



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE ESQUEMAS Z BASADOS EN
OXIHALUROS DE BISMUTO Y SULFUROS METÁLICOS PARA LA DEGRADACIÓN DE
CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUA

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. CAROLINA MARTÍNEZ AVELAR

DR. JUAN CARLOS DURÁN ÁLVAREZ

INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA (ICAT)

CDMX, NOVIEMBRE 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

- Presidente:** Dra. Tatiana Klimova Berestneva
- Vocal:** Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada
- Vocal:** Dr. Rodolfo Zanella Specia
- Vocal:** Dra. Socorro Oros Ruiz
- Secretario:** Dra. Ana Sofía Varela Gasque

Lugar dónde se realizó la tesis:

Este trabajo se llevó a cabo bajo la asesoría del Dr. Juan Carlos Durán Álvarez en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial al Posgrado de Ciencias Químicas por brindarme la oportunidad de continuar con mi formación profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado a través de la beca de maestría, con número de CVU: 887783

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA-UNAM) por el apoyo financiero proporcionado para la realización del presente trabajo a través del proyecto PAPIIT IA103818.

Al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) de la UNAM, en especial al Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) por permitirme utilizar sus instalaciones, equipo y material para el desarrollo experimental del presente trabajo.

A mi tutor, el Dr. Juan Carlos Durán Álvarez por acompañarme durante todo el proceso de la construcción de este trabajo, por su tiempo, apoyo, consejos, por todo el conocimiento y experiencia compartidos y por las enseñanzas que nos ha dejado a ambos colaborar.

A los miembros del jurado por la revisión de esta tesis, así como sus contribuciones y recomendaciones.

A la técnica M. en C. Viridiana Maturano Rojas por la caracterización de las muestras mediante la técnica BET y por el análisis de las muestras por TOC, así como por todas sus atenciones y apoyo en el análisis de los resultados.

Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del ICAT perteneciente a la UNAM, en especial a la técnica Dra. Selene Rubí Islas Sánchez por la caracterización de las muestras por las técnicas de reflectancia difusa y absorbancia por espectroscopia UV-Vis y espectroscopía de fluorescencia, así como las capacitaciones en las técnicas y el apoyo en las mediciones de realizadas.

Al Laboratorio de Espectroscopia Atómica del Departamento de Ciencias Ambientales y del Suelo del Instituto de Geología perteneciente a la UNAM, en especial al M. en C. Javier Tadeo León por realizar la preparación y el análisis de metales en las muestras mediante la técnica ICP-OES reportadas en este trabajo.

Al Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física perteneciente a la UNAM, en especial al técnico Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa por la caracterización de las muestras por las técnicas SEM y TEM, así como el empeño en la obtención de micrografías útiles para este trabajo.

Al Dr. Luis Lartundo Rojas perteneciente al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías perteneciente al Instituto Politécnico Nacional por realizar la caracterización de los materiales por la técnica de XPS y el análisis de los resultados, así como el apoyo, consejos, enseñanzas y supervisión de esta tesis.

A la M. en C. Brenda Casandra Vargas Rocha perteneciente al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por los estudios de Difracción de Rayos X presentados en este trabajo, así como apoyo, consejos, ideas y material brindados.

Al técnico M. en C. Mario Ricardo Israel Rodríguez Varela perteneciente al LUNA-ICAT por el desarrollo del método analítico para la cuantificación de ibuprofeno y análisis de las muestras por HPLC/MS-MS, así como el apoyo y contribuciones a lo largo de la realización de este proyecto.

Índice

Resumen.....	12
Introducción	13
1. Antecedentes	15
1.1 Estrategias para la remoción de contaminantes en agua	15
1.1.1 Procesos de Oxidación Avanzada (POA).....	17
1.1.2 Fotocatálisis heterogénea	19
1.2 Contaminantes emergentes.....	22
1.2.1 Analgésicos en el medio ambiente.....	24
1.2.2 Ibuprofeno.....	24
1.3 Factores que afectan la actividad fotocatalítica	28
1.3.1 Concentración inicial de los agentes contaminantes.....	29
1.3.2 Carga del catalizador	30
1.3.3 Concentración de oxígeno disuelto.....	30
1.3.4 pH del medio de reacción	30
1.3.5 Presencia de especies iónicas en la fase líquida	31
1.3.6 Intensidad y fuente de radiación.....	33
1.3.7 Temperatura.....	34
1.4 Semiconductores fotocatalíticamente activos en luz visible	34
1.4.1 Oxihaluros de bismuto	36
1.4.2 Impacto de la estructura cristalina en la actividad fotocatalítica de los materiales oxihaluro de bismuto	39
1.4.3 Métodos de síntesis para la obtención de microesferas de oxihaluros de bismuto	40
1.5 Modificaciones en superficie de semiconductores.....	43
1.5.1 Depósito de nanopartículas metálicas sobre semiconductores	43
1.5.2 Construcción de heteroestructuras semiconductor-semiconductor	48
1.5.3 Heterounión tipo esquema Z	51
1.6 Calcogenuros metálicos	54
Hipótesis.....	58
Objetivo general.....	58
Objetivos particulares.....	58

Alcances	58
2. Metodología	59
2.1 Síntesis de los materiales	59
2.1.1 Obtención de los semiconductores puros.....	59
2.1.2 Modificación en superficie con nanopartículas de oro.....	60
2.1.3 Construcción de las heteroestructuras semiconductor-semiconductor.....	61
2.2 Pruebas de caracterización de los materiales	62
2.2.1 Identificación de fases cristalinas por difracción de rayos X (DRX).....	62
2.2.2 Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (SEM)	63
2.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	63
2.2.4 Determinación del área superficial BET	64
2.2.5 Determinación del espectro de absorbancia por espectrometría de reflectancia difusa UV-Vis (DRS-UV-Vis).....	64
2.2.6 Análisis elemental por ICP-OES	65
2.2.7 Análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	65
2.3 Pruebas de actividad fotocatalítica	65
2.4 Análisis instrumental.....	66
2.4.1 Degradación de ibuprofeno	66
2.4.2 Mineralización de ibuprofeno	69
2.5 Determinación de la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ por los materiales sintetizados	70
3. Resultados y discusión	71
3.1 Caracterización de los semiconductores puros.....	71
3.1.1 Difracción de rayos X.....	71
3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	73
3.1.3 Determinación del área superficial específica BET	75
3.1.4 Absorción de luz en el espectro UV-visible	76
3.1.5 Pruebas de actividad fotocatalítica	77
3.2 Semiconductores modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro	79
3.2.1 Determinación de la carga de oro por ICP-OES.....	79
3.2.2 Determinación de las especies químicas por XPS	80
3.2.3 Distribución del tamaño de las nanopartículas metálicas de oro determinada por TEM	82
3.2.4 Absorción de luz en la zona UV-visible del espectro.....	84

3.2.5	Efecto del depósito de nanopartículas de oro en el área superficial específica...	85
3.2.6	Impacto del depósito de nanopartículas metálicas de oro en el rendimiento fotocatalítico de los semiconductores	87
3.3	Construcción de heteroestructuras semiconductor-semiconductor	89
3.3.1	Difracción de rayos X.....	90
3.3.2	Caracterización morfológica de las heteroestructuras por SEM.....	90
3.3.3	Determinación de la composición química de las heteroestructuras por EDS	92
3.3.4	Comprobación de la formación de la heterounión semiconductor-semiconductor vía HR-TEM	93
3.3.5	Ensayos de eficiencia fotocatalítica de las heteroestructuras semiconductor-semiconductor.....	94
3.4	Heteroestructuras ternarias.....	97
3.4.1	Determinación de especies químicas por XPS	97
3.4.2	Absorción de luz UV-visible por las heteroestructuras ternarias.....	99
3.4.3	Producción de radicales hidroxilos por las heteroestructuras.....	101
3.4.4	Modificación en el área superficial específica en las heteroestructuras ternarias	102
3.4.5	Comparación del rendimiento fotocatalítico de las diferentes heteroestructuras	104
3.4.6	Propuesta del posicionamiento de bandas en las heteroestructuras.....	107
3.5	Rendimiento fotocatalítico en condiciones no ideales	110
	Conclusiones	113
	Perspectivas para futuros trabajos	115
	Referencias.....	116
	ANEXO I	133
	ANEXO II	134
	ANEXO III.....	135
	ANEXO IV.....	139
	ANEXO V	142

Índice de Figuras

Figura 1.1. Algunos sistemas de tratamiento de agua residual	17
Figura 1.2. Activación fotocatalítica de un semiconductor y proceso de fotocátalisis heterogénea en el tratamiento de agua.	21
Figura 1.3. Ibuprofeno y sus principales subproductos de degradación.....	26
Figura 1.4. Efectos positivos y negativos por la modificación de factores clave en el proceso de fotocátalisis heterogénea	34
Figura 1.5. Valores de banda prohibida para diferentes semiconductores basados en bismuto	36
Figura 1.6. Estructura cristalina típica de los oxihaluros de bismuto.....	37
Figura 1.7. Esquema de planos expuestos en oxihaluros de bismuto.....	41
Figura 1.8. Mecanismo de la formación de microesferas de oxihaluros de bismuto	43
Figura 1.9. Equilibrio de carga en el nivel de Fermi de un semiconductor modificado en superficie con nanopartículas metálicas.....	45
Figura 1.10. Formación de la capa de carga superficial y flexión de la banda en la barrera de Schottky para un semiconductor tipo n	46
Figura 1.11. Esquema del fenómeno de RSP en nanopartículas metálicas	47
Figura 1.12. Esquema de la alineación de las bandas en heterouniones semiconductor-semiconductor tipo I, II y III.....	50
Figura 1.13. Esquema de la estructura de bandas y la separación de portadores de carga en la heterounión n-p	52
Figura 1.14. Representación esquemática de la separación de portadores de carga en la heterounión tipo esquema Z a) directo y b) mediado por un transportador de electrones	53
Figura 1.15. Estructura cristalina de a) ZnS y c) Bi ₂ S ₃ . b) Esquema de la estructura de bandas de los semiconductores ZnS, BiOBr y Bi ₂ S ₃	57
Figura 2.1. Espectro de absorción de ibuprofeno a diferentes concentraciones.....	68
Figura 2.2. Curva de calibración de ibuprofeno obtenida por espectrofotometría UV-visible	68
Figura 2.3. Curva de calibración de ibuprofeno obtenida por HPLC/MS-MS.....	70
Figura 3.1. Patrones de difracción de los semiconductores a) BiOBr, b) ZnS y c) Bi ₂ S ₃	73
Figura 3.2. Imágenes de SEM de los semiconductores puros a) BiOBr, b) ZnS y c) Bi ₂ S ₃ . d) Porcentaje de adsorción de la molécula ibuprofeno en un intervalo de 5 h	75
Figura 3.3. a) Espectros de absorción de los semiconductores puros. b) Obtención de la energía de banda prohibida mediante la aproximación de Kubelka-Munk	77
Figura 3.4. Cinéticas de degradación y mineralización de ibuprofeno empleando la carga óptima de los semiconductores puros bajo irradiación con luz visible	79
Figura 3.5. Espectros de XPS de baja resolución de materiales a) Au/BiOBr, b) Au/ZnS y c) Au/Bi ₂ S ₃	82

Figura 3.6. Espectro XPS de alta resolución de oro en los materiales a) ZnS y b) Bi ₂ S ₃	83
Figura 3.7. a) Micrografía en modo contraste Z de la muestra Au/ZnS, b) histograma de distribución del tamaño de las nanopartículas metálicas de oro.....	84
Figura 3.8. Espectros de absorción de luz de los semiconductores modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro	86
Figura 3.9. Cinéticas de adsorción de ibuprofeno utilizando a los semiconductores prístinos y modificados en superficie con 0.5% de Au ^o	87
Figura 3.10. Cinéticas de degradación de ibuprofeno usando diferentes cargas de Au ^o sobre BiOBr	88
Figura 3.11. Cinéticas de degradación de ibuprofeno usando diferentes cargas de Au ^o sobre ZnS..	89
Figura 3.12. Cinéticas de degradación de ibuprofeno usando diferentes cargas de Au ^o sobre Bi ₂ S ₃	90
Figura 3.13. Patrones de difracción de las heteroestructuras ZnS/BiOBr y Bi ₂ S ₃ /BiOBr.....	91
Figura 3.14 Micrograffías SEM de las microesferas de sulfuros metálicos tras dispersarse en agua por ultrasonido a) ZnS y c) Bi ₂ S ₃ , y las heteroestructuras b) ZnS/BiOBr (2-Zn) y d) Bi ₂ S ₃ /BiOBr (5-Bi) obtenidas	92
Figura 3.15. Espectros de EDS de las heteroestructuras a) ZnS/BiOBr (2-Zn) y b) Bi ₂ S ₃ /BiOBr (5-Bi)	93
Figura 3.16. Imágenes de HR-TEM de las heteroestructuras a) Bi ₂ S ₃ /BiOBr (5-Bi) y b) ZnS/BiOBr (2-Zn)	94
Figura 3.17. Cinéticas de degradación de ibuprofeno empleando la heteroestructura ZnS/BiOBr con diferentes cargas de ZnS	96
Figura 3.18. Cinéticas de degradación de ibuprofeno empleando a la heteroestructura Bi ₂ S ₃ /BiOBr, con diferentes cargas de Bi ₂ S ₃ bajo irradiación con luz visible	97
Figura 3.19. Espectros XPS de alta resolución de oro 4f en las heteroestructuras a) ZnS/Au/BiOBr y b) Bi ₂ S ₃ /Au/BiOBr	99
Figura 3.20. Espectros XPS de alta resolución de bismuto 4f en las heteroestructuras a) 2-Zn (I) y (Au)2-Zn, y b) 5-Bi (I) y (Au)5-Bi (II)	99
Figura 3.21. a) Espectros de absorción de las heteroestructuras binarias y ternarias, y b) determinación de E _g mediante la aproximación de Kubelka-Munk.....	101
Figura 3.22. Espectros de fluorescencia del ácido hidroxí-tert-ftálico para determinar la producción de radicales ·OH por los distintos fotocatalizadores bajo irradiación visible.....	102
Figura 3.23. Tasas de adsorción de ibuprofeno tras 5 h de contacto con los fotocatalizadores	104
Figura 3.24. Comparación de las cinéticas de degradación y mineralización de ibuprofeno utilizando las heteroestructuras ZnS/BiOBr y ZnS/Au/BiOBr	105
Figura 3.25. Comparación de las cinéticas de degradación de ibuprofeno utilizando las heteroestructuras Bi ₂ S ₃ /BiOBr y Bi ₂ S ₃ /Au/BiOBr	106

Figura 3.26. Determinación del potencial de banda de valencia por XPS para los semiconductores puros.....	109
Figura 3.27. Esquema de bandas de las heteroestructuras a) $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$, b) ZnS/BiOBr y $\text{ZnS}/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$	110
Figura 3.28. Esquema de bandas de las heteroestructuras a) $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Au}/\text{BiOBr}$ y b) $\text{ZnS}/\text{Au}/\text{BiOBr}$	111
Figura 3.29. Cinéticas de degradación y mineralización de ibuprofeno en agua de la llave usando las heteroestructuras fotocatalíticamente más eficientes a lo largo de tres ciclos de reacción	112
Figura 1-A. Imagen de SEM de BiOBr con morfología de nanoláminas y adsorción de la molécula ibuprofeno sobre BiOBr con diferentes morfologías (me: microesferas; nl: nanoláminas).....	134
Figura 1-B. Comparación de la actividad fotocatalítica de BiOBr con diferentes morfologías en la degradación de ibuprofeno (me: microesferas; nl: nanoláminas).....	134
Figura 2-A. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para a) BiOBr-nl , b) BiOBr-me , c) ZnS , d) Bi_2S_3 , e) $\text{Au}/\text{BiOBr-me}$, f) Au/ZnS , g) $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{S}_3$, h) 2-ZnS , i) 5-Bi , j) $(\text{Au})_2\text{-ZnS}$ y k) $(\text{Au})_5\text{-Bi}$	135
Figura 3-A. Cinéticas de degradación y mineralización de ibuprofeno bajo diferentes fuentes lumínicas en ausencia de fotocatalizador	136
Figura 3-B. a) Porcentajes de degradación fotocatalítica de ibuprofeno con diferentes cargas de BiOBr . b) Seguimiento de degradación de ibuprofeno por espectrofotometría UV-visible (carga de $\text{BiOBr} = 0.25 \text{ g/L}$).....	136
Figura 3-C. Cinéticas de degradación y mineralización fotocatalítica de ibuprofeno correspondientes a los ensayos de concentración óptima de BiOBr utilizando luz visible.....	137
Figura 3-D. a) Porcentajes de degradación de ibuprofeno a diferentes cargas de ZnS . b) Espectros de adsorción UV-visible a lo largo del proceso fotocatalítico usando una carga de ZnS de 0.25 g/L . 137	
Figura 3-E. Cinéticas de degradación y mineralización fotocatalítica de ibuprofeno correspondientes a los ensayos de concentración óptima de ZnS bajo luz UV.....	138
Figura 3-F. a) Porcentajes de degradación de ibuprofeno a diferentes concentraciones de Bi_2S_3 . b) Espectros de adsorción UV-visible de ibuprofeno usando 1.5 g/L de Bi_2S_3	136
Figura 3-G. Cinéticas de degradación y mineralización fotocatalítica de ibuprofeno correspondientes a los ensayos de concentración óptima de Bi_2S_3 usando luz visible.....	139
Figura 4-A. Espectros XPS de alta resolución de Au/BiOBr de a) bismuto 4f y b) bromo 3d	140
Figura 4-B. Espectros XPS de alta resolución correspondientes a las energías de enlace de bismuto 4f y sulfuro 2p para a) Au/ZnS y b) $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{S}_3$	140
Figura 4-C. Espectros XPS de baja resolución de las heteroestructuras ZnS/BiOBr y $\text{ZnS}/\text{Au}/\text{BiOBr}$	142
Figura 4-D. Espectros XPS de baja resolución de las heteroestructuras $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$ y $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Au}/\text{BiOBr}$	142
Figura 5-A. Espectros de EDS de las heteroestructuras a) $(\text{Au})_2\text{-Zn}$ y b) $(\text{Au})_5\text{-Bi}$	143

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Potenciales de oxidación de algunas especies químicas producidas en los POA	19
Tabla 1.2. Propiedades físicas y químicas de ibuprofeno	26
Tabla 1.3. Concentración de ibuprofeno en diferentes matrices ambientales	27
Tabla 1.4. Rendimiento de sistemas avanzados para la remoción de ibuprofeno en agua.....	28
Tabla 1.5. Valores de banda prohibida, obtenidos por medios teóricos y experimentales, para los materiales oxihaluros de bismuto.....	38
Tabla 1.6. Propiedades reportadas para diferentes nanopartículas metálicas.....	46
Tabla 2.1. Cantidades de los reactivos para el depósito de diferentes cargas de Au sobre los semiconductores sintetizados	62
Tabla 2.2. Cantidad de sulfuro metálico adicionada para la construcción de heteroestructuras	63
Tabla 3.1. Tamaño de cristalita de los semiconductores puros	74
Tabla 3.2. Valores de área superficial específica, diámetro de poro y porcentaje de adsorción de ibuprofeno en ensayos de 5 horas de semiconductores puros	76
Tabla 3.3. Carga real de oro depositada y punto isoelectrónico de los semiconductores sintetizados..	80
Tabla 3.4. Valores de área superficial específica y diámetro de poro de los diferentes semiconductores antes y después del depósito de nanopartículas de Au ^o	87
Tabla 3.5. Concentración relativa de las especies identificadas en la ventana de energía correspondiente a bismuto 4f en las heteroestructuras ternarias	100
Tabla 3.6. Resumen y comparación del área superficial específica y tamaño de poro para los semiconductores y las heteroestructuras obtenidas	103
Tabla 3.7. Resumen y comparación del área superficial específica y actividad fotocatalítica para los semiconductores prístinos, modificados en superficie y las heteroestructuras óptimas.....	107
Tabla 3.8. Potencial de banda de valencia y banda de conducción de los semiconductores puros.	108
Tabla 3.9. Caracterización del agua de llave empleada en los ensayos fotocatalíticos	113
Tabla 4-A. Especies encontradas en la deconvolución de los espectros de alta resolución de los compuestos BiOBr, ZnS y Bi ₂ S ₃ prístinos y modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro, así como en las heteroestructuras	141

Resumen

En los últimos años, los semiconductores basados en bismuto han atraído el interés científico debido a que poseen propiedades adecuadas para ser aplicados en el proceso de fotocatalisis heterogénea para la degradación de contaminantes orgánicos en agua. Entre ellos, el oxibromuro de bismuto (BiOBr) tiene una gran capacidad de absorción en la región visible del espectro electromagnético, con un valor de *band gap* alrededor de 2.8 eV. Sin embargo, la alta tasa de recombinación de los portadores de carga limita su actividad fotocatalítica. Para superar este problema se han planteado estrategias, como controlar la morfología del material y la construcción de heterouniones binarias del tipo semiconductor-metal y semiconductor-semiconductor, o bien de heterouniones ternarias, siendo la heterounion semiconductor-metal-semiconductor la más usual. Este tipo de heteroestructuras permite una separación efectiva de los portadores de carga foto-generados y un rendimiento fotocatalítico potenciado por el efecto sinérgico. El presente estudio propone un método de síntesis por vía solvotermal para la obtención de estructuras 3D de los semiconductores BiOBr, ZnS y Bi₂S₃, así como la construcción paso por paso de las heteroestructuras ZnS/Au/BiOBr y Bi₂S₃/Au/BiOBr, comparando con las heteroestructuras binarias ZnS/BiOBr y Bi₂S₃/BiOBr, así como los semiconductores modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro. Los fotocatalizadores obtenidos se caracterizaron a través de diversas técnicas para determinar sus propiedades físicas, químicas y ópticas. Para las pruebas de actividad fotocatalítica se utilizó como molécula modelo al ibuprofeno, el cual se ha reportado como foto-estable.

Comparado con los semiconductores puros, los compuestos binarios y ternarios mostraron un incremento en el rendimiento fotocatalítico en la eliminación de ibuprofeno bajo irradiación de luz visible. Esta mejora se atribuye a la separación efectiva de los portadores de carga, mayor área superficial específica y un incremento en la absorción de luz visible. Además, el posible mecanismo fotocatalítico sobre los materiales compuestos fue elucidado a través de la determinación de los potenciales de banda de valencia y banda de conducción de los semiconductores en la heteroestructura. Los resultados obtenidos se pueden relacionar con la formación de un sistema heterogéneo tipo esquema Z. Por último, se evaluó la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras ternarias en un sistema más cercano a la realidad, utilizando como matriz al agua de la llave. El estudio de un sistema más complejo proporcionó una proyección del sistema fotocatalítico hacia un uso más aplicable a las necesidades de tratamiento en las fuentes de suministro de agua para consumo humano.

Introducción

A partir de 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 hídricos, el vertiginoso crecimiento de la población y su concentración en los centros urbanos resulta cada vez más difícil proveer de agua segura a la población. Una de las opciones más viables para hacer frente a este dilema es tratar el agua residual para su reúso. Sin embargo, la cantidad, así como la diversidad de contaminantes encontrados en efluentes de agua destinada a uso humano [1,2] ha llevado a cuestionarse si los métodos convencionales de tratamiento son efectivos para la remoción de agentes químicos y microbiológicos. En especial, los llamados contaminantes emergentes, prevalecen en los efluentes de las plantas de tratamiento de agua residual, así como en las potabilizadoras [5,9]. Entre este grupo de contaminantes, los productos farmacéuticos han sido ampliamente monitoreados y estudiados debido a los efectos adversos que pueden causar al ecosistema y a la salud humana [4].

En este sentido, los procesos de oxidación avanzada han surgido como alternativa para eliminar sustancias contaminantes altamente persistentes. De estos sistemas, la fotocatalisis heterogénea se ha erigido en una prometedora técnica que puede lograr, no solo la degradación, sino la mineralización de contaminantes orgánicos recalcitrantes en el agua. Para ello, se emplea un semiconductor sólido que es expuesto a irradiación a una longitud de onda adecuado para originar reacciones de tipo óxido-reducción en la interfaz sólido-líquido. El TiO_2 es el semiconductor utilizado por antonomasia para la remoción fotocatalítica de contaminantes orgánicos en agua [27,85]. Sin embargo, su amplio valor de banda prohibida lo hace activo únicamente en el espectro electromagnético correspondiente al UV-A. La tendencia actual lleva al desarrollo de sistemas de depuración sustentable, lo que ha potenciado la búsqueda de materiales de bajo valor de brecha prohibida, de tal manera que sean activos a longitudes de onda en la región visible del espectro electromagnético. Los semiconductores basados en bismuto son excelentes candidatos para alcanzar esta expectativa [95,101]. No obstante, estos materiales presentan importantes desventajas, como: a) la incapacidad de producir radicales hidroxilos activados ($\cdot\text{OH}$) y b) una rápida recombinación de los portadores de carga. Para contrarrestar estos inconvenientes, se ha reportado la modificación en superficie de esta clase de semiconductores, ya sea con nanopartículas de metales nobles, el acoplamiento de un segundo semiconductor o la formación de heterouniones con tres componentes, conocidas como heterouniones ternarias [149].

Un caso particular de las heterouniones son los esquemas Z directos y con mediador electrónico. Estos sistemas tienen como principio el acoplamiento de dos semiconductores con potenciales de

banda posicionados de tal manera que los electrones foto-excitados en la banda de conducción de uno de los semiconductores migren hacia la banda de valencia del otro semiconductor, desde donde igualmente serán promovidos por fotoexcitación a la banda de conducción. Los mediadores electrónicos utilizados suelen ser materiales conductores y tienen la función de facilitar el transporte de los electrones de un semiconductor a otro. Se ha reportado que este tipo de heteroestructuras permite ampliar el tiempo de vida de los portadores de carga, aumentar el potencial redox de los mismos e incrementar el intervalo de respuesta en el espectro de luz visible, lo que conlleva a un mejor rendimiento fotocatalítico. Con base en lo antes expuesto, en este trabajo se propone la construcción de heteroestructuras tipo esquema Z, usando como soporte microesferas del semiconductor BiOBr, las cuales son modificadas en superficie con microesferas de sulfuros metálicos (ZnS o Bi₂S₃) y utilizando nanopartículas metálicas de oro como mediador electrónico.

1. Antecedentes

1.1 Estrategias para la remoción de contaminantes en agua

Actualmente, la disponibilidad de agua de calidad adecuada para el consumo humano está amenazada por el aumento de contaminantes antropogénicos, los cuales provienen principalmente de las actividades industriales y agrícolas. El informe anual de la ONU sobre disponibilidad y calidad del agua a nivel global estimó que se genera un promedio de 2,212 km³ de aguas residuales cada año en todo el mundo. Este valor representa aproximadamente ocho veces el volumen de aguas fluviales¹ disponible en la superficie del planeta [1]. Aproximadamente el 90% de las fuentes de suministro de agua en las ciudades presenta una calidad deficiente para el consumo humano, mientras que del agua residual generada en los centros urbanos 70% son de origen doméstico y 30% provienen de la industria [1]; más aún, cerca del 80% de estas aguas residuales se liberan directamente en cuerpos superficiales de agua, sin tratamiento previo [1,2]. Ciertamente, estos valores varían al comparar centros urbanos en países desarrollados contra países emergentes. Desde inicios del siglo XX se desarrollaron los sistemas de tratamiento de aguas residuales, los cuales inicialmente se valían de los procesos biológicos que naturalmente ocurren en el agua residual para la degradación de la materia orgánica. Desde la década de 1960, estos sistemas de tratamiento han ganado sofisticación, con el fin de cumplir estándares de calidad de efluente cada vez más estrictos, así como para lograr la completa remoción de contaminantes cada vez más complejos [3]. La Figura 1.1 presenta, de manera enunciativa, algunas de las tecnologías de tratamiento de aguas residuales actualmente disponibles o en alguna etapa de desarrollo [4].

La mayor parte de las plantas de tratamiento de aguas residuales cuentan con procesos de depuración primarios y secundarios. El proceso primario se basa en la sedimentación y filtración de partículas sedimentables y flotantes [5], en tanto que los procesos secundarios de tratamiento continúan basándose en la actividad microbiana inherente al agua residual para la remoción de la materia orgánica carbonácea principalmente, mientras que algunos sistemas biológicos avanzados son capaces de remover nitrógeno y fósforo [3]. Dado que la remoción de la materia orgánica en el agua residual se lleva a cabo a través de la biodegradación por diferentes microorganismos –bacterias, hongos, protozoarios, *Archea*, entre otros–, las moléculas más lábiles y con mayor potencial nutrimental serán removidas del agua con la más alta eficiencia, en tanto que moléculas orgánicas complejas o que causan impactos negativo en el metabolismo microbiano son sólo parcialmente degradadas [4]. Debido a estas limitantes del proceso biológico de depuración se han establecido

¹ Referido a la cantidad de agua en cuerpos naturales superficiales, como ríos, lagos, lagunas, entre otros.

sistemas terciarios de tratamiento, en los que se trata de remover a aquellos compuestos recalcitrantes² que se hallan a niveles de traza en el efluente secundario.

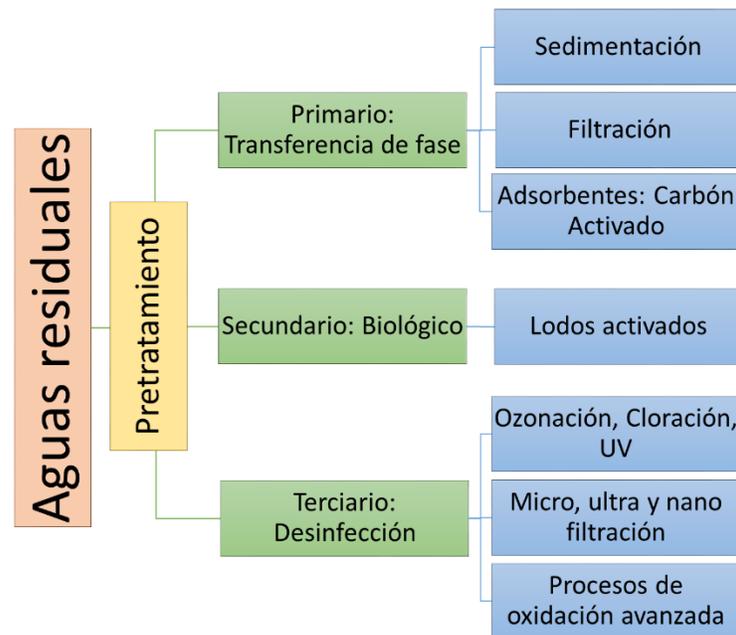


Figura 1.1. Algunos sistemas de tratamientos de agua residual.

Los procesos terciarios de tratamiento iniciaron con los filtros de adsorción, principalmente de carbón activado, los cuales son capaces de adsorber de manera no selectiva a la materia orgánica disuelta [3]. No obstante, estos procesos de adsorción solamente transfieren a los contaminantes del agua a una fase sólida sin llevar a cabo ningún proceso de degradación, lo que implica su concentración en el filtro y en algunos casos la generación de residuos peligrosos [4]. Más aún, algunos contaminantes orgánicos, como las sustancias farmacéuticamente activas, son pobremente removidas en los procesos de adsorción, dada su alta solubilidad y baja concentración en el agua que pasa a través de los filtros de carbón activado [6]. Otros procesos terciarios de tratamiento están enfocados en la desinfección del agua, ya sea mediante la adición de cloro, la ozonación o la irradiación con luz UV de alta energía (generalmente $\lambda = 254 \text{ nm}$) [7]. En estos procesos se establece un ambiente oxidante en el agua, el cual lleva a la muerte de los microorganismos, por efecto del rompimiento de la membrana celular, o a la inactivación microbiana al dañar los procesos de reproducción de bacterias y protozoarios [7]. El ambiente oxidante alcanzado en estos sistemas de tratamiento puede llevar a la exhaustiva conversión de los contaminantes orgánicos en el agua hasta sus componentes minerales, como CO_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} , lo cual se conoce como mineralización [8]. Sin embargo, la mineralización no es siempre completa,

² Se aplica a aquellos compuestos cuya presencia en el medio ambiente es persistente debido a su baja biodegradabilidad.

por lo que algunos subproductos de la oxidación pueden prevalecer en el efluente terciario. De cara a ello, resulta necesario evaluar la ecotoxicidad de los subproductos generados en estos procesos, pues hasta ahora algunos de ellos han mostrado ser más perniciosos para la salud humana y del ecosistema que las moléculas madre [5,9]. Algunos ejemplos de estos subproductos de la desinfección son la familia de los trihalometanos, cuya presencia en el agua se relaciona con factores de riesgo de aparición de cáncer en humanos³ [10]. Debido a que los subproductos de la desinfección, en especial los trihalometanos, son generados al aplicar los procesos de desinfección en agua que presenta materia orgánica disuelta, los nuevos sistemas terciarios de tratamiento buscan remover por completo a la materia orgánica disuelta (*i.e.*, llegar a la mineralización) antes de aplicar un proceso de desinfección, como la cloración. Esto mismo aplica a los sistemas de potabilización, pues el agua extraída de las fuentes de suministro contiene materia orgánica que debe ser eliminada antes de la desinfección para evitar la aparición de trihalometanos.

En los últimos años, se han dado importantes avances científicos en el área de los procesos de oxidación avanzada (POA) para el tratamiento de aguas residuales y la potabilización de agua. Asimismo, existe un pujante mercado en la producción de agua ultra pura para ser usada en las industrias farmacéutica y electrónica [4,11]. Aun cuando estos POA han logrado importantes avances en términos de ciencia básica, el desarrollo de tecnologías funcionales para ser insertadas en los trenes de tratamiento de aguas es todavía incipiente. Al momento de la redacción de este trabajo, una plétora de procesos de oxidación avanzada han sido desarrollados, mostrando prometedoras tasas de degradación de contaminantes orgánicos persistentes, a niveles de traza, así como la desinfección y la remoción de metales pesados en el agua [12,13].

1.1.1 Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

Los POA se basan en fenómenos fisicoquímicos que llevan a la generación de especies químicas de alto poder oxidante. Algunos ejemplos de estas entidades químicas se muestran en la Tabla 1.1. El radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) es uno de las especies oxidantes más relevantes formadas en los POA, ya que posee un potencial de oxidación-reducción de 2.8 V vs. NHE y una vida media inferior a los 70 nano segundos en agua [4,5,14–16], por lo que reacciona prácticamente en el momento en que se genera. Ello permite la rápida degradación de contaminantes por oxidación no selectiva [16,17], llevando a la lisis bacteriana, la descomposición de moléculas orgánicas hasta sus productos minerales (CO_2 y H_2O) y la precipitación de algunos metales pesados en su forma de óxidos [18]. Algunos POA

³ A la fecha de redacción de este trabajo, menos de diez compuestos trihalometanos son considerados como potenciales agentes cancerígenos, aun así, el principio prectorio conmina a la eliminación de todas las potenciales fuentes de formación de estos compuestos en el agua.

empleados en la purificación de efluentes de plantas de tratamiento de agua residual y en la desinfección de agua potable son: a) la ozonización; b) la reacción de Fenton, la cual puede ser asistida mediante la adición de H₂O₂ o luz UV; y, c) la sonólisis, la cual puede ser asistida por luz UV [5,14,19].

Tabla 1.1. Potenciales de oxidación de algunas especies químicas producidas en los POA.

Especie química	Potencial redox (V vs. NHE)
Fluoruro (F ⁻)	3.03
Radical hidroxilo ([•] OH)	2.80
Oxígeno atómico (O [•])	2.42
Ozono (O ₃)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	1.78
Permanganato (MnO ₄ ⁻)	1.68
Dióxido de cloro (ClO ₂ ⁻)	1.57
Hipoclorito de sodio (NaClO)	1.49
Cloruro (Cl ⁻)	1.36
Bromuro (Br ⁻)	1.09
Yoduro (I ⁻)	0.54

Los POA más empleados son la cloración (NaClO), la ozonización y la reacción de Fenton (adición de sales de Fe²⁺ con H₂O₂); no obstante, los potenciales de oxidación de estas especies químicas no son los más altos (ver Tabla 1.1) y su implementación precisa del transporte y manejo de sustancias químicas peligrosas. Igualmente, se ha demostrado que la ozonización genera trazas de iones bromato, cuando se usa para la purificación de agua contaminada con herbicidas y aditivos industriales que contienen bromo (*e.g.*, retardadores de llama) [4,5]. Es sabido que el consumo de agua que contiene iones bromato y compuestos orgánicos perbromados puede disparar a algunos agentes causantes de cáncer [20]. Aunado a esto, los POA en fase homogénea logran solamente la oxidación parcial de algunos contaminantes orgánicos y con ello un aumento en la biodegradabilidad de la materia orgánica en los efluentes; no obstante, la mineralización de toda la materia orgánica disuelta es difícil de alcanzar [19].

Una alternativa entre los POA se encuentra en la fotocatalisis heterogénea, proceso que se investiga activamente para determinar su implementación en los sistemas de tratamiento de agua. Los procesos de fotocatalisis heterogénea han demostrado ser efectivos en la mineralización de contaminantes orgánicos recalcitrantes, disminuyendo la generación de subproductos de degradación [14,21,22]. Adicionalmente, las reacciones fotocatalíticas son muy efectivas para eliminar patógenos del agua con una baja tasa de recrecimiento [14]; no obstante, cabe señalar que al emplear este proceso no prevalece un residual de agente desinfectante, como sí ocurre en la cloración, lo cual es importante

para mantener el poder desinfectante en el agua potable cuando viaja por la red de suministro. Además, en algunos casos, los fotocatalizadores cuentan con un potencial de reducción tal que es posible reducir metales pesados, del tipo Cr^{6+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} , para posteriormente precipitarlos y removerlos del efluente [4]. Las reacciones fotocatalíticas han cobrado relevancia en la industria energética, pues tienen la capacidad de dividir a la molécula del agua en hidrógeno y oxígeno en fase gas, por lo que se vislumbra su uso escalado en el campo de las energías limpias [18,23].

Por último, es importante mencionar que se ha demostrado que la fotocatalisis heterogénea puede ser económicamente comparable al tratamiento con O_3/UV o incluso a otros métodos de depuración más tradicionales, como los que emplean filtración con carbón activado granular [4,24]. Ello se debe en parte a que el proceso cuenta con una demanda energética menor que otros POA; de hecho, la cuota energética puede disminuir más al emplear luz solar para la activación del fotocatalizador [4]. En el siguiente apartado se explican los fundamentos de la fotocatalisis heterogénea.

1.1.2 Fotocatálisis heterogénea

En términos generales, la fotocatalisis heterogénea es el proceso por el cual se reduce la energía de activación de las reacciones fotoquímicas, utilizando un semiconductor en estado sólido como agente catalizador [18,24,25]. En este sentido, un fotocatalizador se define como un material semiconductor que es capaz de absorber luz, produciendo especies químicas oxidantes y reductoras que permiten la conversión de reactivos en productos, sin modificar de manera relevante su estructura o composición química después de cada ciclo de reacción [18,23]. Los semiconductores más empleados en los procesos fotocatalíticos son los óxidos metálicos, aunque también se suelen usar a las nanopartículas metálicas, los haluros y calcogenuros metálicos, entre otros [4,18,26]. Ollis y colaboradores [27] fueron los primeros en aplicar a la fotocatalisis heterogénea para la purificación de agua, utilizando al semiconductor TiO_2 como catalizador.

El proceso de fotocatalisis heterogénea para la descontaminación de agua se puede dividir en siete pasos, a saber, 1) la transferencia de los agentes contaminantes de la fase acuosa a la superficie del fotocatalizador, 2) la adsorción de los compuestos en la superficie del fotocatalizador, 3) la absorción de fotones por parte del semiconductor y la generación de especies oxidantes y reductores (portadores de carga); 4) la migración de los portadores de carga a la superficie del fotocatalizador; 5) las reacciones de oxidación y reducción entre los portadores de carga y las moléculas adsorbidas en la superficie del fotocatalizador; 6) la desorción de los productos de degradación; y, 7) la difusión de los productos de reacción desde la superficie del catalizador hacia el seno de la disolución [26]. Tras la absorción de fotones por parte del semiconductor sólido y cristalino, los electrones que se

encuentran en los orbitales más altos de la banda de valencia son energéticamente promovidos hacia los orbitales de menor energía y desocupados en la banda de conducción. Para que este movimiento de electrones se lleve a cabo se debe cumplir con una cuota energética conocida como «energía de banda prohibida» o «energía de brecha prohibida» (E_g) [14,19,25,26]. Cada semiconductor cristalino cuenta con diferente valor de E_g ; por ejemplo, el TiO_2 en fase anatasa presenta un valor de $E_g = 3.2$ eV, mientras que para la fase rutilo de este mismo semiconductor el valor disminuye hasta 3.0 eV. Otros semiconductores, como el BiOI tiene un valor de $E_g = 1.9$ eV, en tanto que el E_g del WO_3 es de aproximadamente 2.6 eV [195]. A partir de estos valores, con la ley que ilustra la relación frecuencia-energía de Plank-Einstein⁴ (Ecuación 1.1), se determina que el movimiento interbanda de los electrones en los cristales de TiO_2 ocurre cuando el óxido metálico se irradia con luz UV de baja energía. En contraste, para el BiOI y el WO_3 , la transferencia de electrones puede realizarse bajo irradiación con luz visible.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

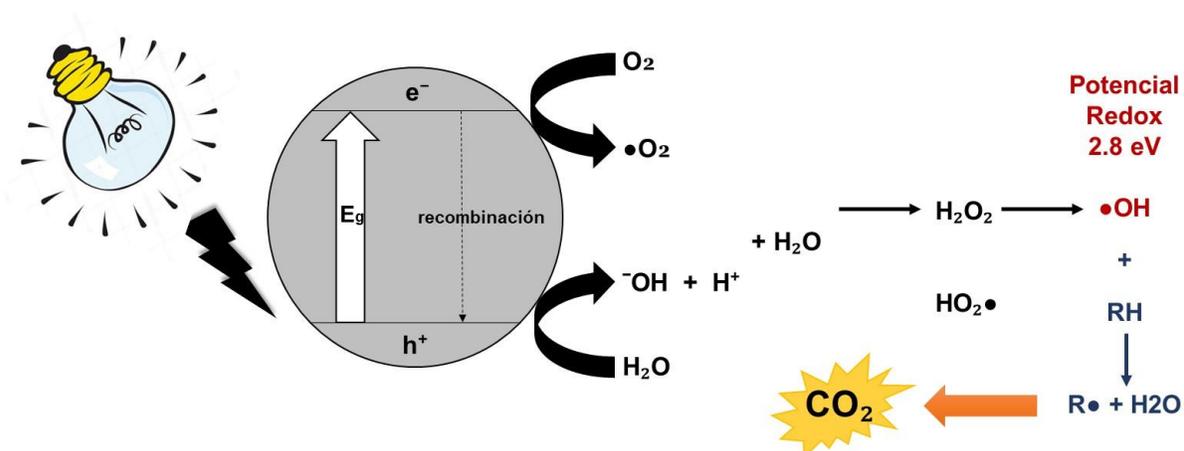


Figura 1.2. Activación fotocatalítica de un semiconductor y proceso de fotocatalisis heterogénea en el tratamiento de agua.

Tras la partida de los electrones, la banda de valencia adquiere una carga positiva, conocida como hueco foto-formado, o foto-hueco (h^+), mientras que los electrones foto-promovidos (e^-) proveen de carga negativa a la banda de conducción. Este par redox es conocido como «par hueco-electrón» o «portadores de carga» [14,19,23]. En la Figura 1.2 se muestra el proceso mediante el cual un

⁴ Inicialmente propuesta como la energía de un fotón en eV y la frecuencia de su onda electromagnética asociada (ν), siendo h la constante de proporcionalidad de Planck, con un valor de 4.136×10^{-15} eVs⁻¹. Asimismo, dado que la frecuencia, la longitud de onda (λ) y la velocidad de la luz (c), cumplen con la relación $c = \nu\lambda$, también es posible utilizar esta fórmula utilizando $c = 2.997 \times 10^8$ ms⁻¹.

semiconductor cristalino absorbe luz para producir a los portadores de carga y eventualmente derivar en el proceso de fotocátalisis heterogénea en agua.

Una vez que se han generado los portadores de carga, dos procesos, excluyentes entre sí, pueden tomar lugar. Por un lado, los pares foto-generados pueden recombinarse, en virtud de que el electrón excitado libera la energía adquirida en forma de calor o fluorescencia; este proceso se conoce como «recombinación». En contraste, los pares hueco-electrón pueden migrar hacia la superficie del cristal y reaccionar con las moléculas donadoras oceptoras de electrones que se hallan adsorbidas, dando paso a reacciones de oxidación y reducción, respectivamente [19,25]. La migración de los portadores de carga hacia la superficie del cristal puede verse favorecida por los defectos en la red cristalina del semiconductor, tales como las vacancias de oxígeno [26]. Cuando el proceso de fotocátalisis se lleva a cabo en matrices acuosas, las moléculas de agua son abundantemente adsorbidas en la superficie del fotocatalizador. Estas moléculas son oxidadas por los huecos foto-formados para formar radicales $\cdot\text{OH}$ (Figura 1.2), toda vez que el potencial de oxidación de los foto-huecos sea el adecuado para la oxidación de la molécula del agua y del ion $\cdot\text{OH}$ [4,14]. Del mismo modo, el foto-electrón es capaz de reaccionar con un electrófilo, como el oxígeno disuelto en el agua, generando al radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) [18]. Los radicales $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{O}_2^-$ son conocidos como especies reactivas de oxígeno, las cuales tienen un papel relevante en las rutas de oxidación de los contaminantes adsorbidos en la superficie del fotocatalizador. El radical superóxido reacciona con las moléculas de agua adsorbidas para producir al peróxido de hidrógeno, mismo que puede producir radicales hidroxilo activados ($\cdot\text{OH}$) al reaccionar con moléculas de agua [14]. Los huecos foto-formados son en ocasiones capaces de degradar directamente los compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie del semiconductor [26]. El alto poder oxidante de los radicales hidroxilo y superóxido, junto con los huecos foto-formados permite llevar a cabo la completa oxidación de las moléculas orgánicas, como los ácidos carboxílicos, compuestos fenólicos, las moléculas poliaromáticas cloradas, entre otras, transformándolas en compuestos inocuos.

La aplicación más relevante del proceso fotocatalítico se centra en la purificación de agua, principalmente en la eliminación de bacterias y contaminantes orgánicos altamente recalcitrantes que no son removidos por sistemas convencionales de tratamiento, la mayoría de ellos son conocidos como contaminantes de interés emergente [15]. Los contaminantes cuya presencia genera mayor preocupación son aquellos que provienen de productos farmacéuticos, debido a los potenciales efectos adversos en los organismos acuáticos expuestos, como alteraciones en el metabolismo, producción, liberación y acción de hormonas, resistencia bacteriana, entre otros. [11,28].

1.2 Contaminantes emergentes

El término «contaminantes emergentes» (CE) se utiliza para referirse a compuestos de distinto origen y naturaleza química, los cuales están presentes en productos de uso cotidiano tanto en zonas urbanas como rurales, son desechados principalmente a través del agua residual y su presencia en el medio ambiente no se considera significativa, en términos de distribución y concentración, pues se halla en el rango de $\mu\text{g/L}$ a ng/L [9,15,29], por lo que pasan inadvertidos en las regulaciones de calidad del agua. No obstante, desde la década de 1990 los CE están siendo detectados en cuerpos de agua y suelo de todas partes del mundo, gracias a las nuevas tecnologías analíticas con cada vez más bajos límites de detección, como la cromatografía acoplada a espectrometría de masas [11,29,30]. El interés científico que suscita la presencia de CE en el medio ambiente se debe en gran parte a la preocupación por los posibles riesgos e implicaciones toxicológicas, -como la feminización de especies acuáticas, problemas de fertilidad, resistencia antibiótica, entre otros- derivados de la exposición crónica en humanos y organismos acuáticos [11,29].

En los últimos años, se han detectado gran variedad de CE en efluentes de aguas residuales, así como en aguas superficiales y aguas subterráneas y, ocasionalmente, en agua potable y agua pluvial, en todos los casos, las concentraciones se hallan en niveles de traza [31–34]. Además, estos compuestos también están presentes en sólidos suspendidos y sedimentos de aguas residuales, en bancos de sedimentos de lagos, etc. [9,35]. Los contaminantes emergentes pueden ser clasificados en tres amplias categorías: 1) productos farmacéuticos; 2) productos de cuidado y aseo personal; y, 3) agentes industriales (surfactantes, plastificantes, agentes anticorrosivos, entre otros) [11,29,33]. No obstante, nuevos elementos se agregan continuamente a esta lista de sustancias contaminantes, como los nanomateriales, los genes de resistencia a antibióticos, las drogas ilícitas, los metabolitos de fármacos producidos tanto por el cuerpo humano como por los microorganismos degradadores en los sistemas de depuración de agua residual, entre otros [29].

Los sistemas convencionales de tratamiento de agua residual y los de potabilización no son eficientes para la completa eliminación de los CE [6,28,36], lo que lleva a la liberación en el ambiente tanto de los contaminantes como de sus subproductos de degradación a través de los efluentes de las plantas de tratamiento de agua residual [9,37]. Estos efluentes pueden ser descargados tanto en cuerpos superficiales de agua, como en suelo o en el mar, por lo que la diseminación de los CE llega a ser vasta. En los cuerpos superficiales de agua ocurre una importante dilución, seguida de procesos bióticos y abióticos de degradación, como la fotodegradación y la biodegradación, respectivamente [38]. Asimismo, al ser liberados en el suelo, algunos CE son retenidos por la materia orgánica y las arcillas ahí presentes [39]. Tanto en el agua como en el suelo, las trazas de CE pueden ser asimilados

por plantas y animales, entrando y movilizándose a través de la red trófica, o bien bio-acumulándose mayormente en tejido graso [40–42]. Es importante mencionar que los subproductos generados en los procesos naturales de degradación pueden presentar una mayor toxicidad que los CE que les dieron origen, por lo que resulta importante llevar a cabo estudios analíticos enfocados en la identificación de estos subproductos de degradación. Un ejemplo de ello es provisto por el agente antibacteriano triclosán, cuya degradación fotolítica bajo luz solar puede llevar a la generación de dioxinas, el grupo de compuestos orgánicos más tóxico hasta ahora conocido [43]

Con los avances en la industria química, especialmente la farmacéutica, se espera que la variedad de compuestos que se liberan al ambiente y que son potencialmente dañinos para los humanos y el ecosistema, crezca significativamente a lo largo de los años [44]. Hasta enero de 2020 se han indexado 155 millones de sustancias orgánicas e inorgánicas en *The American Chemical Society's Chemical Abstracts Service*, a través de su registro CAS, de las cuales se estima que aproximadamente una cuarta parte se encuentran en productos actualmente en el mercado, mientras que alrededor de cinco mil compuestos diferentes se usan como medicamentos [22]. Por esta razón, la mayoría de los seres humanos, especialmente los habitantes de zonas urbanas representan una fuente de CE; esto es particularmente cierto con el uso creciente de productos que elevan la calidad de vida, tales como los fármacos para disminuir el dolor, palear infecciones bacterianas, regular los niveles de lípidos en sangre o mejorar la salud mental, las fragancias y los agentes sanitizantes, entre muchos otros. Wilkinson y colaboradores [9] remarcan que, una vez consumidos, los fármacos son metabolizados en el hígado y posteriormente excretados por heces y orina, tanto la molécula madre como los subproductos del metabolismo (*i.e.*, conjugados altamente solubles en agua). Ejemplos de estos conjugados son los glucoronidos y los sulfatos. La tasa de metabolización de los fármacos en el cuerpo es variable en función de la molécula, la dosis ingerida, la edad del paciente, entre otros factores. Interesantemente, una fracción de los conjugados de fármacos que son excretados por la orina pueden ser hidrolizados en los sistemas de drenaje, volviendo a la estructura del fármaco original [45].

Entre los fármacos más comúnmente encontrados en las aguas residuales municipales se encuentran los analgésicos, los antibióticos, los agentes para regular los niveles de lípidos en sangre, los antihipertensivos y los antidepresivos [46–49]. Debido a que los sistemas convencionales de tratamiento de agua residual son insuficientes para remover a los fármacos, y a que existe un generalizado uso del agua residual cruda para el riego agrícola en países en vías de desarrollo, tanto las sustancias farmacéuticamente activas como algunos de sus metabolitos son liberados en el ambiente vía el agua residual [29,49]. Varios fármacos, como carbamazepina, naproxeno,

sulfametoxazol, ibuprofeno, atenolol, diclofenaco, eritromicina y bezafibrato, han sido calificados por la *Global Water Research Coalition* como contaminantes emergentes de primer interés para el ciclo del agua [5,50]. Al momento de la redacción de este documento, los fármacos más usados a escala mundial son analgésicos, aun por encima de los antihipertensivos y los antibióticos [11,22,33].

1.2.1 Analgésicos en el medio ambiente

Debido a que no se requiere prescripción médica para adquirir analgésicos y antiinflamatorios no esteroideos, estos fármacos son los de mayor consumo a nivel global, incluso sobre los anticonceptivos, los cuales si se encuentran regulados en algunos países desarrollados [9,51]. Tras su ingesta, estos fármacos son absorbidos por el intestino delgado y trasferidos al torrente sanguíneo, siendo su principal modo de acción la inhibición de las enzimas colinesterasa X [52]. Posteriormente, las sustancias activas son metabolizadas en dos etapas, con una eficiencia menor al 70%, y excretados por la orina, lo cual implica que 30% de la dosis ingerida se excreta del cuerpo humano sin modificación [53]. Los fármacos diclofenaco, naproxeno, ibuprofeno y acetaminofén suelen presentar las más altas concentraciones en aguas residuales, domésticas y hospitalarias, incluso en mayores concentraciones que otros medicamentos como la aspirina, el antiséptico triclosán, hormonas como el estriol y la estrona y estimulantes como la cafeína [44,49,54,55]. Así mismo, se han logrado detectar a algunos de los metabolitos producidos a partir de la degradación de estos fármacos, ya sea en el cuerpo humano o por la acción de los microorganismos en el agua residual [22,56]. Lo anterior es indicador importante de la necesidad de conocer las rutas metabólicas de cada uno de los CE, para determinar o descartar los potenciales efectos tóxicos que pueden tener en los organismos expuestos, o por lo menos proponer las posibles rutas de exposición para organismos acuáticos y terrestres. A pesar de las bajas concentraciones encontradas para estos fármacos –niveles de ppb a ppt–, su continua introducción en el ambiente los hace ubicuos y persistentes, incluso si son proclives a la biodegradación, como el ibuprofeno y la cafeína [44]. Por tal razón, el hallazgo de estos CE en agua residual, su persistencia en cuerpos naturales de agua y, eventualmente, en agua para consumo humano, genera gran preocupación para los organismos nacionales e internaciones encargados de proveer agua potable segura a la población.

1.2.2 Ibuprofeno

El ibuprofeno (ácido (RS)-2-(4-isobutilfenil)propanoico) es un antiinflamatorio no esteroideo, analgésico y antipirético ampliamente utilizado en el tratamiento de artritis reumatoide, dolor leve a moderado, para aliviar la fiebre ante enfermedades infecciosas e incluso en el tratamiento contra acné [32,51]. La producción mundial anual de este fármaco llega a miles de toneladas, siendo la tercera

droga más producida en el mundo [9]. Aunado a esto, es un medicamento de venta libre y tiene una dosis terapéutica relativamente alta (600-1200 mg al día) [37,51]. Las propiedades físicas y químicas relevantes del ibuprofeno se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Propiedades físicas y químicas del ibuprofeno (PubChem 3672, 2020).

Peso molecular	206.28 g/mol
Punto de ebullición	157 °C
Punto de fusión	75 a 77 °C
Solubilidad en agua	21 mg/L (a 25 °C)
pK _a	5.3
Log K _{ow}	3.97
Metabolismo	Hepático
Ruta de excreción	Renal

pK_a: constante de disociación ácida; K_{ow}: constante de partición octanol-agua

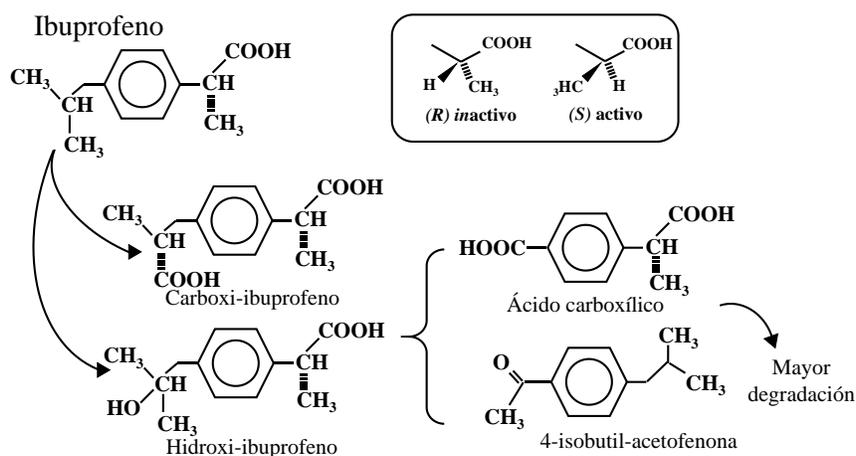


Figura 1.3. Ibuprofeno y sus principales subproductos de degradación [37]

Durante la síntesis del ibuprofeno se obtienen dos enantiómeros (Figura 1.3). El enantiómero con actividad biológica es el (S), mientras que el enantiómero (R) es farmacológicamente inactivo y no ha mostrado toxicidad en los pacientes que lo consumen [37]. Dada la inocuidad del R-ibuprofeno, se considera una impureza que no es necesaria retirar. Por esta razón los comprimidos de ibuprofeno en el mercado son tan grandes, pues solamente se absorbe la mitad de la dosis. Aunado a esto, el cuerpo humano sólo es capaz de metabolizar un 70% del ibuprofeno ingerido, mientras que el 30% restante es eliminado sin modificar a través de la orina [57,58]. Los principales metabolitos de ibuprofeno generados en el cuerpo humano, además de los conjugados, son el hidroxi-ibuprofeno y el carboxi-ibuprofeno, representando el 70% del total del analgésico desechado [37]. La excreción vía urinaria es completa y ocurre dentro de las 24 horas posteriores a su administración [37,57]. Cabe señalar que, aun cuando el R-ibuprofeno es inactivo en el cuerpo humano, la molécula puede sufrir una inversión

quiral durante el metabolismo, produciendo la forma S-ibuprofeno, e incrementando con ello la dosis de sustancia farmacéuticamente activa excretada por la orina [37].

Tabla 1.3. Concentración de ibuprofeno en diferentes matrices ambientales.

Tipo de matriz	Concentración (ng/L o ng/g)	Referencias
Agua residual (influyente)	35 a 83,500	[32] , [9], [51]
Agua residual (efluente)	5 a 24,600	[32], [9], [51]
Agua residual hospitalaria	254 a 574	[51]
Agua superficial	10 a 2,370	[9]
Agua de río	n.d. a 571	[9], [22]
Agua de mar	n.d. a 700	[35], [9], [60]
Agua potable	n.d. a 55	[51]
Sólidos suspendidos	n.d. a 571	[9]
Sedimentos de río	n.d. a 30	[9]

n.d. no detectado

En las plantas de tratamiento de agua residual, la principal ruta de degradación del ibuprofeno es la biológica, por lo que los subproductos de degradación provienen del metabolismo microbiano, los cuales coinciden con las especies químicas mostradas en la Figura 1.3 [9,32,37,44]. Aun mostrando elevadas tasas de degradación, tanto en el cuerpo humano como en los sistemas biológicos de tratamiento de aguas residuales, la molécula de ibuprofeno persiste en los efluentes de las depuradoras, en niveles tan altos como los $\mu\text{g/L}$ [62]. Además, la descarga de estas aguas en cuerpos de agua dulce, el suelo y el mar, ha derivado en la ubicuidad de ibuprofeno en el ambiente y en fuentes de agua para consumo humano [49,61–63], tal y como se muestra en la Tabla 1.3.

En los sistemas biológicos de las plantas de tratamiento de agua residual, la degradación de ibuprofeno puede ser tan alta como el 80%, cuando se emplean sistemas de lodos activados para la depuración del agua [5,15,32,64]. Sin embargo, la mineralización no es alcanzada, y persisten los metabolitos del compuesto en los efluentes. Además, se han señalado altos niveles de ibuprofeno en los lodos de los sistemas biológicos de tratamiento de agua residual, presentando concentraciones promedio entre 20 y 150 ng/g de lodo seco [9,65]. Es importante mencionar que la biodegradabilidad de los contaminantes orgánicos en un sistema biológico de tratamiento de agua residual puede verse afectada por factores como la temperatura, el pH, el potencial redox, la disponibilidad de los contaminantes para los microorganismos, la presencia de sustratos primarios, el tiempo de retención hidráulica, la diversidad microbiana (heterótrofos y autótrofos), las propiedades físicas y químicas y la actividad antimicrobiana del compuesto [66]. Por lo tanto, la remoción del ibuprofeno en sistemas biológicos no está garantizada.

Por otro lado, se ha estudiado la transformación del ibuprofeno por fotólisis⁵, ya sea natural o artificial, observándose que la luz solar es incapaz de abatir a la molécula [67]. En contraste, el ibuprofeno es parcialmente degradado al ser expuesto a luz ultravioleta de alta energía (luz UV-C, $\lambda = 254$ nm). Esta ruta de degradación genera al subproducto 4-isobutilacetofenona (IBAF), el cual se sabe que afecta negativamente al sistema nervioso central, los glóbulos rojos y órganos vitales en algunas especies de peces [9,68]. Si bien, el rendimiento de la reacción de foto-degradación del ibuprofeno bajo irradiación UV-C es baja, con menos del 25% de conversión, alrededor del 15% del ibuprofeno es transformado en IBAF [68].

Debido a la incompleta degradación de ibuprofeno a través de los sistemas biológicos de tratamiento, junto con la incipiente remoción por fotólisis, aunado a la generación de subproductos de degradación de elevada toxicidad, es necesario conceptualizar y diseñar sistemas de tratamiento *ad hoc* que logren la completa mineralización del ibuprofeno. Estos sistemas de tratamiento deben ser además energéticamente eficientes. En la Tabla 1.4 se muestran algunos ejemplos de procesos que son capaces de remover al antiinflamatorio con una mayor eficiencia que el tratamiento biológico y sin generar a los subproductos de degradación de elevada toxicidad.

Tabla 1.4. Rendimiento de sistemas avanzados para la remoción de ibuprofeno en agua.

Proceso	Tasa de remoción	Referencia
Biorreactor con membranas	99.8%	[69]
Filtración con membranas mejorada con solventes (pH = 2-4)	91-99% 96% de IBAF	[70]
Nanofiltración	98%	[71]
Ozonación	99%, sin mineralización	[72]
E-peroxona (proceso electroquímico asistido con ozono)	100% en 15 min Mineralización >90% en 2 h	[73]
Irradiación con luz UV-C + persulfato	96%	[74]
Irradiación con rayos gamma	100%	[75]
Sonólisis	92% en 3 horas	[76]
Sonólisis + Fenton	100% en 2 horas	[76]
Fotofenton con luz UV-visible	99% en 2 horas	[77]
TiO ₂ + luz UV-C	99% en 15 min	[78]
TiO ₂ + irradiado con luz visible	75% en 2 horas	[79]

⁵ Fenómeno mediante el cual una molécula orgánica es modificada por acción de la energía suministrada a través de la luz, misma que puede provenir de una fuente artificial o del Sol. La energía lumínica suministrada puede romper los enlaces químicos más lábiles y llevar al reacomodo de los átomos en la molécula.

Como se observa en la Tabla 1.4, las tasas de degradación de ibuprofeno son prácticamente totales y se alcanzan en un periodo muy corto. En algunos casos, como en el sistema e-peroxona, las tasas de mineralización son muy elevadas al final de una corta reacción. Lo anterior hace ver a los POA como la mejor alternativa para la degradación de ibuprofeno en agua. No obstante, es importante destacar las desventajas de los procesos de tratamiento mostrados en la Tabla 1.4. Por ejemplo, los sistemas de tratamiento que involucran procesos con membranas se limitan a transferir al contaminante del agua hacia un sustrato sólido (la membrana), llevando a su acumulación. Por otra parte, los sistemas de tratamiento basados en la irradiación con luz de alta energía, como la luz UV-C y los rayos gamma, implican una elevada demanda de energía eléctrica, y con ello una alta producción de gases de efecto invernadero por la quema de combustibles fósiles [80,81]. Esto mismo aplica a los procesos de ozonación y sonólisis, donde el primero puede generar un promedio de 19 kg de equivalentes de CO₂ por m³ de agua tratada [82]. Otros procesos, como la reacción de Fenton asistida por luz UV, requieren del transporte y manejo de sustancias peligrosas, como el H₂O₂, resultando también en la producción de gases de efecto invernadero, tanto como 12 kg de equivalente de CO₂ por m³ tratado [82]. En este sentido, la fotocatalisis heterogénea iniciada por luz solar tiene una enorme ventana de oportunidad, ya que no precisa del manejo de sustancias peligrosas, el fotocatalizador puede activarse con luz solar y un adecuado diseño del reactor puede llevar al ahorro de espacio. Además de ello, la producción de residuos peligrosos es muy baja, mientras que el catalizador puede ser empleado en varios ciclos de reacción. Hasta ahora, la producción de gases de efecto invernadero en el proceso de fotocatalisis heterogénea puede atribuirse al bombeo de agua y a la separación del material sólido de la fase líquida [82]. En este trabajo se plantea principalmente el desarrollo de materiales fotocatalíticos en polvo altamente eficientes para la remoción (degradación + mineralización) de contaminantes orgánicos recalcitrantes bajo irradiación con luz visible. Estos fotocatalizadores diseñados en polvos pueden ser empleados en el futuro en forma de películas delgadas para hacer al proceso más sustentable, al eliminar el consumo energético requerido para la separación del catalizador en la fase acuosa.

1.3 Factores que afectan la actividad fotocatalítica

La mayoría de los ensayos experimentales de fotocatalisis heterogénea se realizan bajo condiciones ideales y a escala de laboratorio; esto es, empleando agua pura como matriz líquida y una elevada concentración del contaminante objetivo, además de controlar ciertos parámetros como la temperatura. Ello se realiza con el fin de encontrar las condiciones óptimas de la reacción antes de migrar a una segunda fase experimental, en la que se emplean matrices no ideales (agua superficial o efluentes de plantas de tratamiento) y concentraciones ambientalmente relevantes del contaminante.

Por lo general, cada uno de los factores relacionados con el desempeño de la reacción de fotocatalisis muestra un impacto positivo en el desempeño de la reacción hasta alcanzar un punto óptimo, a partir del cual comienza a decaer la eficiencia de conversión. Los parámetros óptimos de reacción representan pues el umbral a partir del cual la eficiencia comienza a decaer por falta o exceso de alguno de los componentes intrínsecos o extrínsecos del proceso. Por tal razón, cada vez que se desarrolla un nuevo material fotocatalítico es necesario evaluar a los aspectos que impactan el desempeño del proceso, estableciendo los valores óptimos. Algunos de estos factores se enuncian en los siguientes apartados.

1.3.1 Concentración inicial de los agentes contaminantes

En general, se considera que la eficiencia fotocatalítica incrementa al aumentar la concentración inicial de la molécula del contaminante en el agua, siguiendo una cinética química parecida a la de primer orden, de acuerdo a la ecuación de Arrhenius [14]. No obstante, dado que el proceso es heterogéneo, se precisa incluir al fenómeno de adsorción del contaminante sobre la superficie del catalizador en el modelo de degradación, pues la capacidad de adsorción del fotocatalizador se asocia con una mayor capacidad de conversión [83]. Debido a que los fotocatalizadores cuentan con un número finito de sitios de adsorción en su superficie, una muy elevada concentración inicial del agente contaminante puede interferir con el desempeño fotocatalítico, en virtud de la saturación superficial del catalizador [4]. Más aún, los intermediarios formados durante la reacción pueden competir con la molécula objetivo por los sitios de adsorción del catalizador [26]. Normalmente, la adsorción de contaminantes orgánicos sobre los semiconductores utilizados como fotocatalizadores puede ser descrita a través de la ecuación de Langmuir⁶, por lo que este modelo es acoplado a una cinética de degradación [4,83]. La importancia de determinar una concentración –o rango de concentraciones– óptima en el proceso de fotocatalisis se hace más evidente cuando se emplean colorantes como molécula modelo, ya que estas moléculas no solamente saturan la superficie del fotocatalizador sino que dificultan el paso de la luz a través del agua, disminuyendo la eficiencia del proceso fotocatalítico [84]. Por esto, es conveniente utilizar un tratamiento primario y secundario previo a implementar la fotocatalisis heterogénea. Así, el proceso se centrará en la remoción de contaminantes persistentes, en concentraciones usualmente bajas.

⁶ Este modelo de adsorción se emplea asumiendo que las moléculas orgánicas generan una monocapa en la superficie del fotocatalizador, y que no existe interacción entre las moléculas adsorbidas. Aun cuando este modelo de adsorción fue originalmente diseñado para describir el comportamiento de adsorción de gases sobre sólidos, es aplicable a la adsorción de moléculas orgánicas disueltas sobre semiconductor sólido.

1.3.2 Carga del catalizador

Al igual que en el punto anterior, se puede tener la impresión de que el aumento en la masa del catalizador indefectiblemente lleva a un incremento en la actividad fotocatalítica. Esto es cierto hasta cierto punto, pues al incrementar la carga del fotocatalizador en una reacción heterogénea en suspensión existe una mayor disponibilidad de sitios activos para adsorber y degradar a las moléculas orgánicas [15]. Sin embargo, al incrementar de manera desproporcionada la carga del fotocatalizador se produce un decaimiento en el flujo de fotones a través de la matriz acuosa por efecto del incremento en la densidad óptica de la suspensión, y con ello ocurre un efecto de apantallamiento entre las partículas [22,84]. El rango óptimo de carga del fotocatalizador está relacionado con a) factores extrínsecos como la geometría del reactor, la intensidad de la fuente lumínica, la eficiencia de agitación; y, b) factores intrínsecos como el color del material, el tamaño de las partícula y la composición de las partículas del semiconductor [4,83]. Desde el punto de vista ingenieril, la preferencia es que la carga óptima de catalizador sea la menor posible, pues ello es indicio de la alta eficiencia del material e implica un menor gasto al momento de escalar el sistema de reacción.

1.3.3 Concentración de oxígeno disuelto

El agua tiene la capacidad de absorber gases, como el O_2 , el CO_2 o el N_2 . El límite de solubilidad del primero es de 9 mg/L, a nivel del mar. En los ensayos de fotocatalisis heterogénea a nivel de laboratorio se prefiere saturar a la suspensión con oxígeno gaseoso mediante burbujeo. Ello debido a que la naturaleza electrofílica del O_2 lleva a una reacción espontánea con los electrones foto-formados en la banda de conducción del semiconductor, produciendo al radical superóxido ($\cdot O_2^-$) [26,84]. Estos radicales pueden producir radiales hidroxilo activados ($\cdot OH$) al interactuar con el agua, o directamente reaccionar con las moléculas orgánicas adsorbidas en la superficie del fotocatalizador [83,85,86]. Adicionalmente, la reacción del O_2 con los electrones foto-formados impide la recombinación del par hueco-electrón, llevando a un incremento en el tiempo de vida de los portadores de carga, y con ello una mayor eficiencia de conversión [4,14,26]. En el caso de algunos semiconductores, el potencial de reducción de la banda de conducción es tan bajo que los electrones foto-formados no son capaces de reducir al O_2 [87], por lo que en dichos casos no se precisa de la adición de este gas a la mezcla de reacción. Ello tiene un efecto importante en los costos del proceso al plantear su escalamiento.

1.3.4 pH del medio de reacción

En una reacción de fotocatalisis heterogénea, el pH del medio influye tanto en las propiedades superficiales del fotocatalizador como en las características químicas de la molécula objetivo, así también en la especiación de otros agentes disueltos que pueden impactar en la reacción [4,14]. En el

primer caso, la superficie del semiconductor puede adquirir carga positiva o negativa en función de su punto isoeléctrico (P.I.)⁷. Por ejemplo, la carga superficial de las partículas de TiO₂ es negativa en un ambiente de neutro a básico (P.I. = 6.2), debido a la desprotonación de las terminaciones OH en la superficie del cristal, formando especies titanato; en contraste, cuando el medio es ácido la superficie de las partículas cristalinas se carga positivamente en virtud de la formación de la especie TiOOH₂⁺ [88]. En el caso de la molécula objetivo, la presencia de grupos funcionales ionizables le confiere la propiedad de carga variable, siendo el pH el parámetro que dictará la carga parcial de la molécula orgánica. Ejemplo de ello es el ibuprofeno, cuya molécula cuenta con un grupo funcional carboxilo que puede liberar a un ion hidrónico cuando el valor de pH se posiciona por encima de 4.2 (pK_a = 4.2)⁸. El valor óptimo de pH de un sistema fotocatalítico abarca el rango en el que la molécula objetivo y el fotocatalizador presentan cargas opuestas, y por ello generan interacciones electrostáticas que culminan en la adsorción [4,14,15,26].

Aunado a lo anterior, se tiene registro que las más altas eficiencias de degradación son alcanzadas cuando la suspensión es ligeramente ácida, debido a que la formación de radicales [•]OH se ve favorecida [89]. Por el contrario, el proceso fotocatalítico se ve negativamente impactado en ambientes básicos, debido, por un lado, a la prevalencia de especies OH⁻ que inactivan a los radicales [•]OH al reaccionar con ellos para formar H₂O. Por otro lado, elevados niveles de iones carbonato (CO₃²⁻) y bicarbonato (HCO₃⁻) reducen el rendimiento de la oxidación fotocatalítica, debido a su alta afinidad por los radicales [•]OH, cuya interacción produce a las especies activas [•]CO₃²⁻, las cuales tienen menor potencial de oxidación que la especie [•]OH [4] (Tabla 1.1).

Por último, no se debe perder de vista que los materiales fotocatalíticos son sustancias compuestas por metales o metaloides, por lo que llevar a cabo el proceso de fotocatalisis en medios en extremo ácidos puede resultar en la disolución del fotocatalizador.

1.3.5 Presencia de especies iónicas en la fase líquida

Los iones disueltos en la suspensión pueden afectar el desempeño de un proceso fotocatalítico en tanto que estos pueden i) absorber fotones, compitiendo con la molécula modelo que se pretende degradar; o, ii) reaccionar con las especies reactivas formadas por el semiconductor foto-excitado (radicales [•]OH o [•]O₂ o el par hueco-electrón), impidiendo la oxidación de las moléculas del

⁷ El punto isoeléctrico es el valor de pH al cual la superficie de una partícula, o una molécula de carga variable, se encuentra en estado neutro, ya sea por el equilibrio entre las cargas positivas o negativas, o por la (des)protonación de los grupos funcionales que le confieren carga (*e.g.*, OH, NH₂, CO.OH, entre otros).

⁸ La constante de disociación ácida se refiere al valor de pH al cual el 50% de las moléculas orgánicas de una sustancia se encuentra en su forma protonada, mientras que el restante 50% se hallan en su forma desprotonada.

contaminante [14]. Por otro lado, mientras que algunos iones disueltos, como Na^+ , K^+ o Mg^{2+} no interfieren en el proceso fotocatalítico, otros iones como, CO_3^{2-} o SO_4^{2-} pueden precipitar en la superficie del catalizador, ocupando sitios activos de adsorción en las partículas del semiconductor. La presencia de haluros, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , y los ya mencionados HCO_3^- y CO_3^{2-} disueltos en el agua disminuye la actividad del fotocatalizador [4,17]. Estos aniones pueden reaccionar espontáneamente con las especies oxidantes en la superficie del fotocatalizador, generando especies reactivas de menor potencial de oxidación –como los radicales $\cdot\text{CO}_3^{2-}$ antes mencionados– o alcanzando el estado de valencia cero, como puede ocurrir con el par $\text{Cl}_2\text{-Cl}\cdot$. El haluro más estudiado es el cloruro (Cl^-), ya que es uno de los más abundantes en el agua y se asocian con ensayos fotocatalíticos a pH ácido. Tanto el Cl^- como el Br^- son reactivos con los radicales $\cdot\text{OH}$ [14], siendo el segundo el más reactivo [17]. Los aniones CO_3^{2-} son el segundo ion inhibidor de radicales $\cdot\text{OH}$ después del Br^- [17]. A este respecto, Yang et al. [90] reportan un decaimiento de hasta 30% en el desempeño de los radicales $\cdot\text{OH}$ como agentes oxidantes por la presencia de especies CO_3^{2-} en sistemas fotocatalíticos empleando agua residual tratada y agua superficial.

En el caso de los iones nitrato y nitrito, dos efectos contrarios pueden ocurrir. Por un lado, el ion NO_3^- es fotosensible bajo irradiación UV-A (aproximadamente a 365 nm), generando a la especie reactiva $\cdot\text{NO}_3^-$, el cual tiene un potencial de oxidación de 2.0 eV (vs. SCE) [91] y es capaz de oxidar a algunas especies orgánicas, como los herbicidas a base de tiourea [92]. La especie $\cdot\text{NO}_3^-$ es considerada como uno de los principales agentes oxidantes en el proceso de fotólisis natural en aguas superficiales, pues es capaz de producir radicales $\cdot\text{OH}$ mediante la oxidación de la molécula de agua [92]. En contraposición, los iones nitrato pueden reaccionar con los huecos foto-formados por el fotocatalizador, produciendo iones nitrito como especie intermediaria para posteriormente alcanzar un equilibrio con el conformero cis-cis ácido peroxinitroso (HOONO), mismo que puede continuar consumiendo a las especies $\cdot\text{OH}$ [17,90].

Llevar a cabo el proceso de fotocatalisis en una matriz líquida libre de iones es imposible, por lo que es necesario estar al tanto del efecto que tienen sobre el desempeño del fotocatalizador. Ello con miras al escalamiento del sistema fotocatalítico, en donde se emplea agua proveniente de una fuente natural, la cual se caracteriza por altas concentraciones de iones en comparación con las propias del agente contaminante. En estas condiciones, la baja carga del contaminante no desaparecerá de manera instantánea en virtud de las interferencias ocasionadas por los iones en la matriz líquida.

FACTORES QUE ALTERAN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA



Figura 1.4 Efectos positivos y negativos alcanzados por la modificación de factores clave en el proceso de fotocatalisis heterogénea.

1.3.6 Intensidad y fuente de radiación

Como se mencionó previamente, un fotocatalizador es capaz de generar al par hueco-electrón cuando es irradiado con luz de energía igual o superior a la brecha prohibida. El incremento en la potencia de la fuente de irradiación se traduce en una elevada tasa de conversión [4]. Debido a que la intensidad de la irradiación de la luz solar varía a lo largo del día, ha sido necesario el desarrollo de sistemas de reacción que permitan seguir los movimientos del Sol para capturar el mayor número de fotones de

alta energía. Ejemplo de estos sistemas de reacción son los concentradores parabólicos concéntricos, los cuales concentran la luz solar en un punto focal por donde pasa la suspensión con el fotocatalizador [93]. Aun cuando estos sistemas son de alta eficiencia y sofisticación, el uso de lámparas permite una intensidad de irradiación constante, y por ende una eficiencia fotocatalítica sostenida.

1.3.7 Temperatura

En la fotocatalisis heterogénea la energía de banda prohibida es demasiado alta para ser superada por la activación térmica [4], por lo tanto, la actividad de un material se considera insensible a la temperatura. Por otro lado, temperaturas por encima de los 80°C son asociadas con un incremento en la recombinación de los portadores de carga en el semiconductor [4,14], además de llevar a la evaporación del agua. Una de las ventajas de la fotocatalisis heterogénea es que se lleva a cabo a temperatura ambiente y cuyo rendimiento difícilmente puede variar en función de la temperatura de trabajo; lo cual solo aplica a los sistemas sólido-líquido.

La Figura 1.4 muestra una infografía que resume los efectos causados por cambios en parámetros clave en el proceso de fotocatalisis heterogénea. De este análisis se puede deducir que el elemento más importante para una reacción de fotocatalisis heterogénea es la elección del semiconductor, ya que difícilmente se podría controlar la naturaleza de los contaminantes o las condiciones del efluente a tratar.

1.4 Semiconductores fotocatalíticamente activos en luz visible

Desde el descubrimiento de la actividad fotocatalítica del óxido de titanio por Fujishima y Honda en 1972 [94], este semiconductor ha sido el de uso más extendido para el abatimiento de la contaminación del agua, debido a su notable actividad fotocatalítica, provista por foto-huecos altamente oxidantes, una elevada tasa de generación de radicales $\cdot\text{OH}$ y un eficiente uso de las trazas de irradiación UV presentes en la luz solar [14,27,85,95,96]. La energía de banda prohibida del TiO_2 oscila entre los 3.0 y 3.2 eV, en función de la fase cristalina del óxido. Los orbitales $2p$ del oxígeno conforman a la banda de valencia, mientras que los orbitales $3d$ del titanio dominan en la banda de conducción [4,14]. Debido al valor de banda prohibida del TiO_2 , este es fotocatalíticamente activo al ser irradiado con luz UV de baja energía, pues de acuerdo a su valor de banda prohibida, el límite de absorción de luz del semiconductor se ubica cerca de los 370 nm [97,98]. Desde el punto de vista de sustentabilidad y con base en el análisis de ciclo de vida del proceso de fotocatalisis heterogénea

[80,81], se puede decir que el uso exclusivo de TiO_2 es poco amigable con el ambiente, al precisar de una fuente lumínica de alta energía para ser activado. Así pues, las líneas de investigación actuales se centran en la mejora de la actividad fotocatalítica del TiO_2 con la intención de que sea activo bajo irradiación correspondiente a la luz visible, y paralelamente buscar semiconductores que sean activos en el espectro de luz visible, con miras al empleo de luz solar [23,99,100].

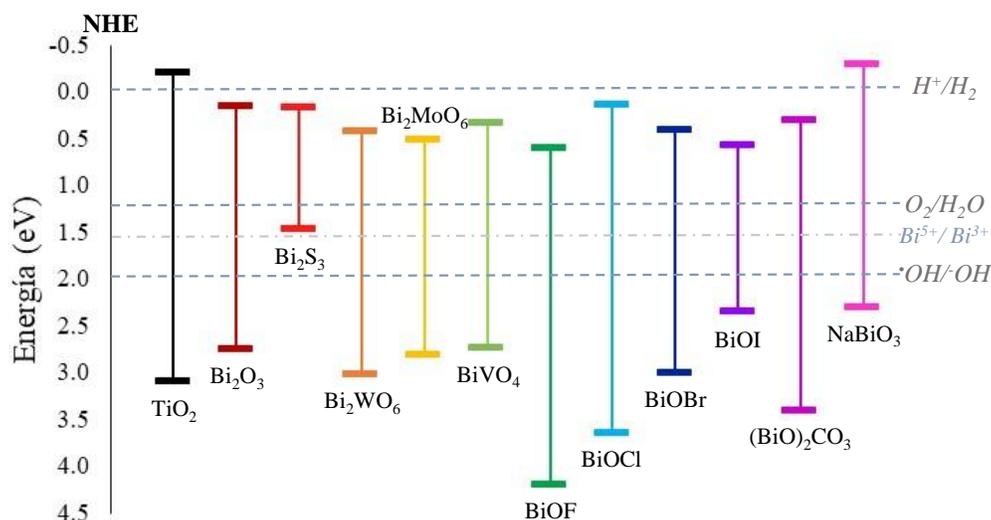


Figura 1.5. Valores de banda prohibida para diferentes semiconductores basados en bismuto [104]

Los semiconductores basados en bismuto han captado la atención de los científicos especializados en el área de la fotocatalisis heterogénea, pues son fáciles de sintetizar, los precursores usados en su síntesis son abundantes en la naturaleza, asimismo estos materiales han mostrado ser inocuos para la salud humana y del ecosistema [85,101]. La estructura de la banda de valencia de los semiconductores basados en el óxido de bismuto se compone por la hibridación de los orbitales $2p$ del oxígeno y $6s$ del bismuto [101]. Esto confiere a estos semiconductores dos propiedades de interés para el proceso fotocatalítico, por un lado, aumenta la movilidad de los portadores de carga foto-generados, y, por otro lado, el potencial redox del par $\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}^{3+}$ (1.8 V vs el electrodo normal de hidrógeno, NHE por sus siglas en inglés) es mucho menor que el del par $^*\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (2.8 V vs NHE), implicando que los huecos foto-formados son incapaces de producir radicales $^*\text{OH}$ [102]. En lo que respecta a la banda de conducción, esta se compone por los orbitales $6p$ del bismuto. Los orbitales moleculares presentes en las bandas de valencia y de conducción de estos semiconductores sitúan a la energía de banda prohibida en un intervalo que está dentro de la región visible del espectro electromagnético; esto es, por debajo de los 3.0 eV (Figura 1.5) [95,101,103].

El óxido de bismuto III (Bi_2O_3) es el principal representante de este grupo de semiconductores, y es también base para la formación de sistemas ternarios, cuando se agrega un tercer ion a la red cristalina

[101]. Algunos ejemplos de los compuestos ternarios de bismuto III son: Bi_2MO_6 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ y W), BiPO_4 , BiVO_4 , Bi_xTiO_y , BiOX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ y I), Bi_2S_3 [101,103–105] y los bismutatos pentavalentes, como el NaBiO_3 [95]. Cabe señalar que los materiales basados en bismuto presentan menor estabilidad en comparación al TiO_2 , pues el bismuto puede sufrir reducción química, disolverse en medios ácidos o interactuar con componentes disueltos, generando nuevas especies químicas [18,101]. Por ejemplo, en presencia de carbonato se ha observado la transformación del Bi_2O_3 en subcarbonato de bismuto ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) [101]. Por el contrario, se ha advertido que, para los semiconductores basados en bismuto que se conforman por el apilamiento de capas o láminas, la presencia de enlaces covalentes intercalados con interacciones de Van der Waals da como resultado una mayor estabilidad [101,103]. Esto se ve reflejado principalmente en los materiales oxihaluro de bismuto (BiOX).

1.4.1 Oxihaluros de bismuto

Los oxihaluros de bismuto son óxidos ternarios que contienen bismuto (grupo V), oxígeno (grupo VI) y un halógeno (grupo VII) y cuya arquitectura típica es el acomodo cristalino en capas. Estos materiales han mostrado notable actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes en agua [106,107], la generación de energía en forma de H_2 y la reducción de CO_2 [108]. Una consulta bibliográfica en *Scopus* utilizando las palabras clave «fotocatalizador» y «oxihaluro de bismuto» arroja casi 1,500 documentos publicados en el periodo comprendido de 2008 a 2019. El 32% de estos estudios se centran en el uso de estos materiales para la oxidación de compuestos orgánicos en agua, principalmente colorantes. El atractivo de los oxihaluros de bismuto como fotocatalizadores se base en su capacidad de foto-activación bajo irradiación con luz visible, la facilidad de su síntesis, su inocuidad –presumiblemente mayor a la de otros semiconductores– [109], además de ser de los materiales semiconductores basados en bismuto con mayor estabilidad química [85].

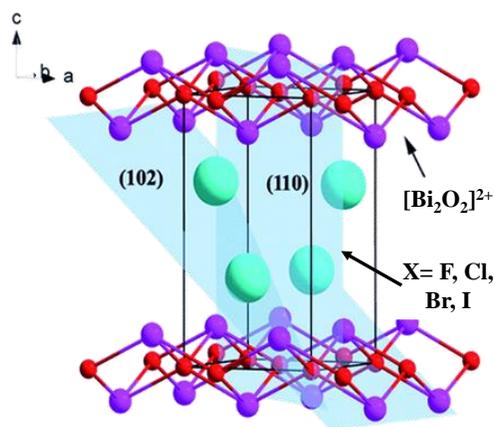


Figura 1.6. Estructura cristalina en capas típica de los oxihaluros de bismuto [107].

Los materiales BiOX cuentan con una estructura cristalina tetragonal del tipo matlockita, la cual se compone por láminas del tipo X-Bi-O-Bi-X, en las cuales un centro de bismuto está enlazado covalentemente a cuatro átomos de oxígeno, formando capas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$. Estas capas se ensamblan, a través de fuerzas de Van der Waals, con una doble capa compuesta por dos átomos de halógeno cada una [103,105,108] (Figura 1.6). Esta estructura en capas resulta en una distribución no uniforme de cargas, lo que polariza a la estructura cristalina y genera un campo eléctrico interno perpendicular a cada capa. La formación de este campo eléctrico promueve la movilidad de los pares hueco-electrón, incrementando con ello el tiempo de vida de los portadores de carga y su tasa de migración hacia la superficie del cristal [85,105,107]. Ello se ve finalmente traducido en una mejora del rendimiento fotocatalítico.

Se sabe que, para los materiales BiOX, al igual que el resto de los semiconductores basados en bismuto, la banda de conducción está compuesta por los orbitales $6p$ del bismuto, en tanto que la banda de valencia está conformada principalmente por la hibridación de los orbitales $2p$ del oxígeno y np del haluro ($n = 2, 3, 4, 5$), con una contribución mínima de los orbitales $6s$ del bismuto [85,105,108]. De esta forma, la brecha de banda prohibida se estrecha conforme aumenta el número atómico del halógeno presente en la estructura, pues la banda de valencia se hace menos positiva [101,105,110]. Siguiendo esta tendencia, el BiOF posee un amplio intervalo de banda prohibida, por lo que no muestra foto-activación bajo irradiación con luz visible, mientras que el BiOCl exhibe un espectro de absorción de luz similar al TiO_2 , por lo que es activo principalmente bajo luz UV-A. En contraste, los materiales BiOBr y BiOI actúan como fotocatalizadores al ser irradiados con luz visible, e incluso del IR cercano en el caso del BiOI [101,108] (Tabla 1.5).

Tabla 1.5. Valores de banda prohibida, obtenidos por medios teóricos y experimentales, para los materiales oxihaluro de bismuto [101]

Material	Energía de banda prohibida	
	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

Es interesante mencionar que la deshalogenación del material –esto es, la liberación de halógenos de la red cristalina por medios químicos o térmicos– es el método de ingeniería de bandas⁹ más

⁹ De manera muy sucinta, la ingeniería de bandas se refiere al proceso por el cual se manipula el potencial de la banda de valencia y/o la banda de conducción de un semiconductor mediante la modificación de su

frecuentemente utilizado para incrementar el potencial de reducción del electrón foto-formado en los semiconductores BiOX. Ello se debe a que la creación de vacancias de halógeno en el cristal lleva a la banda de conducción hacia potenciales más reductores [85].

El principal inconveniente del uso de oxihaluros de bismuto para la degradación de contaminantes orgánicos en agua es la baja tasa de producción de radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$). Como se mencionó previamente, el potencial redox de la banda de valencia, constituida por átomos de bismuto III (+1.59 eV), es más negativo que el potencial necesario para los pasos de oxidación de la molécula de H_2O hasta la especie $\cdot\text{OH}$ (+1.99 eV) [102,103]. Por lo que las especies oxidantes $\cdot\text{OH}$, insigne en los procesos fotocatalíticos, son escasas, y en su lugar los radicales superóxido, generados únicamente a través de la reducción del oxígeno disuelto ($\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$), el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y los huecos foto-formados se encargan de la oxidación de los contaminantes adsorbidos [103,108]. Una incipiente cantidad de especies $\cdot\text{OH}$ son producidos a partir de la interacción entre el radical $\cdot\text{O}_2^-$ y las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del catalizador [85,103,105]. Esta condición, no debe ser vista necesariamente como una limitante, ya que el proceso fotocatalítico basado en los foto-huecos puede ser de utilidad en los procesos de química fina, al ser selectivo para oxidar a sustancias nucleofílicas. Un ejemplo de ello está dado por Contreras y colaboradores [102], quienes emplearon BiOI para lograr la oxidación selectiva de ciclohexano hacia ciclohexanol. Así pues, el proceso de fotocatalisis puede ser guiado hacia la oxidación selectiva de contaminantes orgánicos –poliaromáticos, por ejemplo–, llevando la ruta de degradación hacia la producción de intermediarios de baja toxicidad.

Otra dificultad inherente al uso de materiales BiOX en procesos fotocatalíticos remite a la rápida recombinación de los pares hueco-electrón –aun cuando las transiciones interbanda son indirectas–, especialmente para el material BiOI que muestra el menor valor de banda prohibida. Debido a ello, y aunado a la incapacidad de estos materiales para generar especies $\cdot\text{OH}$ por la ruta de los foto-huecos, la saturación de la suspensión con O_2 se convierte en una condición *sine qua non* para llevar a cabo el proceso de fotocatalisis oxidativa de manera exitosa [85,101]. Así mismo, es posible emplear materiales BiOX con potenciales de banda de conducción muy reductores, como el BiOCl y el BiOBr, los cuales han probado lograr una mayor producción de especies $\cdot\text{O}_2^-$ y por ello de $\cdot\text{OH}$, además de ser fotocatalíticamente activos bajo irradiación con luz visible [85,103].

composición química o la modificación de su superficie, a través de procesos de dopaje o la formación de heteroestructuras *ad hoc* [159]. Un ejemplo de ingeniería de bandas es la construcción de heteroestructuras nanométricas que funcionen como esquemas Z.

Es bien sabido que el rendimiento fotocatalítico está fuertemente influenciado por las propiedades cristalinas del semiconductor, como el tamaño de la cristalita, su arquitectura y la orientación de las caras expuestas [108,111]. Estas propiedades inciden en la posición de las bandas de valencia y conducción, la absorción óptica, la separación de los portadores de carga, la disponibilidad de sitios activos¹⁰ de adsorción, entre otras [112]. Con base en lo anterior, queda claro que, aunque los materiales oxihaluros de bismuto son muy prometedores para ser empleados como fotocatalizadores en la degradación de contaminantes orgánicos, existen también factores clave que pueden anular este potencial. Por esta razón, se requieren trabajos de investigación sistemáticos que lleven a identificar y optimizar a los factores que impactan en la actividad fotocatalítica de esta clase de materiales, potenciando sus capacidades y minimizando las pérdidas energéticas y de especies reactivas. En este trabajo de tesis se exploran algunas rutas para incrementar la actividad fotocatalítica del oxibromuro de bismuto (BiOBr), a través de la modificación de su arquitectura cristalina y por la formación de heteroestructuras funcionales de tipo esquema Z.

1.4.2 Impacto de la estructura cristalina en la actividad fotocatalítica de los materiales oxihaluro de bismuto

Al momento de la realización de este trabajo, una plétora de procesos de síntesis ha sido empleada para obtener materiales BiOX de diversas dimensiones, estos materiales se clasifican como: i) unidimensionales (1D), que incluyen nanocables, nanotubos, y nanoagujas; ii) bidimensionales (2D), como los nanoplatos, las nanoláminas, los nanocinturones y las películas delgadas; y, iii) materiales de 3 dimensiones (3D), de los cuales el ejemplo más común son las microesferas [111]. Debido a que los materiales BiOX se construyen a partir de estructuras apiladas en capas, las nanoláminas son las morfologías obtenidas con mayor frecuencia, y por lo tanto las más estudiadas [103,105]. Esto es especialmente cierto para la obtención de materiales 2D direccionados en planos preferenciales para incrementar la actividad fotocatalítica [107,112]. Por ejemplo, se encuentra ampliamente reportado que los cristales de BiOI con exposición de la cara (001) presentan una mayor migración de los portadores de carga durante el proceso fotocatalítico. Ello se ha atribuido al campo eléctrico formado por la alineación de los halógenos entre las capas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^+$, el cual es perpendicular al plano (001) y en virtud de ello funciona como «una vía» que conduce a los foto-electrones hacia la superficie del cristal [108]. Asimismo, los cristales de materiales BiOX cuyas caras cuentan con exposición del plano (001) presentan con una mayor densidad de átomos de oxígeno en la superficie, de acuerdo con estudios teóricos de DFT [113]. Estos oxígenos terminales pueden, por un lado, favorecer la adsorción

¹⁰ Lugar donde ocurre la reacción catalítica. Se puede visualizar como átomos no saturados con alta energía, como orillas, dislocaciones o irregularidades que existen en la superficie de los cristales.

de moléculas orgánicas polares a través de la generación de interacciones electrostáticas, y por el otro lado, formar vacancias de oxígeno que actúan como trampas de los electrones foto-formados, reduciendo la tasa de recombinación de los portadores de carga [85]. Otras potenciales ventajas de la presencia de vacancias de oxígeno en la superficie del cristal de BiOX son: a) el desplazamiento del límite de absorción de luz hacia la zona del infrarrojo [105,112]; y, b) una mayor capacidad de adsorción de O_2 disuelto, con la consecuente producción de especies $^{\bullet}O_2^-$ [85,114]. No obstante, se debe tener en consideración que un exceso en el número de vacancias de oxígeno puede degenerar en la formación de centros de recombinación de los portadores de carga [115].

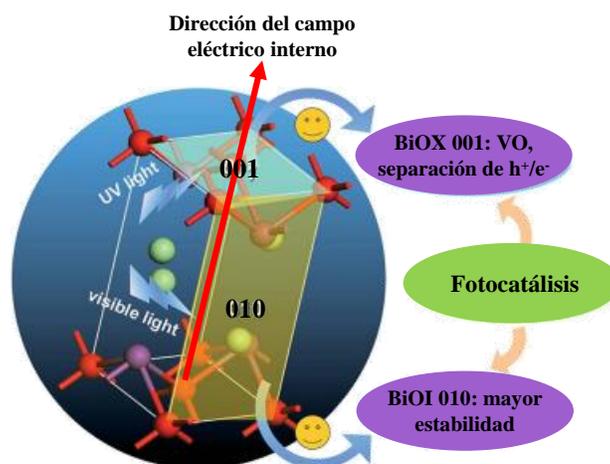


Figura 1.7. Esquema de planos expuestos en oxihaluros de bismuto [107]

Para lograr la efectiva orientación de los cristales de BiOX en el plano (001) se precisa la disminución significativa del grosor de la cristalita, de lo contrario prevalecerá la exposición del plano (010) [112]. Si bien, la generación de vacancias de oxígeno en la superficie de los cristales de BiOX puede potenciar a la actividad fotocatalítica, también puede causar la inestabilidad del enlace Bi-O [105]. Para recuperar la estabilidad, las nanoplacas comienzan un proceso de auto-ensamble, con orientación en el plano (010), lo cual provoca la disminución de foto-actividad del material tras el primer ciclo de reacción [114]. En este contexto, se considera a las estructuras 3D como una alternativa plausible para incrementar la estabilidad del cristal, promoviendo al mismo tiempo la separación y movilidad de los portadores de carga y alargando la vida útil del fotocatalizador.

1.4.3 Métodos de síntesis para la obtención de microesferas de oxihaluros de bismuto

Las estructuras 3D, especialmente las microesferas, presentan interesantes propiedades que pueden mejorar el rendimiento fotocatalítico de los semiconductores, por ejemplo, i) una elevada área superficial específica que fomenta la adsorción de los contaminantes orgánicos en la superficie del fotocatalizador; ii) alta densidad, lo cual permite que el sólido precipite al terminar la reacción,

facilitando el paso de separación del sólido; y iii) la disminución en la tasa de recombinación de los pares hueco-electrón [101,116]. Más aún, la construcción de estructuras huecas o porosas incrementa la dispersión de luz incidente sobre las partículas, pues se refleja en la cavidad interior contribuyendo al mayor rendimiento de los fotones irradiados [103,108,111].

Para obtener a las microesferas cristalinas es necesario conocer y controlar el proceso de crecimiento del cristal, lo cual permite modificar sus dimensiones, morfología y las caras expuestas. Los BiOX en polvo pueden prepararse a través de varios métodos de síntesis, como la reacción en estado sólido, la precipitación o la ruta hidrotermal/solvotermal¹¹ [108]. La mayoría de los métodos de síntesis se basan en la hidrólisis del precursor de bismuto para formar a las especies $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^+$, posteriormente se adiciona la fuente del haluro, el cual se va incorporando entre las capas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^+$ por vía del establecimiento de interacciones electrostáticas [85,117]. La reacción de formación de los oxihaluros de bismuto es muy espontánea, por lo que la naturaleza de los precursores es también un factor a considerar en el diseño de un método de síntesis. Para la síntesis se pueden emplear precursores de rápida liberación, refiriéndose a sales iónicas, como $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, KI, NaBr o KCl. En contraste, los precursores de lenta liberación, como el acetato de bismuto o el bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB) son poco solubles en agua y favorecen el crecimiento paulatino del cristal [108]. La selección de los precursores está en función de las características del producto deseado. Otra alternativa para lograr un crecimiento lento y controlado de los cristales de BiOX es la disolución de precursores inorgánicos en solventes orgánicos con viscosidad mayor a la del agua. Esto resulta en una lenta transferencia de masa, junto con la generación de complejos organometálicos que promueven la lenta liberación del metal. Los alcoholes son los disolventes más empleados para estas rutas sintéticas, existiendo una marcada preferencia por el etilenglicol [105,108,114]. El método más efectivo para la síntesis de microesferas de BiOX es aquel en el que se emplean precursores inorgánicos en etilenglicol para favorecer una precipitación controlada; posteriormente, se procede a la formación de los cristales vía un tratamiento térmico a baja temperatura (debajo de los 200°C) en condiciones de alta presión, lo que se logra a través del método solvotermal [108]. Este método de síntesis es considerado como una tecnología verde, ya que se logra la síntesis de materiales fotocatalizadores con un bajo consumo energético y una reducida producción de residuos [118]. Asimismo, es posible variar la morfología, composición química y estructura de los cristales de BiOX al controlar condiciones clave del proceso de síntesis, como el pH, la temperatura y el tiempo de calentamiento,

¹¹ Los métodos hidrotermal y solvotermal consisten en alcanzar la cristalización de los materiales BiOX sólidos amorfos mediante el calentamiento de la suspensión a baja temperatura (generalmente por debajo de los 200°C) en un espacio confinado que impide la evaporación del solvente, generando un fluido en estado sub-crítico o crítico. En el método hidrotermal el solvente usado es agua, mientras que en el solvotermal se emplea cualquier otro solvente [124].

la concentración de los precursores y el tipo de solvente empleado [101,108,111]. El etilenglicol es considerado un solvente verde y está ampliamente reportado como una eficiente plantilla de autoensamble que conduce a la formación de materiales BiOX con morfología de microesferas porosas [119], al fomentar la curvatura y apilamiento de las láminas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^+$ para llegar a la formación de estructuras 3D [120,121]. Aunado a esto, durante la síntesis, los grupos carbinol (R-OH) pueden reaccionar con las terminaciones OH en la superficie del cristal, formando vacancias de oxígeno sin comprometer la estabilidad electrónica del compuesto [105].

Recientemente, el método solvotermal asistido con aditivos, como la polivinilpirrolidona (PVP), ha mostrado ser muy eficiente para la obtención de materiales BiOX orientados en el plano (001) [108]. La adición de bajas cargas de PVP a la mezcla de reacción controla eficientemente el crecimiento de los cristales, obteniendo nanocristales de alta funcionalidad para el proceso fotocatalítico [112]. Así pues, el uso de alcoholes de cadena larga, como el manitol, el glicerol y el etilenglicol, junto con PVP, favorece la formación de BiOX en estructuras 3D formadas por nanocristales altamente orientados en el plano (001) [103,105,119–121]. La Figura 1.8 muestra esquemáticamente a los pasos que componen la síntesis química de microesferas de BiOX a través del método solvotermal.

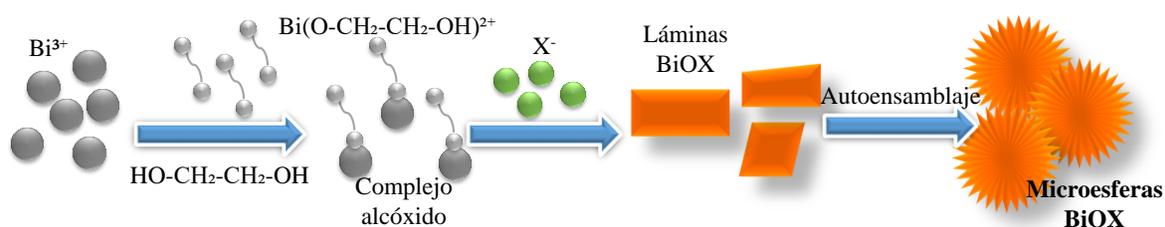


Figura 1.8. Mecanismo de la formación de microesferas de oxihaluros de bismuto [119]

Los materiales BiOX son semiconductores de transición indirecta [104,108], lo que disminuye la recombinación de los pares hueco-electrón [122]. Sin embargo, la elevada producción de portadores de carga bajo irradiación con luz visible, en virtud del estrecho espacio interbanda de BiOBr y BiOI, aumenta la posibilidad de que la recombinación ocurra antes de que los portadores de carga migren hacia la superficie del cristal [85,108], causando el decaimiento en la actividad fotocatalítica. Como ya se ha discutido, el control de la morfología de las estructuras cristalinas de BiOX puede, hasta cierto punto, reducir la tasa de recombinación, aunque otras estrategias pueden llevarse a cabo de manera concomitante. Un ejemplo de ello es el depósito de nanopartículas de metales nobles o de otros semiconductores en la superficie de las microsferas, para con ello aumentar la separación –y el tiempo de vida– de los portadores de carga [84,123].

1.5 Modificaciones en superficie de semiconductores

Como se mencionó previamente, diversas estrategias han sido desarrolladas para evitar el proceso de recombinación de los portadores de carga en un fotocatalizador. Como se demostró en un trabajo previo [124], depositar nanopartículas metálicas de oro sobre las microesferas de oxyoduro de bismuto no incrementa de forma notable la capacidad del material para oxidar moléculas orgánicas. Ello se atribuyó a que el valor de la función trabajo de las nanopartículas metálicas de oro (4.8 eV) es menor al del semiconductor (5.4 eV), lo que implica que los foto-electrones no migren desde la banda de conducción del BiOI hacia las nanopartículas metálicas de Au. No obstante, se ha observado que nanopartículas de metales nobles pueden funcionar como mediadores de electrones en heteroestructuras ternarias, las cuales pueden facilitar la transferencia de cargas desde la banda de conducción del semiconductor BiOX hacia la banda de valencia de un segundo semiconductor [125]. En los siguientes apartados se exploran los métodos de síntesis seguidos para la obtención de dichas heteroestructuras, y cómo el acoplamiento de nanopartículas metálicas o de un segundo semiconductor puede impulsar a la actividad fotocatalítica de los materiales BiOX.

1.5.1 Depósito de nanopartículas metálicas sobre semiconductores

Las nanopartículas de metales nobles depositadas en la superficie de semiconductores nanométricos pueden restringir la recombinación de los portadores de carga a través del proceso conocido como «trampa de electrones», el cual consiste en conducir a los foto-electrones desde la banda de conducción del semiconductor hacia la banda de conducción del metal [84,99,126]. Al depositar nanopartículas metálicas en la superficie de las partículas de un semiconductor se establece una interface conocida como heterounion, en la cual los niveles de Fermi del semiconductor y de las nanopartículas metálicas alcanzan un equilibrio [84]. Para alcanzar este equilibrio se genera una ligera distorsión en los potenciales de banda de las dos especies, lo que genera un sobre-potencial que permite la transferencia de los electrones entre el semiconductor y el conductor (Figura 1.9) [127]. Esto ocurre en mayor medida cuando las nanopartículas depositadas son de metales nobles, como el oro, el platino o el iridio, en virtud de su elevada electronegatividad y estabilidad a la foto-corrosión [128]. El depósito de nanopartículas metálicas sobre oxihaluros de bismuto para aprovechar su capacidad como trampa de electrones presenta importantes retos, pues los haluros cuentan con mayor electronegatividad que los metales nobles, por lo que la migración de los foto-electrones desde la banda de conducción del BiOX no es tan espontánea como ocurre con otros semiconductores (*e.g.*, TiO₂). Aun así, el depósito de nanopartículas de metales nobles se ha llevado a cabo sobre oxihaluros de bismuto con miras a mejorar su actividad fotocatalítica encontrando una mejora en la tasa de conversión fotocatalítica [129] –aunque los materiales modificados con nanopartículas de oro

presentaron los menores incrementos en su actividad [123]–. Esto sugiere que existen otros fenómenos más allá de la mencionada trampa de electrones que potencian al proceso de fotocátalisis para estos materiales.

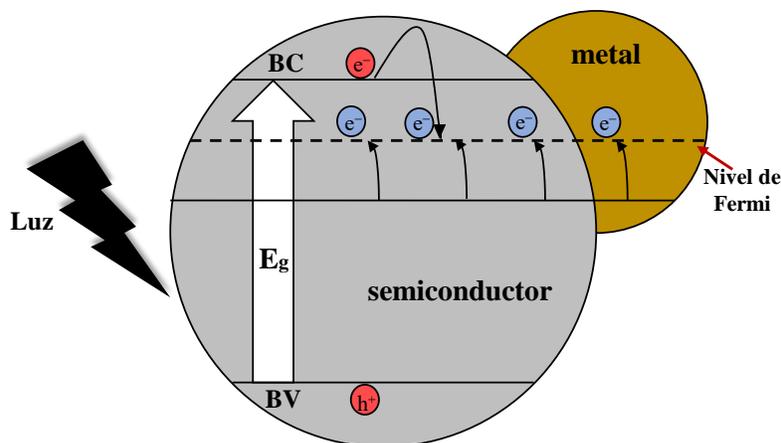


Figura 1.9. Equilibrio de carga en el nivel de Fermi de un semiconductor modificado en superficie con nanopartículas metálicas.

Al estar en contacto las nanopartículas metálicas con el semiconductor, la migración de los electrones foto-formados en la banda de conducción del semiconductor hacia las nanopartículas metálicas ocurre hasta que los niveles de Fermi del semiconductor y el conductor llegan al equilibrio [126,130]. Así, la superficie del metal adquiere un exceso de carga negativa, mientras que el semiconductor mantiene una carga positiva por la acumulación de los huecos foto-formados. En virtud de esta polarización en la heteroestructura, como se observa en la Figura 1.10, las bandas del semiconductor se doblan hacia potenciales más negativos (cuando el semiconductor es tipo n)¹² o hacia potenciales más positivos (cuando el semiconductor es tipo p)¹³, creando una barrera en la interface semiconductor/conductor conocida como «barrera de Schottky» [130]. Esta barrera provee un impedimento energético que detiene el movimiento de los electrones en sentido inverso, previendo con ello la recombinación de los pares hueco-electrón [126,131]. Como se mencionó antes, la transferencia de los electrones se ve favorecida cuando el metal depositado sobre el semiconductor cuenta con un valor de la función trabajo (ϕ) mayor que el del semiconductor [126,130]. En la Tabla 1.6 se muestran los valores de función trabajo (ϕ) para algunas nanopartículas metálicas.

¹² En un semiconductor tipo n los portadores de carga predominantes son los electrones, por lo que al ser foto-excitado la banda de conducción se encuentra llena, mientras que los foto-huecos migran a la superficie del semiconductor.

¹³ En un semiconductor tipo p , los portadores de carga predominantes son los huecos. Esto conlleva a que los electrones se encuentren débilmente unidos a la superficie del cristal [198].

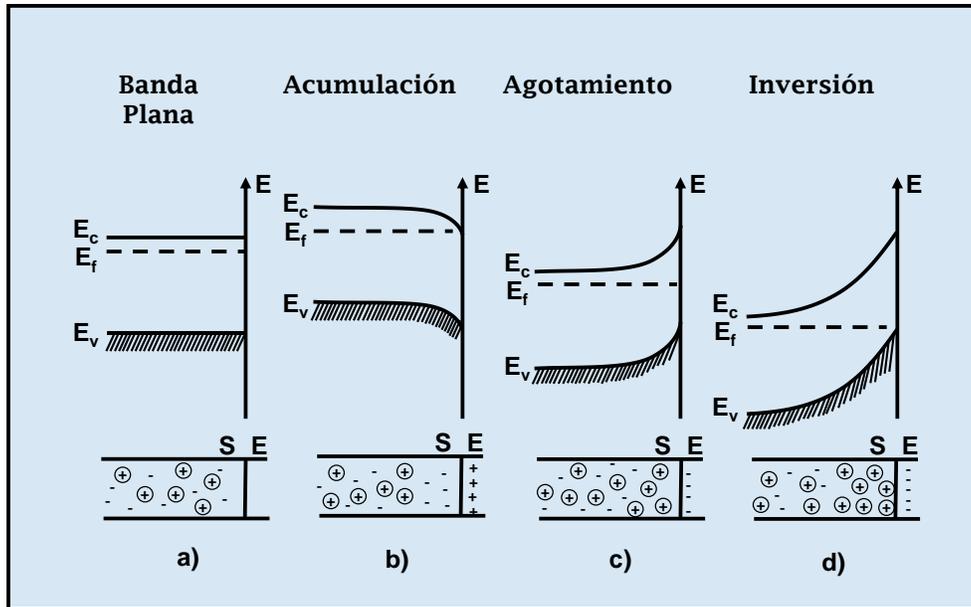


Figura 1.10. Formación de la capa de carga espacial y flexión de la banda en la barrera de Schottky para un semiconductor tipo n. [130]

Tabla 1.6. Propiedades reportadas para diferentes nanopartículas metálicas.

Metal	^a RSP λ (nm)	Dimensiones (nm)	^b ϕ (eV)	Referencias
Pt	420	>50	5.6	[132–135]
		0.5 a 15	5.0 a 5.3	
Au	520 a 570	>50	5.1	[132,133,136]
		5 a 18	3.5 a 3.9	
Ag	410 a 480	>50	4.3	[132,133,137]
		15 a 40	4.2 a 4.3	
Cu	564 a 578	>50	4.6	[138]
		3 a 18	4.2 a 4.6	

^alongitud de onda a la que se presenta la resonancia superficial del plasmón; ^bvalor de función trabajo

El depósito de nanopartículas metálicas sobre un semiconductor tiene un impacto adicional que favorece el desempeño fotocatalítico de la heteroestructura, el cual se relaciona con propiedades ópticas de los metales, las cuales solo se expresan a escala nanométrica [126]. Un ejemplo de ello es la llamada «resonancia superficial del plasmón» (RSP), la cual puede definirse como la oscilación colectiva de los electrones en la banda de conducción de nanocristales metálicos por efecto del paso de ondas electromagnéticas con una longitud de onda definida [126]. Como se muestra en la Figura 1.11, la localización de la nube de electrones por efecto del campo generado por la onda electromagnética lleva a la polarización de la superficie de la nanopartícula metálica; produciendo una carga negativa en donde se encuentra la nube electrónica y una carga positiva debida a la carencia de electrones [139]. Lo anterior es similar al par hueco-electrón formado en el semiconductor tras la

absorción de fotones de energía igual o superior a la de la brecha de banda prohibida. La localización de los electrones en la banda de conducción de la nanopartícula metálica ocurre por la acción de los campos de la onda electromagnética a una longitud de onda dada, la cual es diferente para cada metal (Tabla 1.6). Así mismo, otros factores, como el tamaño y la geometría de las nanopartículas metálicas, el entorno electrónico y el ambiente en donde se encuentra la heteroestructura (agua, aire o vacío) determinarán la longitud de onda que es necesaria para que se lleve a cabo el fenómeno de RSP [126,139]. Hasta ahora se sabe que este fenómeno ocurre al emplear ondas electromagnéticas con longitud de onda correspondiente al visible (ver Tabla 1.6), y cuando el tamaño de las nanopartículas metálicas oscila entre 2 y 50 nm [126].

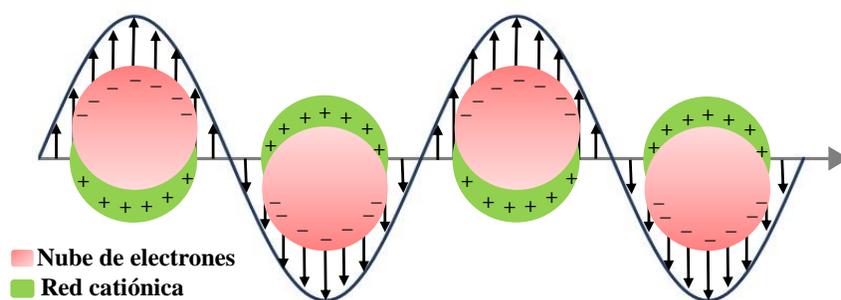


Figura 1.11. Esquema del fenómeno de RSP en nanopartículas metálicas.

Esta propiedad optoeléctrica mostrada por las nanopartículas metálicas de ciertos elementos del grupo B ha sido aprovechada para incrementar la actividad fotocatalítica de semiconductores cuya absorción de luz está limitada a la zona ultravioleta del espectro electromagnético, como el TiO_2 o el ZnO [126,140]. Esto puede aplicar a materiales oxihaluros de bismuto con amplios valores de brecha prohibida, como el BiOCl [141]. La RSP también puede causar que los electrones localizados en la banda de conducción de las nanopartículas metálicas sean transferidos a la banda de conducción del semiconductor, para reaccionar con las especies ahí adsorbidas. Este proceso trae como resultado la formación de radicales superóxido principalmente [26].

La carga del metal depositada sobre el semiconductor tiene un impacto crucial en el desempeño de las nanopartículas tanto como trampas de electrones como en la expresión de la resonancia superficial del plasmón. En la interface formada entre el semiconductor y cada nanopartícula metálica se generan defectos tanto cristalinos como electrónicos; dichos defectos –*e.g.*, vacancias de oxígeno, uniones epitaxiales, entre otras– son los conductos por donde se lleva a cabo la transferencia de los portadores de carga hacia la banda de conducción de las nanopartículas metálicas [126]. Un exceso de nanopartículas metálicas lleva a la multiplicación de dichos defectos, cuyo exceso termina por hacer

las funciones de un capacitor y cambiar su función de acarreador de electrones a centros de recombinación de los pares hueco-electrón [84]. Así mismo, la adición de altas cargas del metal lleva a la formación de nanopartículas metálicas de mayor tamaño y con poca dispersión en la superficie del semiconductor. Nanopartículas de mayor tamaño y menos separadas entre sí tienen una menor propensión a la expresión de la RSP [126]. Adicionalmente, un exceso de nanopartículas en la superficie del semiconductor lleva a la reducción de sitios activos para i) la absorción de fotones por parte del semiconductor, produciendo una caída en la producción de los portadores de carga; y, ii) la adsorción de moléculas de agua o contaminantes orgánicos [84]. Debido a lo antes descrito, se sabe que existe un valor umbral en la carga del metal depositado, el cual indica la carga óptima de nanopartículas metálicas que puede soportar el semiconductor, maximizando la actividad fotocatalítica de la heteroestructura. Esta carga óptima puede ser determinada de manera precisa experimentalmente.

Hasta ahora, la mayor parte de las modificaciones superficiales de los oxihaluros de bismuto se centran en el depósito de nanopartículas de Ag [101,107,108], en tanto que pocos estudios publicados exploran el depósito de nanopartículas de metales nobles [123,129,142]. Los métodos más usados para cargar la superficie de semiconductores con nanopartículas metálicas incluyen: a) el foto-depósito; b) la co-precipitación; c) la adsorción iónica; y, d) el depósito-precipitación en medio básico [26]. Los reportes de modificación superficial de materiales BiOX con nanopartículas metálicas muestran al foto-depósito como el método de síntesis más empleado. Sin embargo, la eficiencia del depósito es menor que lo reportado para el método de depósito-precipitación, mientras que las nanopartículas formadas por foto-depósito tienden a ser menos dispersas y de mayor tamaño, llegando a las decenas de nanómetros [143], lo que va en detrimento de la expresión de la RSP. Es importante considerar que los oxihaluros de bismuto que son de mayor interés en el proceso de fotocatalisis el BiOI, el BiOBr y el BiOCl cuentan con un color –rojo, amarillo y blanco, respectivamente– que puede dificultar el paso de la luz ultravioleta a través de la suspensión, lo cual es necesario para realizar el foto-depósito, resultando en un obstáculo adicional.

El método comúnmente empleado para la formación de nanopartículas metálicas de Au en la superficie de semiconductores es el depósito-precipitación (DP). Éste inicia al poner en contacto una cantidad determinada del semiconductor cristalino con una sal soluble del metal; por ejemplo, para la formación de nanopartículas de oro se emplea HAuCl_4 , en tanto que para el depósito de plata se usa AgNO_3 [143,144]. En una primera etapa del proceso, los iones metálicos del precursor se adsorben en la superficie de las partículas del semiconductor a través de interacciones electrostáticas; debido a ello, es importante conocer tanto el valor de pH de la suspensión como la carga superficial

del semiconductor durante la reacción [143]. En la segunda etapa de la síntesis se adiciona un agente basificante, cuya finalidad es lograr la precipitación de los iones metálicos en forma de óxido, hidróxido u oxohidróxido. Existen dos tipos de agentes basificantes: i) los de rápida liberación, como el NaOH; y, ii) los de lenta liberación, como la urea. Para lograr la paulatina precipitación de los metales y controlar con ello el número y dispersión de los centros de nucleación de las nanopartículas metálicas, se prefiere el uso de los agentes basificantes de lenta liberación [145]. Tras la precipitación de los precursores metálicos sobre las partículas del semiconductor se provee un tratamiento térmico para la conformación de las nanopartículas metálicas; este proceso se conoce como activación térmica [84]. La formación de nanopartículas metálicas de Au es excepcionalmente espontánea, de tal manera que el proceso de activación puede realizarse tanto en condiciones oxidantes como reductoras [145]. En contraste, para lograr la síntesis de nanopartículas metálicas de especies oxidables, como Ag o Cu, se precisan condiciones reductoras.

Dos inconvenientes que acompañan al uso de este tipo de heterouniones en los procesos fotocatalíticos son: i) la inestabilidad a largo plazo de las nanopartículas metálicas, pues eventualmente sufren del proceso de maduración de Ostwald, llevando a un paulatino incremento de su tamaño [84]; y, ii) el costo económico inherente al uso de metales como el Au o el Pt, lo que llega a hacer prohibitiva la producción en masa de esta clase de materiales. Debido a ello, los nuevos materiales nanoestructurados para el abatimiento de la contaminación del agua apuntan a la formación de heteroestructuras compuestas por dos semiconductores, en lugar de depositar nanopartículas metálicas en superficie.

1.5.2 Construcción de heteroestructuras semiconductor-semiconductor

A diferencia de lo que ocurre cuando se construye una heterounion semiconductor-conductor, en donde las nanopartículas metálicas cuentan solamente con la banda de conducción, al sintetizar una heteroestructura semiconductor-semiconductor, ambos componentes poseen una banda de valencia y una banda de conducción, por lo que son capaces de generar al par hueco-electrón. En las heteroestructuras semiconductor-semiconductor se busca un rendimiento fotocatalítico mayor al observado para los materiales individuales; esto es, que se presenten efectos aditivos o sinérgicos en la actividad fotocatalítica [146], por lo cual se requiere que ambos materiales actúen como catalizadores, y no como una unión soporte-catalizador [87]. Es por ello que la mayoría de estas heteroestructuras utilizan semiconductores que sean activos en la misma zona del espectro electromagnético –de preferencia bajo irradiación con luz visible–. Asimismo, es posible que la unión de dos semiconductores evite que ocurran reacciones secundarias que lleven al desgaste del material (*e.g.*, fotocorrosión) [23].

Al acoplar a dos semiconductores en una heteroestructura, el valor de potencial redox de las banda de valencia y de conducción de cada semiconductor llevarán a una alineación o acomodo que puede ser de tipo a) “*straddling gap*” (tipo I) b) “*staggered gap*” (tipo II) y c) “*broken gap*” (tipo III) [147]. Estos acomodos de bandas se muestran en la Figura 1.12.

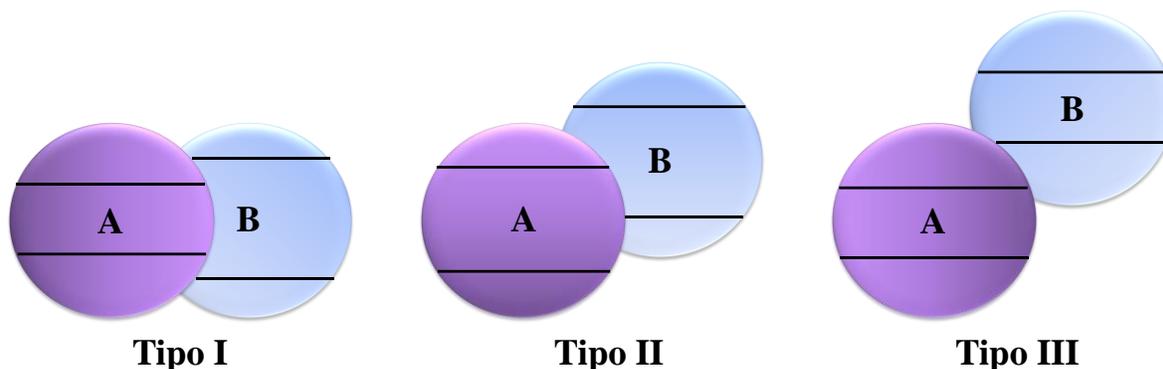


Figura 1.12. Esquema de la alineación de las bandas en heterouniones semiconductor-semiconductor tipo I, II y III [148].

Una heterounión tipo I consta de un semiconductor B, cuyo potencial de oxidación de banda de valencia es mayor al correspondiente en el semiconductor A, de igual forma, el potencial de la banda de conducción del semiconductor B es más reductor que el propio de la banda de conducción del semiconductor A. Cuando los dos semiconductores son foto-activados al mismo tiempo, los pares hueco-electrón migran hacia las bandas de valencia y de conducción del semiconductor A, respectivamente [148]. Ello resulta en la acumulación de los portadores de carga en el semiconductor A, el cual termina por fungir como centro de recombinación, interrumpiendo el proceso de fotocátalisis [147]. En el caso de que solamente el semiconductor B sea foto-activado, los portadores de carga migran hacia el semiconductor A, impactando negativamente en el potencial de oxidación y reducción de los pares hueco-electrón, respectivamente, lo cual lleva a una menor tasa de generación de especies reactivas de oxígeno y con ello a una caída en la actividad fotocatalítica al comparar la heteroestructura contra el desempeño del semiconductor B sin modificar [87]. Con base en lo anterior, se concluye que la heteroestructura tipo I no es adecuada para el proceso fotocatalítico.

En la heteroestructura de tipo II, los potenciales de la banda de valencia y la banda de conducción del semiconductor B muestran valores más negativos que los correspondientes a las bandas del semiconductor A. Cuando los dos semiconductores son foto-excitados al mismo tiempo, los electrones foto-generados en la banda de conducción del semiconductor B se transfieren a la banda de conducción del semiconductor A, en tanto que los foto-huecos migran desde el semiconductor A hacia el semiconductor B. Ello resulta en la espontánea separación de los portadores de carga,

disminuyendo de manera considerable el proceso de recombinación e incrementando la eficiencia fotocatalítica en términos del tiempo de vida de los pares hueco-electrón [85,87,147,148]. No obstante, los potenciales de oxidación y reducción de los pares hueco-electrón, respectivamente, se verán disminuidos, impactando en la tasa de conversión y el alcance de los procesos de oxidación y reducción propios del proceso fotocatalítico [87].

El acomodo de las bandas en la heterounión tipo III es similar al mostrado por el tipo II (Figura 1.12), con una diferencia más pronunciada en los potenciales de las bandas de los semiconductores que la componen. En esta heteroestructura las bandas no se sobreponen, por lo que la migración de los portadores de carga entre los semiconductores es un proceso no espontáneo [147,148]. En este sentido, la heterounión no provee una mejora en la actividad fotocatalítica comparado con lo que se pudiera observar para los semiconductores por separado.

Es claro que de los tres tipos de heterouniones, aquella que muestra mayor potencial para mejorar el proceso fotocatalítico es la de tipo II, pues el posicionamiento de sus bandas favorece la separación de los portadores de carga con el consecuente retardo de la recombinación [87,147]. No obstante, persiste la necesidad de incrementar el potencial de los portadores de carga para hacer más eficiente al proceso fotocatalítico. Así mismo, la progresiva acumulación de portadores de carga positivos y negativos en cada uno de los semiconductores puede ser físicamente desfavorable debido a la repulsión electrostática [147], por lo que es necesario afinar el concepto de heterounión tipo II mediante la unión de un semiconductor tipo p con otro tipo n .

La unión de semiconductores $n-p$ es una estrategia efectiva para la separación duradera de los portadores de carga sin que ello lleve a un decaimiento en los potenciales de oxidación y reducción de los mismos [25]. Como se muestra en la Figura 1.13, tras la foto-excitación de la heteroestructura, los electrones foto-formados en la banda de conducción del semiconductor tipo p se difunden hacia la banda de conducción del semiconductor tipo n , cruzando la interface $n-p$. Del mismo modo, los huecos foto-formados se comienzan a acumular en la banda de valencia del semiconductor tipo p . Esta movilización de los portadores de carga lleva a que el semiconductor tipo p acumule cargas positivas, en tanto que el semiconductor tipo n mantiene una carga negativa [147]. La difusión de los portadores de carga continúa hasta que se alcanza el equilibrio del nivel de Fermi en la heterounión, esta transferencia trae como resultado la creación de un campo eléctrico interno [25,147,148]. Cuando los dos semiconductores que componen a la heterounión $n-p$ son foto-excitados, los portadores de carga son rápida y efectivamente separados bajo la influencia del campo eléctrico interno [25]. Así, la eficiencia en la separación espacial de los portadores de carga es más efectiva que lo planteado en

la heterounión tipo II, debido a la sinergia entre el campo eléctrico interno y la alineación de las bandas de los dos semiconductores [147].

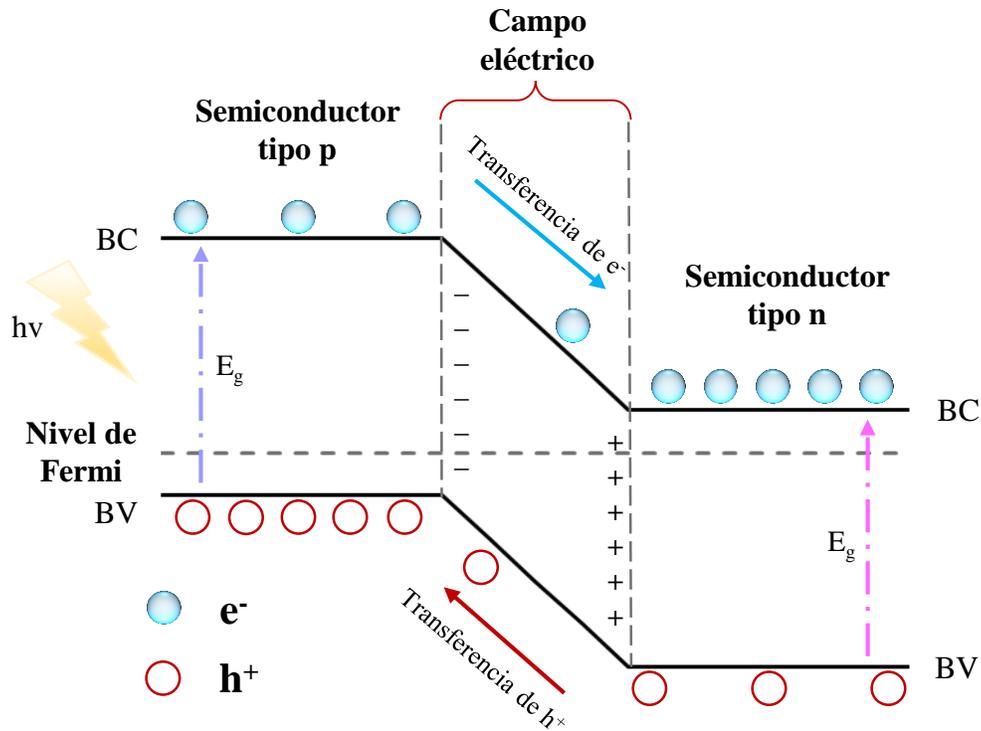


Figura 1.13. Esquema de la estructura de bandas y la separación de portadores de carga en la heterounión $n-p$ [25].

Aun cuando las heterouniones de tipo $n-p$ promueven una separación de los portadores de carga más eficiente que lo planteado por la heterounión tipo II, resulta necesario abordar el reto de incrementar los potenciales de oxidación y reducción de los portadores de carga, lo cual puede alcanzarse al emplear a las heteroestructuras que funcionan como esquemas Z.

1.5.3 Heterounión tipo esquema Z

En 2006, Tada et al. [149] propusieron el concepto de una heteroestructura tipo esquema Z en estado sólido, la cual está inspirada en el proceso fotosintético de las plantas. La arquitectura de este material híbrido consiste en la combinación de dos semiconductores con bandas energéticas acopladas de manera similar a lo mostrado en la heteroestructura tipo II. La movilidad de los portadores de carga en esta heteroestructura se plantea de la siguiente manera: Los electrones foto-excitados en la banda de conducción del semiconductor A son transferidos hacia la banda de valencia del semiconductor B; al mismo tiempo, los electrones de la banda de valencia del semiconductor B son promovidos hacia la banda de conducción del mismo semiconductor, el cual presenta un potencial de reducción más

negativo que el semiconductor A. Al mismo tiempo, los foto-electrones producidos en el semiconductor A y movilizados hacia la banda de valencia del semiconductor B se recombinan con los huecos foto-formados en la banda de valencia del semiconductor B. En el estado de equilibrio se obtendrían foto-huecos altamente oxidantes en la banda de valencia del semiconductor A y foto-electrones con un elevado potencial de reducción en la banda de conducción del semiconductor B. Como se puede observar en la Figura 1.14, la ruta de transferencia de los portadores de carga se asemeja a la letra “Z” [150], lo que da como resultado una separación espacial efectiva de los portadores de carga y la optimización del potencial redox del material híbrido [25,147,149].

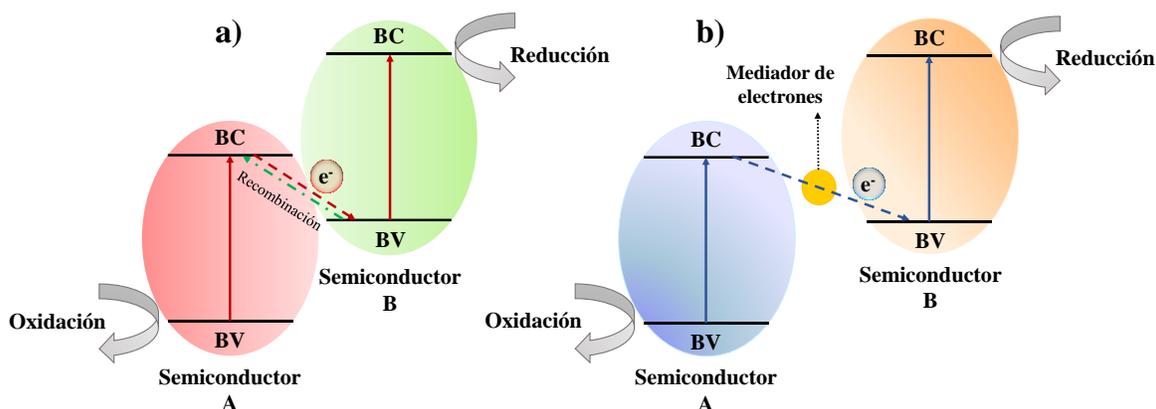


Figura 1.14. Representación esquemática de la separación de portadores de carga en la heterounión tipo esquema Z a) directo y b) mediado por un transportador de electrones [147].

Usualmente, este tipo de heteroestructuras se construyen utilizando un semiconductor tipo p con un potencial de oxidación alto en su banda de valencia y un semiconductor tipo n , con un potencial de banda de conducción notablemente reductor [85]. La transferencia de los electrones ocurre promovido por la presencia del campo eléctrico interno, similar a lo observado para una heteroeunión tipo II $n-p$ [151]. No obstante, los semiconductores tipo p son menos abundantes que los semiconductores tipo n . Además, encontrar un par de semiconductores que cumplan con el acoplamiento de bandas adecuado (*i.e.*, tipo II) reduce significativamente el número de materiales híbridos que es posible obtener. En este sentido, la heteroestructura TiO_2/CdS suele ser la más representativa como esquema Z, al presentar al semiconductor tipo n TiO_2 y al semiconductor tipo p CdS [149]. Interesantemente, se ha reportado la efectividad de algunas heteroestructuras $n-n$ presentan un comportamiento de los portadores de carga de tipo esquema Z [152].

Los materiales oxihaluros de bismuto se caracterizan por ser semiconductores tipo n [108], por lo que es necesario su acoplamiento con un semiconductor de tipo p para obtener un esquema Z en estado sólido. Uno de los semiconductores tipo p más comúnmente empleados en estos sistemas es el sulfuro

de cadmio [149], aunque su uso para el tratamiento de agua no es el más adecuado por ser un compuesto de alta toxicidad. Debido a ello, otros semiconductores basados en sulfuro u otros calcogenuros pueden ser empleados para la formación de heteroestructuras tipo esquema Z funcionales [153].

Para la construcción de heteroestructuras tipo esquema Z formadas con materiales BiOX se deben considerar las propiedades especiales de estos semiconductores, como la elevada electronegatividad de los haluros y el campo eléctrico formado al interior del cristal en virtud de la alineación de los átomos de haluro. De acuerdo con los estudios que reportan la actividad fotocatalítica de heteroestructuras basadas en semiconductores BiOX, el campo eléctrico interno del oxihaluro de bismuto se ve también expresado en la heterounion semiconductor-semiconductor, fomentando el transporte de los portadores de carga [85,101]. Este fenómeno se ve potenciado cuando el segundo semiconductor se deposita en una de las caras orientadas del oxihaluro de bismuto, como los planos (001) o (110) [113]. Con base en las propiedades arriba mencionadas, los materiales BiOX resultan excelentes semiconductores tipo *n* para la construcción de esquemas Z, pues su naturaleza potencia la atracción de los foto-electrones desde la banda de conducción del semiconductor tipo *p* hacia su banda de valencia.

Al igual que ocurre con el depósito de nanopartículas metálicas sobre semiconductores, existe un valor de carga óptima de semiconductor A para ser unido al semiconductor B, mismo que, al ser excedido, resulta en la formación de centros de recombinación, rompiendo el funcionamiento del esquema Z [154]. El valor de la carga óptima de depósito es igualmente determinado de manera experimental, ya sea a través de ensayos para probar la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras con diferentes proporciones de cada semiconductor, o mediante espectrometría de impedancia electroquímica. En ambos casos se evalúa la eficiencia de la separación de los portadores de carga, ya sea de manera indirecta, midiendo la tasa de conversión fotocatalítica, o directamente evaluando el paso de una corriente eléctrica a través de la heteroestructura hacia una solución electrolítica.

La transferencia de foto-electrones se ve favorecida por la adición de mediadores de electrones en la heterounion semiconductor-semiconductor (Figura 1.14b) [154]. Los mediadores de electrones usados en los esquemas Z en estado sólido son materiales conductores, como las nanopartículas metálicas, el grafeno o el óxido de grafeno reducido [25,146]. Estos mediadores de electrones son útiles en la transferencia de los portadores de carga en heterouniones de tipo *n-p* y *n-n*. Como se muestra en la Figura 1.14b, dado que el nivel de Fermi de las nanopartículas metálicas se encuentra por encima de la banda de valencia del semiconductor B, los electrones acumulados en la nanopartícula metálica fluyen rápidamente hacia la banda de valencia del semiconductor B,

inhibiendo en gran medida la recombinación en la interface semiconductor-semiconductor [25]. De este modo, los foto-electrones generados en el semiconductor B se recombinan con los huecos foto-formados en la banda de valencia del semiconductor A, dejando fluir a los foto-electrones del semiconductor A hacia la banda de conducción del mismo. La integración de cantidades adecuadas de mediadores de electrones en las heteroestructuras tipo esquema Z genera la posibilidad de proteger la superficie de los semiconductores, garantizando la estabilidad del sistema y aumentando con ello el tiempo de vida del catalizador, en comparación con las heteroestructuras que no cuentan con estos aditivos [23,25]. Por ejemplo, en la heterounión $\text{TiO}_2\text{-Au-CdS}$, las nanopartículas de oro, además de fungir como mediadores de electrones entre el semiconductor tipo p y el tipo n , impiden la foto-corrosión del CdS, alargando el tiempo de vida del compuesto [149,154].

Cuando en la construcción de heteroestructuras tipo esquema Z se emplean semiconductores con reducidos espacios de banda prohibida, como el BiOI ($E_g = 1.8 \text{ eV}$), es posible que la recombinación de los portadores de carga ocurra rápidamente, interrumpiendo el flujo de los foto-electrones de un semiconductor al otro. En este sentido, resulta de interés el empleo de materiales, como el BiOBr, el cual cuenta con un mayor valor de energía de banda prohibida sin dejar de ser foto-activo bajo irradiación visible. Hasta ahora, la mayoría de los esquemas Z empleando oxihaluros de bismuto se han basado en configuraciones de tipo BiOX-Ag-AgX. Estos arreglos son logrados a través del depósito de nanopartículas metálicas de plata en la superficie del oxihaluro, las cuales se hacen reaccionar con un haluro para generar estructuras core@shell Ag@AgX [108,155]. Las heteroestructuras de BiOX con calcogenuros, como sulfuros, selenuros o telururos, han sido aún muy poco exploradas. Por ejemplo, en 2017, Qu y colaboradores [156] desarrollaron una heteroestructura BiOBr/SnS₂, la cual funciona como esquema Z, incrementando la eficiencia del proceso fotocatalítico para la remoción de contaminantes orgánicos en agua. Resulta pues de interés conocer el potencial fotocatalítico de heteroestructuras basadas en semiconductores BiOX acoplados a diversos sulfuros metálicos, y empleando mediadores de electrones como las nanopartículas metálicas de oro.

1.6 Calcogenuros metálicos

Los sulfuros metálicos son semiconductores ampliamente usados en procesos fotocatalíticos, los cuales poseen un potencial de banda de conducción notablemente reductor, así como un bajo valor de energía de banda prohibida, por lo que su principal aplicación es en el proceso de *water splitting*¹⁴

¹⁴ El proceso fotocatalítico de water splitting se fundamenta en la reducción fotocatalítica de la molécula de agua. Para llevarse a cabo, el semiconductor es sumergido en agua bajo condiciones reductoras, posteriormente

para la producción de H_2 bajo irradiación con luz visible [157]. Los cationes metálicos más usados en estos semiconductores son Cd^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{4+} y Bi^{+3} , los cuales corresponden a configuraciones electrónicas $d0$, $d5$ y $d10$ [158]. Al compararlos con los óxidos metálicos, los sulfuros poseen un menor potencial de oxidación de la banda de valencia, debido a la presencia del orbital $3s$ del azufre en el lugar del orbital $2p$ del oxígeno, razón por la cual la capacidad de oxidación fotocatalítica de los sulfuros es usualmente limitada en comparación con los óxidos metálicos [158,159].

Entre los numerosos sulfuros metálicos, el CdS ($E_g = 2.4$ eV) es el fotocatalizador con respuesta bajo luz visible más investigado. Sin embargo, la corrosión irreversible que tiene lugar en la superficie del material al oxidarse el sulfuro por reacción con los huecos foto-generados –produciendo azufre sólido– junto con la baja capacidad de oxidación [160], limitan el uso de este sulfuro en el proceso de fotocatálisis heterogénea para la remoción de contaminantes orgánicos en agua. Algunos estudios reportan que aun con el empleo de agentes de sacrificio¹⁵ para consumir a los foto-huecos, la tasa de recombinación de los portadores de carga es rápida y por ello la eficiencia de conversión es baja [149]. Aunado a esto, la toxicidad del CdS para los humanos y la mayoría de las especies acuáticas es bien conocida, descartando su uso para depuración de agua destinada a estar en contacto con el ser humano o ecosistemas vulnerables.

Otro sulfuro metálico ampliamente estudiado es el semiconductor tipo n sulfuro de zinc (ZnS), el cual cuenta con dos alótropos comunes: a) la estructura tipo blenda de zinc (cúbica) y b) la estructura tipo wurtzita (hexagonal) (Figura 1.15) [159]. La estructura tipo cúbica es la más estable formada a baja temperatura, mientras que la estructura tipo wurzita se forma a temperaturas alrededor de los 1300 K [159], y presenta una mayor área superficial y sitios activos de adsorción en superficie. El método de síntesis solvotermal, empleando precursores y solventes orgánicos (*e.g.*, polioles, tiourea y etilenglicol), permite la formación de cristales hexagonales a bajas temperaturas auto-ensamblados en la morfología de microsferas [161]. A diferencia de otros sulfuros metálicos, el ZnS cuenta con un potencial de oxidación en la banda de valencia lo suficientemente alto para lograr la formación de radicales $\cdot OH$ mediante la oxidación de la molécula de agua. Así mismo, posee un potencial de reducción de banda de conducción lo suficientemente negativo para alcanzar la producción de

se provee irradiación para formar a los portadores de carga. Los foto-electrones en la banda de conducción se encargan de la reducción de la molécula de H_2O a H_2 , aplicando un potencial mínimo de -1.23 V vs. NHE.

¹⁵ En un proceso fotocatalítico, el término «agente de sacrificio» se refiere a algún componente disuelto que sea capaz de consumir a alguno de los portadores de carga, ya sea para retardar la recombinación, o bien para evitar la oxidación o reducción de los productos generados en el proceso. Por ejemplo, los alcoholes de cadena corta, como el metanol, se emplean como agentes de sacrificio que consumen a los foto-huecos en la banda de valencia del semiconductor mientras se lleva a cabo la reducción fotocatalítica del agua. Ello evita que el H_2 sea re-oxidado a H_2O .

especies $\cdot\text{O}_2^-$ [159]. Diferente a lo observado para CdS, la estabilidad del sulfuro de zinc es lo suficientemente alta para resistir la foto-corrosión, la reacción con los portadores de carga fotoformados, y la hidrólisis. Otras propiedades de este semiconductor son su estabilidad térmica, abundante disponibilidad, relativa inocuidad y bajo costo de producción [159]. En términos de absorción de luz, el ZnS exhibe un rendimiento cuántico notablemente alto, de aproximadamente 90% a 313 nm [162]. Sin embargo, debido a su amplio valor de brecha prohibida ($E_g = 3.6$ eV), puede ser activado solamente con irradiación ultravioleta [163]. Además, al ser un semiconductor de transición directa, la tasa de recombinación de los pares hueco-electrón se pronostica elevada [159]. De cara a ello, se sugieren estrategias para la reducción de su energía de banda prohibida, tales como el dopaje con metales de transición, así como su acoplamiento con semiconductores de bajo valor de banda prohibida [159,163,164]. El acoplamiento de este semiconductor con materiales BiOX crea una heteroestructura activa en luz visible, manteniendo las ventajas del ZnS. La eficiencia del material híbrido ZnS/BiOBr para la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos en agua ha sido previamente reportada [163]. No obstante, la transferencia electrónica en la heterounión no ha sido del todo efectiva, por lo que se ha propuesto el uso de mediadores electrónicos en la heterounión para mejorar el transporte de los foto-electrones, un ejemplo de ello es el óxido de grafeno [163].

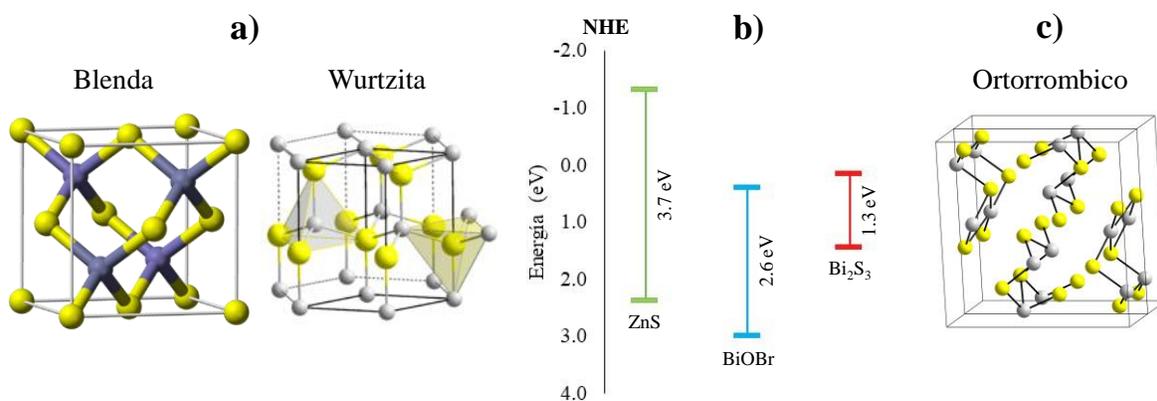


Figura 1.15. Estructura cristalina de a) ZnS y c) Bi₂S₃. b) Esquema de la estructura de bandas de los semiconductores ZnS, BiOBr y Bi₂S₃.

Finalmente, el sulfuro de bismuto (Bi₂S₃) es también de interés para el proceso de fotocatalisis heterogénea. Este semiconductor tipo *p* posee una estructura laminar típica de los materiales basados en bismuto [165]. Como se muestra en la Figura 1.15, el Bi₂S₃ posee una estructura cristalina ortorrómbica y dado su bajo valor de banda prohibida (de 1.3 a 1.7 eV), puede ser foto-activado bajo irradiación con luz visible e incluso en el infrarrojo cercano [101,165]. Dado su estrecho espacio de banda prohibida, la velocidad tanto de generación como de recombinación de los pares h^+/e^- es muy alta [101]. No obstante, este efecto puede ser amainado al combinar al Bi₂S₃ con otros

semiconductores, al mismo tiempo que ensancha el espectro de absorción de luz del semiconductor con el que forma la heteroestructura, como el BiOCl [166]. Otra ruta para reducir la tasa de recombinación de los portadores de carga es el depósito de nanopartículas metálicas de metales nobles, como el oro [165].

Estudios previos reportan que la tasa de transferencia de electrones foto-formados en heteroestructuras semiconductor-semiconductor incrementa cuando ambos materiales están conformados por el mismo ion metálico, como ocurre con materiales compuestos del tipo Bi₂S₃/BiOBr [167]. Ya que la precipitación de Bi₂S₃ es altamente espontánea, los métodos de síntesis más comunes para la obtención de heteroestructuras Bi₂S₃/BiOX se basan en un simple intercambio iónico [166,167], lo que conduce al depósito descontrolado del Bi₂S₃, el cual presenta una baja cristalinidad y un elevado número de defectos en la interface, los cuales aumentan la recombinación de los portadores de carga. Más aún, debido a la rápida formación de Bi₂S₃, la superficie del BiOX es saturada con un material que absorbe en todo el espectro de luz visible y en el infrarrojo cercano, dificultando el paso de la luz hacia el semiconductor BiOX, lo cual evita su foto-activación.

El potencial de valencia de la banda de conducción del Bi₂S₃ es más negativo que el propio del BiOBr [167,168], por lo que el acoplamiento de estos semiconductores presentaría ventajas para la separación y transporte electrónico. Además, el uso de nanopartículas metálicas de Au como mediador electrónico podría ayudar al transporte electrónico en la interface de la heteroestructura, incrementando la actividad fotocatalítica.

Hipótesis

1. Dado el valor de banda prohibida que presenta el oxibromuro de bismuto, será eficiente para la degradación y mineralización del fármaco ibuprofeno empleando luz visible.
2. La construcción de heteroestructuras conformadas por BiOBr y sulfuros metálicos (ZnS y Bi₂S₃) llevará una mayor actividad fotocatalítica en comparación a sus componentes individuales debido a la disminución en la recombinación de los portadores de carga.
3. La presencia de nanopartículas metálicas de oro en la interfaz de las heteroestructuras ZnS/BiOBr y Bi₂S₃/BiOBr contribuirá a la formación de una heteroestructura del tipo esquemas Z sólido, con un efecto sinérgico en la actividad fotocatalítica en comparación con los componentes individuales.

Objetivo general

Evaluar la eficiencia fotocatalítica de las heteroestructuras ZnS/Au/BiOBr y Bi₂S₃/Au/BiOBr en función de la degradación de ibuprofeno en agua pura y agua de la llave bajo irradiación con luz visible.

Objetivos particulares

- Desarrollar métodos de síntesis que lleven a la eficiente formación de estructuras 3D de los semiconductores BiOBr, ZnS y Bi₂S₃.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los semiconductores BiOBr, ZnS y Bi₂S₃ y el efecto que tiene el depósito de nanopartículas metálicas de oro en las propiedades de los mismos.
- Desarrollar un método de síntesis adecuado para la obtención de las heteroestructuras ZnS/BiOBr, Bi₂S₃/BiOBr, ZnS/Au/BiOBr y Bi₂S₃/Au/BiOBr.
- Determinar la eficiencia fotocatalítica de las heteroestructuras binarias y ternarias en función de la degradación y mineralización del fármaco ibuprofeno en agua utilizando luz visible.

Alcances

1. Para este trabajo se siguió la degradación y mineralización del antiinflamatorio ibuprofeno.
2. Para la modificación en superficie de los catalizadores, tanto el depósito de nanopartículas de Au y la construcción de la heteroestructura, se determinó la carga óptima.
3. Los materiales que presentaron la mayor eficiencia fotocatalítica se probaron en la degradación de ibuprofeno en agua de la llave.

2. Metodología

Los catalizadores propuestos para este trabajo son BiOBr, ZnS y Bi₂S₃ con morfología 3D, así como las heteroestructuras formados a partir de ellos: ZnS/BiOBr, Bi₂S₃/BiOBr, ZnS/Au/BiOBr y Bi₂S₃/Au/BiOBr. En este capítulo se describen los detalles de los métodos de síntesis seguidos para obtener cada uno de los materiales. En los apartados posteriores se explica las técnicas de caracterización realizadas para conocer las propiedades químicas, físicas y ópticas de los materiales, así como las pruebas de eficiencia fotocatalítica. Esta última propiedad fue evaluada siguiendo la degradación y mineralización del fármaco ibuprofeno en agua pura y agua de la llave bajo irradiación utilizando luz visible.

2.1 Síntesis de los materiales

La síntesis de todos los semiconductores se realizó vía el método solvotermal, utilizando un reactor de teflón de 150 mL de capacidad, el cual fue colocado dentro de una autoclave de acero inoxidable. Las condiciones de síntesis fueron variadas para la obtención de cada material, como se describe a continuación.

2.1.1 Obtención de los semiconductores puros

Para la síntesis de BiOBr se prepararon 60 mL de una disolución con 2.9100 g (6 mmol) de nitrato de bismuto (Bi(NO₃)₃•5H₂O, pureza ≥98% Sigma-Aldrich) en etilenglicol (pureza 99.8%, Sigma-Aldrich). Simultáneamente, se preparó una disolución con 0.7140 g (6 mmol) de bromuro de potasio (KBr, pureza ≥98% Sigma-Aldrich) en 60 mL de etilenglicol. Las preparaciones permanecieron en agitación magnética hasta obtener una mezcla homogénea, incolora y transparente. Posteriormente, se agregó gota a gota la solución de KBr a la disolución de Bi(NO₃)₃, formando una suspensión de color blanco, la cual se dejó en agitación durante 30 min a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo estipulado, esta mezcla se transfirió a la autoclave para ser calentada a 145°C durante 18 h [169].

Para la obtención del semiconductor ZnS, se disolvieron 4.1276 g (22.5 mmol) de acetato de zinc (Zn(O₂CCH₃)₂) (pureza >98%, Sigma-Aldrich) en 60 mL de agua desionizada hasta obtener una mezcla blanzuca. Entonces, 60 mL de una solución de 2.2836 g (30 mmol) de tiourea (SC(NH₂)₂, pureza 99%, Sigma-Aldrich) en agua fueron añadidos gota a gota, aplicando agitación magnética vigorosa por 30 min a temperatura ambiente. Finalmente, la mezcla obtenida se trasvasó a la autoclave y se llevó a 125°C por 24 h, de acuerdo a la síntesis reportada por Zhang et al. [170].

Para conseguir las microesferas de Bi_2S_3 se siguió la síntesis propuesta por Cui et al. [167], disolviendo 3.4410 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 75 mL de una disolución de ácido nítrico 0.1 M (HNO_3 , 70% Sigma-Aldrich); una suspensión blanca fue obtenida. Enseguida, 0.8100 g de $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ fueron añadidos a la solución, cambiando el color de la solución a amarillo. La solución obtenida fue dejada en agitación magnética vigorosa durante 15 min. Posteriormente se ajustó el pH de la mezcla a un valor de 7, añadiendo gota a gota una disolución de hidróxido de sodio 0.5 M (NaOH , pureza > 97%, Sigma-Aldrich) 0.5 M. Tras neutralizar la solución, el color blanco retornó y la agitación se mantuvo por 30 min, para luego ser llevada a la autoclave y calentarse a 160°C por 12 h.

Al término de cada uno de los procesos, la autoclave se sacó del horno y se dejó enfriar naturalmente hasta alcanzar la temperatura ambiente. El producto obtenido se filtró por gravedad y se lavó con alcohol etílico (pureza > 97%, J.T. Baker) para eliminar el disolvente orgánico y los remanentes de tiourea, alternadamente con agua desionizada para eliminar residuos de las sales inorgánicas 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 2 horas y media, para ser almacenados en viales ámbar dentro de un desecador con vacío.

2.1.2 Modificación en superficie con nanopartículas de oro

Para el depósito de nanopartículas de oro sobre los materiales semiconductores sintetizados se empleó el método de depósito-precipitación con urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) (pureza 99%, Sigma-Aldrich), desarrollado por Zanella et al. [145]. En un típico paso de síntesis, 1 gramo del semiconductor se agregó a una solución 4.2×10^{-3} M de Au en agua. El precursor de oro utilizado fue ácido cloroaúrico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich). La suspensión se agitó vigorosamente en una parrilla magnética para posteriormente adicionar una cantidad de urea equivalente a una relación molar 1:100 Au: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. La reacción se llevó a cabo en un reactor DPU cubierto con papel aluminio para evitar el paso de la luz. La temperatura de la suspensión se aumentó hasta los 65°C , empleando un recirculador de agua, mientras que la agitación continuó durante 18 h para garantizar la completa precipitación del oro sobre el material de soporte. Al finalizar el tiempo de reacción, la temperatura se llevó hasta 30°C y el sólido fue separado de la fase líquida mediante centrifugación a 10,500 rpm durante 5 min. Entonces, el material recuperado fue lavado cuatro veces con 100 mL de agua tridestilada, aplicando agitación manual. Después de cada ciclo de lavado, el sólido fue recuperado por centrifugación a 10,500 rpm durante 5 min. Al finalizar los lavados el sólido obtenido fue secado a 80°C en un horno de vacío VDO-650 (0.08 MPa) durante 2.5 horas. El polvo seco se almacenó en viales de vidrio ámbar al vacío.

La Tabla 2.1 muestra las cantidades del precursor de oro, el volumen de agua necesario para preparar una solución de Au 4.2×10^{-3} M y la masa de urea adicionada en una proporción molar 1:100 Au: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ para lograr el depósito de tres cargas de Au sobre 1 gramo de los semiconductores preparados.

Tabla 2.1. Cantidades de los reactivos para el depósito de diferentes cargas de Au sobre los semiconductores sintetizados.

% m/m de Au	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	H_2O
0.25 %	0.0050 g	0.0762 g	3 mL
0.50 %	0.0100 g	0.1524 g	6 mL
1.00 %	0.0200 g	0.3049 g	12 mL

La formación de las nanopartículas metálicas se concretó mediante un tratamiento térmico. Para este proceso, se colocaron 600 mg (peso seco) del material modificado en superficie sobre una placa cerámica porosa dentro de un reactor tubular en forma de U. El reactor se introdujo en un horno en donde se aplicó calentamiento a 200°C durante 2 h, con una rampa de temperatura de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Una corriente de aire (700 mL/min) se hizo pasar a través del reactor para favorecer el crecimiento de las nanopartículas metálicas de oro, evitando la reducción térmica del bismuto, en el caso de los materiales BiOBr y Bi_2S_3 . Al concluir el calentamiento, el material se dejó enfriar naturalmente hasta alcanzar la temperatura ambiente, se extrajo del reactor y se almacenó en viales de vidrio color ámbar en la oscuridad bajo condiciones de vacío.

2.1.3 Construcción de las heteroestructuras semiconductor-semiconductor

Los compositos se prepararon de acuerdo a un proceso de precipitación sugerido por Cui et al. [171]. Como primer paso, un gramo de BiOBr se suspendió en 25 mL de agua tridestilada y, de manera simultánea, una cantidad apropiada del sulfuro se dispersó en 15 mL de H_2O (ver Tabla 2.2). Para lograr la ruptura de los agregados y dispersar el material en el medio, ambas disoluciones fueron puestas en un baño ultrasónico durante 15 min y sometidas a una frecuencia de 39 kHz. Posteriormente, la disolución del sulfuro fue lentamente añadida a la solución de BiOBr (excepto en el caso del material con 190%, en el cual la adición fue en sentido inverso), y la mezcla fue agitada magnéticamente por 15 min. Pasado ese tiempo, se añadieron 15 mL de acetona (grado HPLC, Sigma-Aldrich) gota a gota, para cumplir la función de agente precipitante. La mezcla resultante se mantuvo en agitación magnética a 450 revoluciones durante 24 h a temperatura ambiente.

Previo a la construcción de las heteroestructuras del tipo MS/Au/BiOBr se determinó la carga óptima de Au sobre los sulfuros y la relación óptima entre el sulfuro metálico (MS) y el BiOBr. Ello mediante

ensayos de actividad fotocatalítica en los que se siguió la degradación del fármaco ibuprofeno en agua pura bajo irradiación visible. La síntesis de dichas heteroestructuras siguió los pasos arriba descritos.

Tabla 2.2. Cantidad de sulfuro metálico adicionada para la construcción de heteroestructuras.

Carga del sulfuro (% p/p)	Sulfuro metálico	Código para ZnS	Código para Bi₂S₃
110 %	1.1 g	110-Zn	190-Bi
80 %	0.8 g	80-Zn	80-Bi
20 %	0.2 g	20-Zn	20-Bi
10 %	0.1 g	10-Zn	10-Bi
5 %	0.05 g	5-Zn	5-Bi
2 %	0.02 g	2-Zn	2-Bi
1 %	0.01 g	1-Zn	NO aplica

Al concluir la síntesis de las heteroestructuras, los sólidos se separaron de la fase líquida por centrifugación y se lavaron 5 veces con agua destilada, como se detalla en la sección 2.1.2. Por último, el material se secó a 80°C en un horno de vacío VDO-650 (0.08 MPa) durante 2.5 horas. Los materiales se almacenaron en viales de vidrio color ámbar dentro de un desecador al vacío.

2.2 Pruebas de caracterización de los materiales

En esta sección se presentan las técnicas empleadas para dilucidar las propiedades físicas, químicas y ópticas de los materiales obtenidos. Así, es posible obtener valiosa información como, la estructura cristalina y morfología de los semiconductores, la energía de banda prohibida, el área superficial, por mencionar algunos. A continuación, se especifican los métodos de preparación de las muestras y los equipos utilizados en cada análisis.

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

Los análisis de difracción de rayos X fueron realizados en el Laboratorio de rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Para lograr esta caracterización se empleó un difractómetro Bruker AXS, modelo D8 ADVANCE con una fuente de radiación Cu-K_α a una longitud de onda de 1.5406 Å. El análisis de las muestras se realizó en una ventana de 2θ de 5 a 75°, con un paso de 0.02° y con un tiempo entre cada paso de 0.4 s.

Para el cálculo del tamaño promedio de la cristalita se utilizó la fórmula de Scherrer (Ecuación 2.1)

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

Donde λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X utilizada ($\lambda=0.15406$ nm), κ es un factor adimensional de la forma del cristal conocida como constante de Scherrer ($\kappa = 0.94$), θ es la posición del pico más intenso en el difractograma de difracción de rayos X y β es el ancho del pico a la altura media después de restar la ampliación del instrumento.

2.2.2 Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (SEM)

La determinación de la morfología de los materiales se realizó por SEM. A su vez, la identificación de la composición química se realizó vía análisis puntual de dispersión de rayos X (EDS). Este análisis se efectuó utilizando un equipo JEOL, modelo JSM 5600-LV, equipado con una sonda para EDS, ubicado en el Laboratorio Central de Microscopía en el Instituto de Física de la UNAM. Para este estudio, los materiales se depositaron en una cinta de carbón, la cual fue soportada en un portamuestras de aluminio, y se colocó en la platina del microscopio. Las micrografías de los materiales se obtuvieron utilizando magnificaciones de 500, 5,000 y 10,000 aumentos. El equipo operó con un voltaje de aceleración de 20 kV.

2.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La visualización de las nanopartículas de Au depositados en la superficie de los materiales semiconductores se realizó mediante microscopía TEM, en el modo de contraste Z. A su vez, la visualización de los planos de los semiconductores presentes en las heteroestructuras se realizó mediante la técnica de alta resolución TEM (HRTEM). Para ello, se empleó un microscopio electrónico de transmisión de la marca JEOL, modelo JEM 2010F, ubicado en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM.

Con la finalidad de conocer el tamaño de las nanopartículas de Au, las imágenes obtenidas fueron analizadas con el software Particle2, el cual permite medir cada nanopartícula sobre la micrografía. Empleando esta herramienta se midieron 800 nanopartículas por cada material, y con esta información se realizó una curva de distribución de tamaño de partícula. El diámetro promedio de partícula (\bar{d}) se calculó utilizando la Ecuación 2.2. En la cual d_i es el diámetro de cada partícula, n_i es el número de partículas que presentan el diámetro d_i y N es el número de partículas analizado.

$$\bar{d} = \frac{\sum n_i d_i}{N} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

La desviación estándar (σ) se calculó con la Ecuación 2.3.

$$\sigma = \left[\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{N} \right]^{1/2} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

A continuación, se determinaron los planos expuestos de los semiconductores acoplados. Para ello las micrografías obtenidas se analizaron con el software Gatan, con el que fue posible medir los espacios interplanares exhibidos y, comparando con bibliografía, determinar el compuesto al que corresponde.

2.2.4 Determinación del área superficial BET

La determinación del área superficial específica de los materiales se llevó a cabo mediante el algoritmo de Brunauer, Emmet y Teller (BET) basado en la adsorción de nitrógeno. Para ello, se empleó un equipo Autosorb-1 Quantachrome Instruments, situado en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología 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 h. El análisis de adsorción-desorción de nitrógeno se realizó posteriormente a una temperatura de -196°C .

2.2.5 Determinación del espectro de absorbancia por espectrometría de reflectancia difusa UV-Vis (DRS-UV-Vis)

Los espectros de absorción de los catalizadores y su valor de banda prohibida se obtuvieron por fotoespectroscopia UV-visible, mediante la técnica de reflectancia difusa. Esta caracterización se realizó utilizando un espectrofotómetro Cary 5000 de la marca Agilent Technologies, ubicado en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología de la UNAM. El análisis se realizó 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, representada en la Ecuación 2.4.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

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

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

2.2.6 Análisis elemental por ICP-OES

La determinación cuantitativa de la carga de Au depositada sobre los semiconductores se realizó mediante el análisis elemental por la técnica de ionización de plasma de acoplamiento inductivo combinado a un espectrómetro de emisión óptico (ICP-OES). La preparación de la muestra consistió en someter 50 mg del material semiconductor a un proceso de digestión con 5 mL de HNO₃ 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, para alcanzar los 175°C en 5.5 min. Esta temperatura se mantuvo durante 4.5 min, para después dejar enfriar durante 30 min. La muestra digerida se filtró y se llevó a una disolución de HNO₃ 5% v/v. Finalmente, se realizó el análisis de composición elemental en un equipo Optima 8300, situado en el Instituto de Geología de la UNAM. El análisis cuantitativo se realizó empleando una curva de calibración de oro en ácido nítrico al 5% v/v.

2.2.7 Análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El equipo utilizado en esta caracterización fue un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X, modelo K-Alpha de Thermo Fisher Scientific, ubicado en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnología del Instituto Politécnico Nacional. El análisis se efectuó empleando una fuente de luz monocromática K_α (1486.6 eV) y una presión base de 10⁻⁹ Torr en el interior de la cámara.

Las muestras se colocaron en cintas de carbono de doble cara, mismas que fueron fijadas a una placa de cobre como soporte en un portamuestras. El portamuestras se introdujo en un sistema de vacío durante 12 h, hasta que la presión fue estable. Para el análisis elemental, las muestras fueron bombardeadas por un haz de electrones a 15 kV. Por su parte, para la obtención de los espectros de alta resolución se usaron energías de 160 y 40 eV para cada paso. La deconvolución de los espectros se realizó usando la función Gaussiana-Lorenziana y una base de tipo Shirey.

2.3 Pruebas de actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se evaluó midiendo el porcentaje de degradación y mineralización de la molécula modelo ibuprofeno sódico (pureza > 98%, Sigma-Aldrich), tras 5 h de irradiación con luz visible provista por una lámpara de Xenón PHILLIPS de 25 W ($\lambda = 380-700$ nm). La lámpara fue colocada 5 cm por encima del reactor de fotocatalisis. Para cada prueba, se prepararon 250 mL de una solución de ibuprofeno a 30 ppm en agua desionizada.

La reacción de fotocatalisis 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 mantuvo la saturación de aire en la solución mediante burbujeo de aire, con un flujo constante de 100 mL/min.

Antes de agregar el catalizador, se tomó una muestra de la disolución de inicio, enseguida se adicionó el catalizador y se mantuvo una agitación constante por media hora en oscuridad, con el fin de alcanzar el equilibrio de adsorción de la molécula orgánica en la superficie del material. Transcurrido ese tiempo, se encendió la fuente de luz y muestras de 8 mL fueron tomadas tras 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 y 300 minutos de irradiación, así como al inicio de la prueba (tiempo 0). Todas las muestras fueron pasadas a través de una membrana de nitrocelulosa con un diámetro de poro de 0.221 µm (Millipore-Merck), para posteriormente ser analizadas con el fin de determinar tanto la concentración remanente de ibuprofeno como el contenido de carbono orgánico total en el agua a lo largo de la reacción.

2.4 Análisis instrumental

2.4.1 Degradación de ibuprofeno

En los ensayos preliminares, como la optimización de la carga óptima de catalizador, la concentración del agente antiinflamatorio se determinó mediante espectrofotometría UV-visible, empleando el equipo mencionado en la caracterización óptica de los materiales. 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 empleando una curva de calibración y con base en la Ley de Lambert & Beer (Ecuación 2.5).

$$A = \epsilon l C \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Donde A, es la radiación absorbida por el compuesto, l es el espesor de la celda, C se refiere a la concentración del analito y ϵ es el coeficiente de absortividad molar¹⁶.

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 200 a 800 nm.

¹⁶ El coeficiente de absortividad molar es 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]. Este parámetro permite la utilización de la curva de calibración para determinar una concentración conociendo únicamente la absorbancia de la muestra.

Como se muestra en la Figura 2.1, el ibuprofeno cuenta con un máximo en 205 nm, el cual se asocia con el benceno presente en la molécula. Otras señales de absorción se hallaron en 222 y 264 nm. En esa región se seleccionó a la señal en 226 nm, la cual mostró una relación lineal con la concentración.

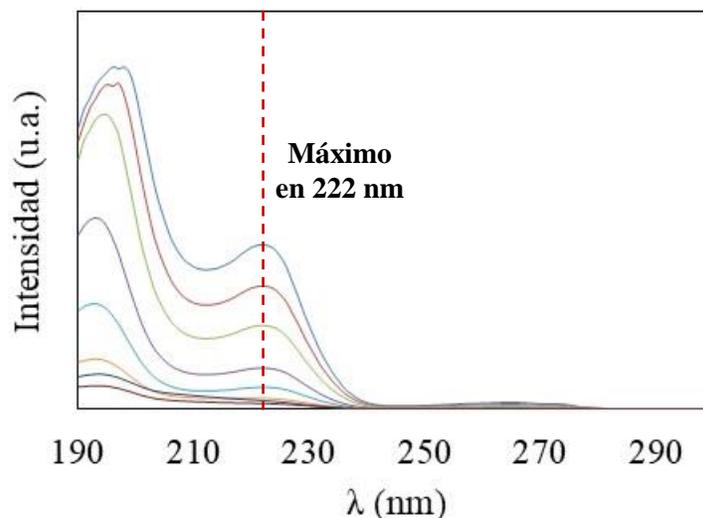


Figura 2.1. Espectro de absorción de ibuprofeno a diferentes concentraciones.

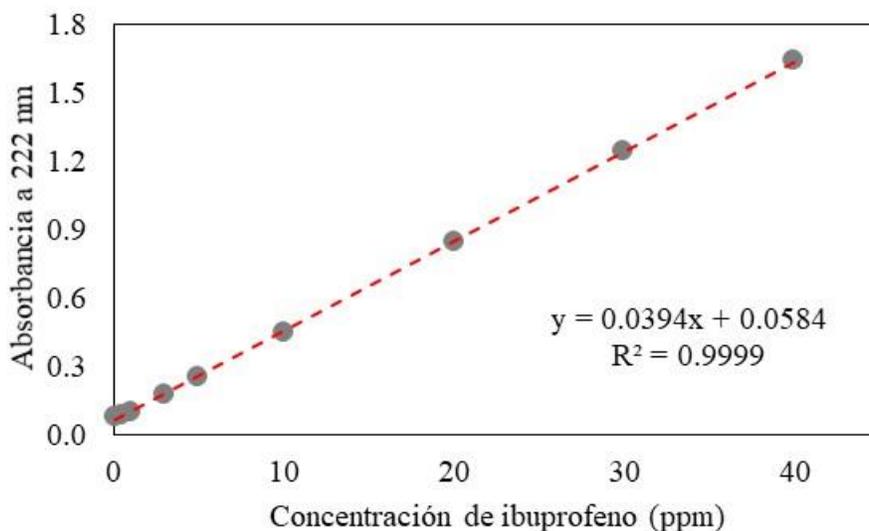


Figura 2.2. Curva de calibración de ibuprofeno obtenida por espectrofotometría UV-visible.

Para obtener la curva de calibración de ibuprofeno se prepararon diferentes disoluciones de concentración conocida, a saber: 0.1, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 10.0, 20.0 y 40.0 ppm, partiendo de una solución madre de 200 ppm. Después, se tomó el valor de la absorción de cada disolución a una longitud de onda de 222 nm y se construyó una gráfica, asignando como variable dependiente a la concentración del analito y como variable independiente a la respuesta del equipo. Utilizando la ley

de Lambert & Beer se determinó la relación lineal entre la respuesta del equipo y la concentración del analito. A través de un análisis de regresión lineal se pudo obtener el coeficiente de absorptividad molar del ibuprofeno, dado por el valor de la pendiente (Figura 2.2).

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 iniciando con la muestra de menor concentración esperada (300 min de irradiación), siguiendo la absorbancia a 226 nm. Tras tomar las mediciones, se determinó la concentración utilizando la ecuación de Lambert & Beer (Ecuación 2.6).

$$C = \frac{A - b}{\epsilon * l} = \frac{A - 0.0584}{0.0394} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

La técnica de espectrofotometría UV-visible tiene ciertas limitaciones que impiden diferenciar la señal que corresponde a ibuprofeno y las señales emergentes de los subproductos de degradación, ya que estos podrían contener grupos que absorban en la misma región donde se encuentra el máximo seleccionado. Es por ello que la concentración de ibuprofeno en los ensayos de fotocatalisis empleando a los catalizadores bajo condiciones óptimas de reacción se siguió por cromatografía de líquidos de alta eficiencia acoplada a un detector espectrofotometría de masas. Para ello se utilizó un cromatógrafo de líquidos acoplado a un detector de masas de triple cuadrupolo de la marca *Agilent Technologies*, modelo 6420, situado en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología de la UNAM.

Para el análisis se preparó una disolución de 200 ppm de ibuprofeno (0.0100 g en 50 mL de H₂O) y se realizó una dilución de 250 µL en 1.0 mL, alcanzando una concentración de 50 ppm. Esta disolución fue analizada en el espectrómetro de masas, usando el modo SCAN para obtener los iones producidos por la descomposición de la molécula en la cámara de ionización. Una vez realizado este análisis se seleccionó el ion de mayor abundancia, correspondiente al peso molecular menos un átomo de hidrógeno (205.1 m/z) [M - H⁺]. Entonces, se procedió a realizar el análisis en modo de Monitoreo de Ion Simple (SIM, por sus siglas en inglés).

Para el análisis se inyectó en el cromatógrafo 1 µL de muestra, empleando una fase móvil compuesta por MeOH:H₂O (95:5), con un flujo de 0.4 mL/min, en el modo isocrático. La separación se realizó empleando una columna en fase reversa ZORBAX-SB C18 (4.6 × 150 mm, 5 µm de tamaño de partícula). La detección se realizó vía espectrometría de masas con ionización electrospray negativo (ESI -). El cromatógrafo se operó en el modo de monitoreo de ion simple (SIM, por sus siglas en inglés) a través del ion molecular [M-H]⁻ m/z = 205.1, utilizando N₂ como gas de secado, a una

temperatura de 250°C, un flujo de 11 L/min y una presión de nebulización de 15 psi. El capilar se mantuvo a un voltaje de -4000 V.

Para la cuantificación de ibuprofeno, se obtuvo la curva de calibración mostrada en la Figura 2.3, en el intervalo de trabajo comprendido por las concentraciones: 50, 40, 30, 20, 10, 5, 2, 1, 0.5, 0.1, 0.05 y 0.01 ppm, en un volumen final de 1.0 mL. Estas soluciones fueron preparadas partiendo de una solución stock de 0.0100 g de ibuprofeno sódico en un volumen final de 50.0 mL. Entonces, se determinó el área bajo la curva como variable independiente. De forma similar, la concentración de las muestras se determinó utilizando la Ecuación 2.7, donde k es una constante de correlación y A representa el área del pico correspondiente al ion $m/z = 205.1$.

$$C = \frac{A - b}{k} = \frac{A - 8585.1}{19937} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

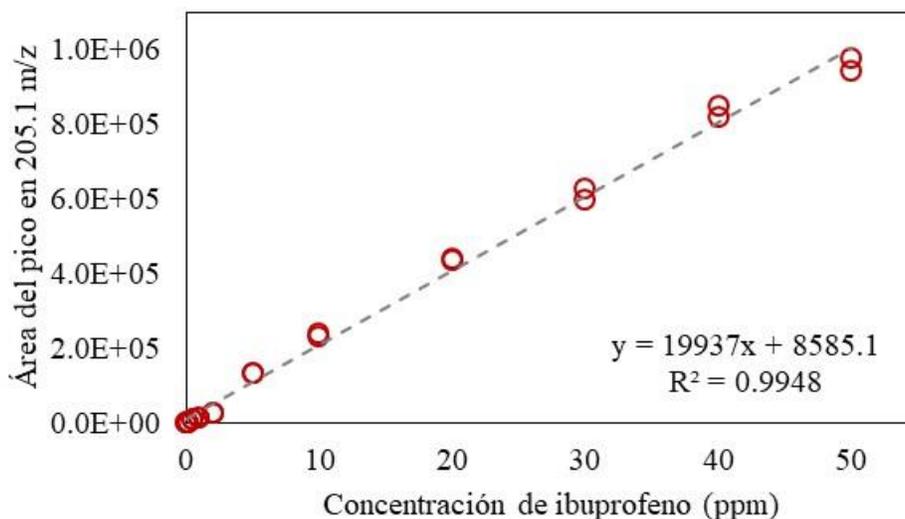


Figura 2.3. Curva de calibración de ibuprofeno obtenida por HPLC/MS-MS

2.4.2 Mineralización de ibuprofeno

La tasa de mineralización de ibuprofeno en las muestras de agua tomadas a lo largo de la reacción se determinó mediante la medición del carbono orgánico total. El instrumento utilizado para este propósito fue un analizador de carbono TOC-LCSH/CPH de la marca Shimadzu. Para el análisis, se emplearon muestras de 8 mL, las cuales se colocaron en el auto-muestreador del equipo, donde una jeringa de alta precisión extrajo cada muestra y la condujo a una cámara de combustión, en la que se hace pasar una corriente de aire extrapuro; allí se encuentra el catalizador de Pt.

El carbono en la muestra fue catalíticamente calcinado a 680°C, en presencia de aire, produciendo CO₂ debido a la completa oxidación del carbono presente en la muestra. El CO₂ generado fue cuantificado en un detector de infrarrojo acoplado al equipo. Esta medición proporcionó la cantidad de carbón total por medio de la comparación con una curva patrón previamente elaborada, 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 burbujeando con aire. El CO₂ liberado fue llevado al detector NDIR. En este caso, la curva de calibración fue preparada utilizando una disolución buffer de 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, e IC -por sus siglas en inglés- es el carbono inorgánico total, cada uno dado en unidades de mg/L.

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

A partir de la concentración de carbono orgánico total obtenida a lo largo de la reacción fue posible calcular el porcentaje de mineralización fotocatalítica de la molécula, pues al realizarse la reacción en agua desionizada, los cambios observados en el contenido de carbono orgánico corresponden solamente a la mineralización de ibuprofeno. La tasa de mineralización se calculó mediante la Ecuación 2.6:

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

2.5 Determinación de la producción de radicales [•]OH por los materiales sintetizados

Para establecer el proceso por el cual ocurre la oxidación de la molécula orgánica se evaluó la generación de radicales [•]OH por los distintos catalizadores bajo irradiación con luz visible. La cuantificación de estos radicales se llevó a cabo siguiendo la fluorescencia del ácido 2-hidroxil tereftálico. Para ello, se siguieron las condiciones para una reacción fotocatalítica descritas en la sección 2.3, cambiando la solución de la molécula modelo ibuprofeno por una solución 2 mM de ácido tereftálico en NaOH 2 M. El catalizador fue adicionado a la solución en la concentración óptima determinada. La fluorescencia fue analizada en muestras tomadas a distintos tiempos de reacción (0, 30, 60 y 300 min de irradiación), empleando un equipo Fluorolog (Horiba), el cual se encuentra en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología de la UNAM.

3. Resultados y discusión

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de los materiales sintetizados, junto con una discusión basada en la comparación de los resultados con lo reportado en la literatura. Inicialmente, se presenta la caracterización física, química y óptica de los semiconductores puros en forma de microesferas, así como la efectividad de estos materiales para lograr la remoción fotocatalítica del fármaco ibuprofeno. Posteriormente, se presentan los resultados de las caracterizaciones de los semiconductores modificados en superficie con nanopartículas de oro metálico, y la optimización de la carga depositada con base en la actividad fotocatalítica bajo irradiación con luz visible. En los siguientes apartados, se presenta la optimización en la síntesis de las heteroestructuras ZnS/BiOBr y Bi₂S₃/BiOBr, evaluando la eficiencia de la reacción fotocatalítica *vis-à-vis* los materiales puros, y analizando la caracterización de los composites, con la finalidad de explicar los resultados obtenidos. A partir de estos ensayos se seleccionaron las condiciones óptimas para la construcción de las heteroestructuras ZnS/Au/BiOBr y Bi₂S₃/Au/BiOBr, y se evaluó el efecto de la presencia de las nanopartículas metálicas de oro en la heteroestructura sobre la tasa de descomposición fotocatalítica de ibuprofeno. Por último, se seleccionó a los materiales que presentaron la mayor actividad fotocatalítica para realizar ensayos de irradiación en agua de la llave, a fin de determinar el rendimiento de la reacción en una matriz más compleja.

3.1 Caracterización de los semiconductores puros

3.1.1 Difracción de rayos X

El análisis mediante difracción de rayos X se utilizó para verificar la obtención de los semiconductores en estado puro y conocer su fase cristalina. En la Figura 3.1 se muestran los patrones de difracción de los semiconductores sintetizados en forma de microesferas. En el caso del material BiOBr, los patrones de difracción correspondieron a la fase cristalina tetragonal, de acuerdo con la ficha JCPDS No. 89-8964. Es notable el predominio de exposición de los planos (102) y (110), lo cual es característico de los oxihaluros de bismuto [163]. Adicionalmente, se aprecia una leve exposición de la cara (001), misma que ha sido reportada como un potenciador de la actividad fotocatalítica para los oxihaluros de bismuto [172].

En lo que respecta al patrón de difracción obtenido para el ZnS, este guardó correspondencia con un arreglo cristalino hexagonal tipo wurtzita, indizado en la ficha JCPDS No. 36-1450. El cristal mostró orientación en los planos (002) y (110) [170], la cual está relacionada con una mayor actividad fotocatalítica [157]. No se encontraron impurezas de otras especies, como la fase cristalina cúbica del ZnS o ZnO. Por último, los picos observados en el difractograma de Bi₂S₃ se relacionan con la fase

cristalina ortorrómbica, de acuerdo a la ficha JCPDS No. 89-8964, con exposición de los planos (310), (211) y (221), principalmente [173]. Al igual que con los otros dos semiconductores, no se detectó la presencia de otros productos provenientes de la síntesis.

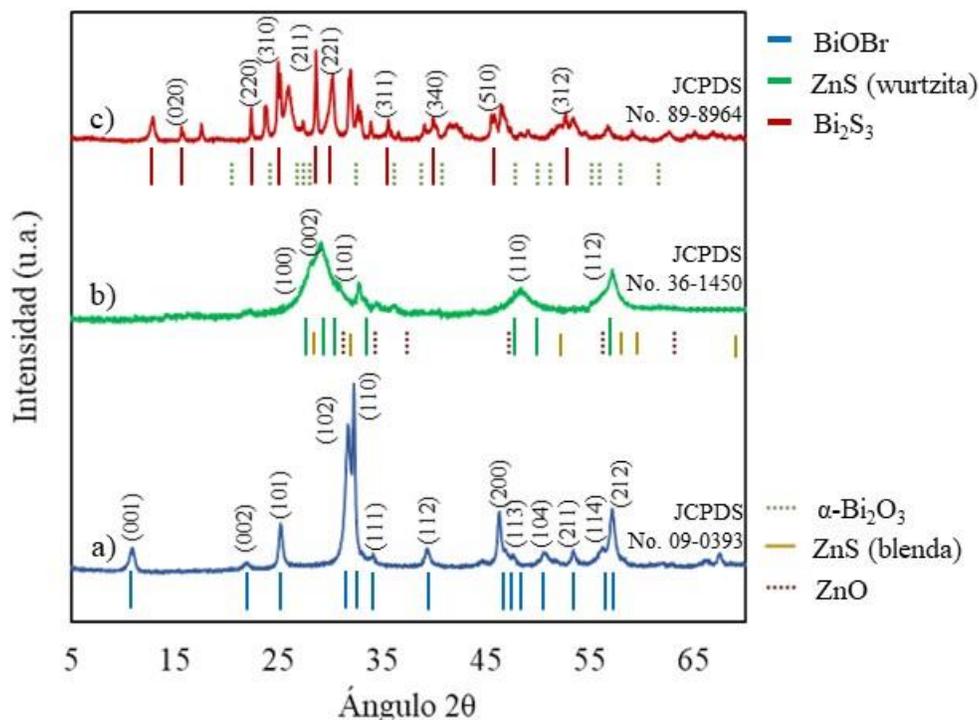


Figura 3.1. Patrones de difracción de los semiconductores a) BiOBr, b) ZnS y c) Bi₂S₃.

Las microesferas de BiOBr mostraron una alta cristalinidad, atribuible al mecanismo de autoensamble de los nanocristales conformados por láminas de [Bi₂O₂]⁺ unidas a átomos de bromuro; estas láminas se agrupan para construir a las microesferas de oxibromuro de bismuto. El uso de etilenglicol como solvente en la síntesis solvotermal promueve, por un lado, el crecimiento paulatino del cristal debido a la lenta liberación del Bi³⁺ y, por el otro lado, la formación de estructuras tridimensionales, al actuar el diol como templete. En el caso del ZnS, se observó menor cristalinidad en comparación a las microesferas de BiOBr, lo cual se atribuye a una precipitación rápida de los cristales que forman a las microesferas. Si bien, el uso de tiourea como precursor de azufre permite la coordinación con el Zn²⁺, y con ello una lenta formación del cristal, el medio acuoso contribuye a una precipitación rápida y desordenada del producto, lo que se ve reflejado en señales de difracción ensanchadas. Para el Bi₂S₃ se notó una menor apertura de los picos de difracción, además de una múltiple exposición de planos, por lo que se puede aseverar que no existe una orientación preferencial en el crecimiento del cristal.

Para el cálculo de tamaño promedio de la cristalita¹⁷ 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, mismos que se ajustaron a una función gaussiana. A partir de ello se obtuvo la altura y el ancho de las señales. En la Tabla 3.1 se observa que el decaimiento en la cristalinidad está asociado con un tamaño reducido de la cristalita.

Tabla 3.1. Tamaño de cristalita de los semiconductores puros.

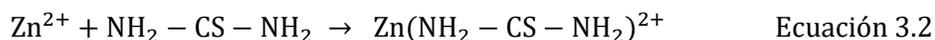
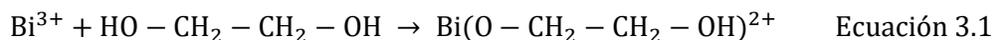
Material	Plano expuesto	Ancho a la mitad del pico (grados)	2θ	Tamaño promedio de la cristalita (nm)
BiOBr	(110)	0.32	32.26	26.89
ZnS	(002)	2.77	29.18	3.10
Bi₂S₃	(211)	0.18	28.61	47.59

3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A partir del uso del método solvotermal fue posible obtener una estructura de microesferas para los tres semiconductores (Figura 3.2). El BiOBr exhibió una mayor homogeneidad en el tamaño –entre 2 y 3 μm – y apariencia de las microesferas, gracias al papel que desempeñó el etilenglicol como agente de auto-ensamble durante la síntesis [108]. En el caso de los sulfuros metálicos, si bien fue posible obtener mayormente una morfología de microesferas, también se observaron estructuras 2D y 1D, sugiriendo un ensamblaje incompleto de los cristales individuales para alcanzar la formación de la partícula 3D. Para estos materiales fue posible observar microesferas ostentando diferentes tamaños: de 0.5 a 4 μm en el caso del ZnS, y de 1 a 5 μm para el Bi₂S₃. Esta tendencia puede explicarse por la alta concentración de etilenglicol en el proceso de síntesis, el cual fungiría como agente acomplejante de los metales vía la formación de alcóxidos metálicos, estableciendo un enlace covalente coordinado con los átomos de oxígeno del diol (Ecuación 3.1). En cambio, para la formación de los sulfuros, la tiourea funge como agente acomplejante, formando especies tiourea-metal (Ecuación 3.2), a través de un enlace covalente coordinado entre el metal y el nitrógeno. Este enlace coordinado es más débil que el enlace oxígeno-metal, por lo que la liberación del metal para formar al sulfuro es menos paulatina, llevando a una rápida precipitación de los calcogenuros metálicos. Paralelamente, la molécula de tiourea se descompone, liberando a los iones S²⁻ (Ecuación 3.3), los cuales reaccionan con los metales acomplejados y llevan a la precipitación de los sulfuros

¹⁷ De forma general la “cristalita” o “cristalito” se refiere a un dominio de difracción discreto que dispersa coherentemente los rayos X de un plano *hkl* específico. Mientras que la determinación del tamaño del cristal se basa en la observación directa de partículas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) o microscopía electrónica de barrido (SEM).

metálicos. Debido a que la tiourea hace el doble papel de agente acomplejante del metal y fuente de azufre, resulta necesario adicionar un excedente en la mezcla de reacción.



La morfología conseguida para los sulfuros metálicos (3D, tendiendo a microesferas) presenta mayor resistencia a la formación de agregados y su relación superficie-volumen es relativamente alta [85,152], lo que puede llevar a una mejora en su desempeño como adsorbente y fotocatalizador. Así mismo, las estructuras tridimensionales cuentan con poros interconectados, en los que ocurre la adsorción de los contaminantes orgánicos y sus subproductos, lo que tiene el potencial de aumentar la tasa de remoción fotocatalítica [174]. Con el fin de comprobar esta hipótesis se sintetizaron láminas de BiOBr y se comparó la tasa de adsorción de la molécula modelo ibuprofeno en ensayos de adsorción usando microesferas y nanoláminas de BiOBr (ANEXO I). De acuerdo con los resultados de estos ensayos, la morfología 2D conllevó a una menor adsorción de las moléculas orgánicas en comparación a lo observado para las microesferas.

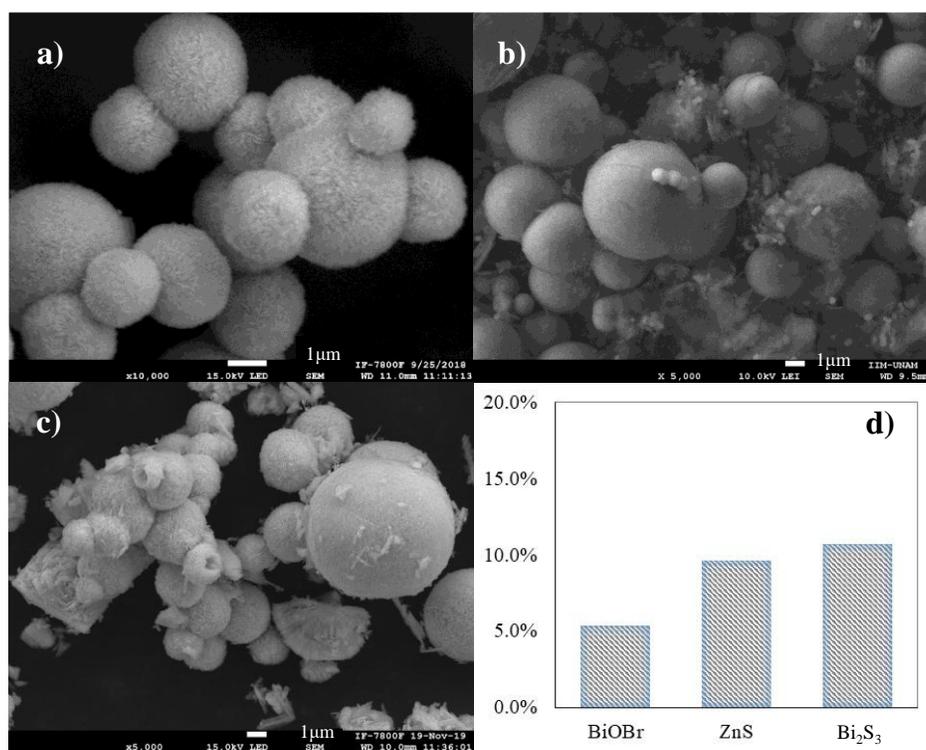


Figura 3.2. Imágenes de SEM de los semiconductores puros a) BiOBr, b) ZnS y c) Bi₂S₃. d) Porcentaje de adsorción de la molécula ibuprofeno en un intervalo de 5 h.

Para conocer la interacción entre la molécula modelo ibuprofeno y los semiconductores con morfología 3D se realizó una prueba de adsorción en lote, en la cual una solución de ibuprofeno de 30 ppm en agua pura se puso en contacto con 0.5 g/L de cada material durante 5 h en agitación. En esta prueba se observó que la adsorción ocurre dentro de los primeros 30 min de contacto en el caso de BiOBr y ZnS, mientras que para el Bi₂S₃ el tiempo de equilibrio incrementó hasta los 60 min. El gráfico mostrado en la Figura 3.2d exhibe los porcentajes máximos de adsorción alcanzados en el equilibrio para los tres semiconductores. El Bi₂S₃ mostró una mayor adsorción de la molécula, por lo que se espera que este material posea una mayor área superficial específica.

3.1.3 Determinación del área superficial específica BET

Uno de los aspectos más importantes a considerar de un fotocatalizador es su área superficial específica, debido a que un incremento de este parámetro implica una mayor adsorción de los contaminantes y con ello una mayor interacción con los portadores de carga y las especies reactivas de oxígeno producidas por la foto-excitación del semiconductor.

Como parte de la determinación del área superficial específica de los materiales, se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno gaseoso por el método BET (ANEXO II). Éstas mostraron un ciclo de histéresis H3, mismo que corresponde a la presencia de poros en forma de hendidura abierta [175]. El análisis de las isotermas de adsorción mostró un comportamiento consistente con una isoterma de tipo IV, correspondiente a sólidos mesoporosos, con una distribución de diámetro de poro entre 2 y 50 nm.

Tabla 3.2. Valores de área superficial específica, diámetro de poro y porcentaje de adsorción de ibuprofeno en ensayos de 5 horas de semiconductores puros.

Material	Área superficial específica (m²/g)	Diámetro promedio de poro (nm)	% Adsorción
BiOBr	31.37	8.95	5.4
ZnS	8.22	29.37	9.6
Bi₂S₃	15.55	35.12	10.7

En la Tabla 3.2 se muestran los resultados obtenidos del análisis BET de las microesferas, observándose que el material BiOBr presentó un área superficial de 31.37 m²/g, seguido por el Bi₂S₃, con 15.55 m²/g. Por último, el material ZnS se caracterizó por su bajo valor de área superficial específica: 8.22 m²/g. En lo que respecta al tamaño de los poros, la adsorción de N₂ mostró tamaños promedio de 7.93 nm, 35.12 nm y 29.37 nm para BiOBr, ZnS y Bi₂S₃, respectivamente.

3.1.4 Absorción de luz en el espectro UV-visible

La caracterización óptica mediante espectrofotometría de absorción UV-visible dio a conocer la capacidad de absorción de luz y el valor de banda prohibida de cada material semiconductor. Los espectros de absorción obtenidos para BiOBr, ZnS y Bi₂S₃ se muestran en la Figura 3.3a. En ellos es posible notar que el material BiOBr presentó una importante absorción de luz a longitudes de onda por debajo de los 440 nm, esto es, el borde de la región visible del espectro electromagnético. En el caso de los sulfuros, el ZnS mostró ser foto-activo solamente en la región UV de baja energía (UV-A), con un límite de absorción de luz en los 350 nm; en contraste, el semiconductor Bi₂S₃ denotó una intensa absorción en toda la región visible y una parte del infrarrojo cercano del espectro electromagnético.

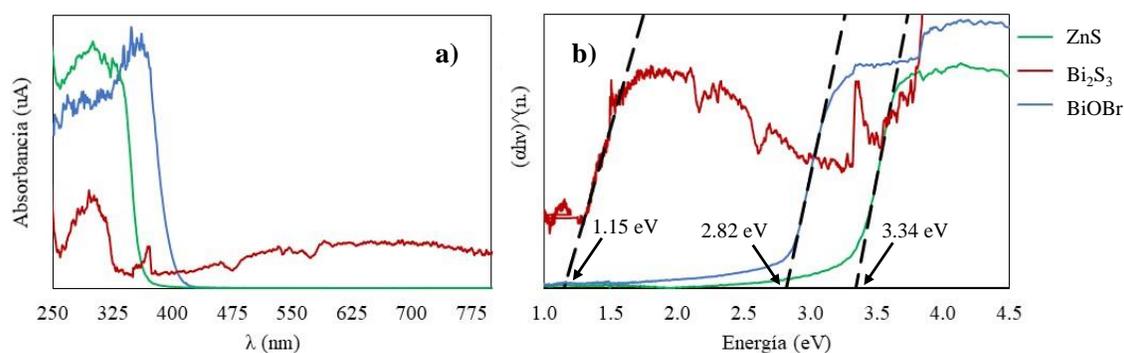


Figura 3.3. a) Espectros de absorción de los semiconductores puros, b) obtención de la energía de banda prohibida mediante la aproximación de Kubelka-Munk.

La energía de banda prohibida (E_g) fue determinada mediante la aproximación de Kubelka-Munk. En este caso se debe considerar que los materiales basados en bismuto presentan una transición electrónica indirecta, mientras que la transición inter-banda de los electrones es directa en el caso del ZnS. Los valores de E_g obtenidos para los semiconductores coincidieron con la tendencia observada en los espectros de absorción (Figura 3.3), siendo el Bi₂S₃ el semiconductor con un menor valor de banda prohibida, seguido por el BiOBr, mientras que el ZnS ostentó el mayor valor de banda prohibida, el cual es comparable con el de TiO₂ [87]. Cabe resaltar que los valores de E_g obtenidos para todos los materiales fueron inferiores a los reportados en la literatura, lo cual se puede atribuir principalmente a la estructura 3D de las partículas. Por ejemplo, el E_g del BiOBr en forma de placas ha sido reportado como 2.9 eV por Wang et al. [176], mientras que las microesferas obtenidas en este trabajo mostraron un $E_g = 2.8$ eV. En el caso del ZnS, la literatura reporta hasta 3.6 eV [161], mientras que para el Bi₂S₃ valores tan bajos como 1.7 eV han sido determinados [177]. Estos valores reportados son mayores que lo encontrado en el presente trabajo (Figura 3.3) y puede ser atribuido a la mayor

absorción de luz por parte de las microesferas porosas. Como ya se ha mencionado, las estructuras 3D mesoporosas permiten una mejor asimilación de la luz incidente, incrementando el intervalo de absorción del semiconductor y desplazando con ello al valor de banda prohibida hacia la región del visible y el infrarrojo en el espectro electromagnético [104].

Con estos resultados se puede especular que el BiOBr presentará una mejor actividad fotocatalítica bajo irradiación con luz visible, ya que es foto-activado a longitudes de onda de baja energía, en tanto que la configuración de microesfera desfavorecerá la recombinación de los portadores de carga. Por su parte, el Bi₂S₃, aunque activo en todo el espectro de luz visible, puede presentar una elevada tasa de recombinación debido a su estrecho espacio inter-banda. Finalmente, el material ZnS solo será activo bajo irradiación con luz UV de baja energía.

3.1.5 Pruebas de actividad fotocatalítica

En primera instancia se realizaron pruebas de fotólisis utilizando diversas fuentes lumínicas. En el ANEXO III (Figura 3-A) se muestran los resultados de la fotodegradación de ibuprofeno usando luz visible, luz negra y luz UV-C. El ibuprofeno no presenta fotodegradación bajo luz visible, e incluso, se mantiene inalterado al irradiarlo con luz negra ($\lambda = 365$ nm). Estudios previos han mostrado la fotodegradación del agente anti-inflamatorio usando lámparas de desinfección ($\lambda = 254$ nm). Del mismo modo, en el ensayo aquí presentado se obtuvo una degradación alrededor del 70%; sin embargo, la mineralización del compuesto no sobrepasa el 10%, con la aparición de subproductos de la degradación tan perniciosos como el IBAF, con un alto potencial de ecotoxicidad [68].

Para evaluar la actividad fotocatalítica de los semiconductores sintetizados se procedió a determinar la carga óptima del semiconductor en los ensayos de fotocatalisis. En estas pruebas se probaron diversas cargas de los semiconductores y se siguió la concentración del fármaco por espectrofotometría UV-visible, midiendo la señal de absorción en 222 nm. Las cinéticas de degradación de ibuprofeno obtenidas en estos ensayos, así como los espectros de absorción, se muestran en el ANEXO III. La carga óptima de fotocatalizador fue determinada como 0.25 g/L para BiOBr y ZnS, mientras que para el Bi₂S₃ este valor incrementó hasta 1.5 g/L.

En la Figura 3.4 se muestran las cinéticas de degradación fotocatalítica de ibuprofeno bajo irradiación con luz visible, empleando la carga óptima de cada semiconductor. Estas cinéticas fueron obtenidas siguiendo la concentración del fármaco por HPLC/MS-MS¹⁸. Igualmente se siguió la mineralización

¹⁸ En los experimentos de fotocatalisis enfocados a la determinación de la carga óptima de catalizador analizó la concentración de ibuprofeno por espectrofotometría UV-visible. Para construir las cinéticas de degradación con la carga óptima de los fotocatalizadores, la concentración de la molécula modelo fue seguida por HPLC-

mediante la medición del carbón orgánico total. La degradación de ibuprofeno alcanzada con el fotocatalizador Bi_2S_3 fue menor al 40%, en tanto que la tasa de mineralización fue cercana al 10%. Si bien es cierto que el material Bi_2S_3 es fotocatalíticamente activo bajo irradiación visible hasta el infrarrojo cercano, el estrecho espacio inter-banda parece favorecer la recombinación de los portadores de carga, limitando el rendimiento de la reacción. En el caso del material ZnS , el elevado valor del potencial de banda prohibida dio como resultado tasas de degradación y mineralización prácticamente nulas, lo que evidencia la foto-inactividad de este material bajo irradiación con luz visible. Contrario a lo visto para los sulfuros, las microesferas de BiOBr presentaron las mayores tasas de degradación y mineralización del ibuprofeno, alcanzando valores de 83% y 65%, respectivamente. Es posible observar cercanía entre las cinéticas de degradación y de mineralización obtenidas al emplear a las microesferas de BiOBr , lo que sugiere que el proceso de oxidación tanto de ibuprofeno como de sus intermediarios ocurren de manera paralela; entre estos subproductos de degradación puede encontrarse el IBAF. Este comportamiento en las velocidades de degradación y mineralización puede deberse a dos factores: a) las microesferas de BiOBr poseen valores tan elevados de área superficial que no llega a ocurrir competencia por los sitios de adsorción entre la molécula madre y los subproductos de oxidación; y, b) tanto el ibuprofeno como sus intermediarios son proclives a reaccionar con los huecos foto-generados y con las especies reactivas de oxígeno formadas. Así, la morfología de microesfera porosa contribuye a una mayor degradación y mineralización del contaminante orgánico.

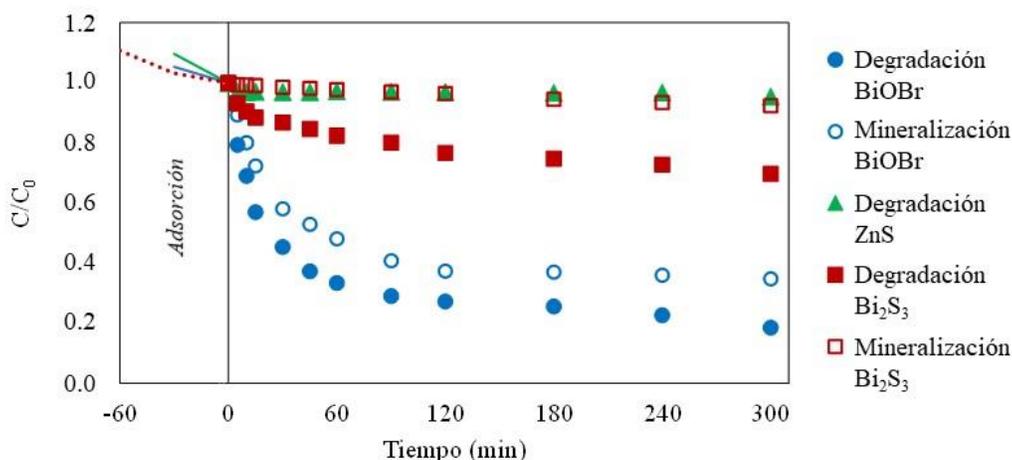


Figura 3.4. Cinéticas de degradación y mineralización de ibuprofeno empleando la carga óptima de los semiconductores puros bajo irradiación con luz visible.

MS/MS. Para ello, el experimento fue repetido y las mediciones arrojaron valores similares a los encontrados por espectrofotometría UV-visible, mostrando repetibilidad.

Con respecto a la oxidación fotocatalítica de la molécula de ibuprofeno, Choina et al. [22] sugieren que la oxidación del grupo lateral y el anillo aromático ocurren de manera concomitante. En el análisis por espectrofotometría UV-visible (ANEXO III), esto fue visto a través de la aparición de una señal en 264 nm, al emplear a las microesferas de BiOBr como fotocatalizador. Lo mismo ocurrió al usar al ZnS, aunque para ello el catalizador fue activado usando luz UV-C ($\lambda = 254$ nm). Conforme avanza la reacción, se observa la desaparición de la señal en 264 nm, lo que sugeriría la mineralización de la molécula, misma que quedó demostrada con el análisis de carbono orgánico total. En lo que respecta al material Bi₂S₃, este semiconductor no posee el potencial de oxidación en la banda de valencia para romper al anillo aromático en la molécula de ibuprofeno, por lo que sólo no fue posible apreciar la aparición de la señal en 264 nm, ni su decaimiento, lo que corrobora la baja tasa de mineralización encontrada en los análisis de carbono orgánico total al emplear a este fotocatalizador (Figura 3.4).

3.2 Semiconductores modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro

Como se expuso en la sección 1.5, una de las técnicas para mejorar la separación de cargas en semiconductores foto-excitados es el depósito de nanopartículas metálicas. En esta sección se muestran los resultados obtenidos en términos de las características físicas, químicas y ópticas de los semiconductores modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro. Se explora también el impacto que tiene esta modificación superficial sobre la actividad fotocatalítica de las microesferas.

3.2.1 Determinación de la carga de oro por ICP-OES

Para conocer la eficiencia del proceso de depósito de nanopartículas de oro sobre los diferentes materiales semiconductores se realizó un análisis elemental por la técnica de ICP-OES. Los resultados aquí mostrados corresponden a una carga nominal de oro del 1% en peso. La Tabla 3.3 compara la carga nominal de oro soportado contra la carga real arrojada por el análisis elemental.

Tabla 3.3. Carga real de oro depositada y punto isoeléctrico de los semiconductores sintetizados.

Material	Punto isoeléctrico	Referencia	Carga nominal de Au (% m/m)	Carga real de Au (% m/m)
BiOBr	2.8	[169]	1.00	0.96
ZnS	4.5	[159]	1.00	1.04
Bi₂S₃	3.0	[178]	1.00	0.88

Al inicio del método de depósito-precipitación con urea se prepara una solución 4.2×10^{-3} M del precursor ácido cloroáurico, la cual se mezcla con el semiconductor nanoparticulado, llevando la suspensión hasta un valor de pH cercano a 2. Dada esta condición, se requiere que el punto

isoelectrico del semiconductor se encuentre por encima del valor de pH de la suspensión, para así lograr la interacción de las cargas positivas en la superficie del sólido con los aniones $[\text{AuCl}_4]^-$ y $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$. Por el contrario, si la superficie del material sólido se encuentra cargada negativamente, esta primera parte del proceso se verá comprometida al presentarse una repulsión aniónica, llevando a un deficiente depósito de oro en la superficie del semiconductor.

En la Tabla 3.2 se muestra el punto isoelectrico reportado para cada semiconductor y la carga de oro efectivamente depositada en su superficie. Si bien el punto isoelectrico de los materiales de bismuto se encuentra cercano al valor de pH de la suspensión formada con el HAuCl_4 , la carga de oro depositada es muy cercana al valor teórico. Este rendimiento se debe a que el método de depósito-precipitación con urea es bastante robusto, al permitir una liberación paulatina y homogénea de especies hidroxilo en el seno de la solución, a medida que se descompone la urea por encima de 60°C . Además, el incremento en el tiempo de reacción proporciona una ventana de tiempo suficiente para lograr el depósito completo del anión de oro sobre los semiconductores y posteriormente una pausada precipitación del metal.

El menor rendimiento de depósito fue encontrado para el semiconductor Bi_2S_3 , lo cual puede deberse a su escasa área superficial específica, lo que resulta en un espacio insuficiente para el depósito de los aniones de oro y la posterior formación de nanopartículas, aunado a una carga superficial que podría contribuir a la repulsión de los aniones.

3.2.2 Determinación de las especies químicas por XPS

Con el fin de corroborar la presencia de oro metálico en la superficie de los semiconductores se empleó espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). Esta técnica es de caracterización superficial, pues los electrones bombardeados a la muestra poseen menos habilidad para pasar a través del sólido que los rayos X, por lo que el análisis sólo se realiza en los primeros 5 a 10 nm en la superficie de la muestra. La Figura 3.5 muestra los espectros de baja resolución correspondientes a los semiconductores modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro. Las energías de enlace obtenidas para cada elemento se corrigieron tomando como referencia a la señal del orbital $1s$ del carbono, ajustándola a 284.5 eV. No se omite señalar que el corrimiento de las señales fue constante para las muestras analizadas, lo que sugiere la ausencia de impurezas de carbono y, en virtud de ello, un proceso de lavado eficiente tras el depósito-precipitación con urea.

Los espectros mostrados en la Figura 3.5 indican la presencia de los elementos bismuto, oxígeno y bromo para las microsferas de BiOBr . En el caso de los sulfuros metálicos, las señales de bismuto, sulfuro y oxígeno fueron encontradas al analizar Bi_2S_3 , en tanto que las señales de zinc, sulfuro y

oxígeno fueron identificadas para el material ZnS. La presencia de oxígeno en las muestras de los sulfuros metálicos se relaciona con la presencia de terminaciones hidroxilo, del tipo Bi-OH y Zn-OH, en la superficie del cristal. Para las tres muestras analizadas se advierte la presencia de Au; sin embargo, en el caso de los materiales con bismuto, la intensidad de la señal de Bi 4*f* enmascaró a la señal de Au 4*f*. Aunado a esto, en la región donde aparece la señal del orbital 4*f*, la más intensa correspondiente al oro metálico (84.0 eV), existe un traslape con la señal del orbital 5*p* del bismuto (95.5 eV), así como con la señal correspondiente al orbital 3*p* del Zn, ubicada en 89.5 eV. Todo lo anterior dificulta el análisis de los espectros de baja resolución.

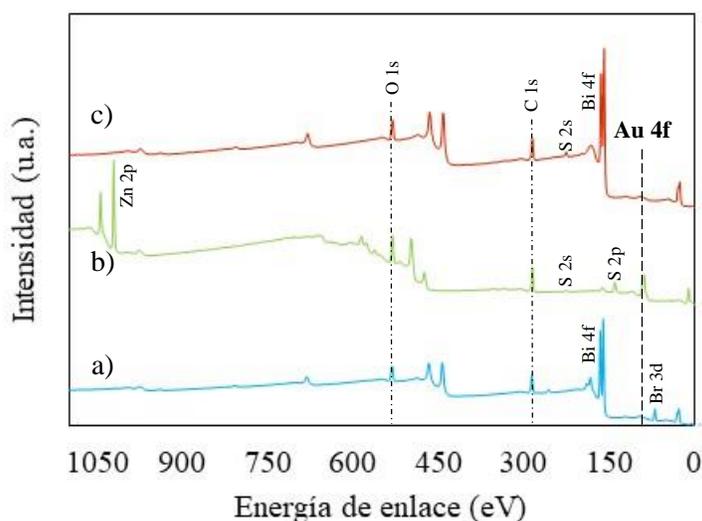


Figura 3.5. Espectros de XPS de baja resolución de materiales a) Au/BiOBr, b) Au/ZnS y c) Au/Bi₂S₃.

Con el fin de conocer el estado de oxidación del Au en las nanopartículas, se analizaron los espectros de alta resolución en la ventana de energía propia del oro (Figura 3.6). En la Figura 3.6 se puede observar el máximo de una señal a una energía de enlace de 83.8 eV. La presencia de oro metálico típicamente arroja una señal en 84.0 eV. Sin embargo, esta señal, con un ligero desplazamiento a una energía de enlace menor, se puede atribuir a la presencia de oro metálico nanométrico [126,179]. Igualmente, el ambiente químico en el que se encuentran las nanopartículas puede influir en este desplazamiento.

Como fue previamente mencionado, el solapamiento de la señal de oro con las señales de Bi y Zn provee una importante carga de ruido, dificultando la deconvolución de la señal y con ello la identificación de otras especies de oro, en caso de haberlas. Sin embargo, al ser una señal estrecha,

de no más de 2 eV, es posible afirmar que la mayor parte del oro depositado se encuentra en estado de oxidación cerovalente [126].

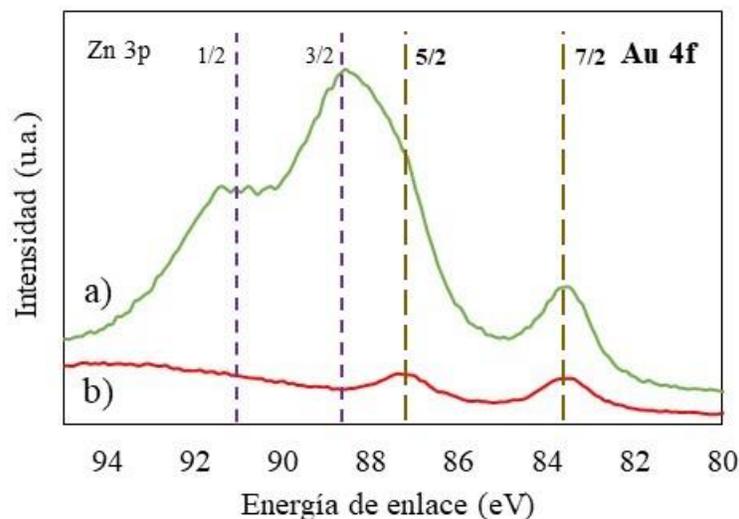


Figura 3.6. Espectro XPS de alta resolución de oro en los materiales a) ZnS y b) Bi₂S₃.

La deconvolución de las señales presentes en la ventana de 155 a 167 eV, las cuales abarcan a bismuto 4f y sulfuro 2p se muestran en el ANEXO IV. En la Tabla 4-A de este mismo anexo se muestran las especies a las cuales se asigna cada contribución de la señal.

3.2.3 Distribución del tamaño de las nanopartículas metálicas de oro determinada por TEM

Como se mencionó en la sección 1.5.1, tanto la uniforme distribución como el tamaño de las nanopartículas metálicas de oro influyen de forma significativa en la expresión de la resonancia superficial del plasmón, y por ello, en la eficacia del proceso fotocatalítico. En diferentes ensayos se ha comprobado que el método de depósito-precipitación resulta en nanopartículas de Au⁰, con diámetro menor a los 5 nm, y bien distribuidas en la superficie del semiconductor [143,144,179,180]. El tamaño de las nanopartículas de Au⁰ es influenciado por el medio electrónico del soporte y las características del tratamiento térmico –temperatura, tiempo de reacción, atmósfera– empleado para su activación [145]. En la Figura 3.7 se muestra un ejemplo de las micrografías obtenidas para la muestra de Au/ZnS. En ella se observan una serie de puntos brillantes que contrastan con el fondo, los cuales corresponden a las nanopartículas metálicas de oro. Para determinar la distribución del tamaño de las nanopartículas se obtuvieron alrededor de 30 micrografías y se contabilizaron 800 partículas. Con los resultados obtenidos, se construyó el histograma de frecuencia relativa del tamaño de las partículas mostrado en la Figura 3.7b.

Para el material Au/ZnS, se obtuvo un tamaño promedio de nanopartícula igual a 14.9 nm, con una desviación estándar de 4.3 nm. Por otro lado, debido al débil contraste que existe entre el bismuto y el oro, no fue posible determinar el tamaño promedio de las nanopartículas de oro en las muestras Au/BiOBr y Au/Bi₂S₃. Aun así, considerando que para todos los materiales se siguió la misma metodología de depósito y de activación térmica de las nanopartículas, es posible sugerir que la distribución del tamaño de partícula es similar en estos materiales binarios a lo observado para la heteroestructura Au/ZnS, lo cual puede ser corroborado mediante caracterizaciones complementarias.

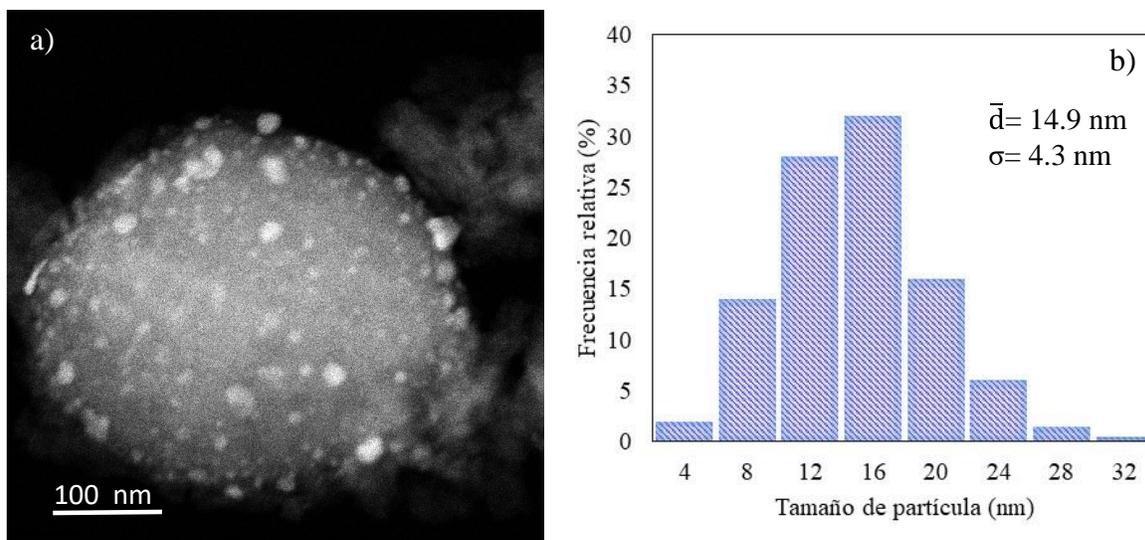


Figura 3.7. a) Micrografía en modo contraste Z de la muestra Au/ZnS, b) histograma de distribución del tamaño de las nanopartículas metálicas de oro.

Como ya se ha mencionado, la metodología propuesta por Zanella et al. [143] permite la obtención de nanopartículas de Au⁰ con un tamaño promedio en el rango de los 5 nm [181,182]. No obstante, parámetros como el punto isoelectrico de los materiales, así como el uso de una corriente de aire durante el tratamiento térmico, favorecen la formación de nanopartículas metálicas de mayor tamaño, en comparación con aquellas que se forman al utilizar una corriente reductora de hidrógeno [145]. Debido a que el bismuto es altamente reducible, se empleó una atmósfera de aire para la activación térmica de las nanopartículas de oro sobre los materiales. Por otro lado, debido a la descomposición del semiconductor BiOBr a temperaturas superiores a los 70°C, el proceso de depósito-precipitación fue ejecutado a 60°C. Para compensar el decremento en la temperatura de depósito, y con la finalidad de garantizar una completa descomposición del agente basificante urea, el tiempo de reacción incrementó hasta las 18 h. Está reportado que el incremento en los tiempos de contacto en el proceso de depósito-precipitación, si bien aumenta la tasa de depósito, lleva también a la formación de

nanopartículas más grandes [126]. Debido a lo antes expuesto, es comprensible que las nanopartículas de Au⁰ obtenidas sean de mayor tamaño.

En contraste, debido a la fuerte interacción entre el ion sulfuro y los átomos de oro, la presencia de azufre en los materiales ZnS y Bi₂S₃ podría estabilizar el crecimiento de las nanopartículas de Au⁰, como se ha reportado para medios coloidales [183]. Sin embargo, cuando se trata del depósito de nanopartículas de oro sobre semiconductores, se ha observado que la interacción entre la superficie del sulfuro inorgánico y las nanopartículas metálicas de oro puede aumentar la movilidad de éstas, favoreciendo su aglomeración [184]. Por otro lado, en la superficie del oro, el azufre puede formar películas muy delgadas, en su mayoría mono o submonocapa de sulfuro de oro (Au₂S). Estas películas pueden tener dos efectos mutuamente excluyentes: Por un lado, pueden aislar eléctricamente a las nanopartículas de Au⁰, evitando que los electrones foto-formados migren de la banda de conducción del semiconductor a la nanopartícula [185,186]. Por el contrario, una película compuesta de azufre, o bien de oxohidróxidos metálicos puede formarse en la interface de las nanopartículas de oro y el sulfuro metálico, estabilizando a los cúmulos de átomos de oro e incrementando la movilidad de los portadores de carga cuando el semiconductor es foto-activado [185,186]. Los factores que intervienen en obtener una interfase aislante o conductora son: a) la masa depositada de oro y b) la composición de la superficie del semiconductor. Por ejemplo, la presencia de terminaciones OH en la superficie del cristal pueden fomentar el transporte de los portadores de carga entre el semiconductor y las nanopartículas de oro, aun cuando se encuentren recubiertas por la capa de azufre [161].

3.2.4 Absorción de luz en la zona UV-visible del espectro

Tras la activación térmica de los materiales con las nanopartículas de Au⁰ se notó un cambio en la coloración de los mismos. Los semiconductores BiOBr y ZnS, que antes de la modificación superficial presentaban una coloración beige y blanca, respectivamente, tomaron el tono violáceo, característico de las nanopartículas nanométricas de Au⁰ [126]. En el caso del semiconductor Bi₂S₃, el cambio fue mucho menos notorio, pues su coloración previa a la modificación fue negra, ganando un brillo azul metálico tras la formación de las nanopartículas de oro metálico.

Como se muestra en la Figura 3.8, los espectros de absorción de los materiales BiOBr y ZnS mostraron la expresión de la RSP, que es característica de las nanopartículas de Au⁰, cuyo máximo de absorción se ubicó en una longitud de onda cercana a los 570 nm. En el caso del semiconductor Bi₂S₃, debido a su intensa absorción en la región visible del espectro, fue necesario restar esta respuesta a la obtenida con el material modificado con nanopartículas metálicas, colocando el Bi₂S₃

como blanco en el análisis por reflectancia difusa. Al igual que para BiOBr y ZnS, el máximo de absorción de la RSP para el material Au/Bi₂S₃ se encontró cerca de los 570 nm de longitud de onda.

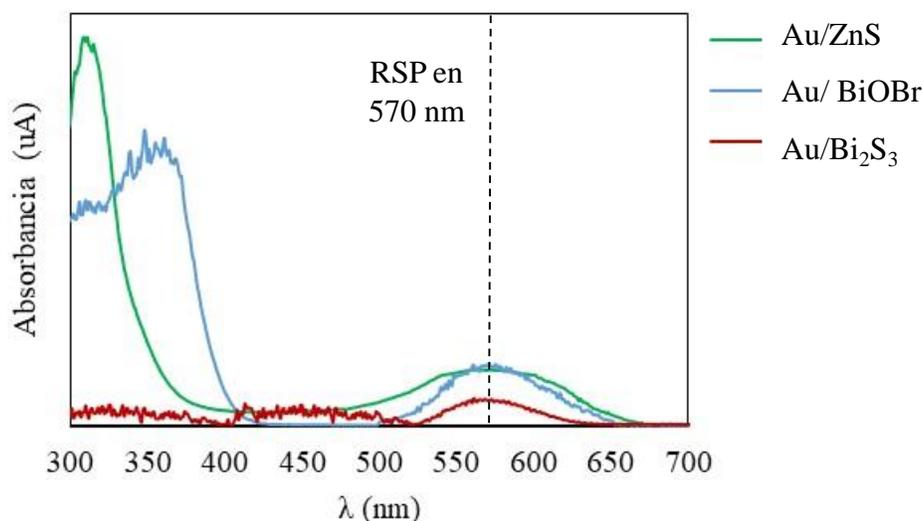


Figura 3.8. Espectros de absorción de luz de los semiconductores modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro.

Dado que los tres materiales modificados en superficie presentaron la RSP, y que una condición *sine qua non* para que esto ocurra es que el tamaño de las nanopartículas se encuentre entre 2 y 50 nm [126], es posible aseverar que las nanopartículas de Au⁰ depositadas sobre los semiconductores basados en bismuto cuentan con un tamaño de partícula menor a los 50 nm. Es importante recalcar que la longitud de onda a la cual se expresa la RSP está fuertemente relacionada con la morfología y tamaño de las nanopartículas. Tomando esto en consideración y tomando en cuenta que el método de depósito de oro, así como el tratamiento térmico, fue el mismo para todos los catalizadores, es posible extrapolar los resultados obtenidos en TEM, para todos los materiales. La ligera diferencia en el ancho de la señal de RSP puede estar relacionada a la constante dieléctrica del medio circundante que, de igual forma, es un factor que influye en la expresión de la RSP.

3.2.5 Efecto del depósito de nanopartículas de oro en el área superficial específica

Los cambios producidos en el área superficial específica de los semiconductores tras el depósito de nanopartículas metálicas de oro se muestran en la Tabla 3.4. El material Au/BiOBr presentó la disminución más notable de área superficial, mientras que el área del semiconductor ZnS se mantuvo prácticamente inalterado tras el depósito de 0.5% en peso de Au⁰. Por el contrario, el área superficial del semiconductor Bi₂S₃ se vio potencializada tras la modificación en superficie. En todos los casos se observó una disminución en el tamaño de poro, por lo que se puede especular que las nanopartículas

metálicas fueron depositadas sobre los poros, pues estos son sitios con mayor reactividad para lograr el depósito del precursor de oro y la eventual formación de las nanopartículas metálicas.

Tabla 3.4. Valores de área superficial específica y diámetro de poro de los diferentes semiconductores antes y después del depósito de nanopartículas de Au^o.

Material	Sin modificación superficial		Modificados en superficie con nanopartículas metálicas de Au	
	Área superficial específica (m ² /g)	Diámetro promedio de poro (nm)	Área superficial específica (m ² /g)	Diámetro promedio de poro (nm)
BiOBr	31.37	8.95	25.77	7.93
ZnS	8.22	29.37	8.60	25.98
Bi₂S₃	15.55	35.12	19.10	27.63

Se espera que la presencia de nanopartículas metálicas tenga un efecto positivo en la eficiencia fotocatalítica, al desplegar los efectos de trampa de electrones y la RSP. Adicionalmente, la variación en el área superficial y el tamaño de los poros de los semiconductores son factores que pueden influir en la adsorción de las moléculas orgánicas, y ello a su vez, tener un impacto en la remoción fotocatalítica de moléculas orgánicas. Por esta razón se realizaron ensayos de adsorción de ibuprofeno sobre los diferentes materiales.

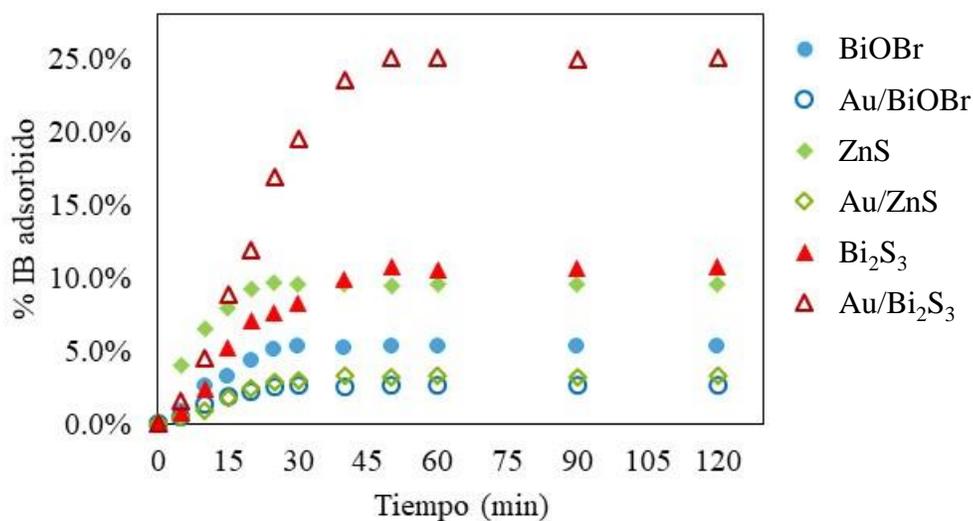


Figura 3.9. Cinéticas de adsorción de ibuprofeno utilizando a los semiconductores prístinos y modificados en superficie con 0.5% de Au^o.

En la Figura 3.9 se muestran las cinéticas de adsorción de ibuprofeno sobre los semiconductores prístinos y modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro. Como se puede observar para BiOBr y ZnS, el depósito de las nanopartículas de oro implicó una disminución en la adsorción

de la molécula orgánica, lo cual se asocia a la caída en la densidad de sitios activos de adsorción disponibles en la superficie de las partículas, al ser estos bloqueados por las nanopartículas de oro. En contraste, la adsorción de ibuprofeno incrementó considerablemente para el material Bi_2S_3 , lo que sugiere la interacción de la molécula tanto con la superficie del semiconductor Bi_2S_3 como con las nanopartículas de oro, fenómeno que podría potenciar la degradación fotocatalítica del fármaco.

3.2.6 Impacto del depósito de nanopartículas metálicas de oro en el rendimiento fotocatalítico de los semiconductores

Como se mencionó en la sección 1.5.1, la carga del metal depositada sobre el semiconductor, así como una buena dispersión de las nanopartículas metálicas influyen en la mejora del desempeño fotocatalítico del compuesto. Con base en ello, se probaron diferentes cargas de oro sobre los semiconductores sintetizados, evaluando su efecto en la tasa de degradación de ibuprofeno en agua pura. Los cambios en la cinética de degradación de ibuprofeno por efecto del cambio en la carga depositada de oro sobre las microesferas de BiOBr se muestran en la Figura 3.10.

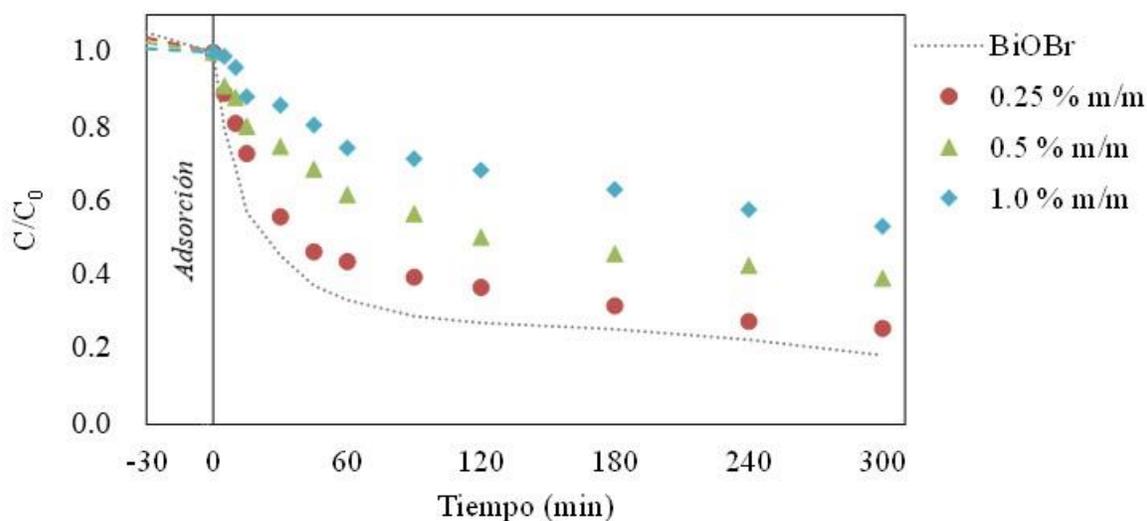


Figura 3.10. Cinéticas de degradación de ibuprofeno usando diferentes cargas de Au^0 sobre BiOBr

Con base en lo observado en las cinéticas presentadas en la Figura 3.10, queda claro que, lejos de tener un efecto positivo en el rendimiento fotocatalítico, el depósito de nanopartículas metálicas de oro sobre las microesferas de BiOBr impactó negativamente en la degradación de ibuprofeno. Esto se debe a que la función trabajo del semiconductor BiOBr (7.69 eV) [187] es sustancialmente mayor a la reportada para las nanopartículas de Au^0 (5.15 eV) [126], por lo que la transferencia de los electrones foto-excitados desde la banda de conducción del BiOBr hacia las nanopartículas de oro fue muy baja o inexistente. En este caso, las nanopartículas de Au^0 no cumplieron con la función de

trampa de electrones, ocupando sitios activos de adsorción en la superficie de las microesferas de BiOBr, lo cual fue en detrimento del proceso de fotocatalisis.

Por otro lado, el efecto del depósito de nanopartículas metálicas de Au sobre las microesferas de ZnS permitió su activación en la zona visible del espectro electromagnético (Figura 3.11), lo cual es atribuible a la expresión de la RSP en la región visible del espectro electromagnético. La localización de la nube electrónica en uno de los polos de la nanopartícula de Au⁰ produce un efecto similar al par hueco-electrón generado en semiconductores foto-excitados; ello lleva a la generación de especies reactivas capaces de degradar a la molécula de ibuprofeno [84]. Sin embargo, es claro que la actividad del catalizador fue muy limitada, pues el efecto ejercido por las nanopartículas metálicas, con una mínima área superficial y un reducido número de sitios de adsorción no es comparable a la tasa de remoción alcanzada por las microesferas de semiconductores como el BiOBr. El incremento en la actividad fotocatalítica inició al depositar una carga de oro de 0.25% en peso, lo cual fue notablemente superado al duplicar la concentración de oro sobre el material (0.5% m/m). Sin embargo, al continuar aumentando la cantidad de oro, se observó una disminución en la actividad fotocatalítica, lo cual indicó una saturación de la superficie del semiconductor por el exceso de nanopartículas de oro depositadas. Así, la cantidad óptima de oro sobre ZnS se determinó en 0.5% m/m.

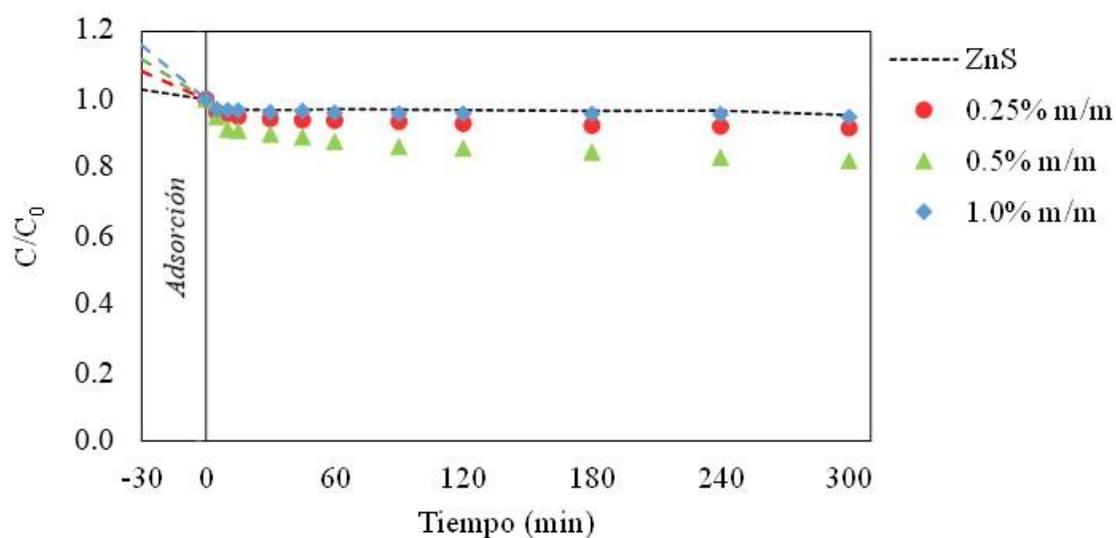


Figura 3.11. Cinéticas de degradación de ibuprofeno usando diferentes cargas de Au⁰ sobre ZnS.

Similar a lo presentado para el ZnS, la remoción de la molécula modelo alcanzada por el semiconductor Bi₂S₃ se vio potenciada tras el depósito de nanopartículas de Au⁰ (Figura 3.12). Para ambos sulfuros metálicos, las nanopartículas metálicas de oro funcionaron como trampas de electrones o como agentes foto-activos en la región visible del espectro. Esto último aplicó especialmente para el ZnS.

El incremento en la actividad fotocatalítica del semiconductor Bi_2S_3 tras el depósito de nanopartículas de Au^0 se explica principalmente por el fenómeno de trampa de electrones ejercido por las nanopartículas metálicas. Asimismo, la concentración de las nanopartículas de oro influyó en gran medida en el rendimiento fotocatalítico, siendo 0.5% m/m la carga óptima que potenció la degradación fotocatalítica del ibuprofeno. Una mayor carga del metal actúa en detrimento de la actividad fotocatalítica debido a efectos de aglomeración de las nanopartículas.

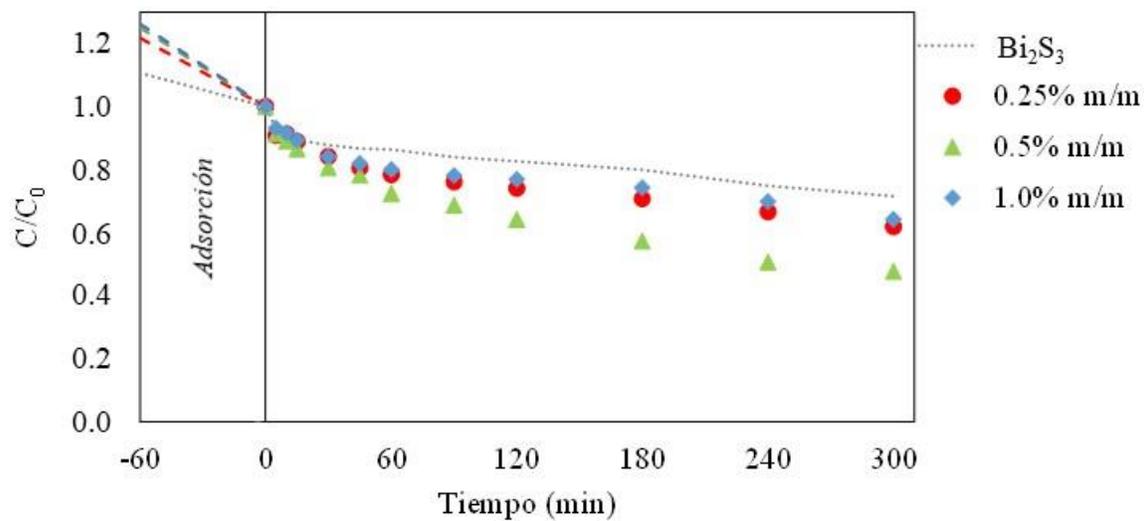


Figura 3.12. Cinéticas de degradación de ibuprofeno usando diferentes cargas de Au^0 sobre Bi_2S_3 .

Con base en los resultados arriba presentados se procedió a sintetizar a las heteroestructuras $\text{ZnS}/\text{Au}/\text{BiOBr}$ y $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Au}/\text{BiOBr}$ a partir del depósito de la carga óptima de nanopartículas de Au^0 sobre los sulfuros metálicos y su posterior unión a las microesferas del oxibromuro de bismuto. No obstante, antes de valorar la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras ternarias se procedió a evaluar la utilidad de las uniones semiconductor-semiconductor para tener un punto intermedio de comparación entre los semiconductores individuales y las heteroestructuras ternarias.

3.3 Construcción de heteroestructuras semiconductor-semiconductor

En esta sección se muestran los resultados obtenidos a partir de la caracterización de las heteroestructuras semiconductor-semiconductor, teniendo como base a las microesferas de BiOBr , sobre las cuales se depositaron los sulfuros metálicos. Estas caracterizaciones tuvieron por objetivo corroborar la formación de la heterounión entre los semiconductores, además de determinar las condiciones óptimas para lograr la máxima eficiencia fotocatalítica para la remoción de ibuprofeno bajo irradiación con luz visible.

3.3.1 Difracción de rayos X

Los difractogramas de los materiales híbridos se muestran en la Figura 3.13. Mediante este estudio se esperaba encontrar a las señales de BiOBr en conjunción con las de los sulfuros metálicos. Sin embargo, debido a que en las heteroestructuras el BiOBr se encuentra en una proporción muy superior al sulfuro metálico, fue necesario utilizar una carga mayor (30% en peso) de este último para lograr vislumbrar algunas de las señales características. Bajo estas condiciones se generó un corrimiento de las señales principales de BiOBr hacia valores más altos de 2θ en virtud del cambio en el ambiente químico.

En el difractograma tomado a la heteroestructura ZnS/BiOBr fue posible apreciar la aparición de las señales correspondientes a los planos (100) y (002) del ZnS, dando cuenta de coexistencia de ambos semiconductores. Por otra parte, en el difractograma obtenido para la heteroestructura con Bi₂S₃, se observaron las señales correspondientes a los planos (211) y (310) del Bi₂S₃. Debido a la baja intensidad en los patrones de difracción de los sulfuros metálicos, sólo es posible observar las señales de los picos más intensos obtenidos en los difractogramas de las especies puras.

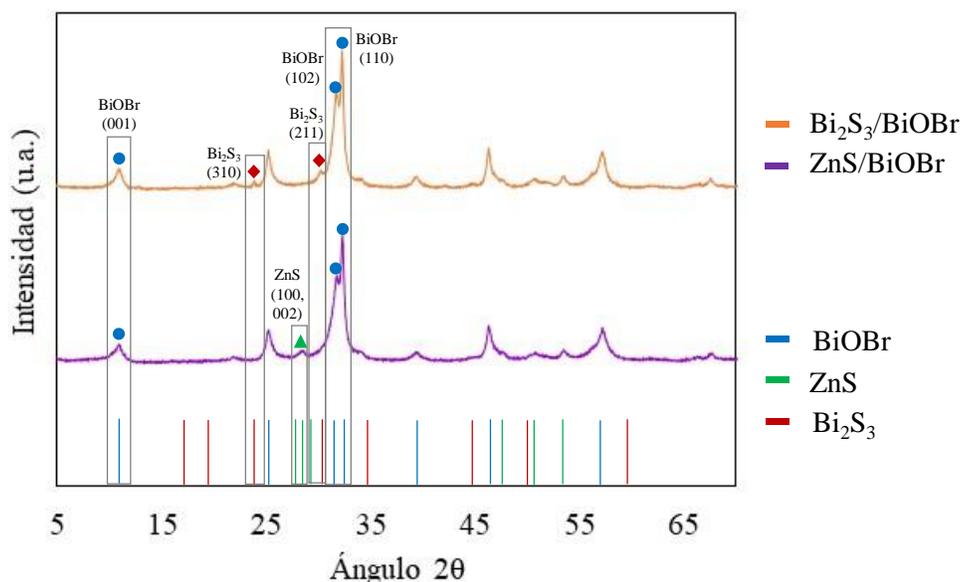


Figura 3.13. Patrones de difracción de las heteroestructuras ZnS/BiOBr (30-Zn) y Bi₂S₃/BiOBr (30-Bi).

3.3.2 Caracterización morfológica de las heteroestructuras por SEM

Las micrográficas SEM obtenidas para las heteroestructuras semiconductor-semiconductor se muestran en la Figura 3.14. En ellas se observó la fractura de las microsferas de los sulfuros

metálicos, lo cual fue ocasionado por el tratamiento con ultrasonido que se dio a las suspensiones durante el proceso de síntesis para dispersar a los cúmulos de partículas. De este modo, las microesferas de sulfuros metálicos fueron convertidas en microcopos y nanoláminas (Figura 3.14a,c). Estas nanoláminas presentaron un menor tamaño para ZnS, en comparación con Bi_2S_3 , de tal manera que en la heteroestructura ZnS/BiOBr, domina la imagen de las microesferas de BiOBr (Figura 3.14b). Por el contrario, en la heteroestructura Bi_2S_3 /BiOBr se distinguen claramente las nanoláminas de Bi_2S_3 sobre las microesferas de BiOBr (Figura 3.14d).

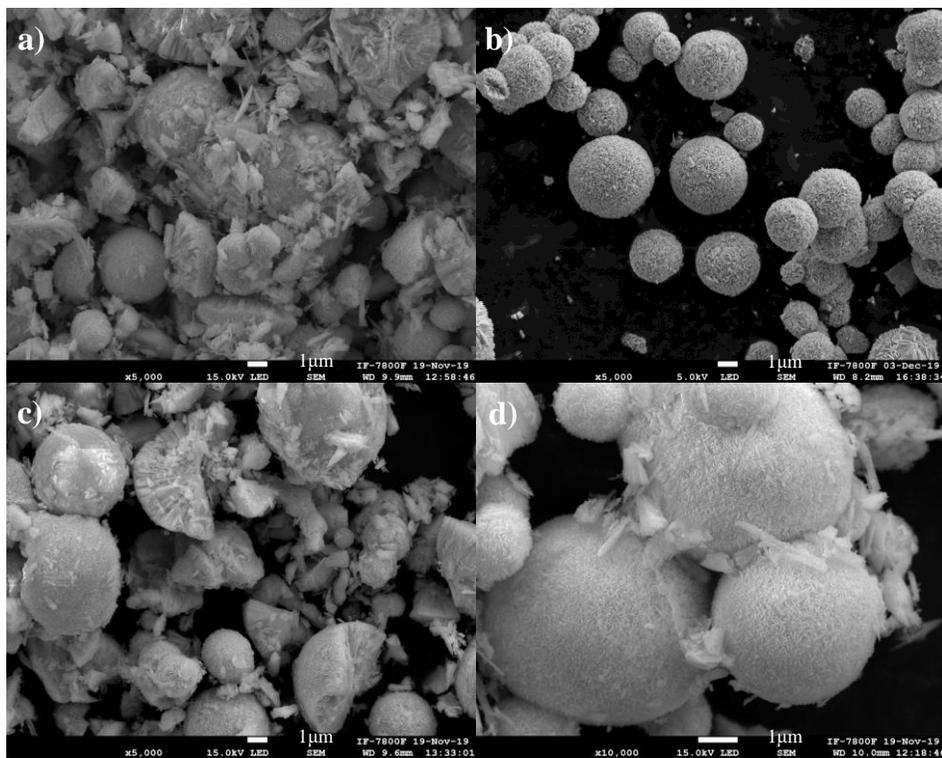


Figura 3.14 Micrografías SEM de las microesferas de sulfuros metálicos tras dispersarse en agua por ultrasonido a) ZnS y c) Bi_2S_3 , y las heteroestructuras b) ZnS/BiOBr (2-Zn) y d) Bi_2S_3 /BiOBr (5-Bi) obtenidas.

Para lograr el depósito de las estructuras cristalinas de los sulfuros metálicos sobre las microesferas de BiOBr, maximizando el área de contacto, es necesario que el tamaño de una de las estructuras sea menor, de esta forma la interfase entre ambos semiconductores es más amplia y puede potenciar la migración de los portadores de carga de un semiconductor al otro. De manera contraria, la interacción entre estructuras de similar tamaño llevará a una interacción disminuida, impactando negativamente en el flujo de los portadores de carga entre los semiconductores [25,159]. Con base en lo antes dicho, se recomienda para próximos trabajos la síntesis de nanoesferas de sulfuros metálicos para ser depositadas sobre las microesferas de BiOBr.

3.3.3 Determinación de la composición química de las heteroestructuras por EDS

Durante los análisis de microscopía electrónica de barrido se realizó un análisis semi-cuantitativo por EDS para determinar la distribución de los elementos en los cristales de las heteroestructuras obtenidas. Para cada muestra se analizaron al menos cinco puntos distintos en la superficie del cristal, a fin de obtener un promedio y desviación estándar de las mediciones realizadas. Los espectros de EDS obtenidos se muestran en la Figura 3.15.

Para ambos materiales híbridos destaca la detección de las transiciones energéticas de bismuto (serie M), oxígeno (serie K) y bromo (serie L), asociado al soporte BiOBr. Adicionalmente, se obtuvo la transición energética de azufre (serie K), dando cuenta de la presencia de sulfuros metálicos. En el caso de la heteroestructura ZnS/BiOBr se observó la transición energética de zinc (serie L).

Las cargas atómicas, expresadas en porcentaje en peso, proveyeron una imagen de la composición superficial de los materiales híbridos. Es de resaltar que no se observó una composición equimolar en el análisis del oxibromuro de bismuto (BiOBr), lo cual puede ser atribuido a dos factores estructurales.

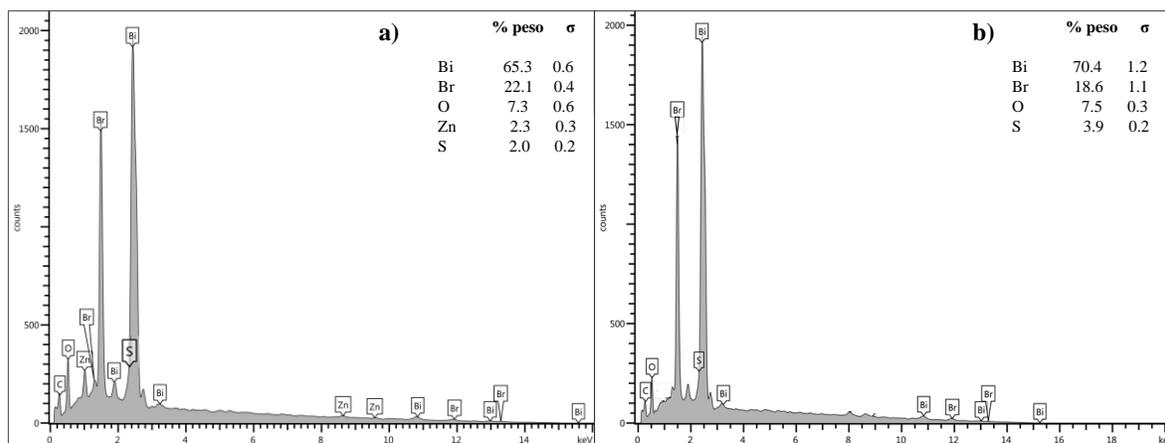


Figura 3.15. Espectros de EDS de las heteroestructuras a) ZnS/BiOBr (2-Zn) y b) Bi₂S₃/BiOBr (5-Bi).

El primero de ellos es que en la arquitectura tridimensional del BiOBr, los átomos de bromo se enlazan con el bismuto a través de fuerzas de van der Waals, en un acomodo de tipo sándwich conformado por capas externas de [Bi₂O₂]⁺ y un interior de dos átomos de haluro [108]. Esta morfología resulta en la localización del bromo al interior del cristal, disminuyendo su eficiencia de determinación por EDS. El segundo factor es la presencia de vacancias de oxígeno en la superficie

del cristal, causada por el uso de alcoholes, como etilenglicol, durante la síntesis de las microesferas de BiOBr [188], por lo que la concentración de oxígeno se verá disminuida.

3.3.4 Comprobación de la formación de la heterunión semiconductor-semiconductor vía HR-TEM

Con base en las caracterizaciones previamente realizadas es posible afirmar la formación de heterouniones semiconductor-semiconductor. Evidencia adicional del contacto directo entre las dos estructuras cristalinas puede ser colectada a través del análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. La Figura 3.16 muestra las micrografías obtenidas por HR-TEM de las heteroestructuras ZnS/BiOBr y Bi₂S₃/BiOBr. En ellas es posible apreciar claramente que el BiOBr soporta a los cristales de los sulfuros metálicos. El espacio interplanar d que exhibe un espacio de 0.27 nm corresponde a la cara (110) del cristal de BiOBr [187–189]. El hecho de hallar este plano indica la exposición de la cara (001), siempre y cuando la morfología del material sea una lámina [190]. En el caso de tratar con una arquitectura 3D, al presentarse estas nanoláminas dobladas, el plano expuesto se relaciona a la cara (102) [187].

La micrografía presentada en la Figura 3.16a presenta, además de los planos correspondientes al soporte, los espacios de red más amplios relacionados al Bi₂S₃. Se observó mayoritariamente al plano (220), con una distancia interplanar de 0.405 nm [103], dando como resultado la exposición del plano (211) [103,173,178]. Ambos planos son asignados a la fase cristalina ortorrómbica del Bi₂S₃ [103,187], como se determinó en los difractogramas mostrados en la Figura 3.1.

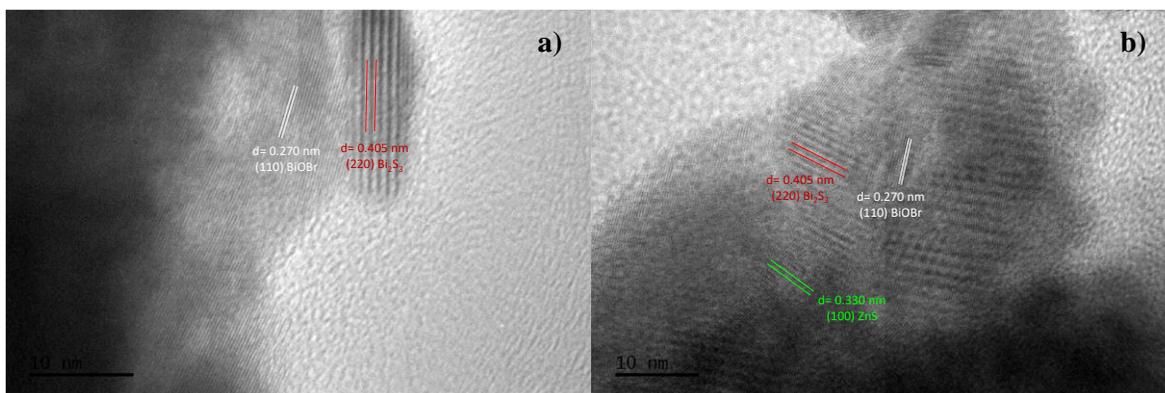


Figura 3.16. Imágenes de HR-TEM de las heteroestructuras a) Bi₂S₃/BiOBr (5-Bi) y b) ZnS/BiOBr (2-Zn).

Por su parte, en la micrografía obtenida para la heteroestructura ZnS/BiOBr (Figura 3.16b), por encima de los espacios entre planos asignados, fue posible identificar el espacio de red de 0.330 nm, correspondiente a la cara (100) del ZnS [157,170]. Al igual que en los resultados obtenidos en los

análisis por difracción de rayos X, el plano con mayor exposición fue el (002) [157,170]. Además, es posible observar distancias interplanares amplias entre el BiOBr y el ZnS –este último claramente en la superficie–. Esta amplitud en el espacio interplanar sugiere la presencia de Bi₂S₃ en la interfase ZnS–BiOBr. A través de la reacción espontánea entre el ion sulfuro en la superficie de las estructuras cristalinas de ZnS y el bismuto en la superficie de las microesferas de BiOBr, el depósito de las microesferas de ZnS favorecería la formación de una capa fina de Bi₂S₃ en la interfase. Ello es similar a la nanocapa de sulfuro que cubriría a las nanopartículas metálicas de Au al depositarlas sobre los materiales ZnS y Bi₂S₃, como se mencionó previamente [185]. Con base en lo anterior se infiere la formación del material híbrido ZnS/Bi₂S₃/BiOBr.

3.3.5 Ensayos de eficiencia fotocatalítica de las heteroestructuras semiconductor-semiconductor

Como se detalló en la sección 1.5.2, la unión entre dos semiconductores favorece la separación de los portadores de carga foto-formados, además de lograr el incremento en sus potenciales de oxidación y reducción; ello siempre y cuando el arreglo de las bandas de los semiconductores sea el óptimo. Además de conocer la posición de las bandas y el posible trayecto de los foto-electrones, es necesario determinar el valor de carga óptima del semiconductor depositado que lleve al mayor rendimiento fotocatalítico. La tasa de degradación fotocatalítica de ibuprofeno bajo irradiación con luz visible fue evaluada empleando a los materiales híbridos con diferente carga del sulfuro metálico. Los resultados obtenidos fueron comparados con la actividad alcanzada con las microesferas de BiOBr sin modificar, pues usando a este material se obtuvieron las mayores remociones del fármaco, aun frente a los sulfuros metálicos modificados en superficie con nanopartículas metálicas.

En la Figura 3.17 se muestran las cinéticas de degradación de ibuprofeno empleando la heteroestructura ZnS/BiOBr, con diferentes cargas de ZnS, después de 30 minutos de adsorción en la oscuridad. En este grafico se observa que, si bien al usar una carga de 10% en peso (10-Zn) se logró prácticamente la misma remoción de ibuprofeno que la alcanzada con las microesferas de BiOBr sin modificar, la cinética de la reacción cambió sustancialmente, siendo más lenta al principio del proceso. Al incrementar la carga de ZnS por encima del 10% en peso se observó una caída importante en la tasa de conversión, alcanzando un punto mínimo al depositar una carga de ZnS equivalente al 80% en peso. En este sentido, se probó una heteroestructura en la que el ZnS fungiese como soporte de BiOBr; este último con una carga del 10% en peso (190-Zn). Sin embargo, como puede observarse en la Figura 3.17, esta es la heteroestructura que exhibió el más pobre desempeño en la degradación de ibuprofeno. Este comportamiento se explica por la inactividad del ZnS bajo luz visible, por lo que

usar a este semiconductor como base de la heteroestructura lleva a una estrepitosa caída en la fotoactividad del composito bajo irradiación con luz visible.

En contraste, al depositar cargas de ZnS menores al 10% en peso se observó una clara mejora en la tasa de remoción fotocatalítica de ibuprofeno, siendo 2% m/m (2-Zn) el valor de carga óptima para este sistema. Nuevamente se observó una caída en la actividad fotocatalítica al disminuir la carga depositada de ZnS.

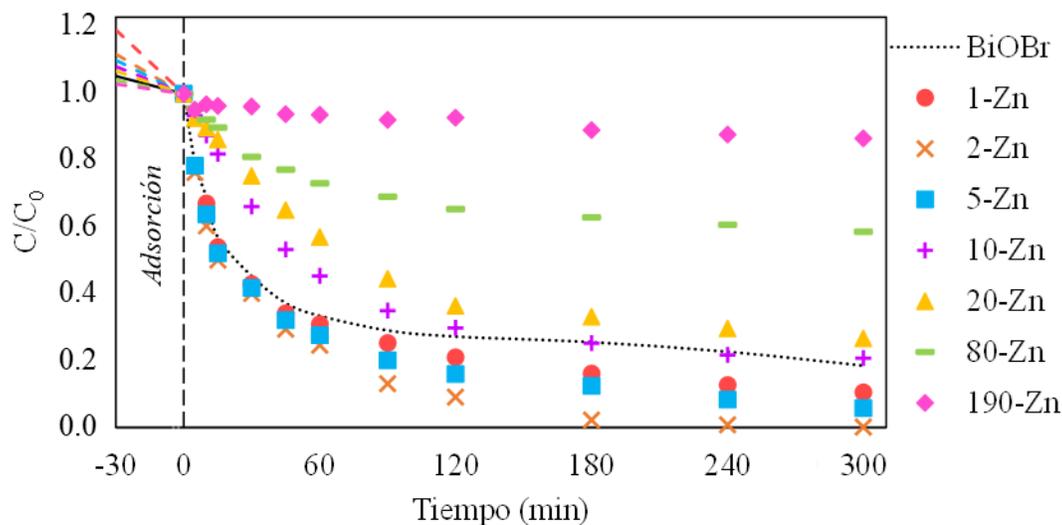


Figura 3.17. Cinéticas de degradación de ibuprofeno empleando la heteroestructura ZnS/BiOBr con diferentes cargas de ZnS.

En el caso de la heteroestructura Bi₂S₃/BiOBr, las cinéticas de degradación (Figura 3.18) mostraron que al emplear cargas superiores al 20% en peso (20-Bi) la eficiencia fotocatalítica disminuyó, aunque vale la pena mencionar que esta caída no fue tan pronunciada como en el caso del material híbrido ZnS/BiOBr. Al igual que en el caso anterior, se probó la heteroestructura BiOBr/Bi₂S₃, con una carga de 10% en peso de BiOBr sobre microesferas de Bi₂S₃ (190-Bi). En esta cinética se pudo observar una mayor disminución en la eficiencia del proceso fotocatalítico, siendo visiblemente menor que la alcanzada al usar las microesferas de BiOBr sin modificar, e incluso inferior a la obtenida con la heteroestructura 80-Bi. No obstante, cabe mencionar que la remoción de ibuprofeno mejoró respecto a la alcanzada con el material Bi₂S₃ puro, pero fue menor a la conseguida con el Bi₂S₃ modificado en superficie con nanopartículas metálicas de oro. El efecto observado para altas cargas de Bi₂S₃ puede deberse a dos fenómenos: 1) el apantallamiento del BiOBr por la presencia de un material con la capacidad de absorber en toda la región visible del espectro, por lo que muy pocos fotones llegan a

ser asimilados por el BiOBr; y, 2) la rápida recombinación de los portadores de carga generados en las microesferas de Bi₂S₃.

Al probar cargas de Bi₂S₃, inferiores al 20% en peso se obtuvo una progresiva mejora de la actividad fotocatalítica (Figura 3.18), encontrando el valor de carga óptima en 5% en peso. Cabe destacar que, al emplear a esta heteroestructura, se alcanzó el 100% de degradación de ibuprofeno tras 3 h de irradiación. Cuando la carga de Bi₂S₃ fue inferior a la óptima (2-Bi), una disminución importante en la tasa de degradación de ibuprofeno fue registrada.

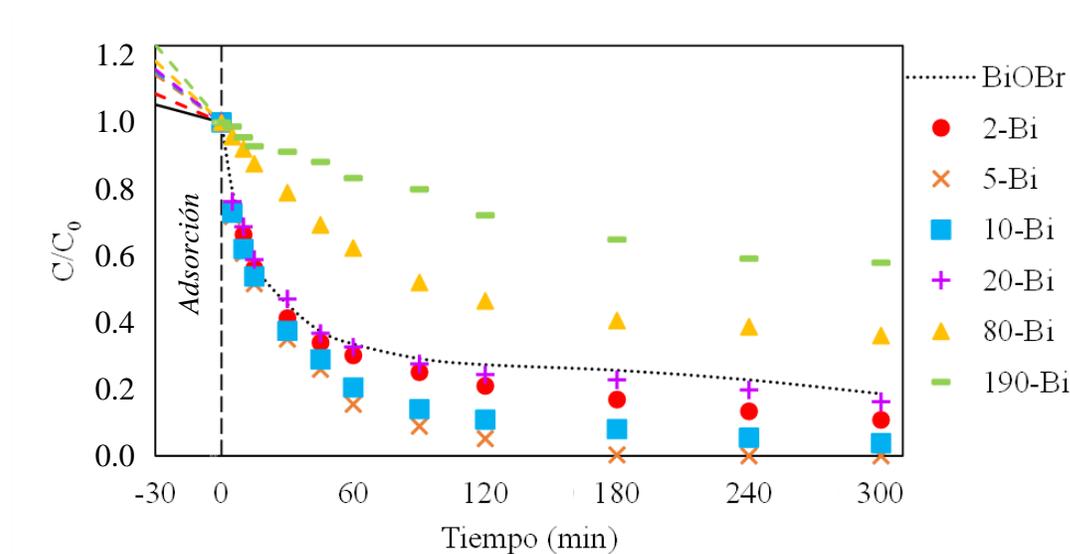


Figura 3.18. Cinéticas de degradación de ibuprofeno empleando a la heteroestructura Bi₂S₃/BiOBr, con diferentes cargas de Bi₂S₃ bajo irradiación con luz visible.

La carga óptima obtenida para el Bi₂S₃ fue superior a la determinada para la heteroestructura ZnS/BiOBr. Esto puede deberse a que la interacción entre los semiconductores BiOBr y Bi₂S₃ permite una mayor movilidad de los portadores de carga entre los componentes, contrario a lo que ocurre con el compuesto ZnS/BiOBr. Adicional a ello, influye la capacidad del Bi₂S₃ de ser activado bajo irradiación con luz visible, a diferencia del ZnS. Además, el Bi₂S₃ posee una mayor área superficial y presentó una alta eficiencia de adsorción de ibuprofeno. Todo ello contribuyó a la mejora en la actividad fotocatalítica del material híbrido.

Por otro lado, como se mencionó en la caracterización por HR-TEM, existe evidencia de la presencia de Bi₂S₃ en la interface de la heteroestructura ZnS/BiOBr, por lo que los electrones foto-formados migrarían en primera instancia a través de la capa de Bi₂S₃, para después llegar al ZnS y, como ya se ha mencionado, la recombinación de los portadores de carga en el Bi₂S₃ ocurre rápidamente, lo que dificultaría el flujo de los foto-electrones hacia el semiconductor ZnS. El uso de nanopartículas de

metales nobles podría fomentar el transporte electrónico entre los semiconductores, a la vez que previene la recombinación de los portadores de carga en la interface semiconductor-semiconductor.

3.4 Heteroestructuras ternarias

Como se mencionó en la sección 1.5.3, la implementación de un mediador electrónico en estado sólido en la heterounion de dos semiconductores puede incrementar la actividad fotocatalítica del material híbrido, al contribuir en la separación de los portadores de carga y ayudar al flujo de los fotoelectrones de un semiconductor a otro. Para la construcción de las heteroestructuras con nanopartículas metálicas de oro como mediador electrónico se seleccionó como soporte a las microesferas de BiOBr. Las cargas de los sulfuros metálicos soportadas sobre el oxihaluro fueron 2% en peso para ZnS y de 5% en peso para Bi₂S₃. Para ambas heteroestructuras, la carga de nanopartículas de Au⁰ se mantuvo en 0.5% en peso, depositado sobre el sulfuro metálico. La caracterización de las heteroestructuras ternarias, así como las modificaciones logradas por la inclusión de nanopartículas metálicas de oro, se discuten a continuación. De igual forma se compara la actividad fotocatalítica lograda por las heteroestructuras ternarias con lo observado para las heteroestructuras semiconductor-semiconductor.

3.4.1 Determinación de especies químicas por XPS

En primera instancia, la determinación de los elementos que componen a las heteroestructuras se basó en la obtención de los espectros XPS de baja resolución (ANEXO IV). Estos espectros resultaron prácticamente idénticos al obtenido para el material BiOBr, ya que este componente se encuentra en mayor proporción en el composito. La señal característica del sulfuro 2*p* no pudo ser identificada, debido a su traslape con la señal de bismuto 4*f*, la cual es mucho más intensa. No obstante, para las heteroestructuras con ZnS fue posible observar la señal 2*p* del zinc. Por otro lado, la señal de identificación del oro se vio enmascarada por las señales de zinc 3*p*, en el caso de la heteroestructura ZnS/Au/BiOBr. Esto mismo ocurrió para la heteroestructura Bi₂S₃/Au/BiOBr, en donde la señal de bismuto resta intensidad a la de Au.

Los espectros XPS de alta resolución en la ventana de Au 4*f* (Figura 3.19) mostraron una notable señal de ruido, debido a la presencia de los átomos de bismuto y zinc; adicional a ello, la baja carga del metal hizo difícil la identificación de su señal, imposibilitando determinar la contribución de especies oxidadas de oro a la señal principal. En el espectro de la muestra de Bi₂S₃/Au/BiOBr se logró distinguir el doblete típico de la señal de oro, en tanto que para el material ZnS/Au/BiOBr esto resultó imposible. Lo anterior puede atribuirse a que la señal de zinc 3*p* se encuentra en la misma región de la señal de Au, con una intensidad relativa mucho menor que la del bismuto. Así mismo, la carga de

Au/ZnS depositada sobre el BiOBr es muy baja, 0.5% en peso del ZnS depositado (2% m/m sobre BiOBr), por lo que la concentración de oro se encontró muy por debajo del límite de detección del método de medición. Con la finalidad de comprobar la presencia de oro en las heteroestructuras ternarias, se realizó un análisis de EDS, en el cual se aprecia la señal correspondiente a la serie M del oro. Estos resultados se muestran en el ANEXO V.

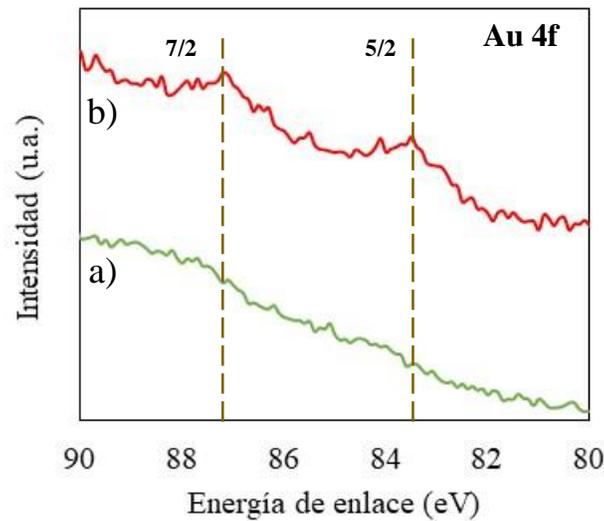


Figura 3.19. Espectros XPS de alta resolución de oro 4f en las heteroestructuras a) ZnS/Au/BiOBr y b) Bi₂S₃/Au/BiOBr.

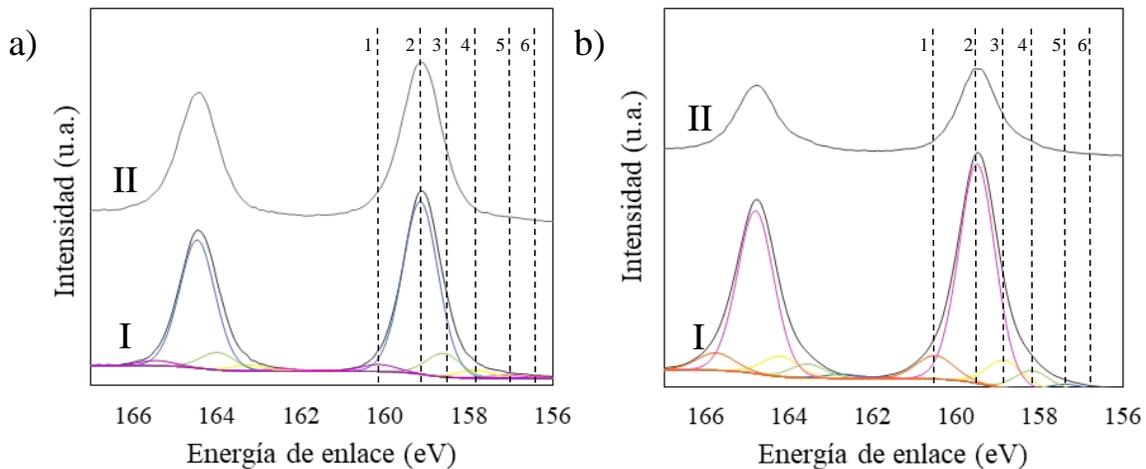


Figura 3.20. Espectros XPS de alta resolución de bismuto 4f en las heteroestructuras a) 2-Zn (I) y (Au)2-Zn, y b) 5-Bi (I) y (Au)5-Bi (II).

La Figura 3.20 muestra los espectros XPS de alta resolución correspondientes al bismuto 4f y sulfuro 2p. Como puede observarse, la señal de bismuto 4f se sobrepone por completo con la señal de sulfuro 3p, lo cual se ve incrementado por la baja concentración del sulfuro metálico en las muestras. Sin

embargo, el ancho del pico de bismuto 4*f* sugiere la presencia de dos especies más, seguramente provenientes de la señal de sulfuro 3*p*.

Las especies identificadas, así como su concentración relativa se muestran en la Tabla 3.5. Como puede observarse, la mayor concentración corresponde a bismuto relacionado con Bi₂O₃. Esto se debe a que, de manera general, los oxihaluros de bismuto son óxido de bismuto (III) dopados con átomos de haluros, los cuales sustituyen al oxígeno en la red cristalina.

Tabla 3.5. Concentración relativa de las especies identificadas en la ventana de energía correspondiente a bismuto 4*f* en las heteroestructuras ternarias.

Especie encontrada	% de concentración relativa de especie identificada			
	2-Zn	(Au)2-Zn	5-Bi	(Au)5-Bi
Bi ₂ (SO ₄) ₃ •H ₂ O	3.3	6.3	8.2	5.7
Bi ₂ O ₃	79.6	78.5	73.9	73.1
Bi-Br (BiOBr)	10.6	8.7	9.1	8.5
Bi ₂ S ₃	3.6	3.5	5.9	8.1
Bi ⁰	2.1	1.8	2.4	3.2
Bi-OH (Bi ³⁺)	0.9	1.3	0.6	1.4

La siguiente especie en orden de concentración es la correspondiente al enlace Bi-Br del compuesto BiOBr. La concentración relativa no es estequiométrica respecto a la especie Bi₂O₃, pues el enlace entre bismuto y bromo es de menor energía, al estar unidos mediante fuerzas débiles de van der Waals, comparado con el enlace covalente entre bismuto y oxígeno.

Cabe señalar que en el análisis de todas las muestras se notó la presencia de Bi₂S₃, confirmando la formación de esta especie en los materiales híbridos con ZnS, como se observó en las micrografías de HR-TEM. Además, se identificó la especie Bi₂(SO₄)₃•H₂O, que permite suponer la reacción entre el sulfuro y el oxígeno terminal en la superficie del soporte BiOBr. Debido a ello, la concentración de bismuto unido a hidroxidos resultó ser baja, cuando en óxidos metálicos se reporta una alta concentración de estas especies en la superficie [191,192]. Lo anterior es de esperarse, ya que la unión entre dos óxidos metálicos suele ocurrir por la interacción entre los oxígenos terminales del primero con el metal del segundo. Sin embargo, en este caso, la unión de un óxido ternario con un sulfuro metálico favorece la formación del enlace Bi-S en detrimento de otras uniones, como Zn-O.

3.4.2 Absorción de luz UV-visible por las heteroestructuras ternarias

Con el fin de evaluar los cambios en el espectro de absorción de luz, se obtuvieron los espectros correspondientes a las heteroestructuras binarias y ternarias, los cuales a su vez fueron comparados con los espectros de absorción de los semiconductores puros. Los espectros de absorción de las

heteroestructuras binarias y ternarias se muestran en la Figura 3.21a. En ellos se puede observar que los composites sin mediador electrónico cuentan con una absorción similar a la del BiOBr puro, lo que da cuenta de la prevalencia del soporte en la heteroestructura. Para el material que contiene ZnS, el límite de absorción se desplazó hacia longitudes de onda mayores, comparado a lo observado para el ZnS puro. Ello evidencia que la combinación de un semiconductor de amplio valor de banda prohibida con otro semiconductor capaz de absorber luz visible genera un composite con una mayor capacidad de absorción de luz visible [87]. En lo que respecta a la heterounión que contiene Bi₂S₃, se observó un corrimiento del límite de absorción hacia el azul, con respecto al Bi₂S₃ puro. Por su parte, la heteroestructura ternaria Bi₂S₃/Au/BiOBr presentó el borde de absorción en los 500 nm.

Para los materiales con nanopartículas de Au⁰ fue posible notar una modesta señal en la región de 500 a 550 nm, la cual se asocia a la RSP. No obstante, su baja concentración de las nanopartículas de oro impide que esta señal sea más intensa.

La energía de banda prohibida fue determinada para las diferentes heteroestructuras utilizando la aproximación de Kubelka-Munk (Figura 3.21b). La heterounión ZnS/BiOBr requiere una energía de 3.32 eV para su activación, valor que, aunque menor a lo obtenido para el ZnS puro, no es suficiente para la foto-activación del composite bajo irradiación con luz visible. Por otro lado, la energía de banda prohibida del composite Bi₂S₃/BiOBr fue prácticamente la misma que el valor encontrado para la foto-activación del BiOBr puro. En contraste, se observó una importante disminución de la energía de banda prohibida para las heteroestructuras que contienen nanopartículas metálicas como mediador electrónico, un efecto asociado a la expresión de la RSP [126].

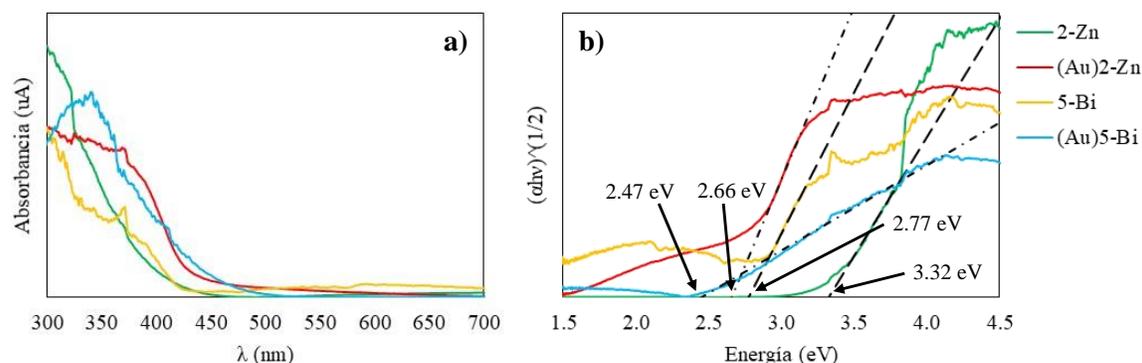


Figura 3.21. a) Espectros de absorción de las heteroestructuras binarias y ternarias, y b) determinación de E_g mediante la aproximación de Kubelka-Munk

A partir de esta evidencia es posible aseverar que la mejora en la eficiencia fotocatalítica presentada por las heterouniones semiconductor-semiconductor se debe principalmente a la separación de los portadores de carga, más que a un corrimiento del límite de absorción hacia la región del visible. En

tanto que para las heteroestructuras ternarias, la presencia de las nanopartículas metálicas de oro contribuye a una mayor absorción de la luz visible.

3.4.3 Producción de radicales hidroxilos por las heteroestructuras

Como ya se ha mencionado, los semiconductores basados en bismuto no son capaces de generar radicales hidroxilos tras su foto-activación en virtud del bajo potencial de oxidación de su banda de valencia, así como la participación en la construcción de ésta del orbital $2s$ del bismuto [102]. Sin embargo, se ha reportado que la heterounión con otros semiconductores puede considerablemente incrementar la producción de especies $\cdot\text{OH}$ en el proceso fotocatalítico [193,194]. La producción de radicales $\cdot\text{OH}$ fue evaluada para las heteroestructuras binarias y ternarias, cuyos resultados fueron comparados con la producción de $\cdot\text{OH}$ alcanzada por los materiales puros y modificados en superficie con nanopartículas de oro.

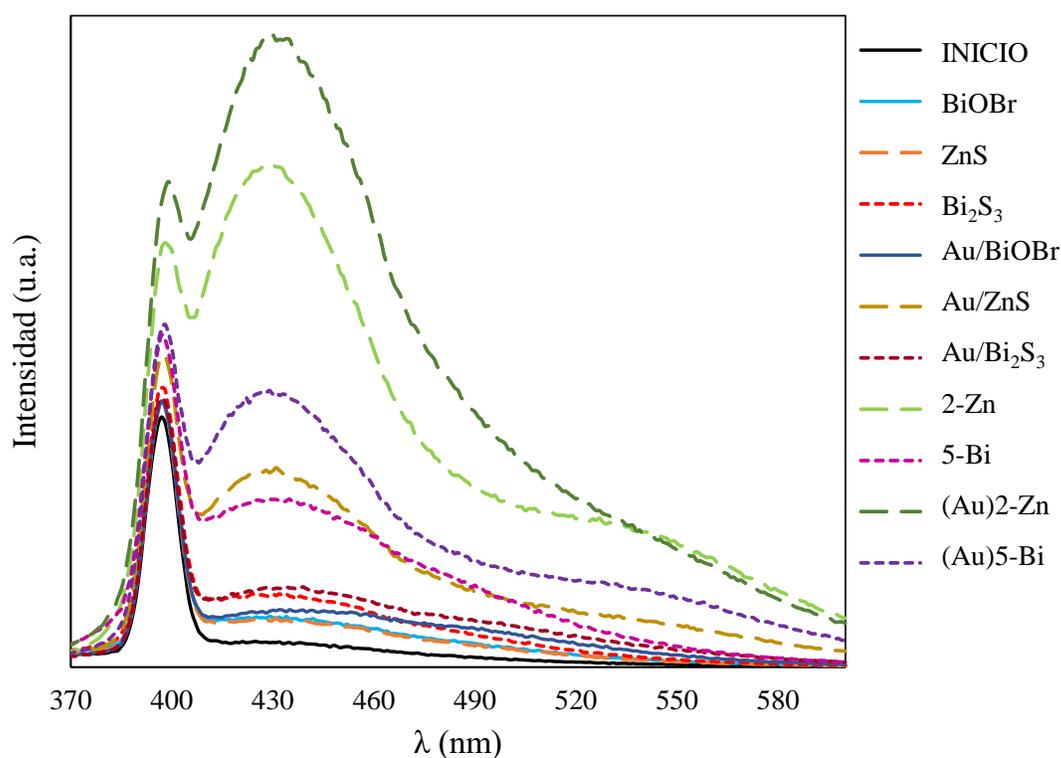


Figura 3.22. Espectros de fluorescencia del ácido hidroxi-ter-ftálico para determinar la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ por los distintos fotocatalizadores bajo irradiación visible.

En la Figura 3.22 se muestran los espectros de fluorescencia, obtenidos de la reacción de las especies $\cdot\text{OH}$ con el ácido ter-ftálico, al emplear a los diferentes fotocatalizadores tras una hora de irradiación con luz visible. Como puede observarse, los semiconductores basados en bismuto no produjeron

radicales $\cdot\text{OH}$, mientras que el ZnS, al ser inactivo bajo luz visible, tampoco fue capaz de producir a estas especies. Por otro lado, al depositar nanopartículas metálicas de oro en la superficie de los semiconductores se observaron dos efectos. Por un lado, los materiales basados en bismuto no incrementan de forma sustancial la generación de especies $\cdot\text{OH}$, mientras que, el material Au/ZnS mostró un importante aumento en la generación de radicales $\cdot\text{OH}$.

Las heteroestructuras denotaron una mayor producción de radicales $\cdot\text{OH}$, dando cuenta de la actividad cooperativa entre los dos semiconductores. En este sentido, los materiales híbridos que contienen nanopartículas de oro mostraron una mayor capacidad para generar $\cdot\text{OH}$ que sus contrapartes sin oro. Incluso, es posible apreciar como el espectro correspondiente a la heteroestructura (Au)2-Zn cambia drásticamente en comparación con su símil sin nanopartículas de Au^o.

Es importante señalar que la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ alcanzada por los materiales obtenidos en este trabajo es modesta en comparación con lo mostrado por otros semiconductores, por ejemplo el TiO₂ [195]. Por ello, aun con lo observado en la determinación de especies $\cdot\text{OH}$, es posible que la degradación de ibuprofeno ocurre principalmente por reacción con los foto-huecos y el radical $\cdot\text{O}_2^-$.

3.4.4 Modificación en el área superficial específica en las heteroestructuras ternarias

Del mismo modo que para las microesferas de los materiales puros, las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas para las heteroestructuras binarias y ternarias pueden ser clasificadas como tipo IV, las cuales corresponden a sólidos mesoporosos con ciclo de histerismo H3 y con una distribución de diámetro de poro entre 2 y 50 nm (ANEXO II).

Tabla 3.6. Resumen y comparación del área superficial específica y tamaño de poro para los semiconductores y las heteroestructuras obtenidas.

Material	Sin nanopartículas metálicas de Au		Con nanopartículas metálicas de Au	
	Área superficial específica (m ² /g)	Diámetro promedio de poro (nm)	Área superficial específica (m ² /g)	Diámetro promedio de poro (nm)
BiOBr	31.37	8.95	25.77	7.93
ZnS	8.22	29.37	8.60	25.98
Bi₂S₃	15.55	35.12	19.10	27.63
2-Zn	14.95	13.96	15.91	13.55
5-Bi	15.95	17.35	15.30	14.09

El área superficial específica de las heteroestructuras resultó menor que lo obtenido para las microesferas de BiOBr (Tabla 3.6), siendo de alrededor de 15 m²/g para los compositos, frente a los 31.37 m²/g que exhibió el soporte. Esta disminución en el área superficial fue más pronunciada a lo

observado al depositar nanopartículas metálicas de oro sobre los semiconductores. Dicho efecto podría deberse al tamaño micrométrico de las estructuras depositadas. En otros estudios se ha observado que una carga superior al 1% de nanopartículas metálicas, con un tamaño promedio de 15 nm, puede disminuir el área superficial del soporte hasta en un 50% [165,170]. Esto se debe a que el material depositado ocupa una importante cantidad de los sitios activos de adsorción, e incluso puede bloquear los poros en el soporte [84,126].

En lo que respecta al diámetro de poro, este incrementa de 8.95 nm en las microesferas de BiOBr, a un promedio de 15 nm en las heteroestructuras. Esto se debe a que los sulfuros metálicos también son materiales porosos, con un tamaño de poro mayor al mostrado por las microesferas de BiOBr. Sin embargo, esto no logra compensar la superficie ocupada, por lo que el área superficial se ve menguada. Esta reducción en área superficial específica puede tener un impacto negativo en el desempeño fotocatalítico del material heteroestructurado, al ser la adsorción el primer paso en la fotocatalisis heterogénea.

La adsorción de ibuprofeno sobre los fotocatalizadores heteroestructurados fue evaluada y comparada con lo obtenido para los soportes inalterados y modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro. Como puede observarse en la Figura 3.23, las heteroestructuras binarias y ternarias mostraron una mayor capacidad de adsorción de ibuprofeno. En el caso de las heteroestructuras semiconductor-semiconductor, los calcógenos metálicos poseen una mayor capacidad de adsorción que el soporte, por lo que se puede intuir una interacción cooperativa entre los materiales; es decir, el ibuprofeno puede adsorberse en cualquiera de los dos materiales.

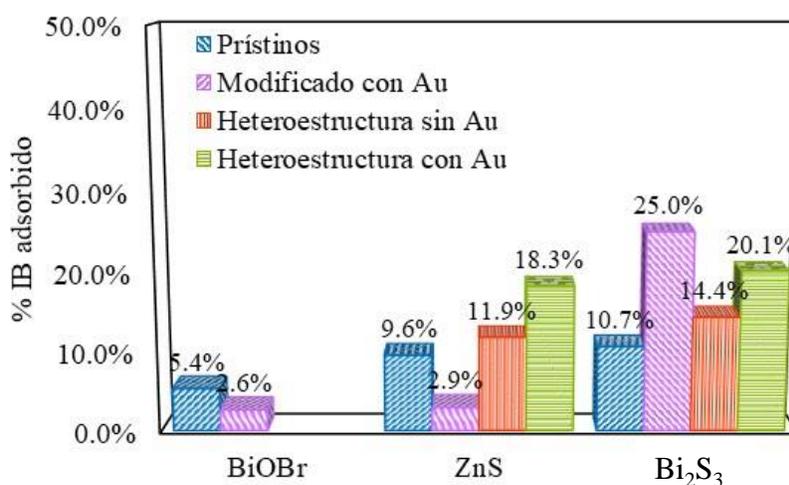


Figura 3.23. Tasas de adsorción de ibuprofeno tras 5 h de contacto con los fotocatalizadores.

De la misma forma, la presencia de nanopartículas metálicas en la heteroestructura contribuyó positivamente a la adsorción de ibuprofeno sobre el fotocatalizador. En el caso del Bi_2S_3 , este efecto es evidente, dado que el depósito de nanopartículas metálicas de oro sobre el Bi_2S_3 incrementó considerablemente la tasa de adsorción de la molécula orgánica, superando lo alcanzado por cualquier otro material. De este modo, se puede inferir que la especie $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ es responsable de la elevada capacidad de adsorción del material $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Au}/\text{BiOBr}$. De manera similar, en el caso de las heteroestructuras $\text{ZnS}/\text{Au}/\text{BiOBr}$ y ZnS/BiOBr se observa un incremento en la tasa de adsorción de ibuprofeno en comparación con las microesferas de BiOBr inalteradas. Contrario a lo observado para el material $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{S}_3$, la eficiencia de adsorción del ZnS decae al depositar nanopartículas metálicas de oro. Siendo este el caso, el incremento en la tasa de adsorción registrado para las heteroestructuras ZnS/BiOBr y $\text{ZnS}/\text{Au}/\text{BiOBr}$ (Figura 3.23) puede ser explicado por la fractura de las microesferas de ZnS durante la síntesis de los compositos, lo cual incrementaría la densidad de sitios activos de adsorción expuestos y con ello, la eficiencia de adsorción de ibuprofeno.

Con base en lo anterior, se entiende que la heterounión entre el BiOBr y los calcogenuros metálicos resulta en un efecto sinérgico en términos de la adsorción de ibuprofeno, el cual se ve incrementado al adicionar nanopartículas metálicas. Este factor puede ser determinante en la eficiencia fotocatalítica, ya que implica un mayor número de sitios activos de adsorción en la superficie del catalizador en donde ibuprofeno entra en contacto con los portadores de carga.

3.4.5 Comparación del rendimiento fotocatalítico de las diferentes heteroestructuras

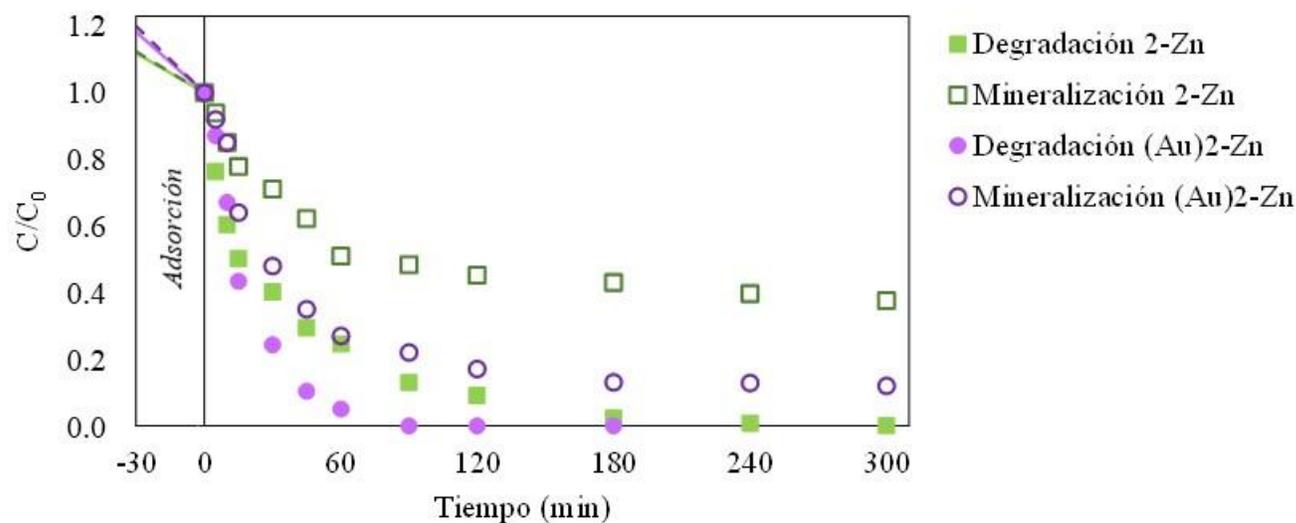


Figura 3.24. Comparación de las cinéticas de degradación y mineralización de ibuprofeno utilizando las heteroestructuras ZnS/BiOBr y $\text{ZnS}/\text{Au}/\text{BiOBr}$.

Los resultados de las pruebas de degradación y mineralización de ibuprofeno empleando a las heteroestructuras ternarias mostraron un incremento en la remoción de la molécula respecto a lo obtenido con las heterouniones semiconductor-semiconductor. En la Figura 3.24 se muestran las cinéticas de degradación y mineralización de ibuprofeno obtenidas para las heteroestructuras con ZnS. El rendimiento fotocatalítico de la heteroestructura ternaria, se observa una completa degradación de ibuprofeno después de 90 min de irradiación con luz visible, junto con una tasa de mineralización del 88%. Ello equivale a un aumento del 22% en la degradación y de 25.5% en la mineralización, comparado con aquello obtenido con el composito binario ZnS/BiOBr.

Las cinéticas de degradación y mineralización de ibuprofeno obtenidas mediante las heteroestructuras con Bi_2S_3 se muestran en la Figura 3.25. Nuevamente, se observó un incremento en la degradación y mineralización de ibuprofeno al emplear a las heteroestructuras ternarias. La completa degradación de la molécula modelo se alcanzó tras 90 min de irradiación con luz visible, siendo la cinética de degradación más pronunciada que la obtenida para el material ZnS/Au/BiOBr, pues tras 45 min de irradiación la concentración del compuesto se redujo hasta menos del 1%. Por otro lado, la mineralización alcanzó el 95% tras de 5 h de reacción. Ello equivale a un incremento del 16%, respecto a lo alcanzado con la heteroestructura sin nanopartículas de oro. De esta manera, material $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Au/BiOBr}$ resultó la heterounión más eficiente para la remoción fotocatalítica de ibuprofeno en agua irradiada con luz visible.

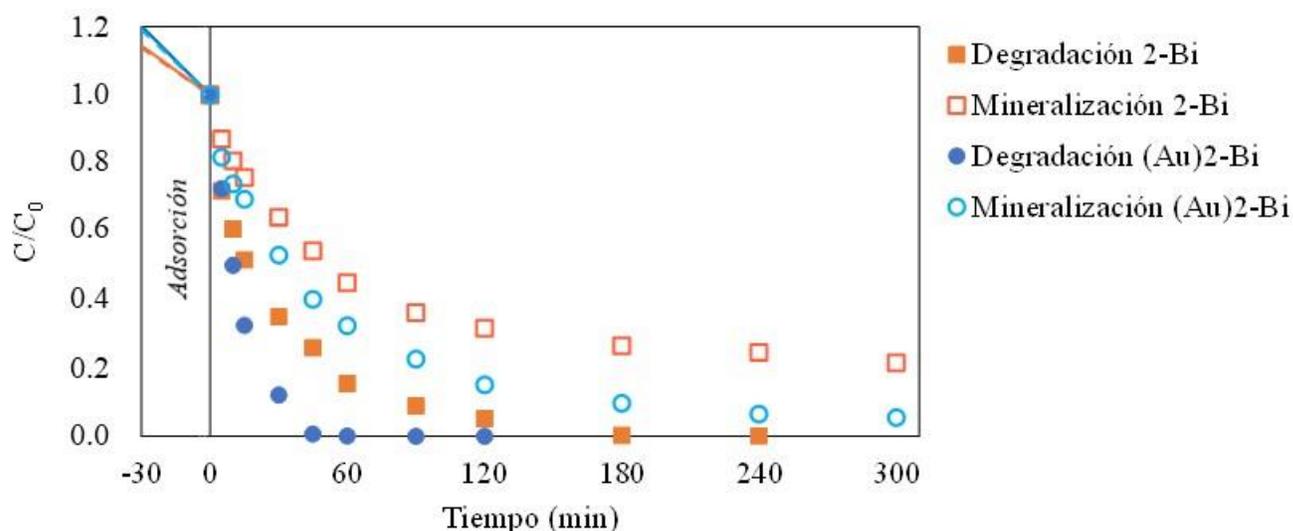


Figura 3.25. Comparación de las cinéticas de degradación de ibuprofeno utilizando las heteroestructuras $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$ y $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Au/BiOBr}$.

A manera de resumen, en la Tabla 3.6 se muestran los porcentajes de remoción de la molécula modelo ibuprofeno alcanzada tras 5 horas, para los materiales óptimos aquí planteados. Lo anterior, tanto en presencia de luz, es decir, la degradación y mineralización al finalizar la reacción fotocatalítica, así como en ausencia de luz, que nos arroja información de la adsorción de la molécula en los materiales. Cabe señalar que el porcentaje de degradación fue determinado después de considerar la adsorción de la molécula. Para ello, se dejó la disolución con la molécula modelo y el semiconductor cierto tiempo en obscuridad, previo a encender la fuente de luz. El tiempo dado fue de 30 minutos, ya que las cinéticas de adsorción de los materiales llegan a un máximo en ese tiempo o menos, igualmente, ese máximo se sostiene con variaciones mínimas durante el resto del ensayo de adsorción, debido a una ocupación completa de los sitios activos del material. Esto es cierto para todos los materiales exceptuando el Bi_2S_3 y éste mismo modificado con nanopartículas metálicas de oro, en cuyo caso el tiempo para alcanzar el máximo de adsorción ocurrió después de 60 minutos, como se observó en la Figura 3.9, en la sección 3.2.6.

Tabla 3.7. Resumen y comparación del área superficial específica, adsorción y actividad fotocatalítica para los semiconductores y heteroestructuras óptimas.

Material	Área superficial específica (m^2/g)	Adsorción %	Degradación %	Mineralización %
BiOBr	31.37	5.4	81.4	65.1
Au/BiOBr	25.77	2.6	74.1	57.0
ZnS	8.22	9.6	4.5	0.0
Au/ZnS	8.60	2.9	17.9	0.0
Bi_2S_3	15.55	10.7	30.3	7.5
Au/Bi_2S_3	19.10	25.0	52.2	22.7
ZnS/BiOBr	14.95	11.9	99.9	62.5
ZnS/Au/BiOBr	15.91	18.3	100.0	88.0
Bi_2S_3/BiOBr	15.95	14.4	100.0	78.5
Bi_2S_3/Au/BiOBr	15.30	20.1	100.0	94.5

Asimismo, se presentan las áreas superficiales de los materiales (Tabla 3.7), con la finalidad de discernir si existe una correlación entre la adsorción lograda por el semiconductor y la remoción por efecto de la degradación fotocatalítica del contaminante. Así, en primera instancia pareciera que el área superficial no tiene una relación con la capacidad de adsorción del semiconductor, pues, como puede observarse, los materiales con mayor área superficial, BiOBr y Au/BiOBr, con 31.37 y 25.77 m^2/g respectivamente, presentan una baja adsorción, en comparación con Bi_2S_3 y su par modificado en superficie con nanopartículas metálicas con un área superficial de 15.55 y 19.10 m^2/g , mostrando el doble de adsorción en el primer caso, y 5 veces más adsorción en el segundo caso. Mientras que

las heteroestructuras mostraron áreas superficiales similares entre sí, pero no así en la adsorción, siendo aquellas con nanopartículas metálicas de oro las que mostraron un mayor porcentaje de adsorción. Este último caso, con las heteroestructuras, es donde se observa que una mayor adsorción se relaciona con un incremento en la remoción de la molécula modelo. Sin embargo, como ya se ha mencionado antes, esta mejoría puede ser atribuida al factor colaborativo de las nanopartículas metálicas, respecto a los compositos binarios.

3.4.6 Propuesta del posicionamiento de bandas en las heteroestructuras

Para dar validez a las propuestas sobre la movilidad de los portadores de carga en las heteroestructuras binarias y ternarias, los niveles energéticos correspondientes a las bandas de valencia y de conducción de los semiconductores fueron determinadas, proponiendo con esta información un esquema de bandas para cada composito. Las bandas de conducción de los semiconductores puros se pueden calcular empleando la Ecuación 3.4 [146,168,196].

$$E_{BC} = X + E_0 - \frac{1}{2}E_g \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Donde E_{CB} es la energía del orbital molecular más bajo en la banda de conducción; X representa la electronegatividad absoluta (expresada como la media geométrica de la electronegatividad absoluta de los átomos que constituyen el semiconductor o bien, la media aritmética de la afinidad electrónica atómica y la primera energía de ionización de los átomos individuales); E_0 es la energía del electrón libre en la escala de hidrógeno (-4.5 eV); y, E_g corresponde a la energía de banda prohibida determinada por la aproximación de Kulbelka-Munk.

Por otro lado, la energía del orbital molecular superior de la banda de valencia de los semiconductores se dedujo por vía de la Ecuación 3.5.

$$E_{BV} = E_{BC} + E_g \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Las estimaciones obtenidas se muestran en la Tabla 3.6. Cabe señalar que los valores de banda de conducción de los semiconductores son muy cercanos a los reportados en la literatura.

Tabla 3.7. Potencial de banda de valencia y banda de conducción de los semiconductores puros.

Material	Energía de banda prohibida (eV)	X absoluta (eV)	Energía de BC estimada	Energía de BV estimada	Energía de BV por XPS
BiOBr	2.82	6.31	0.40	3.22	3.20
ZnS	3.34	2.02	-1.23	2.11	1.95
Bi₂S₃	1.15	5.33	0.26	1.41	1.37

BV: banda de valencia; BC: banda de conducción

De manera paralela, el potencial de la banda de valencia de los semiconductores puros fue determinada gráficamente en los espectros de XPS de baja resolución. Dicha aproximación se muestra en la Figura 3.25, y como puede observarse, los valores de potencial son muy parecidos a los obtenidos a través de las Ecuaciones 3.4 y 3.5 (Tabla 3.6).

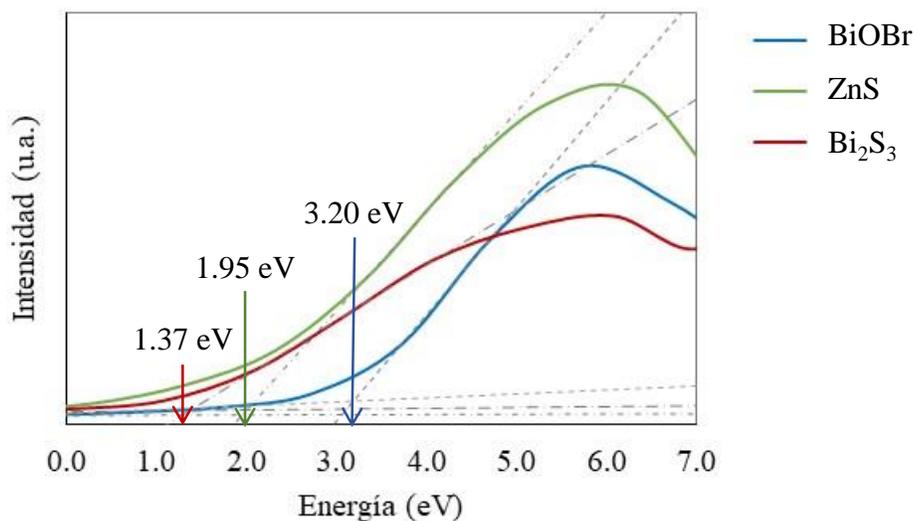


Figura 3.26. Determinación del potencial de banda de valencia por XPS para los semiconductores puros.

A partir de los valores registrados en la Tabla 3.8 se planteó el posible esquema de las bandas para las heteroestructuras binarias (Figura 3.26). De acuerdo con los niveles de energía estimados, para todos los casos, la ruta que seguirá un foto-electrón será desde la banda de conducción del BiOBr hacia la banda de valencia del sulfuro metálico. Al mismo tiempo, el sulfuro metálico formará pares hueco-electrón, siendo los primeros neutralizados por los foto-electrones provenientes del BiOBr. De esta manera se completa el camino estipulado para la formación de un esquema Z, en el cual se obtienen foto-huecos con el mayor potencial de oxidación y foto-electrones con alto potencial de reducción.

Para la heteroestructura Bi₂S₃/BiOBr (Figura 3.27a), los foto-electrones presentes en la banda de conducción del Bi₂S₃ fluyen hacia la banda de conducción del BiOBr, disminuyendo el potencial de reducción de estos foto-electrones. No obstante, este exceso de foto-electrones en la banda de conducción del BiOBr puede nuevamente migrar hacia la banda de valencia del Bi₂S₃. Este dinamismo de los foto-electrones podría contribuir a la estabilidad del material compuesto, al evitar que los foto-huecos se acumulen en el sulfuro metálico llevando a la foto-corrosión.

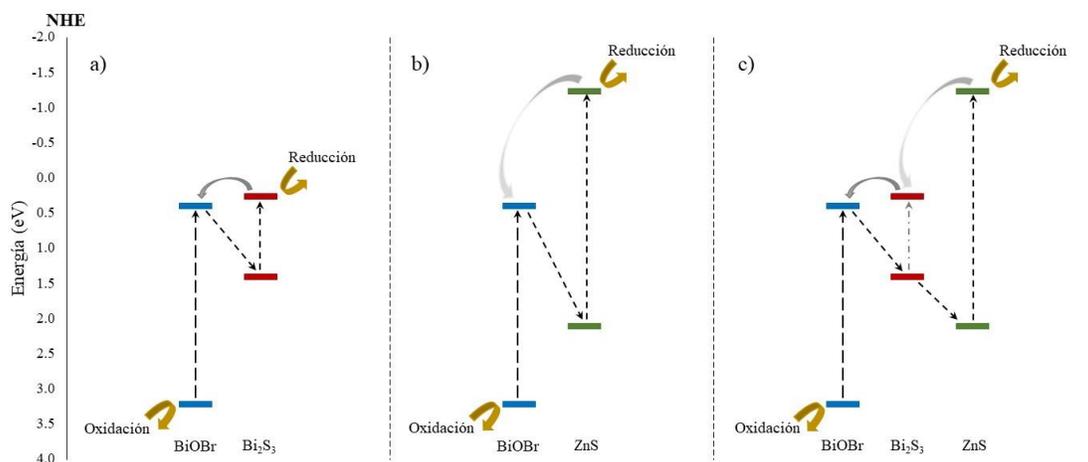


Figura 3.27. Esquema de bandas de las heteroestructuras a) $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$, b) ZnS/BiOBr y $\text{ZnS}/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$.

Para el caso de la heteroestructura con ZnS, se hace una propuesta inicial mostrada en la Figura 3.26b. En ella se muestra la posible migración de los foto-electrones desde la banda de conducción del ZnS hacia la banda de conducción del BiOBr. No obstante, no se debe dejar de lado que se cuenta con evidencia de la presencia de Bi_2S_3 en la heteroestructura ZnS/BiOBr. Debido a que el Bi_2S_3 se forma con la contribución de los átomos de bismuto en superficie del BiOBr y los sulfuros contenidos en el ZnS, es factible decir que el Bi_2S_3 se encuentra entre los dos semiconductores, formado una heteroestructura ternaria. De esta forma, se propone el diagrama de bandas mostrado en la Figura 3.26c para el compuesto ZnS/ Bi_2S_3 /BiOBr. En este esquema se observa que el Bi_2S_3 funciona como un mediador electrónico entre el BiOBr y el ZnS, el cual facilita el transporte de los electrones desde la banda de conducción del BiOBr hacia la banda de valencia del ZnS. De esta forma, la presencia de Bi_2S_3 contrarresta la recombinación de los portadores de carga en la interfase semiconductor-semiconductor, fomentando la separación de los portadores de carga.

Los foto-electrones con mayor potencial de reducción son obtenidos en la heteroestructura ZnS/BiOBr, por lo que la concentración de $\cdot\text{O}_2^-$ incrementaría. Esto puede explicar que esta heterounión exhiba una mayor capacidad para producir $\cdot\text{OH}$ en comparación a sus componentes unitarios. Sin embargo, la heterounión con ZnS no exhibe una mejor actividad fotocatalítica, lo cual se atribuye a la poca foto-actividad del ZnS bajo irradiación con luz visible; además, las microesferas de ZnS ocupan espacio en la superficie de las microesferas de BiOBr la absorción de fotones por parte del oxihaluro de bismuto. Ello ocurre aún con la formación concomitante del Bi_2S_3 , ya que este semiconductor se encuentra en la interfase ZnS/BiOBr, por lo que, al no tener la posibilidad de ser activado por la luz incidente, únicamente tiene la función de mediador electrónico. Otro aspecto que

abona a la baja reactividad de la heteroestructura ZnS/BiOBr es que el ZnS es un semiconductor de transición directa, por lo que es proclive a presentar una alta tasa de recombinación.

En la Figura 3.28 se observa que la función principal de las nanopartículas de Au⁰ es atraer a los fotoelectrones desde la banda de conducción del sulfuro metálico, funcionando como trampa de electrones que previene la recombinación de los portadores de carga. Además, en el caso del ZnS, la expresión de la RSP confiere al material el potencial para foto-activarse bajo luz visible. Esto explica la mejora en el rendimiento fotocatalítico de los materiales híbridos con nanopartículas metálicas de oro, respecto sus contrapartes binarias, aun cuando la transferencia de foto-electrones desde la banda de conducción del BiOBr hacia las nanopartículas de Au⁰ no ocurre de manera espontánea, como se observó en el apartado 3.2.6. De esta manera, y con los resultados obtenidos en las pruebas de fotocatalisis, se puede concluir que la adición de nanopartículas metálicas de oro a las heteroestructuras provee de un efecto benéfico en el rendimiento fotocatalítico, ya que permite una efectiva separación de los portadores de carga desde la banda de conducción de los sulfuros metálicos.

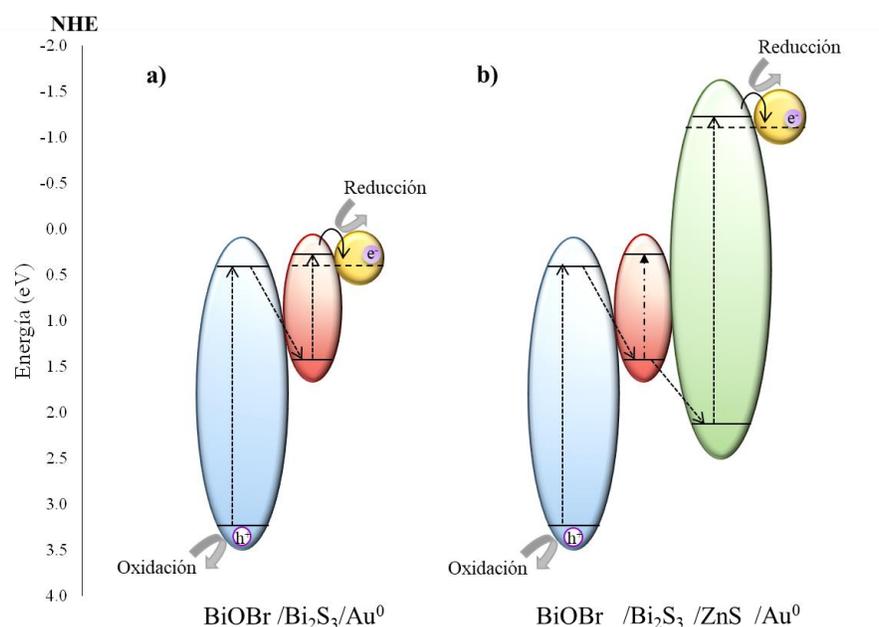


Figura 3.28. Esquema de bandas de las heteroestructuras a) $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Au}/\text{BiOBr}$ y b) $\text{ZnS}/\text{Au}/\text{BiOBr}$.

3.5 Rendimiento fotocatalítico en condiciones no ideales

Para concluir con la evaluación de la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras obtenidas, se realizaron ensayos de degradación fotocatalítica de ibuprofeno en agua de la llave. En este caso, se siguió, además de la degradación del contaminante, la mineralización de la materia orgánica total en el agua, lo cual incluye tanto al ibuprofeno adicionado como a la materia orgánica disuelta en el agua.

Para llevar a cabo estas pruebas se seleccionaron las heteroestructuras ternarias, ya que exhibieron mejor rendimiento fotocatalítico en condiciones ideales, *i.e.*, (Au)5-Bi y (Au)2-Zn.

Como se aprecia en la Figura 3.29, existe un decaimiento en la tasa de degradación de ibuprofeno para ambas heteroestructuras comparado a lo observado en los experimentos empleando agua pura. Esto puede atribuirse a la presencia de diferentes componentes disueltos en la matriz acuosa, los cuales compiten con la molécula modelo por los foto-huecos y las especies reactivas de oxígeno generadas. Estas especies incluyen a los carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, nitratos y haluros. La Tabla 3.7 presenta la caracterización química del agua de la llave empleada en los ensayos fotocatalíticos. De igual forma, la composición de la matriz impacta en la mineralización del compuesto, ello en virtud de que, además de las especies ya mencionadas, la presencia de materia orgánica disuelta entra en competencia con el ibuprofeno por los sitios activos de adsorción y por las especies oxidantes. Esta materia orgánica suele estar formada por ácidos húmicos y fúlvicos, y tiende a ser fácilmente degradable hasta la mineralización en el proceso de fotocatalisis [197]. Es por ello importante resaltar que las cinéticas de mineralización corresponden al carbón orgánico total de las muestras, con contribución de la materia orgánica disuelta y el ibuprofeno. Aun con estas limitantes, se alcanza una tasa de degradación del fármaco de 60% y 80%, y una mineralización del 25% y el 40% al emplear a las heteroestructuras (Au)2-ZnS y (Au)5-Bi, respectivamente.

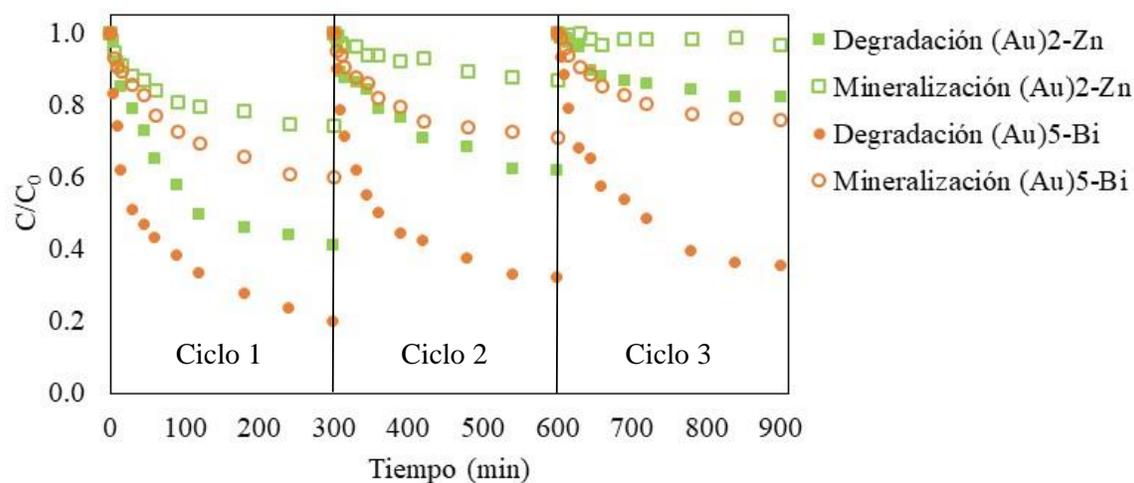


Figura 3.29. Cinéticas de degradación y mineralización de ibuprofeno en agua de la llave usando las heteroestructuras fotocatalíticamente más eficientes a lo largo de tres ciclos de reacción.

Por último, se evaluó la estabilidad de las heteroestructuras, realizando pruebas de la actividad fotocatalítica en tres ciclos consecutivos de reacción. En la Figura 3.29 se puede observar que para la heteroestructura (Au)2-ZnS, el rendimiento fotocatalítico del material disminuyó conforme aumenta

el número de ciclos de reacción. Para el segundo ciclo, el decaimiento en la eficiencia de degradación fue del 20% y en el tercer ciclo llegó hasta el 42%. Igualmente, la mineralización decayó del 25% obtenido inicialmente, a un 15% en el segundo ciclo, para finalmente obtener un 3% al finalizar el tercer ciclo. Esta disminución tan drástica en el rendimiento fotocatalítico puede ser consecuencia de la foto-descomposición de la heteroestructura, tanto del soporte como del ZnS, el cual se encuentra más expuesto. Incluso, fue posible apreciar un cambio de color en el material sólido: de azulado a gris oscuro, al finalizar el tercer ciclo de reacción. Esto indica que la heterounión adolece de estabilidad.

Tabla 3.7 Caracterización química del agua de la llave empleada en los ensayos fotocatalíticos.

Parámetro	Valor
pH	8.1 ± 0.1
Conductividad eléctrica (μS/cm)	3322
Carbono orgánico total (mg/L)	5.36 ± 0.05
Nitrógeno total (mg/L)	0.92 ± 0.05
Dureza (mg/L, como CaCO ₃)	138 ± 12
Cloro residual (mg/L)	1.12 ± 0.05
Cationes (mg/L)	
Na ⁺	30.4 ± 0.3
K ⁺	5.8 ± 0.1
Ca ²⁺	19.3 ± 0.1
Mg ²⁺	21.1 ± 0.4
Aniones (mg/L)	
HCO ₃ ⁻	142.4 ± 4.5
Cl ⁻	38.3 ± 0.3
NO ₃ ⁻	29.3 ± 0.4
SO ₄ ²⁻	36.2 ± 0.1

En el caso de la heteroestructura (Au)5-Bi, si bien existe una clara disminución en la eficiencia de degradación del ibuprofeno entre el primer y segundo ciclo, aunque el decaimiento es de solamente un 12% y se mantiene prácticamente estable tras el tercer ciclo de reacción. De igual forma, la mineralización alcanzada cae un 10% entre el primer y segundo ciclo y menos del 5% para el tercer ciclo. Esta disminución puede asociarse a la ocupación de sitios activos en la superficie del catalizador por los subproductos de la degradación.

Conclusiones

- El método de síntesis solvotermal utilizando agentes complejantes, como etilenglicol y tiourea, es adecuado para la obtención de los semiconductores BiOBr, ZnS y Bi₂S₃ con morfología de microesfera. Esto es de crucial importancia, ya que estas estructuras presentan propiedades que potencian la eficiencia fotocatalítica del material.
- De los tres semiconductores evaluados, las microesferas de BiOBr presenta una mayor actividad fotocatalítica en la degradación de ibuprofeno utilizando luz visible gracias a su band gap adecuado para su activación en luz visible y, al mismo tiempo, lo suficientemente amplio para disminuir la recombinación de los portadores de carga foto-generados.
- El método de depósito-precipitación, utilizando urea como agente basificante es efectivo para depositar nanopartículas metálicas de oro sobre microesferas de BiOBr, ZnS y Bi₂S₃. La variación en la temperatura y el tiempo de reacción favorece el depósito de nanopartículas bien dispersas de oro metálico, sin comprometer la estabilidad de los materiales de soporte. De la misma forma, el tratamiento térmico suave en atmósfera de aire es adecuado para la activación de las nanopartículas metálicas de oro sin modificar las propiedades de los materiales semiconductores que sirven como soporte.
- El depósito de nanopartículas metálicas de oro tuvo un impacto positivo en la actividad fotocatalítica en los materiales ZnS y Bi₂S₃, fungiendo como trampa de electrones y contribuyendo a la activación del ZnS en la zona de visible del espectro electromagnético. En el caso de las microesferas de BiOBr, el efecto de las nanopartículas metálicas fue en detrimento de la actividad fotocatalítica de material.
- La formación de las heteroestructuras semiconductor-semiconductor fue conseguida mediante el depósito del sulfuro metálico sobre las microesferas de BiOBr. Cargas bajas del sulfuro demostraron un importante incremento en la degradación fotocatalítica del antiinflamatorio ibuprofeno, siendo 2% y 5% en peso las cargas óptimas de ZnS y Bi₂S₃, respectivamente (2-Zn y 5-Bi).
- Las heterouniones ternarias semiconductor-conductor-semiconductor exhibieron un mayor rendimiento fotocatalítico que las heteroestructuras semiconductor-semiconductor, al alcanzar el 100% de la degradación de ibuprofeno en 90 y 60 min, utilizando (Au)2-Zn y (Au)5-Bi, respectivamente. Esto equivale a un 13% y 15% más en el mismo intervalo de tiempo respecto a la degradación alcanzada por las heteroestructuras sin nanopartículas de oro (2-Zn y 5-Bi).

- El incremento en la actividad fotocatalítica observada en las heteroestructuras ternarias se atribuye al efecto de las nanopartículas metálicas de oro sobre los sulfuros metálicos, y no a su participación en el transporte de electrones entre el BiOBr y el sulfuro metálico.
- El análisis de los potenciales de oxidación y reducción de los semiconductores permitió concluir que el acoplamiento de BiOBr con ZnS y Bi₂S₃ conduce a la obtención de heterouniones tipo esquemas Z.
- La presencia de Bi₂S₃ en la interfaz de las heteroestructuras con ZnS, demostrada por HR-TEM y XPS, puede funcionar como mediador electrónico, favoreciendo el transporte de electrones entre los semiconductores BiOBr y ZnS.

Perspectivas para futuros trabajos

- Realizar un estudio sobre el uso de diferentes agentes complejantes y condiciones de síntesis para obtener esferas nanométricas de los sulfuros metálicos.
- Probar la capacidad de diferentes nanopartículas de metales nobles depositados sobre BiOBr como trampa de electrones para extraer a los electrones foto-formados en la banda de conducción del semiconductor. Se propone el depósito de nanopartículas de Pt y Pd, ya que han sido reportados como potenciadores de la capacidad fotocatalítica de diversos semiconductores a base de bismuto.
- Contemplar la posibilidad de usar nanopartículas de Bi_2S_3 como mediador electrónico en heteroestructuras con semiconductores basados en bismuto y sulfuros metálicos.
- Ampliar el estudio de la eficiencia fotocatalítica del material (Au)5-Bi para degradar distintos compuestos orgánicos en agua, así como la inactivación microbiana y la producción de hidrógeno por el rompimiento de la molécula de agua.
- Inmovilizar el fotocatalizador sobre soportes en forma de película delgada para su utilización en sistemas de tratamiento de agua en condiciones dinámicas más cercanas a una planta real.
- Estudiar los cambios en el potencial de reducción de las heterouniones para producción de hidrógeno, la reducción de metales pesados en agua y/o el proceso de fotosíntesis artificial.
- Un estudio sistemático sobre la evaluación del potencial fotocatalítico de los diferentes oxihaluros de bismuto y sulfuros metálicos, así como las heteroestructuras formadas con estos semiconductores.

Referencias

- [1] WWAP, Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017. Aguas residuales: El recurso desaprovechado, Paris, 2017. http://cidta.usal.es/cursos/EDAR/modulos/Edar/unidades/LIBROS/logo/pdf/Aguas_Residuales_composicion.pdf.
- [2] S.A. Carmalin, E.C. Lima, Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 150 (2018) 1–17. doi:10.1016/j.ecoenv.2017.12.026.
- [3] G. Lofrano, J. Brown, Wastewater management through the ages: A history of mankind, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 5254–5264. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.07.062.
- [4] D. Chen, M. Sivakumar, A.K. Ray, Heterogeneous photocatalysis in environmental remediation, *Dev. Chem. Eng. Miner. Process.* 8 (2000) 505–550. doi:10.1002/apj.5500080507.
- [5] A. Gogoi, P. Mazumder, V.K. Tyagi, G.G.T. Chaminda, A.K. An, M. Kumar, Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review, *Groundw. Sustain. Dev.* 6 (2018) 169–180. doi:10.1016/j.gsd.2017.12.009.
- [6] C. Miège, J.M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, M. Coquery, Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants - Conception of a database and first results, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 1721–1726. doi:10.1016/j.envpol.2008.11.045.
- [7] M. Gómez, F. Plaza, G. Garralón, J. Pérez, M.A. Gómez, A comparative study of tertiary wastewater treatment by physico-chemical-UV process and macrofiltration-ultrafiltration technologies, *Desalination.* 202 (2007) 369–376. doi:10.1016/j.desal.2005.12.076.
- [8] R. Rosal, A. Rodríguez, J.A. Perdigón-Melón, M. Mezcuca, M.D. Hernando, P. Letón, E. García-Calvo, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O₃/H₂O₂ in a biotreated municipal wastewater, *Water Res.* 42 (2008) 3719–3728. doi:10.1016/j.watres.2008.06.008.
- [9] J. Wilkinson, P.S. Hooda, J. Barker, S. Barton, J. Swinden, Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field, *Environ. Pollut.* 231 (2017) 954–970. doi:10.1016/j.envpol.2017.08.032.
- [10] S.D. Richardson, M. Plewa, E. Wagner, R. Schoeny, D.M. DeMarini, Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research, *Mutat. Res. - Rev. Mutat. Res.* 636 (2007) 178–242. doi:10.1016/j.mrrev.2007.09.001.
- [11] M. Petrović, S. Gonzalez, D. Barceló, Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water, *Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 685–696. doi:10.1016/S0165-9936(03)01105-1.
- [12] S.D. Jojoa-Sierra, J. Silva-Agredo, E. Herrera-Calderon, R.A. Torres-Palma, Elimination of the antibiotic norfloxacin in municipal wastewater, urine and seawater by electrochemical

- oxidation on IrO₂ anodes, *Sci. Total Environ.* 575 (2017) 1228–1238. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.09.201.
- [13] R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poulios, M.A. Rodrigo, New perspectives for advanced oxidation processes, *J. Environ. Manage.* 195 (2017) 93–99. doi:10.1016/j.jenvman.2017.04.010.
- [14] R. Ahmad, Z. Ahmad, A.U. Khan, N.R. Mastoi, M. Aslam, J. Kim, Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 4143–4164. doi:10.1016/j.jece.2016.09.009.
- [15] O.M. Rodriguez-Narvaez, J.M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, E.R. Bandala, Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review, *Chem. Eng. J.* 323 (2017) 361–380. doi:10.1016/j.cej.2017.04.106.
- [16] S. Yang, P. Wang, X. Yang, G. Wei, W. Zhang, L. Shan, A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation, *J. Environ. Sci.* 21 (2009) 1175–1180. doi:10.1016/S1001-0742(08)62399-2.
- [17] J.E. Grebel, J.J. Pignatello, W.A. Mitch, Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6822–6828. doi:10.1021/es1010225.
- [18] M.M. Khan, S.F. Adil, A. Al-Mayouf, Metal oxides as photocatalysts, *J. Saudi Chem. Soc.* 19 (2015) 462–464. doi:10.1016/j.jscs.2015.04.003.
- [19] A.R. Ribeiro, O. Nunes, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, *Environ. Int.* 75 (2015) 33–51. doi:10.1016/j.envint.2014.10.027.
- [20] C.M. Olsen, E.T.M. Meussen-Elholm, J.A. Holme, J.K. Hongslo, Brominated phenols: Characterization of estrogen-like activity in the human breast cancer cell-line MCF-7, *Toxicol. Lett.* 129 (2002) 55–63. doi:10.1016/S0378-4274(01)00469-6.
- [21] Y.A. Shaban, M.A. El Sayed, A.A. El Maradny, R.K. Al Farawati, M.I. Al Zobidi, Photocatalytic degradation of phenol in natural seawater using visible light active carbon modified (CM)-n-TiO₂ nanoparticles under UV light and natural sunlight illuminations, *Chemosphere.* 91 (2013) 307–313. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.11.035.
- [22] J. Choina, H. Kosslick, C. Fischer, G.U. Flechsig, L. Frunza, A. Schulz, Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen pollutions in water over titania catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 129 (2013) 589–598. doi:10.1016/j.apcatb.2012.09.053.
- [23] Y. Qu, X. Duan, Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2568–2580. doi:10.1039/c2cs35355e.
- [24] R.L. Ziolli, W.F. Jardim, Photocatalytic decomposition of seawater-soluble crude-oil fractions using high surface area colloid nanoparticles of TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 147 (2002) 205–212. doi:10.1016/S1010-6030(01)00600-1.

- [25] H. Wang, L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, S. Li, Z. Wang, J. Liu, X. Wang, Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5234–5244. doi:10.1039/c4cs00126e.
- [26] J.C. Durán-Álvarez, E. Avella, R. Zanella, Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos, *Mundo Nano.* 8 (2015) 17–39. doi:10.22201/ceiich.24485691e.2015.14.52510.
- [27] D.F. Ollis, C.Y. Hsiao, L. Budiman, C.L. Lee, Heterogeneous photoassisted catalysis: Conversions of perchloroethylene, dichloroethane, chloroacetic acids, and chlorobenzenes, *J. Catal.* 88 (1984) 89–96. doi:10.1016/0021-9517(84)90053-8.
- [28] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination.* 239 (2009) 229–246. doi:10.1016/j.desal.2008.03.020.
- [29] C.G. Daughton, Non-regulated water contaminants: Emerging research, *Environ. Impact Assess. Rev.* 24 (2004) 711–732. doi:10.1016/j.eiar.2004.06.003.
- [30] A. Ginebreda, I. Muñoz, M.L. de Alda, R. Brix, J. López-Doval, D. Barceló, Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain), *Environ. Int.* 36 (2010) 153–162. doi:10.1016/j.envint.2009.10.003.
- [31] Z. Sang, K.S.Y. Leung, Environmental occurrence and ecological risk assessment of organic UV filters in marine organisms from Hong Kong coastal waters, *Sci. Total Environ.* 566–567 (2016) 489–498. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.05.120.
- [32] N.H. Tran, M. Reinhard, K.Y.H. Gin, Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions—a review, *Water Res.* 133 (2018) 182–207. doi:10.1016/j.watres.2017.12.029.
- [33] S. Gabarrón, W. Gernjak, F. Valero, A. Barceló, M. Petrovic, I. Rodríguez-Roda, Evaluation of emerging contaminants in a drinking water treatment plant using electrodialysis reversal technology, *J. Hazard. Mater.* 309 (2016) 192–201. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.02.015.
- [34] V. Osorio, A. Larrañaga, J. Aceña, S. Pérez, D. Barceló, Concentration and risk of pharmaceuticals in freshwater systems are related to the population density and the livestock units in Iberian Rivers, *Sci. Total Environ.* 540 (2016) 267–277. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.06.143.
- [35] Y. Aminot, L. Fuster, P. Pardon, K. Le Menach, H. Budzinski, Suspended solids moderate the degradation and sorption of waste water-derived pharmaceuticals in estuarine waters, *Sci. Total Environ.* 612 (2018) 39–48. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.08.162.
- [36] C. Miège, J.M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, M. Coquery, Removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products with varying wastewater treatment processes and operating conditions - Conception of a database and first results, *Water Sci. Technol.* 57 (2008) 49–56. doi:10.2166/wst.2008.823.

- [37] H.R. Buser, T. Poiger, M.D. Muller, Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2529–2535. doi:10.1021/es981014w.
- [38] B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Res.* 72 (2015) 3–27. doi:10.1016/j.watres.2014.08.053.
- [39] J. Oppel, G. Broll, D. Löffler, M. Meller, J. Rombke, Leaching behaviour of pharmaceuticals in soil-testing-systems: A part of an environmental risk assessment for groundwater protection, 328 (2004) 265–273. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.02.004.
- [40] R. Moreno-González, S. Rodríguez-Mozaz, B. Huerta, D. Barceló, V.M. León, Do pharmaceuticals bioaccumulate in marine molluscs and fish from a coastal lagoon?, *Environ. Res.* 146 (2016) 282–298. doi:10.1016/j.envres.2016.01.001.
- [41] Z. Xie, G. Lu, Z. Yan, J. Liu, P. Wang, Y. Wang, Bioaccumulation and trophic transfer of pharmaceuticals in food webs from a large freshwater lake, *Environ. Pollut.* 222 (2017) 356–366. doi:10.1016/j.envpol.2016.12.026.
- [42] H. Nakata, H. Sasaki, A. Takemura, M. Yoshioka, S. Tanabe, K. Kannan, Bioaccumulation, temporal trend, and geographical distribution of synthetic musks in the marine environment, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 2216–2222. doi:10.1021/es0623818.
- [43] M. Lores, M. Llompарт, L. Sanchez-Prado, C. Garcia-Jares, R. Cela, Confirmation of the formation of dichlorodibenzo-*p*-dioxin in the photodegradation of triclosan by photo-SPME, *Anal. Bioanal. Chem.* 381 (2005) 1294–1298. doi:10.1007/s00216-004-3047-6.
- [44] D. Di Baccio, F. Pietrini, P. Bertolotto, S. Pérez, D. Barcelò, M. Zacchini, E. Donati, Response of *Lemna gibba* L. to high and environmentally relevant concentrations of ibuprofen: Removal, metabolism and morpho-physiological traits for biomonitoring of emerging contaminants, *Sci. Total Environ.* 584–585 (2017) 363–373. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.12.191.
- [45] E. Zuccato, S. Castiglioni, R. Bagnati, M. Melis, R. Fanelli, Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 1042–1048. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.03.110.
- [46] O.A.H. Jones, N. Voulvoulis, J.N. Lester, Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 35 (2005) 401–427. doi:10.1080/10643380590956966.
- [47] A. Nikolaou, S. Meric, D. Fatta, Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments, *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 1225–1234. doi:10.1007/s00216-006-1035-8.
- [48] W.J. Sim, J.W. Lee, E.S. Lee, S.K. Shin, S.R. Hwang, J.E. Oh, Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and

- pharmaceutical manufactures, *Chemosphere*. 82 (2011) 179–186. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.10.026.
- [49] R. Gibson, E. Becerril-Bravo, V. Silva-Castro, B. Jiménez, Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*. 1169 (2007) 31–39. doi:10.1016/j.chroma.2007.08.056.
- [50] F.D.L. Leusch, Tools to detect estrogenic activity in environmental waters, Global Water Research Coalition, 2008, 87 pp.
- [51] V.G. Samaras, N.S. Thomaidis, A.S. Stasinakis, G. Gatidou, T.D. Lekkasa, Determination of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs in wastewater by gas chromatography-mass spectrometry, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 90 (2010) 219–229. doi:10.1080/03067310903243936.
- [52] B. Hinz, K. Brune, Antipyretic analgesics: nonsteroidal antiinflammatory drugs, Selective COX-2 inhibitors, paracetamol and pyrazolinones, In: C. Stein (Ed.), *Analgesia*, Springer, Berlin, 2007: pp. 65–95.
- [53] K.A. Landry, T.H. Boyer, Life cycle assessment and costing of urine source separation: Focus on nonsteroidal anti-inflammatory drug removal, *Water Res.* 105 (2016) 487–495. doi:10.1016/j.watres.2016.09.024.
- [54] K. Langford, K.V. Thomas, Input of selected human pharmaceutical metabolites into the Norwegian aquatic environment, *J. Environ. Monit.* 13 (2011) 416–421. doi:10.1039/c0em00342e.
- [55] D.J. Fairbairn, S.M. Elliott, R.L. Kiesling, H.L. Schoenfuss, M.L. Ferrey, B.M. Westerhoff, Contaminants of emerging concern in urban stormwater: Spatiotemporal patterns and removal by iron-enhanced sand filters (IESFs), *Water Res.* 145 (2018) 332–345. doi:10.1016/j.watres.2018.08.020.
- [56] E. Larsson, S. Al-Hamimi, J.Å. Jönsson, Behaviour of nonsteroidal anti-inflammatory drugs and eight of their metabolites during wastewater treatment studied by hollow fibre liquid phase microextraction and liquid chromatography mass spectrometry, *Sci. Total Environ.* 485–486 (2014) 300–308. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.03.055.
- [57] M. Gonzalez-Rey, M.J. Bebianno, Does non-steroidal anti-inflammatory (NSAID) ibuprofen induce antioxidant stress and endocrine disruption in mussel *Mytilus galloprovincialis*?, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 33 (2012) 361–371. doi:10.1016/j.etap.2011.12.017.
- [58] V. Contardo-Jara, C. Lorenz, S. Pflugmacher, G. Nützmann, W. Kloas, C. Wiegand, Exposure to human pharmaceuticals Carbamazepine, Ibuprofen and Bezafibrate causes molecular effects in *Dreissena polymorpha*, *Aquat. Toxicol.* 105 (2011) 428–437. doi:10.1016/j.aquatox.2011.07.017.
- [59] N.H. Tran, M. Reinhard, K.Y.H. Gin, Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review, *Water*

Res. 133 (2018) 182–207. doi:10.1016/j.watres.2017.12.029.

- [60] M. Biel-Maeso, R.M. Baena-Nogueras, C. Corada-Fernández, P.A. Lara-Martín, Occurrence, distribution and environmental risk of pharmaceutically active compounds (PhACs) in coastal and ocean waters from the Gulf of Cadiz (SW Spain), *Sci. Total Environ.* 612 (2018) 649–659. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.08.279.
- [61] D. Ashton, M. Hilton, K.V. Thomas, Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom, *Sci. Total Environ.* 333 (2004) 167–184. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.04.062.
- [62] P. Paíga, L.H.M.L.M. Santos, S. Ramos, S. Jorge, J.G. Silva, C. Delerue-Matos, Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation, *Sci. Total Environ.* 573 (2016) 164–177. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.08.089.
- [63] S. Matongo, G. Birungi, B. Moodley, P. Ndungu, Pharmaceutical residues in water and sediment of Msunduzi River, KwaZulu-Natal, South Africa, *Chemosphere.* 134 (2015) 133–140. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.03.093.
- [64] L. Ferrando-Climent, N. Collado, G. Buttiglieri, M. Gros, I. Rodriguez-Roda, S. Rodríguez-Mozaz, D. Barceló, Comprehensive study of ibuprofen and its metabolites in activated sludge batch experiments and aquatic environment, *Sci. Total Environ.* 438 (2012) 404–413. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.08.073.
- [65] A. Jelic, M. Petrović, D. Barcelo, Multi-residue method for trace level determination of pharmaceuticals in solid samples using pressurized liquid extraction followed by liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry, *Talanta.* 80 (2009) 363–371. doi:10.1016/j.talanta.2009.06.077.
- [66] K.V. Gernaey, M.C.M. Loosdrecht, M. Henze, M. Lind, B. Jorgensen, Activated sludge wastewater treatment plant modelling and simulation: State of the art, *Environ. Model. Softw.* 19 (2004) 763–783. doi:10.1016/j.envsoft.2003.03.005.
- [67] R. Andreozzi, M. Raffaele, P. Nicklas, Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment, *Chemosphere.* 50 (2003) 1319–1330.
- [68] G. Ruggeri, G. Ghigo, V. Maurino, C. Minero, D. Vione, Photochemical transformation of ibuprofen into harmful 4-isobutylacetophenone: Pathways, kinetics, and significance for surface waters, *Water Res.* 47 (2013) 6109–6121. doi:10.1016/j.watres.2013.07.031.
- [69] T.M. Smook, H. Zho, R.G. Zytner, Removal of ibuprofen from wastewater: Comparing biodegradation in conventional, membrane bioreactor, and biological nutrient removal treatment systems, *Water Sci. Technol.* 57 (2008) 1–8. doi:10.2166/wst.2008.658.
- [70] N.S. Williams, M.B. Ray, H.G. Goma, Removal of ibuprofen and 4-isobutylacetophenone by non-dispersive solvent extraction using a hollow fibre membrane contactor, *Sep. Purif. Technol.* 88 (2012) 61–69. doi:10.1016/j.seppur.2011.11.022.
- [71] J.K. Kim, P.K. Park, C.H. Lee, H.H. Kwon, Surface modification of nanofiltration membranes to improve the removal of organic micro-pollutants (EDCs and PhACs) in drinking water

- treatment: Graft polymerization and cross-linking followed by functional group substitution, *J. Memb. Sci.* 321 (2008) 190–198. doi:10.1016/j.memsci.2008.04.055.
- [72] M.J. Quero-Pastor, M.C. Garrido-Pérez, A. Acevedo, J.M. Quiroga, Ozonation of ibuprofen: A degradation and toxicity study, *Sci. Total Environ.* 466–467 (2014) 957–964. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.07.067.
- [73] W. Li, Y. Wang, S. Yuan, Z. Li, B. Wang, J. Huang, S. Deng, G. Yu, Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen by electro-peroxone process, *Water Res.* 63 (2014) 81–93. doi:10.1016/j.watres.2014.06.009.
- [74] M. Kwon, S. Kim, Y. Yoon, Y. Jung, T.M. Hwang, J. Lee, J.W. Kang, Comparative evaluation of ibuprofen removal by UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈ processes for wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 269 (2015) 379–390. doi:10.1016/j.cej.2015.01.125.
- [75] B.G. Zheng, Z. Zheng, J.B. Zhang, X.Z. Luo, J.Q. Wang, Q. Liu, L.H. Wang, Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in aqueous solution by gamma irradiation, *Desalination.* 276 (2011) 379–385. doi:10.1016/j.desal.2011.03.078.
- [76] S. Adityosulindro, L. Barthe, K. González-labrada, U. Javier, J. Haza, H. Delmas, C. Julcour, Sonolysis and sono-Fenton oxidation for removal of ibuprofen in (waste) water, *Ultrason. - Sonochemistry.* 39 (2017) 889–896. doi:10.1016/j.ultsonch.2017.06.008.
- [77] F. Méndez-Arriaga, S. Esplugas, J. Gime, Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton, *Water Res.* 44 (2010) 589–595. doi:10.1016/j.watres.2009.07.009.
- [78] N. Jallouli, L.M. Pastrana-Martínez, A.R. Ribeiro, N.F.F. Moreira, J.L. Faria, O. Hentati, A.M.T. Silva, M. Ksibi, Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV- LED system, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 976–984. doi:10.1016/j.cej.2017.10.045.
- [79] A. Achilleos, E. Hapeshi, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos, UV-A and solar photodegradation of ibuprofen and carbamazepine catalyzed by TiO₂, *Sep. Sci. Technol.* 6395 (2010) 1564–1570. doi:10.1080/01496395.2010.487463.
- [80] I. Muñoz, J. Rieradevall, F. Torrades, J. Peral, X. Domènech, Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes, *Sol. Energy.* 79 (2005) 369–375. doi:10.1016/j.solener.2005.02.014.
- [81] I. Muñoz, J. Rieradevall, F. Torrades, J. Peral, X. Domènech, Environmental assessment of different advanced oxidation processes applied to a bleaching Kraft mill effluent, *Chemosphere.* 62 (2006) 9–16. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.04.044.
- [82] I. Muñoz Ortiz, Lyfe Cycle Assessment as a tool for green chemistry: Application to different advanced oxidation precesses for wastewater treatment, Universitat Autònoma de Barcelona, Tesis doctoral, 2006.
- [83] A.O. Ibadon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications, *Catalysis.* 3 (2013) 189–218. doi:10.3390/catal3010189.

- [84] J.C. Durán-Álvarez, R. Zanella, S. Oros-Ruíz, Superficial modification of semiconductors with gold nanoparticles for photocatalytic applications, In: Z. Ma, D. Sheng (Eds.), *Heterogeneous Gold Catalysis and Catalysis*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2014; pp. 155–229.
- [85] K. Sharma, V. Dutta, S. Sharma, P. Raizada, A. Hosseini-Bandegharai, P. Thakur, P. Singh, Recent advances in enhanced photocatalytic activity of bismuth oxyhalides for efficient photocatalysis of organic pollutants in water: A review, *J. Ind. Eng. Chem.* 78 (2019) 1–20. doi:10.1016/j.jiec.2019.06.022.
- [86] A. Hernández-Gordillo, L. Vazquez, J. Ramos, M. Bizarro, S.E. Rodil, The role of the molar ratio of (HNO₃/Bi³⁺) on the formation and morphology of α -Bi₂O₃ microrods with photocatalytic properties, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 86 (2018) 93–100. doi:10.1016/j.mssp.2018.06.024.
- [87] R. Del Angel, J.C. Durán-Álvarez, R. Zanella, TiO₂-low band gap semiconductor heterostructures for water treatment using sunlight-driven photocatalysis, In: D. Yang (Ed.), *Titanium Dioxide Material for a Sustainable Environment*, First Edition, InTechOpen, 2018, 305–330. doi:10.5772/intechopen.70290.
- [88] T. Preocanin, N. Kallay, Point of zero charge and surface charge density of TiO₂ in aqueous electrolyte solution as obtained by potentiometric mass titration, *Croat. Chem. Acta.* 79 (2006) 95–106.
- [89] K.H. Wang, Y.H. Hsieh, C.H. Wu, C.Y. Chang, The pH and anion effects on the heterogeneous photocatalytic degradation of *o*-methylbenzoic acid in TiO₂ aqueous suspension, *Chemosphere.* 40 (2000) 389–394.
- [90] Y. Yang, J.J. Pignatello, J. Ma, W.A. Mitch, Effect of matrix components on UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ advanced oxidation processes for trace organic degradation in reverse osmosis brines from municipal wastewater reuse facilities, *Water Res.* 89 (2016) 192–200. doi:10.1016/j.watres.2015.11.049.
- [91] E. Baciocchi, T. Del Giacco, S.M. Murgia, G.V. Sebastiani, Rate and mechanism for the reaction of the nitrate radical with aromatic and alkylaromatic compounds in acetonitrile, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 16 (1987) 1246–1248.
- [92] M.V. Shankar, S. Nelieu, L. Kerhoas, J. Einhorn, Natural sunlight NO₃⁻/NO₂⁻ induced photo-degradation of phenylurea herbicides in water, *Chemosphere.* 71 (2008) 1461–1468. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.12.003.
- [93] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, D. Curcó, J. Giménez, Low-concentration CPC collectors for photocatalytic water detoxification: Comparison with a medium concentrating solar collector, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 157–164. doi:10.1016/S0273-1223(97)00021-8.
- [94] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature.* 238 (1972) 37–38. doi:10.1038/238038a0.
- [95] T. Kako, Z. Zou, M. Katagiri, J. Ye, Decomposition of organic compounds over NaBiO₃ under

visible light irradiation, *Chem. Mater.* 19 (2007) 198–202. doi:10.1021/cm0611284.

- [96] W. Kong, B. Tian, J. Zhang, D. He, D. Ampo, Microstructure and hydrogen production activity of Pt-TiO₂ prepared by precipitation-photodeposition, *Res. Chem. Intermed.* 39 (2013) 1701–1710. doi:10.1007/s11164-012-0903-4.
- [97] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Res.* 44 (2010) 2997–3027. doi:10.1016/j.watres.2010.02.039.
- [98] S.Y. Lee, S.J. Park, TiO₂ photocatalyst for water treatment applications, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 1761–1769. doi:10.1016/j.jiec.2013.07.012.
- [99] A. Ayati, A. Ahmadpour, F.F. Bamoharram, B. Tanhaei, M. Mänttari, M. Sillanpää, A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant, *Chemosphere.* 107 (2014) 163–174. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.01.040.
- [100] R.P. Cavalcante, R.F. Dantas, B. Bayarri, O. González, J. Giménez, S. Esplugas, A. Machulek, Synthesis and characterization of B-doped TiO₂ and their performance for the degradation of metoprolol, *Catal. Today.* 252 (2015) 27–34. doi:10.1016/j.cattod.2014.09.030.
- [101] X. Meng, Z. Zhang, Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches, *J. Mol. Catal. A Chem.* 423 (2016) 533–549. doi:10.1016/j.molcata.2016.07.030.
- [102] D. Contreras, V. Melin, K. Márquez, G. Pérez-González, H.D. Mansilla, G. Pecchi, A. Henríquez, Selective oxidation of cyclohexane to cyclohexanol by BiOI under visible light: Role of the ratio (1 1 0)/(0 0 1) facet, *Appl. Catal. B Environ.* 251 (2019) 17–24. doi:10.1016/j.apcatb.2019.03.058.
- [103] X. Jin, L. Ye, H. Xie, G. Chen, Bismuth-rich bismuth oxyhalides for environmental and energy photocatalysis, *Coord. Chem. Rev.* 349 (2017) 84–101. doi:10.1016/j.ccr.2017.08.010.
- [104] R. He, S. Cao, P. Zhou, J. Yu, Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts, *Chinese J. Catal.* 35 (2014) 989–1007. doi:10.1016/S1872-2067(14)60075-9.
- [105] Z. Wang, M. Chen, D. Huang, G. Zeng, P. Xu, C. Zhou, C. Lai, H. Wang, M. Cheng, W. Wang, Multiply structural optimized strategies for bismuth oxyhalide photocatalysis and their environmental application, *Chem. Eng. J.* 374 (2019) 1025–1045. doi:10.1016/j.cej.2019.06.018.
- [106] Q.C. Liu, D.K. Ma, Y.Y. Hu, Y.W. Zeng, S.M. Huang, Various bismuth oxyiodide hierarchical architectures: Alcohothermal-controlled synthesis, photocatalytic activities, and adsorption capabilities for phosphate in water, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 11927–11934. doi:10.1021/am4036702.
- [107] J. Li, Y. Yu, L. Zhang, Bismuth oxyhalide nanomaterials: Layered structures meet photocatalysis, *Nanoscale.* 6 (2014) 8473–8488. doi:10.1039/c4nr02553a.
- [108] M.A. Gondal, C. Xiaofeng, M.A. Dastageer, Novel Bismuth- Oxyhalide- Based Materials and

Their Application, First Edition, Springer, 2017.

- [109] R. Mohan, Green bismuth, *Nat. Chem.* 2 (2010) 336. doi:10.1038/nchem.609.
- [110] Y. Huang, H. Li, M. Balogun, W. Liu, Y. Tong, X. Lu, H. Ji, Oxygen vacancy induced bismuth oxyiodide with remarkably increased visible-light absorption and superior photocatalytic performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 29920–29927.
- [111] Y. Feng, L. Li, J. Li, J. Wang, L. Liu, Synthesis of mesoporous BiOBr 3D microspheres and their photodecomposition for toluene, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 538–544. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.05.048.
- [112] M. Guan, C. Xiao, J. Zhang, S. Fan, R. An, Q. Cheng, J. Xie, M. Zhou, B. Ye, Y. Xie, Vacancy associates promoting solar-driven photocatalytic activity of ultrathin bismuth oxychloride nanosheets, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 10411–10417. doi:10.1021/ja402956f.
- [113] A. Han, J. Sun, X. Lin, C.H. Yuan, G.K. Chuah, S. Jaenicke, Influence of facets and heterojunctions in photoactive bismuth oxyiodide, *RSC Adv.* 5 (2015) 88298–88305. doi:10.1039/c5ra18236k.
- [114] C. Yu, W. Zhou, H. Liu, Y. Liu, D.D. Dionysiou, Design and fabrication of microsphere photocatalysts for environmental purification and energy conversion, *Chem. Eng. J.* 287 (2016) 117–129. doi:10.1016/j.cej.2015.10.112.
- [115] X. Pan, M.Q. Yang, X. Fu, N. Zhang, Y.J. Xu, Defective TiO₂ with oxygen vacancies: Synthesis, properties and photocatalytic applications, *Nanoscale.* 5 (2013) 3601–3614. doi:10.1039/c3nr00476g.
- [116] Y. Su, S. Han, X. Zhang, X. Chen, L. Lei, Preparation and visible-light-driven photoelectrocatalytic properties of boron-doped TiO₂ nanotubes, *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008) 239–246. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.01.036.
- [117] X. Qin, H. Cheng, W. Wang, B. Huang, X. Zhang, Y. Dai, Three dimensional BiOX (X=Cl, Br and I) hierarchical architectures: Facile ionic liquid-assisted solvothermal synthesis and photocatalysis towards organic dye degradation, *Mater. Lett.* 100 (2013) 285–288. doi:10.1016/j.matlet.2013.03.045.
- [118] S. Feng, R. Xu, New materials in hydrothermal synthesis, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 239–247. doi:10.1021/ar0000105.
- [119] H. Lin, C. Zhou, J. Cao, S. Chen, Ethylene glycol-assisted synthesis, photoelectrochemical and photocatalytic properties of BiOI microflowers, *Chinese Sci. Bull.* 59 (2014) 3420–3426. doi:10.1007/s11434-014-0433-0.
- [120] J. Zhang, F. Shi, J. Lin, D. Chen, J. Gao, Z. Huang, X. Ding, C. Tang, Self-assembled 3-D architectures of BiOBr as a visible light-driven photocatalyst, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2937–2941. doi:10.1021/cm7031898.
- [121] J.J. Hu, J.Q. Liu, L. Ruan, H.D. Bian, X. Zhang, Y.C. Wu, Squared-like BiOCl nanosheets synthesized by ethylene glycol-assisted solvothermal method and their photocatalytic

- performance, *Optoelectron. Lett.* 11 (2015) 5–9. doi:10.1007/s11801-015-4170-7.
- [122] J.K. Cooper, S. Gul, F.M. Toma, L. Chen, Y.S. Liu, J. Guo, J.W. Ager, J. Yano, I.D. Sharp, Indirect bandgap and optical properties of monoclinic bismuth vanadate, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 2969–2974. doi:10.1021/jp512169w.
- [123] J.C. Durán-Álvarez, C. Martínez-Avelar, E. González-Cervantes, R.A. Gutiérrez-Márquez, M. Rodríguez-Varela, A.S. Varela, F. Castellón, R. Zanella, Degradation and mineralization of oxytetracycline in pure and tap water under visible light irradiation using bismuth oxyiodides and the effect of depositing Au nanoparticles, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 388 (2020) 112163. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.112163.
- [124] C. Martínez-Avelar, Estudio de la actividad fotocatalítica de oxioduros de bismuto modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro para la degradación de fluoxetina en agua, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2018.
- [125] Y. Bai, L. Ye, L. Wang, X. Shi, P. Wang, W. Bai, A dual-cocatalyst-loaded Au/BiOI/MnO:*X* system for enhanced photocatalytic greenhouse gas conversion into solar fuels, *Environ. Sci. Nano.* 3 (2016) 902–909. doi:10.1039/c6en00139d.
- [126] A. Primo, A. Corma, H. García, Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 886–910. doi:10.1039/c0cp00917b.
- [127] M. Chen, Y. Cai, Z. Yan, D.W. Goodman, On the origin of the unique properties of supported Au nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 6341–6346. doi:10.1021/ja0557536.
- [128] J. Prakash, S. Sun, H.C. Swart, R.K. Gupta, Noble metals-TiO₂ nanocomposites: From fundamental mechanisms to photocatalysis, surface enhanced Raman scattering and antibacterial applications, *Appl. Mater. Today.* 11 (2018) 82–135. doi:10.1016/j.apmt.2018.02.002.
- [129] C. Yu, F. Cao, G. Li, R. Wei, J.C. Yu, R. Jin, Q. Fan, C. Wang, Novel noble metal (Rh, Pd, Pt)/BiOX (Cl, Br, I) composite photocatalysts with enhanced photocatalytic performance in dye degradation, *Sep. Purif. Technol.* 120 (2013) 110–122. doi:10.1016/j.seppur.2013.09.036.
- [130] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758. doi:10.1021/cr00035a013.
- [131] T. Kong, X. Wei, G. Zhu, Y. Huang, First-principles studies on facet-dependent photocatalytic properties of BiOI {001} surface, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 5686–5695. doi:10.1007/s10853-017-0803-5.
- [132] N. Gupta, H.P. Singh, R.K. Sharma, Metal nanoparticles with high catalytic activity in degradation of methyl orange: An electron relay effect, *J. Mol. Catal. A Chem.* 335 (2011) 248–252. doi:10.1016/j.molcata.2010.12.001.
- [133] P.R. Selvakannan, M. Sastry, Hollow gold and platinum nanoparticles by a transmetallation reaction in an organic solution, *Chem. Commun.* (2005) 1684–1686. doi:10.1039/b418566h.
- [134] N. Zhang, C. Han, Y.J. Xu, J.J. Foley, D. Zhang, J. Codrington, S.K. Gray, Y. Sun, Near-field

- dielectric scattering promotes optical absorption by platinum nanoparticles, *Nat. Photonics*. 10 (2016) 473–482. doi:10.1038/NPHOTON.2016.76.
- [135] H. Zheng, Y. Zhou, S. Gangopadhyay, Size-dependent work function and single electron memory behavior of pentacene non-volatile memory with embedded sub-nanometer platinum nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 24504. doi:10.1063/1.4905774.
- [136] Y. Zhang, O. Pluchery, L. Caillard, A.F. Lamic-Humblot, S. Casale, Y.J. Chabal, M. Salmeron, Sensing the charge state of single gold nanoparticles via work function measurements, *Nano Lett.* 15 (2015) 51–55. doi:10.1021/nl503782s.
- [137] L. Zhou, M.R. Zachariah, Size resolved particle work function measurement of free nanoparticles: Aggregates vs. spheres, *Chem. Phys. Lett.* 525–526 (2012) 77–81. doi:10.1016/j.cplett.2011.11.045.
- [138] G.D.M.R. Dabera, M. Walker, A. Sanchez, H.J. Pereira, R. Beanland, R.A. Hatton, Retarding oxidation of copper nanoparticles without electrical isolation and the size dependence of work function, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1984. doi:10.1038/s41467-017-01735-6.
- [139] A. Moores, F. Goettmann, The plasmon band in noble metal nanoparticles: An introduction to theory and applications, *New J. Chem.* 30 (2006) 1121–1132. doi:10.1039/b604038c.
- [140] M.K. Lee, T.G. Kim, W. Kim, Y.M. Sung, Surface plasmon resonance (SPR) electron and energy transfer in noble metal-zinc oxide composite nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 10079–10082. doi:10.1021/jp8018809.
- [141] H. Lin, L. Ding, Z. Pei, Y. Zhou, J. Long, W. Deng, X. Wang, Au deposited BiOCl with different facets: On determination of the facet-induced transfer preference of charge carriers and the different plasmonic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 160–161 (2014) 98–105. doi:10.1016/j.apcatb.2014.05.018.
- [142] C.L. Hsu, Y.J. Li, H.J. Jian, S.G. Harroun, S.C. Wei, R. Ravindranath, J.Y. Lai, C.C. Huang, H.T. Chang, Green synthesis of catalytic gold/bismuth oxyiodide nanocomposites with oxygen vacancies for treatment of bacterial infections, *Nanoscale*. 10 (2018) 11808–11819. doi:10.1039/c8nr00800k.
- [143] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂, *J. Phys. Chem. B*. 106 (2002) 7634–7642. doi:10.1021/jp0144810.
- [144] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition–precipitation with NaOH and urea, *Appl. Catal. A Gen.* 291 (2005) 62–72. doi:10.1016/j.apcata.2005.02.045.
- [145] R. Zanella, A. Sandoval, P. Santiago, V.A. Basiuk, J.M. Saniger, New preparation method of gold nanoparticles on SiO₂, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 8559–8565. doi:10.1021/jp060601y.
- [146] W. Jiang, X. Zong, L. An, S. Hua, X. Miao, S. Luan, Y. Wen, F. Tao, Z. Sun, Consciously constructing heterojunction or direct Z-scheme photocatalysts by regulating electron flow direction, *ACS Catal.* 8 (2018) 2209–2217. doi:10.1021/acscatal.7b04323.

- [147] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, Heterojunction photocatalysts, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1–20. doi:10.1002/adma.201601694.
- [148] S.J.A. Moniz, S.A. Shevlin, D.J. Martin, Z.X. Guo, J. Tang, Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – A critical review, *Energy Environ. Science.* 8 (2015) 731–759.
- [149] H. Tada, T. Mitsui, T. Kiyonaga, T. Akita, K. Tanaka, All-solid-state Z-scheme in CdS-Au-TiO₂ three-component nanojunction system, *Nat. Mater.* 5 (2006) 782–786. doi:10.1038/nmat1734.
- [150] H. Li, W. Tu, Y. Zhou, Z. Zou, Z-scheme photocatalytic systems for promoting photocatalytic performance: Recent progress and future challenges, *Adv. Sci.* 3 (2016) 1500389. doi:10.1002/advs.201500389.
- [151] S. Dong, J. Feng, M. Fan, Y. Pi, L. Hu, X. Han, M. Liu, J. Sun, J. Sun, Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: A review, *RSC Adv.* 5 (2015) 14610–14630. doi:10.1039/c4ra13734e.
- [152] M. Xu, T. Ye, F. Dai, J. Yang, J. Shen, Q. He, W. Chen, N. Liang, J. Zai, X. Qian, Rationally designed *n-n* heterojunction with highly efficient solar hydrogen evolution, *ChemSusChem.* 8 (2015) 1218–1225. doi:10.1002/cssc.201403334.
- [153] T. Wang, H. Meng, X. Yu, Y. Liu, H. Chen, Y. Zhu, J. Tang, Y. Tong, Y. Zhang, *p*-BiOI/*n*-SnS₂ heterojunction flowerlike structure with enhanced visible-light photocatalytic performance, *RSC Adv.* 5 (2015) 15469–15478. doi:10.1039/c4ra15770b.
- [154] P. Zhou, J. Yu, M. Jaroniec, All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems, *Adv. Mater.* 26 (2014) 4920–4935. doi:10.1002/adma.201400288.
- [155] Y. Yang, Z. Zeng, C. Zhang, D. Huang, G. Zeng, R. Xiao, C. Lai, C. Zhou, H. Guo, W. Xue, M. Cheng, W. Wang, J. Wang, Construction of iodine vacancy-rich BiOI/Ag@AgI Z-scheme heterojunction photocatalysts for visible-light-driven tetracycline degradation: Transformation pathways and mechanism insight, *Chem. Eng. J.* 349 (2018) 808–821. doi:10.1016/j.cej.2018.05.093.
- [156] F. Qiu, W. Li, F. Wang, H. Li, X. Liu, J. Sun, In-situ synthesis of novel Z-scheme SnS₂/BiOBr photocatalysts with superior photocatalytic efficiency under visible light, *J. Colloid Interface Sci.* 493 (2017) 1–9. doi:10.1016/j.jcis.2016.12.066.
- [157] J. Zhang, Y. Wang, J. Zhang, Z. Lin, F. Huang, J. Yu, Enhanced photocatalytic hydrogen production activities of Au-loaded ZnS flowers, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 1031–1037. doi:10.1021/am302726y.
- [158] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 253–278. doi:10.1039/b800489g.
- [159] H. Wan, L. Xu, W.Q. Huang, G.F. Huang, C.N. He, J.H. Zhou, P. Peng, Band engineering of ZnS by codoping for visible-light photocatalysis, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 116 (2014) 741–750. doi:10.1007/s00339-014-8580-3.

- [160] K. Manthiram, B.J. Beberwyck, D.V. Talapin, A.P. Alivisatos, Seeded synthesis of CdSe/CdS rod and tetrapod nanocrystals, *J. Vis. Exp.* (2013) 1–8. doi:10.3791/50731.
- [161] Y.I. Choi, S. Lee, S.K. Kim, Y.I. Kim, D.W. Cho, M.M. Khan, Y. Sohn, Fabrication of ZnO, ZnS, Ag-ZnS, and Au-ZnS microspheres for photocatalytic activities, CO oxidation and 2-hydroxyterephthalic acid synthesis, *J. Alloys Compd.* 675 (2016) 46–56. doi:10.1016/j.jallcom.2016.03.070.
- [162] Y. Piña-Pérez, O. Aguilar-Martínez, P. Acevedo-Peña, C.E. Santolalla-Vargas, S. Oros-Ruíz, F. Galindo-Hernández, R. Gómez, F. Tzompantzi, Novel ZnS-ZnO composite synthesized by the solvothermal method through the partial sulfidation of ZnO for H₂ production without sacrificial agent, *Appl. Catal. B Environ.* 230 (2018) 125–134. doi:10.1016/j.apcatb.2018.02.047.
- [163] W. Zhang, J. Fu, Y. Wang, X. Zhang, J. Li, Enhanced visible-light photocatalytic activity of ZnS/BiOBr/graphene oxide ternary composite, *J. Phys. Chem. Solids.* 127 (2019) 19–27. doi:10.1016/j.jpcs.2018.09.014.
- [164] P. Dhatshanamurthi, B. Subash, A. Senthilraja, V. Kuzhalosai, B. Krishnakumar, M. Shanthi, Synthesis and characterization of ZnS-TiO₂ photocatalyst and its excellent sun light driven catalytic activity, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 4930–4939. doi:10.1166/jnn.2014.8693.
- [165] G. Manna, R. Bose, N. Pradhan, Photocatalytic Au-Bi₂S₃ heteronanostructures, *Angew. Chemie.* 53 (2014) 6743–6746. doi:10.1002/anie.201402709.
- [166] J. Cao, B. Xu, H. Lin, B. Luo, S. Chen, Novel Bi₂S₃-sensitized BiOCl with highly visible light photocatalytic activity for the removal of rhodamine B, *Catal. Commun.* 26 (2012) 204–208. doi:10.1016/j.catcom.2012.05.025.
- [167] Y. Cui, Q. Jia, H. Li, J. Han, L. Zhu, S. Li, Y. Zou, J. Yang, Photocatalytic activities of Bi₂S₃/BiOBr nanocomposites synthesized by a facile hydrothermal process, *Appl. Surf. Sci.* 290 (2014) 233–239. doi:10.1016/j.apsusc.2013.11.055.
- [168] Z. Zhang, W. Wang, L. Wang, S. Sun, Enhancement of visible-light photocatalysis by coupling with narrow-band-gap semiconductor: A case study on Bi₂S₃/Bi₂WO₆, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 593–597. doi:10.1021/am2017199.
- [169] A.C. Mera, H. Váldez, F.J. Jamett, M.F. Meléndrez, BiOBr microspheres for photocatalytic degradation of an anionic dye, *Solid State Sci.* 65 (2017) 15–21. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2017.01.001.
- [170] L. Zhang, R. Dong, Z. Zhu, S. Wang, Au nanoparticles decorated ZnS hollow spheres for highly improved gas sensor performances, *Sensors Actuators, B Chem.* 245 (2017) 112–121. doi:10.1016/j.snb.2017.01.179.
- [171] H. Cui, Y. Zhou, J. Mei, Z. Li, S. Xu, C. Yao, Synthesis of CdS/BiOBr nanosheets composites with efficient visible-light photocatalytic activity, *J. Phys. Chem. Solids.* 112 (2018) 80–87. doi:10.1016/j.jpcs.2017.09.011.
- [172] M. Pan, H. Zhang, G. Gao, L. Liu, W. Chen, Facet-dependent catalytic activity of nanosheet-

- assembled bismuth oxyiodide microspheres in degradation of bisphenol A, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 6240–6248. doi:10.1021/acs.est.5b00626.
- [173] S. Luo, F. Qin, Y. Ming, H. Zhao, Y. Liu, R. Chen, Fabrication uniform hollow Bi₂S₃ nanospheres via Kirkendall effect for photocatalytic reduction of Cr(VI) in electroplating industry wastewater, *J. Hazard. Mater.* 340 (2017) 253–262. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.06.044.
- [174] S. Ge, K. Zhao, L. Zhang, Microstructure-dependent photoelectrochemical and photocatalytic properties of BiOI, *J. Nanoparticle Res.* 14 (2012) 1–11. doi:10.1007/s11051-012-1015-1.
- [175] A.U. Dogan, M. Dogan, M. Omal, Y. Sarikaya, A. Aburub, D.E. Wurster, Baseline studies of the clay minerals: Specific surface area by the Brunauer Emmett Teller (BET) method, *Clays Clay Miner.* 54 (2006) 62–66. doi:10.1346/CCMN.2006.0540108.
- [176] Y. Wang, Z. Shi, C. Fan, X. Wang, X. Hao, Y. Chi, Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of BiOBr catalyst, *J. Solid State Chem.* 199 (2013) 224–229. doi:10.1016/j.jssc.2012.12.031.
- [177] Tarachand, V.G. Sathe, G.S. Okram, Zeta potential and Raman studies of PVP capped Bi₂S₃ nanoparticles synthesized by polyol method, *AIP Conf. Proc.* 1953 (2018) 3–7. doi:10.1063/1.5032525.
- [178] N. Askari, M. Beheshti, D. Mowla, M. Farhadian, Synthesis of CuWO₄/Bi₂S₃ Z-scheme heterojunction with enhanced cephalixin photodegradation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 394 (2020) 112463. doi:10.1016/j.jphotochem.2020.112463.
- [179] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, S.E. Collins, A. Hernández-Gordillo, R. Gómez, Photocatalytic hydrogen production by Au-M_xO_y (M = Ag, Cu, Ni) catalysts supported on TiO₂, *Catal. Commun.* 47 (2014) 1–6. doi:10.1016/j.catcom.2013.12.033.
- [180] J.A. Santacruz-Chávez, S. Oros-Ruiz, B. Prado, R. Zanella, Photocatalytic degradation of atrazine using TiO₂ superficially modified with metallic nanoparticles, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 3055–3061. doi:10.1016/j.jece.2015.04.025.
- [181] J.C. Durán-Álvarez, E. Avella, R.M. Ramírez-Zamora, R. Zanella, Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono- (Au, Ag and Cu) and bi- (Au-Ag and Au-Cu) metallic nanoparticles supported on TiO₂ under UV-C and simulated sunlight, *Catal. Today.* 266 (2016) 175–187. doi:10.1016/j.cattod.2015.07.033.
- [182] J.C. Durán-Álvarez, A.L. Santiago, D. Ramírez-Ortega, P. Acevedo-Peña, F. Castellón, R.M. Ramírez-Zamora, R. Zanella, Surface modification of B-TiO₂ by deposition of Au nanoparticles to increase its photocatalytic activity under simulated sunlight irradiation, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 88 (2018) 474–487. doi:10.1007/s10971-018-4815-7.
- [183] G. Carotenuto, B. Martorana, P. Perlo, L. Nicolais, A universal method for the synthesis of metal and metal sulfide clusters embedded in polymer matrices, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 2927–2930. doi:10.1039/b310898h.
- [184] Y.L. Mikhlin, A.S. Romanchenko, Gold deposition on pyrite and the common sulfide

- minerals: An STM/STS and SR-XPS study of surface reactions and Au nanoparticles, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 71 (2007) 5985–6001. doi:10.1016/j.gca.2007.10.001.
- [185] B.R. Turner, I.M. Makhlof, H.A. Armstrong, Late Ordovician (Ashgillian) glacial deposits in southern Jordan, *Sediment. Geol.* 181 (2005) 73–91. doi:10.1016/j.sedgeo.2005.08.004.
- [186] H. Häkkinen, The gold–sulfur interface at the nanoscale, *Nat. Chem.* 4 (2012) 443–455. doi:10.1038/nchem.1352.
- [187] Y. Hong, C. Li, Y. Meng, C. Huang, W. Shi, In situ synthesis of a nanoplate-like Bi-based heterojunction for photocatalytic degradation of ciprofloxacin, *Mater. Sci. Eng. B.* 224 (2017) 69–77. doi:10.1016/j.mseb.2017.07.010.
- [188] D. Wang, L. Yue, L. Guo, F. Fu, X. He, H. Shen, RSC Advances novel *p–n* heterojunction with enhanced photocatalytic activities, 2 (2015) 72830–72840. doi:10.1039/c5ra11948k.
- [189] B.B. Chen, X.B. Zhu, Y. Di Wang, L.M. Yu, J.Q. Lu, C. Shi, Nano-sized gold particles dispersed on HZSM-5 and SiO₂ substrates for catalytic oxidation of HCHO, *Catal. Today.* 281 (2017) 512–519. doi:10.1016/j.cattod.2016.06.023.
- [190] S. Yu, Y. Zhang, M. Li, X. Du, H. Huang, Non-noble metal Bi deposition by utilizing Bi₂WO₆ as the self-sacrificing template for enhancing visible light photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 391 (2017) 491–498. doi:10.1016/j.apsusc.2016.07.028.
- [191] Y. Li, G. Ma, S. Peng, G. Lu, S. Li, Boron and nitrogen co-doped titania with enhanced visible-light photocatalytic activity for hydrogen evolution, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6831–6836. doi:10.1016/j.apsusc.2008.04.075.
- [192] E. Ioannidou, A. Ioannidi, Z. Frontistis, M. Antonopoulou, C. Tselios, D. Tsikritzis, I. Konstantinou, S. Kennou, D.I. Kondarides, D. Mantzavinos, Correlating the properties of hydrogenated titania to reaction kinetics and mechanism for the photocatalytic degradation of bisphenol A under solar irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 188 (2016) 65–76. doi:10.1016/j.apcatb.2016.01.060.
- [193] L. Chen, J. He, Y. Liu, P. Chen, C.T. Au, S.F. Yin, Recent advances in bismuth-containing photocatalysts with heterojunctions, *Chinese J. Catal.* 37 (2016) 780–791. doi:10.1016/S1872-2067(15)61061-0.
- [194] J.C. Durán-Álvarez, M. Méndez-Galván, L. Lartundo-Rojas, M. Rodríguez-Varela, D. Ramírez-Ortega, Synthesis and characterization of the all solid Z-scheme Bi₂WO₆/Ag/AgBr for the photocatalytic degradation of ciprofloxacin in water, *Top. Catal.* (2019). 1011-1025, doi:10.1007/s11244-019-01190-1.
- [195] J. Zhang, Y. Nosaka, Generation of •OH radicals and oxidation mechanism in photocatalysis of WO₃ and BiVO₄ powders, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 303–304 (2015) 53–58. doi:10.1016/j.jphotochem.2015.01.008.
- [196] F. Zhang, H. Peng, S. Jiang, C. Wang, X. Xu, L. Wang, Construction of precious metal-loaded BiOI semiconductor materials with improved photocatalytic activity for microcystin-LR degradation, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2019) 1–10.

- [197] S. Valencia, J.M. Marin, G. Restrepo, F.H. Frimmel, Evaluation of natural organic matter changes from Lake Hohloh by three-dimensional excitation e emission matrix fluorescence spectroscopy during TiO₂/UV process, *Water Res.* 51 (2014) 124–133. doi:10.1016/j.watres.2013.12.019.
- [198] W. Van Roosbroeck, Theory of flow of electrons and holes in germanium and other semiconductors, *Bell Syst. Tech. J.* 29 (1950) 560–607.

ANEXO I

Comparación entre BiOBr con morfología de nanoláminas y microesferas

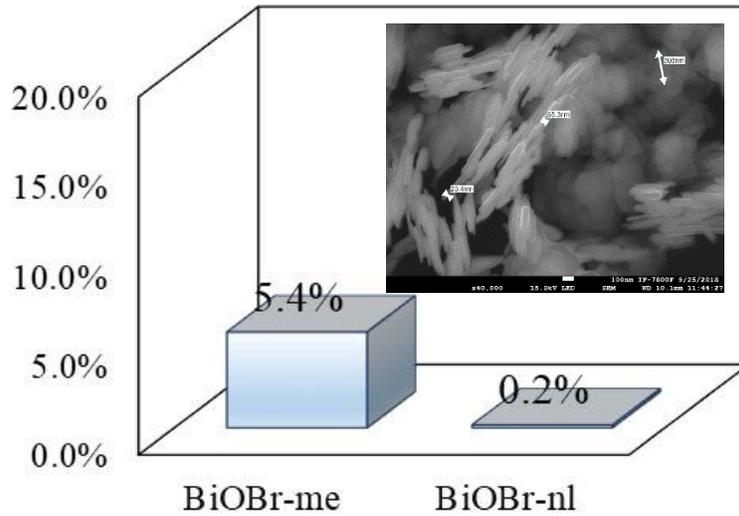


Figura 1-A. Imagen de SEM de BiOBr con morfología de nanoláminas y adsorción de la molécula ibuprofeno sobre BiOBr con diferentes morfologías (me: microesferas; nl: nanoláminas).

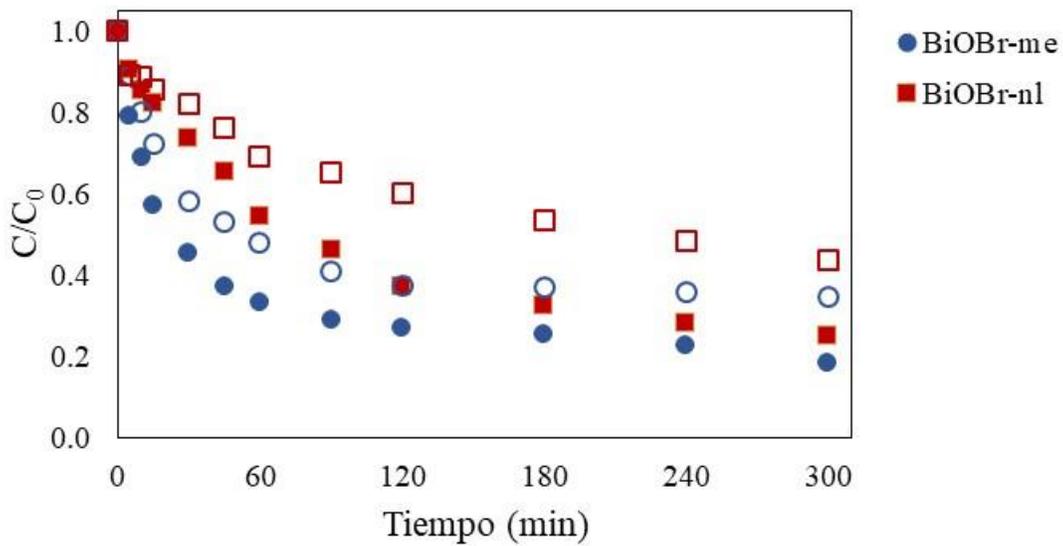


Figura 1-B. Comparación de la actividad fotocatalítica de BiOBr con diferentes morfologías en la degradación de ibuprofeno (me: microesferas; nl: nanoláminas).

ANEXO II

Isotermas de adsorción- desorción de los materiales sintetizados

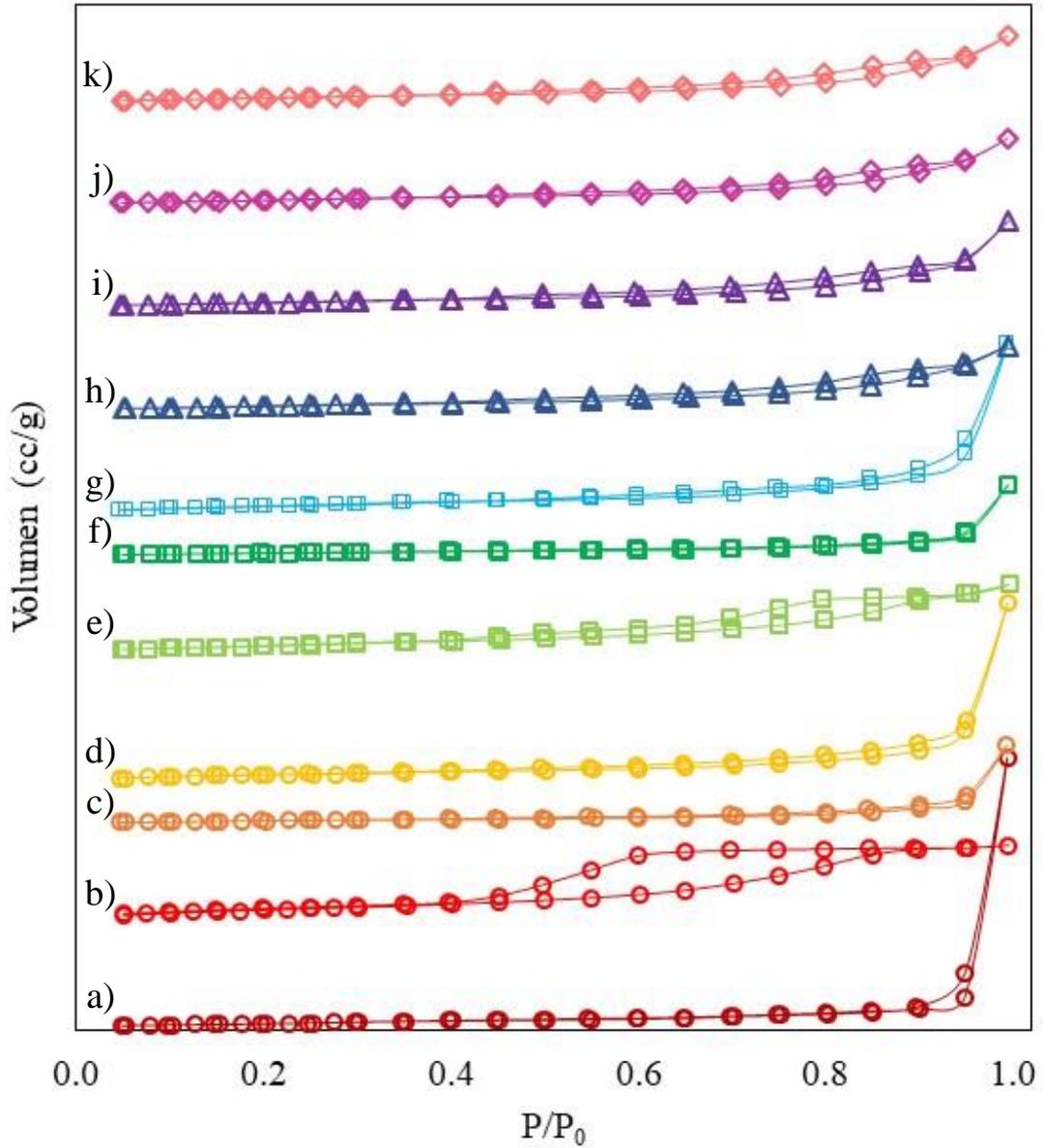


Figura 2-A. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para a) $BiOBr-nl$, b) $BiOBr-me$, c) ZnS , d) Bi_2S_3 , e) $Au/BiOBr-me$, f) Au/ZnS , g) Au/Bi_2S_3 , h) $2-ZnS$, i) $5-Bi$, j) $(Au)2-ZnS$ y k) $(Au)5-Bi$.

ANEXO III

Pruebas de actividad fotocatalítica

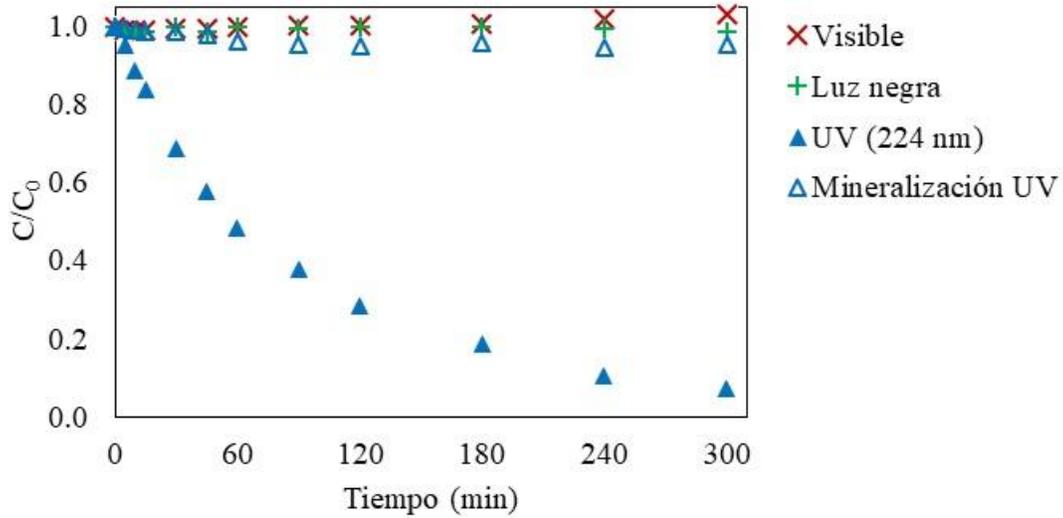


Figura 3-A. Cinéticas de degradación y mineralización de ibuprofeno bajo diferentes fuentes lumínicas en ausencia de fotocatalizador.

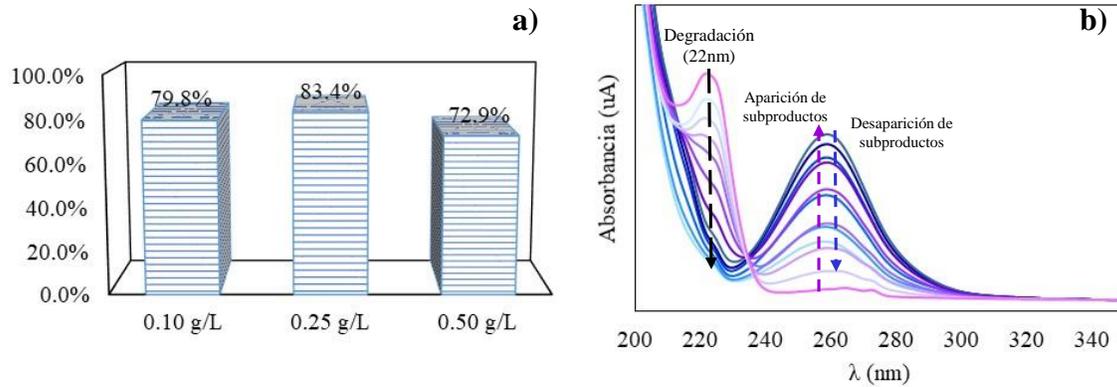


Figura 3-B. a) Porcentajes de degradación fotocatalítica de ibuprofeno con diferentes cargas de BiOBr. b) Seguimiento de degradación de ibuprofeno por espectrofotometría UV-visible (carga de BiOBr = 0.25 g/L).

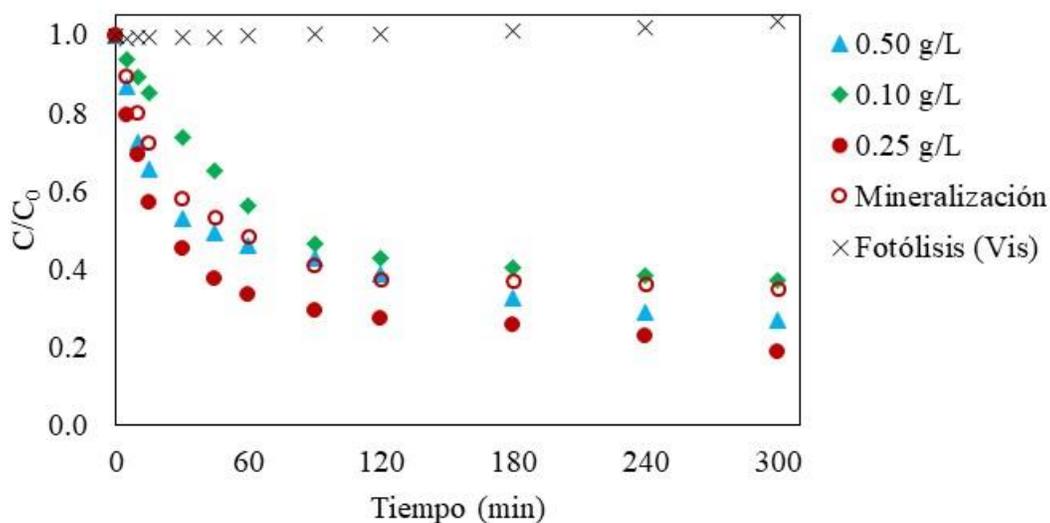


Figura 3-C. Cinéticas de degradación y mineralización fotocatalítica de ibuprofeno correspondientes a los ensayos de concentración óptima de BiOBr utilizando luz visible.

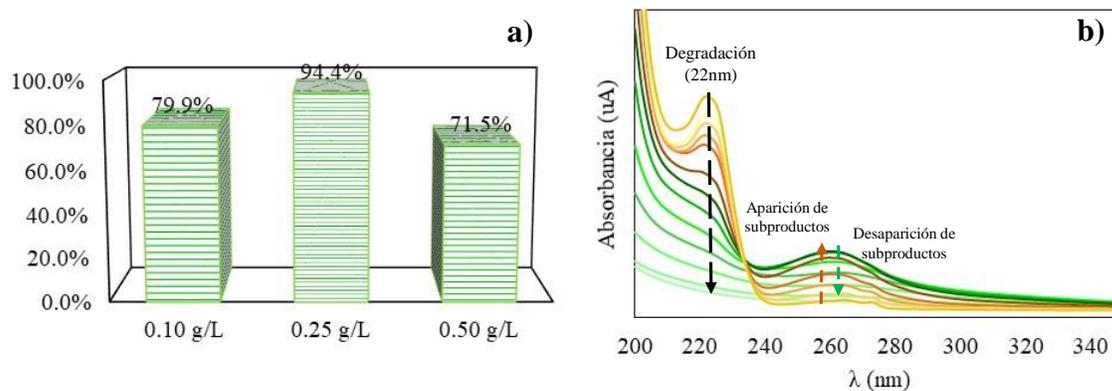


Figura 3-D. a) Porcentajes de degradación de ibuprofeno a diferentes cargas de ZnS. b) Espectros de absorción UV-visible a lo largo del proceso fotocatalítico usando una carga de ZnS de 0.25 g/L.

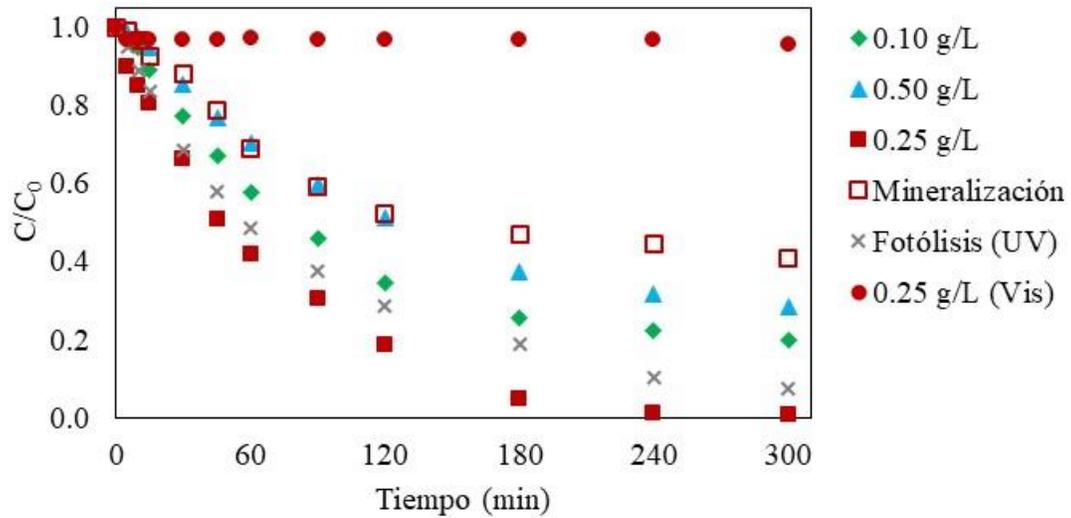


Figura 3-E. Cinéticas de degradación y mineralización fotocatalítica de ibuprofeno correspondientes a los ensayos de concentración óptima de ZnS bajo luz UV

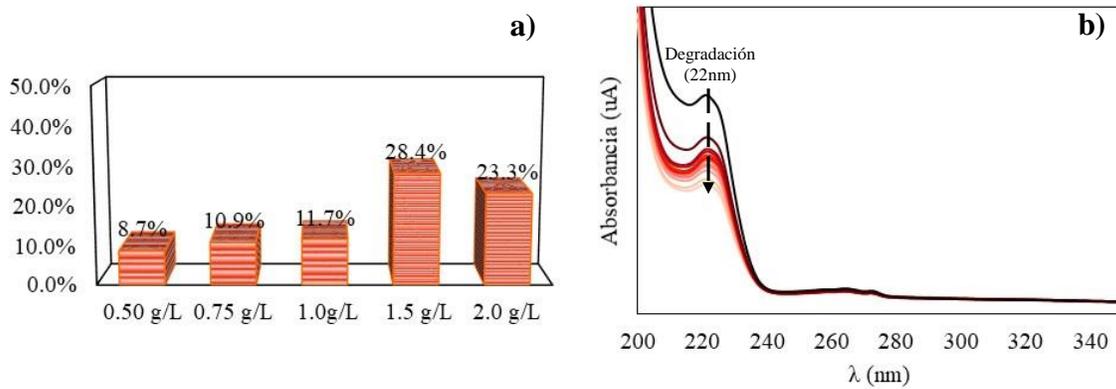


Figura 3-F. a) Porcentajes de degradación de ibuprofeno a diferentes concentraciones de Bi_2S_3 . b) Espectros de absorción UV-visible de ibuprofeno usando 1.5 g/L de Bi_2S_3 .

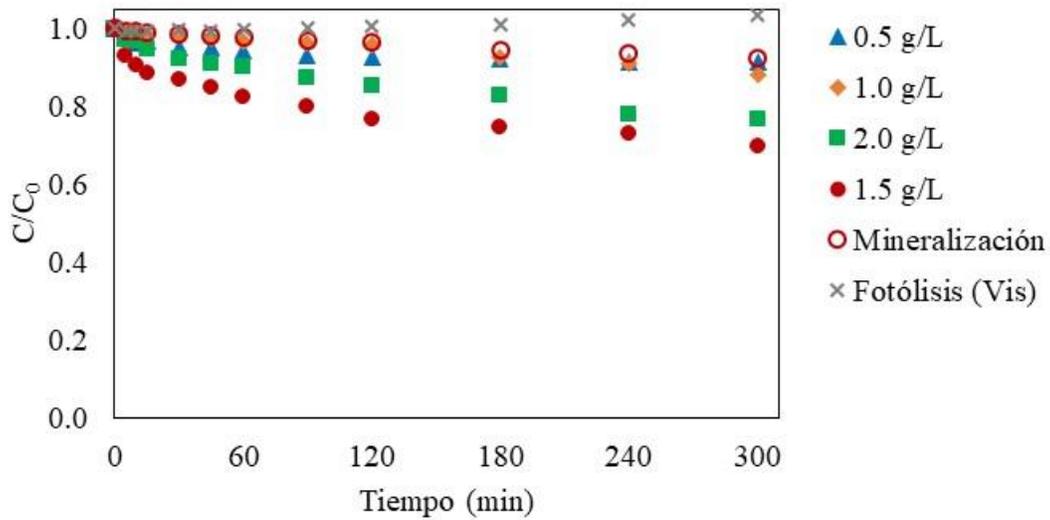


Figura 3-G. Cinéticas de degradación y mineralización fotocatalítica de ibuprofeno correspondientes a los ensayos de concentración óptima de Bi_2S_3 usando luz visible.

ANEXO IV

Caracterización por XPS de los materiales

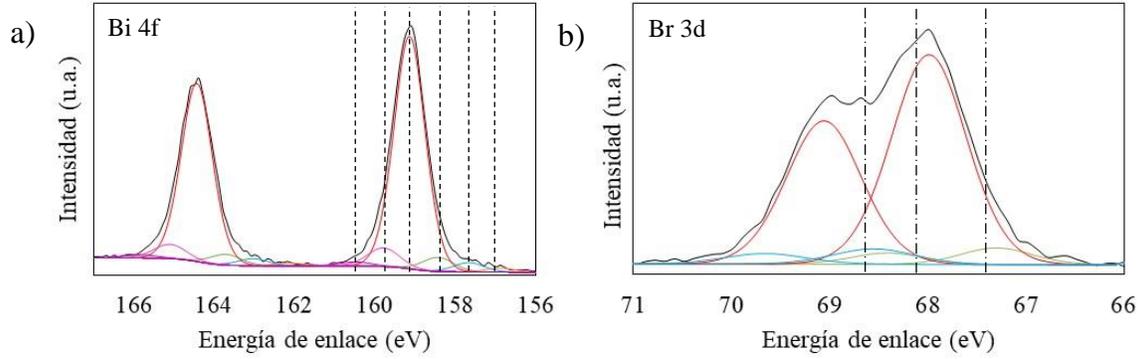


Figura 4-A. Espectros XPS de alta resolución de Au/BiOBr de a) bismuto 4f y b) bromo 3d.

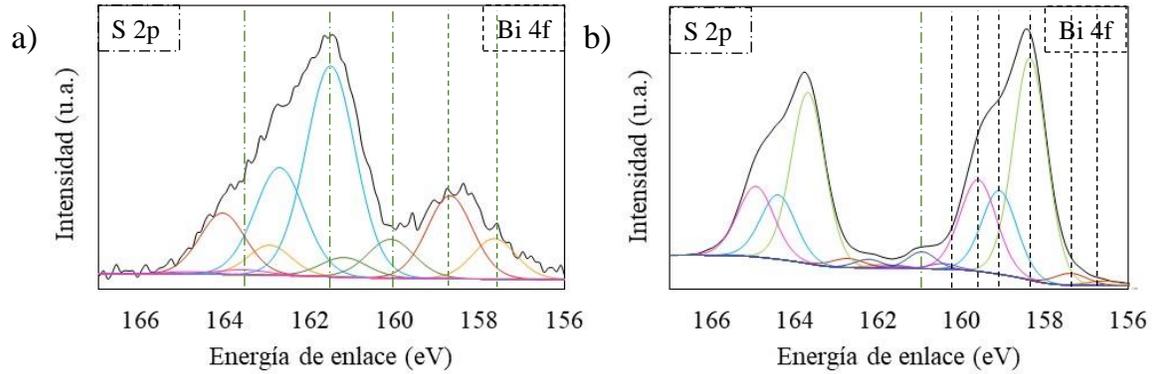


Figura 4-B. Espectros XPS de alta resolución correspondientes a las energías de enlace de bismuto 4f y sulfuro 2p para a) Au/ZnS y b) Au/Bi₂S₃.

Tabla 4-A. Especies encontradas en la deconvolución de los espectros de alta resolución de los compuestos BiOBr, ZnS y Bi₂S₃ prístinos y modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro, así como en las heteroestructuras.

Especie encontrada	Intervalo encontrado	Intervalo literatura	Referencias
Au⁰	83.5 a 83.7 eV	82.8 a 84.2 eV	Oros-Ruiz 2014, Kruse 2011, Moulder 1992, Han 1998
Bi⁰	157.3 a 157.7 eV	156.5 a 157.7 eV	Oprea 2013, Moulder 1992, Malakooti 2006, Kumar 2018, Dong 2018
Bi₂O₃ (Bi³⁺)	159.4 a 159.8 eV	158.6 a 159.7 eV	Peng 2014, Naik 2013, Moulder 1992, Fan 2009, Becerra 2001, Imam 2019
Bi₂S₃ (Bi³⁺)	158.1 a 158.7 eV	158.0 a 159.2 eV	Liu 2012, Moulder 1992, Rauf 2015, Jin 2017, Kumar 2018
BiOBr (Bi³⁺)	158.8 a 159.2 eV	157.4 a 159.5 eV	Imam 2019, Li 2016, Dong 2018, Lu 2012, Yu 2017, Du 2015
Bi-OH (Bi³⁺)	156.6 a 156.9 eV	156.8 a 157.2 eV	Oprea 2013
S²⁻ (Bi₂S₃)	160.1 a 161.0 eV	160.0 a 161.5 eV	Liu 2012, Jin 2017, Kumar 2018, Moulder 1992
S²⁻ (ZnS)	161.5 eV	161.4 a 163.1 eV	Becerra 2002, Virieux 2012
S₈⁰	163.6 eV	163.8 a 164.2 eV	Moulder 1992
Br⁻ (BiOBr)	67.9 a 68.1 eV	68.0 a 68.6 eV	Li 2016, Dong 2018, Lu 2012, Yu 2017, Du 2015
Br--Br	67.3 eV	66.6 a 67.4 eV	Imam 2019, Dong 2018
KBr	68.5 a 68.6 eV	68.4 a 68.9 eV	Sprenger 1991, Crist 1992, Moulder 1992

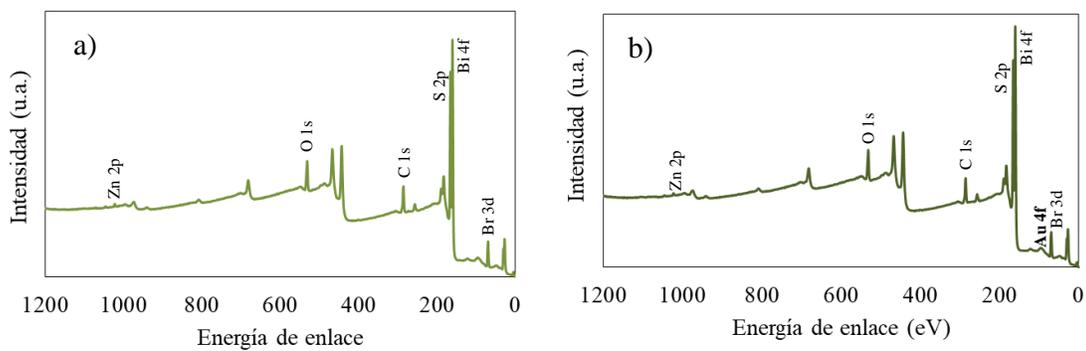


Figura 4-C. Espectros XPS de baja resolución de las heteroestructuras ZnS/BiOBr y ZnS/Au/BiOBr.

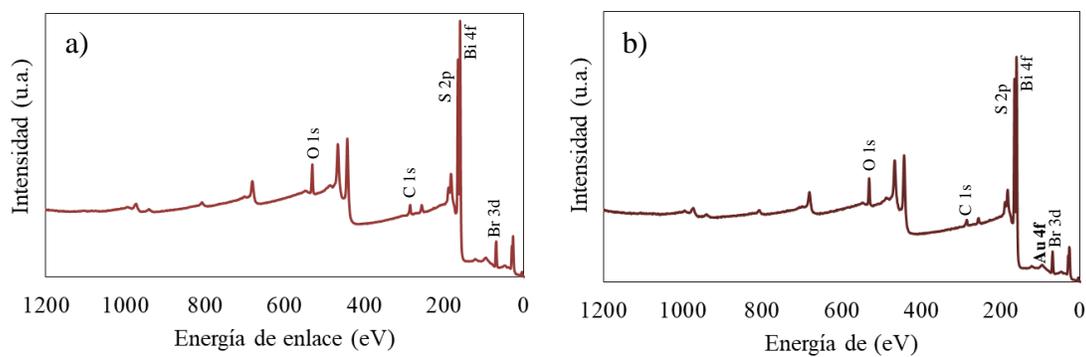


Figura 4-D. Espectros XPS de baja resolución de las heteroestructuras Bi₂S₃/BiOBr y Bi₂S₃/Au/BiOBr.

ANEXO V

Análisis de EDS de las heteroestructuras con nanopartículas metálicas de oro como mediador electrónico

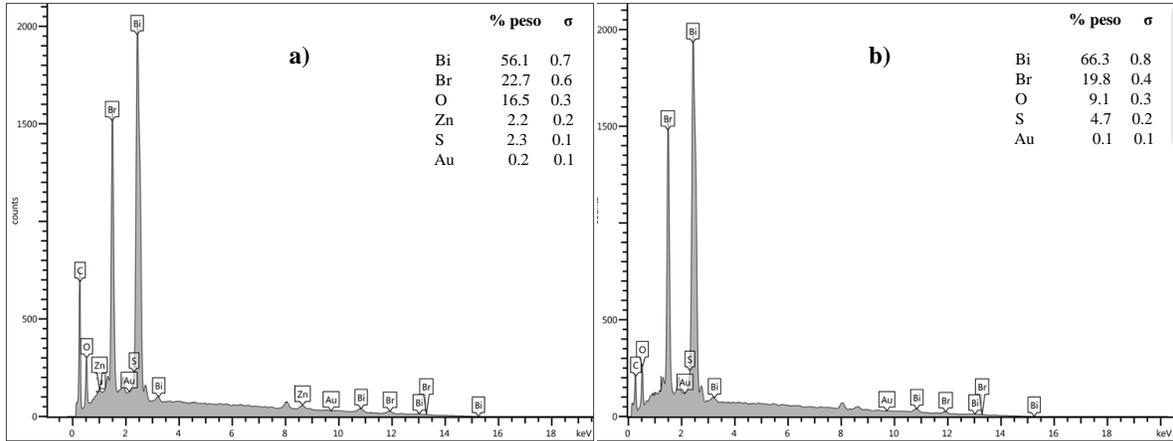


Figura 5-A. Espectros de EDS de las heteroestructuras a) (Au)2-Zn y b) (Au)5-Bi.