una muestra de la disolución de inicio, enseguida se adicionaron 125 mg del catalizador probado y se mantuvo una agitación constante por media hora en oscuridad, con el fin de alcanzar el equilibrio de adsorción de la molécula modelo en la superficie del material. Transcurrido ese tiempo, se encendió la fuente de luz y muestras de 8 ml fueron tomadas tras 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 y 300 minutos de irradiación. Todas las muestras fueron pasadas a través de una membrana de nitrocelulosa con un diámetro de poro de 0.22 μm , para posteriormente ser analizadas con el fin de determinar tanto la concentración

remanente de fluoxetina como el contenido de carbono orgánico total a lo largo de la reacción.

1.11.1. Pruebas con fotocátalisis empleando luz UV-C

La reacción de fotocátalisis se llevó a cabo colocando en suspensión 125 mg del catalizador probado en la disolución de fluoxetina. La radiación UV-C fue suministrada por una lámpara UV Pen-Ray de 12.5 W, con longitud de onda de emisión primaria de 254 nm, sumergida dentro de la disolución y protegida por una funda de cuarzo (Figura 2.7).



Figura 2.7. Sistema de reacción fotocatalítica con luz UV

1.11.2. Pruebas de fotocátalisis empleando luz visible

El desempeño fotocatalítico de los materiales sintetizados se evaluó mediante la degradación y mineralización fotocatalítica de fluoxetina al irradiar la suspensión con luz visible, la cual fue provista por una lámpara de Xenón PHILLIPS de 25 W, con un rango de longitud de onda de 330 a 800 nm. La lámpara fue colocada por encima del reactor de fotocátalisis (Figura 2.8).

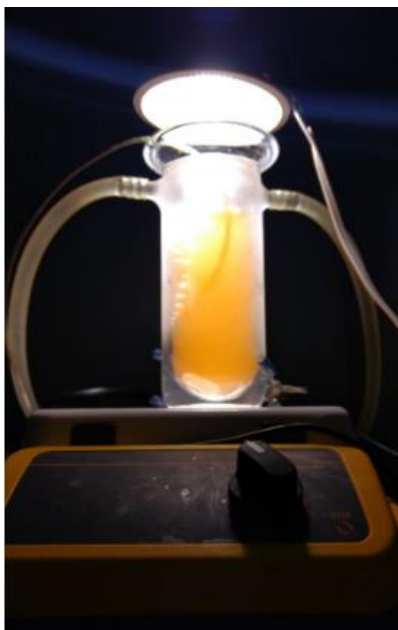


Figura 2.8. Sistema de reacción fotocatalítica con luz visible

1.11.3. Análisis instrumental

Degradación

La descomposición de fluoxetina no fue posible seguirla por HPLC-MS debido a que no se contaba con la columna adecuada, por lo que se determinó mediante espectrofotometría UV. Esta técnica se basa en la radiación absorbida por la molécula objetivo a una determinada longitud de onda. La radiación absorbida por la muestra se traduce en la concentración del analito a través de una curva de calibración, utilizando la Ley de Lambert & Beer (Ecuación 2.3).

$$A = \epsilon lC \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde A, es la radiación absorbida por el compuesto, l es el espesor de la celda, C la concentración del analito y ϵ es el coeficiente de absortividad molar, es decir, la fuerza con la que una especie química absorbe radiación a una longitud de onda dada, es una propiedad intrínseca de cada especie y se expresa en unidades de cantidad de materia entre volumen [mol/L]. Éste último es el parámetro que permite la utilización de la curva de calibración para determinar una concentración conociendo únicamente la absorbancia de la muestra.

Para realizar las mediciones, primero se determinó la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción de la molécula, realizando un barrido en un rango de longitudes de onda de 800 a 200 nm. No fue posible encontrar el máximo debido a que se ubica a menor longitud de onda, sin embargo la fluoxetina absorbe en el UV a 227, 264, 268 y 275 nm. En esa región se encontró un máximo correspondiente a 226 nm, consistente con lo reportado por Kwon & Armbrust (2006) (Figura 2.9) con una relación lineal a la concentración.

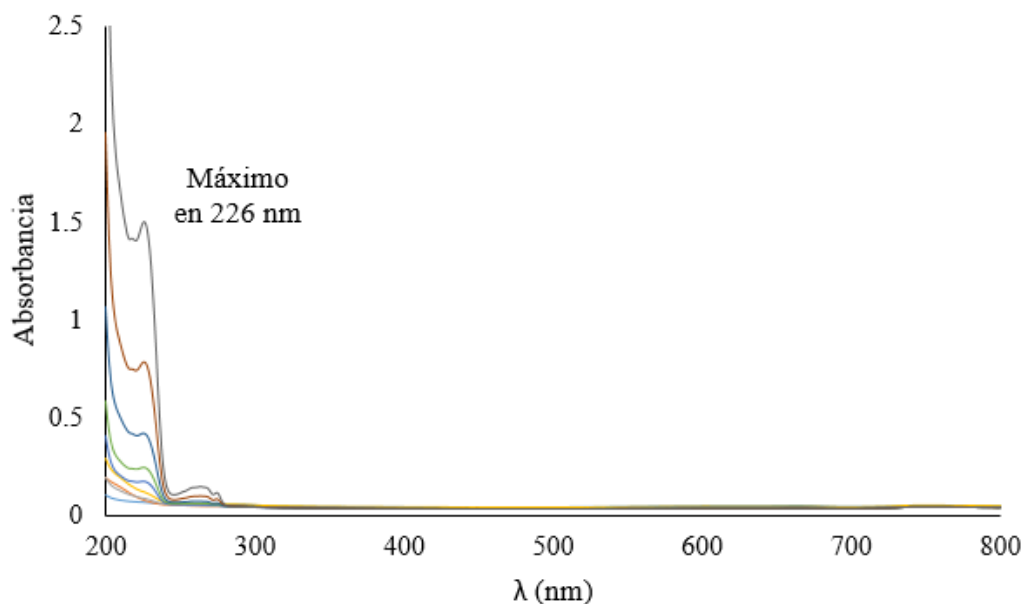


Figura 2.9. Espectro de absorción de fluoxetina en una reacción de degradación fotocatalítica

Para la curva de calibración se prepararon diferentes disoluciones de concentración conocida de fluoxetina, a saber: 0.1, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 10.0, 20.0 y 40.0 ppm, partiendo de una disolución stock de 0.0100 g de fluoxetina hidroclicóric, grado analítico, en un volumen final de 50 ml. Después, se tomó el valor de la absorción de cada disolución a una longitud de onda de 226 nm y se construyó una gráfica asignando como variable dependiente a la concentración del analito, y como variable independiente la respuesta del equipo (absorbancia). Utilizando la ley de Lambert & Beer se determinó la relación lineal entre la respuesta del equipo y la concentración del analito, realizando un análisis estadístico de regresión lineal, con la cual se pudo obtener el coeficiente de absorción molar, dado por el valor de la pendiente (Figura 2.10).

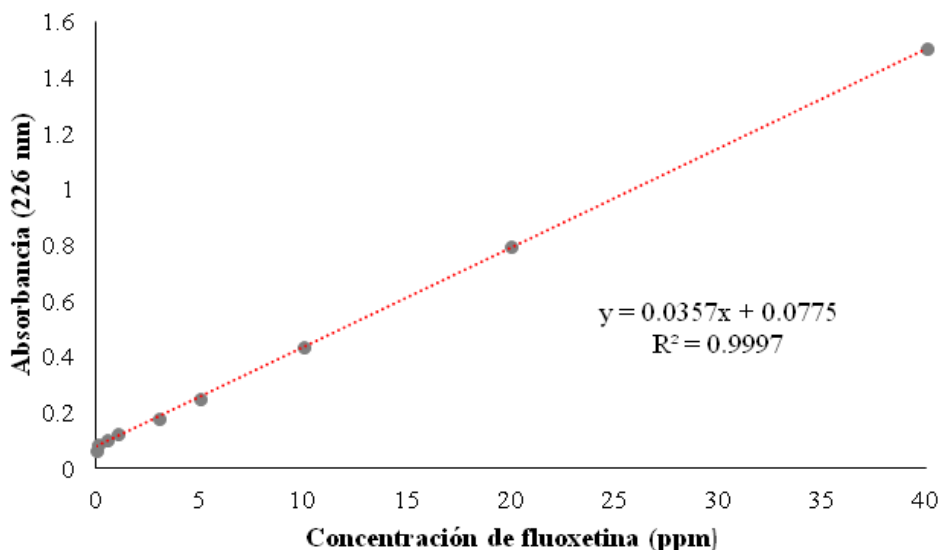


Figura 2.10. Curva de calibración de fluoxetina obtenida por espectrofotometría UV-vis

Para el análisis de las muestras se colocó un volumen de aproximadamente 5 mL en una celda de cuarzo de 1 cm de ancho de paso óptico. Las mediciones se realizaron de menor a mayor concentración y se tomó el valor de la absorbancia a 226 nm. Por último, se determinó la concentración utilizando la ecuación de Lambert & Beer (Ecuación 2.4).

$$C = \frac{A - b}{\epsilon l} = \frac{A - 0.0775}{(0.03557)} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Todas las mediciones se llevaron a cabo en el espectrofotómetro Cary 5000 de la marca Agilent Technologies (Figura 2.5).

Mineralización

La tasa de mineralización de la fluoxetina se determinó mediante la medición del carbono orgánico total en las muestras tomadas a lo largo de la reacción. El instrumento utilizado para este propósito fue un analizador de carbono y nitrógeno TOC-LCSH/CPH de la marca Shimadzu. Para el análisis, las muestras se colocaron en el automuestreador del equipo (Figura 2.11), donde una jeringa de alta precisión extrajo cada muestra y la condujo a una cámara de combustión, en la que pasa una corriente de aire extrapuro; allí se encuentra el catalizador de Pt.



Figura 2.11. Analizador de carbono orgánico total TOL-L-Shimadzu. LUNA, CCADET.

El carbono en la muestra fue catalíticamente calcinado a 680°C, en presencia de aire, produciendo CO₂, por la completa oxidación del carbono presente en la muestra. El CO₂ generado fue cuantificado en un detector de infrarrojo (NDIR) acoplado al equipo. Esta medición proporcionó la cantidad de carbón total por medio de la comparación con una curva patrón previamente cargada, utilizando como estándar primario biftalato de potasio (C₈H₅KO₄). Conjuntamente, el equipo realizó una cuantificación del carbono inorgánico, al hacer reaccionar una alícuota de la muestra con HCl 1N y enseguida burbujear con aire. El CO₂ liberado fue llevado al detector NDIR. En este caso, la curva de calibración fue preparada utilizando carbonato y bicarbonato de sodio (Na₂CO₃ y NaHCO₃) como estándares. El carbono orgánico total fue calculado como la diferencia entre el carbono total y el carbono inorgánico, de acuerdo a la Ecuación 2.5. Donde TOC, por sus siglas en inglés, es el carbono orgánico total, TC, por sus siglas en inglés, es el carbono total, y IC, por sus siglas en inglés, es el carbono inorgánico total, cada uno dado en mg/L.

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

A partir de la concentración de carbono orgánico obtenida a lo largo de la reacción, fue posible calcular el porcentaje de mineralización de la molécula, pues

al realizarse la reacción en agua tridestilada, los cambios observados en el contenido de carbono orgánico se ha asegurado que correspondan solamente a la mineralización de fluoxetina. La tasa de mineralización se calculó mediante la Ecuación 2.6:

$$\% \text{Mineralización} = \frac{\text{TOC}_{\text{inicial}} - \text{TOC}_{\text{final}}}{\text{TOC}_{\text{inicial}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.6}$$

2. Resultados y discusión

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en la experimentación, junto con una discusión basada en la comparación de los resultados obtenidos con lo reportado en la literatura y las posibles causas del comportamiento encontrado. Asimismo, se lanzan algunas hipótesis para explicar los resultados y se proponen perspectivas para futuros trabajos. Inicialmente, se presentan los resultados de la caracterización física, química y óptica de los materiales oxioduros de bismuto con diferentes cargas de yodo, junto con lo observado para los materiales modificados en superficie por el depósito de nanopartículas de oro metálico. Posteriormente, se presentan los resultados de degradación y mineralización fotocatalítica del compuesto fluoxetina, empleando tanto luz UV-C como UV-A/visible. A partir de estos ensayos se seleccionó al material más activo y se trató de explicar, con base en las caracterizaciones, los resultados obtenidos.

3.1. Obtención de los diferentes oxioduros de bismuto

Primeramente, se sintetizaron los oxioduros de bismuto variando la carga de yodo en su estructura, para lo cual se emplearon diferentes disolventes como medio de reacción. Tras las diferentes síntesis se observó un cambio en la coloración de los materiales obtenidos, el cual era esperado, pues es sabido que la variación en la carga de yodo resulta en cambios de la absorción de luz por parte de los polvos. El cambio en el color de los materiales refleja diferencias en la carga del halógeno como agente dopante (Figura 3.1), y esto a su vez implica un cambio en la fase cristalina, como se verá a continuación.

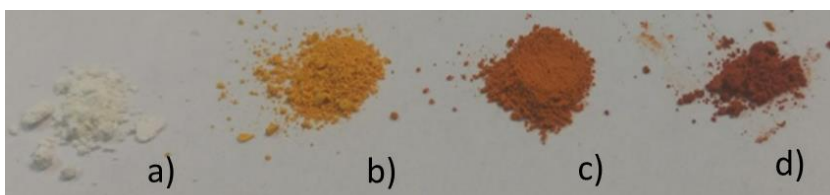


Figura 3.1. Materiales oxioduros de bismuto a) $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$, c) $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ y d) BiOI

En particular, en el caso del material BiOI , se presentó una variación en el color, de naranja, en el caso de las microesferas, obtenidas por el método solvotermal a

126°C y 160°C, a rojo intenso, perteneciente a la estructura en plaquetas con cristales orientados.

Por otro lado, al hacer la modificación en superficie con las nanopartículas metálicas de oro, el único caso en el cual se observó un cambio de coloración fue en el material Bi₅O₇I, ya que al tratarse de un material blanco, el espectro de absorción se ve modificado por la expresión de la resonancia del plasmón de superficie de las nanopartículas de oro después del tratamiento térmico, presentando el violeta característico. El resto de los materiales no presentaron una variación en su coloración, probablemente por tratarse de materiales coloridos.

3.2. Caracterización física de los materiales

3.2.1. Difracción de rayos X

El análisis mediante difracción de rayos X se utilizó para conocer la fase cristalina de los oxioduros de bismuto y para determinar el tamaño del cristal formado. En la Figura 3.2 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos para el material BiOI sintetizado bajo diferentes condiciones, especificadas en la Tabla 3.1. Los patrones de difracción observados para los materiales corresponden a la fase cristalina tetragonal, sin impurezas, con exposición en los planos {012} y {110}.

Tabla 3.1. Condiciones de síntesis de los materiales BiOI

Material	Disolvente	Hidrotermal	Temperatura	Tiempo	Difractograma	Fase	Orientación
BiOI so	Etanol	No	20°C	30 min	3.2 a)	Tetragonal	sin orientar
BiOI {001}		Si	130°C	12 h	3.2 b)	Tetragonal	001
BiOI-T126	Etilenglicol	Si	126°C	18 h	3.2 c)	Tetragonal	sin orientar
BiOI-T160		Si	160°C	12 h	3.2 d)	Tetragonal	sin orientar

Los materiales que presentaron una mayor cristalinidad resultaron ser aquellos sintetizados con etanol, el solvente de menor viscosidad. Por otro lado, la orientación {001} del material BiOI fue obtenida a través de la síntesis sin calentamiento solvotermal, siendo esta la orientación espontánea, la cual reporta una mayor actividad catalítica (Li et al., 2014). Al suministrar el tratamiento solvotermal durante la síntesis, se observó una notable disminución en la intensidad de la señal correspondiente al plano {001}, mientras que aumentó la exposición de los planos {012} y {110}. Por lo que se puede concluir que la vía solvotermal no es

en ningún caso el método adecuado para la obtención del material BiOI con cristales orientados en la cara {001}.

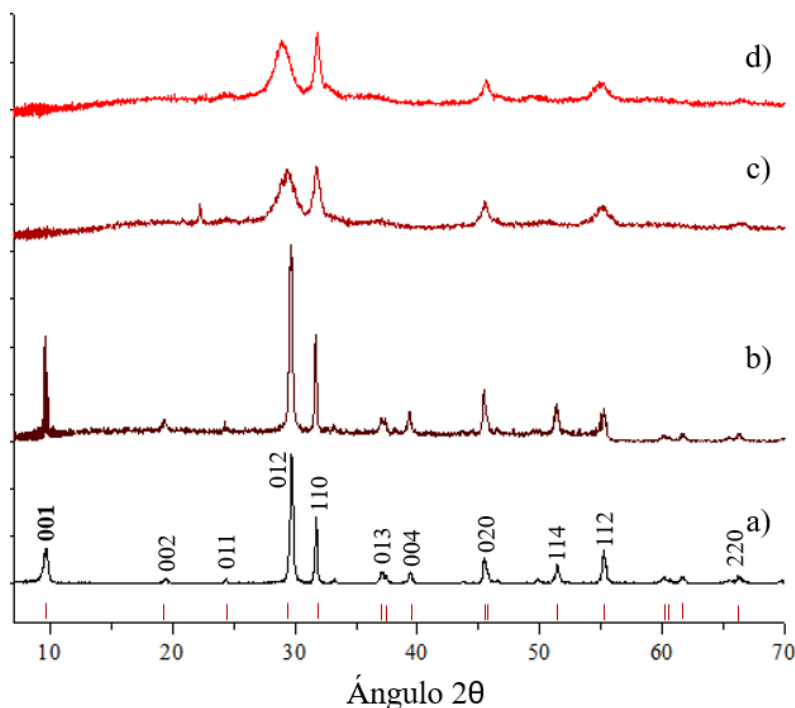


Figura 3.2. Patrones de difracción de los materiales a) BiOI sin tratamiento hidrotermal, b) BiOI orientado en {001}, c) BiOI hidrotermal (126°C) y d) BiOI hidrotermal (160°C)

A partir del uso del método de síntesis hidrotermal con variación en la temperatura de tratamiento fue posible obtener microesferas, las cuales mostraron una caída en el grado de cristalización y de orientación del cristal. Al ocurrir la unión de varios cristales orientados para la formación de las microesferas, la orientación de los cristales desapareció. Esto puede explicarse por el mecanismo de ensamblaje de las placas orientadas para la obtención de las estructuras tridimensionales, el cual disminuye la exposición de los planos ya mencionados, ocasionando un ensanchamiento en las señales de difracción.

Los difractogramas mostrados en la Figura 3.3 dan cuenta de la cristalización de los oxyoduros de bismuto con deficiencia de halógeno en su estructura. Cada material presenta una fase cristalina característica. Cabe señalar que la síntesis realizada con diferentes disolventes, si bien resulta en una alta proporción de la

especie deseada, también presenta impurezas de otros oxioduros de bismuto, lo cual ocurrió con los materiales $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ y $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$. En el primer caso, se observaron impurezas de BiOI , mientras que en el segundo material se encontraron trazas de $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$. En contraste, el difractograma del material $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ no presentó impurezas, además de observarse una alta cristalinidad. La Tabla 3.2 muestra las condiciones de síntesis de los materiales de oxioduros de bismuto con deficiencias de halógeno.

Tabla 3.2. Condiciones de síntesis de los materiales oxioduros de bismuto con diferentes métodos de síntesis y cargas de halógeno

Material	Disolvente	Temperatura	Tiempo	Difractograma	Estructura	Fase
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$	Glicerol	130°C	12 h	3.3c	$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ / BiOI	Monoclínica/ Tetragonal
$\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$	Etilenglicol	150°C	12 h	3.3b	$\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ / $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$	Tetragonal/ Monoclínica
$\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$	Agua	180°C	24 h	3.3a	$\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$	Monoclínica

Las impurezas encontradas en los materiales con deficiencia de halógeno se pueden asociar al método de síntesis, ya que éste resulta altamente sensible a la temperatura y al tiempo de reacción. Además, los disolventes utilizados en ambos casos presentan propiedades similares, como lo es su viscosidad y la formación de complejos alcóxido con el bismuto (Li et al., 2014).

Para todos los materiales sintetizados fue imposible realizar refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld, debido a que los materiales se mostraron inestables a la exposición prolongada de rayos X, observándose un cambio de coloración asociada a la descomposición de compuesto. Para el cálculo de tamaño promedio de cristal se utilizó la ecuación de Scherrer (Ecuación 2.1). Los parámetros de la ecuación fueron obtenidos a partir de los picos de mayor intensidad en cada difractograma, los cuales fueron ajustados a una función gaussiana. A partir de ello se obtuvo la altura y el ancho de las señales.

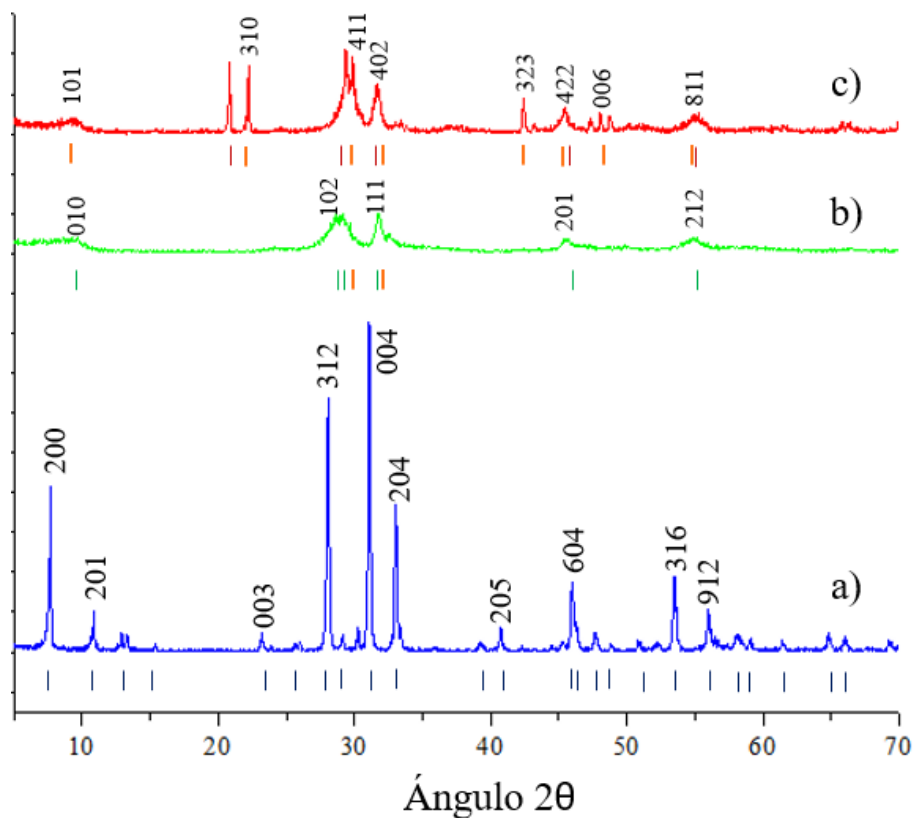


Figura 3.3. Patrones de difracción de los materiales a) $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, b) $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ y c) $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$

En la Tabla 3.3 se puede observar que los materiales sintetizados con etanol, menos viscoso que el etilenglicol, presentan tamaño de cristal de 20 a 30 nm en promedio, además de presentar claramente orientación en la cara $\{001\}$. La síntesis llevada a cabo con etilenglicol presentó cristales de menor tamaño, en un rango de 4 a 12 nm. El mismo comportamiento fue observado para los oxioduros de bismuto con menor carga de yodo, pues los materiales sintetizados con disolventes orgánicos viscosos obtuvieron tamaños de cristal de entre 5 y 15 nm, mientras que para el material $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ se observaron tamaños del cristal mayores, aproximadamente de 50 nm.

De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X se puede inferir que el material del cual se esperaría una mayor actividad fotocatalítica es el BiOI obtenido sin tratamiento solvotermal, ya que cuenta con la orientación en la cara $\{001\}$, la cual se reporta como altamente activa. Sin embargo, las microesferas de BiOI , obtenidas a 160°C y 126°C , cuentan con un tamaño pequeño de cristal y una

morfología esférica, así que el área superficial con la que contaría para entrar en contacto con los compuestos orgánicos sería mayor, por lo que su eficiencia se vería mejorada. La obtención de materiales con vacancias de halógenos precisa de un importante control de la temperatura de tratamiento, presentándose con cierta facilidad la mezcla de fases. El tipo de solventes usados en la síntesis, así como el tiempo y temperatura de reacción impactan de manera determinante en la estructura cristalina del material obtenido.

Tabla 3.3. Patrones de difracción y tamaños de cristal de los materiales oxioduros de bismuto obtenidos por diferentes métodos de síntesis y cargas de halógeno

Material	Plano expuesto	Ancho a la mitad del pico en grados	2θ	Tamaño promedio de cristal (nm)
BiOI so	{001}	0.42	9.65	19.84
	{012}	0.26	29.72	32.92
BiOI {001}	{001}	0.32	9.60	26.03
	{012}	0.27	29.67	32.15
BiOI T-126	{012}	1.96	29.34	4.38
	{110}	0.88	31.72	9.81
BiOI T-160	{012}	2.01	28.80	4.26
	{110}	0.70	31.80	12.33
Bi ₄ O ₅ I ₂	{411}	1.58	29.38	5.43
	{402}	0.84	31.56	10.27
Bi ₇ O ₉ I ₃	{102}	1.74	28.63	4.92
	{111}	0.56	31.75	15.41
Bi ₅ O ₇ I	{312}	0.18	28.07	48.02
	{004}	0.17	31.11	51.92

3.2.2. Espectroscopia Raman

En general, la espectroscopía Raman es una técnica que permite conocer, a partir de las propiedades vibracionales de los materiales, la composición y la estructura cristalina de un sólido. Para este trabajo permitió corroborar los resultados de fase cristalina obtenidos por difracción de rayos X.

Los espectros Raman obtenidos para los materiales sintetizados sin modificación superficial se muestran en la Figura 3.4. En el caso del material Bi₅O₇I, las señales de mayor intensidad, 120, 136, 154, 184, 269, 307, 334, 512, 556 y 594 cm⁻¹,

correspondieron a los enlaces Bi-I, tal y como lo reporta Cui et al., (2016). Los espectros de BiOI, Bi₄O₅I₂ y Bi₇O₉I₃ presentaron una importante contribución de fluorescencia, la cual fue más marcada para el material Bi₇O₉I₃. Esta fluorescencia es atribuida al campo eléctrico provocado por los átomos de halógeno en la estructura cristalina y la deformación estructural que provocan (Li et al., 2014). También se observa un corrimiento de los 3 picos principales que muestra el BiOI en los otros 2 espectros a menor energía relacionados a los picos 307 y 334 del Bi₅O₇I. Estos corrimientos son atribuidos a la interacción Bi-I (Cui et al., 2016).

A pesar de que los materiales con alto contenido del halógeno presentan una baja intensidad en las bandas espectrales, es posible observar tres picos, los cuales son comúnmente encontrados en los materiales oxihaluros de bismuto.

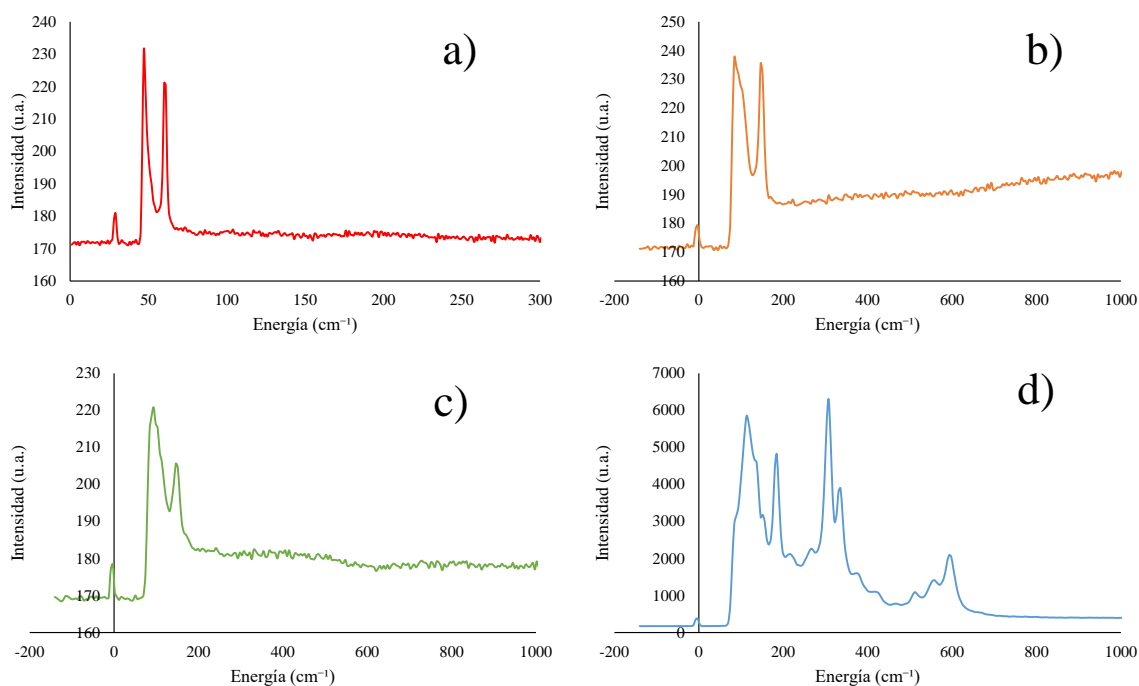


Figura 3.4. Espectros Raman de los materiales a) Bi₅O₇I, b) Bi₇O₉I₃ y c) Bi₄O₅I₂

Estas tres bandas se encuentran por debajo de los 200 cm⁻¹, y se asignan a modos vibracionales de átomos de halógeno, siendo las más intensas aquellas correspondientes a vibraciones asimétricas, asociadas al enlace Bi-I (Davies et al., 1973). Una de estas bandas se observó en 151 cm⁻¹ para el Bi₄O₅I₂ y el Bi₇O₉I₃. Asimismo, no se alcanza a percibir la vibración del enlace Bi-O, la cual usualmente

se encuentra alrededor de 300 cm^{-1} , ello debido a la fluorescencia que prima por encima de los 200 cm^{-1} .

Al comparar las señales obtenidas para el material BiOI con lo reportado en la literatura se observó un desplazamiento de éstos hacia menores energías. Esto puede estar relacionado con los estados de estrés que puede presentar la estructura en capas, ya que al tener mayor cantidad de yodo en el cristal, las interacciones entre las capas del halógeno y las láminas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2-}$ pueden ser más fuertes que en los materiales con deficiencia de halógeno. Por último, cabe señalar que el análisis de los materiales presentó algunas dificultades, pues se mostraron inestables a la exposición de alta energía del láser, por lo que al análisis se realizó empleando baja potencia del láser.

3.2.3. Determinación del área superficial específica BET

Uno de los aspectos más importantes a considerar en el proceso de fotocatalisis es el área superficial específica de los materiales catalíticos, debido a que un incremento de este parámetro implica una mayor adsorción de los solutos en la superficie del semiconductor.

Para la determinación del área superficial específica de los materiales sintetizados, se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno gaseoso por el método BET. En la Tabla 3.4 se muestran los resultados obtenidos del análisis BET, donde se puede observar que los materiales con mayor área superficial específica son aquellos sintetizados en un medio de reacción de alta viscosidad. Los valores más bajos de área se observaron para los materiales BiOI {001} y $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, en los cuales se utilizó etanol y agua como medio de reacción, respectivamente.

Los materiales que presentaron un área superficial específica mayor, de más de $60 \text{ m}^2/\text{g}$, fueron los materiales BiOI sintetizados por el método solvotermal con etilenglicol a diferentes temperaturas. Esto puede explicarse considerando la morfología de microesferas, ya que una estructura tridimensional cuenta con una mayor área superficial y un mayor número de sitios activos en superficie. Enseguida, se encuentran los materiales con deficiencia de yodo, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ y $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$, los cuales mostraron áreas superficiales mayores a los $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Finalmente, los materiales que

presentaron mayor cristalinidad y morfología de plaqueta, resultaron tener un área superficial menor a los 10 m²/g.

Tabla 3.4. Valores de área superficial específica y diámetro de poro de los diferentes materiales oxioduro de bismuto

Material	Área superficial específica (m ² /g)	Diámetro promedio de poro (nm)
BiOI {001}	9.61	43.56
BiOI 126	67.04	8.93
BiOI 160	61.28	17.69
Bi ₄ O ₅ I ₂	54.45	15.92
Bi ₇ O ₉ I ₃	51.52	33.35
Bi ₅ O ₇ I	8.22	51.76

En anteriores trabajos ya se ha especificado que los oxioduros de bismuto presentan isotermas de adsorción tipo tipo IV, correspondientes a sólidos mesoporosos, con una distribución de diámetro de poro entre 2 y 50 nm (Mera Benavides, 2014). Ello es consistente con lo mostrado en la Tabla 3.4 y la Figura 3.5. Las isotermas de los materiales BiOI presentan un ciclo de histerismo H3, mismo que da fe de poros en forma de hendidura abierta en los sólidos obtenidos (Dogan et al., 2006).

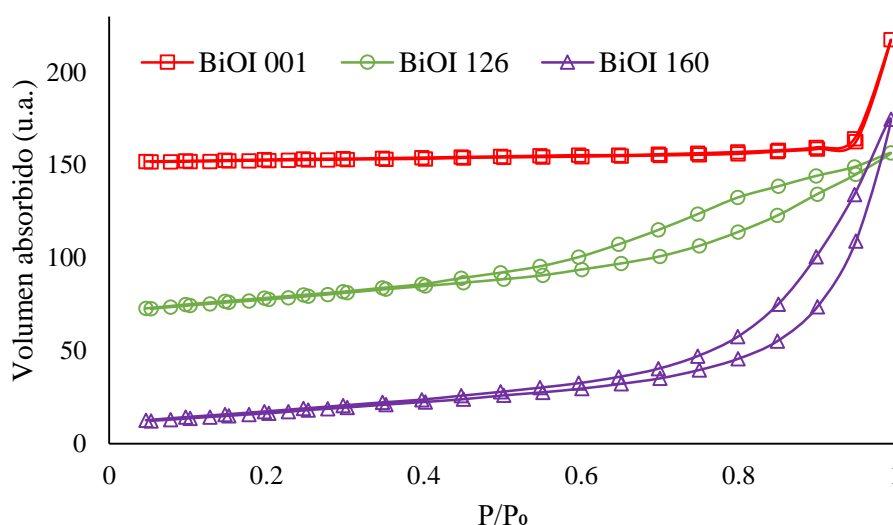


Figura 3.5. Isotermas de adsorción-desorción de los materiales BiOI sintetizados bajo a 126 y 160°C y orientado en la cara {001}

Los materiales de los que se esperaría una mayor actividad fotocatalítica son aquellos que presentan una mayor área superficial específica y un tamaño promedio de poro menor, esto se observa principalmente en los materiales BiOI sintetizados por el método solvotermal a 126 y 160°C, los cuales presentaron una estructura tridimensional. Esto puede explicarse considerando el mecanismo de formación de las microesferas, ya que al ensamblarse las placas en estructuras 3D, reducen los diámetros de poro y aumenta el área superficial específica.

Por último, es importante prestar atención a los materiales con carga deficiente de halógeno, pues igualmente cuentan con área superficial específica alta; sin embargo, el tamaño de poro del material Bi₇O₉I₃ es mayor al que posee el compuesto Bi₄O₅I₂.

3.2.4. Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido

La morfología de los materiales sintetizados fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido, SEM por sus siglas en inglés. En esta técnica un haz de electrones entra en contacto con la muestra, permitiendo la formación de una imagen ampliada de la superficie de un compuesto. En este caso se aprovecha la alta resolución y profundidad de campo que consigue la apariencia tridimensional de las imágenes. Las imágenes de los materiales BiOI obtenidos mediante diferentes condiciones de síntesis se observan en la Figura 3.6, y dan cuenta de los cambios morfológicos que se pueden alcanzar al variar las condiciones de temperatura y tiempo de síntesis. Las micrografías mostradas a la izquierda de la imagen corresponden a bajos niveles de magnificación, para dar cuenta del panorama general del compuesto. En el lado derecho de la figura, se presentan las mayores magnificaciones en las que se aprecia detalladamente la superficie de los diferentes materiales BiOI.

En las imágenes correspondientes al material BiOI orientado en el plano {001} se puede concluir que cuando la reacción es llevada a cabo en un medio de menor viscosidad, como lo es el etanol, la morfología del material está dada por hojuelas o pétalos con superficies lisas acomodados aleatoriamente. Esta observación sugiere que la principal morfología obtenida son plaquetas en dos dimensiones con un grosor promedio de 50 nm y tamaño desigual (Xiao & Zhang, 2010).

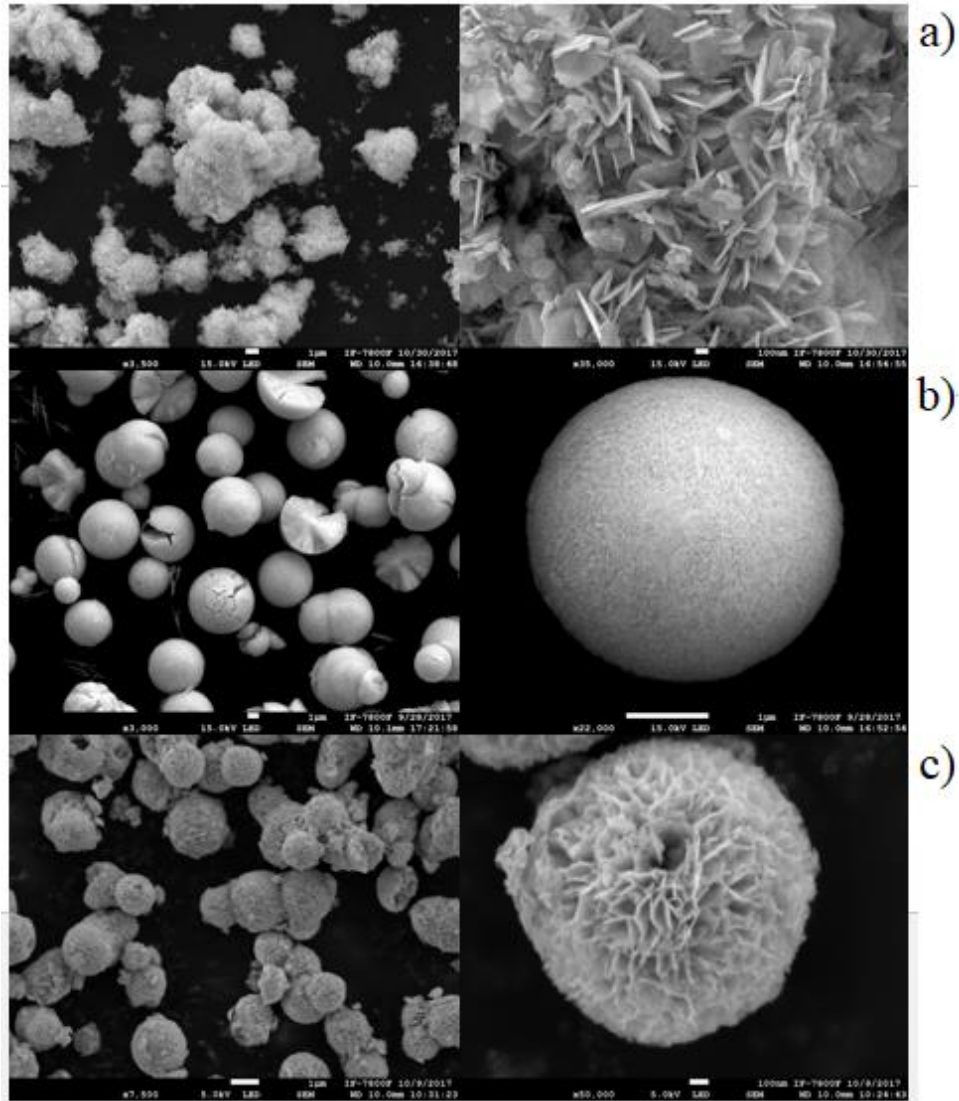


Figura 3.6. Imágenes de SEM de los materiales BiOI orientado en la cara {001} (a), microsferas obtenidas por método solvotermal a 126°C (b) y a 160 °C (c)

De acuerdo con lo reportado en estudios previos, esta morfología de hojuelas es el precursor de la formación de microsferas (Yang et al., 2014), como puede observarse en la imagen 3.6 (c), correspondiente al material BiOI, sintetizado en etilenglicol como medio de reacción, más viscoso que el etanol. En este caso, la imagen de mayor aumento demuestra la morfología detallada de la arquitectura similar a una flor y con un diámetro de 1 μm , consistente con lo anterior. Por otro lado, una imagen del panorama general revela que todas las partículas poseen una morfología similar, lo que implica que la obtención de microsferas es efectiva al emplear el método solvotermal y el etilenglicol como disolvente. Por su parte, en la

figura 3.6 (b) se vislumbra igualmente una estructura esférica de 1 μm de diámetro. A diferencia del material obtenido a 160°C, esta microesfera está constituida por agujas en vez de plaquetas, por lo que se observa una estructura superficial distinta, la cual ostenta un menor tamaño de poro, lo cual es consistente con lo obtenido en el análisis BET. En la micrografía general se percibe una formación incompleta de las microesferas, lo que da lugar a la baja homogeneidad de las partículas.

Comparando a los diferentes materiales BiOI obtenidos, la estructura jerárquica tridimensional de aquellos sintetizados empleando etilenglicol como disolvente presentan mayor resistencia a la formación de agregados y su relación superficie-volumen es relativamente alta (Xu et al., 2015). Por otro lado, las estructuras tridimensionales contienen túneles 3D, en los cuales los contaminantes orgánicos y sus subproductos pueden ser adsorbidos eficazmente, aumentado con ello la tasa de remoción (Xu et al., 2015). Esto último le da ventaja al BiOI obtenido a 160°C en términos de actividad fotocatalítica, pues posee un tamaño de poro mayor al estar constituido por hojuelas, en comparación a sus homólogos BiOI.

En la Figura 3.7 se muestran las micrografías correspondientes a los materiales de bismuto con deficiencias de halógeno en su estructura. Se puede observar claramente que la naturaleza del disolvente, destacando su viscosidad, influye en gran medida tanto en la forma como en el tamaño del producto final (Tu et al., 2016).

El primer caso es el $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$, el cual muestra estructuras jerárquicas en tres dimensiones no homogéneas, pues los tamaños que se observaron fueron de los nanómetros a los micrómetros. También se aprecian nanohojuelas, las cuales se pueden acoplar para formar estructuras en dos dimensiones, similares a las encontradas en el material BiOI orientado en $\{001\}$.

Estas estructuras 2D se suelen aglomerar para conectarse entre sí y formar estructuras en capas de tamaño micrométrico (aproximadamente 10 μm) en forma de plaqueta (Tu et al., 2016). Una segunda posibilidad es la de obtener microesferas construidas por las hojuelas 2D de aproximadamente 1 μm de diámetro. Al tener diferentes estructuras, tamaños y arreglos, es difícil predecir, partiendo únicamente de la morfología, el comportamiento de este material. En este sentido, el glicerol, debido a su alta viscosidad, impide la movilización de los iones en la disolución por

lo que la estructura que podría ser predominante no se forma por completo (Liu et al., 2013).

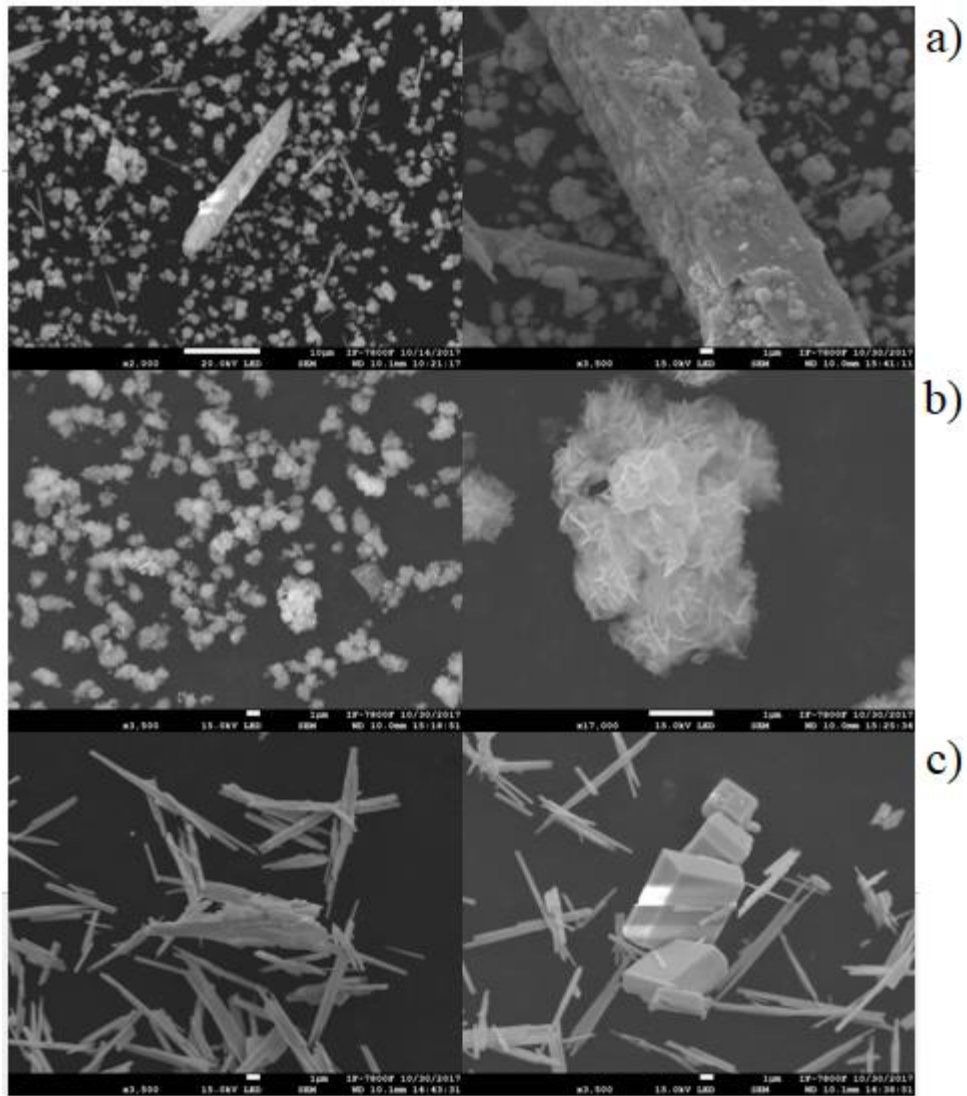


Figura 3.7. Imágenes de SEM de los oxyoduros de bismuto con bajas cargas de halógeno: a) $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$, b) $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ y c) $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$

Para el material $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ se presenta una morfología tridimensional jerárquica, compuesta por hojuelas dobladas, las cuales no terminan de formar a las microesferas. Es importante hacer mención de la similitud entre la morfología del material BiOI sintetizado a 160°C y el material $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$, aunque el diámetro es claramente más pequeño en el último caso. Esto se puede atribuir a que el material no logra aglomerarse por completo para la formación precisa de una esfera.

Asimismo, el tamaño de poro es mayor en el caso del material $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ y, aunado a la estructura tridimensional, se esperaría una mejor adsorción de las moléculas orgánicas, promoviendo una degradación más eficaz.

En el tercer caso, se aprecia que el material $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ está conformado por agujas, que al juntarse forman estructuras en dos dimensiones de láminas. El crecimiento de estas láminas indica un crecimiento orientado (Cui et al., 2016), consistente con los resultados obtenidos en el análisis por difracción de rayos X. Es sabido que la adición de una base (NaOH) durante el proceso de síntesis de este material, posee una importante influencia en la morfología y el tamaño final del cristal obtenido (Liu & Zhang, 2015). Al ocurrir la gradual pérdida de átomos de yodo durante la formación del cristal en el medio alcalino, también va cambiando el acomodo de la red cristalina. En primera instancia, ocurre la formación de nanotubos o agujas en una dimensión, las cuales finalmente dan como resultado prismas en forma de rombos sumamente delgados, considerados de dos dimensiones (Liu & Wang, 2016).

A partir del análisis morfológico de los materiales sintetizados que el medio de reacción tiene gran influencia en la estructura final de los materiales cristalinos, pues a menor viscosidad, como es el caso de los materiales $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ y BiOI con orientación $\{001\}$, se obtienen estructuras bidimensionales. Por otro lado, al utilizar disolventes con alta viscosidad, como el etilenglicol y el glicerol, ocurren estructuras tridimensionales. Asimismo, el tiempo y la temperatura de la reacción solvotermal permiten obtener materiales de morfología homogénea.

3.3. Caracterización química de los materiales

3.3.1. Análisis elemental por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Durante las observaciones por microscopía electrónica de barrido se realizó un análisis semi-cuantitativo para determinar la distribución de los elementos en los distintos oxyoduros de bismuto. Para ello, se hizo incidir el haz de electrones sobre la muestra, y los rayos X emitidos por cada elemento presente en el material fueron colectados y clasificados. En cada caso, se analizaron al menos cinco puntos distintos en la superficie del cristal, para obtener un promedio y desviación estándar de cada medición (Tabla 3.5). Para todos los materiales oxyoduros, se observó que

las únicas transiciones energéticas detectables fueron las del bismuto (capa K), el oxígeno (capa L) y el yodo (capa M).

Tabla 3.5. Composición atómica de los materiales, estimada por EDS

Material	Bismuto %Atómico	Oxígeno %Atómico	Yodo %Atómico
BiOI {001}	33.65 ± 0.86	33.59 ± 0.54	32.76 ± 0.57
BiOI T-126	37.09 ± 0.98	38.50 ± 0.35	24.41 ± 0.37
BiOI T-160	26.81 ± 0.42	58.97 ± 0.51	14.21 ± 0.46
Bi ₄ O ₅ I ₂ (a)	37.31 ± 0.51	35.93 ± 0.59	26.76 ± 0.63
Bi ₄ O ₅ I ₂ (b)	32.52 ± 0.66	60.20 ± 0.43	7.28 ± 0.75
Bi ₇ O ₉ I ₃	24.83 ± 0.63	62.39 ± 0.82	12.78 ± 0.67
Bi ₅ O ₇ I	40.43 ± 0.21	52.37 ± 0.38	7.19 ± 0.18

Para el material BiOI orientación en la cara {001} se observó una relación estequiométrica 1:1:1 de los tres elementos, lo cual era esperado al conocer la fórmula mínima del compuesto. Además, al realizarse el análisis sobre diferentes zonas de la muestra, se sugiere que la composición es homogénea. En el caso del material BiOI, obtenido por el método solvotermal a 126°C, se observó una ligera disminución en el contenido de yodo en la superficie, lo cual puede ser consecuencia de la formación de la arquitectura tridimensional, pues el yodo al estar enlazado por fuerzas débiles, se mantendrá inmerso en el cristal y no en la superficie (Li et al., 2011). Por su parte, el material BiOI, obtenido por el método solvotermal a 160°C, mostró un aumento significativo en la concentración de oxígeno en la superficie, lo cual puede explicarse por la morfología en capas usada en la construcción de oxihaluros. En estas capas, el átomo de bismuto se encuentra en el centro, enlazado covalentemente a dos átomos de oxígeno por un lado, y al yodo mediante fuerzas de Van der Waals por el otro lado (Lie et al., 2014). En este esquema, los átomos de yodo se posicionan frente a la siguiente lámina, mientras que los átomos de oxígeno forman la capa externa de la lámina, emergiendo hacia la superficie del cristal (Figura 3.8).

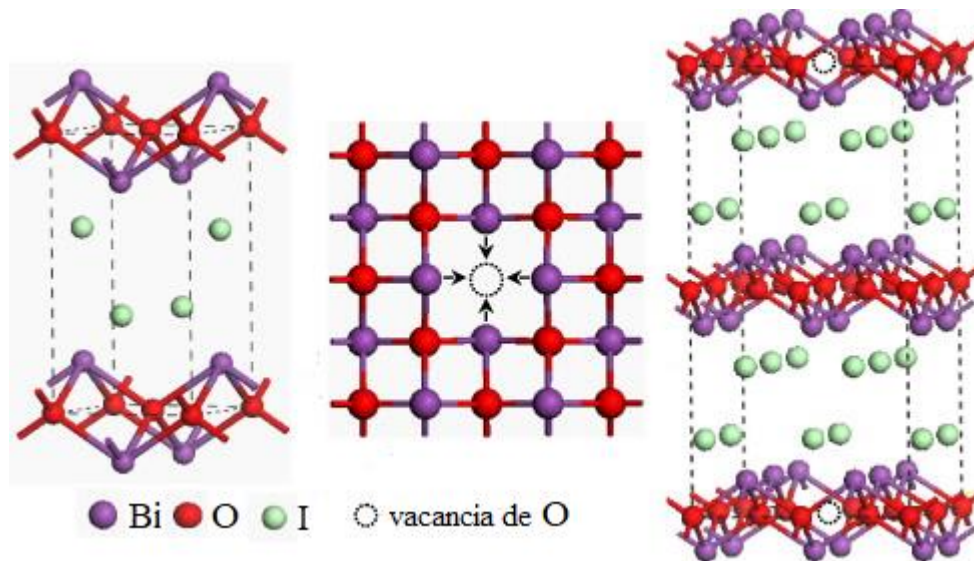


Figura 3.8. Esquema de la estructura en capas de los oxyoduros de bismuto (Hou et al., 2013)

Con respecto a los oxihaluros de bismuto con menor carga de halógeno en su estructura, se puede observar que el material $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ también presenta un exceso de oxígeno en la superficie. Este exceso de oxígeno puede relacionarse con la deficiencia de yodo propia del material. Sin embargo, al mostrar una morfología similar a la del material BiOI T-160, se puede inferir que tendrá un comportamiento equiparable, al encontrarse el bismuto y el yodo inmersos en la estructura, mientras que el oxígeno está presente en las capas externas de las láminas que conforman a la estructura.

La situación del $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ resulta ser especial, ya que al contar con diferentes morfologías, se decidió hacer un análisis por separado, con el fin de determinar diferencias en la composición química resultantes de la diversidad de formas. En la Figura 3.9 se pueden observar algunos ejemplos de las zonas estudiadas y los espectros de EDS obtenidos en cada caso.

Como puede observarse, la composición superficial de los materiales oxyhaluros de bismuto varía en cada uno de los casos, como da cuenta la Tabla 3.5 y los EDS expuestos. En el caso de las microesferas se encuentra una composición casi estequiométrica que puede atribuirse a la formación del BiOI.

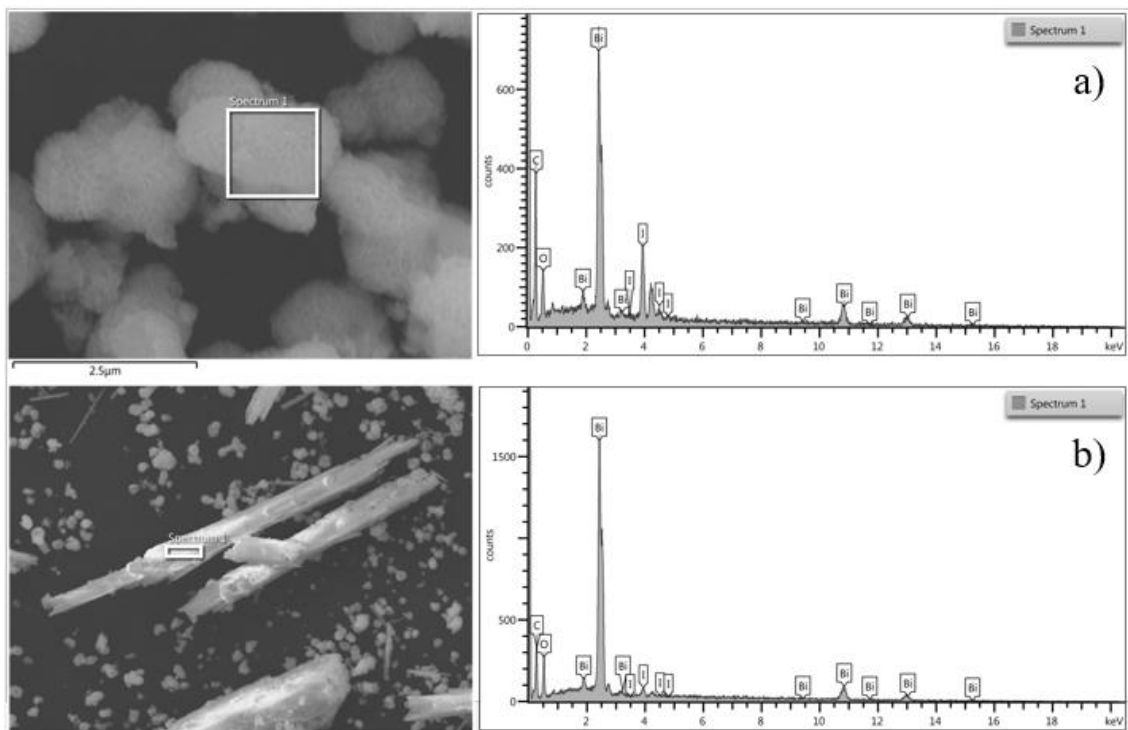


Figura 3.9. Imágenes de SEM y EDS del material $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ en forma de a) microesferas y b) plaquetas

Mientras que las plaquetas presentan una deficiencia significativa de yodo en la superficie, relacionada con la formación de estructuras tridimensionales, además de presentar un tamaño mayor, lo que permitiría el acomodo energéticamente estable de los átomos, dejando en superficie al oxígeno y al yodo dentro del sólido (Hou et al., 2013).

Los materiales con deficiencia de yodo en su estructura que, por su composición química en la superficie, se puede inferir presentarán una mejor actividad fotocatalítica es el $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$, pues al tener pocas vacancias de oxígeno en la superficie permitirá la adsorción de moléculas orgánicas, además de favorecer la separación de cargas, evitando la recombinación del par hueco-electrón (Li et al., 2014).

3.3.2. Composición química por ICP-OES

La determinación de carga real de oro depositada sobre los diferentes materiales oxyoduro de bismuto se determinó mediante un análisis elemental por la técnica de ICP-OES. La carga nominal de oro depositada en la superficie de los materiales fue del 1% en peso. Los resultados de este análisis se presentan en la Tabla 3.5, en

donde se compara la carga nominal de oro soportado con la carga real arrojada del análisis.

Tabla 3.5. Determinación de la carga de oro depositada sobre los materiales oxiyoduro de bismuto

Material	Carga nominal de Au (% m/m)	Carga real de Au (% m/m)
BiOI	1.00	0.98
Bi ₄ O ₅ I ₂	1.00	1.03
Bi ₇ O ₉ I ₃	1.00	0.84
Bi ₅ O ₇ I	1.00	1.16

Como puede observarse en la Tabla 3.5, para todos los materiales, el depósito de oro resultó satisfactorio, pues la diferencia entre la carga teórica y la real es mínima. Este rendimiento era esperado, ya que el método de depósito-precipitación con urea es bastante robusto, al permitir una liberación controlada y homogénea de hidroxilos en el medio de reacción, permitiendo con ello una precipitación controlada del metal en la superficie del semiconductor (Zanella et al., 2002).

Es importante destacar que tanto la distribución uniforme como el tamaño de las nanopartículas metálicas de oro influyen de forma significativa en la eficacia del proceso fotocatalítico. En diferentes ensayos se ha comprobado que el método de depósito-precipitación resulta en nanopartículas de menos de 5 nm bien distribuidas en la superficie del semiconductor (Zanella et al., 2005).

3.3.3. Determinación de la especiación química por XPS

La composición química, así como los estados de oxidación de los componentes en los materiales oxiyoduros de bismuto modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro se analizó por fotoespectroscopía de rayos X. Cabe señalar que esta es una técnica de caracterización superficial, ya que los electrones bombardeados a la muestra poseen menos habilidad para atravesar sólidos que los rayos X, por lo que el análisis solo se realiza en los primeros 5 a 10 nm de profundidad de la muestra (Moulder et al., 1992).

En primer lugar, se obtuvieron los espectros de baja resolución, los cuales muestran, *grosso modo*, la composición química de los materiales. Al contar en

todos los casos con la misma composición elemental cualitativa, se muestra un único espectro representativo de los materiales de oxioduro de bismuto (Figura 3.10). Las energías de enlace obtenidas para cada elemento se corrigieron tomando como referencia a la energía de enlace del orbital 1s del carbono, ajustándola a 284.5 eV. Este desplazamiento del carbono adventicio hacia mayor energía de enlace indica la presencia de otras fuentes de carbono en las muestras, con toda seguridad provenientes de la síntesis. Los solventes etilenglicol y glicerol se caracterizan por ser persistentes aun después de varios ciclos de lavado. Para la síntesis de estos materiales se realizaron 20 ciclos de lavado con agua caliente para eliminar el solvente remanente, midiendo al mismo tiempo la reducción del carbono orgánico disuelto en el agua de lavado, hasta alcanzar valores por debajo del límite de detección del método. Sin embargo, esto no garantiza la completa remoción de las trazas de carbono en la superficie. Otra posible fuente de carbono puede ser la urea usada como agente basificante en la síntesis de las nanopartículas metálicas de oro.

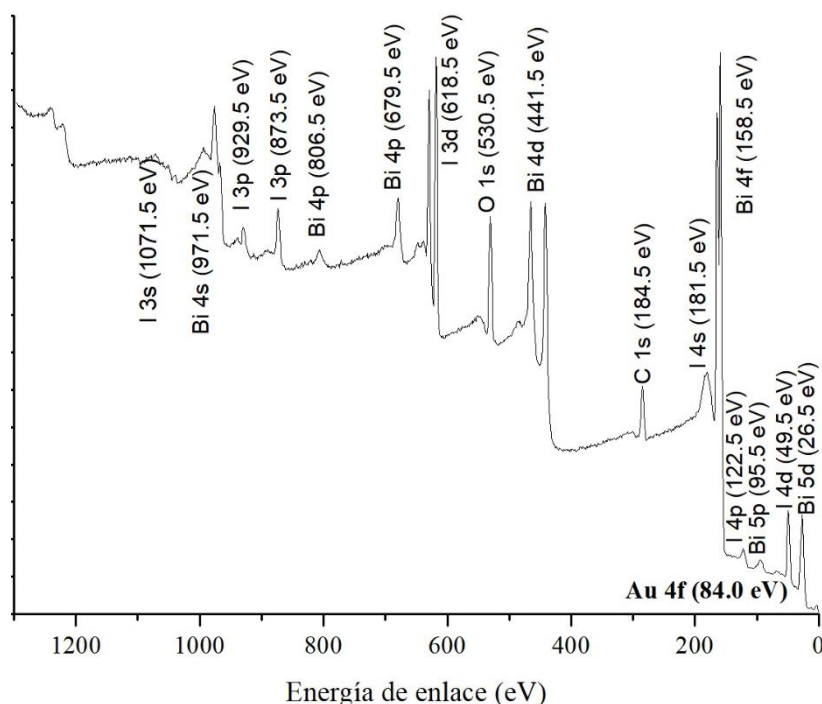


Figura 3.10. Espectro XPS de baja resolución correspondiente al material Au/BiOI

Los espectros de baja resolución obtenidos, indican la presencia de los elementos bismuto, oxígeno y yodo, aunque no se observa con claridad la presencia

de oro, debido a que en la región donde aparece la señal del orbital 4f, la más intensa correspondiente al oro metálico (84.0 eV), existe un traslape con la señal del orbital 5p del bismuto (95.5 eV). No se encontraron impurezas de otros elementos.

Una vez identificados los componentes en las muestras se obtuvieron los espectros de alta resolución, de los cuales se analizaron los correspondientes a oro, bismuto y yodo. Para su análisis, las señales obtenidas se ajustaron a funciones gaussianas adecuadas, con base en el compendio realizado por Moulder y colaboradores (1992). En la Figura 3.11 se presenta el espectro de alta resolución correspondiente al oro, en el cual se observa que, tanto la baja carga de oro (1% p/p), como el solapamiento de la señal de bismuto proveen una importante carga de ruido, dificultando el análisis. Sin embargo, al comprobar los desplazamientos del doblete generado por el orbital 4f del oro, *i.e.* 84.0 eV y 87.67 eV, estos corresponden al estado metálico del oro (Moulder et al., 1992).

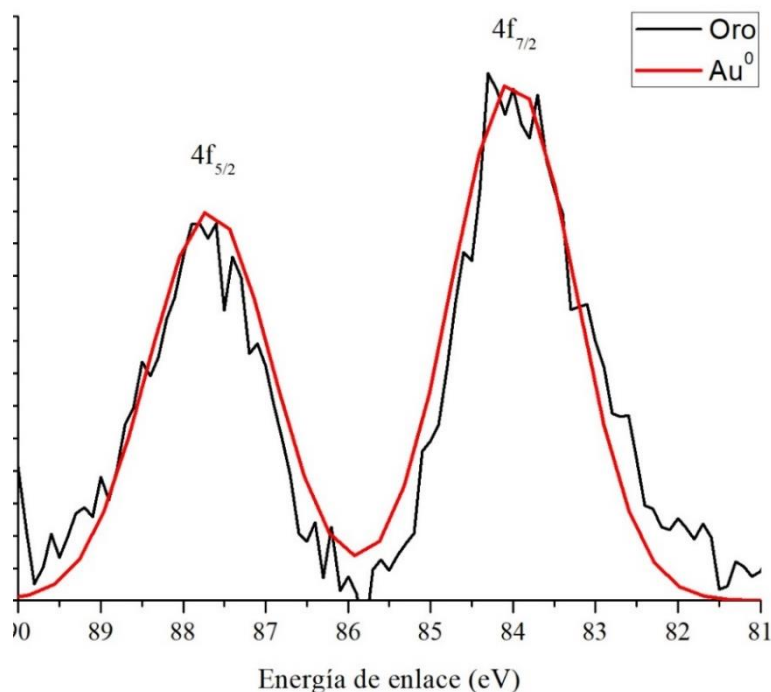


Figura 3.11. Espectro XPS de alta resolución correspondiente al oro

El espectro de alta resolución obtenido para el bismuto se muestra en la Figura 3.12, en él se vislumbra la presencia de este elemento con un doblete alrededor de

los 158.0 eV. Debido a la asimetría de la banda obtenida, se determinó que existen dos contribuciones en la misma, lo cual implica que el elemento se une a dos átomos diferentes. A través de la deconvolución de esta banda se obtuvieron las contribuciones de la señal de bismuto, y con ello se dilucidó los enlaces que este elemento presentó. La primera contribución corresponde a la interacción débil entre el bismuto y el yoduro entre las capas, donde se observa un corrimiento de la banda Bi 4f hacia los 159.2 eV y 164.5 eV, indicando la cercanía con átomos altamente electronegativos, como lo es el yodo (Shen et al., 2015). Por otro lado, se encontraron las bandas a una energía de enlace de 158.6 eV y 163.9 eV, desplazamientos característicos del bismuto con estado de oxidación 3+ (Xu et al., 2015). Esta última señal igualmente corresponde a la energía de enlace covalente entre el bismuto y el oxígeno.

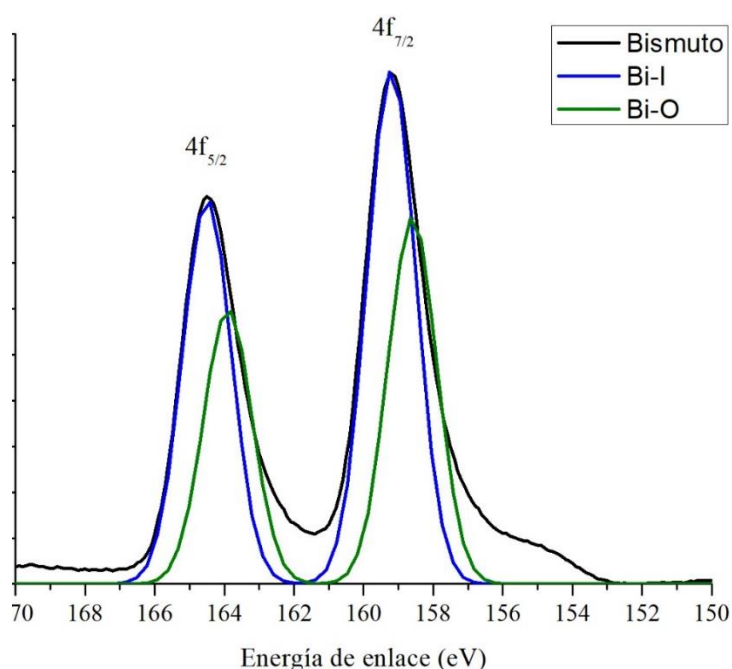


Figura 3.12. Espectro XPS de alta resolución correspondiente al bismuto

La Figura 3.13 muestra el espectro de alta resolución obtenido para el yodo, el cual da cuenta del doblete característico del orbital 3d_{5/2} y 3d_{3/2}. Se observa en primer lugar una contribución con máximos ubicados a 619.0 y 630.5 eV, alusivo a la interacción débil entre el bismuto y el yodo. Esta interacción es característica de los oxyoduros de bismuto (Huang et al., 2014). Asimismo, se observó una segunda

contribución, con un desplazamiento hacia los 618.0 y 629.5 eV, la cual corresponde a la interacción halógeno-halógeno, pero referente al estado de oxidación -1. Esta señal es comúnmente atribuida a la presencia de yodo dentro de un oxioduro (Hou et al., 2013). Interesantemente, el análisis de estos espectros no mostró la presencia de señales correspondientes al enlace I-O, lo cual corrobora que el acomodo de los átomos en los materiales oxioduros de bismuto corresponde a láminas en las que el bismuto se encuentra unido a dos átomos de oxígeno y uno de yodo.

Estos resultados son consistentes con la caracterización de difracción de rayos X y de EDS para el bismuto y yodo, mientras que, para el oro, permite conocer el estado de oxidación del metal cuya carga fue cuantificada por ICP.

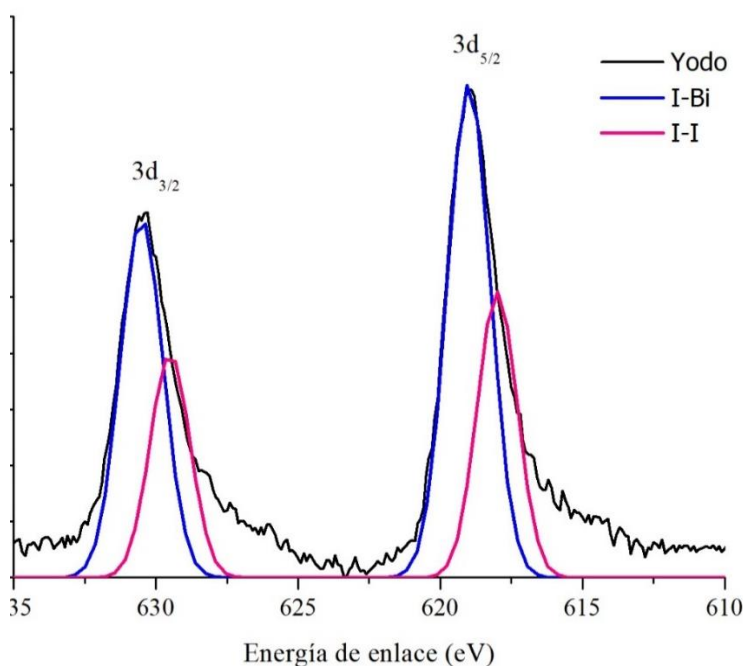


Figura 3.13. Espectro XPS de alta resolución correspondiente a yodo

3.4. Caracterización óptica de los materiales

3.4.1. Absorción en el espectro 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. En una muestra opaca, la penetración y absorción de luz es baja en comparación con la reflejada (López, 2003). La medición de la componente difusa

de la radiación reflejada da información relevante del material en cuestión, como el límite de absorción y el ancho de banda prohibida en el caso de materiales semiconductores. Esto es de relevancia para evaluar la región del espectro en la que el material es fotocatalíticamente activo (Mera-Benavides, 2014).

Los espectros de absorción para los distintos materiales BiOI se muestran en la Figura 3.14. En ella se puede observar que todos estos materiales tienen una fuerte absorción en la región del visible del espectro electromagnético. Asimismo, da cuenta de que, a pesar de tratarse del mismo tipo de compuesto, el acomodo de los átomos en los distintos arreglos de los oxioduros de bismuto tiene un impacto en el límite de absorción que el material presenta. El material BiOI orientado en el plano {001} es el que presenta una mayor absorción en la región del visible, encontrándose su límite de absorción alrededor de los 630 nm (correspondiente al color naranja).

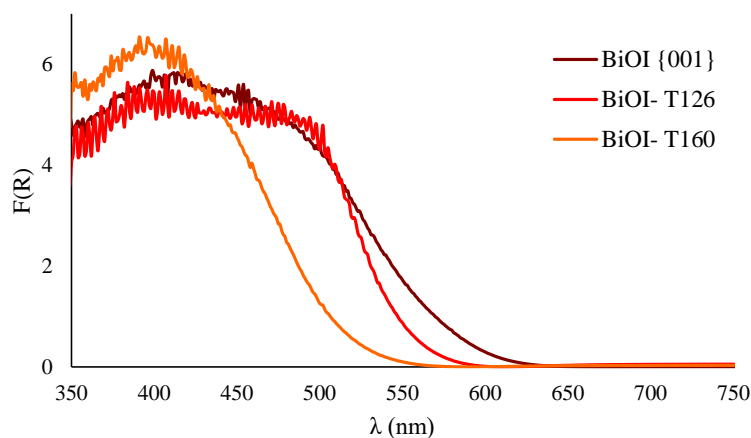


Figura 3.14. Espectro de reflectancia difusa para los materiales BiOI orientado en el plano {001} y aquellos obtenidos por la ruta solvotermal a 126°C y 160°C

Por su parte, el material BiOI sintetizado por el método solvotermal a 160°C mostró un límite de absorción alrededor de los 550 nm, correspondiente al color amarillo. Esto es consistente con la ligera variedad de colores de rojo a naranja presentados por los materiales (Figura 3.1). En la Figura 3.15 se presentan los espectros de absorción correspondientes a los oxioduros de bismuto con baja carga de halógeno. En esta Figura se observa que al aumentar la carga de agente dopante en la estructura se incrementó notablemente la absorbancia del material en

la región visible del espectro. El compuesto con menor saturación de yodo, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, posee un límite de absorción alrededor de los 400 nm, correspondiente al límite entre la región UV y la visible del espectro, por lo que se puede inferir que el material presenta baja actividad fotocatalítica en el espectro de luz visible. Los oxyoduros de bismuto con intermedia saturación de halógeno, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ y $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$, mostraron un límite de absorción en 600 y 550 nm respectivamente, por lo que pueden ser fotocatalíticamente activos bajo irradiación con luz visible.

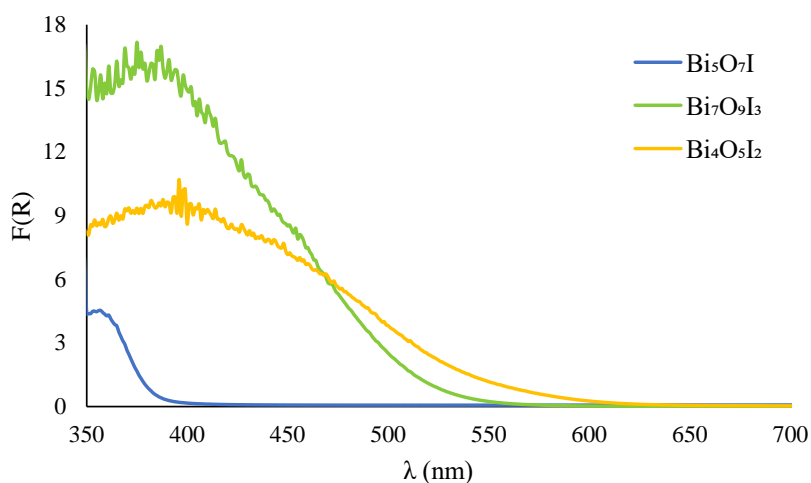


Figura 3.15. Espectro de reflectancia difusa de los materiales oxyoduros de bismuto con baja carga de halógeno

La energía necesaria para promover el electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor (E_g) fue determinada empleando la aproximación de Kubelka-Munk (Figura 3.16). Los resultados obtenidos para cada material semiconductor se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Valores de Band gap obtenidos por modelo de Kubelka-Munk

Material	band gap (eV)	Material	band gap (eV)
$\text{BiOI} \{001\}$	1.94	$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$	2.00
BiOI T-126	2.10	$\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$	2.21
BiOI T-160	2.21	$\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$	3.14

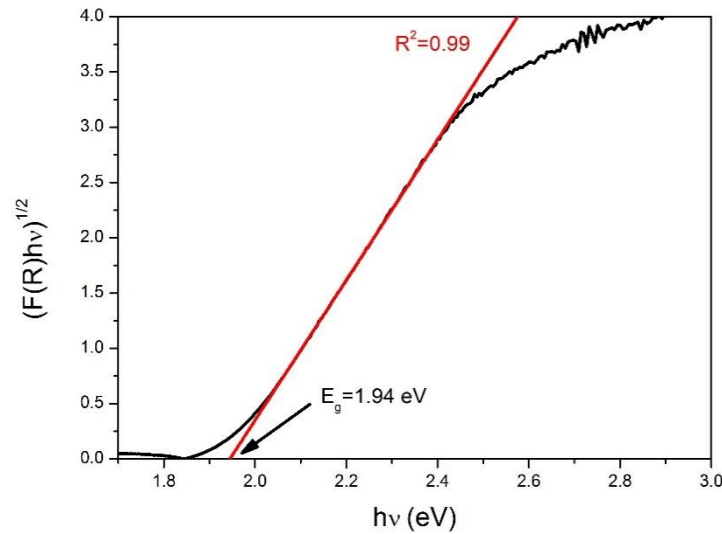


Figura 3.16. Determinación del valor de banda prohibida del material BiOI {001} empleando la aproximación de Kubelka-Munk

Los resultados del valor de banda prohibida para los materiales probados son consistentes con lo observado en los espectros de absorción, en los cuales se evidenció una menor energía de activación para los semiconductores con mayor carga de halógeno en su estructura. En contraste, los materiales con menor contenido de yodo mostraron un valor de *band gap* más cercano al del material TiO₂ (3.2 eV) conforme decrece la carga del halógeno. Por esta razón, la capacidad fotocatalítica del material con menor carga de yodo, Bi₅O₇I, se encontrará principalmente en la región ultravioleta del espectro electromagnético.

Adicionalmente a la evaluación de la absorción de luz por parte de los materiales, se determinó la expresión de la resonancia superficial del plasmón por parte de las nanopartículas metálicas de oro. Como puede observarse en la Figura 3.17, el máximo de absorción de la resonancia plasmónica se encuentra ligeramente recorrido hacia el infrarrojo, respecto a lo comúnmente reportado para nanopartículas de oro soportadas en materiales semiconductores, tales como TiO₂ (Durán-Álvarez, et al., 2015). Esto puede explicarse por el entorno altamente electronegativo que sugiere la presencia de halógenos en la estructura cristalina de los oxyoduros (Shen et al., 2015).

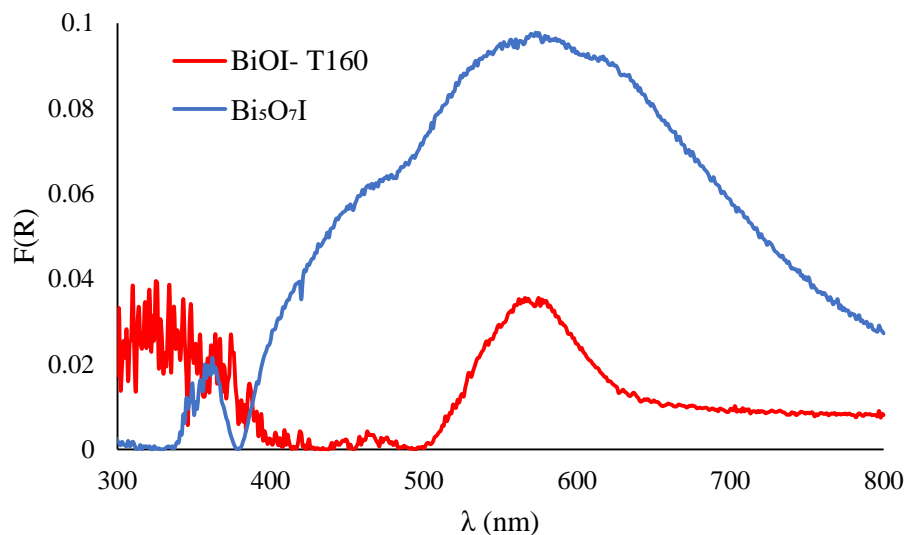


Figura 3.17. Espectro de resonancia superficial del plasmón correspondiente a las nanopartículas metálicas de oro soportadas en materiales BiOI

Cabe destacar que la intensidad de la señal del plasmón de superficie se vio interferida por el espectro de absorción de los materiales con mayor absorción en la región del visible. Por esta razón se tuvo que realizar la exclusión del espectro del soporte para lograr visualizar a la resonancia plasmónica, colocando como blanco el material sin modificar. En contraste, para el material $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, el cual es el de mayor valor de brecha prohibida (3.14 eV), no se presentó ninguna dificultad en visualizar a la banda de resonancia del plasmón.

3.4.2. Catodolumiscencia

Para evaluar la tasa de recombinación del par hueco-electrón en los diferentes oxioduros y los materiales modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro, se realizó un análisis de caracterización por catodolumiscencia. En esta técnica, la muestra fue bombardeada con electrones de alta energía, promoviendo la excitación de un electrón en la banda de valencia hacia la banda de conducción, para obtener así al par hueco-electrón. Al ocurrir el fenómeno de recombinación se emite un fotón de longitud de onda característica y de menor energía que la excitación. La emisión es medida por un detector, y la intensidad de la luz emitida es relacionada con la tasa de recombinación de los pares redox foto-formados.

En la Figura 3.18 se muestran los espectros de catodoluminiscencia correspondientes a los materiales BiOI y $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$. Estos materiales son los que

presentan mayor recombinación, el primero debido a que presenta una fuerte absorción en el espectro de luz visible, y por consiguiente se puede inferir que posee una estrecha brecha de banda prohibida (Liu et al., 2013). Por otro lado, el material $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, al tener deficiencias de átomos de halógeno en su estructura, puede presentar modificaciones en el campo electromagnético generado dentro del cristal, disminuyendo el flujo de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, y a la superficie del cristal (Zhang et al., 2012).

Para ambos materiales se observó una notable disminución en la tasa de recombinación del par hueco-electrón al depositar en la superficie a las nanopartículas metálicas de oro. Esto indica que los electrones foto-generados en la banda de conducción del semiconductor son transportados hacia la banda de conducción de las nanopartículas de oro, promoviendo la separación de cargas y evitando su recombinación, a través de la formación de la barrera de Schottky, tal y como ha sido reportado previamente (Subrahmanyam et al., 2012).

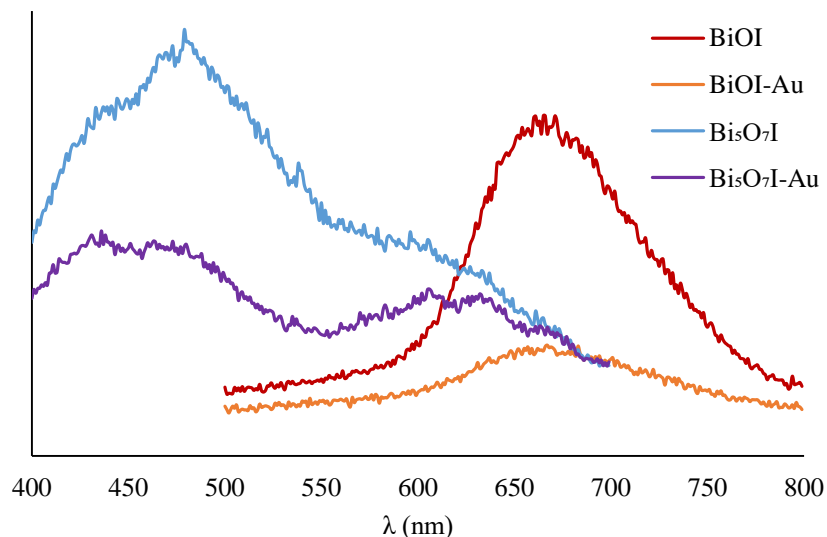


Figura 3.18. Espectro de catodoluminiscencia de los materiales BiOI y $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ inalterados y modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro

En la Figura 3.19 se presentan los espectros de catodoluminiscencia correspondientes a los materiales con deficiencia de halógeno. La baja señal de emisión encontrada para estos materiales sugiere que las vacancias de halógeno presentes en los semiconductores traen como consecuencia una baja tasa

recombinación del par hueco-electrón. Esto puede deberse a la distribución de las vacancias de halógenos en la estructura cristalina, las cuales pueden funcionar como trampas de electrones que potencian al campo electromagnético generado por los átomos de yodo y que promueve la separación y migración de los portadores de carga hacia la superficie del cristal (Li et al., 2014).

Es posible también que el color característico de los semiconductores reduzca la emisión de fluorescencia, resultando en una emisión atenuada para los materiales BiOI, Bi₄O₅I₂, Bi₇O₉I₃, mientras que para el material Bi₅O₇I, de color blanco, la atenuación es menor. En este sentido, los resultados de catodoluminiscencia de los materiales coloridos deben ser tomados con cautela, a la par que se realicen caracterizaciones complementarias, como las pruebas de actividad electroquímica.

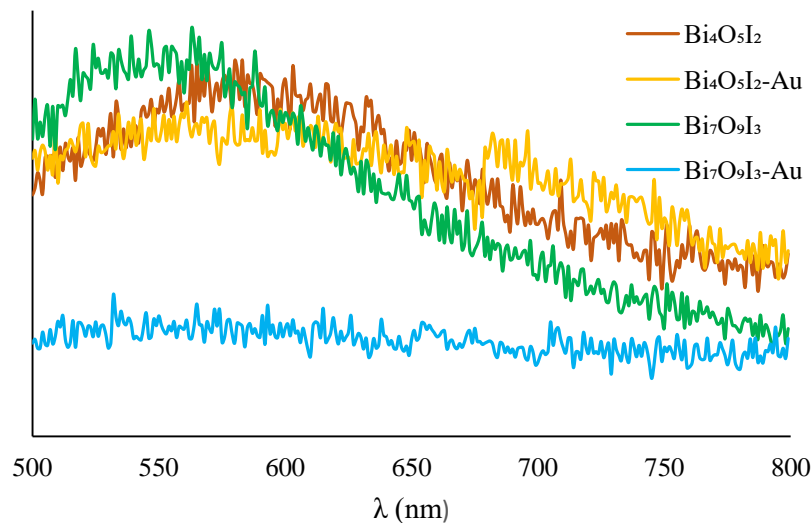


Figura 3.19. Espectro de catodoluminiscencia de los materiales Bi₄O₅I₂ y Bi₇O₉I₃ inalterados y modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro

En este sentido, los resultados que se pueden considerar más confiables son aquellos obtenidos para el material Bi₅O₇I, el cual muestra un importante decaimiento en la emisión de fluorescencia tras la modificación en superficie con nanopartículas de oro metálico, lo cual sugiere una disminución en la tasa de recombinación del par hueco-electrón.

3.5. Pruebas de actividad fotocatalítica

En esta sección se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de actividad fotocatalítica realizadas para los materiales de oxioduros de bismuto inalterados y modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro. Los siguientes apartados muestran la actividad de los materiales empleando primeramente luz UV-C y después luz UV-A/visible. Para cada fuente lumínica se evaluó inicialmente la degradación fotocatalítica de la molécula modelo, con el fin de encontrar el aporte de la fotocatalisis tanto en la degradación como en la mineralización del compuesto orgánico fluoxetina.

3.5.1. Fotólisis empleando luz UV-C y luz UV-A/visible

Las cinéticas de degradación y mineralización de fluoxetina bajo irradiación con luz UV-C ($\lambda = 254 \text{ nm}$) se muestran en la Figura 3.20. La tasa de degradación del compuesto tras ser irradiado durante cinco horas con luz de alta energía fue del 80%, mientras que la mineralización llegó al 22% de la concentración de carbón inicialmente suministrada.

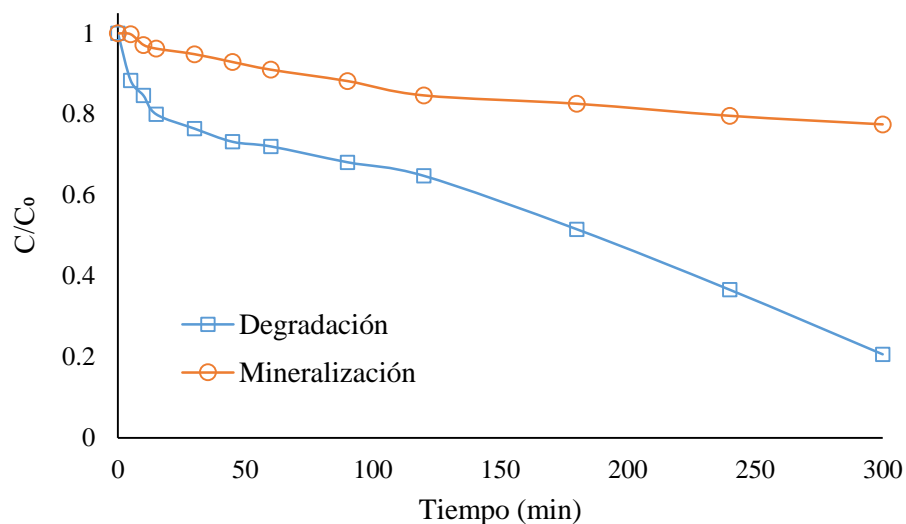


Figura 3.20. Cinéticas de degradación y mineralización por luz UV-C

Esto quiere decir que, si bien la molécula sufre una serie de transformaciones bajo irradiación UV-C, una buena parte de los sub-productos generados se mantienen en la disolución sin ser completamente oxidados hasta llegar a CO_2 . Los porcentajes de degradación y mineralización presentados en este trabajo son

mayores a los reportados en sistemas de potabilización en donde se usa a la irradiación UV-C como sistema de desinfección (Kwon & Armbrust, 2006). Esto puede deberse a las diferencias en las condiciones de reacción empleadas en este trabajo, tales como la saturación de oxígeno disuelto en la solución.

De la misma forma, se realizaron ensayos experimentales para determinar la degradación y mineralización fotolítica de la molécula orgánica bajo irradiación con luz UV-A/visible, cuyos resultados se muestran en la Figura 3.21. A diferencia de lo ocurrido en el esquema de reacción con luz UV-C, la degradación fotolítica resultó ser menor al 1%, mientras que la mineralización fue despreciable. Las fluctuaciones en la concentración de fluoxetina y de carbono orgánico total en solución son atribuibles al error experimental. En general se puede afirmar que la descomposición fotolítica de la fluoxetina bajo irradiación con luz visible no ocurre, al menos en el tiempo de exposición usado en este ensayo. Estudios sobre la degradación de la fluoxetina en el ambiente bajo irradiación solar han demostrado que esta molécula es muy estable en agua, sobre todo aguas naturales, con una vida media de 100 días, posteriormente el subproducto encontrado principalmente es la norfluoxetina (Kwon & Armbrust, 2006). Se concluye que la fluoxetina es altamente recalcitrante a la hidrólisis, fotólisis y degradación microbiana, únicamente se elimina rápidamente de las aguas superficiales por adsorción al sedimento, donde parece ser persistente (Kwon & Armbrust, 2006).

Los resultados de degradación fotolítica obtenidos con luz UV-C pueden ser atribuidos a que el valor energético de la radiación UV-C es mayor al requerimiento energético necesario para lograr la disociación de la molécula y de sus subproductos de degradación; el máximo de absorción de fluoxetina se halla en los 264, 268 y 275 nm. En contraste, la luz visible no cuenta con la energía suficiente para lograr el rompimiento de los enlaces en la molécula de fluoxetina.

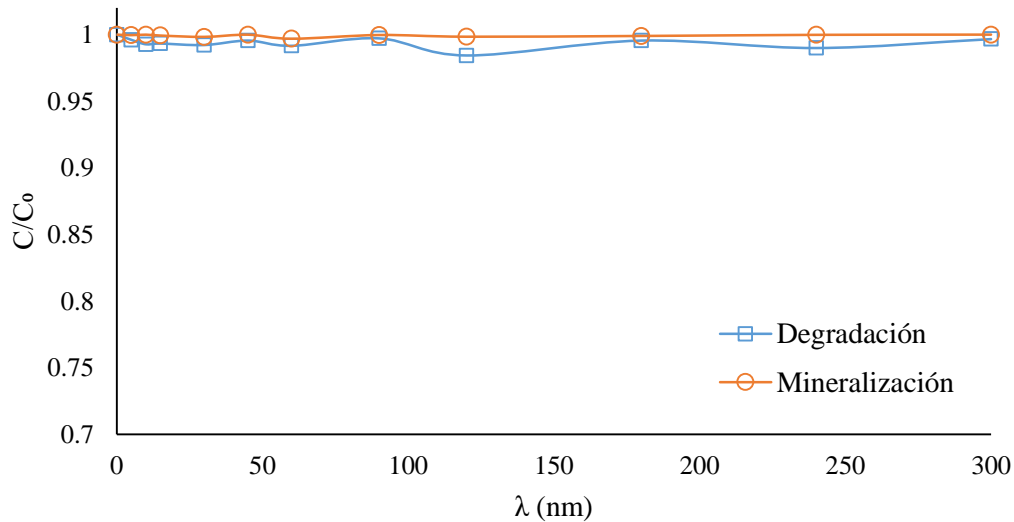


Figura 3.21. Cinéticas de degradación y mineralización por luz visible

3.5.2. Actividad fotocatalítica de los oxyoduros de bismuto bajo irradiación con luz UV-C

Las cinéticas de degradación fotocatalítica de fluoxetina empleando a los materiales BiOI bajo irradiación con luz UV-C se muestran en la Figura 3.22 (a). En dichas cinéticas se puede distinguir que el material BiOI con la mayor eficiencia de degradación es el orientado en el plano {001} tomando el punto final, mientras que el resto de los materiales BiOI mostraron grados similares de eficiencia entre ellos.

En la Figura 3.22 (b) se muestran las cinéticas de degradación fotocatalítica de fluoxetina obtenidas con los materiales oxyoduros de bismuto con deficiencias de halógeno en su estructura.

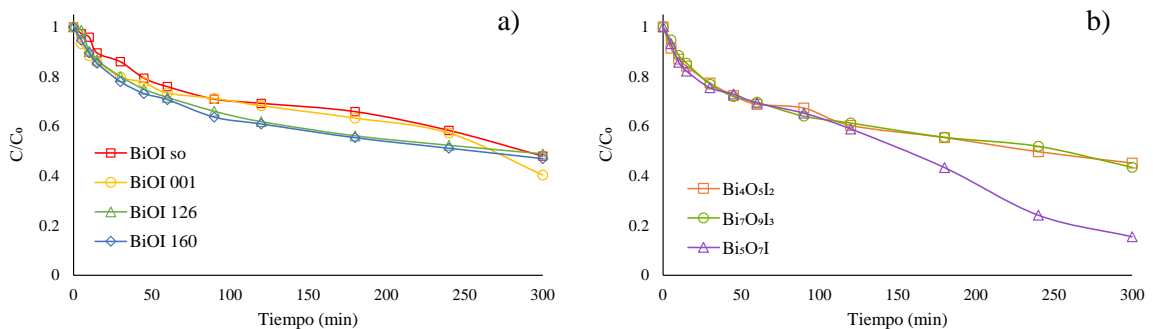


Figura 3.22. Cinéticas de degradación de fluoxetina empleando a los materiales BiOI (a) y los materiales oxyoduros de bismuto con deficiencia de halógeno (b)

En estas cinéticas se nota que el material con la menor carga de yodo en su estructura, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, es el que presentó una mayor eficiencia de degradación, con casi el 85% de transformación de la molécula. Por su parte, los oxyoduros con carga media de halógeno, $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ y $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$, mostraron una eficiencia de transformación de la molécula de alrededor del 55%. En el primer caso se deduce que la actividad fotocatalítica del material $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ será mejor bajo irradiación con luz UV-C, dado su amplio valor de *band gap* calculado, el cual es de 3.1 eV. Por el contrario, para los materiales con deficiencia media de yodo, los cuales mostraron un menor valor de *band gap*, es posible que la recombinación del par hueco-electrón ocurra lo suficientemente rápido como para que la reacción de oxidación de la fluoxetina no se lleve a cabo de manera eficiente.

En la Figura 3.23 (a) se muestran las cinéticas de mineralización de fluoxetina obtenidas para los materiales BiOI. En esta Figura se observa que la mayor tasa de mineralización fue obtenida al emplear a los materiales 3D obtenidos por el método solvotermal a 160 y 126°C. Una eficiencia muy similar fue obtenida con el material orientado en la cara {001}, 38, 43 y 47%, respectivamente. En contraste, el material BiOI sin orientación cristalina presentó la menor tasa de mineralización, siendo comparable a la observada en el ensayo de fotólisis; 20% por fotocatalisis *vis-a-vis* el 23% obtenido por fotólisis. Dado que tanto la degradación, como la mineralización alcanzada por este material son menores a la presentada en el proceso de fotólisis, se puede asumir que la presencia del material, lejos de tener la función de catalizador, interfiere en la oxidación de la molécula por efecto de apantallamiento de la luz.

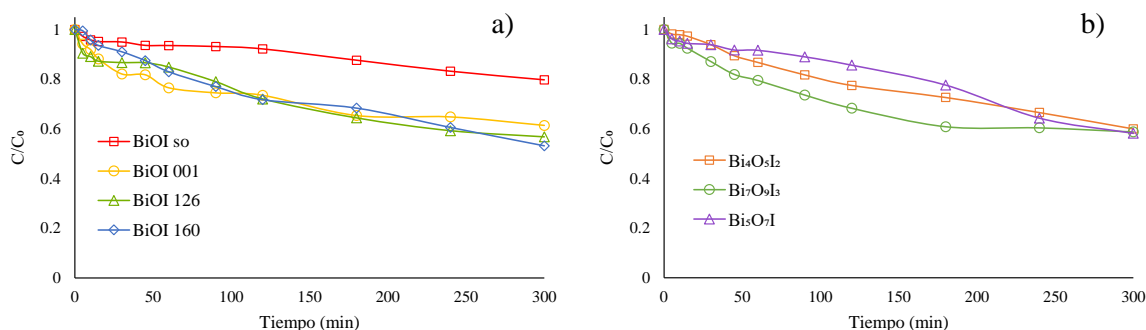


Figura 3.23. Cinéticas de mineralización de fluoxetina para los materiales BiOI (a) y los oxyoduros de bismuto con deficiencia de halógeno (b)

Por esta razón, en las siguientes etapas experimentales se evita su uso como fotocatalizador.

La mayor eficiencia de mineralización observada para los materiales obtenidos por el proceso solvotermal a 126 y 160°C puede deberse a la estructura esférica porosa propia de estos materiales. Como ya se mencionó en la caracterización física, los túneles que se generan por el ensamblaje de las láminas durante la formación de las microesferas permiten la adsorción eficaz de la molécula, y al ocurrir la desorción de los sub-productos de degradación, estos quedan disponibles en el seno de la solución contenido en los recovecos de la esfera, quedando por ello disponibles para su adsorción y oxidación hasta lograr la mineralización de fluoxetina.

Las cinéticas de mineralización obtenidas al emplear los materiales oxioduros de bismuto con deficiencia de halógeno (Figura 3.23 (b)) fueron similares entre sí, resultando en una eficiencia de aproximadamente 40% para el $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$, 41% $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ y del 42% para el $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$. Cabe señalar que, al realizar la comparación entre las cinéticas de degradación y mineralización para los diferentes materiales, se encontró con que ambos procesos presentan comportamientos similares para la mayoría de los materiales evaluados. Esto hace pensar que las moléculas de fluoxetina y sus sub-productos de degradación cuentan con el mismo grado de afinidad por la superficie del material, logrando que la oxidación de las moléculas orgánicas ocurra (fluoxetina y sus sub-productos de degradación) ocurran a la misma velocidad. En cambio, en el caso del material $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, se observó una cinética de degradación más rápida que la mineralización, implicando que la adsorción de fluoxetina es favorecida antes que la de los sub-productos, logrando con ello una rápida oxidación de la molécula del antidepresivo y una lenta oxidación de los sub-productos de la degradación hasta llegar a CO_2 .

3.5.3. Actividad fotocatalítica de los oxioduros modificados en superficie con nanopartículas de oro bajo irradiación con luz UV-C

Tras el depósito de nanopartículas metálicas de oro en la superficie de los materiales de oxioduro de bismuto, se evaluó su actividad fotocatalítica, determinando tanto la tasa de degradación como de mineralización. Las cinéticas

de degradación fotocatalítica de la molécula de fluoxetina se presentan en la Figura 3.24, en donde una primera observación indica el incremento en la degradación de la molécula al emplear a los materiales Au/BiOI. En contraste, los oxyoduros con deficiencia de halógeno, *i.e.* Au/Bi₄O₅I₂ y Au/Bi₇O₉I₃, presentaron una baja tasa de degradación del compuesto, mientras que el material Au/Bi₅O₇I resultó ser el más eficiente en la degradación del fármaco.

En el caso de los materiales Au/BiOI, el cristal orientado en el plano {001} mostró un incremento en la tasa de degradación de fluoxetina del 60 al 77%, comparado con su contraparte inalterada. Por otro lado, al probar los materiales Au/BiOI tridimensionales, se observó un incremento en la eficiencia de degradación correspondiente al 2 y el 7%, para los materiales Au/BiOI T-126 y Au/BiOI T-160, respectivamente, en comparación a sus contrapartes inalteradas.

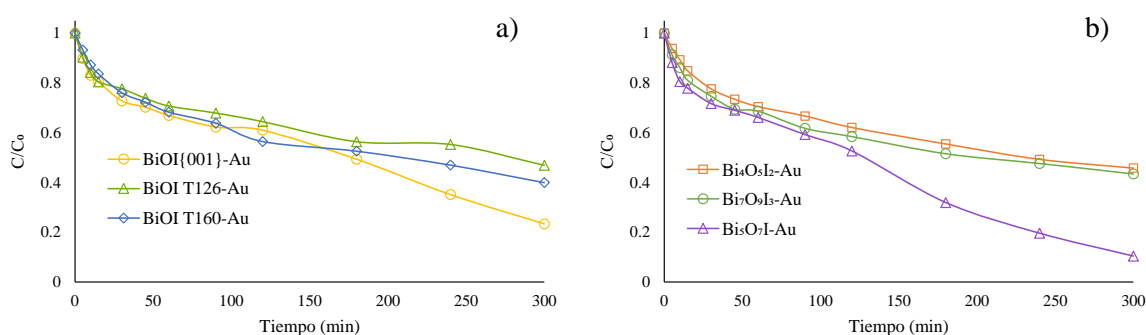


Figura 3.24. Cinéticas de degradación fotocatalítica de fluoxetina bajo irradiación UV-C empleando a los materiales Au/BiOI (a) y los oxyoduros de bismuto con deficiencia de halógeno modificados en superficie con nanopartículas de oro (b)

El incremento en la actividad fotocatalítica de los materiales modificados en superficie puede explicarse por el efecto de trampa de electrones generado por las nanopartículas de oro metálico. El electrón foto-generado en la banda de conducción del semiconductor migra a la superficie del cristal y es entonces desplazado hacia la banda de conducción del metal soportado (Durán-Álvarez et al., 2014). La diferencia en electronegatividad y función trabajo entre el semiconductor y el oro, junto con las flexiones en los niveles de Fermi del semiconductor modificado en superficie favorecen el flujo de los electrones hacia las nanopartículas metálicas (Subramanian et al., 2004). El efecto de trampa de electrones puede variar en función del tipo de semiconductor que funciona como

soporte (Durán-Álvarez et al., 2015). En el caso de los materiales oxiyoduros de bismuto, la teoría sugiere que la trampa de electrones puede ser potenciada por el campo eléctrico generado por los átomos del halógeno (Cheng et al., 2014). La fuerza del campo eléctrico puede variar en función del acomodo de los átomos en la red cristalina del soporte, así como por la presencia de vacancias de oxígeno. En el caso de los materiales sintetizados en este trabajo, un notable incremento en la tasa de degradación de fluoxeina fue visto al probar el material Au/BiOI {001}, lo cual puede deberse al campo eléctrico perpendicular que se genera por la orientación {001} del cristal (Li et al., 2014). Esta orientación, la cual es perpendicular al campo eléctrico generado por los átomos de yodo, puede transportar a los electrones foto-formados hacia la superficie del cristal, facilitando con ello la función de trampa de electrones de las nanopartículas de oro metálico. Debido a que la orientación del cristal en el plano {001} se ve perdida al conformar las estructuras de microesferas, el transporte de los electrones en los materiales BiOI T-126 y BiOI T-160 se ve disminuido, impactando en el efecto de trampa de electrones ejercido por las nanopartículas de oro. Esto puede explicar el incipiente incremento en la tasa de degradación observado para estos materiales tras su modificación en superficie con nanopartículas de oro.

Con respecto a los materiales oxiyoduros de bismuto con deficiencia de halógeno, se observó una clara mejora en la tasa de degradación de fluoxetina al probar el material Au/Bi₅O₇I, incrementando en un 5% comparado con su contraparte sin modificar en superficie. En contraste, el material Au/Bi₇O₉I₃ no presentó mejora alguna en la tasa de degradación, al mantenerse en un 57%, similar a lo obtenido para el material inalterado. Por otro lado, el material Au/Bi₄O₅I₂ exhibió un pequeño decaimiento en el porcentaje de degradación del compuesto orgánico. Estos resultados son consistentes con lo observado en las pruebas de catodoluminiscencia, mostradas en la caracterización óptica, en las que se observó una ligera disminución en la tasa recombinación del par hueco electrón para el material Au/Bi₇O₉I₃, mientras que para el material Au/Bi₄O₅I₂ no se percibió una reducción en la emisión al compararlo con sus contrapartes sin modificación en superficie.

Las cinéticas de mineralización fotocatalítica de fluoxetina obtenidas al emplear a los materiales modificados en superficie se muestran en la Figura 3.25.

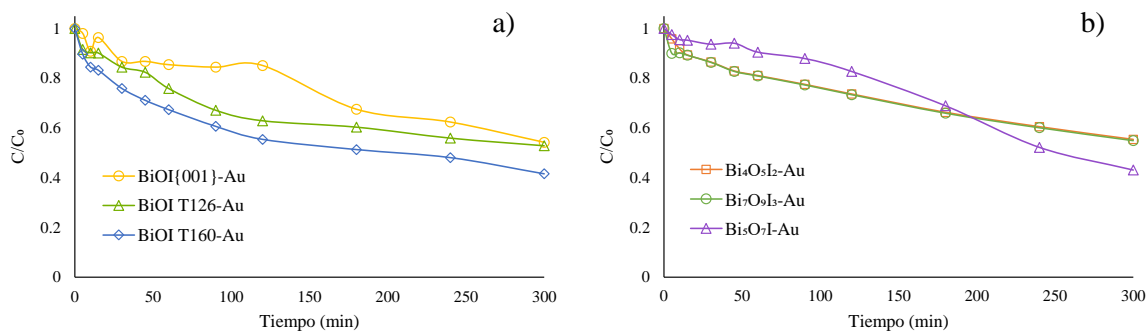


Figura 3.25. Cinéticas de mineralización fotocatalítica de fluoxetina bajo irradiación UV-C empleando a los materiales Au/BiOI (a) y los oxyoduros de bismuto con deficiencia de halógeno modificados en superficie con nanopartículas de oro (b)

En el caso de los materiales Au/BiOI, se obtuvieron similares tasas de mineralización al probar tanto el material orientado en el plano $\{001\}$, como las microesferas obtenidas a 126°C . Al analizar comparativamente a las cinéticas de degradación y mineralización se observó que, para el material orientado, la degradación de la molécula ocurre en dos etapas. En la primer etapa se observa una rápida degradación del compuesto, con una lenta mineralización, mientras que, en una segunda etapa, la tasa de mineralización incrementa debido a la caída en la concentración de fluoxetina y el aumento en la masa de sub-productos; en esta etapa, los sub-productos son totalmente oxidados. En contraste, los procesos de degradación y mineralización ocurridos para el material Au/BiOI T-160 parecen realizarse de manera concomitante, pues ambas cinéticas son muy parecidas. Al emplear este material se observó un incremento en la tasa de mineralización del 12%, con respecto a su contraparte sin modificar.

Tras la modificación en superficie de los materiales oxyoduros de bismuto con deficiencia de yodo se observó que los materiales Au/ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ y Au/ $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ presentaron similares tasas de mineralización, alrededor del 45%. El comportamiento de mineralización fue consistente con lo observado para las cinéticas de degradación, indicando que, si bien el proceso de degradación no mejora con la modificación en superficie, si se exhibe un incremento en la tasa de mineralización de la fluoxetina. Esto puede deberse a que los sub-productos de

degradación resultaron ser más afines a la superficie del material que la molécula madre. La mayor tasa de mineralización fue obtenida al emplear al material Au/Bi₅O₇I, con cerca del 56% del carbono en solución removido al final del experimento.

En la Tabla 3.7 se presenta un compendio de los resultados obtenidos en las pruebas de fotocátalisis bajo irradiación UV-C, con el fin de realizar un análisis comparativo entre los diferentes materiales probados.

Tabla 3.7. Tasas de degradación y mineralización fotocatalítica de fluoxetina empleando luz UV-C y los materiales de oxiyoduro de bismuto inalterados y modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro

Fotólisis	% Degradación		% Mineralización	
	79.36		22.51	
Material	Sin oro		Con oro	
	% Degradación	% Mineralización	% Degradación	% Mineralización
BiOI so	52.02	20.23	-----	-----
BiOI {001}	59.63	38.58	76.68	45.75
BiOI T-126	51.11	43.20	53.12	47.15
BiOI T-160	53.03	46.80	60.10	58.43
Bi ₄ O ₅ I ₂	54.83	40.05	54.24	44.61
Bi ₇ O ₉ I ₃	56.56	41.28	56.58	45.11
Bi ₅ O ₅ I	84.54	41.83	89.59	56.19

En primera instancia, se puede concluir que los materiales modificados en superficie ofrecen un mayor rendimiento en la oxidación de fluoxetina, en comparación a los materiales inalterados. En segunda instancia, se puede visualizar que los materiales que presentan una mayor eficiencia de degradación son aquellos con alto grado de cristalinidad, resaltando al material BiOI con orientación en el plano {001}. Como siguiente punto, los materiales con mayor capacidad para llevar a cabo el proceso de oxidación hasta la mineralización de la fluoxetina son aquellos con morfología de microesfera, y de estos, los que presentan un mayor tamaño de poro mostraron ser más activos. Finalmente, el material con mayor eficiencia fotocatalítica bajo irradiación UV-C fue el Au/Bi₅O₇I, siendo especialmente eficiente en la mineralización de fluoxetina.

3.5.4. Actividad fotocatalítica de los oxyoduros de bismuto bajo irradiación con luz UV-A/visible

Al igual que en los ensayos bajo irradiación con luz UV-C, la foto-oxidación de fluoxetina bajo irradiación con luz UV-A/visible inició evaluando el desempeño del proceso de fotólisis. Los resultados de estos ensayos mostraron la nula transformación de la molécula tras 300 minutos de irradiación (Figura 3.21). En el proceso de fotocatalisis se notó un incremento en la tasa de degradación de la molécula orgánica (Figura 3.26). Para los materiales BiOI se observó una mayor eficiencia de oxidación al emplear el material cristalino orientado en el plano {001}. No obstante, el rendimiento encontrado resultó ínfimo en comparación a los resultados obtenidos bajo irradiación UV-C. Los materiales BiOI mostraron el valor más bajo de banda prohibida (1.8 eV), lo que hacía esperar una mayor tasa de degradación. Las bajas eficiencias encontradas al final del experimento pueden asociarse a una alta recombinación del par hueco-electrón, pues los portadores de carga son separados por un espacio menor que en el caso de los semiconductores con mayor valor de banda prohibida, así como a una baja dispersión de la luz en el lecho de reacción, debido al color del material sólido; ello, haría necesario evaluar la carga óptima de catalizador en los ensayos de fotocatalisis. Los materiales BiOI obtenidos mediante tratamiento solvotermal a 126°C y 160°C presentaron similares tasas de degradación, aunque ligeramente mayores que el material orientado, entre 2 y 2.6%.

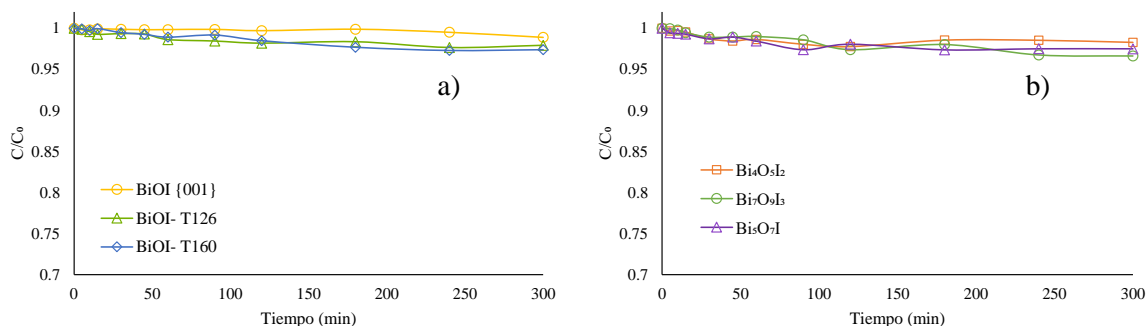


Figura 3.26. Cinéticas de degradación de fluoxetina bajo irradiación visible empleando los materiales BiOI (a) y los oxyoduros de bismuto con deficiencia de halógeno (b)

Esto puede deberse a la mayor estructuración de las estructuras 3D, lo que permitiría una mayor adsorción de la molécula orgánica y con ello una mayor separación de la fase líquida y posterior degradación. Los oxioduros con deficiencia de halógeno presentaron una actividad variada, sin poder definir una tendencia. El material $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ mostró la menor tasa de degradación, con un 1.7% de desaparición del compuesto, seguido del $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, con un 2.5% de degradación, lo cual es cercano a lo obtenido con el material BiOI T-160. Esta baja actividad puede estar relacionada con el amplio valor de *band gap* del material, el cual es de 3.14 eV, justo en el límite de la región UV y visible del espectro. Por último, el material $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ presentó el mayor porcentaje de degradación, de 3.4%. La efectividad de este material, al igual que lo observado para los materiales BiOI, se puede atribuir a su morfología de microesfera porosa, la cual favorece una mayor adsorción de la molécula orgánica.

Las cinéticas de mineralización fotocatalítica de fluoxetina bajo irradiación con luz UV-A/visible se presentan en la Figura 3.27. Para todos los materiales probados se obtuvieron porcentajes de mineralización de alrededor del 1%. En primera instancia, se visualizan las cinéticas correspondientes a los distintos materiales BiOI, de los cuales el cristal orientado en el plano {001} prácticamente no logró mineralizar a la molécula. Los materiales BiOI T-126 y BiOI T-160 presentaron tasas mínimas de mineralización, de 1.5 y 1.7% respectivamente.

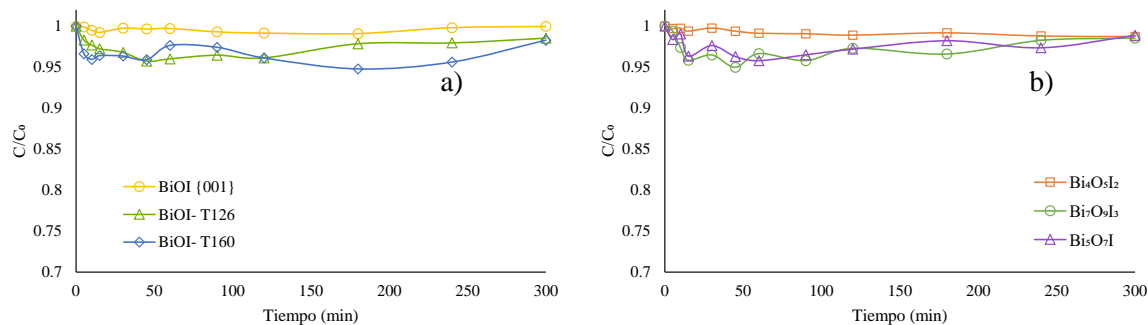


Figura 3.27. Cinéticas de mineralización fotocatalítica de fluoxetina bajo irradiación UV-A/visible, empleando a los materiales BiOI (a) y a los oxioduros de bismuto con deficiencia de halógeno (b)

En el caso de los oxioduros con deficiencia de halógeno, el material $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ tuvo un comportamiento similar al presentado bajo irradiación de luz UV-C, en el que

muestra una degradación mayor respecto a la mineralización. Por el contrario, los materiales $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ y $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ exhiben un mecanismo de degradación similar al expuesto bajo irradiación UV-C, donde la cinética de mineralización de la fluoxetina es muy similar a la de degradación.

3.5.5. Actividad fotocatalítica de los oxyoduros modificados en superficie con nanopartículas de oro bajo irradiación con luz UV-A/visible

La actividad fotocatalítica de los materiales modificados en superficie con nanopartículas de oro fue evaluada bajo irradiación con luz UV-A/visible. Las cinéticas de degradación (Figura 3.28), dan cuenta de una notable mejora en la oxidación de la molécula de fluoxetina respecto a los materiales sin modificar. Para los distintos materiales Au/BiOI se observó que los cristales orientados en el plano $\{001\}$ son los de menor actividad, mientras que los obtenidos por tratamiento solvotermal a 126 y 160°C presentaron un porcentaje de degradación mayor, aunque similar entre ellos.

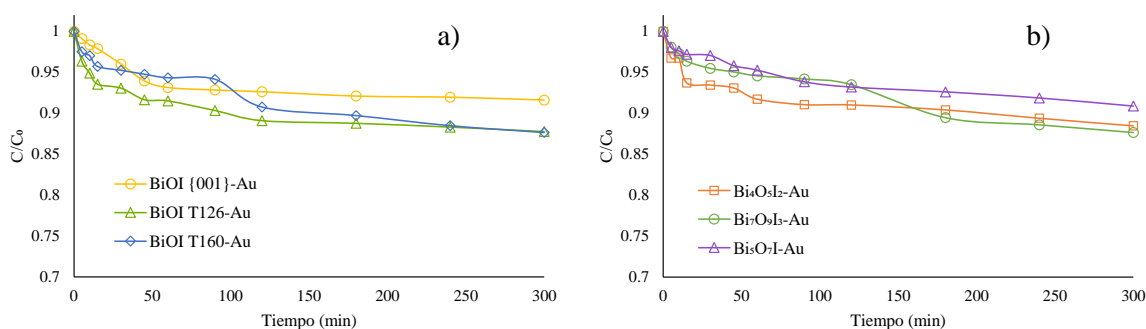


Figura 3.28. Cinéticas de degradación de fluoxetina por a) BiOI varios y b) oxyoduros de bismuto con deficiencia de halógeno en su estructura, modificados en superficie, bajo luz visible.

Los oxyoduros con deficiencia de halógeno fueron los que presentan una mejor actividad, destacando los materiales $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ y $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$, los cuales presentaron tasas de degradación de 11.5 y 12.4%, respectivamente. En contraste, el $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ mostró una tasa de degradación del 9%.

Por último se midió el grado de mineralización de la molécula (Figura 3.29). Interesantemente, el material Au/BiOI orientado en la cara $\{001\}$ mostró una tasa de mineralización del 5%, la cual es muy similar a la tasa de degradación, sugiriendo nuevamente la alta afinidad de los sub-productos de la degradación por la superficie

del material sólido. Aun así, la tasa de mineralización alcanzada fue la menor mostrada por los materiales Au/BiOI.

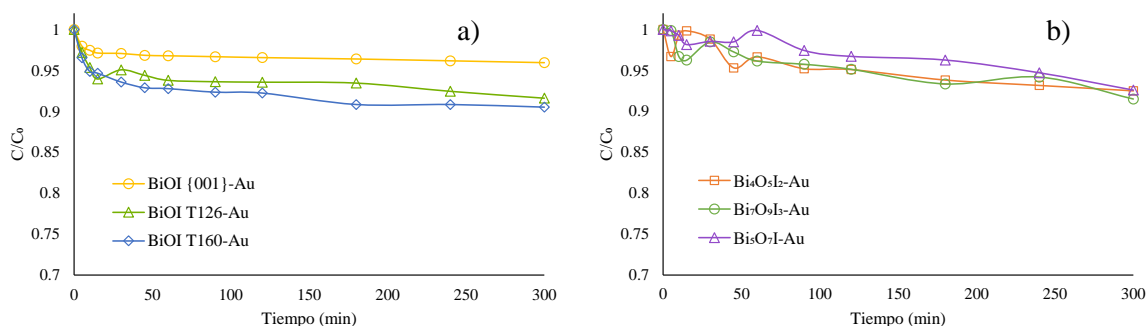


Figura 3.29. Cinéticas de degradación fotocatalítica de fluoxetina bajo irradiación UV-A/visible empleando a los materiales modificados en superficie BiOI (a) y a los oxyoduros de bismuto con deficiencia de halógeno (b)

Los materiales BiOI obtenidos por el método solvotermal a 126 y 160°C mostraron tasas de mineralización del 8.4 y 9.5%, respectivamente. A partir de estos resultados se pudo concluir que el material Au/BiOI T-160 es el material más adecuado para la oxidación de fluoxetina bajo irradiación de luz visible.

Los oxyoduros de bismuto con deficiencia de halógeno en su estructura mostraron resultados similares a lo observado en las pruebas bajo irradiación con luz UV-C. El material que presentó un mayor porcentaje de mineralización fue el Au/Bi₇O₉I₃, con 8.5% de desaparición del carbono orgánico total en solución. El material Au/Bi₄O₅I₂ mostró una tasa de mineralización del 7.5%, valor muy cercano a lo obtenido con el material Au/Bi₅O₇I, el cual fue de 7.4%. El alza en la eficiencia de mineralización tras el depósito de nanopartículas metálicas de oro puede deberse a lo antes expuesto, la función de trampa de electrones de las nanopartículas metálicas, permitiendo que los huecos positivos en la superficie del semiconductor oxiden la molécula orgánica.

Por último, en la Tabla 3.8 se muestra un resumen de los resultados obtenidos para las pruebas de fotocatalisis con luz UV-A/visible. A partir de este análisis se puede concluir que de los materiales Au/BiOI, el que presenta mejor actividad fotocatalítica es el sintetizado por método solvotermal a 160°C, mientras que para los oxyoduros de bismuto con deficiencia de halógeno el material Au/Bi₇O₉I₃ fue el más eficiente. Este comportamiento se pudiera explicar más a fondo estudiando el

mecanismo de reacción de la oxidación de fluoxetina empleando a los materiales modificados en superficie. Caracterizaciones adicionales como pruebas electroquímicas y ensayos de degradación empleando secuestradores de radicales $\cdot\text{OH}$ pueden ayudar a definir el proceso de transferencia de los portadores de carga en los materiales sólidos, así como el papel que desempeñan las diferentes especies reactivas de oxígeno en la degradación y mineralización fotocatalítica de la molécula orgánica en agua. Los materiales oxioduros que presentaron una mejor actividad fueron aquellos con tres características principales: la morfología esférica, el área superficial específica alta y un mayor tamaño de poro.

Tabla 3.8. Tasas de degradación y mineralización fotocatalítica de fluoxetina empleando luz UV-A/visible y los materiales de oxioduro de bismuto inalterados y modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro

Fotólisis	% Degradación		% Mineralización	
	0.34		0.0003	
Material	Sin oro		Con oro	
	% Degradación	% Mineralización	% Degradación	% Mineralización
BiOI {001}	1.10	0.02	8.39	5.05
BiOI T-126	2.06	1.46	12.24	8.38
BiOI T-160	2.60	1.71	12.36	9.48
Bi ₄ O ₅ I ₂	1.72	1.26	11.54	7.49
Bi ₇ O ₉ I ₃	3.37	1.46	12.35	8.49
Bi ₅ O ₇ I	2.50	1.12	9.12	7.40

3. Conclusiones

- El método de síntesis solvotermal es adecuado para la obtención de oxioduros de bismuto cristalinos, principalmente estructuras tridimensionales. Esto es crucial para la síntesis de semiconductores con aplicación en procesos fotocatalíticos, ya que la estructura es una de las características determinantes en la actividad catalítica.
- El solvente seleccionado como medio de reacción en el proceso solvotermal es parte esencial de la síntesis para obtener las estructuras y cargas de yodo deseadas, ya que la liberación del bismuto y la movilidad de los iones dependen del complejo alcóxido formado y la viscosidad del disolvente.
- El valor de *band gap* de los materiales de oxioduro de bismuto disminuye con respecto a la saturación del halógeno en la estructura del cristal, lo cual se ve reflejado en la coloración presentada (blanco, amarillo, naranja y rojo). El límite de absorción de los materiales coloridos se halló entre los 600 y los 550 nm para los materiales BiOI, Bi₄O₅I₂ y Bi₇O₉I₃, y en los 400 nm para el material Bi₅O₇I (blanco).
- Es posible orientar los materiales de BiOI por el método de precipitación, utilizando como disolvente etanol a temperatura ambiente, al ser esta la fase espontánea. Así también, se pueden obtener estructuras 3D de microesferas a través del proceso de síntesis hidrotermal, empleando como disolvente etilenglicol.
- A pesar de su amplio valor de banda prohibida (3.1 eV), el material Bi₅O₇I es uno de los materiales más activos fotocatalíticamente, tanto en el espectro de UV-C, como en el visible. Esto puede deberse principalmente a que la amplitud del *band gap* permite la eficiente separación de cargas y con ello se impide la recombinación del par hueco-electrón.
- La morfología de microesferas favorece la degradación fotocatalítica de la fluoxetina, llevando hasta la mineralización de la misma. Esta alta eficiencia puede ser atribuida a la vasta área superficial específica, el considerable

volumen de los poros y la tortuosidad del material, potenciada por los túneles formados en el cristal tridimensional.

- El método de depósito-precipitación usando urea como agente basicante resultó ser adecuado para depositar oro sobre la superficie de los materiales de oxioduro de bismuto, dado que el rendimiento de depósito fue mayor al 95% en todos los casos. De la misma forma, el tratamiento térmico para formar a las nanopartículas metálicas fue el correcto, ya que las pruebas de XPS mostraron la completa reducción del oro, sin comprometer al material de soporte, a través de la reducción del bismuto, o la sublimación del yodo.
- El depósito de oro incrementa la actividad fotocatalítica de los materiales para degradar a la molécula de fluoxetina, lo cual es especialmente cierto para el BiOI y el Bi₅O₇I. El incremento en la eficiencia fue observado cuando se empleó tanto luz UV-C como luz UV-A/visible.
- Los materiales de oxioduro de bismuto que mostraron mayor eficiencia en la mineralización de fluoxetina, tanto con luz UV-C, como con luz UV-A/visible, fueron el BiOI T-160 y el Bi₇O₉I₃, es decir, aquellos que mostraron una morfología esférica, con alta área superficial específica, tamaño de poro grande y altas concentraciones de oxígeno en su superficie, además de presentar un valor de *band gap* idéntico.
- La fluoxetina es un compuesto orgánico recalcitrante. Es posible degradar y mineralizar la molécula bajo irradiación UV-C y UV-A/visible empleando a los materiales oxioduros de bismuto como fotocatalizador.

Referencias

Adams, C., Wang, Y., Loftin, K., & Meyer, M. (2002). Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of environmental engineering*, 128(3), 253-260.

Arkai, P., Merriman, R.J., Roberts, B., Peacor, D.R., & Toth, M. (1996). Crystallinity, crystallite size and lattice strain of illite-muscovite and chlorite: comparison of XRD and TEM data for diagenetic to epizonal pelites. *European Journal of Mineralogy*, 8(5), 1119-1137.

Babić, S., Mutavdžić, D., Ašperger, D., Horvat, A.J., & Kaštelan-Macan, M. (2007). Determination of veterinary pharmaceuticals in production wastewater by HPTLC- videodensitometry. *Chromatographia*, 65(1-2), 105-110.

Balcioğlu, I.A., & Arslan, I. (2001). Partial oxidation of reactive dyestuffs and synthetic textile dye-bath by the O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Water Science and Technology*, 43(2), 221-228

Barceló, D., & López, M.J. (2008). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Panel Científico-Técnico de seguimiento de la política de aguas*, 1, 24.

Becerril, J. (2012). Optimización de metodologías analíticas para la determinación de contaminantes emergentes en aguas de abastecimiento y residuales. *Universidad de Santiago de Compostela*. Disponible desde internet en: <http://minerva.usc.es/handle/10347/6150>. Consultado el, 14-septiembre-2017.

Bedner, M., & MacCrehan, W.A. (2006). Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1, 4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine. *Environmental science & technology*, 40(2), 516-522.

Bergstrom, R.F., Peyton, A.L., & Lemberger, L. (1992). Quantification and mechanism of the fluoxetine and tricyclic antidepressant interaction. *Clinical Pharmacology & Therapeutics*, 51(3), 239-248.

Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R., & Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239(1-3), 229-246.

Brooks, B.W., Chambliss, C.K., Stanley, J.K., Ramirez, A., Banks, K.E., Johnson, R.D., & Lewis, R.J. (2005). Determination of select antidepressants in fish from an effluent-dominated stream. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(2), 464-469.

Broséus, R., Vincent, S., Aboufadi, K., Daneshvar, A., Sauvé, S., Barbeau, B., & Prévost, M. (2009). Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water research*, 43(18), 4707-4717.

Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., & El-Sayed, M.A. (2005). Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical reviews*, 105(4), 1025-1102.

Buschman, T.J., & Miller, E.K. (2007). Top-down versus bottom-up control of attention in the prefrontal and posterior parietal cortices. *Science*, 315(5820), 1860-1862

Carp, O., Huisman, C.L., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in solid state chemistry*, 32(1), 33-177.

CAS, American Chemical Society, Disponible en: <http://www.cas.org/index.html> (consultado el 26 de junio de 2009)

Cheng, H., Huang, B., & Dai, Y. (2014). Engineering BiOX (X= Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications. *Nanoscale*, 6(4), 2009-2026.

Colerangle, J.B., & Roy, D. (1997). Profound effects of the weak environmental estrogen-like chemical bisphenol A on the growth of the mammary gland of Noble rats. *The Journal of steroid biochemistry and molecular biology*, 60(1), 153-160.

Cui, M., Yu, J., Lin, H., Wu, Y., Zhao, L., & He, Y. (2016). In-situ preparation of Z-scheme AgI/Bi₅O₇I hybrid and its excellent photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 387, 912-920.

Cushing, S.K., Li, J., Meng, F., Senty, T.R., Suri, S., Zhi, M., & Wu, N. (2012). Photocatalytic activity enhanced by plasmonic resonant energy transfer from metal to semiconductor. *Journal of the American Chemical Society*, 134(36), 15033-15041.

Daughton, C.G., & Ternes, T.A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change. *Environmental health perspectives*, 107(Suppl 6), 907.

Davies, J.E.D. (1973). Solid state vibrational spectroscopy—III [1] The infrared and raman spectra of the bismuth (III) oxide halides. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 35(5), 1531-1534.

Díaz-Cruz, M.S., de Alda, M.J.L., & Barcelo, D. (2003). Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *TrAC Trends in Analytical*

Díaz-Cruz, M.S., Llorca, M., & Barceló, D. (2008). Organic UV filters and their photodegradates, metabolites and disinfection by-products in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27(10), 873-887.

Dogan, A. U., Dogan, M., Onal, M., Sarikaya, Y., Aburub, A., & Wurster, D.E. (2006). Baseline studies of the clay minerals society source clays: specific surface area by the Brunauer Emmett Teller (BET) method. *Clays and Clay Minerals*, 54(1), 62-66.

Durán-Álvarez, J.C., Avella, E., & Zanella, R. (2015). Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 8(14), 17-39.

Durán-Álvarez, J. C., Zanella, R., & Socorro, O. R. (2014). Superficial Modification of Semiconductors with Gold Nanoparticles for Photocatalytic Applications. *In Heterogeneous Gold Catalysts and Catalysis* (pp. 155-228). Royal Society of Chemistry.

Eljarrat, E., de la Cal, A., Raldua, D., Duran, C., & Barcelo, D. (2004). Occurrence and bioavailability of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from the Cinca River, a tributary of the Ebro River (Spain). *Environmental Science & Technology*, 38(9), 2603-2608.

Estevinho, B.N., Martins, I., Ratola, N., Alves, A., & Santos, L. (2007). Removal of 2, 4-dichlorophenol and pentachlorophenol from waters by sorption using coal fly ash from a Portuguese thermal power plant. *Journal of hazardous materials*, 143(1), 535-540.

Fent, K., Weston, A.A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*, 76(2), 122-159.

Ferrari, B., Paxeus, N., Giudice, R.L., Pollio, A., & Garric, J. (2003). Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 55(3), 359-370.

Fong, P.P., & Molnar, N. (2008). Norfluoxetine induces spawning and parturition in estuarine and freshwater bivalves. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 81(6), 535.

Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38.

Gago-Ferrero, P., Díaz-Cruz, M. S., & Barceló, D. (2011). Occurrence of multiclass UV filters in treated sewage sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere*, 84(8), 1158-1165.

Garcés Giraldo, L.F., & Peñuela Mesa, G.A. (2003). Fotocatálisis con TiO₂ de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar (Doctoral dissertation, Tesis Universidad de Antioquia. *Facultad de Ingeniería. Medellín*).

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.

Gong, J., Wang, X., Li, X., & Wang, K. (2012). Highly sensitive visible light activated photoelectrochemical biosensing of organophosphate pesticide using biofunctional crossed bismuth oxyiodide flake arrays. *Biosensors and Bioelectronics*, 38(1), 43-49.

Han, S., Li, J., Yang, K., & Lin, J. (2015). Fabrication of a β -Bi₂O₃ /BiOI heterojunction and its efficient photocatalysis for organic dye removal. *Chinese Journal of Catalysis*, 36(12), 2119-2126.

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

Harrison, P.T.C., Humfrey, C.D.N., Litchfield, M., Peakall, D., & Shuker, L.K. (1995). Environmental oestrogens: consequences to human health and wildlife. *Institute for Environment and Health*.

Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology letters*, 131(1), 5-17.

Henle, J., Simon, P., Frenzel, A., Scholz, S., & Kaskel, S. (2007). Nanosized BiOX (X= Cl, Br, I) particles synthesized in reverse microemulsions. *Chemistry of Materials*, 19(3), 366-373

Henríquez Villa, D. (2012). Presencia de contaminantes emergentes en aguas y su impacto en el ecosistema. Estudio de caso: productos farmacéuticos en la cuenca del río Biobío, Región del Biobío, Chile.

Hernández-Alonso, M.D., Fresno, F., Suárez, S., & Coronado, J. M. (2009). Development of alternative photocatalysts to TiO₂: challenges and opportunities. *Energy & Environmental Science*, 2(12), 1231-1257.

Hernando, M., Mezcuca, M., Fernández-Alba, A.R., & Barceló, D. (2006). Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69(2), 334-342.

Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1), 115-129.

Hignite, C., & Azarnoff, D.L. (1977). Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences*, 20(2), 337-341.

Hincapié Pérez, M., & Sepúlveda Marín, J. M. (2002). La fotocatalisis en el tratamiento de aguas contaminadas. *Revista Ingeniería. Universidad de Medellín. Medellín*, (602), 83-91.

Hoeger, B., Köllner, B., Dietrich, D.R., & Hitzfeld, B. (2005). Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*). *Aquatic Toxicology*, 75(1), 53-64.

Hou, D., Hu, X., Hu, P., Zhang, W., Zhang, M., & Huang, Y. (2013). Bi₄Ti₃O₁₂ nanofibers–BiOI nanosheets p–n junction: facile synthesis and enhanced visible-light photocatalytic activity. *Nanoscale*, 5(20), 9764-9772.

Hou, W., & Cronin, S. B. (2013). A Review of Surface Plasmon Resonance-Enhanced Photocatalysis. *Advanced Functional Materials*, 23(13), 1612-1619.

Hu, A., Zhang, X., Luong, D., Oakes, K. D., Servos, M. R., Liang, R., ... & Zhou, Y. (2012). Adsorption and photocatalytic degradation kinetics of pharmaceuticals by TiO₂ nanowires during water treatment. *Waste and Biomass Valorization*, 3(4), 443-449.

Huang, Y., Li, H., Balogun, M. S., Liu, W., Tong, Y., Lu, X., & Ji, H. (2014). Oxygen vacancy induced bismuth oxyiodide with remarkably increased visible-light absorption and superior photocatalytic performance. *ACS applied materials & interfaces*, 6(24), 22920-22927.

Jackson, J., & Sutton, R. (2008). Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA. *Science of the total environment*, 405(1), 153-160.

Ji, M., Xia, J., Di, J., Wang, B., Yin, S., Xu, L., ... & Li, H. (2016). Ionic liquid-assisted bidirectional regulation strategy for carbon quantum dots (CQDs)/Bi₄O₅I₂ nanomaterials and enhanced photocatalytic properties. *Journal of colloid and interface science*, 478, 324-333.

Johnson, A.C., & Sumpter, J.P. (2001). Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. *Environmental science & technology*, 35(24), 4697-4703.

Jones O, Voulvoulis N, y Lester J. 2001. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a review. *Environmental Technology*. 22:1383–1394

Kako, T., Zou, Z., Katagiri, M., & Ye, J. (2007). Decomposition of organic compounds over NaBiO₃ under visible light irradiation. *Chemistry of materials*, 19(2), 198-202.

Keller, E., Krämer, V., Schmidt, M., & Oppermann, H. (2002). The crystal structure of Bi₄O₅I₂ and its relation to the structure of Bi₄O₅Br₂. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 217(6), 256-264.

Khan, M.M., Adil, S.F., & Al-Mayouf, A. (2015). Metal oxides as photocatalysts. *Elsevier*, 462-464

Kong, T., Wei, X., Zhu, G., & Huang, Y. (2017). First-principles studies on facet-dependent photocatalytic properties of BiOI {001} surface. *Journal of Materials Science*, 52(10), 5686-5695.

Kraberger, S., Argüello-Astorga, G.R., Greenfield, L.G., Galilee, C., Law, D., Martin, D.P., & Varsani, A. (2015). Characterisation of a diverse range of circular replication-associated protein encoding DNA viruses recovered from a sewage treatment oxidation pond. *Infection, Genetics and Evolution*, 31, 73-86.

Krueger, C.J., Radakovich, K.M., Sawyer, T.E., Barber, L.B., Smith, R.L., & Field, J.A. (1998). Biodegradation of the surfactant linear alkylbenzenesulfonate in sewage-contaminated groundwater: A comparison of column experiments and field tracer tests. *Environmental science & technology*, 32(24), 3954-3961.

Kudo, A., & Miseki, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 253-278.

Kudo, A., Kato, H., & Tsuji, I. (2004). Strategies for the development of visible-light-driven photocatalysts for water splitting. *Chemistry Letters*, 33(12), 1534-1539.

Kümmerer, K. (2001). Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources—a review. *Chemosphere*, 45(6), 957-969.

Kwon, J.W., & Armbrust, K.L. (2006). Laboratory persistence and fate of fluoxetine in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(10), 2561-2568.

Lee, H.J., Chattopadhyay, S., Gong, E.Y., Ahn, R.S., & Lee, K. (2003). Antiandrogenic effects of bisphenol A and nonylphenol on the function of androgen receptor. *Toxicological Sciences*, 75(1), 40-46.

Lee, W.W., Lu, C.S., Chuang, C.W., Chen, Y.J., Fu, J.Y., Siao, C.W., & Chen, C.C. (2015). Synthesis of bismuth oxyiodides and their composites: characterization, photocatalytic activity, and degradation mechanisms. *RSC Advances*, 5(30), 23450-23463.

Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A.M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical reviews*, 93(2), 671-698.

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

Li, Y., Song, Z., Li, C., Wan, R., Qiu, J., Yang, Z., ... & Wang, Q. (2013). Pure NIR to NIR upconverting Bi₅O₇I: Tm³⁺, Yb³⁺ nanophosphors. *ECS Solid State Letters*, 2(11), R45-R47.

Li, Y., Wang, J., Yao, H., Dang, L., & Li, Z. (2011). Efficient decomposition of organic compounds and reaction mechanism with BiOI photocatalyst under visible light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 334(1), 116-122.

Liao, D.L., & Liao, B.Q. (2007). Shape, size and photocatalytic activity control of TiO₂ nanoparticles with surfactants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 187(2), 363-369.

Liu, C., & Wang, X.J. (2016). Room temperature synthesis of Bi₄O₅I₂ and Bi₅O₇I ultrathin nanosheets with a high visible light photocatalytic performance. *Dalton Transactions*, 45(18), 7720-7727.

Liu, C., & Zhang, D. (2015). Bi₅O₇I Nanobelts: Synthesis, Modification, and Photocatalytic Antifouling Activity. *Chemistry-A European Journal*.

Liu, H., Cao, W. R., Su, Y., Chen, Z., & Wang, Y. (2013). Bismuth oxyiodide–graphene nanocomposites with high visible light photocatalytic activity. *Journal of colloid and interface science*, 398, 161-167.

Liu, Q.C., Ma, D. K., Hu, Y.Y., Zeng, Y.W., & Huang, S.M. (2013). Various bismuth oxyiodide hierarchical architectures: alcoholthermal-controlled synthesis, photocatalytic activities, and adsorption capabilities for phosphate in water. *ACS applied materials & interfaces*, 5(22), 11927-11934.

Liu, Y., Huang, B., Dai, Y., Zhang, X., Qin, X., Jiang, M., & Whangbo, M. H. (2009). Selective ethanol formation from photocatalytic reduction of carbon dioxide in water with BiVO₄ photocatalyst. *Catalysis Communications*, 11(3), 210-213.

López, S. M. (2013). Desarrollo de materiales basados en bismuto con alta eficiencia fotocatalítica en aplicaciones de química verde (Doctoral dissertation, *Universidad de Sevilla*).

Lyche, J.L., Nourizadeh-Lillabadi, R., Karlsson, C., Stavik, B., Berg, V., Skåre, J.U., ... & Ropstad, E. (2011). Natural mixtures of POPs affected body weight gain and induced transcription of genes involved in weight regulation and insulin signaling. *Aquatic Toxicology*, 102(3), 197-204.

Mandal, T., Maity, S., Dasgupta, D., & Datta, S. (2010). Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment. *Desalination*, 250(1), 87-94.

Martínez, E.C., & López, G.D. (2001). Tratamiento de Aguas Residuales-Tratamiento químico de contaminantes orgánicos. *Ingeniería Química*, 33(375), 149-160.

Maurino, V., Minero, C., Pelizzetti, E., Piccinini, P., Serpone, N., & Hidaka, H. (1997). The fate of organic nitrogen under photocatalytic conditions: degradation of nitrophenols and aminophenols on irradiated TiO₂. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 109(2), 171-176.

Meng, X., & Zhang, Z. (2016). Bismuth-based photocatalytic semiconductors: introduction, challenges and possible approaches. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423, 533-549.

Mera Benavides, A.C. (2014). Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de BiOX (X= F, Cl Br, I) nanoestructurados para el tratamiento de riles de la industria vitivinícola (Doctoral dissertation, *Universidad de Concepción. Facultad de Ciencias de la Ingeniería con mención en Ingeniería Química. Departamento de Ingeniería Química*)

Michaelian, K.H. (1986). The Raman spectrum of kaolinite #9 at 21 C. *Canadian Journal of Chemistry*, 64(2), 285-294.

Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 108(1), 1-35.

Monshi, A., Foroughi, M.R., & Monshi, M.R. (2012). Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2(3), 154-160.

Moulder, J.F. (1992). Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data (p. 261). J. Chastain, & R. C. King (Eds.). *Eden Prairie, Minnesota: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation*.

Murphy, A.B. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(14), 1326-1337.

National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Database*; CID=62857, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/62857> (accessed Sept. 26, 2017).

Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous materials*, 98(1), 33-50.

NOM127SSA11994, N.O.M., & AMBIENTAL, S. (2015). AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANOLIMITES PERMISIBLES DE CALIDAD Y TRATAMIENTOS A QUE DEBE SOMETERSE EL AGUA PARA SU POTABILIZACION". NORMA, 24, 3.

Oros-Ruiz, S., Zanella, R., & Prado, B. (2013). Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO₂ -P25. *Journal of hazardous materials*, 263, 28-35.

Passos, J.J., De Sousa, F.B., Lula, I.S., Barreto, E.A., Lopes, J.F., De Almeida, W.B., & Sinisterra, R.D. (2011). Multi-equilibrium system based on sertraline and β -cyclodextrin supramolecular complex in aqueous solution. *International journal of pharmaceutics*, 421(1), 24-33.

Patzke, G.R., Zhou, Y., Kontic, R., & Conrad, F. (2011). Oxide nanomaterials: synthetic developments, mechanistic studies, and technological innovations. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(4), 826-859.

Peiró, A.M., Ayllón, J.A., Peral, J., & Doménech, X. (2001). TiO₂ -photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 30(3), 359-373.

Petrovic, M., & Barceló, D. (2006). Liquid chromatography–mass spectrometry in the analysis of emerging environmental contaminants. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 385(3), 422-424.

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.

Pignatello, J.J. (1992). Dark and photoassisted iron ($^{3+}$)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 26(5), 944-951.

Pignatello, J.J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical reviews in environmental science and technology*, 36(1), 1-84.

Poynton, H.C., & Vulpe, C.D. (2009). Ecotoxicogenomics: emerging technologies for emerging contaminants. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association*, 45(1), 83-96.

Primo, A., Marino, T., Corma, A., Molinari, R., & Garcia, H. (2011). Efficient visible-light photocatalytic water splitting by minute amounts of gold supported on nanoparticulate CeO_2 obtained by a biopolymer templating method. *Journal of the American Chemical Society*, 133(18), 6930-6933.

Qin, X., Cheng, H., Wang, W., Huang, B., Zhang, X., & Dai, Y. (2013). Three dimensional BiOX (X= Cl, Br and I) hierarchical architectures: facile ionic liquid-assisted solvothermal synthesis and photocatalysis towards organic dye degradation. *Materials Letters*, 100, 285-288.

Rabenau, A. (1985). The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 24(12), 1026-1040.

Ramalho, R.S. (1990). Tratamiento de aguas residuales. *Reverté*. (pp: 585, 617-619)

Rehman, S., Ullah, R., Butt, A. M., & Gohar, N. D. (2009). Strategies of making TiO_2 and ZnO visible light active. *Journal of hazardous materials*, 170(2), 560-569.

Reza, O.A., & Zanella, R. "Síntesis, caracterización y pruebas de actividad de catalizadores compuestos de nanopartículas de oro soportadas en TiO₂ dopado con Itrio y Cobalto".

Rivera-Utrilla, J., Prados-Joya, G., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M.A., & Bautista-Toledo, I. (2009). Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 170(1), 298-305.

Rodríguez, S.M., Rubio, M.I.M., & Gálvez, J.B. (2001). Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocátalisis solar. *Ciemat*.

Schneider, J. (1994). Problems related to the usage of veterinary drugs in aquaculture-A review. *QUIMICA ANALITICA-BELLATERRA-*, 13, S34-S34.

Schubert, M.M., Hackenberg, S., Van Veen, A.C., Muhler, M., Plzak, V., & Behm, R.J. (2001). CO oxidation over supported gold catalysts—"Inert" and "active" support materials and their role for the oxygen supply during reaction. *Journal of Catalysis*, 197(1), 113-122.

Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J.G., Mariñas, B.J., & Mayes, A.M. (2008). Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452(7185), 301-310.

Shen, F., Zhou, L., Shi, J., Xing, M., & Zhang, J. (2015). Preparation and characterization of SiO₂ /BiOX (X= Cl, Br, I) films with high visible-light activity. *RSC Advances*, 5(7), 4918-4925.

Silva, L.J., Lino, C.M., Meisel, L.M., & Pena, A. (2012). Selective serotonin re-uptake inhibitors (SSRIs) in the aquatic environment: an ecopharmacovigilance approach. *Science of the Total Environment*, 437, 185-195.

Sirtori, C., Zapata, A., Oller, I., Gernjak, W., Agüera, A., & Malato, S. (2009). Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water research*, 43(3), 661-668.

Sohoni, P., & Sumpter, J.P. (1998). Several environmental oestrogens are also anti-androgens. *Journal of endocrinology*, 158(3), 327-339.

Subrahmanyam, A., Biju, K.P., Rajesh, P., Kumar, K.J., & Kiran, M.R. (2012). Surface modification of sol gel TiO₂ surface with sputtered metallic silver for sun light photocatalytic activity: initial studies. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101, 241-248.

Subramanian, V., Wolf, E.E., & Kamat, P.V. (2004). Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration. *Journal of the American Chemical Society*, 126(15), 4943-4950.

Sun, S., Wang, W., Zhang, L., Zhou, L., Yin, W., & Shang, M. (2009). Visible light-induced efficient contaminant removal by Bi₅O₇I. *Environmental science & technology*, 43(6), 2005-2010.

Taylor, P., & Lopata, V.J. (1986). Stability of bismuth oxyiodides in aqueous solutions at 25 degrees C. *Canadian journal of chemistry*, 64(2), 290-294.

Ternes, T.A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water research*, 32(11), 3245-3260.

Tu, S., Lu, M., Xiao, X., Zheng, C., Zhong, H., Zuo, X., & Nan, J. (2016). Flower-like Bi₄O₅I₂/Bi₅O₇I nanocomposite: facile hydrothermal synthesis and efficient photocatalytic degradation of propylparaben under visible-light irradiation. *RSC Advances*, 6(50), 44552-44560.

Tuesta, E.G., & Gutarra, A. (2004). Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio. *REVCIUNI*, 8(2), 32.

Valencia Montoya, G. (1976). Filtros biológicos. In *Curso Intensivo sobre Diseño de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales para Países en Desarrollo* (pp. 1-16). CEPIS.

Virkutyte, J., Varma, R.S., & Jegatheesan, V. (2010). Treatment of micropollutants in water and wastewater. *IWA Publishing*. (pp. 13-19).

Von Gunten, U. (2003). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water research*, 37(7), 1443-1467.

Wang, W., Huang, F., Lin, X., & Yang, J. (2008). Visible-light-responsive photocatalysts xBiOBr_(1-x)BiOI. *Catalysis Communications*, 9(1), 8-12.

Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., & Wert, E. (2005). Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental Science & Technology*, 39(17), 6649-6663.

Widmann, D., Liu, Y., Schüth, F., & Behm, R.J. (2010). Support effects in the Au-catalyzed CO oxidation—Correlation between activity, oxygen storage capacity, and support reducibility. *Journal of Catalysis*, 276(2), 292-305.

Xiao, X., & Zhang, W.D. (2010). Facile synthesis of nanostructured BiOI microspheres with high visible light-induced photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*, 20(28), 5866-5870.

Xiao, X., & Zhang, W.D. (2011). Hierarchical Bi₇O₉I₃ micro/nano-architecture: facile synthesis, growth mechanism, and high visible light photocatalytic performance. *Rsc Advances*, 1(6), 1099-1105.

Xiao, X., Liu, C., Hu, R., Zuo, X., Nan, J., Li, L., & Wang, L. (2012). Oxygen-rich bismuth oxyhalides: generalized one-pot synthesis, band structures and visible-light photocatalytic properties. *Journal of Materials Chemistry*, 22(43), 22840-22843.

Xiao, X., Xing, C., He, G., Zuo, X., Nan, J., & Wang, L. (2014). Solvothermal synthesis of novel hierarchical Bi₄O₅I₂ nanoflakes with highly visible light photocatalytic performance for the degradation of 4-tert-butylphenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 148, 154-163.

Xu, M., Zhao, Y., & Yan, Q. (2015). Efficient visible-light photocatalytic degradation of sulfadiazine sodium with hierarchical Bi₇O₉I₃ under solar irradiation. *Water Science and Technology*, 72(12), 2122-2131.

Yang, H.G., Sun, C.H., Qiao, S.Z., Zou, J., Liu, G., Smith, S.C., & Lu, G.Q. (2008). Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets. *Nature*, 453(7195), 638-641.

Yang, J., Xu, L., Liu, C., & Xie, T. (2014). Preparation and photocatalytic activity of porous Bi₅O₇I nanosheets. *Applied Surface Science*, 319, 265-271.

Ye, L., Liu, J., Gong, C., Tian, L., Peng, T., & Zan, L. (2012). Two different roles of metallic Ag on Ag/AgX/BiOX (X= Cl, Br) visible light photocatalysts: surface plasmon resonance and Z-scheme bridge. *ACS Catalysis*, 2(8), 1677-1683.

Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 5(1).

Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C.R., & Louis, C. (2002). Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(31), 7634-7642.

Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C.R., & Louis, C. (2002). Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(31), 7634-7642.

Zanella, R., Sandoval, A., Santiago, P., Basiuk, V.A., & Saniger, J. M. (2006). New preparation method of gold nanoparticles on SiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(17), 8559-8565.

Zhang, H., Liu, L., & Zhou, Z. (2012). First-principles studies on facet-dependent photocatalytic properties of bismuth oxyhalides (BiOXs). *RSC Advances*, 2(24), 9224-9229.

Zhang, H., Schmid, G., & Hartmann, U. (2003). Reduced metallic properties of ligand-stabilized small metal clusters. *Nano Letters*, 3(3), 305-307.

Zhang, L., Wang, W., Chen, Z., Zhou, L., Xu, H., & Zhu, W. (2007). Fabrication of flower-like Bi₂WO₆ superstructures as high performance visible-light driven photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry*, 17(24), 2526-2532.

Zhang, L., Wang, W., Yang, J., Chen, Z., Zhang, W., Zhou, L., & Liu, S. (2006). Sonochemical synthesis of nanocrystallite Bi₂O₃ as a visible-light-driven photocatalyst. *Applied Catalysis A: General*, 308, 105-110.

Zuccato, E., Castiglioni, S., Fanelli, R., Reitano, G., Bagnati, R., Chiabrando, C., & Calamari, D. (2006). Pharmaceuticals in the environment in Italy: causes, occurrence, effects and control. *Environmental Science and Pollution Research*, 13(1), 15-21.