



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO**

**“Síntesis de nanocompuestos basados en BiOI  
empleados en la adsorción y fotodegradación de  
compuestos orgánicos en solución acuosa”**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**P R E S E N T A:**  
**I.Q. CECILIA FLORES CARDONA**



**SAN LUIS POTOSÍ, SLP.**

**AGOSTO 2022**

El programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACYT, registro 000896, en el Nivel Consolidado.

Número de registro de la beca otorgada por CONACYT: 781139

Número de CVU de Beca CONACYT: 1080077

El financiamiento de este proyecto se realizó a través de los proyectos CONACYT con referencias CB-2016-285350 e INFRA-2018-294130, además del apoyo para “Acciones de Mantenimiento de Infraestructura Científica, Laboratorio Nacional de Micro y Nanofluídica, LABMyN 2020”, proyecto 314907.



Síntesis de nanocompuestos basados en BiOI empleados en la adsorción y fotodegradación de compuestos orgánicos en solución acuosa por Flores Cardona Cecilia se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO**



**“Síntesis de nanocompuestos basados en BiOI empleados en la adsorción y fotodegradación de compuestos orgánicos en solución acuosa”**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**  
**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**P R E S E N T A:**  
**I.Q. CECILIA FLORES CARDONA**

**DIRECTORA:**  
**DRA. ESMERALDA MENDOZA MENDOZA**  
**CO-DIRECTOR:**  
**DR. ROBERTO LEYVA RAMOS**

**SINODALES**

Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza  
Presidente

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Roberto Leyva Ramos  
Secretario

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Edgar Moctezuma Velázquez  
Vocal

\_\_\_\_\_  
Firma

SAN LUIS POTOSÍ, SLP. A 26 DE AGOSTO 2022



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO**



**“Síntesis de nanocompuestos basados en BiOI empleados  
en la adsorción y fotodegradación de compuestos orgánicos  
en solución acuosa”**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**P R E S E N T A:**  
**I.Q. CECILIA FLORES CARDONA**

**INTEGRANTES DE SUBCOMITÉ DE TESIS**

Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza  
FCQ, UASLP

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Roberto Leyva Ramos  
FCQ, UASLP

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Edgar Moctezuma Velázquez  
FCQ, UASLP

\_\_\_\_\_  
Firma

SAN LUIS POTOSÍ, SLP. A 26 DE AGOSTO 2022

## *AGRADECIMIENTO A LAS INSTITUCIONES*

Universidad Autónoma de San Luis Potosí  
Facultad de Ciencias Químicas  
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado  
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología  
(CONACYT) a través de los proyectos con referencias CB-  
2016-285350 e INFRA-2018-294130, además del apoyo para  
“Acciones de Mantenimiento de Infraestructura Científica,  
Laboratorio Nacional de Micro y Nanofluídica, LABMyN  
2020”, proyecto 314907.

## *AGRADECIMIENTOS POR APOYO TÉCNICO*

A mi directora de tesis, la Dra. Esmeralda Mendoza, por permitirme pertenecer a su grupo de investigación, compartiendo en todo momento su experiencia y motivarme a fortalecer valores como la responsabilidad y la constancia. Así como, apoyarme en todo momento durante el desarrollo del proyecto lo cual ha sido esencial para terminar con éxito el presente trabajo.

A los miembros de mi comité tutorial, Dr. Roberto Leyva por su codirección y apoyo para el desarrollo del proyecto y permitirme también formar parte de su grupo de investigación y al Dr. Edgar Moctezuma, por todas las, recomendaciones y correcciones que han ayudado para culminar exitosamente este trabajo.

Al M.C. Uziel Ortiz, la M.C. Carolina Vázquez y la Dra. Brenda A. Jiménez López, por apoyo en el uso de los equipos para análisis por fisisorción de N<sub>2</sub> y experimentos de adsorción.

Al los M.C. Uziel Ortiz, y Carolina Vázquez por su apoyo en la realización de la técnica de caracterización de potencial Zeta.

A la Dra. Esmeralda Mendoza y al M.C. Uziel Ortiz, por su apoyo en el uso de del equipo empleado en la técnica de UV-Vis reflectancia difusa.

Al Dr. Antonio Aragón Piña por su ayuda en la realización e interpretación de los análisis de microscopia electrónica de barrido.

Al Dr. César M. del Ángel Olarte por su ayuda con la obtención de espectros de fotoluminiscencia.

## *AGRADECIMIENTOS PERSONALES*

A mis padres y hermanas por todo su amor, apoyo incondicional en cualquier momento que yo los necesité, por creer en mí, y por nunca dejarme sola a pesar de la distancia que nos separaba.

A mi amiga del alma Daya por siempre apoyarme en todo lo que mi corazón anhela y motivarme a jamás rendirme.

A mi directora de tesis, la Dra. Esmeralda Mendoza por su siempre apoyo y disponibilidad para llevar a cabo con éxito el presente trabajo y a mis compañeros del laboratorio de materiales avanzados, mi primera familia académica, Bety, Soni, Katy, Sol, Aram y Dani, por ayudarme cuando los necesité y por compartir experiencias muy bonitas, haciendo de mis días en el laboratorio, los mejores, en verdad les aprecio mucho.

A mi co-director, el Dr. Roberto Leyva por todas las sugerencias realizadas hacia mi persona siempre con la intención de ser una mejor estudiante y a mis compañeros del laboratorio de ingeniería ambiental, mi otra familia académica, Uzi, Caro, Bren, Vianys, Gen, Paquito, Lupita, Albert y Diana, por recibirme, apoyarme y compartir conmigo experiencias inolvidables, hicieron mis días en su laboratorio muy felices, tienen todo mi afecto. Así como también a las maestras; Aracely, Alma, Thalía y Bety, por sus consejos y recomendaciones para hacer de mí una mejor persona.

# Dedicatoria

---

*Esta tesis está dedicada a:*

*A Dios quien ha sido el que me dio la fuerza necesaria para sacar adelante el proyecto, levantándome siempre hasta el día de hoy.*

*A mis padres Luis y Sara, mis dos grandes pilares, quienes con todo su amor, paciencia y esfuerzo me han permitido llegar a cumplir hoy un sueño más y por inculcar en mí el ejemplo del esfuerzo, la valentía, la bondad, la honestidad, la responsabilidad y el respeto.*

*A mis hermanas que amo con todo mi corazón, Dalila y Saraí por su cariño y apoyo incondicional, durante todo este proceso, por animarme y motivarme en todo momento.*

*A mi best friend forever Daya, por apoyarme cuando más la he necesitado, extendiendo su mano en momentos difíciles.*

*A toda mi familia materna y paterna porque con sus palabras de aliento, oraciones y consejos hicieron de mí una mejor persona y de una u otra forma me acompañan en todos mis sueños y metas.*

## RESUMEN

En la presente tesis se sintetizaron por química verde cuatro nanocompuestos (NCs) basados en BiOI: 1) BiOI pristino; 2) BiOI decorado con N-grafeno (N-G), N-G/BiOI; 3) BiOI adicionado con plata (Ag), Ag/BiOI; 4) BiOI decorado con N-G y Ag, Ag/N-G/BiOI. Los NCs se usaron como materiales adsorbentes y fotocatalizadores para eliminar dos contaminantes orgánicos en soluciones acuosas, rodamina B (RhB) y tetraciclina (TC).

Los NCs obtenidos se caracterizaron por diversas técnicas analíticas. DRX y Raman confirmando la existencia de la fase BiOI con simetría tetragonal y sus modos vibracionales característicos, además de los modos Raman de grafeno y Ag en los NCs decorados. El análisis SEM reveló que el BiOI tiene una morfología de tipo microflor, conformada por nanoláminas de BiOI. El N-G se observó como agujas alargadas, mientras que la Ag mostró formas esféricas localizadas en la superficie de BiOI. Las propiedades de textura fueron obtenidas por fisisorción de N<sub>2</sub> y confirmaron que los NCs sintetizados son mesoporosos, y tienen áreas  $S_{BET}$  entre 55.5 y 62.8 m<sup>2</sup>/g y diámetro promedio de poro entre 11.21-12.77 nm. A través de potencial zeta, se encontró que los NCs presentan cargas superficiales negativas en el intervalo de pH analizado (2-12), mientras que el N-G/BiOI presentó un punto isoeléctrico (pH<sub>PIE</sub>) de 2.3. El estudio por UV-Vis DRS reveló que los bordes de absorción óptica de los NCs se encuentran entre 640 y 673 nm y los valores de banda prohibida (Bg) entre 1.9 y 2 eV, lo que permite la fotoactivación con luz visible. Los análisis de fotoluminiscencia indicaron que el Ag/BiOI presenta una menor tasa de recombinación de pares electrón-hueco y supone una mayor actividad fotocatalítica.

El estudio de adsorción de RhB y TC sobre los NCs reveló que las capacidades para adsorber RhB y TC variaron en los intervalos de 36-39 y 83-86 mg/g, respectivamente. El N-G/BiOI presentó la capacidad más alta para adsorber ambos contaminantes. Se encontró que el mecanismo de adsorción de RhB y TC sobre los NCs se debe a interacciones electrostáticas atractivas entre las formas zwitteriónicas de RhB y TC y la superficie negativa de los NCs.

Se analizó la actividad fotocatalítica de los NCs para degradar RhB, usando LEDs blancos (SMD 5050) de muy baja potencia, 19 W. El Ag/BiOI alcanzó el 99 % de degradación de RhB en 480 min. Además, se consiguió el 81 % de degradación de TC con el uso de Ag/BiOI en 45 min, empleando un par de LEDs azules (COB) de 50 W c/u. Se encontró que la concentración inicial del contaminante, la dosis de catalizador y el pH de la solución tienen un

papel primordial en la actividad fotocatalítica de Ag/BiOI para degradar RhB y TC. Se determinó que los huecos y superóxidos son las principales especies oxidativas causantes de la degradación de RhB y TC.

**Palabras Clave:** BiOI, síntesis verde, adsorción, fotodegradación, rodamina B, tetraciclina.

## ABSTRACT

In this thesis, four BiOI-based nanocomposites (NCs) were synthesized by green chemistry: 1) pristine BiOI; 2) BiOI decorated with eco-graphene (N-G), N-G/BiOI; 3) BiOI added with silver (Ag), Ag/BiOI; 4) BiOI decorated with N-G and Ag, Ag/N-G/BiOI. The NCs were used as adsorbent and photocatalyst materials to remove two organic pollutants in aqueous solutions, rhodamine B (RhB) and tetracycline (TC).

The NCs obtained were characterized by various analytical techniques. XRD and Raman confirmed the existence of the BiOI phase with tetragonal symmetry and its characteristic vibrational modes, in addition to the Raman modes of graphene and Ag in the decorated NCs. SEM analysis revealed that the BiOI has a microflower-like morphology, consisting of BiOI nanolayers. N-G was observed as elongated needles, while Ag showed spherical shapes located on the BiOI surface. Textural properties were obtained by N<sub>2</sub> physisorption and confirmed that the synthesized NCs are mesoporous, have S<sub>BET</sub> areas between 55.5 and 62.8 m<sup>2</sup>/g, and average pore diameter between 11.21-12.77 nm. Through zeta potential, it was found that the NCs present negative surface charges in the pH range analyzed (2-12), while the N-G/BiOI presented an isoelectric point (pH<sub>PIE</sub>) of 2.3. UV-Vis DRS analysis revealed that the optical absorption edges of the NCs are between 640 and 673 nm, and the band gap (Bg) values are between 1.9 and 2 eV, which allows photoactivation with visible light. Photoluminescence studies indicated that the Ag/BiOI exhibits a lower electron-hole pair recombination rate and implies a higher photocatalytic activity.

The adsorption study of RhB and TC on NCs found capacities of 36-39 and 83-86 mg/g for RhB and TC, respectively. The N-G/BiOI presented a higher adsorption capacity for both contaminants. The adsorption mechanism of RhB and TC on NCs is associated with attractive electrostatic interactions between the zwitterionic forms of RhB and TC and the negatively charged surface of NCs.

The photocatalytic activity of NCs to degrade RhB was analyzed using white LEDs (SMD 5050) of low-power, 19 W. The Ag/BiOI achieved 99 % degradation of RhB in 480 min. In addition, 81 % photodegradation of TC was attained over Ag/BiOI catalyst within 45 min, using a pair of blue LEDs (COB) of 50 W each. The initial contaminant concentration, catalyst dosage, and solution pH have an essential role in the photocatalytic activity of Ag/BiOI to

degrade RhB and TC. Besides, holes and superoxides are the main oxidative species causing the degradation of RhB and TC.

**Keywords:** BiOI, green synthesis, adsorption, photodegradation, rhodamine B, tetracycline.

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1</b> Clasificación de los colorantes en función del grupo cromóforo. ....	8
<b>Tabla 2.2</b> Propiedades fisicoquímicas de la RhB. ....	11
<b>Tabla 2.3</b> Propiedades fisicoquímicas de la TC. ....	12
<b>Tabla 2.4</b> Síntesis de BiOI por diversos métodos y su aplicación como fotocatalizador. ....	31
<b>Tabla 4.1</b> Reactivos empleados durante el desarrollo experimental. ....	37
<b>Tabla 4.2</b> Preparación de soluciones reactivo y patrón. ....	38
<b>Tabla 4.3</b> Equipos utilizados durante el desarrollo experimental. ....	39
<b>Tabla 6.1</b> Datos obtenidos del equipo de fisisorción de N <sub>2</sub> una vez analizados los NCs. ....	56
<b>Tabla 6.2</b> Cálculo de la distribución de tamaño de los poros y volumen total acumulado correspondiente al BiOI determinada por el método BJH. ....	58
<b>Tabla 6.3</b> Cálculo de la distribución de tamaño de los poros y volumen total acumulado correspondiente al BiOI determinada por el método BJH. ....	58
<b>Tabla 6.4</b> Cálculo de la distribución de tamaño de los poros y volumen total acumulado correspondiente al Ag/BiOI determinada por el método BJH. ....	59
<b>Tabla 6.5</b> Cálculo de la distribución de tamaño de los poros y volumen total acumulado correspondiente al Ag/N-G/BiOI determinada por el método BJH. ....	59
<b>Tabla 6.6</b> Datos experimentales de la distribución de carga superficial de los NCs sintetizados. ....	60
<b>Tabla 6.7</b> Cálculo de la masa de RhB y TC adsorbida. ....	61
<b>Tabla 6.8</b> Datos experimentales del equilibrio de adsorción de RhB sobre el BiOI en solución acuosa, pH=7, F.I. = 0.01 N y T = 25°C. ....	62
<b>Tabla 6.9</b> Datos experimentales del equilibrio de adsorción de RhB sobre el N-G/BiOI en solución acuosa, pH=7, F.I. = 0.01 N y T = 25°C. ....	62
<b>Tabla 6.10</b> Datos experimentales del equilibrio de adsorción de RhB sobre el Ag/BiOI en solución acuosa, pH=7, F.I. = 0.01 N y T = 25°C. ....	62
<b>Tabla 6.11</b> Datos experimentales del equilibrio de adsorción de RhB sobre el Ag/N-G/BiOI en solución acuosa, pH=7, F.I. = 0.01 N y T = 25°C. ....	63
<b>Tabla 6.12</b> Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre el BiOI en solución acuosa, pH=5, F.I. = 0.01 N y T = 25°C. ....	63
<b>Tabla 6.13</b> Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre el G-N/BiOI en solución acuosa, pH=5, F.I. = 0.01 N y T = 25°C. ....	63
<b>Tabla 6.14</b> Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre el Ag/BiOI en solución acuosa, pH=5, F.I. = 0.01 N y T = 25°C. ....	64
<b>Tabla 6.15</b> Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre el Ag/N-G/BiOI en solución acuosa, pH=5, F.I. = 0.01 N y T = 25°C. ....	64
<b>Tabla 6.16</b> Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de RhB sobre los NCs sintetizados a pH=7, F.I. = 0.01 N y T = 25°C. ....	65
<b>Tabla 6.17</b> Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de TC sobre los NCs sintetizados a pH=7, F.I. = 0.01 N y T = 25°C. ....	65
<b>Tabla 6.18</b> Datos experimentales del equilibrio de adsorción en régimen dinámico de RhB sobre el N-G/BiOI en solución acuosa a 5 mg/L, pH = 7, I = 0.01 N y T = 25 °C. ....	66

<b>Tabla 6.19</b> Datos experimentales del equilibrio de adsorción en régimen dinámico de RhB sobre el N-G/BiOI en solución acuosa a 15 mg/L, pH = 7, I = 0.01 N y T = 25 °C.....	66
<b>Tabla 6.20</b> Datos experimentales del equilibrio de adsorción en régimen dinámico de RhB sobre el N-G/BiOI en solución acuosa a 30 mg/L, pH = 7, I = 0.01 N y T = 25 °C.....	66
<b>Tabla 6.21</b> Datos experimentales del equilibrio de adsorción en régimen dinámico de TC sobre el N-G/BiOI en solución acuosa a 30 mg/L, pH = 7, I = 0.01 N y T = 25 °C.....	67
<b>Tabla 6.22</b> Datos experimentales del equilibrio de adsorción en régimen dinámico de TC sobre el N-G/BiOI en solución acuosa a 45 mg/L, pH = 7, I = 0.01 N y T = 25 °C.....	67
<b>Tabla 6.23</b> Datos experimentales del equilibrio de adsorción en régimen dinámico de TC sobre el N-G/BiOI en solución acuosa a 60 mg/L, pH = 7, I = 0.01 N y T = 25 °C.....	67
<b>Tabla 6.24</b> Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de RhB sobre N-G/BiOI a pH=7, F.I. = 0.01 N y T = 25°C. ....	68
<b>Tabla 6.25</b> Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de TC sobre N-G/BiOI a pH=5, F.I. = 0.01 N y T = 25°C. ....	68

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> Nivel de vulnerabilidad al estrés hídrico en el mundo.....	4
<b>Figura 2.2</b> Clasificación de los colorantes en base a la carga superficial que presentan, adaptada de [21].....	7
<b>Figura 2.3</b> Estructura de la RhB en medios acuosos ácidos (I), neutros (II) y alcalinos (III). .	11
<b>Figura 2.4</b> Estructura química básica de la tetraciclina. ....	13
<b>Figura 2.5</b> Representación esquemática de semiconductores tipo n y p [60] .....	27
<b>Figura 2.6</b> Mecanismo de reacción fotocatalítica.....	28
<b>Figura 2.7</b> Estructura cristalina general de un sistema BiOX. ....	30
<b>Figura 4.1</b> Adsorbedor experimental de lote .....	40
<b>Figura 4.2</b> Representación esquemática de sistema fotocatalítico para la degradación de RhB. .....	41
<b>Figura 4.3</b> Representación esquemática de sistema fotocatalítico para la degradación de TC. .....	42

## ÍNDICE

CAPÍTULO 1.	INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO 2.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1	Disponibilidad del agua.....	3
2.2	Contaminación del agua .....	4
2.3	Contaminantes orgánicos e inorgánicos .....	5
2.3.1	Colorantes.....	6
2.3.2	Contaminantes emergentes .....	10
2.4	Contaminación del agua por Rodamina B (RhB) y tetraciclina (TC). .....	10
2.4.1	Propiedades, usos y efectos adversos (RhB y TC) .....	10
2.5	Técnicas de tratamiento para eliminación de contaminantes orgánicos de soluciones acuosas .....	13
2.5.1	Separación por membranas.....	14
2.5.2	Ozonización.....	14
2.5.3	Procesos Fenton.....	15
2.5.4	Adsorción .....	15
2.5.5	Fotocatálisis.....	15
2.6	Fundamentos de adsorción .....	16
2.6.1	Factores que afectan la capacidad de adsorción .....	16
2.6.2	Materiales adsorbentes .....	17
2.6.3	Materiales adsorbentes basados en bismuto .....	18
2.6.4	Modelos de isotermas de adsorción.....	19
2.6.5	Velocidad de adsorción .....	20
2.6.6	Modelos cinéticos.....	21
2.7	Principio de la fotocatalisis heterogénea.....	23
2.7.1	Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico .....	23
2.7.2	Fuentes de iluminación.....	25
2.7.3	Materiales semiconductores .....	26
2.7.4	Mecanismo de la fotocatalisis con semiconductores tipo p.....	27
2.7.5	Cinética de degradación con semiconductores .....	28
2.7.6	Fotocatálisis con semiconductores basados en bismuto y activos con luz visible.....	29
2.8	Oxioduro de bismuto (BiOI) .....	30
2.8.1	Estructura y propiedades .....	30
2.8.2	Métodos de síntesis.....	31
2.8.3	Síntesis hidrotermal .....	31

2.8.4	Decoración con N-grafeno. ....	32
2.8.5	Decoración con plata. ....	32
CAPÍTULO 3. JUSTIFICACIÓN, HIPOTESIS Y OBJETIVOS.....		34
CAPÍTULO 4. REACTIVOS, SOLUCIONES Y EQUIPO .....		37
4.1	Materiales adsorbentes y fotocatalizadores .....	37
4.2	Sustancias contaminantes .....	37
4.3	Reactivos .....	37
4.4	Soluciones reactivo y patrón .....	38
4.5	Instrumentos y equipos analíticos .....	38
4.6	Adsorbedor experimental de lote .....	40
4.7	Sistema fotocatalítico para la degradación de RhB.....	41
4.8	Sistema fotocatalítico para la degradación de TC .....	42
CAPÍTULO 5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....		43
5.1	Síntesis de NCs .....	43
5.1.1	Preparación de BiOI .....	43
5.1.2	Preparación de Ag/BiOI .....	43
5.1.3	Preparación de nanopartículas de N-G/BiOI.....	44
5.1.4	Preparación de Ag/N-G/BiOI.....	44
5.2	Caracterización de NCs.....	44
5.2.1	Análisis por difracción de rayos X .....	44
5.2.2	Determinación del potencial zeta .....	45
5.2.3	Determinación de las propiedades de textura .....	46
5.2.4	Análisis espectral de fotoluminiscencia .....	48
5.2.5	Análisis espectral Raman .....	49
5.2.6	Análisis por UV-Vis Reflectancia difusa .....	49
5.3	Determinación de la concentración de RhB y TC en el proceso de adsorción.....	50
5.4	Métodos de obtención de datos experimentales .....	51
5.4.1	Equilibrio de adsorción.....	51
5.4.2	Velocidad de adsorción .....	51
5.4.3	Experimentos de fotodegradación .....	52
5.4.4	Efecto de la concentración inicial, masa fotocatalizador, pH de la solución y especies secuestrantes en la actividad fotocatalítica.....	52
CAPÍTULO 6. DATOS EXPERIMENTALES Y CÁLCULOS .....		54
6.1	Cálculo de las propiedades de textura .....	54
6.2	Datos obtenidos del análisis de potencial zeta .....	60

6.3	Cálculo de la concentración de RhB y TC .....	60
6.4	Cálculo de la masa de RhB y TC adsorbida.....	60
6.5	Método de mínimos cuadrados y cálculo de porcentaje de desviación promedio.....	61
6.6	Datos experimentales e interpretación de las isothermas de adsorción de RhB y TC....	61
6.7	Datos experimentales del equilibrio de adsorción dinámica de RhB y TC sobre los NCs	65
6.8	Cálculo del porcentaje de fotodegradación .....	68
6.8.1	Fotodegradación de RhB .....	68
6.8.2	Fotodegradación de TC .....	69
CAPÍTULO 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		70
7.1	Síntesis y caracterización de los NCs de BiOI.....	70
7.1.1	Difracción de rayos X.....	70
7.1.2	Espectroscopia Raman.....	70
7.1.3	UV-Vis Reflectancia difusa.....	71
7.1.4	Morfología de los NCs sintetizados.....	72
7.1.5	Propiedades de textura.....	72
7.1.6	Distribución de potencial zeta .....	73
7.1.7	Fotoluminiscencia.....	73
7.2	Adsorción de RhB y TC sobre los NCs sintetizados.....	74
7.2.1	Equilibrio de adsorción.....	74
7.2.2	Velocidad de adsorción .....	74
7.3	Actividad fotocatalítica de los NCs para degradar contaminantes orgánicos .....	75
7.3.1	Fotodegradación de RhB .....	75
7.3.2	Efectos de las variables de operación en la fotodegradación de RhB .....	76
7.3.3	Fotodegradación de TC .....	78
7.3.4	Efectos de las variables operacionales en la fotodegradación de TC .....	79
CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES .....		83
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....		85
ANEXO A. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de RhB y TC sobre los NCs sintetizados		92
ANEXO B. Datos experimentales de las curvas de decaimiento de la concentración por adsorción de TC y RhB sobre los NCs sintetizados .....		92
ANEXO C. Datos experimentales de las curvas de decaimiento de la concentración por fotodegradación de TC y RhB utilizando los NCs sintetizados .....		92
ANEXO D. Curvas de calibración para la determinación de la concentración de RhB y TC. ....		92
PRODUCTOS, PARTICIPACIONES Y PREMIOS ACADÉMICOS OBTENIDOS .....		93

# Índice general

---

NOMENCLATURA .....	94
--------------------	----

**CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

El agua es fundamental para la vida de todos los seres vivos. De acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas (ONU), únicamente el 2.5 % del total de agua que existe en la tierra es agua dulce. Se sabe además que más de 40 % de la población se ve afectada por el acceso a este vital líquido [1]. El crecimiento industrial y el uso de compuestos químicos provoca la generación de contaminantes orgánicos que desafortunadamente terminan incorporados en cuerpos de agua.

Los productos farmacéuticos son sustancias químicas sintéticas o naturales se pueden encontrar en medicamentos de prescripción, medicamentos terapéuticos de venta libre y medicamentos veterinarios. Los productos farmacéuticos contienen ingredientes activos que han sido diseñados para tener efectos farmacológicos y conferir importantes beneficios a la sociedad. La presencia de productos farmacéuticos en el medio ambiente y en el ciclo del agua a niveles traza (en el intervalo de nanogramos a bajos microgramos por litro) ha sido ampliamente discutida y publicada en la literatura en la última década. Diversos estudios han confirmado la presencia de productos farmacéuticos en las aguas residuales y los efluentes municipales, que se han identificado como una fuente importante de incorporación de estos compuestos al agua potable [2]. Entre estos fármacos, se encuentran los antibióticos mismos que, con anterioridad no eran considerados contaminantes propiamente; sin embargo, se han encontrado en concentraciones alarmantes en medios acuosos. Hoy en día, los antibióticos están catalogados como contaminantes emergentes (CEs), los cuales se definen como sustancias químicas sintéticas o naturales o cualquier microorganismo que no se controla habitualmente en el medio ambiente y tampoco se regula por alguna normativa, pero que tienen el potencial de entrar en el medio ambiente y causar efectos adversos conocidos o sospechosos para la ecología y/o la salud humana [3]. Uno de estos antibióticos es la tetraciclina (TC), la cual se utiliza como medicamento para tratar enfermedades humanas y de animales, engorda de animales y acuicultura, llegando a causar efectos adversos al cuerpo humano, como son: la resistencia antimicrobiana, aumento en el riesgo de contraer infecciones y alteración de la microflora intestinal, además de que la exposición a este fármaco puede causar efectos crónicos y agudos en a diversas especies acuáticas [4].

Los colorantes sintéticos como la rodamina B (RhB) son incorporados a las corrientes acuosas por las aguas residuales de diferentes industrias como la textil, la de pulpa de papel, del cuero, la cosmética y la alimentaria, causando efectos nocivos como daño en ojos, la piel y cáncer. Además, reduce el oxígeno disponible para la respiración de especies acuáticas [5].

Por lo anterior, se han utilizado diversas técnicas para la eliminación de contaminantes orgánicos en solución acuosa, entre las que destaca la adsorción y la fotocatalisis. La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación de una sustancia sobre la superficie de un material (adsorbente). Esta técnica presenta múltiples ventajas, como son: eficiencia, reproducibilidad y bajos requerimientos de energía. Por otra parte, la fotocatalisis es la aceleración de una reacción química en presencia de un fotocatalizador (semiconductor). Esta metodología es ampliamente utilizada en la degradación de contaminantes y se considera, además, una tecnología verde, pues permite la mineralización de los contaminantes y aprovecha la luz del sol para inducir el proceso. Con la operación de estas técnicas en conjunto, es posible mejorar la eficiencia de remoción de contaminantes.

En el presente trabajo se sintetizaron por química verde nanocompuestos (NCs) basados en oxioduro de bismuto (BiOI) y se aplicaron como adsorbentes y fotocatalizadores de contaminantes orgánicos, RhB y TC. Se realizó la caracterización fisicoquímica de BiOI puro e incorporado con N-grafeno (N-G), N-G/BiOI, y plata, Ag/BiOI y Ag/N-G/BiOI, mediante diversas técnicas analíticas: DRX, Raman, potencial zeta, fisisorción de N<sub>2</sub>, fotoluminiscencia, SEM, y UV-Vis DRS. Se estudió la capacidad de adsorción de RhB y TC sobre los NCs sintetizados en régimen estático y dinámico. Asimismo, se determinó la actividad fotocatalítica de los NCs para degradar RhB y TC utilizando fuentes de luz visible, basadas en tecnología LEDs (Light Emitting Diodes). Se analizaron diferentes parámetros experimentales y su efecto en la degradación de RhB y TC.

**CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA****2.1 Disponibilidad del agua**

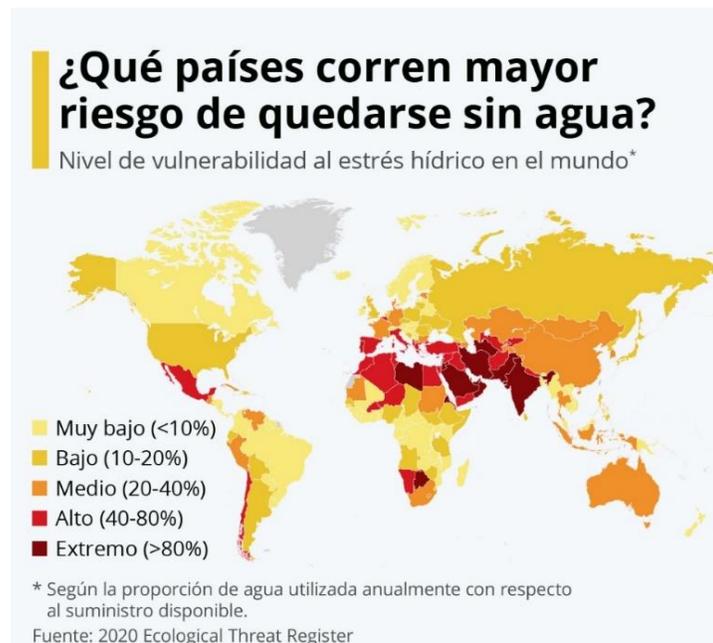
El agua es uno de los recursos más importantes para la vida, ya que no sólo impacta en el nivel de vida de las personas, sino que influye en gran medida en la salud pública [6]. Además de ser indispensable en la mayoría de las actividades humanas, representa el factor más importante en la formación de civilizaciones y asentamientos, por lo que, es considerado un líquido de vital importancia [7,8].

Actualmente, la tierra está sometida a mayor estrés y los ecosistemas que abastecen de agua están desapareciendo, lo que genera la disminución significativa de la cantidad y calidad de agua dulce disponible para satisfacer las necesidades básicas [9,10]. Esta condición, se encuentra relacionada con el *estrés hídrico*, el cual mide la proporción de extracción en relación con la disponibilidad de agua, y que, además, se ve impactado por el crecimiento demográfico y económico y el cambio climático. De acuerdo con la ONU, en algunas regiones el estrés hídrico ha aumentado entre un 14 y un 15 %, durante las últimas décadas, y más de dos mil millones de personas viven en países que sufren de este tipo de estrés. Se estima además que cuatro mil millones de personas viven en zonas que sufren una grave escasez de agua durante al menos un mes al año [6].

Aunado a lo anterior, varios de los principales acuíferos del mundo están sometidos a un estrés creciente y el 30 % de los mayores sistemas de aguas subterráneas se están agotando. Por lo que, en el año 2015, los estados miembros de la ONU, en conjunto con ONGs y ciudadanos de todo el mundo, generaron una propuesta para desarrollar 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), estableciendo como el sexto ODS garantizar la disponibilidad y la gestión sostenible del agua y el saneamiento para todos hasta el año 2030. Haciendo énfasis en este objetivo sexto de los ODS, en el 2021, se reportó que dos mil millones de personas (26 % de la población mundial) carece de acceso a servicios de agua potable y los que sí tienen acceso carecen de una buena calidad de agua para más de 3 mil millones de personas, lo que supone un riesgo importante porque se desconoce la salud de sus ríos, lagos y aguas subterráneas [6,11].

En lo que respecta a México, éste se encuentra en el onceavo lugar de los países mayormente poblados y dentro los países que más corren riesgo de sufrir escases de agua [12].

En México el 10 % de la población carece de agua potable y el 43 % no tiene instalaciones sanitarias mínimas. El 77 % de la población vive en región semiárida, que corresponde a 2/3 del territorio nacional. Además, 102 de los 653 acuíferos del país están sobreexplotados.[12–14]. El país se encuentra en riesgo alto (Figura 2.1) de quedarse sin agua, lo que indica una intensa competencia por el agua disponible entre los sectores doméstico, industrial y agrícola. Con referencia al estado de San Luis Potosí y específicamente al acuífero San Luis Potosí, clave 2411, considerado el de mayor importancia, ya que este abastece al 50 % de la población del estado, actualmente enfrenta problemas de sobreexplotación, debido a ya que se extrae el doble lo que se recarga de manera natural. Por lo anterior, se está trabajando en aprovechar este recurso de otras fuentes para proveer a la población [12].



**Figura 2.1** Nivel de vulnerabilidad al estrés hídrico en el mundo.

## 2.2 Contaminación del agua

La contaminación del agua es definida por varios autores como el más mínimo cambio en las propiedades biológicas, físicas o químicas del agua, los cuales producen una condición de deterioro de una cantidad de agua determinada con respecto a algún uso beneficioso. Como se mencionó anteriormente, el agua es básica para la vida, los problemas de contaminación son graves y es precisa atención mundial inmediata [15–17].

La contaminación del agua se divide en dos tipos. El primero es la contaminación de las aguas superficiales por conducto de lagos, embalses, estanques, ríos y arroyos, que tienen su propia dinámica y están expuestos a las superficies terrestres subyacentes y a la atmósfera. El segundo es la que contamina las aguas subterráneas y considera unidades de roca porosa bajo la superficie de la tierra que pueden estar en contacto con las aguas superficiales o relativamente aisladas [15,16].

Las fuentes de contaminación del agua se dividen en dos tipos, fuentes puntuales y fuentes no puntuales. Las fuentes puntuales son fuentes localizadas e identificables de contaminantes (refinerías, fábricas, minas etc.), mientras que las fuentes no puntuales son aquellas que resultan de la suma de pequeñas cantidades de contaminantes localizados en un mayor espacio, considerándose una fuente de contaminación difusa. La principal fuente de contaminación del agua es la industria, de la cual pueden liberarse productos químicos tóxicos, sustancias orgánicas e inorgánicas, disolventes tóxicos etc., que causan la contaminación del agua. Las aguas residuales provenientes de la producción industrial han aumentado gradualmente en correlación positiva con la demanda [15–17]. Se estima por la ONU que más del 80 % de las aguas residuales resultantes de la actividad humana se vierte en los ríos o en el mar sin ningún tratamiento, lo que provoca su contaminación. La segunda fuente de contaminación se relaciona con el sector agrícola; debido al uso de pesticidas, fertilizantes nitrogenados y los desechos agrícolas orgánicos [6].

Los tipos de contaminación del agua pueden ser fuentes antropogénicas como los contaminantes químicos orgánicos, metales y metaloides (los cuales son considerados contaminantes inorgánicos), desechos marinos y plásticos en el medio ambiente, nutrientes, radionúclidos, contaminación bacteriana y otros patógenos del agua y toxinas de las algas [15–17].

### **2.3 Contaminantes orgánicos e inorgánicos**

El agua actúa como solvente universal, ya que muchos contaminantes orgánicos e inorgánicos se disuelven en ella. Las sustancias inorgánicas constituyen la mayor proporción de contaminantes químicos en agua potable, debido a que se producen mediante procesos naturales. Sin embargo, también se cuenta con la contribución derivada de actividades de extracción de

diversas industrias, que son relacionadas con actividades humanas. Actualmente, los contaminantes inorgánicos son utilizados como estándares para aceptar si el agua es apta para consumo humano, manejando el término “límite permisible” en el agua. Los contaminantes inorgánicos afectan sustancialmente la calidad del agua e impactan en la salud del hombre y en el ambiente, por lo cual, los países del mundo se han dado a la tarea de legislar la cantidad permisible. La Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) tiene una lista de contaminantes prioritarios, donde se incluyen los contaminantes inorgánicos como metales y metaloides. Los metales y metaloides incluyen el antimonio, el arsénico, el berilio, el cadmio, el cromo, el cobre, el plomo, el mercurio, el níquel, el selenio, la plata, el talio y el zinc. Este tipo de contaminantes no se degradan fácilmente y persisten en sistemas acuosos por largo tiempo, y, dependiendo del tipo de metal y su especiación en agua, será el nivel de toxicidad [18,19].

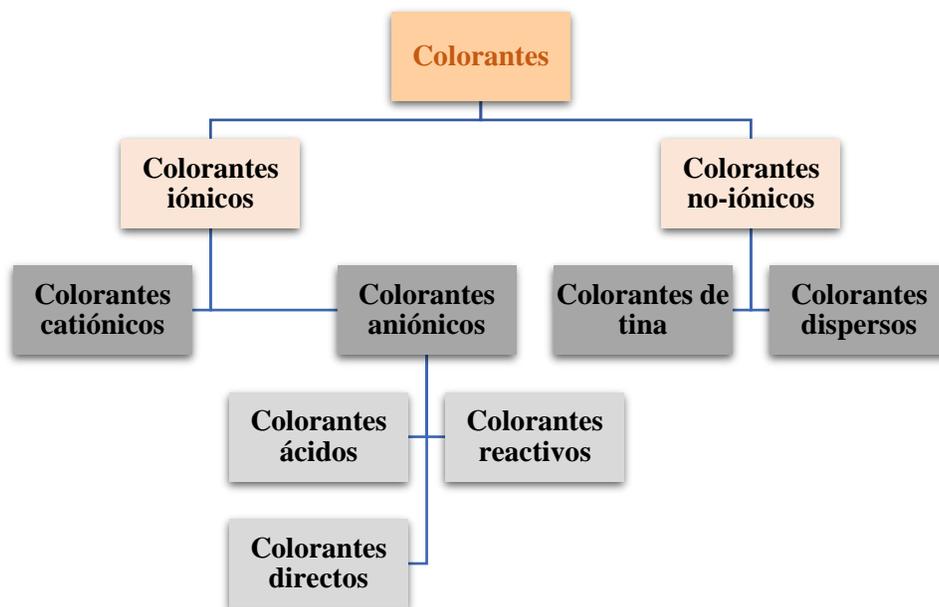
Por otra parte, la cantidad de contaminantes orgánicos presentes en soluciones acuosas ha ido en aumento en los últimos años, causando daños graves a la salud y ecotoxicidad. Los contaminantes orgánicos son tóxicos para la salud humana y el medio ambiente, debido a que permanecen en los ecosistemas y no son biodegradables en las condiciones ambientales normales, tienen potencial para transportarse a larga distancia, llegando a regiones donde no se habían producido o utilizado anteriormente, tienen naturaleza semivolátil. Además, son bioacumulables y se unen en tejidos de los seres vivos, aumentando la concentración e incorporación a otros niveles de la cadena trófica, lo que biomagnifica el efecto, e incluso, es posible que se transformen en contaminantes orgánicos más tóxicos [20]. Entre los contaminantes orgánicos presentes en medios acuosos se pueden mencionar las sustancias húmicas, compuestos fenólicos, petróleo, tensioactivos, pesticidas, colorantes, y contaminantes emergentes (fármacos).

### **2.3.1 Colorantes**

Los colorantes son compuestos orgánicos solubles, que confieren color permanente al aplicarse en disoluciones o emulsiones sobre substratos con cierta afinidad para absorberlo. Un compuesto orgánico es colorido cuando absorbe luz de diferente frecuencia en la región visible de 400 a 750 nm [21]. La capacidad de estos compuestos para impartir color se debe a la presencia de grupos cromóforos en sus estructuras moleculares. La presencia de colorantes

orgánicos en las aguas residuales provoca una importante contaminación ambiental, ya que los efluentes contienen colorantes altamente peligrosos, cancerígenos, mutágenos y no biodegradables, que causan daño al medio ambiente y seres humanos, incluso en concentraciones muy bajas [21–23]. Actualmente, el mayor consumidor de colorantes sintéticos es la industria textil y se estima que alrededor del 50 % de los colorantes utilizados termina descargado en las aguas residuales, debido a la baja fijación en las fibras [22]. Ante este contexto, es necesario la aplicación de metodologías con capacidad de degradar los colorantes de una manera más eficiente previo a su descarga al ambiente.

Los colorantes pueden ser clasificados de acuerdo con su estructura química, carga iónica y aplicación en la industria. La estructura química de los colorantes es la determinante de su color y propiedades, mientras que la carga iónica define la afinidad del colorante hacia las telas. Los colorantes pueden catalogarse de acuerdo con su carga superficial en colorantes iónicos y colorantes no-iónicos. Además, los colorantes iónicos pueden clasificarse en colorantes catiónicos y aniónicos (indigoides, antraquinónicos, nitro, azoicos, estireno, etc.), en tanto que los colorantes no-iónicos se clasifican en colorantes de tina y dispersos [21]. En la Figura 2.2 se presenta de manera esquemática la clasificación de los colorantes.



**Figura 2.2** Clasificación de los colorantes en base a la carga superficial que presentan, adaptada de [21]

La clasificación en base a su estructura química incluye azo, cianina, xanteno, nitro, quinona-imina, indigoide, acridina, oxazina, antraquinona, triarilmetano, ftaleína, colorante trifenilmetano, diarilmetano, etc., en función del cromóforo [7,24,25].

En la Tabla 2.1 están contenidos los tipos de colorantes y sus diversas características físicas, químicas y biológicas, a las que se atribuyen las propiedades recalcitrantes y efectos tóxicos para el ambiente.

**Tabla 2.1** Clasificación de los colorantes en función del grupo cromóforo.

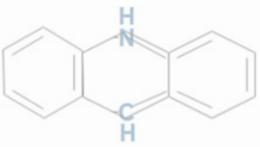
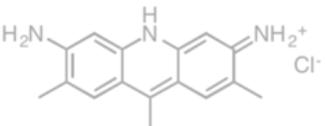
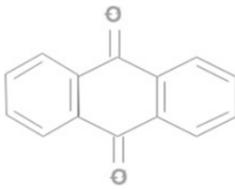
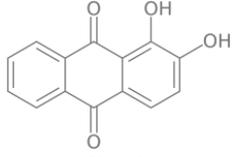
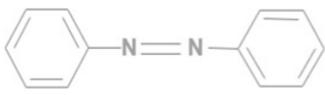
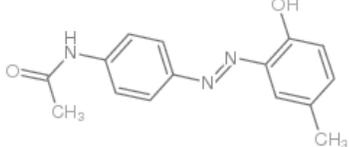
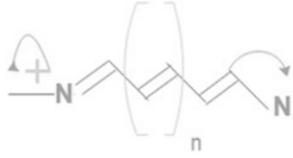
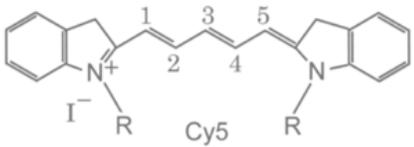
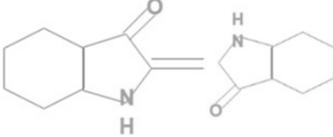
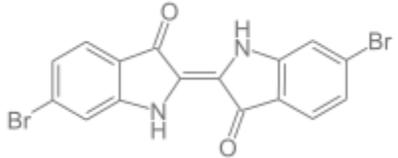
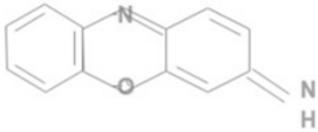
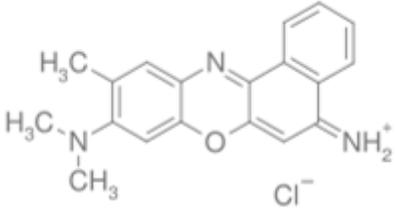
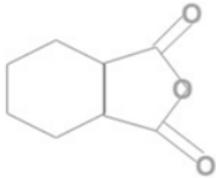
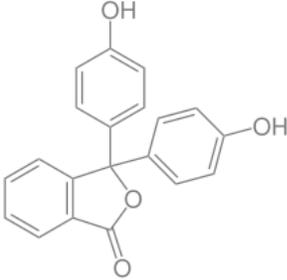
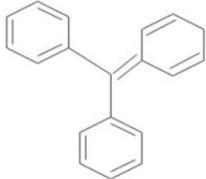
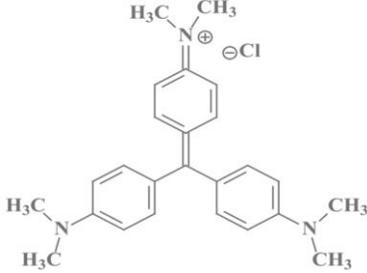
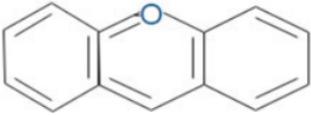
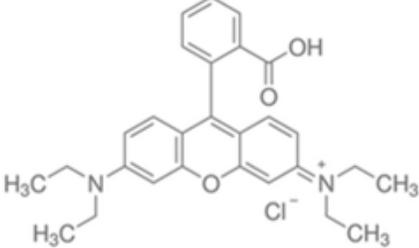
Clase del colorante	Estructura del cromóforo	Ejemplo
Acridina		 Amarillo básico 9
Antroquinona		 Alizarina
Azo		 Amarillo disperso 3
Cianina		 Cy5
Indigoide		 Purpura de tiro

Tabla 2.1 (Continuación).

Clase del colorante	Estructura del cromóforo	Ejemplo
Oxazina		 <p>Violeta de cresilo</p>
Ftaleína		 <p>Fenolftaleína</p>
Trifenilmetano		 <p>Cristal violeta</p>
Xanteno		 <p>Rodamina B</p>

### **2.3.2 Contaminantes emergentes**

Los contaminantes emergentes (CEs), denominados también contaminantes de preocupación emergente (CPE), se definen como sustancias químicas o materiales que son liberados al medio ambiente en concentraciones traza. Muchos de estos CEs no están regulados por la legislación nacional e internacional sobre calidad del agua. El riesgo que representan los CEs está lejos de ser comprendida [26,27].

Los CEs abarcan una gran variedad de compuestos entre los que se pueden mencionar, productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP), antisépticos, hormonas y esteroides, compuestos perfluorados (CPF), pesticidas y plastificantes. Estos contaminantes se han convertido en una gran preocupación para la sociedad y el medio ambiente, ya que pueden provocar cáncer y alteraciones endocrinas [26–28]. Existe una especial preocupación por los productos farmacéuticos, antibióticos particularmente, ya que la presencia en agua considera la resistencia microbiana o resistencia a los antibióticos [26]. La OMS estima que para el año 2050 las muertes atribuibles a resistencia microbiana será de 10 millones, proyectándose como la principal causa de muerte en el mundo [29]. La principal fuente de entrada de este tipo de contaminantes al medio ambiente acuático son las aguas residuales, siendo, principalmente a través de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs); estas pueden llegar a contaminar tanto aguas superficiales como aguas subterráneas. La entrada de los CEs a medio ambiente mediante las PTARs se debe a la baja eficiencia que estas presentan para la eliminación de los CEs. La concentración de CEs es muy variable, ya que esta se ve influenciada por la frecuencia de uso y la dosis en las diferentes regiones. Además, existen otros factores que influyen en su transporte, destino y presencia en el agua, entre éstos destacan las propiedades fisicoquímicas del agua y el entorno [26].

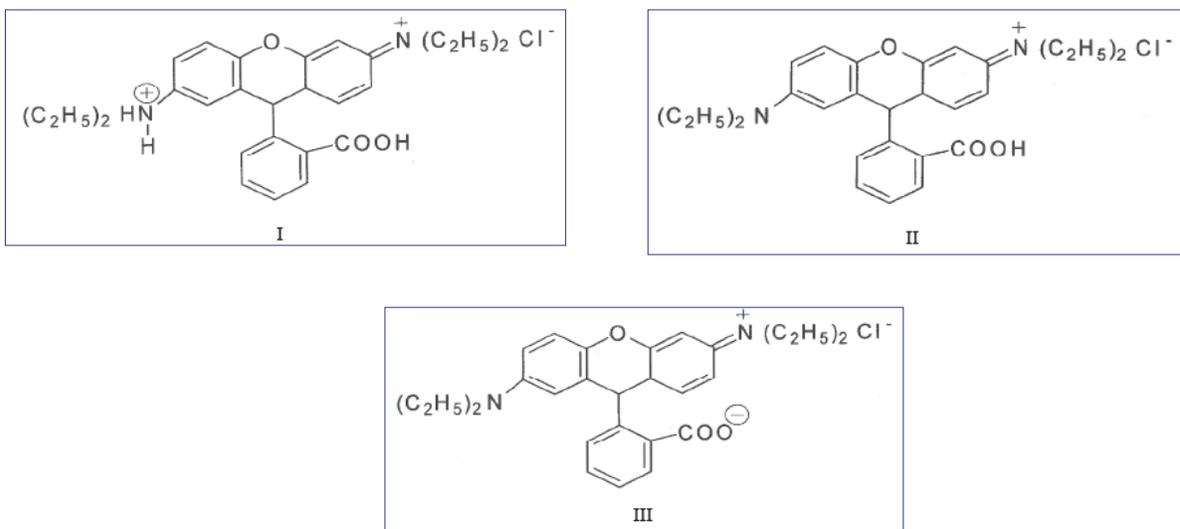
## **2.4 Contaminación del agua por Rodamina B (RhB) y tetraciclina (TC).**

### **2.4.1 Propiedades, usos y efectos adversos (RhB y TC)**

La Rodamina B (RhB) y tetraciclina (TC) fueron los contaminantes modelos utilizados en esta investigación. La RhB, es un compuesto químico y un colorante. Es un polvo rosa violeta, el cual puede presentar tres formas estructurales (Figura 2.3) en función del medio en que se encuentre [30]. Las propiedades de la RhB se encuentran en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2** Propiedades fisicoquímicas de la RhB.

Propiedades fisicoquímicas de la Rodamina B	
Formula	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$
Masa molar	479.02
Densidad	0,79 g/mL a 20 °C
Punto de fusión	210-211 °C
Solubilidad	Muy alta
pH	3-4 (10 g/L H <sub>2</sub> O, 20 °C)
Índice de refracción	1.65
$\lambda_{max}$	554 nm
pKa	3.7



**Figura 2.3** Estructura de la RhB en medios acuosos ácidos (I), neutros (II) y alcalinos (III).

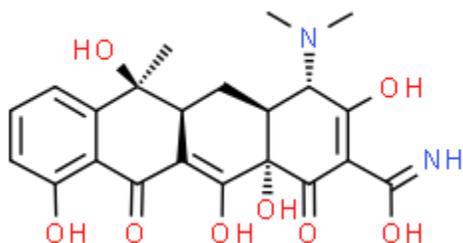
La RhB es comúnmente utilizada como colorante, se clasifica como colorante catiónico de la clase de los xantenos y es usado ampliamente como colorante textil y en productos alimenticios. También es un conocido trazador fluorescente y marcador biológico. Hoy en día, se utiliza para colorear papel, textiles, fabricación de tintas, plásticos, tableros de revestimientos a base de alcohol, bobinas mosquitos, cuero y pintura, etc. La RhB es nociva tanto para los seres humanos como para los animales, ya que sí se ingiere puede causar irritación en la piel, los ojos

y las vías respiratorias. Se ha demostrado médicamente que el agua potable contaminada con RhB es altamente cancerígena, neurotóxica y crónica [31,32]. La utilización de esta colorante ha sido cuestionada desde 1980 y se ha prohibido su uso desde 1988, debido a que es tóxica para el ambiente (organismos) a concentraciones mayores a 10 ppm. La toxicidad de esta sustancia es atribuida principalmente a la formación de di-nitrosamina (compuesto cancerígeno) en presencia de nitrito. La Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) ha declarado que la RhB es potencialmente genotóxico y cancerígeno, por lo que se ha prohibido su uso desde 2005 en alimentos [33].

La TC es un polvo cristalino amarillo e inodoro, moderadamente higroscópico y estable al aire; sin embargo, al exponerlo a la luz solar en aire húmedo se oscurece [34]. La Tabla 2.3 contiene las propiedades fisicoquímicas de la TC, mientras que la Figura 2.4 presenta la estructura de la molécula de TC la cual está conformada por tres diferentes grupos funcionales; dietilamino, tricarbonilamida y dicetona fenólica.

**Tabla 2.3** Propiedades fisicoquímicas de la TC.

Propiedades fisicoquímicas de la tetraciclina	
Formula	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Masa molar	444.4 g/mol
Densidad	1.7±0.1 g/cm <sup>3</sup>
Punto de fusión	215 – 220 °C
Solubilidad	En agua (1:10), poco soluble en alcohol (1:100)
pH	2,5 (en solución acuosa: 4,8 g/L, 20 °C)
Índice de refracción	1.736
$\lambda_{\max}$	425 y 320 nm
pKa	3.3 7.7 9.7



*Figura 2.4 Estructura química básica de la tetraciclina.*

La TC es un antibiótico utilizado para el tratamiento de infecciones causadas por bacterias, p.ej. las infecciones del tracto respiratorio, piel, ojos, sistema linfático, etc. Este tipo de antibiótico es de primera elección en el tratamiento de la brucelosis y el cólera. Por ser una clase de antibiótico económico y disponible se sugiere el uso para reducir las enfermedades bacterianas de transmisión sexual, e incluso, en pacientes con virus de la inmunodeficiencia humana (VIH) [35,36]. Además, es usada para el tratamiento de infecciones en aves de corral, bovinos, ovinos y porcinos. También se emplea en el tratamiento de infecciones en animales domésticos. Otra de sus aplicaciones es empleándola como promotor de crecimiento animal y en la acuicultura para controlar las infecciones en el salmón, el bagre y las langostas. Su aplicación se extiende a plantas y semillas para controlar infecciones, al igual que el tratamiento de insectos de valor comercial.

Dentro de las características farmacocinéticas puede comentarse que este tipo de antibiótico se absorbe por vía oral de forma incompleta y la excreción renal es la principal ruta de eliminación. La dosis absorbida vía oral de TC es del 58 %, con una vida media de 9 h y una recuperación urinaria del 70 % [37].

## **2.5 Técnicas de tratamiento para eliminación de contaminantes orgánicos de soluciones acuosas**

Existen diversas técnicas utilizadas para la eliminación de contaminantes orgánicos de soluciones acuosas, las cuales se describen brevemente en seguida. Entre estas tecnologías, la separación por membranas es ampliamente utilizada, debido a su practicidad. Sin embargo, la creciente demanda en el consumo de agua, los estándares de calidad y la aparición de otros

contaminantes (CEs), han impulsado el desarrollo y optimización de técnicas más selectivas y eficientes, entre éstas la adsorción y fotocátalisis heterogénea.

### **2.5.1 Separación por membranas**

La separación por membranas es un proceso que considera el transporte de sustancias entre dos fracciones a través de membranas semipermeables. Las membranas son laminas sintéticas que actúan como barreras selectivas entre dos fases, que permiten controlar el transporte de componentes químicos o biológicos, y donde la fuerza impulsora son gradientes de concentración, presión aplicada, presión osmótica o una combinación de éstos [38]. En general, la separación por membranas conlleva un bajo consumo de energía; sin embargo, las mayores limitantes de esta tecnología son las bajas propiedades mecánicas, resistencia química y resistencia térmica de las membranas. Debido a que la separación por membranas reduce el impacto al medio ambiente, ésta es utilizada para el tratamiento de aguas residuales, incluyendo la purificación del agua, tratamiento de agua potable y recuperación de componentes orgánicos del agua. No obstante, esta tecnología enfrenta otras limitantes como el grado de pureza alcanzado, producción a gran escala y altos costos de tratamientos químicos de las membranas [39].

### **2.5.2 Ozonización**

La ozonización es un proceso de oxidación avanzada (POA) en el cual se producen especies de oxígeno altamente reactivas. Estas especies son generadas a partir del ozono y de tiempo de vida muy limitado en condiciones normales. Además, las especies son capaces de atacar patógenos, así como contaminantes orgánicos e inorgánicos. Este proceso se ha aplicado en el tratamiento de agua potable y recientemente se ha extendido al tratamiento de aguas residuales y reutilización de agua potable. Debido a la expansión en el uso de este proceso, la ozonización enfrenta nuevos retos relacionados con concentraciones más altas de contaminantes y el aumento en la variedad de estos. Aunque la ozonización ha sido utilizada para el tratamiento de aguas residuales antes de ser liberadas o descargadas en los cuerpos de agua, requiere altas dosis y puede resultar en la generación de especies secundarias (bromuros y nitruros), que impiden satisfacer los estándares de calidad del agua potable [40].

### **2.5.3 Procesos Fenton**

El reactivo Fenton está compuesto por la combinación de una sal ferrosa y peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ). Este reactivo es un agente oxidante fuerte para una gran variedad de sustancias orgánicas. El radical hidroxilo generado por la reacción entre los dos componentes del reactivo Fenton es el responsable de la reacción de oxidación. Sin embargo, las desventajas de este reactivo son la generación de desechos ricos en hierro, intervalo de pH de trabajo muy estrecho (la reacción se lleva a cabo en medio ácido), alto riesgo de almacenamiento y transporte de los componentes utilizados [41].

### **2.5.4 Adsorción**

La adsorción es un fenómeno superficial, que involucra la acumulación preferencial de una sustancia (solute) sobre la superficie de un sólido normalmente poroso. La sustancia que se adsorbe se le llama adsorbato y puede ser un ion o una molécula. Por otro lado, el sólido sobre el cual ocurre la adsorción se conoce como adsorbente. En función al tipo de interacciones existentes entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, la adsorción puede ser física o química. Esta tecnología posee diferentes ventajas sobresalientes, como son: facilidad de operación, bajo costo, reproducibilidad, alta eficiencia y evita la generación de subproductos tóxicos, etc. [42].

### **2.5.5 Fotocatálisis**

#### **2.5.5.1 Fotocatálisis homogénea y heterogénea**

La fotocatálisis es una reacción química inducida por la absorción de radiación electromagnética en un semiconductor (fotocatalizador). Una de las características más importantes es que es considerada una tecnología verde, debido a que permite la mineralización total de contaminantes. En esta tecnología la absorción de radiación produce pares electrón-hueco, los cuales generan radicales libres, como el radical hidroxilo  $\bullet OH$ ; este tipo de radicales participan en una reacción secundaria responsable de la degradación de especies orgánicas y contaminantes inorgánicos. Aunque este fenómeno da origen a una amplia variedad de aplicaciones, una de las más importantes es en el tratamiento de aguas contaminadas [43].

En general, la fotocatálisis puede efectuarse en un sistema de reacción homogéneo y heterogéneo, en función del estado físico/agregación del catalizador y las especies

reaccionantes. En el proceso de fotocatalisis homogénea, todas las especies reaccionantes existen en estados físicos similares, ya sean líquidos, sólidos o gaseosos. El proceso foto-Fenton ( $\text{Fe}^+/\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}^+$ ) es el ejemplo más conocido, ya que genera radicales hidroxilos que pueden utilizarse para diversos objetivos; sin embargo, debido a la dificultad técnica de separación, es menos preferido que el proceso heterogéneo. En la fotocatalisis heterogénea, las especies reaccionantes se presentan en diferentes estados físicos, esto es, en más de un estado de la materia. Generalmente, un fotocatalizador sólido está en contacto con compuestos orgánicos o contaminantes en solución. Así, un fotocatalizador proporciona sitios activos superficiales, que interactúan con el contaminante para producir, a partir del par electrón-hueco fotogenerado, una reacción química de degradación. Por lo que, se les conoce como catalizadores de superficie y consideran el uso de materiales semiconductores. Estos materiales son mecánica, estructural y químicamente estables, económicos, química y biológicamente inertes, poseen una alta actividad, son resistentes al envenenamiento y desgaste y, además, pueden reutilizarse [44].

## **2.6 Fundamentos de adsorción**

### **2.6.1 Factores que afectan la capacidad de adsorción**

La adsorción en fase líquida depende de diversos factores que influyen en las interacciones entre el contaminante y el adsorbente, tales como:

- *Propiedades de textura del adsorbente.* La capacidad de adsorción depende de las propiedades de textura del adsorbente, tales como, el área específica y el volumen y diámetro de los poros, ya que estas afectan la disponibilidad y accesibilidad del área donde se efectúa la adsorción.
- *Carga superficial y punto de carga cero (PCC).* El adsorbente en contacto con la solución es capaz de generar una carga en su superficie. La distribución de la carga superficial, en función del pH de la solución, es una información de suma utilidad para explicar la adsorción de iones y comprender el mecanismo por el cual ocurre la adsorción. El punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PCC}}$ ) es el pH al cual la carga superficial del adsorbente es neutra.
- *Concentración y tipo de sitios activos.* Dependiendo del pH de la solución, los grupos funcionales de la superficie del adsorbente pueden ceder o aceptar protones; a los primeros se les conoce como sitios ácidos y a los segundos como básicos. El tipo de sitios superficiales son de vital importancia para la adsorción de cationes o aniones.

- *Propiedades fisicoquímicas del adsorbato.* La capacidad de adsorción depende en gran medida de sus propiedades fisicoquímicas, como son: el tamaño de la molécula, polaridad, solubilidad, composición química y concentración del adsorbato en la solución.
- *Características de la fase líquida.* El pH, temperatura, fuerza iónica de la solución, además del tipo de solvente afectan la capacidad de adsorción. De estas características, el pH influye considerablemente, ya que la carga de la superficie del adsorbente es función del pH. Además, en el caso de compuestos que se ionizan en solución acuosa, por reacciones de donación o aceptación de protones, la capacidad de adsorción varía significativamente, debido a los cambios que experimenta la carga de los grupos químicos de estos compuestos en función del pH de la solución [45].

### **2.6.2 Materiales adsorbentes**

En adsorción es posible emplear varios materiales adsorbentes para la remoción de contaminantes en soluciones acuosas. Los adsorbentes comúnmente utilizados son el carbón activado, quitosano, zeolitas y arcillas [46].

- *Carbón activado (CA).* Representa el adsorbente más antiguo que se conoce y su principio de adsorción es a través de su superficie disponible para la adsorción física de contaminantes. La superficie de CA puede alcanzar los 500-2000 m<sup>2</sup>/g. El CA es un excelente adsorbente de diversos metales pesados. La preparación del CA puede realizarse a partir de carbón, la cáscara de coco, el lignito y madera, y considera métodos físicos y químicos. El método físico implica la carbonización de los materiales a altas temperaturas, mientras que la química consiste en añadir reactivos químicos a los materiales carbonizados. El CA se puede encontrar en dos formas principales, el carbón activado en polvo (CAP) y el carbón activado granular (CAG); en la eliminación de contaminantes de soluciones acuosas se usa principalmente el CAG.
- *Quitosano.* Es uno de los biopolímeros más abundantes en la naturaleza, después de la celulosa, y es considerado muy versátil para aplicarse en diversas áreas. En adsorción es un material excelente con altas capacidades de adsorción de metales pesados, p.ej. mercurio, cobre, níquel, zinc, plomo, entre otros.
- *Zeolitas.* Es un adsorbente mineral común, cuya característica principal para adsorción es la capacidad de intercambio de iones. La zeolita original está formada por cristales de aluminosilicatos, compuesta de átomos de oxígeno conectados a los metales Al y Si y la

conformación de tetraedros de coordinación. La estructura de la zeolita posee amplio espacio para realizar el intercambio de iones estructurales por otros iones metálicos en solución, lo cual permite alcanzar altas capacidades de adsorción de metales como plomo, cadmio, zinc y cobre.

- *Arcillas*. Son adsorbentes minerales muy abundantes, basados en silicatos de aluminio hidratados y procedentes de la descomposición de rocas que contienen feldespatos. Su característica principal en adsorción está relacionada con la sorción de diversas sustancias en el espacio interlaminar (bentonitas) o en sus canales estructurales (sepiolita, paligorskita). Si bien las arcillas son tradicionalmente empleadas en la adsorción de metales, también es posible la sorción de moléculas orgánicas.

### 2.6.3 Materiales adsorbentes basados en bismuto

En los últimos años, el bismuto ha llamado la atención de investigadores por sus propiedades de adsorción, utilizándolo para eliminación de contaminantes, removiendo exitosamente especies aniónicas ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $F^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CrO_7^{2-}$ , As (III) y (V)), cationes metálicos ( $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ), colorantes sintéticos (rodamina B, azul de metileno, naranja de metilo, etc.) y otras moléculas orgánicas (tetraciclina, fenol, etc.). Este tipo de adsorbentes consideran óxidos de bismuto hidratados, compuestos oxídicos, no oxídicos y oxihalogenuros de bismuto, representando estos últimos de especial interés para el presente proyecto.

#### *Oxihalogenuros de bismuto*

Los oxihalogenuros de bismuto son compuestos con fórmula  $BiOX$  ( $X = Cl, Br, I$  y  $F$ ), que cristalizan en simetrías tetragonales y tienen estructuras laminares únicas. Las láminas exhiben una secuencia  $[X-Bi-O-Bi-X]$  y presentan interacciones de Van der Waals entre los átomos de halógeno, mientras que en las láminas  $[Bi_2O_2]$  existe un fuerte enlace covalente [47]. La síntesis de  $BiOX$  suele realizarse por rutas verdes y en medios viscosos para obtener estructuras tridimensionales (3D) jerárquicas y considera, en general, dos etapas. La primera, incluye la síntesis solvotérmica del precursor complejo en glicerol y, la segunda, una reacción de hidrólisis. A través de este tipo de metodologías se han preparado morfologías tipo flor con tamaño micrométrico (microflores) construidas por nanopetalos de  $BiOCl$ ,  $BiOBr$  y  $BiOI$  con áreas  $S_{BET}$  de 91, 48 y 73  $m^2/g$ , respectivamente. Este tipo de compuestos con estructuras

jerárquicas 3D se han empleado en la adsorción, fotodegradación y fotoreducción de RhB y Cr (VI) [48]. En otro estudio, Yan y cols. sintetizaron BiOCl, BiOBr y BiOI vía solvotermal (BiOX-S) e hidrotermal (BiOX-H), obteniendo formas tipo microflor y láminas, respectivamente. El  $S_{\text{BET}}$  obtenida para BiOX-S fue mayor que BiOX-H, y las láminas de BiOX-H no presentaron porosidad. Las capacidades de adsorción de RhB sobre BiOCl, BiOBr y BiOI fueron 13, 13 y 23 mg/g [49].

### 2.6.4 Modelos de isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son usadas para representar el equilibrio de adsorción. Se definen como la relación matemática entre la masa del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la concentración del soluto en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante. Entre los modelos más utilizados para la interpretación de datos experimentales de sistemas de adsorción individual líquido-sólido, se encuentran las isotermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson.

#### 2.6.4.1 Modelo de isoterma de Freundlich

Este modelo ha sido utilizado ampliamente en sistemas líquido-sólido. Esta isoterma fue obtenida empíricamente y se ha demostrado que puede ser aplicada a adsorbentes con superficies energícamente heterogéneas. Este modelo supone lo siguiente:

- La cantidad adsorbida se incrementa continuamente a medida que se aumenta la concentración en el equilibrio; es decir, la superficie del adsorbente no se satura a una determinada concentración en el equilibrio.
- La energía de adsorción en los sitios activos del adsorbente es energéticamente heterogénea y varía de forma exponencial.

Este modelo se expresa de la siguiente forma matemática:

$$q = kC_e^{1/n} \quad (2.1)$$

donde  $q$  es la masa de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente, mg/g;  $k$  es una constante, relacionada con la capacidad de adsorción,  $mg^{1-1/n}L^{1/n}$ ;  $C_e$  es la concentración del soluto en el equilibrio, mg/L;  $n$  es el parámetro de la intensidad de la adsorción.

### 2.6.4.2 Modelo de isoterma de Langmuir

Este modelo fue desarrollado teóricamente y tiene como base las siguientes suposiciones:

- La adsorción únicamente ocurre en sitios específicos.
- Una sola molécula del adsorbato se adsorbe sobre un sitio específico.
- No existe ninguna interacción entre moléculas adsorbidas adyacentes.
- El calor de adsorción es igual para todos los sitios.

El modelo de Langmuir se representa matemáticamente como:

$$q = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (2.2)$$

donde  $q_m$  es la capacidad máxima de adsorción por unidad de masa de adsorbente, mg/g;  $K$  es la constante de Langmuir relacionada con el calor de adsorción, L/mg.

### 2.6.4.3 Modelo de isoterma de Redlich-Peterson

Este modelo ha sido propuesto para interpretar las isotermas de adsorción de varios compuestos orgánicos en solución acuosa. Dicho modelo se representa matemáticamente de la forma:

$$q = \frac{a C_e}{1 + b C_e^\beta} \quad (2.3)$$

donde  $a$  es una constante de la isoterma de Redlich-Peterson, L/g;  $b$  es una constante del modelo de Redlich-Peterson, (L/mg) $^\beta$ ;  $\beta$  es un parámetro de la isoterma de Redlich-Peterson.

### 2.6.5 Velocidad de adsorción

La velocidad de adsorción se refiere a la rapidez con la que un compuesto se transfiere desde el seno de la solución hasta los sitios activos en los poros de un material adsorbente. La velocidad global de adsorción se lleva a cabo mediante los tres mecanismos de velocidad de transporte de masa siguientes [50]:

- *Transporte externo de masa.* En esta etapa (i), el soluto es transportado desde el seno de la solución hasta la superficie externa del material adsorbente por difusión molecular y transporte convectivo de masa.
- *Difusión intraparticular.* En esta segunda etapa, las moléculas del soluto se transfieren desde la superficie externa hasta los sitios activos localizados en la superficie interna de los poros del material. Esta etapa puede ocurrir por difusión molecular en el volumen del poro (ii-a), o por difusión superficial (ii-b), o bien, por una combinación de ambos mecanismos.
- *Velocidad de adsorción en un sitio activo.* La última etapa (iii) consiste en la velocidad de adsorción de la molécula del soluto sobre los sitios activos, una vez que está cerca del sitio activo en la superficie interna.

### 2.6.6 Modelos cinéticos

La cinética describe la velocidad de adsorción del adsorbato sobre el adsorbente y determina el tiempo en que se alcanza el equilibrio. En la presente tesis, se realizaron los siguientes modelos: i) modelo cinético de primer orden (PO); ii) modelo cinético de segundo orden (SO); iii) modelo cinético de n-ésimo orden (NO) [51].

#### 2.6.6.1 Modelo cinético de primer orden (PO)

La ecuación para el modelo cinético de PO que describe la velocidad de adsorción es la siguiente:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.4)$$

donde  $k_1$  es la constante de velocidad,  $\text{min}^{-1}$ ;  $q_e$  es la cantidad adsorbida en el equilibrio,  $\text{g/kg}$ ;  $q_t$  es la cantidad adsorbida en el tiempo  $t$ ,  $\text{g/kg}$ ;  $t$  es el tiempo de adsorción,  $\text{min}$ .

Al integrar la ecuación 2.4 y aplicando las condiciones  $q_t = 0$  a  $t = 0$  y  $q_t = q_t$  a  $t = t$  se obtiene:

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_1 t \quad (2.5)$$

La ecuación 2.5 es la forma lineal de la ecuación del modelo cinético de PO. A continuación, se muestra la expresión de velocidad adsorción de PO en su forma no lineal:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.6)$$

La forma lineal (ecuación 2.5) de la ecuación del modelo cinético de PO ha sido ampliamente utilizada para analizar los datos de adsorción reportados en literatura.

### 2.6.6.2 Modelo cinético de segundo orden (SO)

La expresión de velocidad adsorción de SO se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.7)$$

donde  $k_2$  es la constante de velocidad,  $\text{g kg}^{-1} \text{min}^{-1}$ . Integrando la ecuación 2.7 se obtiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (2.8)$$

La ecuación 2.8 es una de cuatro ecuaciones de la forma lineal de SO. Las diferentes formas lineales de la ecuación SO darán diferentes valores de los parámetros cinéticos y de las desviaciones introducidas. Por ello, se considera más adecuada la regresión con forma no lineal, que suele escribirse de la siguiente manera:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2.9)$$

En la mayoría de los estudios cinéticos de adsorción reportados, se utiliza la forma lineal (ecuación 2.8) para obtener los parámetros cinéticos. En general, tal ajuste lineal da mayores mínimos cuadrados (en comparación con los obtenidos por la forma no lineal).

### 2.6.6.3 Modelo cinético de n-ésimo orden (NO)

Diversos investigadores han analizado los datos cinéticos de diferentes sistemas de adsorción mediante las ecuaciones PO y SO y han comparado los resultados, incluyendo los parámetros cinéticos y las desviaciones. Algunos de los datos se ajustan mejor con la ecuación SO o PO y en otros no existen diferencias significativas por las dos ecuaciones. Sin embargo, un orden 1 o 2 no es la única opción para el análisis cinético. Existe un orden en modelos

cinéticos de adsorción, distinto de 1 o 2, que puede expresar las características cinéticas, surgiendo la idea de la ecuación de n-ésimo orden (NO).

En seguida, se expresa la ecuación de velocidad de adsorción de NO en su forma lineal:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n(q_e - q_t)^n \quad (2.10)$$

donde  $k_n$  es la constante de velocidad,  $\text{kg}^{n-1} \text{g}^{1-n} \text{min}^{-1}$ . Después de integrar la ecuación 2.10, se obtiene:

$$(q_e - q_t)^{1-n} = (n - 1)k_n t + q_e^{1-n} \quad (2.11)$$

La forma no lineal se suele escribir como:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{1}{[1 + (n - 1)q_e^{n-1}k_n t]^{1/(n-1)}} \quad (2.12)$$

## 2.7 Principio de la fotocatalisis heterogénea

### 2.7.1 Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico

La actividad fotocatalítica depende en gran medida de una serie de parámetros operativos que rigen la fotodegradación; factores como el pH de la solución, la dosis del catalizador, la temperatura, las concentración del contaminantes, morfología del catalizador y la intensidad de la luz entre otros [52,53].

- *Concentración inicial del contaminante.* En condiciones de funcionamiento similares, una variación en la concentración inicial de los contaminantes dará lugar a un tiempo de irradiación diferente, necesario para lograr una mineralización o degradación completa. Debido a la naturaleza fotónica de la reacción de fotocatalisis, una concentración excesiva de sustratos orgánicos saturaría simultáneamente la superficie del fotocatalizador, reduciendo la eficiencia fotónica, lo que causaría una desactivación del fotocatalizador [54].
- *Cantidad del fotocatalizador.* Tanto en los fotorreactores estáticos, como en los de flujo dinámico, se ha comprobado que las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la masa (m) del catalizador y que, por encima de un

determinado valor de  $m$ , la velocidad de reacción se nivela y se vuelve independiente de  $m$ . Este límite depende de la geometría y de las condiciones de trabajo del fotorreactor [55]. Por lo tanto, la dosis de catalizador debe ajustarse cuidadosamente para evitar una dosis excesiva, y así reducir el coste global del proceso de tratamiento [56].

- *pH de la solución.* La variación del pH de la solución cambia la carga superficial de las partículas de los fotocatalizadores y desplaza los potenciales de las reacciones catalíticas [57]. Como resultado, se altera la adsorción del contaminante en la superficie, lo que provoca un cambio en la velocidad de reacción. En la fotólisis o la fotocatalisis, la facilidad de rotura de enlaces y el lugar de ataque pueden ser diferentes a distintos pH, debido a la diferencia en la distribución de las cargas moleculares. La carga superficial de los semiconductores y la transferencia interfacial de electrones también se ven afectados por el pH [58]. Es difícil determinar el pH óptimo debido a la relación con el estado de ionización de la superficie del fotocatalizador.

- *Morfología del fotocatalizador.* Los fotocatalizadores con diferentes morfologías generalmente no muestran el mismo comportamiento fotocatalítico, debido al número de sitios activos y la capacidad de adsorción-desorción asociada al contaminante [52,56].

- *Temperatura de reacción.* Debido a la activación fotónica, los sistemas fotocatalíticos no requieren calentamiento y funcionan a temperatura ambiente [55]. Una temperatura de reacción alta podría promover la recombinación de portadores de carga y desfavorecer la adsorción de compuestos orgánicos en la superficie de los fotocatalizadores [52].

- *Intensidad de la luz.* Al inicio, la reacción fotocatalítica no depende en gran medida de la intensidad de la luz, ya que unos pocos fotones son suficientes para inducir una reacción superficial, de esta manera, la longitud de onda y la intensidad de la luz tienen un efecto significativo en la velocidad de reacción fotocatalítica, y se ven afectadas por el tipo de fotocatalizador utilizado [56].

### 2.7.2 Fuentes de iluminación

La fotocatalisis incluye reacciones que tienen lugar utilizando luz (fotones) y un semiconductor, es por eso por lo que la luz tiene un papel fundamental en el proceso fotocatalítico [59].

En procesos fotocatalíticos se emplean tradicionalmente lámparas ultravioletas (UV). Las fuentes más comunes de UV son las lámparas de arco de mercurio (Hg) de baja, media y alta presión disponibles en el mercado. Una lámpara de arco de Hg típica consiste en un tubo hermético de sílice vítreo, o cuarzo, con electrodos en ambos extremos, que transmite la radiación UV. Las lámparas de Hg tienen una vida útil relativamente corta (500-2000 h), son costosas y propensas a las fugas de gas del tubo, debido a las tensiones térmicas en las juntas de vidrio y metal del tubo, o bien, en el propio vidrio. La explosión a lámparas UV se considera un riesgo, particularmente con las de Hg de media y alta presión. Además, las UV de media y alta presión funcionan a temperaturas altas (600-900 °C) y, por lo tanto, requieren más energía y refrigeración durante el proceso.

Por otra parte, el avance en la tecnología de semiconductores de estado sólido presenta la posibilidad de usar fuentes de iluminación basadas en LEDs, ultravioletas y visibles, para inducir el proceso fotocatalítico. El elemento fundamental de LEDs es el chip semiconductor, que está montado en un vaso reflector soportado por un marco de plomo conectado a dos cables eléctricos e incrustado en una lente sólida de una resina epoxi. El chip se compone por dos regiones semiconductoras unidas, una de carga negativa (región de tipo n) y la otra de carga positiva (región de tipo p). Cuando se aplica un voltaje eléctrico suficiente, fluye la corriente y los electrones se mueven a través de la unión desde la región n hacia la región p, donde los electrones cargados negativamente se combinan con cargas positivas. Cada combinación de cargas está asociada a una reducción del nivel de energía que puede liberar un quantum de energía electromagnética en forma de fotón de luz. La frecuencia de la energía y el color observable de la luz emitida (fotones) es característico del material semiconductor constituyente y, en consecuencia, se consiguen diferentes colores y emisiones de energía en determinada longitud de onda realizando cambios en la composición química del chip.

De entre la tecnología LEDs están disponibles los ultravioleta (UVLEDs), los cuales se emplean principalmente para la degradación fotocatalítica de moléculas orgánicas complejas. En la actualidad, los UVLED están disponibles con potencias típicas de 10 mW a 1 W. Los

LEDs visibles (azules, rojos, verdes y blancos) también pueden utilizarse para aplicaciones fotocatalíticas. Los espectros de emisión de LEDs visibles son estrechos (excepto en el caso de los LEDs blancos, 400-700 nm) lo que permite utilizar eficientemente la energía emitida para activar el material fotocatalizador.

Los LEDs están disponibles en forma de chip y bombilla, y tienen costos de producción y operación bajos. Entre las ventajas de usar LEDs en los procesos fotocatalíticos desatacan las siguientes: i) representan tecnología verde al ser libres de Hg; ii) poseen larga vida útil (100,000 h); iii) operan con corriente directa y requieren baja potencia; iv) tamaño compacto, lo que aporta flexibilidad en el diseño de reactores; v) emiten fotones con diferente longitud de onda (ultravioleta, visible e infrarroja) [59].

### **2.7.3 Materiales semiconductores**

Existen dos clases de semiconductores, los elementales y los compuestos. Los semiconductores elementales, como el silicio o el germanio, son ampliamente utilizados en la industria electrónica, mientras que los compuestos, p.ej. los óxidos metálicos o calcogenuros, pueden emplearse en fotocatalisis. Un cristal semiconductor elemental o compuesto a 0 K se comporta como aislante. En los semiconductores existe el mismo número de electrones y huecos de conducción, y el nivel de Fermi está situado entre las bandas de valencia y de conducción del material. Otra clasificación considera los semiconductores extrínsecos, los cuales contienen impurezas o dopantes. La adición de dopante (huésped) a una estructura anfitriona modifica la estructura de bandas de valencia y conducción. Un semiconductor dopado con átomos aceptores (de valencia inferior a la del material anfitrión) se conoce tipo “p”; este tipo de dopaje genera exceso de huecos en la estructura. Los semiconductores dopados con impurezas donantes (de valencia mayor a la del material anfitrión) son tipo “n”, y existe un exceso de electrones en el material. El nivel de Fermi está ubicado cerca de la banda de valencia o conducción en semiconductores tipo “p” y “n”, respectivamente, Figura 2.5.

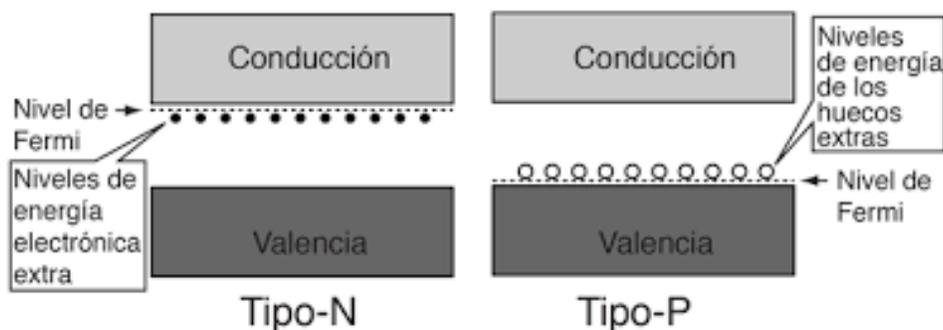


Figura 2.5 Representación esquemática de semiconductores tipo n y p [60].

Los semiconductores de tipo “n”, incluyen varios óxidos, como son: ZnO, TiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. La semiconducción de tipo “p” se observa en algunos calcogenuros de metales del bloque *d* de la tabla periódica, p.ej. el FeS y otros óxidos metálicos, entre éstos el Cu<sub>2</sub>O y FeO [43].

La titania (TiO<sub>2</sub>) es un semiconductor tipo “n”, pero puede ser dopado para tener semiconductividad de tipo “p”[61]. La TiO<sub>2</sub> ha atraído considerable atención durante las últimas décadas, debido a su sobresaliente actividad fotocatalítica; sin embargo, su aplicación es limitada, debido a: i) el aprovechamiento ineficiente de la luz visible; ii) baja capacidad de adsorción de los contaminantes hidrofóbicos; iii) dificultad para una dispersión uniforme en la suspensión acuosa; iv) la dificultad para la recuperación posterior de las partículas de TiO<sub>2</sub> tras el tratamiento del agua. Si bien se han realizado diversas investigaciones sobre la modificación superficial de TiO<sub>2</sub>, poco se ha conseguido sobre la mejora en la actividad fotocatalítica en condiciones de luz visible. Adicionalmente, es posible que los productos finales o intermedios de la degradación fotocatalítica, no sólo con TiO<sub>2</sub> sino con otros semiconductores, no sean sustancias inocuas; los productos de la degradación pueden ser más peligrosos que el compuesto inicial, provocando una contaminación secundaria [62].

#### 2.7.4 Mecanismo de la fotocatalisis con semiconductores tipo p

Un semiconductor tiene una estructura de bandas de energía compuesta por una banda de valencia (BV) de baja energía y una banda de conducción (BC) de alta energía, y la brecha de banda entre BV y BC se denomina banda prohibida (Bg). Cuando la energía de la luz incidente es mayor que el Bg del semiconductor (Figura 2.6), los electrones ( $e^-$ ) en la BV son excitados a la BC por los fotones, y, consecuentemente, se generan huecos ( $h^+$ ) en la BV. Los electrones y huecos fotogenerados se separan por un campo eléctrico y se desplazan a la superficie del semiconductor. Los huecos fotogenerados tienen un carácter oxidante muy fuerte

y pueden oxidar sustancias adsorbidas en la superficie del material o en la solución, Figura 2.5. Los electrones en la BV se desplazan a la superficie del catalizador y participan en una reacción de reducción, mientras que los huecos en la BV se difunden a la superficie del fotocatalizador y participan en una reacción de oxidación. En el transcurso de la reacción, los electrones pueden formar  $H_2O_2$  o un radical superóxido,  $\cdot O_2^-$ . Además, la existencia de  $OH^-$  y  $O_2$  en la solución acuosa, permiten la producción de radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ) y, de este modo, se consigue la degradación de los contaminantes [63].

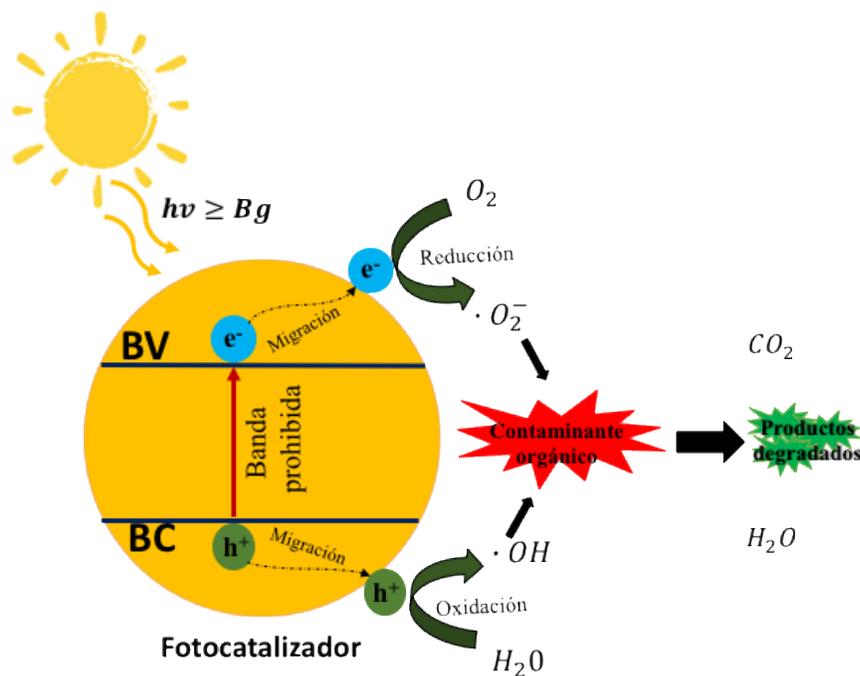


Figura 2.6 Mecanismo de reacción fotocatalítica.

## 2.7.5 Cinética de degradación con semiconductores

### 2.7.5.1 Modelo cinético de primer orden (PO)

Para el modelo cinético de PO se tiene que la velocidad de cambio de la concentración es proporcional a la concentración en un instante determinado, es decir para una degradación fotocatalítica de primer orden a se expresa con la siguiente ecuación diferencial [64]:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -k_1 C(t) \quad (2.13)$$

donde,  $k_1$  es la constante de velocidad,  $s^{-1}$  y  $C(t)$  es la concentración al tiempo  $t$ . Para una condición inicial de:

$$C(t)|_{t=0} = C_0 \quad (2.14)$$

donde,  $C_0$  es la concentración al tiempo cero, debido a que es el tiempo en el que la irradiación comienza. Entonces, la ecuación diferencial de primer orden en base a esta última consideración se expresa de la siguiente forma:

$$C = C_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (2.15)$$

### 2.7.5.2 Modelo cinético de segundo orden (SO)

En el caso del modelo cinético de SO, la ecuación diferencial para una degradación fotocatalítica de segundo orden se expresa como sigue:

$$\frac{dC(t)}{dt} = k_2 C^2 t \quad (2.16)$$

donde  $k_2$  es la constante de velocidad,  $L/mg \cdot min$ . La condición inicial es la misma que en el caso del PO, por lo tanto, la solución se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 \quad (2.17)$$

### 2.7.6 Fotocatálisis con semiconductores basados en bismuto y activos con luz visible

Los semiconductores a base de bismuto representan candidatos prometedores para su uso como fotocatalizadores activos con luz visible. Su estructura electrónica da lugar a una banda de valencia formada por orbitales híbridos de O  $2p$  y Bi  $6s$ , mientras que la del  $TiO_2$  está compuesta únicamente por orbitales O  $2p$ . Se ha reportado en literatura de que la estructura electrónica de los semiconductores basados en el bismuto les confiere una banda prohibida adecuada para la respuesta a la luz visible y una banda de valencia bien dispersa. Es por ello por lo que, los compuestos basados en el bismuto suelen tener  $B_g$  inferiores a 3.0 eV. Diversos compuestos basados en bismuto y se han aplicado como fotocatalizadores, como son:  $Bi_2O_3$ ,  $Bi_2MO_6$  (M=Cr, Mo y W),  $BiVO_4$ ,  $BiOX$  (X=Cl, Br e I),  $BiPO_4$ ,  $(BiO)_2CO_3$  y bismutatos pentavalentes. Este tipo de compuestos se han utilizado con éxito en la degradación de diversas

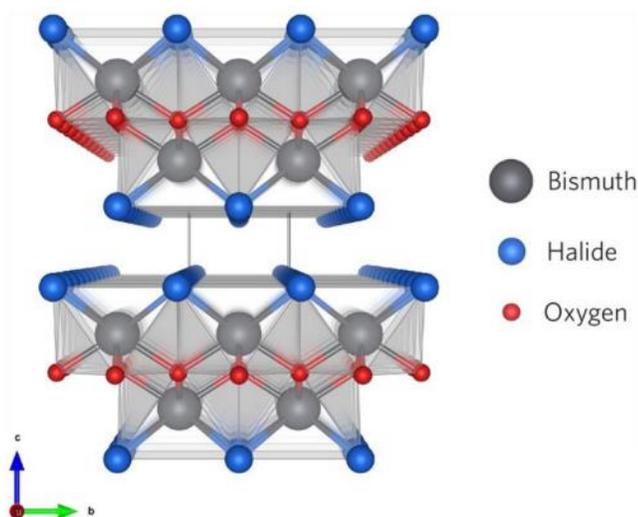
moléculas orgánicas, fotoreducción del  $\text{CO}_2$  y producción de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , a partir de la división fotocatalítica de agua (water splitting) [65].

## 2.8 Oxiyoduro de bismuto (BiOI)

El oxiyoduro de bismuto (BiOI) es un fotocatalizador novedoso y prometedor, debido a que presenta un bajo valor de  $B_g$ , lo que permite la activación con luz visible. Además, este compuesto ha reportado actividades fotocatalíticas sobresalientes en la degradación de diversas moléculas orgánicas.

### 2.8.1 Estructura y propiedades

Los oxihaluros de bismuto cristalizan en estructuras con simetría tetragonal. Se trata de una estructura laminar conformada por placas  $[\text{X-Bi-OBi-X}]$  apiladas por interacciones de Van der Waals, Figura 2.7. El ordenamiento estructural considera a cada átomo de bismuto rodeado por cuatro átomos de oxígeno y cuatro átomos de halógeno [66].



*Figura 2.7 Estructura cristalina general de un sistema  $\text{BiOX}$ .*

De entre la familia de los oxihaluros de bismuto, el oxiyoduro de bismuto (BiOI) es quizá uno de los mejores fotocatalizadores visibles. El BiOI es un semiconductor extrínseco del tipo “p” con valor de  $B_g$  en el intervalo de 1.8-2.1 eV y baja recombinación de electrones y huecos. La síntesis de BiOI permite la obtención de diferentes morfologías nanométricas (láminas, esferas, placas, etc.), e incluso, la formación de estructuras tridimensionales (3D) jerárquicas de

tamaño micrométrico, conformadas por nanoláminas apiladas. El BiOI es estable en el aire durante más de tres meses, tienen un rendimiento fotovoltaico prometedor en su fase inicial y se predice, a partir de los cálculos teóricos, que tolera los defectos de vacancia y antisitio [67].

**2.8.2 Métodos de síntesis**

La Tabla 2.4 contiene diversos trabajos relacionados con la síntesis de BiOI por las rutas de hidrólisis (H); coprecipitación (COP), microondas (MO) hidrotermal (HT) y solvotermal (ST). Además de la aplicación de BiOI sintetizado en la degradación de diversos contaminantes.

**Tabla 2.4** Síntesis de BiOI por diversos métodos y su aplicación como fotocatalizador.

Método	Medio	T, °C	morfología	Contaminante	Referencia
H	Agua, NH <sub>4</sub> OH	25°	placas	Isopropanol	[68]
H	Agua, etanol	25°, 10 min	nanoláminas	Pentaclorofenato de sodio	[69]
COP	Agua, CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	25°, 1 h	nanoplacas	Oxido nítrico	[70]
COP	Agua, NH <sub>4</sub> OH	25°, 24 h	nanoplacas	Naranja de metilo	[71]
COP	Agua, CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H, NH <sub>4</sub> OH	25°, 30 min	hemiesferas	Naranja de metilo	[72]
COP	Agua, NH <sub>4</sub> OH	25°, 12 h	microflores	Oxido nítrico	[73]
COP	PVP	25°, 4h	microesferas	TC	[74]
MO	etilenglicol	90°, 30 min	nanoplacas	Naranja de metilo	[75]
MO	Manitol, agua	110°, 30 min	microflores	Cr <sup>IV</sup>	[76]
HT	agua	160°, 12 h	nanoplacas	As(III)	[77]
ST	etanol		microflores		
	etilenglicol		Microesferas		
	glicerol		nanoláminas		
ST	etilenglicol	160°, 24 h	microesferas	RhB	[78]
ST	etilenglicol	120°, 18 h	microesferas	Ac. Cafeico	[79]
ST	etilenglicol	160°, 12 h	microesferas	Óxido nítrico	[80]
ST	etilenglicol	120°, 3 h	nanohojas	RhB	[81]
ST	etilenglicol	120°, 24 h	microflores	RhB	[82]
ST	etilenglicol	120°, 12 h	microflores	RhB	[83]
ST	Metanol, etilenglicol	160°, 8 h	microesferas	TC	[84]

**2.8.3 Síntesis hidrotermal**

Dentro de las diversas rutas existentes para la síntesis de BiOI, la vía solvotermal es la más usada. Esta metodología considera un sistema de reacción en fase líquida y es responsable con el medio ambiente. Por esta vía se puede preparar una gran variedad de materiales cerámicos, semiconductores, cerámicos y compuestos. El proceso implica el uso de un

disolvente, presión de moderada a alta (normalmente entre 1 y 10,000 atm) y temperatura (entre 100 °C y 1.000 °C), lo que facilita la interacción de los precursores durante la síntesis. El proceso puede utilizarse para preparar diversas geometrías, como películas finas, polvos, monocristales y nanocristales. También diferentes morfologías uni (1D), bi (2D) y tridimensionales (3D) de los cristales formados (esfera 3D, varilla 2D, hilo 1D, etc.), lo cual se controla mediante la manipulación de la sobresaturación del disolvente, la concentración de la fase de interés de interés y el control cinético. El método puede utilizarse para preparar estados termodinámicamente estables y metaestables, incluyendo la síntesis de nuevos materiales que no pueden formarse por otras rutas sintéticas [85]. Con empleo de este tipo de rutas se ha reportado la síntesis de BiOI con formas de microflores, microesferas, etc.

#### **2.8.4 Decoración con N-grafeno.**

El grafeno es un nanomaterial con estructura laminar bidimensional constituida por átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  conectados en una estructura reticular hexagonal. Este material ha impulsado la investigación en nanociencia y nanotecnología, debido a sus excepcionales propiedades eléctricas, mecánicas y químicas del grafeno. El grafeno puede utilizarse en diversas aplicaciones, como son: sensores, baterías, supercondensadores, celdas solares y de combustible, entre otras [86]. La adición o decoración de semiconductores con grafeno es una estrategia viable que permite aumentar la actividad fotocatalítica, que radica en su extraordinaria capacidad de transmisión electrónica y su elevada área específica. El grafeno adicionado en semiconductores modifica el comportamiento de los electrones en la superficie de los fotocatalizadores, puesto que actúa como receptor o puente para la migración de electrones, lo que reduce la recombinación de los electrones y huecos fotogenerados [87,88].

#### **2.8.5 Decoración con plata.**

Otras alternativas para mejorar la actividad de un fotocatalizador es el dopaje estructural y la incorporación de nanopartículas de metales nobles (Ag, Au, Cu) en la superficie del semiconductor. [88]. La transferencia de carga entre un semiconductor y nanopartículas de Ag metálica mejora significativamente la separación de electrones y huecos, debido a que la Ag tiene una excelente conductividad y una fuerte capacidad de atrapar electrones. Además, nanopartículas de Ag presentan el efecto de resonancia de plasmón superficial localizada

(LSPR) al irradiarse con luz visible. La presencia de Ag LSPR no sólo puede promover la absorción de luz visible y la conversión en electrones libres energéticos, sino que también aumenta la tasa de formación de pares electrón-hueco, debido al campo electromagnético formado cerca de la superficie del semiconductor [89].

**CAPÍTULO 3. JUSTIFICACIÓN, HIPOTESIS Y OBJETIVOS**

El desarrollo industrial y consumo de productos químicos, ha aumentado directamente la descarga de aguas residuales en cuerpos acuáticos, causando su contaminación y representando una amenaza a la salud de los seres vivos y al medio ambiente. La contaminación del agua es causada por diversas especies inorgánicas y orgánicas. Entre los contaminantes orgánicos pueden mencionarse los colorantes sintéticos, como la rodamina B (RhB), derivados de la industria textil, y los compuestos farmacéuticos, como la tetraciclina (TC), que es considerado un contaminante emergente liberado al medio ambiente sin alguna normativa que regule los límites permisibles. La TC es el tercer antibiótico (después de la penicilina y las quinolonas), más utilizado mundialmente con fines médicos y veterinarios [90]. En este contexto, es de suma importancia la remoción de este tipo de contaminantes orgánicos presentes en agua.

Actualmente, se han aplicado diversos métodos para eliminar eficazmente contaminantes orgánicos de medios acuáticos, como son: separación por membranas, ozonización, adsorción y fotocátalisis heterogénea, entre otras. Entre estas, destacan la adsorción y fotocátalisis, las cuales poseen un efecto sinérgico en la remoción de contaminantes. La adsorción tiene ciertas ventajas, p. ej. simple, económica y flexibilidad de operación, además no produce ningún subproducto tóxico. Por su parte la fotocátalisis heterogénea, permite la oxidación eficiente de contaminantes orgánicos a través del empleo de materiales fotocatalizadores (semiconductores). Además, es considerada una tecnología verde y permite emplear directamente la energía solar para inducir el proceso de fotodegradación, o bien, fuentes visibles LEDs de baja potencia. La titania ( $\text{TiO}_2$ ) ha recibido considerable atención en fotocátalisis; sin embargo, ésta tiene un valor de banda prohibida (Bg) superior a 3 eV y requiere para su activación fotones con longitud de onda ultravioleta. Los fotocatalizadores basados en bismuto, como el oxyoduro de bismuto ( $\text{BiOI}$ ), representan una opción viable, los cuales tienen un bajo valor de Bg y se facilita su activación con fotones de luz visible. Además, el control de morfología, área específica y la decoración con otros materiales permite incrementar la actividad fotocatalítica. En este contexto, la síntesis de nanocompuestos (NCs) basados en  $\text{BiOI}$  y su aplicación en la adsorción y fotodegradación de RhB y TC contribuye eficientemente en la remediación de agua contaminada.

La hipótesis de este trabajo de tesis es la siguiente:

Es posible la eliminación eficiente de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas con el uso de nanocompuestos de BiOI decorados con grafeno y/o plata obtenidos por química verde, a través de adsorción y fotocatalisis con luz visible.

El objetivo general de este trabajo es sintetizar por química verde NCs basados en BiOI y estudiar su capacidad de adsorción y fotodegradación de rodamina B (RhB) y tetraciclina (TC) en soluciones acuosas.

Además, se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- Sintetizar los NCs de BiOI prístino y adicionado con Ag (Ag/BiOI), grafeno-dopado con nitrógeno (N-G/BiOI) y su combinación, Ag/N-G (Ag/N-G/BiOI).
- Obtener grafeno por una metodología de química verde.
- Caracterizar fisicoquímicamente los NCs obtenidos mediante diversas técnicas analíticas, como son: difracción de rayos-X (XRD), potencial zeta, fisorción de N<sub>2</sub>, fotoluminiscencia (PL), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía Raman y espectroscopia ultravioleta-visible por de reflectancia difusa (UV-Vis DRS).
- Estudiar el equilibrio de adsorción de RhB y TC sobre los NCs sintetizados para determinar su capacidad de adsorción.
- Analizar la velocidad de adsorción de RhB y TC sobre el N-G/BiOI y el efecto de concentración inicial en la velocidad de adsorción.
- Elucidar los mecanismos de adsorción de RhB y TC sobre los NCs preparados.
- Determinar la actividad fotocatalítica de los NCs en la fotodegradación de RhB y TC, utilizando fuentes de luz visible basadas en LEDs.
- Analizar los efectos de las variables operacionales (concentración inicial del contaminante, efecto masa de fotocatalizador y pH de la solución) en la fotodegradación de RhB y TC con el uso del nanocompuesto con la actividad fotocatalítica más alta.
- Realizar pruebas de captura de especies oxidativas para determinar las principales especies que causan la degradación de RhB y TC.

Así, los resultados de este trabajo contribuyen de manera positiva al desarrollo de nanomateriales adsorbentes y fotocatalizadores alternativos aplicados eficientemente en la remediación de aguas contaminadas.

**CAPÍTULO 4. REACTIVOS, SOLUCIONES Y EQUIPO**

**4.1 Materiales adsorbentes y fotocatalizadores**

En el presente trabajo se emplearon como adsorbentes y fotocatalizadores cuatro nanocompuestos (NCs), los cuales son BiOI puro y adicionado con Ag (Ag/BiOI), grafeno-dopado con nitrógeno (N-G/BiOI) y la combinación Ag/N-G (Ag/N-G/BiOI). Los NCs se sintetizaron vía solvotermal y la decoración con plata (Ag) se realizó por foto-deposición sobre BiOI, mientras que el N-G se adicionó en las soluciones durante la preparación de BiOI. Los detalles experimentales de la síntesis de los NCs se presentarán en el siguiente capítulo.

**4.2 Sustancias contaminantes**

En este trabajo se emplearon dos sustancias contaminantes, el colorante sintético rodamina b (RhB) y el compuesto farmacéutico tetraciclina (TC), ambos suministrados por Merck.

**4.3 Reactivos**

En la Tabla 4.1 se enlistan los reactivos utilizados y su aplicación en la metodología experimental.

**Tabla 4.1** Reactivos empleados durante el desarrollo experimental.

Reactivo	Especificaciones	Aplicación
Rhodamina B $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	CAS: 81-88-9 Merck	Contaminante modelo
Tetraciclina $C_{22}H_{24}N_2O_8$	CAS: 60-54-8 $\geq 88\%$ Merck	Contaminante modelo
Nitrato de bismuto $(BiNO_3)_3 \cdot 5H_2O$	CAS: 0035-06-0 $\geq 98\%$ Merck	Síntesis de NCs
Yoduro de potasio <i>KI</i>	CAS: 7681-11-0 $\geq 99\%$ Merck	Síntesis de NCs
Etilenglicol $C_2H_6O_2$	CAS: 107-21-1 $\geq 99\%$ Merck	Síntesis de NCs
Etanol $C_2H_5OH$	CAS: 64-17-596	Lavados de nanopartículas (NP)
Nitrato de plata $AgNO_3$	CAS: 7761-88-8 $\geq 98\%$ Merck	Foto deposición de Ag

**Tabla 4.1** (Continuación).

Reactivo	Especificaciones	Aplicación
Metanol $\text{CH}_3\text{OH}$	CAS: 67-56-1	Foto deposición de Ag
Glucosa $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	CAS: 50-99-7 $\geq 99.5\%$ Merck	Síntesis de N-grafeno
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	CAS: 57-09-0 $\geq 99\%$ Merck	Síntesis de N-grafeno
Hidróxido de amonio $\text{NH}_4\text{OH}$	CAS: 1336-21-6, 36.5-38 % Karal	Síntesis de N-grafeno
Hidróxido de sodio $\text{NaOH}$	CAS: 1310-73-2 $\geq 98\%$ Merck	Preparación de solución buffer
Ácido clorhídrico $\text{HCl}$	CAS: 7647-01-0, 36.5-38 % J.T. Baker	Preparación de solución buffer
Peróxido de hidrógeno $\text{H}_2\text{O}_2$	CAS: 7722-84-1, 20 % Merck	Agente oxidante
Persulfato de potasio $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	CAS: 7727-21-1 $\geq 99\%$ Karal	Agente oxidante

#### 4.4 Soluciones reactivo y patrón

Las soluciones reactivo y patrón fueron preparadas utilizando agua desionizada como solvente y se realizaron de acuerdo con la información de masa y volumen que se muestran en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.2** Preparación de soluciones reactivo y patrón.

Solución	Masa o volumen de reactivo	Volumen de la solución
Rodamina B 200 mg/L	0.02 g de Rodamina B	100 mL
Tetraciclina 300 mg/L	0.06 g de Tetraciclina	200 mL
Solución buffer HCl/NaOH 0.01 N	1.6 g de NaOH + 3.23 mL de HCl	4000 mL

#### 4.5 Instrumentos y equipos analíticos

Para el desarrollo experimental se utilizaron diversos instrumentos y equipos, los cuales son enlistados en la Tabla 4.3.

**Tabla 4.3** Equipos utilizados durante el desarrollo experimental.

Equipo	Especificaciones, Marca y Modelo	Aplicación
Placa de agitación	DLAB/ MS-H280-Pro	Agitación de soluciones
Reactor autoclave	Acero inoxidable con recipiente de teflón o polipropileno	Síntesis solvotermal
Estufa de secado	Ecoshel/9053a	Síntesis y secado
Centrifuga	DLAB/ DM0412	Separación de partículas de solución
Recirculador	Polyscience	Control de temperatura
Balanza analítica	OHAUS	Medición de masa
Sonicador	BRANSON/ Bransonic C	Preparación de soluciones y dispersión de partículas
Potenciómetro	Milwaukee/ Mi 150	Determinación de pH de soluciones
Bomba de aire	Elite/ A-801	Suministro de aire a sistemas
Espectrofotómetro UV-Vis	Shimadzu UV-1900	Determinación de concentración de muestras
Balanza analítica	Mettles/AE200	Medición de masa
Sonicador	BRANSON/2510	Preparación de soluciones y dispersión de partículas
Potenciómetro	Thermo Scientific/Orion 4 Star	Determinación de pH de soluciones
Recirculador	PolyScience/ Sous vide	Control de temperatura
Placa de agitación	Thermolyne/Cimarec 2	Agitación de soluciones
Agitador orbital	Yellow Line/OS 2 Basic	Agitación de soluciones
Centrífuga	Centurion Scientific/K3 Series	Separación de partículas de solución
Espectrofotómetro UV-Vis	Shimadzu/2600	Determinación de concentración de muestras
Fisiorción de Nitrógeno	Micrometrics/ASAP 2020	Determinación de propiedades de textura
Microscopio electrónico de barrido	JEOL/ JSM-6610LV	Caracterización morfológica y topográfica de NCs
Difractómetro de Rayos X	Rigaku Ultima IV	Determinación de fases cristalinas
Zetámetro	Malvern/Zetasizer 4	Obtención de distribución de carga superficial
Espectrofotómetro Raman	Horiba Xplora Plus	Obtención de espectros Raman en NCs
Espectrofotómetro de fluorescencia	Agilent/Cary eclipse	Determinación de fotoluminiscencia en NCs

#### 4.6 Adsorbedor experimental de lote

Para la obtención de los datos experimentales del equilibrio de adsorción de RhB y TC sobre los NCs se utilizó un adsorbedor experimental de lote como el que se ilustra en la Figura 4.1. Este adsorbedor consiste en un tubo de centrifuga con una capacidad de 50 mL, en el cual se agregó una solución de RhB o TC con una concentración inicial conocida y, además, 50 mg de adsorbente en suspensión. Los adsorbedores de lote son colocados en una gradilla y se sumergen parcialmente en un baño con agua a 25 °C. El baño consiste en un recipiente de acrílico, en el cual se coloca un recirculador de inmersión que ayuda a mantener la temperatura constante durante el experimento. Las gradillas con los adsorbedores se colocan en un agitador orbital durante 15 min (dos veces al día), con la finalidad de que el adsorbente interactúe con la molécula problema. Enseguida, se realiza el ajuste de pH deseado con gotas de soluciones de HCl y NaOH a 0.01 N. Los adsorbedores se mantienen en el baño isotérmico un periodo de 7-10 días hasta alcanzar el equilibrio de adsorción.

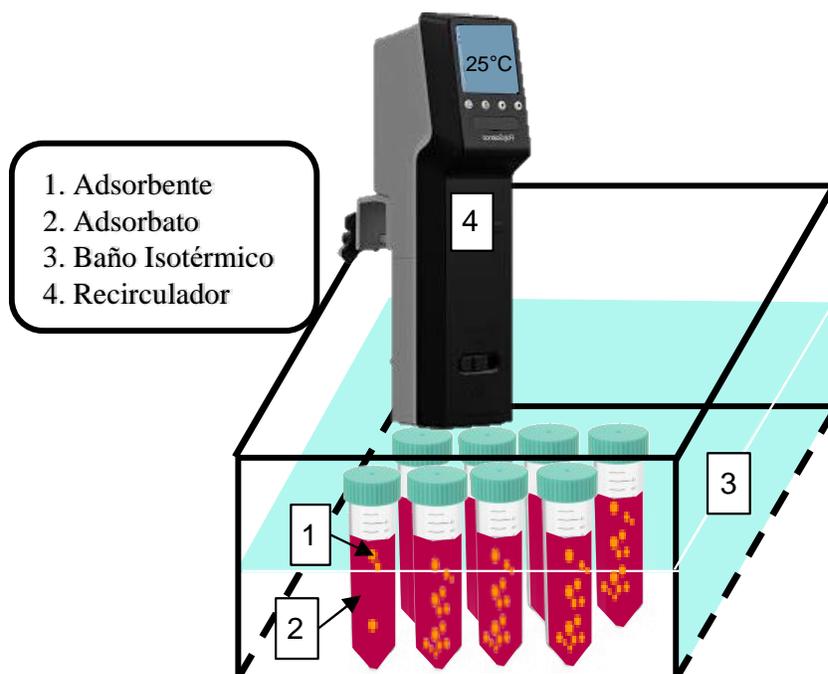


Figura 4.1 Adsorbedor experimental de lote

4.7 Sistema fotocatalítico para la degradación de RhB

Los experimentos de fotodegradación de RhB se llevaron a cabo en un reactor como el mostrado en la Figura 4.2. En un recipiente cilíndrico de vidrio de 600 mL se colocó una tira flexible de LEDs blancos SMD 5050 (emisión principal en 450 nm, 78 LEDs, 0.24 W/LED, 19 W y 30,000 lux). La solución del contaminante y el fotocatalizador se colocan en un vaso de precipitado de 250 mL, que se dispone dentro del arreglo de LEDs a una distancia de 0.5 cm, aproximadamente. La suspensión (fotocatalizador/solución contaminante) se mantiene en agitación constante por medio de un sistema de agitación magnetomecánico, que está colocado debajo del reactor a una velocidad de 500 rpm. La temperatura de la solución se mantiene constante a 25 °C durante todo el experimento de fotodegradación, haciendo circular agua contenida en un baño isotérmico, que emplea un recirculador de inmersión. El pH de la suspensión se monitorea y mantiene constante con la adición de gotas de soluciones de HCl y NaOH a 0.01 N.

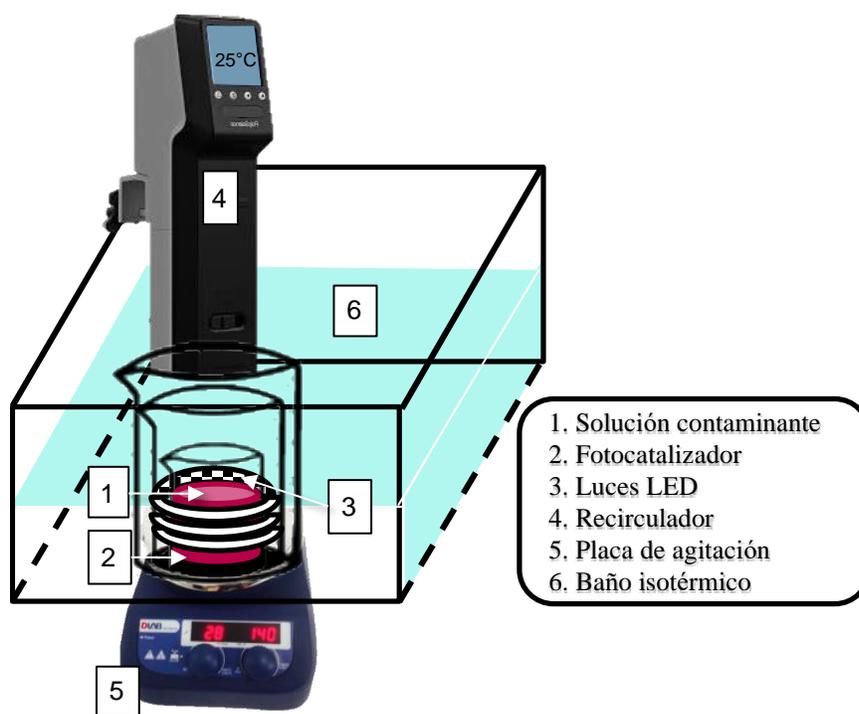


Figura 4.2 Representación esquemática de sistema fotocatalítico para la degradación de RhB.

4.8 Sistema fotocatalítico para la degradación de TC

Los experimentos de fotodegradación de TC se llevaron a cabo en un arreglo como el mostrado en la Figura 4.3. En un recipiente cilíndrico (vaso de precipitado de 250 mL) se colocaron la solución del contaminante y el fotocatalizador, y se mantuvieron en agitación magnetomecánica constante a 500 rpm. A una distancia de 7.5 cm de la suspensión (fotocatalizador/contaminante), se colocó un LEDs azul (COB, 50 W, 236,000 lux.) y otro a 180°. Cada LEDs tiene un sistema de enfriamiento, basado en un dissipador y ventilador. Se suministró aire al sistema a través de pequeña bomba marca Elite, modelo 801, la cual se mantiene encendida a flujo medio durante todo el tiempo de la irradiación. La temperatura de la solución se mantuvo entre 25-28 °C a lo largo del experimento de fotodegradación. El pH de la suspensión se monitorea y mantiene constante con la adición de gotas de soluciones de HCl y NaOH a 0.01 N.

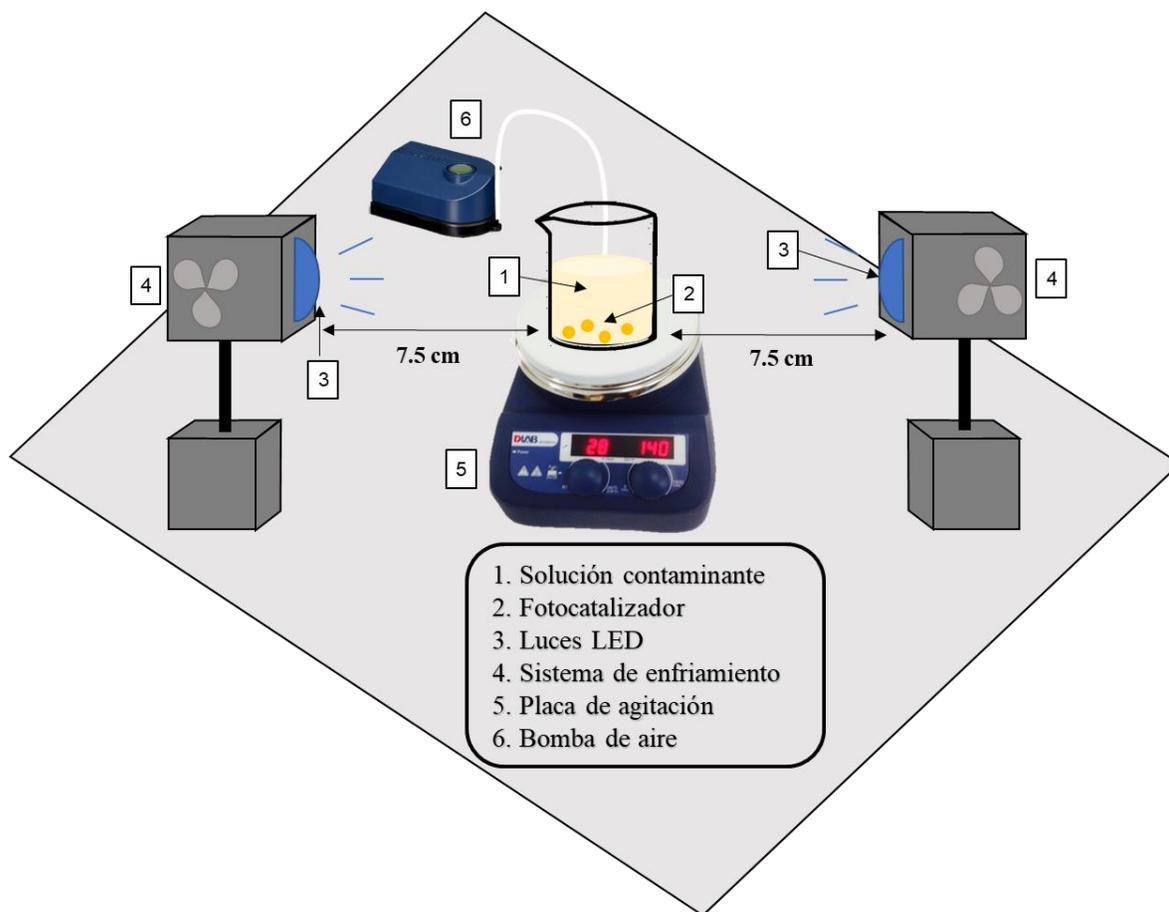


Figura 4.3 Representación esquemática de sistema fotocatalítico para la degradación de TC.

**CAPÍTULO 5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL****5.1 Síntesis de NCs****5.1.1 Preparación de BiOI**

La síntesis de BiOI se realizó siguiendo un sencillo procedimiento solvotermal, donde se empleó etilenglicol (EG) como solvente para preparar simultáneamente una solución de nitrato de bismuto y otra de yoduro de potasio, las cuales se denominaron solución A y B, respectivamente. Ambas soluciones se prepararon a una concentración 3 mmol, disueltas en 60 y 20 mL de EG, respectivamente, y fueron agitadas durante 30 min en caso de la solución A y 15 min la solución B a 500 rpm, respectivamente. Posteriormente, se adicionó la solución B en A para formar una solución C, la cual se mantuvo 30 min en agitación continua. Una vez transcurrido este tiempo de agitación, la solución C fue colocada dentro de un reactor autoclave revestido de teflón y se sometió a tratamiento térmico a 120 °C por 12 h. Enseguida, se recuperaron las partículas, retirando la mayor cantidad de EG posible, y se centrifugaron para decantar el líquido remanente. Después, se realizaron tres operaciones de lavado, dos con etanol (al 96%) y uno con agua desionizada. Finalmente, se secaron las partículas en una estufa a 60 °C. durante 24 h.

**5.1.2 Preparación de Ag/BiOI**

La obtención de Ag/BiOI considera el uso de 1 g de BiOI previamente sintetizado, el cual se dispersa durante 30 min a 500 rpm en 80 mL de una solución metanol/agua con una relación de volumen 1:7 (solución A). Posteriormente, se pesó la masa adecuada de AgNO<sub>3</sub> para tener la concentración (1.5 % peso) de Ag deseada, y se dispersó en 20 mL de agua desionizada, manteniéndose en agitación durante 15 min a 500 rpm (solución B). Luego, la solución B se adicionó en la A para formar una nueva solución C, la cual se agita durante 30 min más. Una vez transcurrido el tiempo de agitación, la solución C se colocó en un sistema (Figura 4.2) donde se irradió con LEDs blancos por 4 h a temperatura constante, 25 °C. Se realizaron operaciones de lavado, dos con agua y uno con etanol (al 96 %). Finalmente, se secaron las partículas en una estufa a 60°C por 24h.

### **5.1.3 Preparación de nanopartículas de N-G/BiOI**

La síntesis de N-G/BiOI consideró la preparación previa de partículas de N-G. Para esto, se preparó una solución de glucosa 0.5 M en 100 mL de agua desionizada y se agitó durante 15 min a 500 rpm, solución A. Se pesó la cantidad necesaria para preparar una solución con una relación molar 1.5/8 de CTAB/glucosa. El CTAB (Bromuro de hexadeciltrimetilamonio) se dispersó en 53 mL de agua desionizada y se mantuvo en agitación durante 30-45 min a 650 rpm, solución B. Posteriormente, la solución B se depositó en A, solución C, y se mantuvo en agitación a 500 rpm durante 15 min. Después, a la solución C se le adicionó una relación volumétrica 1/10 de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y se continuó agitando por 15 min. Enseguida, se realizó la medición de pH y se vació la solución resultante en un recipiente de PPL y se colocó en un reactor autoclave de acero inoxidable para someterlo a un tratamiento hidrotermal a  $250^\circ\text{C}$  por 4h. Posterior a esto, se realizaron hasta 10 operaciones de lavado en agua desionizada para garantizar que se ha retirado completamente el medio y subproductos de reacción, o bien, hasta que el pH del agua de lavado esté cercano a 7. Finalmente, se secaron las partículas en una estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 64 h.

Una vez obtenido el N-G, se pesó la masa adecuada (3 % peso, con respecto a BiOI), y se suspendió el N-G en 60 mL de EG, usando agitación a 500 rpm por 15 min. Enseguida, se añadió  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  para conseguir una concentración 3 mmol, que se mantuvo en agitación por 30 min (Solución A). El resto del procedimiento para obtener N-G/BiOI es análogo al descrito en la preparación de BiOI.

### **5.1.4 Preparación de Ag/N-G/BiOI**

La preparación del nanocompuesto con Ag y N-G, requiere la combinación de las metodologías que se describieron previamente para la obtención de BiOI con N-G y la fotodeposición de Ag. Para ello, se requirió tomar un gramo del N-G/BiOI sintetizado, y, posteriormente, fotodepositarle Ag (1.5 % peso).

## **5.2 Caracterización de NCs**

### **5.2.1 Análisis por difracción de rayos X**

La identificación de las fases cristalinas presentes en los NCs preparados se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX). Esta técnica permite conocer la estructura cristalina de

un material, que se realiza por comparación con una base de datos de cartas de difracción (International Centre of Diffraction Data, ICDD). Es importante mencionar que cada compuesto cristalino presenta un difractograma de rayos X único, que depende de su estructura. La difracción de rayos X obedece la ley de Bragg, la cual describe el comportamiento de los rayos X al entrar y salir de la muestra por analizar, la ecuación es la siguiente[91]:

$$n\lambda = 2 d \operatorname{sen}\theta \quad (5.1)$$

donde:

$n$  = orden de difracción ( $n=1$  en polvos)

$\lambda$  = longitud de onda de los rayos X, que es constante,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$

$d$  = distancia interplanar

$\theta$  = ángulo de difracción

Con la ecuación de Bragg se obtiene la distancia interplanar  $d$ , y dependiendo de la celda de Bravais, se obtiene la posición de los planos cristalinos y los parámetros de red de la celda unitaria [92].

El procedimiento para el análisis de muestras consiste en colocar el material en un portamuestras y apisonarlo para que la superficie quede homogénea. El análisis se realizó en un difractómetro de rayos X de marca Rigaku y modelo Ultima IV. El intervalo de medición fue de  $10$  a  $80^\circ (2\theta)$  a una velocidad de escaneo y paso de  $3^\circ/\text{min}$  y  $0.02^\circ$ , respectivamente. Para las condiciones de análisis se utilizó radiación de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), intensidad de filamento de  $44 \text{ mA}$  y voltaje de la fuente de  $45 \text{ kV}$ .

Una vez realizado el análisis, en los difractogramas obtenidos se identificaron las fases existentes por comparación con un estándar (Powder Diffraction File, PDF), que posee un número de registro específico para cada fase cristalina.

### 5.2.2 Determinación del potencial zeta

Varias propiedades importantes de los materiales están determinadas directa o indirectamente por la carga eléctrica (o potencial) de las partículas. Dentro de las técnicas principales utilizadas para adquirir información sobre estos potenciales se encuentra la medición del potencial zeta, que ayuda en la determinación de la carga superficial de los NCs sintetizados.

Uno de los principales factores que afecta el potencial zeta es el pH de la solución, por lo que, es interesante evaluar la distribución de la carga superficial del material en función del pH [93].

El procedimiento consiste en la preparación de 11 dispersiones de 0.01 g de cada nanocompuesto en soluciones de fuerza iónica 0.01 N en el intervalo de pH de 2 a 12, y colocadas en tubos de centrífuga de 50 mL. La preparación de las suspensiones al pH deseado consideró la mezcla de volúmenes de soluciones 0.01 N de HCl y NaOH. Los tubos con las dispersiones se introducen en un baño de temperatura constante, 25 °C, y son diariamente se agitados en un agitador orbital durante 15 min, y, posteriormente, se les ajusta pH y se vuelven a agitar por 15 min. Transcurridos 8 días, se colocan en un sonicador marca Branson durante 15 min para garantizar la dispersión de las partículas. Seguido a esto, se toma una alícuota de 1 mL de cada tubo y se introduce en una celda capilar de plástico marca Malvern, la cual es colocada dentro del compartimento del zetámetro marca Malvern/Zetasizer 4. En este procedimiento se registra la dispersión de luz láser causada por el movimiento de las partículas en solución cuando es aplicado un campo eléctrico. Este paso se repite para cada tubo de centrífuga. Finalmente, se obtuvieron tres resultados de potencial zeta en mV para cada muestra analizada, de los cuales se obtuvo el promedio de los resultados y se graficaron contra el pH de estudio.

### 5.2.3 Determinación de las propiedades de textura

La adsorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>) a baja temperatura es un procedimiento estándar para la determinación del área específica y la distribución del tamaño de los poros de materiales. El modelo de BET (Brunauer, Emmett y Teller) se utiliza frecuentemente para la medida del área superficial. Para ello, es necesario identificar la formación de la monocapa, y conociendo la cantidad de nitrógeno adsorbido en ese momento y el tamaño de la molécula, es posible estimar el área superficial del sólido poroso.

Para el cálculo del área específica se utilizó el método BET, que se fundamenta en la isoterma BET en su forma lineal [94]:

$$\frac{1}{V_{N_2, gas} \left( \frac{P}{P^0} - 1 \right)} = \frac{1}{V_m C} + \left[ \left( \frac{C-1}{V_m C} \right) \left( \frac{P}{P^0} \right) \right] \quad (5.2)$$

donde  $P$  es la presión de  $N_2$  en el equilibrio, atm;  $P^0$  es la presión de saturación de  $N_2$  a 77 K, 1 atm;  $V_{N_2,gas}$  es el volumen de  $N_2$  gas adsorbido en condiciones estándar de presión y temperatura,  $cm^3/g$ ;  $V_m$  es el volumen de  $N_2$  gas adsorbido que forma una monocapa sobre la superficie del material sólido,  $cm^3/g$ ; y  $C$  es una constante con valor positivo, relacionada exponencialmente con la energía de adsorción de la monocapa.

La ecuación BET se aplica para calcular  $V_m$  y  $C$  (ecuación 5.2), exclusivamente en el intervalo de la presión relativa ( $P/P^0$ ) entre 0.05 y 0.35, ya que en este intervalo la ecuación BET presenta un comportamiento lineal. Una vez obtenido el valor  $V_m$  se sustituye en la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{P_S V_m}{RT_S} (N_A S_{N_2}) \quad (5.3)$$

donde  $S_{BET}$  es el área específica determinada por el método BET,  $m^2/g$ ;  $P_S$  es la presión estándar, 1 atm;  $R$  es la constante universal de los gases,  $82.1 \text{ cm}^3 \text{ atm/mol K}$ ;  $T_S$  es la temperatura estándar, 273.15 K;  $N_A$  es el número de Avogadro,  $6.022 \times 10^{23}$  moléculas/mol;  $S_{N_2}$  es el área proyectada por una molécula de  $N_2$ ,  $0.162 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ .

La determinación del volumen de poros ( $V_p$ ) se realizó mediante el procedimiento matemático propuesto por Barret, Joyner y Halenda (BJH) [95], empleando las siguientes ecuaciones:

$$r_k = \frac{0.415}{\log(P^0/P)} \quad (5.4)$$

$$V_p = \left( \frac{\bar{r}_p}{2r_k} \right)^2 [\Delta V_{liq} - (\Delta t \Sigma S \times 10^{-4})] \quad (5.5)$$

donde  $V_p$  es el volumen de poro,  $cm^3/g$ ;  $\bar{r}_p$  radio promedio de poro, Å;  $r_k$  radio de Kelvin, Å;  $\Delta V_{liq}$  es el cambio de volumen de líquido adsorbido,  $cm^3/g$ ;  $\Delta t$  es el cambio del espesor de la película, Å;  $\Sigma S$  es la acumulación del área específica de las paredes de los poros por unidad de masa de adsorbente,  $m^2/g$ . De este modo, la suma de cada valor de  $V_p$  fue el volumen de poro del material.

Una vez obtenida el  $S_{BET}$  y  $V_p$ , se calculó el diámetro promedio de los poros ( $d_p$ ), mediante siguiente ecuación:

$$d_p = \frac{4 \times V_p}{S_{BET}} \quad (5.6)$$

El área de los mesoporos,  $S_{meso}$  ( $m^2/g$ ), se determinó empleando el método “t-plot” propuesto por De Boer et al.[96]. En este método se construye una curva del volumen de  $N_2$  gas adsorbido en función de  $t_m$ , espesor estándar de capas múltiples. Los valores de  $t_m$  (nm) se calcularon mediante la siguiente ecuación:

$$t_m = 0.1 \left[ \frac{13.99}{\log(P^o/P) + 0.034} \right]^{1/2} \quad (5.7)$$

El área de los mesoporos se calculó por medio del valor de la pendiente:

$$s_{meso} = pendiente \times 1.547 \quad (5.8)$$

El volumen de los mesoporos,  $V_{meso}$  ( $cm^3/g$ ), se calculó empleando la distribución de tamaño de poro (ver sección 6.2).

La metodología seguida para la determinación de las propiedades de textura consistió en secar las muestras en una estufa por 24 h a 60 °C. Una vez secas, se pesaron 500 mg y se colocaron en un portamuestras para su desgasificación, la cual considera la humedad residual en la muestra. Enseguida, el portamuestras se colocó en el puerto de análisis del equipo de fisisorción de  $N_2$ , marca Micromeritics, modelo ASAP 2020. Durante esta etapa del proceso, el  $N_2$  se contacta con la muestra para que las moléculas de  $N_2$  sean adsorbidas sobre la superficie. El volumen de  $N_2$  gas adsorbido se midió como función de la presión relativa (presión absoluta/presión de saturación) y se obtuvo la isoterma adsorción-desorción de  $N_2$  para los NCs sintetizados. En la sección 6.1 se muestran los resultados de  $P/P^0$  y  $V_{gas}$  STP ( $cm^3/g$ ).

#### **5.2.4 Análisis espectral de fotoluminiscencia**

Los espectros de fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés) de un semiconductor son útiles para revelar los procesos de migración, transferencia y recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados [97]. La intensidad de los espectros PL representa probabilidad de recombinación de las cargas fotogeneradas y, por ende, el efecto en la actividad fotocatalítica [98] Para el análisis de fotoluminiscencia se utilizó un Espectrofotómetro de fluorescencia

marca Agilent modelo Cary eclipse. Se prepararon pastillas de los NCs, colocando el polvo en un soporte de arreglo circular, y con ayuda de una prensa manual, se obtuvo una pastilla de espesor milimétrico. La pastilla se colocó en un portamuestras del espectrofotómetro y, enseguida, se verificó que el haz de luz incidiera en la muestra y se estableció la longitud de excitación de 334 nm para iniciar la medición. Finalmente, se graficaron los datos obtenidos de intensidad contra longitud de onda.

### **5.2.5 Análisis espectral Raman**

La espectroscopía Raman es una técnica empleada para detectar las vibraciones de las moléculas. Se basa en los procesos de dispersión Raman y es utilizada para proporcionar información sobre las estructuras químicas y las formas físicas, para identificar sustancias a partir de los patrones espectrales característicos ("huella digital") y para la determinación semicuantitativa de la cantidad de una sustancia existente en una muestra [99].

El estudio de espectrometría Raman se llevó a cabo en un espectrómetro Horiba Xplora Plus, empleando un láser de 532 nm en el intervalo de longitudes de onda de 50-1700  $\text{cm}^{-1}$ . La muestra se coloca en un ángulo de  $90^\circ$ , con respecto al haz incidente de luz monocromática, en donde los fotones interactúan con la muestra y se generan nuevos fotones, produciéndose una diferencia de frecuencias entre ambos, lo que se conoce como corrimiento Raman o dispersión Stokes.

En el análisis de los espectros Raman se utilizó el programa Fityk (V 1.3.0) para la deconvolución de las señales.

### **5.2.6 Análisis por UV-Vis Reflectancia difusa**

Los espectros de absorción óptica de las muestras preparadas se midieron mediante espectroscopia de reflectancia difusa (UV-Vis DRS). Esta técnica se utiliza para estudiar las características espectrales de muestras sólidas opacas, basada en el principio de que no sólo la luz reflejada por el material ocurre en la superficie (reflexión especular), sino que una parte se refleja internamente (reflectancia difusa). La luz reflejada internamente está sujeta a la modificación de las bandas de absorción del propio material y tiene cierto parecido con los espectros de absorción obtenidos cuando la luz pasa a través de una muestra ópticamente transparente del mismo material [100].

Uno de los métodos más utilizados para analizar los espectros de reflectancia difusa y, subsecuentemente, la determinación de la banda prohibida (Band gap, Bg) es el Kubelka-Munk (K-M) [101]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (5.9)$$

donde  $F(R)$  es comparable al coeficiente de extinción, y  $R$  es la reflectancia. A partir del método K-M modificado, es posible multiplicar  $F(R)$  por la energía del fotón ( $h\nu$ ) y utilizar el coeficiente  $n$  correspondiente para llegar a la expresión  $(F(R) h\nu)^n$ . Para una transición indirecta, como la de BiOI, el coeficiente  $n = 1/2$ , por lo que, se expresaría  $(F(R) h\nu)^{1/2}$  contra a la energía del fotón (eV). Finalmente, para la determinación del Bg se realizó extrapolando el segmento lineal de la curva,  $(F(R) h\nu)^{1/2}$  contra  $(h\nu)$ , a cero.

El análisis de absorbancia y reflectancia difusa se realizó en un espectrómetro Shimadzu, modelo 2600, al cual se le acopla una esfera de integración marca Shimadzu, modelo ISR 2600 Plus. La medición se llevó a cabo en el intervalo de 200 a 1400 nm, y se seleccionó previamente el método de determinación (absorbancia/reflectancia). Posteriormente, se colocaron los dos portamuestras, ambos con BaSO<sub>4</sub> como referencia o blanco, para correr línea base. Enseguida, se colocó la muestra por analizar en otro portamuestras y se retiró uno de referencia. Seguido a lo cual, se realizó la medición para obtener espectros de absorbancia y reflectancia de los NCs. Los datos se analizan y grafican para obtener las representaciones de absorbancia y K-M vs.  $h\nu$ , y la determinación del Bg de los NCs sintetizados.

### 5.3 Determinación de la concentración de RhB y TC en el proceso de adsorción

Las concentraciones iniciales y finales de RhB y TC en los experimentos de adsorción, fueron cuantificadas por espectrofotometría UV-Vis, utilizando un espectrofotómetro de marca Shimadzu, modelo 2600. Previamente, se prepararon curvas de calibración con soluciones patrón de concentraciones desde 0.1 hasta 12 mg/L para RhB, mientras que para TC fueron desde 0.6 hasta 42 mg/L, siguiendo las señales de absorbancia principal en 553.7 y 357.4 nm, respectivamente. Los valores de la concentración tanto de RhB como TC contra absorbancia obtenidos de la curva de calibración se ajustaron mediante las ecuaciones siguientes:

$$C_{RhB} = \alpha \times Abs \quad (5.10)$$

$$C_{TC} = \alpha \times Abs \quad (5.11)$$

donde  $C_{RhB}$  y  $C_{TC}$  son las concentraciones de RhB y TC, respectivamente, mg/L;  $\alpha$  es una constante de ajuste, mg/L;  $Abs$  es la absorbancia.

## 5.4 Métodos de obtención de datos experimentales

### 5.4.1 Equilibrio de adsorción

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de RhB y TC sobre los diferentes NCs se obtuvieron en un adsorbedor de lote (Figura 4.2, apartado 4.6). Los adsorbedores se mantuvieron en un baño isotérmico durante 7-10 días, hasta alcanzar el equilibrio. Enseguida, se cuantificó la concentración final y se calculó la masa adsorbida de cada contaminante, realizando el siguiente balance de masa:

$$q = \frac{V}{m}(C_o - C_e) \quad (5.12)$$

donde  $q$  es la masa adsorbida de cada compuesto, mg/g;  $V$  es el volumen de la solución en cada adsorbedor, L;  $m$  es la masa del adsorbente, g;  $C_o$  y  $C_e$  son la concentración inicial y final de cada contaminante, respectivamente, mg/L.

Finalmente, los datos experimentales del equilibrio de adsorción de RhB y TC se interpretaron por medio de los modelos de isothermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson. Se empleó el método de mínimos cuadrados para determinar los parámetros del mejor ajuste, así como el cálculo del porcentaje de desviación promedio para cada isoterma de adsorción (Ver sección 6.5).

### 5.4.2 Velocidad de adsorción

Para evaluar la velocidad de adsorción, se contactaron 10 mg del N-G/BiOI con 40 mL de una solución de RhB, a un valor de pH de 7 y una fuerza iónica (FI) de 0.1 N. También se evaluó el efecto de la concentración inicial, empleando 5, 15 y 30 mg/L. En el caso de TC, se colocaron 20 mg del N-G/BiOI en 40 mL de solución de TC dentro de un tubo de centrifuga de 50 ml, a pH = 5 y FI=0.1 N, y se evaluaron también diferentes concentraciones iniciales de 30, 45 y 60 mg/L. Los experimentos se mantuvieron en agitación y, a intervalos de tiempo predeterminados, desde 0 hasta 60 min, cada tubo se sometió a centrifugado para separar el

adsorbente de la solución problema. Posteriormente, se tomaron alícuotas de la solución para la cuantificación de la concentración final de cada contaminante.

Finalmente, Los datos de los experimentos de la velocidad de adsorción se ajustaron mediante los modelos cinéticos de primer orden (PO), segundo orden (SO) y de n-ésimo orden (NO).

### **5.4.3 Experimentos de fotodegradación**

Los experimentos de fotodegradación de RhB se llevaron a cabo en un arreglo fotocatalítico como en el mostrado en la Figura 4.1. En un vaso de 250 mL, se colocaron 100 mL de una solución de 25 mg/L de RhB y se contactó con 80 mg de fotocatalizador. Se realizó una etapa de adsorción en obscuridad por 30 min, tiempo en el que se alcanzó el equilibrio de adsorción. En seguida, la suspensión (catalizador/contaminante) se colocó en dentro del reactor de LEDs blancos y se encendió la luz, manteniendo la agitación e irradiación constante por 8 h. El pH de la suspensión se mantuvo a un valor de pH 7, mediante la adición de gotas de soluciones de HCl y NaOH a 0.01 N. Se tomaron alícuotas de 1.2 mL en los tiempos  $t = 0, 60, 120, 180, 240, 300, 360$  y 480 min. Para el análisis de las alícuotas, se realizaron operaciones de separación de los NCs mediante centrifugado. Además, se emplearon factores de dilución (FD = 3) para la determinación de absorbancia y concentración de RhB a lo largo del proceso de fotodegradación.

Los experimentos de degradación de TC se llevaron a cabo en el arreglo fotocatalítico presentado en la sección 4.8. Se colocaron 100 mL de solución de 25 mg/L de TC y se adicionaron 50 mg de fotocatalizador. También se realizó la etapa de adsorción en obscuridad durante 30 min. Se tomaron muestras de 1 mL en los tiempos  $t = 0, 1, 3, 5, 10, 15, 30$  y 45 min. El pH de la suspensión se mantuvo a un valor de pH 5, adicionando de gotas de soluciones de HCl y NaOH a 0.01 N. En estos experimentos se utilizó una microcelda de cuarzo de 700  $\mu\text{L}$  y la determinación de la absorbancia se efectuó sin diluir la alícuota de muestreo.

### **5.4.4 Efecto de la concentración inicial, masa fotocatalizador, pH de la solución y especies secuestrantes en la actividad fotocatalítica**

Si bien la evaluación de los diferentes efectos en la actividad fotocatalítica del Ag/BiOI se realizó de manera análoga al procedimiento general descrito en la sección 5.4.3, se realizaron

algunas modificaciones iniciales en el proceso. Por ejemplo, en el estudio de la concentración inicial de contaminante, se analizaron concentraciones de RhB y TC de 25, 30 y 35 mg/L. En el caso del efecto dosis catalizador (masa/volumen) se utilizaron masas de 20, 40 y 80 mg del nanocompuesto para la degradación de RhB, mientras que para TC se utilizaron 15, 30 y 50 mg. Para analizar el efecto del pH de la solución en la fotodegradación de los contaminantes, se estudiaron soluciones a pH de 5, 7 y 9 en RhB y 3, 5 y 7 en TC.

Las pruebas de especies secuestrantes consideró la adición de diversos agentes durante la etapa de adsorción en la oscuridad, específicamente 5 min antes de tomar la alícuota de  $t = 0$ , de forma que dicha especie estuviera disuelta antes de encender los LEDs. En la degradación de RhB se adicionaron alcohol isopropílico (IPA, 2 ml), oxalato de sodio (Ox-Na, 304 mg) y p-benzoquinona (BQ, 17 mg) como especies secuestrantes de radicales hidroxilo ( $\bullet OH$ ), huecos ( $h^+$ ) y superóxidos ( $\bullet O_2^-$ ), respectivamente. Para la fotodegradación de TC se agregaron alcohol isopropílico (IPA, 2 ml), oxalato de sodio (Ox-Na, 190 mg) y ácido ascórbico (Ac.Asc, 30 mg) como atrapadores de  $\bullet OH$ ,  $h^+$  y  $\bullet O_2^-$ , correspondientemente.

**CAPÍTULO 6.DATOS EXPERIMENTALES Y CÁLCULOS**

**6.1 Cálculo de las propiedades de textura**

Las propiedades de textura, distribución del tamaño de poros y el porcentaje de volumen total acumulado de los materiales se determinaron mediante la metodología descrita en la sección 5.2.3. En la Tabla 6.1 se muestran los resultados de  $P/P^0$  y  $V_{\text{gas STP}}$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) obtenidos de los NCs analizados. En este apartado, se desarrollaron los cálculos para el BiOI, mientras que los cálculos para el resto de los NCs se realizaron de manera análoga al procedimiento que aquí se presenta.

El área específica,  $S_{\text{BET}}$ , se determinó realizando una ‘gráfica de BET’, aplicando la ecuación 5.3, y efectuando un ajuste lineal en el intervalo  $0.06 \leq P/P^0 \leq 0.34$ . Los resultados del ajuste aportaron los siguientes parámetros:  $V_m = 14.44 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $C = 42.307$ .

Aplicando la ecuación 5.4, se determinó el área específica de la forma siguiente:

$$S_{\text{BET}} = \frac{(1 \text{ atm})(14.44 \text{ cm}^3/\text{g})(6.022 \times 10^{23} \text{ molec/mol})(1.62 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{molec})}{(82.1 \text{ cm}^3 \text{ atm/K mol})(273.15 \text{ K})} = 62.81 \text{ m}^2/\text{g}$$

La distribución del tamaño de los poros y el volumen total acumulado se determinó en base a la ecuación de Kelvin (ecuación 5.5). Primeramente, se elaboró una hoja de cálculo de 19 columnas (A1 – A19). Los datos correspondientes a cada columna se describen a continuación y los resultados para cada nanocompuesto sintetizado, se presentan en las tablas 6.2 a 6.5.

En las columnas A1 y A2, se vaciaron los datos experimentales correspondientes a la curva de desorción, obtenidos directamente de la isoterma de fisisorción de  $\text{N}_2$  proporcionada por el equipo. En A3, se calculó el radio Kelvin,  $r_k$ , empleando la ecuación 5.5. En la columna A4, se empleó la ecuación de Halsey (ecuación 6.1) para obtener el espesor de la película,  $t_p$  (nm) de la siguiente forma:

$$t_p = 0.354 \left[ \frac{5}{\ln \left( \frac{P}{P^0} \right)} \right]^{1/3} \tag{6.1}$$

En la columna A5, se determinó el diámetro de poro,  $d_p$ , a partir de la siguiente expresión:

$$d_p = 2(r_k + t_p) \quad (6.2)$$

En las columnas A6 y A7, se calculó  $\bar{r}_k$  y  $\bar{d}_p$  para cada valor sucesivo. En A8, el cambio del espesor de la película,  $\Delta t_p$ , se determinó tomando la diferencia entre los valores sucesivos de  $t_p$  de la columna A4. En A9, se calculó el cambio del diámetro de poro,  $\Delta d_p$ , evaluando la diferencia entre los valores sucesivos de  $d_p$  de la columna A5. En la columna A10, se estimó el cambio de volumen de gas adsorbido,  $\Delta V_{gas}$ , como la diferencia de los valores sucesivos del volumen de gas adsorbido de la columna A2. Para la columna A11 y a partir de  $\Delta V_{gas}$ , se determinó el cambio de volumen de líquido adsorbido,  $\Delta V_{liq}$ , empleando la ecuación siguiente:

$$\Delta V_{liq} = \frac{34.6 \times \Delta V_{gas}}{22.4 \times 10^3} \quad (6.3)$$

En la columna A12, que consideró el cambio de volumen de la película adsorbida remanente en las paredes de los poros, se calculó como el producto de la acumulación del área de la película,  $\sum S$  (A15), y  $\Delta t_p$  (A8). El valor del primer renglón es cero y el cálculo se realiza a partir de la segunda fila, multiplicando  $\Delta t_p$  por el valor de  $\sum S$  ubicado una fila arriba. Para la columna A13, el volumen de poro,  $V_p$ , se evaluó mediante la ecuación 5.6, mientras que en la columna A14, el área superficial por unidad de masa de adsorbente se determinó usando la ecuación 5.7. En la columna A15, se calculó la acumulación de  $S$  para obtener  $\sum S$ , el cual sirve para calcular la columna A12. En la columna A16, la distribución de tamaño de los poros,  $d(V_p)/d(d_p)$ , se obtuvo dividiendo  $V_p$  (columna A13) entre  $\Delta d_p$  (columna A9) y graficando  $d(V_p)/d(d_p)$  vs  $\bar{d}_p$  (columna A16 vs columna A7).

En las columnas A17 y A18, el volumen acumulado,  $\sum V_p$ , se determinó como la suma sucesiva de  $V_p$  (columna A13). El porcentaje del volumen acumulado,  $\% \sum V_p$ , se calculó a partir del valor del volumen acumulado más alto. Finalmente, en la columna A19, se obtuvo el porcentaje de volumen total acumulado,  $\%Ac$ , mediante la expresión siguiente:

$$\%Ac. = 1 - \% \sum V_p \quad (6.4)$$

El volumen total de poro se determinó a partir del lazo de histéresis y de los datos obtenidos de la distribución del tamaño de los poros (Tabla 6.1-6.4). La existencia del lazo de histéresis ocurre en el intervalo  $0.4 \leq P/P^0 \leq 0.995$ .

El volumen total de poro representa la suma de cada valor de  $V_p$  (columna A13) contenidos dentro del lazo de histéresis; es decir, de todos los poros por encima de 6.9 nm. Esto de acuerdo con la Tabla 6.1,  $V_p = 0.176 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

El diámetro promedio de poro se calculó a partir del volumen total de poro y del área específica de la forma siguiente:

$$d_p = \frac{4(0.176 \text{ cm}^3/\text{g})}{62.81 \text{ m}^2/\text{g}} \left| \frac{(1 \text{ m})^3}{(100 \text{ cm})^3} \right| \frac{1 \times 10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}} = 11.21 \text{ nm}$$

**Tabla 6.1** Datos obtenidos del equipo de fisorción de  $\text{N}_2$  una vez analizados los NCs.

BiOI		N-G/BiOI		Ag/BiOI		Ag/N-G/BiOI	
P/P <sup>0</sup>	V <sub>gas</sub> STP (cm <sup>3</sup> /g)	P/P <sup>0</sup>	V <sub>gas</sub> STP (cm <sup>3</sup> /g)	P/P <sup>0</sup>	V <sub>gas</sub> STP (cm <sup>3</sup> /g)	P/P <sup>0</sup>	V <sub>gas</sub> STP (cm <sup>3</sup> /g)
0.010	9.348	0.011	9.244	0.016	8.934	0.019	9.128
0.031	10.980	0.032	10.755	0.029	9.714	0.029	9.652
0.060	12.070	0.061	11.792	0.060	10.854	0.058	10.676
0.078	12.610	0.078	12.283	0.078	11.375	0.077	11.225
0.100	13.233	0.100	12.868	0.100	11.979	0.100	11.817
0.119	13.808	0.120	13.397	0.119	12.536	0.119	12.331
0.139	14.384	0.140	13.931	0.139	13.097	0.139	12.847
0.159	14.970	0.159	14.469	0.159	13.670	0.159	13.373
0.179	15.576	0.179	15.042	0.179	14.258	0.179	13.921
0.198	16.219	0.199	15.631	0.199	14.875	0.199	14.492
0.245	17.822	0.246	17.146	0.246	16.392	0.245	15.881
0.296	19.645	0.297	18.904	0.297	18.044	0.297	17.457
0.348	21.354	0.349	20.568	0.349	19.605	0.350	18.947
0.400	22.952	0.400	22.130	0.400	21.103	0.400	20.348
0.449	24.563	0.450	23.697	0.450	22.660	0.450	21.820
0.499	26.365	0.500	25.447	0.500	24.403	0.500	23.457
0.549	28.432	0.550	27.460	0.550	26.407	0.549	25.388
0.599	30.878	0.600	29.826	0.600	28.784	0.600	27.708
0.649	33.820	0.650	32.668	0.650	31.643	0.649	30.492
0.699	37.437	0.700	36.093	0.700	35.140	0.699	33.960
0.749	41.959	0.749	40.297	0.750	39.466	0.749	38.351
0.799	47.777	0.799	45.720	0.799	44.900	0.798	43.995
0.823	51.084	0.823	48.814	0.823	48.027	0.825	47.511
0.850	55.079	0.851	52.743	0.851	51.950	0.851	51.508
0.876	59.119	0.876	56.571	0.876	55.893	0.877	55.742

**Tabla 6.1** (Continuación).

BiOI		N-G/BiOI		Ag/BiOI		Ag/N-G/BiOI	
P/P <sup>0</sup>	V <sub>gas</sub> STP (cm <sup>3</sup> /g)	P/P <sup>0</sup>	V <sub>gas</sub> STP (cm <sup>3</sup> /g)	P/P <sup>0</sup>	V <sub>gas</sub> STP (cm <sup>3</sup> /g)	P/P <sup>0</sup>	V <sub>gas</sub> STP (cm <sup>3</sup> /g)
0.900	63.219	0.901	60.603	0.901	60.221	0.900	60.026
0.924	67.886	0.925	64.916	0.925	65.331	0.924	64.816
0.949	73.582	0.950	70.092	0.949	72.036	0.946	70.272
0.972	80.296	0.974	76.405	0.969	80.061	0.972	78.219
0.982	83.701	0.983	78.975	0.979	85.147	0.979	81.157
0.990	87.091	0.991	81.752	0.987	90.172	0.986	84.540
0.995	89.853	0.996	84.180	0.995	94.217	0.991	87.452
0.986	87.400	0.985	81.869	0.988	91.674	0.983	86.002
0.977	84.779	0.974	79.668	0.979	88.975	0.975	84.313
0.968	82.662	0.952	76.372	0.972	86.554	0.968	82.797
0.950	79.334	0.928	73.542	0.958	81.795	0.953	79.969
0.926	75.688	0.903	70.827	0.928	74.603	0.925	75.694
0.902	72.628	0.876	68.091	0.903	70.325	0.902	72.605
0.876	69.611	0.850	65.682	0.879	66.847	0.877	69.185
0.850	66.454	0.825	63.587	0.851	63.223	0.848	65.556
0.823	63.443	0.800	61.668	0.825	60.226	0.826	63.117
0.799	60.974	0.752	58.245	0.800	57.469	0.801	60.398
0.751	56.251	0.702	54.526	0.753	52.537	0.750	54.532
0.701	51.275	0.652	50.085	0.699	47.404	0.704	48.217
0.649	45.937	0.598	44.920	0.650	42.906	0.646	41.302
0.597	40.859	0.548	40.092	0.600	38.694	0.602	36.650
0.548	36.536	0.499	35.661	0.549	34.806	0.550	31.779
0.498	32.775	0.457	30.556	0.499	31.367	0.497	27.757
0.455	28.949	0.402	22.574	0.454	27.837	0.454	24.749
0.401	23.258	0.348	20.732	0.389	21.001	0.404	20.747
0.349	21.434	0.290	18.835	0.339	19.412	0.336	18.670
0.291	19.522	0.251	17.492	0.288	17.834	0.290	17.363
0.251	18.094	0.199	15.779	0.251	16.636	0.251	16.168
0.200	16.293	0.139	14.067	0.200	14.972	0.199	14.594
0.140	14.429	0.081	12.502	0.140	13.152	0.139	12.919
0.081	12.714	0.081	12.714	0.080	11.332	0.080	11.373

**Tabla 6.2** Cálculo de la distribución de tamaño de los poros y volumen total acumulado correspondiente al BiOI determinada por el método BJH.

A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19
$P/P_0$	$V_{ges}^{STP}$ ( $cm^3/g$ )	$r_k$ (nm)	t (nm)	$d_p$ (nm)	$\bar{r}_k$ (nm)	$\bar{d}_p$ (nm)	$\Delta t$ (nm)	$\Delta d_p$ (nm)	$\Delta V_{ges}^{STP}$ ( $cm^3/g$ )	$\Delta V_{in} \times 10^3$ STP ( $cm^3/g$ )	$\Delta SS \times 10^3$ ( $cm^3/g$ )	$V_p \times 10^3$ ( $cm^3/g$ )	S ( $m^2/g$ )	SS ( $m^2/g$ )	$\frac{dV_p}{d(d_p)}$ $\times 10^3$ ( $cm^3/g \text{ nm}$ )	$\Sigma V_p$ ( $cm^3/g$ )	% $\Sigma V_p$	%Ac.
0.995	89.853	200.7	2.0	405.4	134.2	272.2	0.10	266.44	2.45	3.79	0.00	3.90	0.06	0.06	0.015	3.899	1.74%	98.26%
0.986	87.400	67.6	1.9	139.0	54.6	112.8	0.08	52.39	2.62	4.05	0.00	4.32	0.15	0.21	0.083	8.222	3.67%	96.33%
0.977	84.779	41.5	1.8	86.6	35.6	74.6	0.08	23.87	2.12	3.27	0.02	3.60	0.19	0.40	0.151	11.821	5.27%	94.73%
0.968	82.662	29.6	1.7	62.7	24.2	51.7	0.13	21.91	3.33	5.14	0.05	5.86	0.45	0.86	0.268	17.682	7.89%	92.11%
0.950	79.334	18.8	1.6	40.8	15.6	34.2	0.14	13.12	3.65	5.63	0.12	6.77	0.79	1.65	0.516	24.457	10.91%	89.09%
0.926	75.688	12.4	1.4	27.7	10.8	24.4	0.11	6.58	3.06	4.73	0.18	6.02	0.99	2.63	0.915	30.473	13.59%	86.41%
0.902	72.628	9.2	1.3	21.1	8.2	19.0	0.09	4.16	3.02	4.66	0.25	6.23	1.31	3.95	1.498	36.702	16.37%	83.63%
0.876	69.611	7.2	1.2	16.9	6.6	15.5	0.08	2.85	3.16	4.88	0.32	6.82	1.76	5.70	2.390	43.519	19.41%	80.59%
0.850	66.454	5.9	1.2	14.1	5.4	13.0	0.07	2.08	3.01	4.65	0.40	6.79	2.08	7.78	3.262	50.304	22.43%	77.57%
0.823	63.443	4.9	1.1	12.0	4.6	11.3	0.05	1.40	2.47	3.81	0.42	5.78	2.04	9.83	4.121	56.081	25.01%	74.99%
0.799	60.974	4.3	1.0	10.6	3.8	9.6	0.09	2.05	4.72	7.29	0.91	11.57	4.83	14.66	5.652	67.649	30.17%	69.83%
0.751	56.251	3.3	0.9	8.6	3.0	7.8	0.08	1.45	4.98	7.69	1.14	12.97	6.62	21.28	8.950	80.616	35.95%	64.05%
0.701	51.275	2.7	0.9	7.1	2.5	6.6	0.07	1.10	5.34	8.25	1.44	14.76	9.00	30.28	13.475	95.374	42.53%	57.47%
0.649	45.937	2.2	0.8	6.0	2.0	5.6	0.06	0.83	5.08	7.84	1.76	14.87	10.62	40.90	17.861	110.240	49.16%	50.84%
0.597	40.859	1.9	0.7	5.2	1.7	4.9	0.05	0.62	4.32	6.68	1.97	13.35	10.97	51.87	21.361	123.588	55.11%	44.89%
0.548	36.536	1.6	0.7	4.6	1.5	4.3	0.04	0.52	3.76	5.81	2.26	12.22	11.38	63.25	23.472	135.805	60.56%	39.44%
0.498	32.775	1.4	0.6	4.0	1.3	3.8	0.04	0.39	3.83	5.91	2.23	13.04	13.58	76.83	33.317	148.843	66.37%	33.63%
0.455	28.949	1.2	0.6	3.6	1.1	3.4	0.04	0.41	5.69	8.79	3.07	20.37	23.71	100.54	49.314	169.217	75.46%	24.54%
0.401	23.258	1.0	0.6	3.2	1.0	3.1	0.04	0.35	1.82	2.82	3.65	6.90	9.03	109.57	19.705	176.115	78.53%	21.47%
0.349	21.434	0.9	0.5	2.9	0.8	2.7	0.04	0.34	1.91	2.95	4.16	7.67	11.33	120.90	22.552	183.790	81.96%	18.04%
0.291	19.522	0.8	0.5	2.5	0.7	2.3	0.06	0.48	3.23	4.99	7.12	14.10	24.54	145.43	29.308	197.894	88.25%	11.75%
0.251	18.094	0.7	0.5	2.3	0.6	2.2	0.03	0.26	1.80	2.78	4.82	8.09	14.78	160.21	30.657	205.986	91.86%	8.14%
0.200	16.293	0.6	0.4	2.1	0.5	1.9	0.04	0.29	1.86	2.88	5.79	9.04	18.92	164.35	30.755	215.028	95.89%	4.11%
0.140	14.429	0.5	0.4	1.8	0.4	1.6	0.04	0.30	1.72	2.65	7.28	9.22	22.84	187.19	30.775	224.250	100.00%	0.00%
0.081	12.714	0.4	0.4	1.5														

**Tabla 6.3** Cálculo de la distribución de tamaño de los poros y volumen total acumulado correspondiente al BiOI determinada por el método BJH.

A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19
$P/P_0$	$V_{ges}^{STP}$ ( $cm^3/g$ )	$r_k$ (nm)	t (nm)	$d_p$ (nm)	$\bar{r}_k$ (nm)	$\bar{d}_p$ (nm)	Dt (nm)	$Dd_p$ (nm)	$DV_{ges}^{STP}$ ( $cm^3/g$ )	$DV_{in} \times 10^3$ STP ( $cm^3/g$ )	$DSS \times 10^3$ ( $cm^3/g$ )	$V_p \times 10^3$ ( $cm^3/g$ )	S ( $m^2/g$ )	SS ( $m^2/g$ )	$\frac{dV_p}{d(d_p)}$ $\times 10^3$ ( $cm^3/g \text{ nm}$ )	$\Sigma V_p$ ( $cm^3/g$ )	% $\Sigma V_p$	%Ac.
0.996	84.180	232.5	2.0	469.0	147.3	298.4	0.12	341.35	2.31	3.57	0.00	3.66	0.05	0.05	0.011	3.664	1.68%	98.32%
0.985	81.869	62.0	1.9	127.7	49.0	101.7	0.10	51.96	2.20	3.40	0.00	3.65	0.14	0.19	0.070	7.317	3.35%	96.65%
0.974	79.668	36.1	1.8	75.7	27.8	58.9	0.16	33.58	3.30	5.09	0.03	5.72	0.39	0.58	0.170	13.040	5.97%	94.03%
0.952	76.372	19.5	1.6	42.1	16.1	35.3	0.14	13.62	2.83	4.37	0.08	5.23	0.59	1.17	0.384	18.275	8.37%	91.63%
0.928	73.542	12.8	1.5	28.5	11.1	24.9	0.12	7.17	2.72	4.19	0.14	5.32	0.85	2.03	0.741	23.591	10.80%	89.20%
0.903	70.827	9.3	1.3	21.3	8.3	19.1	0.10	4.47	2.74	4.23	0.20	5.64	1.18	3.21	1.262	29.233	13.38%	86.62%
0.876	68.091	7.2	1.2	16.9	6.5	15.5	0.08	2.81	2.41	3.72	0.25	5.21	1.35	4.56	1.851	34.440	15.77%	84.23%
0.850	65.682	5.9	1.2	14.1	5.4	13.1	0.07	1.94	2.10	3.24	0.30	4.72	1.44	6.00	2.435	39.157	17.93%	82.07%
0.825	63.587	5.0	1.1	12.1	4.6	11.4	0.06	1.47	1.92	2.96	0.34	4.48	1.58	7.57	3.043	43.639	19.98%	80.02%
0.800	61.668	4.3	1.0	10.6	3.8	9.6	0.09	2.05	3.42	5.29	0.70	8.38	3.48	11.06	4.091	52.015	23.82%	76.18%
0.752	58.245	3.4	0.9	8.6	3.0	7.9	0.08	1.46	3.72	5.74	0.86	9.68	4.92	15.98	6.630	61.692	28.25%	71.75%
0.702	54.526	2.7	0.9	7.1	2.5	6.6	0.07	1.07	4.44	6.86	1.05	12.25	7.43	23.40	11.441	73.945	33.86%	66.14%
0.652	50.085	2.2	0.8	6.1	2.0	5.6	0.06	0.87	5.16	7.98	1.41	15.08	10.72	34.12	17.339	89.029	40.76%	59.24%
0.598	44.920	1.9	0.7	5.2	1.7	4.9	0.05	0.64	4.83	7.46	1.68	14.90	12.23	46.35	23.184	103.931	47.59%	52.41%
0.548	40.092	1.6	0.7	4.6	1.5	4.3	0.04	0.52	4.43	6.84	2.00	14.39	13.41	59.76	27.863	118.324	54.18%	45.82%
0.499	35.661	1.4	0.6	4.0	1.3	3.9	0.03	0.37	5.11	7.89	1.98	17.38	18.05	77.81	47.031	135.703	62.13%	37.87%
0.457	30.556	1.2	0.6	3.7	1.1	3.5	0.04	0.43	7.98	12.33	3.20	28.51	33.03	110.84	66.839	164.217	75.19%	24.81%
0.402	22.574	1.0	0.6	3.2	1.0	3.1	0.04	0.36	1.84	2.85	4.14	6.96	9.10	119.95	19.346	171.181	78.38%	21.62%
0.348	20.732	0.9	0.5	2.9	0.8	2.7	0.04	0.35	1.90	2.93	4.64	7.62	11.26	131.21	21.983	178.799	81.87%	18.13%
0.290	18.835	0.8	0.5	2.5	0.7	2.4	0.03	0.21	1.34	2.07	3.28	5.71	9.41	140.61	27.068	184.508	84.48%	15.52%
0.251	17.492	0.7	0.5	2.3	0.6	2.0	0.07	0.56	3.43	5.29	10.30	15.95	31.24	171.85	28.481	200.457	91.78%	8.22%
0.199	15.779	0.6	0.4	2.1	0.5	1.9	0.04	0.29	1.71	2.64	6.83	8.32	17.43	189.28	28.346	208.772	95.59%	4.41%
0.139	14.067	0.5	0.4	1.8	0.4	1.6	0.04	0.30	1.57	2.42	7.52	8.41	20.85	192.71	28.413	217.187	99.44%	0.56%
0.081	12.502	0.4	0.4	1.5	0.4	1.5	0.00	0.00	0.21	0.33	0.03	1.22	3.32	196.03	1420.068	218.403	100.00%	0.00%
0.081	12.714	0.4	0.4	1.5														

**Tabla 6.4** Cálculo de la distribución de tamaño de los poros y volumen total acumulado correspondiente al Ag/BiOI determinada por el método BJH.

A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19	
$P/P_0$	$V_{gs}^{STP}$ ( $cm^3/g$ )	$r_k$ (nm)	t (nm)	$d_p$ (nm)	$\bar{r}_k$ (nm)	$\bar{d}_p$ (nm)	Dt (nm)	$Dd_p$ (nm)	$Dv_{gs}^{STP}$ ( $cm^3/g$ )	$Dv_{hg} \times 10^3$ STP ( $cm^3/g$ )	$DdSS \times 10^3$ ( $cm^3/g$ )	$V_p \times 10^3$ ( $cm^3/g$ )	S ( $m^2/g$ )	SS ( $m^2/g$ )	$\frac{dV_p}{d(d_p)}$	$\times 10^3$ ( $cm^3/g$ nm)	$SV_p$ ( $cm^3/g$ )	% $SV_p$	%Ac.
0.995	94.217	192.1	2.0	388.2	134.4	272.7	0.08	230.96	2.54	3.93	0.00	4.04	0.06	0.06	0.017	4.042	1.75%	98.25%	
0.988	91.674	76.7	1.9	157.2	60.6	124.8	0.09	64.85	2.70	4.17	0.01	4.43	0.14	0.20	0.068	8.469	3.66%	96.34%	
0.979	88.975	44.4	1.8	92.4	38.9	81.3	0.06	22.12	2.42	3.74	0.01	4.09	0.20	0.40	0.185	12.555	5.42%	94.58%	
0.972	86.554	33.4	1.7	70.3	27.7	58.8	0.11	22.85	4.76	7.35	0.04	8.27	0.56	0.96	0.362	20.824	8.99%	91.01%	
0.958	81.795	22.1	1.6	47.4	17.4	37.9	0.18	19.04	7.19	11.11	0.17	13.16	1.39	2.35	0.691	33.984	14.68%	85.32%	
0.928	74.603	12.7	1.4	28.4	11.0	24.9	0.11	7.00	4.28	6.61	0.27	8.38	1.35	3.70	1.197	42.366	18.29%	81.71%	
0.903	70.325	9.3	1.3	21.4	8.4	19.3	0.09	4.08	3.48	5.37	0.33	7.16	1.48	5.18	1.755	49.522	21.38%	78.62%	
0.879	66.847	7.4	1.2	17.3	6.7	15.7	0.09	3.14	3.62	5.60	0.45	7.80	1.99	7.17	2.488	57.326	24.75%	75.25%	
0.851	63.223	5.9	1.2	14.1	5.4	13.1	0.07	2.01	3.00	4.63	0.48	6.74	2.05	9.22	3.359	64.064	27.66%	72.34%	
0.825	60.226	5.0	1.1	12.1	4.6	11.4	0.06	1.49	2.76	4.26	0.53	6.44	2.26	11.48	4.307	70.501	30.44%	69.56%	
0.800	57.469	4.3	1.0	10.6	3.8	9.6	0.09	2.04	4.93	7.62	1.05	12.06	5.01	16.49	5.912	82.564	35.65%	64.35%	
0.753	52.537	3.4	0.9	8.6	3.0	7.8	0.08	1.54	5.13	7.93	1.36	13.37	6.83	23.32	8.688	95.939	41.43%	58.57%	
0.699	47.404	2.7	0.9	7.1	2.4	6.5	0.06	1.05	4.50	6.95	1.51	12.45	7.61	30.93	11.905	108.384	46.80%	53.20%	
0.650	42.906	2.2	0.8	6.0	2.0	5.6	0.06	0.81	4.21	6.51	1.73	12.31	8.76	39.69	15.294	120.696	52.12%	47.88%	
0.600	38.694	1.9	0.7	5.2	1.7	4.9	0.05	0.65	3.89	6.00	1.97	11.98	9.79	49.48	18.503	132.675	57.29%	42.71%	
0.549	34.806	1.6	0.7	4.6	1.5	4.3	0.04	0.53	3.44	5.31	2.18	11.16	10.37	59.85	21.175	143.836	62.11%	37.89%	
0.499	31.367	1.4	0.6	4.0	1.3	3.8	0.04	0.41	3.53	5.45	2.19	12.03	12.53	72.38	29.564	155.865	67.31%	32.69%	
0.454	27.837	1.2	0.6	3.6	1.1	3.4	0.05	0.49	6.84	10.56	3.46	24.62	29.05	101.43	50.246	180.487	77.94%	22.06%	
0.389	21.001	1.0	0.6	3.1	0.9	3.0	0.03	0.32	1.59	2.45	3.46	6.08	8.15	109.59	18.790	186.568	80.56%	19.44%	
0.339	19.412	0.9	0.5	2.8	0.8	2.7	0.03	0.30	1.58	2.44	3.69	6.38	9.55	119.13	21.259	192.945	83.32%	16.68%	
0.288	17.834	0.8	0.5	2.5	0.7	2.3	0.06	0.46	2.86	4.42	6.75	12.53	21.88	141.01	27.127	205.475	88.73%	11.27%	
0.251	16.636	0.7	0.5	2.3	0.6	2.2	0.03	0.26	1.66	2.57	4.62	7.48	13.66	154.67	28.701	212.954	91.96%	8.04%	
0.200	14.972	0.6	0.4	2.1	0.5	1.9	0.04	0.30	1.82	2.81	5.64	8.83	18.47	159.49	29.887	221.785	95.77%	4.23%	
0.140	13.152	0.5	0.4	1.8	0.4	1.6	0.05	0.31	1.82	2.81	7.23	9.79	24.31	183.80	31.981	231.579	100.00%	0.00%	
0.080	11.332	0.4	0.4	1.5															

**Tabla 6.5** Cálculo de la distribución de tamaño de los poros y volumen total acumulado correspondiente al Ag/N-G/BiOI determinada por el método BJH.

A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19	
$P/P_0$	$V_{gs}^{STP}$ ( $cm^3/g$ )	$r_k$ (nm)	t (nm)	$d_p$ (nm)	$\bar{r}_k$ (nm)	$\bar{d}_p$ (nm)	Dt (nm)	$Dd_p$ (nm)	$Dv_{gs}^{STP}$ ( $cm^3/g$ )	$Dv_{hg} \times 10^3$ STP ( $cm^3/g$ )	$DdSS \times 10^3$ ( $cm^3/g$ )	$V_p \times 10^3$ ( $cm^3/g$ )	S ( $m^2/g$ )	SS ( $m^2/g$ )	$\frac{dV_p}{d(d_p)}$	$\times 10^3$ ( $cm^3/g$ nm)	$SV_p$ ( $cm^3/g$ )	% $SV_p$	%Ac.
0.991	87.452	108.5	1.9	220.8	81.4	166.5	0.09	108.48	1.45	2.24	0.00	2.34	0.06	0.06	0.022	2.344	1.07%	98.93%	
0.983	86.002	54.3	1.8	112.3	46.2	96.0	0.07	32.59	1.69	2.61	0.00	2.81	0.12	0.17	0.086	5.159	2.36%	97.64%	
0.975	84.313	38.1	1.8	79.7	33.9	71.2	0.06	16.90	1.52	2.34	0.01	2.59	0.15	0.32	0.153	7.748	3.55%	96.45%	
0.968	82.797	29.7	1.7	62.8	24.9	55.0	0.11	19.53	2.83	4.37	0.03	4.97	0.37	0.69	0.254	12.716	5.82%	94.18%	
0.953	79.969	20.0	1.6	43.3	16.2	35.4	0.16	15.73	4.28	6.60	0.11	7.90	0.89	1.59	0.502	20.617	9.44%	90.56%	
0.925	75.694	12.3	1.4	27.5	10.8	24.4	0.10	6.25	3.09	4.77	0.16	6.07	0.99	2.58	0.972	26.689	12.22%	87.78%	
0.902	72.605	9.3	1.3	21.3	8.3	19.2	0.09	4.20	3.42	5.28	0.24	7.05	1.47	4.05	1.678	33.737	15.45%	84.55%	
0.877	69.185	7.3	1.2	17.1	6.5	15.5	0.09	3.23	3.63	5.61	0.37	7.84	2.03	6.08	2.430	41.578	19.04%	80.96%	
0.848	65.556	5.8	1.2	13.9	5.4	13.0	0.06	1.69	2.44	3.77	0.35	5.50	1.69	7.77	3.254	47.076	21.56%	78.44%	
0.826	63.117	5.0	1.1	12.2	4.6	11.4	0.06	1.49	2.72	4.20	0.44	6.34	2.22	9.99	4.254	53.420	24.46%	75.54%	
0.801	60.398	4.3	1.0	10.7	3.8	9.6	0.10	2.18	5.87	9.06	0.98	14.36	5.99	15.97	6.599	67.778	31.04%	68.96%	
0.750	54.532	3.3	0.9	8.5	3.0	7.8	0.07	1.33	6.31	9.75	1.14	16.45	8.39	24.37	12.331	84.232	38.57%	61.43%	
0.704	48.217	2.7	0.9	7.2	2.5	6.6	0.08	1.22	6.92	10.68	1.84	19.11	11.65	36.02	15.659	103.346	47.32%	52.68%	
0.646	41.302	2.2	0.8	6.0	2.0	5.6	0.05	0.71	4.65	7.19	1.77	13.62	9.73	45.75	19.261	116.964	53.56%	46.44%	
0.602	36.650	1.9	0.7	5.2	1.7	4.9	0.05	0.66	4.87	7.52	2.32	14.99	12.20	57.95	22.537	131.949	60.42%	39.58%	
0.550	31.779	1.6	0.7	4.6	1.5	4.3	0.05	0.56	4.02	6.21	2.71	13.06	12.15	70.09	23.347	145.007	66.40%	33.60%	
0.497	27.757	1.4	0.6	4.0	1.3	3.8	0.03	0.38	3.01	4.65	2.41	10.26	10.71	80.81	26.963	155.266	71.10%	28.90%	
0.454	24.749	1.2	0.6	3.6	1.1	3.4	0.04	0.38	4.00	6.18	3.00	14.31	16.60	97.41	37.217	169.575	77.65%	22.35%	
0.404	20.747	1.1	0.6	3.3	1.0	3.0	0.05	0.45	2.08	3.21	4.62	7.89	10.42	107.82	17.362	177.463	81.26%	18.74%	
0.336	18.670	0.9	0.5	2.8	0.8	2.7	0.03	0.27	1.31	2.02	3.23	5.29	7.93	115.75	19.829	182.750	83.68%	16.32%	
0.290	17.363	0.8	0.5	2.5	0.7	2.3	0.06	0.48	2.77	4.28	6.79	12.11	21.09	136.84	25.309	194.855	89.23%	10.77%	
0.251	16.168	0.7	0.5	2.3	0.6	2.2	0.03	0.26	1.57	2.43	4.55	7.08	12.93	149.77	26.760	201.931	92.47%	7.53%	
0.199	14.594	0.6	0.4	2.1	0.5	1.9	0.04	0.29	1.67	2.59	5.45	8.13	17.03	153.87	27.632	210.062	96.19%	3.81%	
0.139	12.919	0.5	0.4	1.8	0.4	1.6	0.04	0.30	1.55	2.39	6.82	8.32	20.64	174.51	27.751	218.383	100.00%	0.00%	
0.080	11.373	0.4	0.4	1.5															

**6.2 Datos obtenidos del análisis de potencial zeta**

Los datos del análisis de potencial zeta en función del pH de la solución para los NCs preparados (metodología descrita en la sección 5.2.2) están contenidos en la Tabla 6.6.

**Tabla 6.6** Datos experimentales de la distribución de carga superficial de los NCs sintetizados.

pH de la solución	Potencial zeta, mV			
	BiOI	N-G/BiOI	Ag/BiOI	Ag/N-G/BiOI
2	-8.89	5.37	-6.45	-4.83
3	-10.43	-8.67	-15.37	-12.20
4	-15.50	-15.47	-16.27	-12.19
5	-13.90	-15.50	-24.53	-17.10
6	-16.33	-20.77	-33.20	-25.03
7	-18.90	-19.20	-32.77	-22.27
8	-19.47	-22.03	-29.90	-19.87
9	-19.23	-19.00	-25.03	-25.40
10	-22.63	-23.03	-23.27	-23.77
11	-19.10	-20.87	-27.53	-26.30
12	-31.33	-19.70	-32.57	-33.93

**6.3 Cálculo de la concentración de RhB y TC**

Las concentraciones de RhB y TC se determinaron mediante la metodología descrita en la sección 5.3. Los datos experimentales de las curvas de calibración se encuentran en el Anexo D. Los parámetros de mejor ajuste correspondientes a las ecuaciones 5.10 y 5.11 fueron determinadas por el coeficiente de determinación de  $R^2$ , este valor se encuentra disponible en cada una de las curvas de calibración.

**6.4 Cálculo de la masa de RhB y TC adsorbida**

La masa de RhB y TC adsorbida sobre los NCs sintetizados, se determinó con el balance de masa descrito en la sección 5.4.1. En seguida, en la Tabla 6.7, se muestra el cálculo de la cantidad de RhB y TC adsorbida, que correspondiente al experimento de 250 mg/L (Tabla A1 y A5, Anexo A de los datos experimentales del equilibrio de RhB y TC, respectivamente).

**Tabla 6.7** Cálculo de la masa de RhB y TC adsorbida.

Cálculo de masa adsorbida, q.	
RhB	TC
m = 0.05 g	m = 0.05 g
V = 40 mL	V = 40 mL
C <sub>0</sub> = 92.836 mg/L	C <sub>0</sub> = 251.034 mg/L
C <sub>e</sub> = 47.395 mg/L	C <sub>e</sub> = 144.886 mg/L
$q = \frac{0.04 L}{0.05 g} (92.836 mg/L - 47.395 mg/L)$	$q = \frac{0.04 L}{0.05 g} (251.034 mg/L - 144.886 mg/L)$
= 36.28 mg/g	= 84.92 mg/g

**6.5 Método de mínimos cuadrados y cálculo de porcentaje de desviación promedio**

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de RhB y TC, se interpretaron mediante los modelos de isothermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson, Los valores de las constantes de los modelos se evaluaron utilizando un método de estimación no lineal usando un software estadístico. Los parámetros de mejor ajuste se determinaron empleando el método de mínimos cuadrados, donde se minimiza la función objetivo siguiente:

$$Suma\ de\ cuadrados\ del\ error = \sum_{i=1}^N (q_{exp} - q_{calc})_i^2 \tag{6.5}$$

El porcentaje de desviación promedio para cada isoterma de adsorción se calculó con la ecuación:

$$\%D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{i,exp} - q_{i,calc}}{q_{i,exp}} \right| \times 100 \% \tag{6.6}$$

donde  $q_{i,exp}$  es la masa de RhB o TC adsorbida determinada experimentalmente, mg/g;  $q_{i,calc}$  es la masa de RhB o TC adsorbida calculada con el modelo de isoterma de adsorción, mg/g.

**6.6 Datos experimentales e interpretación de las isothermas de adsorción de RhB y TC**

Los datos experimentales correspondientes a las isothermas de adsorción de RhB sobre los cuatro NCs sintetizados se presentan en las tablas 6.8-6.11.

**Tabla 6.8** Datos experimentales del equilibrio de adsorción de RhB sobre el BiOI en solución acuosa, pH=7, F.I. = 0.01 N y T = 25°C.

No. de experimento	Concentración de RhB en el equilibrio (mg/L)	Masa de RhB adsorbida (mg/g)
15 mg/L	0.037	11.436
20 mg/L	0.207	16.039
25 mg/L	0.467	18.920
30 mg/L	1.335	24.094
35 mg/L	3.733	28.702
45 mg/L	5.608	31.139
60 mg/L	12.453	36.436
70 mg/L	31.780	31.783
80 mg/L	39.565	34.539
90 mg/L	47.395	36.280

**Tabla 6.9** Datos experimentales del equilibrio de adsorción de RhB sobre el N-G/BiOI en solución acuosa, pH=7, F.I. = 0.01 N y T = 25°C.

No. de experimento	Concentración de RhB en el equilibrio (mg/L)	Masa de RhB adsorbida (mg/g)
15 mg/L	0.015	11.431
20 mg/L	0.198	16.110
25 mg/L	0.471	18.992
30 mg/L	1.348	23.987
35 mg/L	3.903	28.566
45 mg/L	6.458	30.277
60 mg/L	13.079	35.792
70 mg/L	27.754	34.865
80 mg/L	39.342	34.580
90 mg/L	43.726	39.131

**Tabla 6.10** Datos experimentales del equilibrio de adsorción de RhB sobre el Ag/BiOI en solución acuosa, pH=7, F.I. = 0.01 N y T = 25°C.

No. de experimento	Concentración de RhB en el equilibrio (mg/L)	Masa de RhB adsorbida (mg/g)
15 mg/L	0.145	11.350
20 mg/L	0.418	15.872
25 mg/L	0.941	18.545
30 mg/L	1.907	23.636
35 mg/L	4.708	27.921
45 mg/L	7.173	29.886
60 mg/L	14.958	34.432
70 mg/L	29.320	33.752
80 mg/L	40.907	33.466
90 mg/L	46.589	36.923

**Tabla 6.11** Datos experimentales del equilibrio de adsorción de RhB sobre el Ag/N-G/BiOI en solución acuosa, pH=7, F.I. = 0.01 N y T = 25°C.

No. de experimento	Concentración de RhB en el equilibrio (mg/L)	Masa de RhB adsorbida (mg/g)
15 mg/L	0.131	11.293
20 mg/L	0.422	15.869
25 mg/L	0.941	18.618
30 mg/L	1.514	23.856
35 mg/L	3.952	28.526
45 mg/L	7.039	29.874
60 mg/L	14.556	34.547
70 mg/L	28.425	34.262
80 mg/L	35.225	37.785
90 mg/L	45.068	37.986

Los datos experimentales correspondientes a las isotermas de adsorción de TC sobre los NCs sintetizados se muestran en las tablas 6.12 -6.15.

**Tabla 6.12** Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre el BiOI en solución acuosa, pH=5, F.I. = 0.01 N y T = 25°C.

No. de experimento	Concentración de TC en el equilibrio (mg/L)	Masa de TC adsorbida (mg/g)
15 mg/L	0.074	11.885
45 mg/L	0.513	36.212
60 mg/L	2.146	46.013
90 mg/L	14.897	60.527
120 mg/L	33.865	68.831
180 mg/L	83.960	76.879
250 mg/L	144.886	84.919

**Tabla 6.13** Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre el G-N/BiOI en solución acuosa, pH=5, F.I. = 0.01 N y T = 25°C.

No. de experimento	Concentración de TC en el equilibrio (mg/L)	Masa de TC adsorbida (mg/g)
15 mg/L	0.042	11.910
45 mg/L	0.513	36.357
60 mg/L	2.366	45.930
90 mg/L	14.960	60.476
120 mg/L	32.327	69.920
180 mg/L	85.216	75.572
250 mg/L	143.001	86.426

**Tabla 6.14** Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre el Ag/BiOI en solución acuosa, pH=5, F.I. = 0.01 N y T = 25°C.

No. de experimento	Concentración de TC en el equilibrio (mg/L)	Masa de TC adsorbida (mg/g)
15 mg/L	0.074	11.909
45 mg/L	0.953	35.934
60 mg/L	2.617	45.729
90 mg/L	17.189	58.342
120 mg/L	41.563	62.560
180 mg/L	88.043	73.613
250 mg/L	147.398	82.909

**Tabla 6.15** Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre el Ag/N-G/BiOI en solución acuosa, pH=5, F.I. = 0.01 N y T = 25°C.

No. de experimento	Concentración de TC en el equilibrio (mg/L)	Masa de TC adsorbida (mg/g)
15 mg/L	0.105	11.836
45 mg/L	2.115	35.076
60 mg/L	2.429	45.879
90 mg/L	20.487	55.943
120 mg/L	43.448	61.302
180 mg/L	88.671	72.965
250 mg/L	145.200	84.668

Una vez obtenidos los datos experimentales en el equilibrio de adsorción, se procedió a interpretarlos por los modelos de isothermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson (sección 2.6.4). Se determinaron los parámetros de ajuste mediante el método de mínimos cuadrados y el cálculo de porcentaje de desviación promedio, empleando las fórmulas de la sección 6.5.

En las tablas 6.16 y 6.17 se muestran los porcentajes de desviación promedio y los valores de los parámetros de los modelos de las isothermas de adsorción individual de RhB y TC, respectivamente.

**Tabla 6.16** Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de RhB sobre los NCs sintetizados a pH=7, F.I. = 0.01 N y T = 25°C.

NC	Freundlich			Langmuir			Redlich-peterson			
	k ( $mg^{1-1/n}L^{1/n}/g$ )	n	% D	$q_m$ ( $mg/g$ )	K ( $L/mg$ )	% D	a ( $L/g$ )	b ( $L/mg$ ) <sup>β</sup>	β	% D
BiOI	23.92	9.12	7.18	34.69	2.09	5.90	569.07	20.61	0.90	12.73
N-G/BiOI	24.79	7.60	8.44	35.73	1.79	6.72	579.07	27.94	0.86	10.20
Ag/BiOI	21.60	7.24	5.52	35.36	1.05	3.72	576.07	21.94	0.89	12.83
Ag/N-G/BiOI	21.75	6.60	5.13	36.91	1.04	4.31	579.56	21.34	0.88	15.13

**Tabla 6.17** Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de TC sobre los NCs sintetizados a pH=7, F.I. = 0.01 N y T = 25°C.

NC	Freundlich			Langmuir			Redlich-peterson			
	k ( $mg^{1-1/n}L^{1/n}/g$ )	n	% D	$q_m$ ( $mg/g$ )	K ( $L/mg$ )	% D	a ( $L/g$ )	b ( $L/mg$ ) <sup>β</sup>	β	% D
BiOI	36.21	5.70	20.43	78.73	1.10	21.21	336.44	10.39	0.88	22.98
N-G/BiOI	36.71	5.76	17.86	74.00	1.24	22.07	334.44	9.39	0.86	19.46
Ag/BiOI	33.39	5.52	17.82	71.37	0.86	18.76	330.80	10.99	0.85	19.56
Ag/N-G/BiOI	30.41	4.90	15.94	72.26	0.53	20.38	335.41	8.44	0.82	21.38

### 6.7 Datos experimentales del equilibrio de adsorción dinámica de RhB y TC sobre los NCs

Los datos experimentales de las curvas de decaimiento de la concentración de RhB y TC sobre los NCs sintetizados, se muestran en el anexo B.

A continuación, se presentan los datos experimentales del decaimiento de concentración de RhB (tablas 6.18-6.20) y TC (tablas 6.21-6.23), además de los porcentajes de desviación promedio y los parámetros de ajuste de los modelos cinéticos de PO, SO y NO (sección 2.6.6), que se emplearon en la interpretación de la cinética de adsorción de RhB y TC sobre N-G/BiOI en modo dinámico, tablas 6.24 y 6.25.

**Tabla 6.18** Datos experimentales del equilibrio de adsorción en régimen dinámico de RhB sobre el N-G/BiOI en solución acuosa a 5 mg/L, pH = 7, I = 0.01 N y T = 25 °C.

No. de experimento	Concentración de TC en el equilibrio (mg/L)	Masa de TC adsorbida (mg/g)
1	5.08	0.00
2	4.99	0.35
3	2.51	9.97
4	2.31	10.76
5	1.95	11.93
6	1.99	11.76
7	1.54	13.63
8	1.54	13.50
9	1.64	13.22
10	1.57	13.36

**Tabla 6.19** Datos experimentales del equilibrio de adsorción en régimen dinámico de RhB sobre el N-G/BiOI en solución acuosa a 15 mg/L, pH = 7, I = 0.01 N y T = 25 °C.

No. de experimento	Concentración de TC en el equilibrio (mg/L)	Masa de TC adsorbida (mg/g)
1	14.93	0.00
2	13.85	4.21
3	9.78	20.38
4	9.25	22.28
5	8.40	25.62
6	8.69	24.00
7	7.95	26.34
8	6.88	31.89
9	8.69	24.96
10	8.69	24.72

**Tabla 6.20** Datos experimentales del equilibrio de adsorción en régimen dinámico de RhB sobre el N-G/BiOI en solución acuosa a 30 mg/L, pH = 7, I = 0.01 N y T = 25 °C.

No. de experimento	Concentración de TC en el equilibrio (mg/L)	Masa de TC adsorbida (mg/g)
1	30.30	0.00
2	26.32	15.17
3	21.13	34.61
4	21.71	32.11
5	20.95	35.29
6	20.82	36.13
7	20.68	37.00
8	22.07	31.66
9	20.91	34.48
10	23.32	27.37

**Tabla 6.21** Datos experimentales del equilibrio de adsorción en régimen dinámico de TC sobre el N-G/BiOI en solución acuosa a 30 mg/L, pH = 7, I = 0.01 N y T = 25 °C.

No. de experimento	Concentración de TC en el equilibrio (mg/L)	Masa de TC adsorbida (mg/g)
1	31.30	0.00
2	30.36	1.88
3	26.91	8.79
4	24.86	12.88
5	23.29	16.02
6	24.39	13.82
7	22.98	16.64
8	23.45	15.70
9	22.82	16.96
10	24.55	13.50
11	22.04	18.53

**Tabla 6.22** Datos experimentales del equilibrio de adsorción en régimen dinámico de TC sobre el N-G/BiOI en solución acuosa a 45 mg/L, pH = 7, I = 0.01 N y T = 25 °C.

No. de experimento	Concentración de TC en el equilibrio (mg/L)	Masa de TC adsorbida (mg/g)
1	46.69	0.00
2	42.61	8.17
3	44.02	5.34
4	39.15	15.07
5	38.68	16.02
6	36.80	19.79
7	37.43	18.53
8	36.48	20.41
9	34.76	23.87
10	37.11	19.16
11	36.96	19.47

**Tabla 6.23** Datos experimentales del equilibrio de adsorción en régimen dinámico de TC sobre el N-G/BiOI en solución acuosa a 60 mg/L, pH = 7, I = 0.01 N y T = 25 °C.

No. de experimento	Concentración de TC en el equilibrio (mg/L)	Masa de TC adsorbida (mg/g)
1	62.55	0.00
2	56.43	12.25
3	49.52	26.07
4	50.46	24.18
5	53.60	17.90
6	52.81	19.47
7	53.13	18.84
8	52.81	19.47
9	51.56	21.98
10	51.40	22.30
11	49.52	26.07

**Tabla 6.24** Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de RhB sobre N-G/BiOI a pH=7, F.I. = 0.01 N y T = 25°C.

Experimento	PO		SO		NO		
	$k_1$ ( $min^{-1}$ )	% D	$k_2$ ( $kg\ g^{-1}min^{-1}$ )	% D	$k_N$ ( $kg^{n-1}\ g^{1-n}min^{-1}$ )	n	% D
5 mg/L	0.28	27.73	0.048	34.44	0.047	2.01	11.52
15 mg/L	0.16	22.39	0.008	26.29	0.95	3.95	10.99
30 mg/L	0.53	11.10	0.033	13.44	0.98	1.01	7.84

**Tabla 6.25** Parámetros y porcentajes de desviación promedio de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Redlich-Peterson para la adsorción de TC sobre N-G/BiOI a pH=5, F.I. = 0.01 N y T = 25°C.

Experimento	PO		SO		NO		
	$k_1$ ( $min^{-1}$ )	% D	$k_2$ ( $kg\ g^{-1}min^{-1}$ )	% D	$k_N$ ( $kg^{n-1}\ g^{1-n}min^{-1}$ )	n	% D
30 mg/L	0.01	52.36	0.0003	46.48	0.09	1.38	11.38
45 mg/L	0.53	68.02	0.033	69.80	0.17	1.02	8.86
60 mg/L	0.009	50.33	0.0002	44.37	0.87	3.17	4.15

## 6.8 Cálculo del porcentaje de fotodegradación

### 6.8.1 Fotodegradación de RhB

La fotodegradación del colorante RhB se interpretó utilizando la ecuación del modelo cinético de primer orden representado por la siguiente ecuación:

$$C = C_0 e^{-k_1 t} \quad (6.7)$$

donde  $C$  y  $C_0$  son las concentraciones de RhB al tiempo  $t$  y  $t = 0$ , respectivamente, mg/L;  $k_1$  es la constante de velocidad del modelo cinético de primer orden,  $min^{-1}$ .

La actividad fotocatalítica de los NCs basados en bismuto se determinó mediante el porcentaje de degradación de RhB,  $\%X_{RhB}$ , de acuerdo con la ecuación:

$$\%X_{RhB} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (6.8)$$

**6.8.2 Fotodegradación de TC**

La fotodegradación del fármaco TC se interpretó utilizando la ecuación del modelo cinético de segundo orden representado por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C} = k_2 t \quad (6.9)$$

donde  $C$  y  $C_0$  son las concentraciones de TC al tiempo  $t$  y  $t = 0$ , respectivamente, mg/L;  $k_2$  es la constante de velocidad del modelo cinético de segundo orden, L/mg min.

La actividad fotocatalítica de los NCs sintetizados se determinó mediante el porcentaje de degradación de TC,  $\%X_{TC}$ , de la siguiente forma:

$$\%X_{TC} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (6.10)$$

**CAPÍTULO 7.RESULTADOS Y DISCUSIÓN****7.1 Síntesis y caracterización de los NCs de BiOI****7.1.1 Difracción de rayos X**

En la Figura 7.1 se presentan los difractogramas correspondientes a los cuatro NCs sintetizados. Se observó que las reflexiones que conforman los difractogramas de rayos-X experimentales coinciden con el estándar reportado en literatura (PDF 73-2062) para la fase cristalina tetragonal del BiOI, incluida en la parte inferior de la Figura. La ubicación de los picos principales de difracción se encontró en 24.37, 29.76, 31.76, 45.53, 51.54, 55.35 y 66.58  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ), los cuales están asociados a los planos cristalográficos (101), (102), (110), (111), (200), (114), (212) y (220), respectivamente. La obtención de la fase tetragonal de BiOI por este tipo de metodologías de síntesis ha sido ampliamente reportada por otros autores [87,102]. Es importante mencionar que los difractogramas experimentales son similares en los cuatro NCs y que no se observaron otros picos de difracción relacionados con fases secundarias indeseables o impurezas. Para el caso del Ag/BiOI, la coexistencia de la fase Ag no se logró observar, debido a la baja concentración de Ag. En caso de N-G/BiOI y Ag/N-G/BiOI, la técnica no es adecuada para confirmar la existencia de grafeno bidimensional (2D). También, se aprecia que la muestra N-G/BiOI presentó la mayor intensidad en el plano (102), mientras que en BiOI, Ag/BiOI y Ag/N-G/BiOI el índice de Miller (110) es el más intenso, lo que sugiere que la cristalización se promovió en planos cristalinos diferentes, lo que supone, además, un impacto en la morfología de los NCs. Otra particularidad en N-G/BiOI, es que las reflexiones son más estrechas y definidas, lo que significa mayor cristalinidad y tamaño de partícula, por efecto de la adición de N-G durante la síntesis.

**7.1.2 Espectroscopia Raman**

Para confirmar las características estructurales de los NCs basados en BiOI, se realizó el análisis por espectroscopia Raman, Figura 7.2. Se encontraron bandas características como la de  $139.3\text{ cm}^{-1}$ , la cual se atribuye al modo  $E_g$ , correspondiente al estiramiento interno del Bi-I, congruente a lo reportado por Park y cols. [103]. En el espectro Raman de la muestra BiOI, se identificaron modos de vibración en 62, 102, 113, 195 y  $328\text{ cm}^{-1}$ , también se detectaron señales

en el intervalo de 400-500 y 550-650  $\text{cm}^{-1}$ , Figura 7.2 (a). La banda en 62  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al enlace Bi-X, las señales en 102 y 113  $\text{cm}^{-1}$  están asociadas a los enlaces Bi-I y Bi-O, mientras que las situadas en 195 y 328  $\text{cm}^{-1}$  se relacionan con las vibraciones de los enlaces Bi-O. Los modos entre 400 - 500 se atribuyen a los enlaces Bi-O y Bi-O-Bi, además de que los ubicados entre 550 - 650 y asociados al estiramiento Bi-O-Bi [104]. Las posiciones de las bandas principales mostraron un ligero cambio, desplazándose hacia posiciones menores, al decorar con Ag, lo que indica que fundamentalmente la estructura principal de BiOI se conserva, Figura 7.2 (b-d).

En cuanto a la presencia de N-G en BiOI, se identificaron las bandas G y D típicas de materiales carbonosos, en 1342 y 1559  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, Figura 7.2 (e). Estas dos señales no aparecieron en los espectros de BiOI o Ag/BiOI, confirmando la incorporación de N-G en los NCs N-G/BiOI y Ag/N-G/BiOI, Figura 7.2 (f). La banda G se relaciona con la hibridación  $\text{sp}^2$  del C, mientras que la banda D está asociada a la hibridación  $\text{sp}^3$  y el desorden en los bordes de las láminas y, además, el grado de exfoliación [105]. La relación de intensidades entre las bandas D y G (ID/IG) para el N-grafeno sintetizado resultó de 0.93, indicando el alto grado de grafitización. En el N-G/BiOI se encontró una relación de ID/IG de 0.74, mientras que para Ag/N-G/BiOI fue de 0.77.

### 7.1.3 UV-Vis Reflectancia difusa

Las propiedades ópticas de los NCs se investigaron mediante espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis DRS, por sus siglas en inglés). La interacción del fotocatalizador con la luz y su capacidad de absorción juega un papel primordial en la actividad fotocatalítica. Los espectros de absorción UV-Vis de los NCs se presentan en la Figura 7.3. Se observó que los NCs tienen respuesta en la zona UV-Vis, siendo los bordes ópticos de 640, 659, 670 y 673 nm para el BiOI, Ag/BiOI, Ag/N-G/BiOI y N-G/BiOI, respectivamente. Estos valores son coherentes con bordes ópticos del BiOI reportados en la literatura que varían entre 660 y 620 nm [104,106]. Cabe destacar que, los NCs con N-G presentaron respuesta en la zona visible y se extiende a la región infrarroja (IR), lo que está relacionado con las propiedades ópticas características de los materiales basados en carbono. Los resultados obtenidos por esta técnica confirman que los NCs preparados pueden ser utilizados para reacciones fotocatalíticas inducidas por luz visible (400-700 nm).

La Figura 7.4 representa el método Kubelka-Munk (K-M) a partir de la reflectancia contra la energía del fotón ( $h\nu$ ) para la determinación de la  $B_g$  de los NCs. Los valores de  $B_g$  fueron 1.80, 1.85, 1.95 y 2 eV para Ag/N-G/BiOI, N-G/BiOI, Ag/BiOI y BiOI, respectivamente. De acuerdo con los valores de  $B_g$ , el nanocompuesto decorado con Ag y N-G requiere ligeramente menor energía para promover electrones de la banda de valencia (BV) a la de conducción (BC) e iniciar el proceso fotocatalítico. Los  $B_g$  estimados para los NCs son similares a los reportados por otros autores [103,106,107].

#### 7.1.4 Morfología de los NCs sintetizados

La morfología de las muestras se observó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), utilizando la técnica de electrones secundarios (SEI, su acrónimo en inglés). El BiOI puro presentó una morfología de tipo microflor, constituida por varias láminas de tamaño nanométrico, morfología que es coherente con lo reportado en literatura [108–111]. Se encontró que los tamaños de las microflore varían desde 2 hasta 6  $\mu\text{m}$ , Figura 7.5 (a-b). La disposición aleatoria de las nanoláminas que conforma la estructura jerárquica de BiOI genera poros superficiales y desarrolla las propiedades de textura. El N-G se colocó sobre las microflore de BiOI y presentó forma tipo aguja, de espesor delgado y larga longitud, Figura 7.5 (c). La decoración con NPs de Ag sobre el BiOI se confirmó observando pequeñas esferas de tonalidad más blanca y dispersas sobre la superficie de las microflore, Figura 7.5 (d). Finalmente, el Ag/N-G/BiOI posee las características morfológicas de las tres fases constituyentes, previamente descritas para BiOI, N-G/BiOI y Ag/BiOI, Figura 7.5 (e-f).

#### 7.1.5 Propiedades de textura

La Figura 7.6 contiene las isotermas de fisisorción de  $\text{N}_2$  sobre los NCs preparados. Las isotermas son del tipo IIb con lazo de histéresis tipo H3. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, este tipo de isotermas son características de materiales mesoporosos. Las propiedades de textura se presentan en la Tabla 7.1. Se encontró que el área  $S_{\text{BET}}$  de los NCs es superior a lo reportado por otros autores [82,112]. En este caso, la morfología jerárquica tridimensional (3D) genera mayor  $S_{\text{BET}}$ , además de que facilita el acoplamiento con otros semiconductores [113].

El tamaño de diámetro promedio de poro ( $D_p$ ) se encontró entre 11 y 12 nm, siendo inferior a lo reportado en literatura, mientras que, el volumen de poro ( $V_p$ ) es similar a los valores documentado por otros autores [88,110,113]. La Tabla 7.2 contiene la distribución del tamaño de poro. Se encontró que los cuatro NCs sintetizados presentan distribución principalmente mesoporosa.

del tamaño de poro.

Con respecto a las propiedades de textura del N-G, el área  $S_{BET}$  obtenida fue muy baja, 0.3 m<sup>2</sup>/g. Además, presentó  $D_p$  igual a 14.81 nm y distribución de área de mesoporos y macroporos de 48 y 38 %, respectivamente. La isoterma de fisisorción de N<sub>2</sub> sobre el N-G combina los tipos II y III, indicando que se trata de un material con poca porosidad.

### **7.1.6 Distribución de potencial zeta**

La determinación de la carga en la superficie de un fotocatalizador es muy importante, ya que la fotocatálisis se produce en la superficie y el buen desempeño considera la adsorción superficial del contaminante. La Figura 7.7 representa la variación del potencial zeta ( $\zeta$ ) en función del pH de la solución para los NCs. Se encontró que los NCs tienen carga negativa en el intervalo de pH analizado (2-12), lo que está de acuerdo con estudios previos [114]. El N-G/BiOI posee un valor de pH del punto isoelectrico ( $pH_{PIE}$ ) igual a 2.3. El  $pH_{PIE}$  es el pH en el cual el potencial zeta de una superficie es igual a cero,  $\zeta = 0$  [115].

### **7.1.7 Fotoluminiscencia**

La Figura 7.8 presenta los espectros de fotoluminiscencia (PL, su acrónimo en inglés) de los NCs, obtenidos con una energía de excitación de 334 nm. Los espectros muestran una señal de emisión alrededor de 485 nm. Se puede notar que las muestras N-G/BiOI y Ag/N-G/BiOI exhiben mayor intensidad en el espectro de PL. En el caso de los NCs BiOI y Ag/BiOI, son los que mostraron la menor intensidad, lo que sugiere que Ag/BiOI presenta una menor tasa de recombinación del par electrón-hueco fotogenerado y, consecuentemente, un mejor desempeño fotocatalítico. Los resultados obtenidos del estudio de PL están de acuerdo con otros estudios reportados [88,116].

## 7.2 Adsorción de RhB y TC sobre los NCs sintetizados

### 7.2.1 Equilibrio de adsorción

Los experimentos de equilibrio de adsorción (régimen estático), siguiendo la metodología 5.4.1, determinaron que las máximas capacidades de los NCs para adsorber RhB varía entre 36 a 39 mg/g, Figura 7.9 a. En el caso de TC, la capacidad de adsorción de los NCs por TC resultó en el intervalo entre 83 y 86 mg/g, Figura 7.9 b. Los datos experimentales del equilibrio de adsorción se interpretaron por los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson, encontrándose que el mejor ajuste se obtuvo con el modelo de Langmuir para RhB y con Freundlich para TC. En literatura se han reportado capacidades de adsorción de RhB sobre BiOI de 40 mg/g [117], mientras que para TC está alrededor de 28 mg/g [74]. Los resultados demuestran que la capacidad de adsorción de TC sobre los NCs es superior a lo reportado en otros trabajos. El N-G/BiOI presentó una ligera mayor capacidad para adsorber RhB y TC con respecto al resto de NCs preparados.

El mecanismo de adsorción de RhB y TC sobre los NCs se debe a interacciones electrostáticas atractivas entre los NCs (BiOI y N-G/BiOI) y las moléculas de estudio. En el caso de RhB, el estudio de potencial zeta indicó que el adsorbente tiene una superficie cargada negativamente para valores de  $\text{pH}=7$ , además de que a  $\text{pH} > 3.7$  predomina la forma zwitteriónica [118] de la RhB, que consiste en una especie neutra ( $\text{RhB}^\pm$ ) con dos grupos amino y un grupo carboxílico desprotonado [119]. En este contexto, la adsorción ocurre entre la superficie negativa de los NCs y los grupos amino protonados de la molécula zwitteriónica de RhB. Por otra parte, la TC presenta tres valores de  $\text{pK}_a$  (constante de disociación ácida):  $\text{pK}_{a1} = 3.3$ ;  $\text{pK}_{a2} = 7.7$ ;  $\text{pK}_{a3} = 9.7$ , correspondientes a las especies catiónica ( $\text{pH} < 3.3$ ), zwitteriónica ( $3.3 < \text{pH} < 7.7$ ) y aniónicas ( $\text{pH} > 7.7$ ) [120]. A  $\text{pH} = 5$ , el grupo dimetilamino protonado de  $\text{TC}_2^\pm$  interactúa con la carga superficial negativa de los NCs [121].

### 7.2.2 Velocidad de adsorción

Las cinéticas de adsorción de RhB y TC sobre el N-G/BiOI mostraron que la adsorción es particularmente rápida al inicio del proceso. El equilibrio de adsorción se alcanzó en 10 min (Figura 7.10) para RhB y 30 min para TC (Figura 7. 11). Se han reportado velocidades de

adsorción más lentas para RhB y TC; en RhB, diversos autores reportan que el equilibrio se alcanzó en 60 min, mientras que en TC se consiguió en 120 min [74,117].

Los modelos cinéticos de PO, SO y NO se ajustaron a los datos experimentales y se encontró un mejor ajuste al modelo NO. En las tablas 7.3 y 7.4 se muestran las constantes de velocidad de adsorción de RhB y TC sobre N-G/BiOI, mostraron valores de 0.98 y 0.09  $g^{n-1}mg^{1-n}/min$  para una concentración inicial ( $C_0$ ) de 30 mg/L para RhB y TC, respectivamente.

En general y para diferentes  $C_0$  de RhB y TC, la velocidad de la adsorción es rápida y se alcanzó el equilibrio en tiempos cortos. Con respecto a la remoción de RhB, la máxima masa adsorbida sobre N-G/BiOI se alcanzó en tan sólo 10 min. A  $t = 30$  min, se obtuvieron capacidades de 13.49, 26.33 y 36.99 mg/g para  $C_0$  de 5, 15 y 30 mg/g, respectivamente, lo que confirma el efecto de la concentración inicial en la adsorción de RhB. En el caso de TC y para un tiempo de 45 min, las masas adsorbidas resultaron de 17.46, 20.41 y 22.29 mg/g para  $C_0$  iguales a 30, 45 y 60 mg/g, revelando que a concentraciones mayores la capacidad no es influenciada, lo que sugiere que los sitios de adsorción en N-G/BiOI han sido ocupados

### **7.3 Actividad fotocatalítica de los NCs para degradar contaminantes orgánicos**

#### **7.3.1 Fotodegradación de RhB**

Los datos experimentales de la fotodegradación de RhB usando de los NCs preparados se obtuvieron siguiendo la metodología descrita en la sección 5.4.3. En la Figura 7.12 a, se presentan las curvas de decaimiento de la concentración adimensional de RhB ( $C/C_0$ ) vs. el tiempo de irradiación para los NCs sintetizados. Se realizó un experimento de degradación en el que no se utilizó fotocatalizador (fotólisis) durante 480 min, encontrándose que la molécula de RhB se mantiene estable bajo las condiciones de irradiación, lo que descarta la fotólisis de la molécula. Por otra parte, cuando se añade el BiOI a la solución de RhB, el porcentaje de degradación de RhB ( $\%X_{RhB}$ ) resultó del 98 % en 480 min, demostrando que el nanocompuesto puro sí posee la capacidad de fotodegradar la molécula de RhB. Con la incorporación de N-G y por su rol de aceptor de electrones, se esperaba que el N-G/BiOI presentara una mejor degradación; sin embargo, la actividad fotocatalítica se vio afectada, cayendo hasta un  $\%X_{RhB}$

de 86 %. La coexistencia de Ag en el Ag/BiOI presentó la actividad más alta, alcanzando un  $\%X_{RhB}$  de 99 % en 480 min. El Ag/G-N/BiOI se posicionó en tercer lugar, registrando un  $\%X_{RhB}$  de 92 %. Los resultados demostraron que la incorporación de Ag mejoró ligeramente la actividad fotocatalítica con relación en el grupo de NCs analizados. La Figura 7.12 b) muestra los espectros UV-Vis de las alícuotas tomadas durante la degradación de RhB con el uso de Ag/BiOI.

En la Tabla 7.5 se encuentran los porcentajes de degradación de RhB ( $\%X_{RhB}$ ) con el uso de los NCs, los cuales fueron determinados en la señal principal de RhB en 553.7 nm. Ahí mismo, están contenidos la constante de velocidad del modelo de primer-orden, PO ( $k_1$ ) y el coeficiente de determinación ( $R^2$ ). Se puede observar que, la  $k_1$  obtenida para el Ag/BiOI es 1.1, 1.8, y 1.5 veces mayor que la de los NCs BiOI, N-G/BiOI y Ag/N-G/BiOI, respectivamente.

Es importante mencionar que los  $\%X_{RhB}$  obtenidos para los fotocatalizadores BiOI y Ag/BiOI, usando fuentes de LEDs blancos de baja potencia, compiten con estudios reportados previamente. En la Tabla 7.6 se reportan los resultados de otras investigaciones en que utilizaron fotocatalizadores basados en BiOI; sin embargo, la potencia de las lámparas usadas y el consumo de energía es más alta en comparación con el consumo de energía en este trabajo, debido a que utilizan fuentes de Xe de mayor potencia. Cabe destacar, la relación  $\%X_{RhB}$  vs. consumo de potencia conseguido en este trabajo, lo que contribuye la reducción de impactos ambientales y reducción de gastos del proceso.

### 7.3.2 Efectos de las variables de operación en la fotodegradación de RhB

Se estudiaron distintas variables de operación tales como: a) la concentración inicial de RhB, b) masa de fotocatalizador, c) pH de la solución y d) especies secuestrantes, y su efecto en la actividad fotocatalítica de Ag/BiOI para degradar RhB.

#### *a) Efecto de la concentración inicial de RhB*

Se estudiaron concentraciones iniciales de RhB desde 25 a 35 mg/L, manteniendo la cantidad de fotocatalizador constante (80 mg), Figura 7.13. El  $\%X_{RhB}$  obtenido fue de un 99, 84 y 79 % para concentraciones iniciales de 25, 30 y 35 mg/L, respectivamente. Cabe comentar que, a medida que aumentan las moléculas de RhB en la solución, también se incrementan las

especies oxidantes necesarias para degradar las moléculas de RhB, lo que resulta en una masa de catalizador insuficiente.

De acuerdo con la Tabla 7.7, la  $k_I$  para una concentración inicial de RhB de 25 mg/L y con el uso de Ag/BiOI fue 1.8 y 2 veces mayor que para 30 y 35 mg/L, respectivamente.

#### *b)Efecto de la masa fotocatalizador*

Para este efecto, se varió la dosis de fotocatalizador desde 20 a 80 mg, manteniendo constante la concentración inicial de RhB en 25 mg/L, Figura 7.14. El  $\%X_{RhB}$  resultó de 99, 64 y 22 % para masas de 80, 40 y 20 mg, respectivamente. Se puede observar que la actividad fotocatalítica disminuyó al reducirse la dosis de fotocatalizador (masa/volumen), lo cual está asociado a la baja masa del catalizador disponible para la absorción de fotones durante el tiempo de irradiación. Aunado a lo cual, se ve afectada la capacidad de adsorción de RhB sobre Ag/BiOI al reducirse la dosis de fotocatalizador. El valor de  $k_I$  obtenido para el Ag/BiOI y con el uso de 80 mg fue 3.1 y 11.4 veces mayor que para 40 y 20 mg, respectivamente (ver Tabla 7.4).

#### *c)Efecto del pH de la solución*

En el análisis de la influencia del pH de la solución en la degradación de RhB se mantuvieron todas las variables constantes, excepto el pH, el cual se estudió en valores de 5, 7 y 9, Figura 7.15. En pH 5, existió un claro un corrimiento hipsocrómico, Figura 7.15 a), debido a la eliminación de los grupos etílicos de la molécula de RhB. Este efecto es causado por el ataque de una de las especies activas de oxígeno al grupo N-etilo, que provoca el desplazamiento a la región azul del espectro electromagnético. El color de la solución de RhB también se ve afectado, cambiando de rosa intenso a verde fosforescente [125,126], y desplazándose desde 553.7 a 500 nm . A pH 9, también se presentó el corrimiento hipsocrómico, aunque menos acentuado, además de que el curso de degradación es más lento, obteniendo un  $\%X_{RhB}$  de 88 %. De acuerdo con la Tabla 7.4, el valor de  $k_I$  a pH 7 resultó 1.7 veces mayor que a pH 9.

#### *d)Efecto de las especies secuestrantes*

En el estudio de especies secuestrantes se adicionaron tres especies de sacrificio, como son: alcohol isopropílico (IPA), oxalato de sodio (Ox-Na) y p-benzoquinona (BQ), las cuales tienen la función de secuestrar las especies hidroxilo, huecos y superóxidos, respectivamente. En la Figura 7.16 se observa que al adicionar IPA no existe un efecto con respecto al experimento sin secuestrante. Al añadir BQ el  $\%X_{RhB}$  disminuyó hasta 9 %, mientras que al agregar Ox-Na el  $\%X_{RhB}$  fue de 0 %. Los resultados indicaron que las especies oxidativas que poseen un papel principal en la degradación de RhB son los huecos ( $h^+$ ) y superóxidos ( $\bullet O_2^-$ ). El efecto de las especies oxidativas en la degradación de RhB tiene el siguiente orden:  $h^+ > \bullet O_2^- > \bullet OH$ .

El valor de  $k_I$  para el experimento con IPA resultó 19 y 285 veces mayor que BQ y Ox-Na, respectivamente, Tabla 7.8.

### 7.3.3 Fotodegradación de TC

Los datos experimentales de la fotodegradación de TC con el uso de los NCs sintetizados se obtuvieron mediante la metodología descrita en la sección 5.4.3. En la Figura 7.17 se muestran las curvas de decaimiento de la concentración adimensional de TC ( $C/C_0$ ) vs. el tiempo de irradiación. Se llevó a cabo un experimento de fotólisis donde se encontró que la molécula de TC se mantiene estable bajo la iluminación con LEDs azules, es decir, que la fotólisis de TC puede ser despreciada. Por el contrario, cuando se añade BiOI a la solución de RhB se alcanzó un  $\%X_{TC}$  del 75 % en 45 min, demostrando que el nanocompuesto prístino sí tiene actividad para degradar la molécula de TC. Por otra parte, se esperaba que la adición de N-G en BiOI promoviera la actividad fotocatalítica; sin embargo, el desempeño alcanzado fue de 73 %. El Ag/BiOI consiguió un  $\%X_{TC}$  de 81 % en 45 min. En el caso del Ag/G-N/BiOI, éste reportó un  $\%X_{TC}$  de 75 %. Los resultados confirmaron el papel primordial que juega la coexistencia de Ag en los NCs Ag/BiOI y Ag/N-G/BiOI, debido a la mejora en la separación del par fotogenerado. En caso de los NCs con N-G, es necesario realizar caracterizaciones adicionales para estudiar la interacción interfacial, que es primordial para la función de aceptor de electrones. Además, los resultados de las pruebas fotocatalíticas están de acuerdo con el análisis de fotoluminiscencia, en cuanto a la tasa de recombinación del par  $e^-h^+$ .

Los porcentajes de degradación de TC, ( $\%X_{TC}$ ) determinados en 357.4 nm, la constante cinética  $k_2$ , y el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) están contenidos en la Tabla 7.9. El valor de  $k_2$  del Ag/BiOI resultó 1.4, 1.6 y 1.3 veces mayor que BiOI, N-G/BiOI y Ag/N-G/BiOI, respectivamente.

En el caso de la TC, la degradación tiende a segundo orden, la cual coincide con algunos autores y difiere con otros. Se han encontrado artículos publicados en que el ajuste de los datos de degradación de TC se realizó a PO; sin embargo, este modelo no ajusta adecuadamente los datos experimentales, siendo mejor el ajuste a SO [127–131]. En este sentido se continúa realizando una búsqueda en literatura además de la necesidad de efectuar otros experimentos y la determinación de los subproductos de reacción para esclarecer este comportamiento interesante y particular.

En la Tabla 7.10, se resume la eficiencia fotocatalítica reportada en literatura por otros autores para la degradación de TC con el uso de heterojuntas que contienen BiOI u otros compuestos de bismuto. Si bien el  $\%X_{TC}$  conseguido en este estudio, 81 %, no alcanza porcentajes como 92 o 100 %, es comparable con la mayoría de los estudios y, sobre todo, en menor tiempo de irradiación. Esto permite que la potencia nominal requerida en este trabajo sea menor, en comparación a la utilización de fuentes de Xe y halógeno. La potencia nominal igual a 0.075 kWh únicamente se compara con el uso del Bi/BiOI-OH (ver Tabla 7.10), con la diferencia de que se degradaron 10 mg/L de TC, en relación con 25 mg/L del presente trabajo.

#### **7.3.4 Efectos de las variables operacionales en la fotodegradación de TC**

Se estudiaron las siguientes variables operacionales para determinar su efecto en la degradación de TC con el uso de Ag/BiOI.

*a) Efecto de la concentración inicial de TC*

En la Figura 7.18 se presentan las curvas  $C/C_0$  vs. tiempo obtenidas para concentraciones iniciales de TC, 25, 30 y 35 mg/L, manteniendo la cantidad de fotocatalizador constante, 50 mg. El  $\%X_{TC}$  fue de 81, 75 y 73 % para concentraciones iniciales de 25, 30 y 35 mg/L, respectivamente. Estos resultados están relacionados con el requerimiento de mayor cantidad de especies oxidantes para degradar TC. Al establecerse la masa del catalizador, la cantidad de especies oxidantes es constante e insuficiente para degradar mayor cantidad de moléculas de TC.

Por otra parte, el valor de  $k_2$  del Ag/BiOI para una concentración de TC de 25 mg/L resultó 1.2 y 1.81 veces más rápida que para 30 y 35 mg/L, respectivamente, Tabla 7.11.

#### *b) Efecto de la masa del fotocatalizador*

Para este efecto se varió la dosis (masa/volumen) de fotocatalizador desde 15 a 50 mg, manteniendo constante la concentración inicial de TC, 25 mg/L. La Figura 7.19 presenta las curvas  $C/C_0$  de TC vs. tiempo de iluminación con el uso del Ag/BiOI. Se observa que el  $\%X_{TC}$  disminuyó al reducir la masa del catalizador, alcanzando 81, 68 y 49 % para 50, 30 y 15 mg, respectivamente. La capacidad de adsorción también se vio afectada, disminuyendo de 45.78 hasta 19.34 % para masas de 50 y 15 mg, correspondientemente. Las disminuciones en la actividad fotocatalítica y adsorción están asociadas a la masa del catalizador insuficiente; relacionado, por un lado, con la menor cantidad de partículas disponibles para la absorción de fotones y generación de especies oxidativas y, por otro, con la inferior masa de adsorbente para la adsorción de moléculas de TC en la superficie del nanocompuesto. La constante de velocidad,  $k_2$ , obtenida para 50 mg del Ag/BiOI resultó 2.2 y 5.5 veces mayor que para 30 y 15 mg, respectivamente (ver Tabla 7.11).

#### *c) Efecto del pH de la solución*

En el análisis del efecto del pH de la solución en la degradación de TC se mantuvieron todas las condiciones experimentales constantes, variando únicamente el pH de la solución en valores de 3, 5 y 7. La Figura 7.20 presenta las curvas  $C/C_0$  vs. tiempo en la degradación de TC. Puede observarse que, en pH 3 se alcanza un porcentaje de degradación similar al de pH 5 y en ambos se tiene una contribución de adsorción igual; sin embargo, el ajuste de los datos experimentales al modelo de SO en pH 3 no es bueno, en comparación con pH 5 y 7. A pH = 7

se adsorbió 58.96 % de TC, superior a pH 3 o 5; no obstante, la degradación fue inferior,  $\%X_{TC}$  de 74 %.

De acuerdo con la Tabla 7.11, el valor de  $k_2$  en pH = 5 resultó 1.3 veces mayor que a pH=7.

#### *d)Efecto de las especies secuestrantes*

Para determinar las especies oxidativas principales y causantes de la degradación de TC se realizaron experimentos de atrapado de especies (Figura 7.21), incorporando secuestrantes de radicales hidroxilo, huecos y superóxidos, como son: IPA, Ox-Na y Acido ascórbico (Ac. Asc). Los resultados indicaron que, al adicionar IPA no existe cambio significativo en  $\%X_{TC}$ , con respecto al experimento sin secuestrante ( $\%X_{TC} = 81$  %). La incorporación de Ox-Na reportó un  $\%X_{TC}$  de 68 %, mientras que para Ac. Asc. el  $\%X_{TC}$  obtenido fue 47 %. Este experimento encontró que las especies oxidativas que participan en la degradación de TC son esencialmente  $h^+$  y  $\bullet O_2^-$ .

El valor de  $k_2$  en el experimento sin secuestrante resultó 1.27, 2.35 y 6.40 veces mayor que al utilizar las especies IPA, Ox-Na y Ac. Asc., correspondientemente (Tabla 7.7). La importancia de las especies oxidativas aumentó en el siguiente orden:  $h^+ > \bullet O_2^- > \bullet OH$ .

#### *e)Efecto de la fuente de luz en la actividad fotocatalítica*

En la Figura 7.22 se presentan las curvas  $C/C_0$  vs. tiempo de irradiación para la degradación de TC utilizando fuentes de luz LEDs de diferente potencia (19 y 100 W) y energía principal (blanca y azul). Se observa que, sí existe efecto en la potencia y energía total de los LEDs, debido a que el  $\%X_{TC}$  obtenido fue de 81 y 71 % al emplear LEDs azules de 100 W y 19W, respectivamente. Con respecto al tipo de luz, también se encontró impacto en la actividad y se obtuvieron  $\%X_{TC}$  de 71% y 67 % para luz azul y blanca (ambos 19 W). Lo anterior se fundamenta en que la emisión principal de los LEDs azules es más específica, posicionándose en 465nm, mientras que la señal de los LEDs blancos es amplia, intervalo de 400-700nm, lo que disminuye la eficiencia de la energía recibida para degradar una molécula compleja como la TC.

El valor de  $k_2$  para el experimento que usó LEDs azules de 100 W resultó 2 y 2.7 veces

mayor que al utilizar el LEDs azules y blancos de 19 W, respectivamente.

**CAPÍTULO 8.CONCLUSIONES**

En el presente trabajo de tesis se sintetizaron exitosamente por química verde NCs basados en BiOI. Las condiciones experimentales empleadas en la síntesis permitieron obtener nanoestructuras 3D jerárquicas con propiedades fisicoquímicas sobresalientes. Los NCs presentaron capacidades de adsorción y fotodegradación de RhB y TC similares y superiores a lo reportado en literatura. Se demostró que este tipo de NCs pueden aplicarse eficientemente en la remoción de contaminantes en soluciones acuosas.

De manera particular se puede concluir lo siguiente:

- Se logró con éxito la síntesis verde de cuatro NCs basados en BiOI y decorados con N-grafeno (N-G) y plata: BiOI, N-G/BiOI, Ag/BiOI y Ag/N-G/BiOI.
- El análisis por XRD encontró la existencia de la fase BiOI con simetría tetragonal en los NCs preparados, mientras que por Raman se confirmaron los modos vibracionales característicos de BiOI, N-grafeno y la coexistencia de Ag en los NCs.
- El análisis SEM reveló que el BiOI presentó una morfología jerárquica 3D tipo microflor, constituida por numerosas láminas nanométricas. El tamaño de las microfloreas va desde 2 hasta 6 micrómetros. Además, la disposición aleatoria de las nanoláminas de BiOI generó poros superficiales, que desarrollaron las propiedades de textura. El N-G posee morfología de tipo agujas alargada, mientras que la Ag tiene forma esférica y está localizada en la superficie de BiOI.
- El estudio de las propiedades de textura mediante fisorción de N<sub>2</sub> encontró que, los NCs sintetizados tienen isothermas tipo IIb con lazo de histéresis tipo H3, que es característico de materiales mesoporosos. Las áreas S<sub>BET</sub> resultaron entre 55.5 y 62.8 m<sup>2</sup>/g. El volumen de poro se encontró entre 0.171 y 0.180 cm<sup>3</sup>/g, mientras que el diámetro del tamaño de poro entre 11.21 y 12.77 nm.
- Se encontró que la carga superficial de los NCs, determinada por la técnica de potencia zeta, es negativa en el intervalo de pH entre 2 y 12, mientras que el N-G/BiOI presentó un pHPZC igual a 2.3.

- El análisis por UV-Vis absorbancia difusa reveló que los bordes de absorción óptica de los NCs estuvieron entre 640 y 673 nm, además de que los valores de Bg están en el intervalo entre 1.9 y 2, lo que permitió la activación efectiva con luz visible.
- El estudio de fotoluminiscencia indicó que el Ag/BiOI presentó una menor tasa de recombinación del par electrón-hueco fotogenerado y, por lo tanto, una mayor actividad fotocatalítica.
- Los NCs sintetizados presentaron de capacidades de adsorción en los intervalos de 36-39 y 83-86 mg/g para RhB y TC, respectivamente. El N-G/BiOI mostró la mayor capacidad de adsorción de RhB y TC. La capacidad de adsorción de TC sobre N-G/BiOI resultó superior a lo reportado en literatura.
- Se encontró que el mecanismo de adsorción de RhB y TC sobre los NCs se debe a interacciones electrostáticas atractivas entre las formas zwitteriónicas de RhB y TC y la superficie negativa de los NCs.
- Se determinó que la velocidad de adsorción de RhB sobre el N-G/BiOI fue rápida y alcanzó el equilibrio en 10 min, mientras que la adsorción de TC se consiguió en 30 min.
- Se demostró que los NCs estos tienen buena actividad fotocatalítica en la región visible para degradar RhB, siendo Ag/BiOI el que presentó 99 % de degradación en 480 min, usando LEDs blancos SMD 5050 de muy baja potencia, 19 W. El Ag/BiOI consiguió el 81 % de degradación de TC en 45 min, usando un par de LEDs azules COB, 50 W c/u.
- El efecto masa de Ag/BiOI, concentración inicial de RhB o TC y el pH de la solución tienen un papel muy importante en la eficiencia de degradación fotocatalítica de RhB y TC.
- Se determinó que con el uso del fotocatalizador Ag/BiOI los huecos y superóxidos son las especies oxidativas principales y causantes de la degradación de RhB y TC.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ONU, Objetivo 6: Garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y el saneamiento para todos, (n.d.). <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/water-and-sanitation/>.
- [2] World Health Organization, Pharmaceuticals in drinking-water, 2012.
- [3] P.E. Rosenfeld, L.G.H. Feng, Risks of Hazardous Wastes, William An, 2011. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/C2009-0-62341-2>.
- [4] F. Yu, Y. Li, S. Han, J. Ma, Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials, *Chemosphere*. 153 (2016) 365–385. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.083>.
- [5] S. Singh, N. Parveen, H. Gupta, Adsorptive decontamination of rhodamine-B from water using banana peel powder: A biosorbent, *Environ. Technol. Innov.* 12 (2018) 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.09.001>.
- [6] Naciones unidas, Resumen actualizado de 2021 sobre los progresos en el ODS 6 : agua y saneamiento para todos, 2021.
- [7] J.L. Ledezma-Martínez, Efecto de la reutilización de la fibra de carbón activado en la remoción de azul de metileno y violeta de metilo en solución acuosa, Instituto Politécnico Nacional, 2020.
- [8] L. Lin, H. Yang, X. Xu, Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity : A Review, 10 (2022). <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.880246>.
- [9] Z. Kılıç, The importance of water and conscious use of water, 4 (2020) 239–241. <https://doi.org/10.15406/ijh.2020.04.00250>.
- [10] Institute for Economics and Peace., Ecological Threat Register 2020, 2020. <https://reliefweb.int/report/world/ecological-threat-register-2020>.
- [11] UN, FAO, UNDP, UNIDO, Unesco, UN-Water, UN-HABITAT, W.W.A. Programme, W.B. Group, Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2021 EL VALOR DEL AGUA, Paris, 2021.
- [12] Interapas, Agua México y San Luis Potosí, (2022). <https://interapas.mx/nosotros/aguaenelmundo/> (accessed August 4, 2022).
- [13] SEMARNAT, Informe del Medio Ambiente, (n.d.). <https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe18/tema/cap6.html> (accessed August 4, 2022).
- [14] K. Caballero-Güendulain, Estrés hídrico y desigualdad, factores que encarecen el agua, UNAM. (2017). <https://www.gaceta.unam.mx/estres-hidrico-y-desigualdad-factores-que-encarecen-el-agua/> (accessed August 3, 2022).
- [15] A. Suresh, A. Rkshit, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment Emerging Green Chemical Technology, 1st ed., Academic Press, 2018.
- [16] L. Schweitzer, J. Noblet, Water Contamination and Pollution, in: 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00011-X>.
- [17] S.S.A. Bhattacharya, Drinking water contamination and treatment techniques, *Appl. Water Sci.* 7 (2017) 1043–1067. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0455-7>.
- [18] P. Borah, M. Kumar, P. Devi, Inorganic Pollutants in Water, Elsevier, 2020. <https://doi.org/10.1016/c2018-0-04560-0>.
- [19] D. Hillel, Encyclopedia of soils in the environment, Elsevier, 2004. <https://doi.org/10.1097/01.ss.0000178203.51170.63>.
- [20] D. Sinha, Organic Pollutants in Water and its Remediation Using Biowaste Activated Carbon as Greener Adsorbent, *Int. J. Hydrol.* 1 (2017). <https://doi.org/10.15406/ijh.2017.01.00017>.
- [21] K. Maheshwari, M. Agrawal, A.B. Gupta, Novel Materials for Dye-containing Wastewater Treatment, Springer, Singapore, 2021. [https://doi.org/10.1007/978-981-16-2892-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-981-16-2892-4_1).
- [22] B. Lellis, C.Z. Fávoro-Polonio, J.A. Pamphile, J.C. Polonio, Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms, *Biotechnol. Res. Innov.* 3 (2019) 275–290. <https://doi.org/10.1016/J.BIORI.2019.09.001>.
- [23] Y.H. Chiu, T.F.M. Chang, C.Y. Chen, M. Sone, Y.J. Hsu, Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using Heterostructure Photocatalysts, *Catal.* 2019, Vol. 9, Page 430. 9 (2019) 430. <https://doi.org/10.3390/CATAL9050430>.
- [24] P. Esteban, Z. Arias, J. Bernardo, P. Nájera, I. Chaires Hernández, H. Iván, S. Ayala, I.P. Nacional, Los

- Colorantes Textiles Industriales Y Tratamientos Óptimos De Sus Efluentes De Agua Residual: Una Breve Revisión Textile Industrial Dyes and optimal wastewater effluents treatments: A short review, *Rev. La Fac. Ciencias Químicas*. 19 (2018) 38–47.
- [25] P.F. Riaño-Hincapie, Degradación del cristal violeta presente en aguas residuales P mediante la oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO) a partir de óxidos mixtos de Mn-Cu a condiciones moderadas, BOGOTÁ D.C, 2018.
- [26] I.B. Gomes, J.Y. Maillard, L.C. Simões, M. Simões, Emerging contaminants affect the microbiome of water systems—strategies for their mitigation, *Npj Clean Water* 2020 31. 3 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41545-020-00086-y>.
- [27] Y. Tang, M. Yin, W. Yang, H. Li, Y. Zhong, L. Mo, Y. Liang, X. Ma, X. Sun, Emerging pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, and risk assessment, *Water Environ. Res.* 91 (2019) 984–991. <https://doi.org/10.1002/wer.1163>.
- [28] I.C. Vasilachi, D.M. Asiminesei, D.I. Fertu, M. Gavrilescu, Occurrence and fate of emerging pollutants in water environment and options for their removal, *Water (Switzerland)*. 13 (2021) 181. <https://doi.org/10.3390/w13020181>.
- [29] Organización Mundial de la Salud, Resistencia a los antimicrobianos, (n.d.). <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/antimicrobial-resistance> (accessed August 3, 2022).
- [30] L.B. Bermúdez-Jiménez, Estudio de la melanina como fotocatalizador para la degradación de colorantes: Rodamina B, 2013.
- [31] E. Wierzbicka, A. Kuśmierk, Krzysztof Świątkowski, I. Legocka, Efficient Rhodamine B Dye Removal from Water by Acid- and Organo-Modified Halloysites 2', *Minerals*. 12 (2022) 1–15. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/min12030350>.
- [32] A. Thakur, H. Kaur, Response surface optimization of Rhodamine B dye removal using paper industry waste as adsorbent, *Int. J. Ind. Chem.* 8 (2017) 175–186. <https://doi.org/10.1007/s40090-017-0113-4>.
- [33] Q. Lu, W. Gao, J. Du, L. Zhou, Y. Lian, Discovery of environmental rhodamine B contamination in paprika during the vegetation process, *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012) 4773–4778. <https://doi.org/10.1021/jf300067z>.
- [34] C.V. Gómez-Pacheco, Eliminación de tetraciclinas de las aguas mediante procesos avanzados de oxidación, carbones activados y adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora, Universidad de granada, 2011.
- [35] I. Chopra, M. Roberts, Tetracycline Antibiotics: Mode of Action, Applications, Molecular Biology, and Epidemiology of Bacterial Resistance, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 65 (2001) 232–260. <https://doi.org/10.1128/mubr.65.2.232-260.2001>.
- [36] D. Vicente, E. Pérez-Trallero, Tetraciclinas, sulfamidas y metronidazol, *Enferm. Infecc. Microbiol. Clin.* 28 (2010) 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.eimc.2009.10.002>.
- [37] C. Gómez, Aguas Mediante Procesos Avanzados De Oxidación , Carbones Activados Y Adsorbentes Obtenidos a Partir De Lodos de Depuradora, 2011.
- [38] R. Sarbatly, *Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment in Rural Regions*, 1st ed., Sabah, Malaysia, 2020. <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-2645-3>.
- [39] A. Yusuf, A. Sodiq, A. Giwa, J. Eke, O. Pikuda, G. De Luca, J.L. Di Salvo, S. Chakraborty, A review of emerging trends in membrane science and technology for sustainable water treatment, *J. Clean. Prod.* 266 (2020) 121867. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121867>.
- [40] S. Lim, J.L. Shi, U. von Gunten, D.L. McCurry, Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review, *Water Res.* 213 (2022) 118053. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118053>.
- [41] R. Riffat, T. Husnain, *Fundamentals of Wastewater Treatment and Engineering*, CRC Press, 2022. <https://doi.org/10.1201/9781003134374>.
- [42] G.A.M. Ali, Potential Applications of Nanomaterials in Wastewater Treatment: Nano-adsorbents Performance, (2018). <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-5754-8.ch004>.
- [43] A. Hernández-Ramírez, I. Medina-Ramírez, Photocatalytic semiconductors: Synthesis, characterization, and environmental applications, *Photocatalytic Semicond. Synth. Charact. Environ. Appl.* (2015) 1–289. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-10999-2/COVER>.
- [44] K. Awasthi, *Nanostructured Zinc Oxide Synthesis, Properties and Applications*, Elsevier, 2021. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/C2018-0-04680-0>.
- [45] R. Leyva-Ramos, Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida: Sólidos porosos, preparación, caracterización y aplicaciones, in: Bogotá, Colombia., n.d.
- [46] C. Yu, X. Han, Adsorbent Material Used In Water Treatment-A Review, (2015) 290–293.

- [47] J. Li, Y. Yu, L. Zhang, Bismuth oxyhalide nanomaterials: Layered structures meet photocatalysis, *Nanoscale*. 6 (2014) 8473–8488. <https://doi.org/10.1039/c4nr02553a>.
- [48] A. Bielicka-Giełdoń, P. Wilczewska, A. Malankowska, K. Szczodrowski, J. Ryl, A. Zielińska-Jurek, E.M. Siedlecka, Morphology, surface properties and photocatalytic activity of the bismuth oxyhalides semiconductors prepared by ionic liquid assisted solvothermal method, *Sep. Purif. Technol.* 217 (2019) 164–173. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.02.031>.
- [49] X. Meng, Z. Zhang, New insight into BiOX (X = Cl, Br, and I) hierarchical microspheres in photocatalysis, *Mater. Lett.* 225 (2018) 152–156. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.04.086>.
- [50] R. Leyva-Ramos, C.J. Geankoplis, Analysis of surface in porous solids, 40 (1985) 799–807.
- [51] R. Tseng, P. Wu, F. Wu, R. Juang, A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo- n th-order equation, *Chem. Eng. J.* 237 (2014) 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.013>.
- [52] A. Kumar, G. Pandey, A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials, 1 (2017) 106–114. <https://doi.org/10.15406/msej.2017.01.00018>.
- [53] L. Lin, W. Jiang, L. Chen, P. Xu, H. Wang, Treatment of produced water with photocatalysis: Recent advances, affecting factors and future research prospects, *Catalysts*. 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/catal10080924>.
- [54] 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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.
- [55] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today*. 53 (1999) 115–129. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(99)00107-8).
- [56] S.N. Ahmed, H. Waseem, Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review, *Nanotechnology*. (2018) 1–64.
- [57] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.009>.
- [58] K.P. Jyothi, S. Yesodharan, E.P. Yesodharan, Ultrasound (US), Ultraviolet light (UV) and combination (US + UV) assisted semiconductor catalysed degradation of organic pollutants in water: Oscillation in the concentration of hydrogen peroxide formed in situ, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 1787–1796. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.03.019>.
- [59] W. Jo, R.J. Tayade, New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications, (2014).
- [60] C.R. Nave, Bandas en los Semiconductores Dopados, *Hyper Phys.* (2017). <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Solids/dsem.html> (accessed August 4, 2022).
- [61] V.C. Anitha, A.N. Banerjee, S.W. Joo, Recent developments in TiO<sub>2</sub> as n- and p-type transparent semiconductors: synthesis, modification, properties, and energy-related applications, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 7495–7536. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9303-7>.
- [62] H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures, *Water Res.* 79 (2015) 128–146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>.
- [63] S. Lettieri, M. Pavone, A. Fioravanti, L.S. Amato, P. Maddalena, Charge carrier processes and optical properties in TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-based heterojunction photocatalysts: A review, *Materials (Basel)*. 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14071645>.
- [64] C.L. Wang, Fractional kinetics of photocatalytic degradation, 8 (2018) 1–7. <https://doi.org/10.1142/S2010135X18500340>.
- [65] X. Meng, Z. Zhang, Bismuth - based Photocatalytic Semiconductors: Introduction, Challenges and Possible Approaches, "Journal Mol. Catal. A, Chem. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.07.030>.
- [66] D.S. Bhachu, Bismuth Oxyhalides: Synthesis, Structure and Photoelectrochemical Activity, *Chem. Sci.* (2016). <https://doi.org/10.1039/C6SC00389C>.
- [67] T.N. Huq, L.C. Lee, L. Eyre, W. Li, R.A. Jagt, C. Kim, S. Fearn, V. Pecunia, F. Deschler, J.L. Macmanus-driscoll, R.L.Z. Hoyer, Electronic Structure and Optoelectronic Properties of Bismuth Oxyiodide Robust against Percent-Level Iodine-Oxygen- ,and Bismuth-Related Surface Defects, *Adv. Funct. Mater.* 1909983 (2020). <https://doi.org/10.1002/adfm.201909983>.
- [68] A.N. Huizhong, D.U. Yi, W. Tianmin, W. Cong, H. Weichang, Z. Junying, Photocatalytic properties of

- BiOX (X = Cl, Br, and I), *Rare Met.* 27 (2008) 243.
- [69] X. Chang, J. Huang, C. Cheng, Q. Sui, W. Sha, G. Ji, S. Deng, G. Yu, BiOX (X = Cl, Br, I) photocatalysts prepared using NaBiO<sub>3</sub> as the Bi source: Characterization and catalytic performance, *Catal. Commun.* 11 (2010) 460–464. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.11.023>.
- [70] W. Zhang, Q. Zhang, F. Dong, Visible-light photocatalytic removal of NO in air over BiOX (X = Cl, Br, I) single-crystal nanoplates prepared at room temperature, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 6740–6746. <https://doi.org/10.1021/ie400615f>.
- [71] W. Wang, F. Huang, X. Lin, xBiOI-(1 - x)BiOCl as efficient visible-light-driven photocatalysts, *Scr. Mater.* 56 (2007) 669–672. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.12.023>.
- [72] J. Cao, B. Xu, H. Lin, B. Luo, S. Chen, Chemical etching preparation of BiOI/BiOBr heterostructures with enhanced photocatalytic properties for organic dye removal, *Chem. Eng. J.* 185–186 (2012) 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.035>.
- [73] F. Dong, Y. Sun, M. Fu, Z. Wu, S.C. Lee, Room temperature synthesis and highly enhanced visible light photocatalytic activity of porous BiOI/BiOCl composites nanoplates microflowers, *J. Hazard. Mater.* 219–220 (2012) 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.015>.
- [74] R. Hao, X. Xiao, X. Zuo, J. Nan, W. Zhang, Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres, *J. Hazard. Mater.* 209–210 (2012) 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.006>.
- [75] S. Song, W. Gao, X. Wang, X. Li, D. Liu, Y. Xing, H. Zhang, Microwave-assisted synthesis of BiOBr/graphene nanocomposites and their enhanced photocatalytic activity, *Dalt. Trans.* 41 (2012) 10472–10476. <https://doi.org/10.1039/c2dt31088k>.
- [76] G. Li, F. Qin, R. Wang, S. Xiao, H. Sun, R. Chen, BiOX (X=Cl, Br, I) nanostructures: Mannitol-mediated microwave synthesis, visible light photocatalytic performance, and Cr(VI) removal capacity, *J. Colloid Interface Sci.* 409 (2013) 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.068>.
- [77] J. Hu, S. Weng, Z. Zheng, Z. Pei, M. Huang, P. Liu, Solvents mediated-synthesis of BiOI photocatalysts with tunable morphologies and their visible-light driven photocatalytic performances in removing of arsenic from water, *J. Hazard. Mater.* 264 (2014) 293–302. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.027>.
- [78] Z. Jiang, X. Liang, Y. Liu, T. Jing, Z. Wang, X. Zhang, X. Qin, Y. Dai, B. Huang, Enhancing visible light photocatalytic degradation performance and bactericidal activity of BiOI via ultrathin-layer structure, *Appl. Catal. B Environ.* 211 (2017) 252–257. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.072>.
- [79] A.C. Mera, Y. Moreno, D. Contreras, N. Escalona, M.F. Meléndrez, R.V. Mangalaraja, H.D. Mansilla, Improvement of the BiOI photocatalytic activity optimizing the solvothermal synthesis, *Solid State Sci.* 63 (2017) 84–92. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.11.013>.
- [80] G. Dong, W. Ho, L. Zhang, Photocatalytic NO removal on BiOI surface: The change from nonselective oxidation to selective oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 168–169 (2015) 490–496. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.014>.
- [81] Z. Kása, E. Orbán, Z. Pap, I. Ábrahám, K. Magyari, S. Garg, K. Hernadi, Innovative and cost-efficient bioimmobilization technique on ceramic paper—total coverage and high photocatalytic activity, *Nanomaterials.* 10 (2020) 1–18. <https://doi.org/10.3390/nano10101959>.
- [82] M. Chakraborty, K.K. Bera, S. Chatterjee, A. Ghosh, S.K. Bhattacharya, Synthesis of mesoporous BiOI flower and facile in-situ preparation of BiOI/BiOCl mixture for enhanced photocatalytic degradation of toxic dye, Rhodamine-B, *J. Photochem. Photobiol.* 8 (2021) 100077. <https://doi.org/10.1016/j.jpap.2021.100077>.
- [83] J. Hou, K. Jiang, M. Shen, R. Wei, X. Wu, F. Idrees, C. Cao, Micro and nano hierarchical structures of BiOI/activated carbon for efficient visible-light-photocatalytic reactions, *Sci. Rep.* 7 (2017) 2–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12266-x>.
- [84] H. Li, H. Li, Z. Zhou, H. Tong, B. Long, W. Liu, W. Li, Tailoring hydrophilicity and composition of BiOI for an ultrafast photodegradation of tetracycline hydrochloride, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106292. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106292>.
- [85] B. Gersten, Solvothermal Synthesis of Nanoparticles, (n.d.). <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/nanoparticle-and-microparticle-synthesis/solvothermal-synthesis>.
- [86] J.R. Siqueira, O.N. Oliveira, Carbon-Based Nanomaterials, in: 2017: pp. 233–249. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49782-4/00009-7>.
- [87] D. Liu, Z. Jiang, C. Zhu, K. Qian, Z. Wu, J. Xie, Graphene-analogue BN-modified microspherical BiOI

- photocatalysts driven by visible light, *Dalt. Trans.* 45 (2016) 2505–2516. <https://doi.org/10.1039/C5DT03408F>.
- [88] S. Zhong, B. Wang, H. Zhou, C. Li, X. Peng, S. Zhang, Fabrication and characterization of Ag/BiOI/GO composites with enhanced photocatalytic activity, *J. Alloys Compd.* 806 (2019) 401–409. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.223>.
- [89] Z. Wei, L. Feng, J. Zhi-Ming, S. Xiao-Bo, Y. Peng-Hui, W. Xue-Ren, S. Cheng, G. Zhan-Qi, L.S. Liao, Efficient plasmonic photocatalytic activity on silver-nanoparticle- decorated AgVO<sub>3</sub> nanoribbons, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 13226–13231. <https://doi.org/10.1039/c4ta02369b>.
- [90] A.A. Borghi, M.S.A. Palma, Tetracycline: Production, waste treatment and environmental impact assessment, *Brazilian J. Pharm. Sci.* 50 (2014) 25–40. <https://doi.org/10.1590/S1984-82502011000100003>.
- [91] C.G. Pope, X-ray diffraction and the bragg equation, *J. Chem. Educ.* 74 (1997) 129–131. <https://doi.org/10.1021/ed074p129>.
- [92] A. Aragón-Piña, *Técnicas de caracterización y procedimientos empleados en la minerología aplicada al beneficio de minerales.*, 1ra ed., Ibukku, San Luis Potosí, SLP., 2021.
- [93] R.J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science Principles and Applications*, 1ra ed., Academic Press, Sydney, New South Wales Australia, 1981.
- [94] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. <https://doi.org/doi:10.1021/ja01269a023>.
- [95] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.
- [96] P. Voogd, J.J.F. Scholten, H. van Bekkum, Use of the t-plot-De Boer method in pore volume determinations of ZSM-5 type zeolites, *Colloids and Surfaces.* 55 (1991) 163–171. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(91\)80090-B](https://doi.org/10.1016/0166-6622(91)80090-B).
- [97] J. Tang, Z. Zou, J. Ye, Photophysical and Photocatalytic Properties of AgInW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 14265–14269. <https://doi.org/10.1021/jp0359891>.
- [98] I.A. Pronin, B. V. Donkova, D.T. Dimitrov, I.A. Averin, J.A. Pencheva, V.A. Moshnikov, Relationship between the photocatalytic and photoluminescence properties of zinc oxide doped with copper and manganese, *Semiconductors.* 48 (2014) 842–847. <https://doi.org/10.1134/S1063782614070173>.
- [99] H.G.M. Edwards, *Modern Raman spectroscopy—a practical approach.* Ewen Smith and Geoffrey Dent. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 2005. Pp. 210. ISBN 0 471 49668 5 (cloth, hb); 0 471 49794 0 (pbk), 2005. <https://doi.org/10.1002/jrs.1320>.
- [100] P. O’neill, E.M. Fielden, *Primary Free Radical Processes in DNA*, ACADEMIC PRESS, INC., 1993. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-035417-7.50005-2>.
- [101] R.W. Frei, H. Zeitlin, *Diffuse Reflectance Spectroscopy*, 1971. <https://doi.org/10.1080/10408347108542764>.
- [102] J. Puig, L. De Castro Alves, P. García Acevedo, A. Arnosa Prieto, S. Yáñez Vilar, C. Teijeiro-Valiño, Y. Piñeiro, C.E. Hoppe, J. Rivas, Controlling the structure and photocatalytic properties of three - Dimensional aerogels obtained by simultaneous reduction and self-assembly of BiOI/GO aqueous colloidal dispersions, *Nano Express.* 2 (2021). <https://doi.org/10.1088/2632-959X/abfd8b>.
- [103] Y. Park, Y. Na, D. Pradhan, B.K. Min, Y. Sohn, Adsorption and UV/Visible photocatalytic performance of BiOI for methyl orange, Rhodamine B and methylene blue: Ag and Ti-loading effects, *CrystEngComm.* 16 (2014) 3155–3167. <https://doi.org/10.1039/c3ce42654h>.
- [104] N. Sharma, Z. Pap, I. Székely, M. Focsan, G. Karacs, Z. Nemeth, S. Garg, K. Hernadi, Combination of iodine-deficient BiOI phases in the presence of CNT to enhance photocatalytic activity towards phenol decomposition under visible light, *Appl. Surf. Sci.* 565 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150605>.
- [105] S. Morales-torres, *Accepted*, "Applied Catal. B, Environ." (2014). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.04.024>.
- [106] M. Hojamberdiev, Z.C. Kadirova, Y. Makinose, G. Zhu, N. Matsushita, J. Rodríguez, S.A. Bilmes, M. Hasegawa, K. Okada, Influence of BiOI content on the photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOI/allophane composites and molecular modeling studies of acetaldehyde adsorption, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 81 (2017) 258–264. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.10.008>.
- [107] L. Zhu, C. He, Y. Huang, Z. Chen, D. Xia, M. Su, Y. Xiong, S. Li, D. Shu, Enhanced photocatalytic disinfection of E. coli 8099 using Ag/BiOI composite under visible light irradiation, *Sep. Purif. Technol.* 91

- (2012) 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.026>.
- [108] L. Hao, T. Liu, J. Yan, Y. Hu, F. Jiang, Q. Zhao, Y. Lu, X. Ping, Anodized BiOI coatings and their photocatalytic activity of organic dye degradation, *Surfaces and Interfaces*. 20 (2020) 100562. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100562>.
- [109] A. Chatterjee, P. Kar, D. Wulferding, P. Lemmens, S.K. Pal, Flower-Like BiOI Microspheres Decorated with Plasmonic Gold Nanoparticles for Dual Detoxification of Organic and Inorganic Water Pollutants, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 2733–2744. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c00090>.
- [110] J. Li, Q. Zhou, F. Yang, L. Wu, W. Li, R. Ren, Y. Lv, Uniform flower-like BiOBr/BiOI prepared by a new method: Visible-light photocatalytic degradation, influencing factors and degradation mechanism, *New J. Chem.* 43 (2019) 14829–14840. <https://doi.org/10.1039/c9nj03038g>.
- [111] X. Yu, Y. Yan, X. Yao, C. Ma, P. Huo, Y. Yan, Ag/BiOI/C enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, *J. Dispers. Sci. Technol.* 42 (2021) 1116–1124. <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1726181>.
- [112] X. Zhang, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) nanoplate microspheres, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 747–753. <https://doi.org/10.1021/jp077471t>.
- [113] H. Cheng, W. Wang, B. Huang, Z. Wang, J. Zhan, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, Tailoring AgI nanoparticles for the assembly of AgI/BiOI hierarchical hybrids with size-dependent photocatalytic activities, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 7131–7136. <https://doi.org/10.1039/c3ta10849j>.
- [114] E. Luévano-Hipólito, L.M. Torres-Martínez, L.V.F. Cantú-Castro, Self-cleaning coatings based on fly ash and bismuth-photocatalysts: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BiOI, BiVO<sub>4</sub>, BiPO<sub>4</sub>, *Constr. Build. Mater.* 220 (2019) 206–213. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.030>.
- [115] J.J. Gulicovski, L.S. Čerović, S.K. Milonjić, Point of zero charge and isoelectric point of alumina, *Mater. Manuf. Process.* 23 (2008) 615–619. <https://doi.org/10.1080/10426910802160668>.
- [116] H. Li, Y. Cui, W. Hong, High photocatalytic performance of BiOI/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> toward toluene and Reactive Brilliant Red, *Appl. Surf. Sci.* 264 (2013) 581–588. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.068>.
- [117] Y. Lv, P. Li, Y. Che, C. Hu, S. Ran, P. Shi, W. Zhang, Facile preparation and characterization of nanostructured bioi microspheres with certain adsorption-photocatalytic properties, *Mater. Res.* 21 (2018). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0705>.
- [118] M. Zamouche, O. Hamdaoui, Sorption of Rhodamine B by cedar cone: Effect of pH and ionic strength, *Energy Procedia*. 18 (2012) 1228–1239. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.05.138>.
- [119] Y. Wan, X. Wang, Y. Gu, L. Guo, Z. Xu, Surface-binding through polyfunction groups of Rhodamine B on composite surface and its high performance photodegradation, *Appl. Surf. Sci.* 366 (2016) 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.045>.
- [120] B. Li, T. Zhang, Removal mechanisms and kinetics of trace tetracycline by two types of activated sludge treating freshwater sewage and saline sewage, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2013) 3024–3033. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1213-5>.
- [121] J.H.B. Joseph J. Hlavka, *The Tetracyclines*, Springer S, 2012.
- [122] L. Liu, G. Zhao, S. Zhou, Y. Wang, F. Jiao, Synthesis of BiOI/ZnCo-CLDH hybrid photocatalyst with highly efficient degradation of rhodamine B and tetracycline hydrochloride, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 11489–11502. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05714-y>.
- [123] L. Lin, M. Huang, L. Long, Z. Sun, W. Zheng, D. Chen, Fabrication of a three-dimensional BiOBr/BiOI photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic performance, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11493–11501. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.039>.
- [124] M.J. Islam, D.A. Reddy, R. Ma, Y. Kim, T.K. Kim, Reduced-graphene-oxide-wrapped BiOI-AgI heterostructured nanocomposite as a high-performance photocatalyst for dye degradation under solar light irradiation, *Solid State Sci.* 61 (2016) 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.09.006>.
- [125] T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, Photoassisted degradation of dye pollutants. V. Self-photosensitized oxidative transformation of Rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions, *J. Phys. Chem. B*. 102 (1998) 5845–5851. <https://doi.org/10.1021/jp980922c>.
- [126] X. Chang, M.A. Gondal, A.A. Al-Saadi, M.A. Ali, H. Shen, Q. Zhou, J. Zhang, M. Du, Y. Liu, G. Ji, Photodegradation of Rhodamine B over unexcited semiconductor compounds of BiOCl and BiOBr, *J. Colloid Interface Sci.* 377 (2012) 291–298. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.021>.
- [127] W. Han, T. Wu, Q. Wu, Fabrication of WO<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterostructures with efficient and highly selective photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride, *J. Colloid Interface Sci.* 602 (2021) 544–552.

- <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.128>.
- [128]S. Khodadoost, A. Hadi, J. Karimi-Sabet, M. Mehdipourghazi, A. Golzary, Optimization of hydrothermal synthesis of Bismuth titanate nanoparticles and application for photocatalytic degradation of Tetracycline, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 5369–5380. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.006>.
- [129]Z. Rouhani, J. Karimi-Sabet, M. Mehdipourghazi, A. Hadi, A. Dastbaz, Response surface optimization of hydrothermal synthesis of Bismuth ferrite nanoparticles under supercritical water conditions: Application for photocatalytic degradation of Tetracycline, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 11 (2019) 100198. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.100198>.
- [130]D. Kandi, A. Behera, S. Sahoo, K. Parida, CdS QDs modified BiOI/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanocomposite for degradation of quinolone and tetracycline types of antibiotics towards environmental remediation, *Sep. Purif. Technol.* 253 (2020) 117523. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117523>.
- [131]X. Yang, Z. Chen, W. Zhao, C. Liu, X. Qian, W. Chang, T. Sun, C. Shen, G. Wei, Construction of porous-hydrangea BiOBr/BiOI n-n heterojunction with enhanced photodegradation of tetracycline hydrochloride under visible light, *J. Alloys Compd.* 864 (2021) 158784. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158784>.
- [132]H. Liu, W. Huo, T.C. Zhang, L. Ouyang, S. Yuan, Photocatalytic removal of tetracycline by a Z-scheme heterojunction of bismuth oxyiodide/exfoliated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: performance, mechanism, and degradation pathway, *Mater. Today Chem.* 23 (2022) 100729. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100729>.

**ANEXO A. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de RhB y TC sobre los NCs sintetizados**

**ANEXO B. Datos experimentales de las curvas de decaimiento de la concentración por adsorción de TC y RhB sobre los NCs sintetizados**

**ANEXO C. Datos experimentales de las curvas de decaimiento de la concentración por fotodegradación de TC y RhB utilizando los NCs sintetizados**

**ANEXO D. Curvas de calibración para la determinación de la concentración de RhB y TC.**

# Productos, participaciones y premios académicos obtenidos

---

## PRODUCTOS, PARTICIPACIONES Y PREMIOS ACADÉMICOS OBTENIDOS

- Coautoría en el capítulo VIII “Síntesis y caracterización de nanomateriales aplicados como adsorbentes de contaminantes presentes en solución acuosa”, que conforma el libro en conmemoración del Dr. Francisco Rodríguez-Reinoso<sup>†</sup> y con título “Materiales adsorbentes aplicados a la eliminación de compuestos tóxicos. caracterización y fundamentos”. Estado: en revisión.
- Asistencia al Simposio Virtual: Nanotecnología y sus aplicaciones en el área de la Química, que se realizó del 14 al 16 de octubre de 2020.
- Asistencia a la Primera Escuela de Verano de Adsorción, que se organizó por la Academia Mexicana de Adsorción de forma virtual del 13 al 15 de julio de 2021
- Asistencia y participación, en modalidad de poster, con el trabajo titulado “Síntesis de nanocompuestos basados en oxiyoduro de bismuto (BiOI) empleados en la adsorción de compuestos orgánicos en solución acuosa” durante el Primer Foro de Adsorción en México, que se realizó el 10 de diciembre del 2021. Este trabajo fue galardonado con el primer premio en la modalidad presentación póster en el área de materiales diversos.
- Asistencia y participación, modalidad de poster, con el trabajo titulado “Nanocompuestos basados en BiOI empleados en la adsorción y fotodegradación de compuestos orgánicos en solución acuosa” durante el Primer Foro Estatal del Agua efectuado del 2 al 5 de mayo del 2022.
- Participación en el 2022 Twitter Latin American Conference on Environmental and Chemical Process Systems Engineering con el poster titulado “Nanocompuestos basados en BiOI empleados en la adsorción y fotodegradación de compuestos orgánicos en solución acuosa”, 21 de julio del 2022.
- Aceptación para participar en la modalidad de ponencia con el proyecto titulado “BiOI-based nanocompounds applied as adsorbents and photocatalysts of organic contaminants in aqueous solutions” en la XV Conferencia Internacional sobre Superficies, Materiales y Vacío, que se realizará del 26 al 29 de septiembre de 2022.

## NOMENCLATURA

Abs	<b>Absorbancia, u.a</b>
Ac.Asc	Ácido ascórbico
Ag	Plata
BC	Banda de conducción
Bg	Banda prohibida, eV
BQ	p-benzoquinona
BV	Banda de valencia
CA	Carbón activado
CAG	Carbón activado granular
CAP	Carbón activado en polvo
Ces	Contaminantes emergentes
COP	Síntesis por coprecipitación
CPE	Contaminantes de Preocupación Emergente
CPF	compuestos perfluorados
DRX	Difracción de rayos-X
EFSA	Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria
EPA	Agencia de Protección Ambiental
F.I.	Fuerza iónica
H	Síntesis por hidrólisis
HT	Síntesis hidrotermal
IPA	Alcohol isopropílico
K-M	Método Kubelka-Munk
LEDs	diodos emisores de luz
LSPR	Resonancia de Plasmón Superficial Localizada
MO	Síntesis por microondas
NCs	Nanocompuestos
N-G	N-grafeno
NPs	nanopartículas
ODS	Objetivos de Desarrollo Sostenible
ONGs	Organizaciones No Gubernamentales
Ox-Na	Oxalato de sodio
PCC	Punto de carga cero
pH <sub>PIE</sub>	Punto isoeléctrico
POA	Proceso de Oxidación Avanzada

PPCP	Productos farmacéuticos y de cuidado personal
PTARs	Plantas de tratamiento de aguas residuales
Raman	Espectroscopia raman
SEM	Microscopía electrónica de barrido
ST	Síntesis solvotermal
UV-Vis DRS	Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa
$\alpha$	Constante de ajuste para determinación de la concentración, mg/L
$\beta$	Parámetro de la isoterma de Redlich-Peterson
$\lambda$	Longitud de onda de los rayos X, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$
$\theta$	Ángulo de difracción
%D	Porcentaje de desviación promedio, %.
% $X_{RhB}$	Porcentaje de degradación de RhB, %
% $X_{TC}$	Porcentaje de degradación de TC, %
$a$	Constante de la isoterma de Redlich-Peterson, $L/g$
$b$	Constante del modelo de Redlich-Peterson, $(L/mg)^\beta$
$C$	Constante con valor positivo, relacionada exponencialmente con la energía de adsorción de la monocapa
$C_0$	Concentración de contaminante al tiempo $t=0$ , mg/L
$C_e$	Concentración del soluto en el equilibrio, mg/L
$C_{AO}$	Concentración inicial de contaminante, mg/L
$C_{RhB}$	Concentraciones de RhB, mg/L
$C_{TC}$	Concentraciones de TC, mg/L
$d$	Distancia interplanar
$d_p$	Diámetro promedio de los poros, nm
$\Delta d_p$	Cambio del diámetro de poro, nm.
$k$	Constante relacionada con la capacidad de adsorción, $mg^{1-1/n}L^{1/n}$
$K$	Constante de Langmuir relacionada con el calor de adsorción, L/mg.
$m$	Masa, g
$N_A$	Número de Avogadro, $6.022 \times 10^{23}$ moléculas/mol.
$P$	Presión de $N_2$ en el equilibrio, atm.
$P^0$	Presión de saturación de $N_2$ a 77 K, 1 atm
$P_S$	Presión estándar, 1 atm
$q$	Cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente, mg/g.
$q_e$	Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio, mg/g

$q_m$	Capacidad máxima de adsorción por unidad de masa de adsorbente, mg/g.
$q_t$	Cantidad de soluto adsorbido en el tiempo $t$
$R$	Constante universal de los gases, 82.1 cm <sup>3</sup> atm/mol K
$R^2$	Coefficiente de determinación
$\bar{r}_k$	Radio de Kelvin, Å
$\bar{r}_p$	Radio promedio de poro, Å
$S$	Área externa por unidad de masa de adsorbente, m <sup>2</sup> /g.
$\Sigma S$	Acumulación del área específica de las paredes de los poros por unidad de masa de adsorbente, m <sup>2</sup> /g.
$S_{BET}$	Área específica determinada por el método BET, m <sup>2</sup> /g.
$S_{meso}$	Área de mesoporos, m <sup>2</sup> /g
$S_{N_2}$	Area proyectada por una molécula de N <sup>2</sup> , 0.162 nm <sup>2</sup> /molécula
$t_p$	Espesor de la película, nm.
$T$	Temperatura, °C.
$T_s$	Temperatura estándar, 273.15 K
$t$	Tiempo, min
$\Delta t$	Cambio del espesor de la película, Å
$\Delta t_p$	Cambio del espesor de la película, nm.
$V$	Volumen de la solución, L
$V_m$	Volumen de N <sub>2</sub> gas adsorbido que forma una monocapa sobre la superficie del material sólido, cm <sup>3</sup> /g
$V_p$	Volumen de poro, cm <sup>3</sup> /g
$\Delta V_{gas}$	Cambio del volumen de N <sub>2</sub> gas adsorbido, cm <sup>3</sup> /g.
$\Delta V_{liq}$	Cambio de volumen de líquido adsorbido, cm <sup>3</sup> /g
$V_{N_2,gas}$	Volumen de N <sub>2</sub> gas adsorbido en condiciones estándar de presión y temperatura, cm <sup>3</sup> /g