



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO

“Síntesis de heterojuntas P-N de $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ y su aplicación en la eliminación de tetraciclina en solución acuosa vía adsorción y fotodegradación”

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

P R E S E N T A:
I.Q. Abraham Aram López Cano



SAN LUIS POTOSÍ, SLP.

Enero 2023

RESUMEN

Se sintetizaron exitosamente heterojuntas p-n de BiOI (BI) y Bi₂WO₆ (BW) a través de metodologías de química verde. Se usaron diversas relaciones de BI/BW, como son: 1:2, 1:1 y 2:1 (% en peso). Se realizaron decoraciones de la heterojunta 1BI/1BW con nanopartículas de plata (Ag-NPs) y grafeno dopado con nitrógeno (NG), siguiendo protocolos verdes. La caracterización de las heterouniones por DRX confirmó la coexistencia de las fases BI y BW con simetría tetragonal y ortorrómbica, respectivamente. Además, la presencia de Ag-NPs y NG en 1BI/1BW se corroboró por la técnica de Raman. El Bg de las heterojuntas se encontró en el intervalo entre 1.90 y 2.72 eV, mientras que en las heterojuntas decoradas con Ag-NPs y NG resultó entre 1.72 y 1.92 eV. El pHPIE de Ag/1BI/1BW, NG/1BI/1BW y Ag/NG/1BI/1BW resultó de 3.1, 3.5 y 2.4, en tanto que el resto de las heterouniones, BI y BW mostraron carga superficial negativa en el intervalo de pH analizados (2-12).

Los estudios de adsorción revelaron que la capacidad de BI y BW prístinos y la heterojunta 1BI/1BW decorada con Ag-NPs y NG para adsorber TC resultó en el intervalo de 14-68 mg/g, siendo la heterojunta Ag/1BI/1BW la que mostró mayor capacidad para adsorber TC. Se realizaron estudios de velocidad de adsorción de TC sobre la heterounión Ag/1BI/1BW, que confirmaron la adsorción rápida de TC. Los estudios de potencial Zeta y el efecto de la fuerza iónica demostraron que existe poca o nula contribución de las interacciones electrostáticas en el mecanismo de adsorción de TC sobre Ag/1BI/1BW.

El estudio de la fotodegradación de TC, usando las diversas heterojuntas p-n y decoradas, reveló que Ag/1BI/1BW alcanzó la actividad catalítica más alta, consiguiendo un porcentaje de degradación de TC (%XTC) del 81 % en 120 min bajo irradiación con LEDs azules de baja potencia, 19 W. El consumo de energía del proceso durante la fotodegradación de TC resultó significativamente inferior, 0.0475 kWh. Se encontró que, la dosis de catalizador, la concentración inicial de TC y el pH de la solución tienen un efecto importante en la actividad fotocatalítica de Ag/1BI/1BW. Además, las pruebas con agentes secuestrantes confirmaron que los •O₂ - y h + son las especies oxidativas principales que causan la degradación de TC. Se analizó la capacidad de reúso de Ag/1BI/1BW y se determinó el grado de mineralización de TC por la técnica TOC. **Palabras Clave:** Heterojunta, fotocatalizadores a base de Bi, LEDs, Síntesis verde, fotodegradación.

ABSTRACT

BiOI (BI) and Bi₂WO₆ (BW) p-n heterojunctions were successfully synthesized using green chemistry methodologies. Different ratios of BI/BW were obtained, such as: 1:2, 1:1 and 2:1 (wt.%). The 1BI/1BW heterojunction was decorated with silver nanoparticles (Ag-NPs) and nitrogen-doped graphene (NG) following green procedures. XRD characterization of the heterojunctions confirmed the coexistence of BI and BW phases exhibiting tetragonal and orthorhombic symmetry, respectively. The presence of Ag-NPs and NG in 1BI/1BW was corroborated by the Raman technique. The B_g of the heterojunctions was found to be between 1.90 and 2.72 eV, while 1BI/1BW decorated with Ag-NPs and NG showed B_g values from 1.72 to 1.92 eV. The pHPIE on Ag/1BI/1BW, NG/1BI/1BW, and Ag/NG/1BI/1BW resulted in 3.1, 3.5, and 2.4, while the rest of heterojunctions, BI and BW exhibited negative surface charge in the pH range analyzed (2-12). Adsorption studies revealed that the capacity of BI and BW photocatalysts and the 1BI/1BW heterojunction decorated with Ag-NPs and NG to adsorb TC resulted in the range of 14-68 mg/g; among these, Ag/1BI/1BW heterojunction showed the highest TC adsorption capacity. TC adsorption rate studies were performed on the Ag/1BI/1BW heterojunction, confirming the rapid adsorption of TC. Zeta potential and ionic strength effect studies demonstrated minimal or no contribution of electrostatic interactions in the adsorption mechanism of TC adsorption on Ag/1BI/1BW. The study of TC photodegradation in aqueous solution, using the different decorated NN heterojunctions, revealed that Ag/1BI/1BW achieved the highest catalytic performance, obtaining a TC degradation percentage (%XTC) of 81 % in 120 min under irradiation with low power blue LEDs, 19 W. Besides, the energy demand of the process during TC photodegradation was significantly lower, 0.0475 kWh. The catalyst dosage, initial TC concentration, and solution pH significantly affect the photocatalytic activity of Ag/1BI/1BW. Furthermore, tests with scavenging agents showed that •O₂⁻ and h⁺ are the main oxidative species causing TC degradation. The reusability of Ag/1BI/1BW was analyzed, and the TOC technique measured the mineralization rate of TC.

Key Words: Heterojunction, Bi-based photocatalysts, LEDs, Green synthesis, photodegradation.

INDICE

Capítulo 1. Introducción 1

Capítulo 2. Objetivos..... 4

Capítulo 3. Sustancias Y Aparatos..... 5

3.1 Fotocatalizadores Y Materiales Adsorbentes 5

3.2 Adsorbedor Experimental De Lote..... 5

3.3 Adsorbedor De Tanque Agitado Con Recirculación 5

3.4 Sistema Fotocatalítico 6

Capítulo 4. Metodología Experimental..... 7

4.1 Síntesis De Materiales 7

 4.1.1 Oxiyoduro De Bismuto (BI) 7

 4.1.2 Tungstato De Bismuto (BW)..... 7

 4.1.3 Heterojunta De Bioi/ Bi₂WO₆ (Bi/Bw) 8

 4.1.4 Grafeno Dopado Con Nitrógeno (Ng)..... 8

4.2 Caracterización De Los Materiales..... 8

4.3 Métodos De Cuantificación 9

 4.3.1 Cuantificación De Tc En Solución 9

 4.3.2 Grado De Mineralización De Tc Vía Toc 9

Capítulo 5. Resultados Y Discusión 10

5.1 Caracterización De Materiales..... 10

 5.1.1 N-Grafeno (Ng) 10

 5.1.2 Difracción De Rayos X..... 11

 5.1.3 Espectroscopia Raman..... 12

 5.1.5 Potencial Zeta 13

 5.1.6 Fisisorción De N₂ 14

 5.1.7 Sem 15

 5.1.8 Tem..... 15

 5.1.9 Fotoluminiscencia..... 16

5.2 Adsorción De Tc..... 16

 5.2.1 Equilibrio De Adsorción De Tc..... 16

 5.2.2 Velocidad De Adsorción De Tc 18

5.3 Fotocatálisis 19

 5.3.1 Actividad Fotocatalítica De Materiales 19

 5.3.2 Actividad Fotocatalítica: Efectos 20

 5.3.3 Actividad Fotocatalítica: Toc 21

 5.3.3 Actividad Fotocatalítica: Ciclos De Reúso..... 22

Capítulo 6. Conclusiones 24

Referencias Bibliográficas 26

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El agua es un líquido incoloro e inoloro que es necesario para la vida en nuestro planeta. Se estima que tres cuartas partes de la superficie terrestre están cubiertas por este líquido vital. El 97.5 % de esta agua la podemos encontrar en océanos y mares. Es importante comentar que, esta agua es salada; es decir, que no es apta para el consumo humano. Por otro lado, el 2.5% restante corresponde al agua dulce, la cual se encuentra distribuida en ríos, depósitos subterráneos y en glaciares. Este recurso es imprescindible, no sólo para la supervivencia de los seres vivos, sino también para el desarrollo de la humanidad.

Actualmente, uno de los principales problemas de la humanidad es la contaminación de este líquido vital, ya que las actividades humanas, industriales y agrícolas contribuyen significativamente a su contaminación. Adicionalmente, existe una gran preocupación por la presencia y detección de diversos compuestos orgánicos tóxicos de origen antropogénico en los recursos hídricos.

Los contaminantes emergentes (CEs) son compuestos orgánicos que han sido detectados en el medio ambiente y para los cuales no existe una debida regulación. Entre éstos se pueden mencionar los productos de higiene y cuidado personal, fármacos, pesticidas, hormonas y surfactantes. La concentración de compuestos farmacéuticos en sistemas de agua ha aumentado gradualmente, debido al crecimiento de la población y al gran consumo de estos compuestos. Estos contaminantes son desechados continuamente en los sistemas de agua, causando persistencia y bioacumulación. Varios estudios indican la presencia de diversos fármacos en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales, aguas superficiales y aguas subterráneas, lo que representa un serio riesgo para la salud humana y medio ambiente.

La tetraciclina (TC) es uno de los antibióticos más utilizados para el cuidado de la salud. A pesar de sus beneficios para la salud pública, la presencia de TC en medios acuáticos representa una seria amenaza para los organismos vivos. Se han examinado diversos procesos de eliminación de TC en soluciones de agua, incluidos los procesos de oxidación avanzada (POA). La fotocatalisis es un método de oxidación avanzada muy eficaz, que tiene una amplia gama de usos, debido a sus ventajas, como son: operación simple, bajo consumo de energía,

desechos inocuos como el CO_2 y H_2O , alta eficiencia de tratamiento, etc. El proceso fotocatalítico puede producir radicales libres de alto carácter oxidante, que pueden eliminar eficazmente los compuestos orgánicos contenidos en agua.

En la actualidad se han desarrollado diversos materiales fotocatalíticos con un excelente rendimiento. Tal es el caso del dióxido de titanio (TiO_2), que es uno de los fotocatalizadores más comunes empleados y un referente en el área de fotocatálisis heterogénea. Pese a que el rendimiento fotocatalítico del TiO_2 suele ser alto, sólo presenta respuesta óptica al irradiarse con luz ultravioleta. Por lo tanto, ampliar el intervalo de respuesta de los materiales fotocatalíticos en la región visible, es de gran importancia en la degradación catalítica de contaminantes orgánicos en soluciones acuosa.

En los últimos años, los fotocatalizadores a base de bismuto (Bi), entre estos Bi_2O_3 , BiOCl , Bi_2WO_6 , BiOI , BiVO_4 etc., han despertado gran interés en el campo de la fotocatálisis, debido a su respuesta óptica en el intervalo de luz visible y sus valores de banda prohibida o brecha energética (Bg o Eg, por sus siglas en inglés). Aunado a lo anterior, la tendencia en el área de fotocatálisis es el uso de heterouniones o heterojuntas, que considera el acoplamiento de dos materiales semiconductores nanoestructurados, debido a que mejoran eficientemente la separación de los portadores fotogenerados (electrones, e^- , huecos, h^+) en un semiconductor, evitando la recombinación. En este trabajo, se sintetizaron exitosamente diversas heterojuntas tipo P-N de BiOI (BI) y Bi_2WO_6 (BW) con diferentes relaciones en peso y decoraciones con nanopartículas de plata (Ag-NPs) y grafeno dopado con nitrógeno (NG), siguiendo metodologías de química verde. Se estudió la morfología, composición y propiedades fisicoquímicas de las heterojuntas por diversas técnicas de caracterización. Se evaluó el equilibrio de adsorción de TC sobre los materiales prístinos y en la heterojunta 1BI/1BW. Se estudio la velocidad de adsorción de TC sobre Ag/1BI/1BW. Además, se analizó la actividad fotocatalítica de las heterojuntas para degradar TC, utilizando diodos emisores de luz (light emitting diodes, LEDs) azules de baja potencia (19 W). Se estudió el impacto de las condiciones experimentales de fotocatálisis (dosis del catalizador, concentración de TC y pH de la solución) en la actividad catalítica. Asimismo, se realizaron experimentos de atrapado de

especies para determinar la especie oxidativa que causa la degradación de TC y tres ciclos de fotocátalisis para confirmar la posibilidad de reúso de la heterojunta Ag/1BI/1BW.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS**General**

Sintetizar por química verde heterojuntas del tipo P-N basadas en BiOI y Bi₂WO₆ (P-BiOI/N-Bi₂WO₆) y su aplicación en adsorción y fotodegradación visible de tetraciclina en solución acuosa.

Específicos

- Sintetizar por química verde heterojuntas nanoestructuradas del tipo P-BiOI/N-Bi₂WO₆. Adicionar nanopartículas de Ag y grafeno a la heterojunta que presente el desempeño catalítico más alto.
- Caracterizar las heterojuntas preparadas por diversas técnicas analíticas: DRX, Raman, TEM, fisisorción de N₂, fotoluminiscencia, potencial Zeta, etc.
- Estudiar la capacidad de las heterojuntas sintetizadas para adsorber TC en régimen estático. Analizar la velocidad de adsorción de TC sobre la heterojunta que presente la máxima masa adsorbida de TC.
- Determinar la actividad fotocatalítica de las heterojuntas para la degradación de TC con luces LEDs visibles de baja potencia.
- Estudiar los efectos dosis de fotocatalizador (masa/volumen), concentración del contaminante y pH de la solución en la actividad fotocatalítica de la heterojunta con la actividad más alta.
- Realizar pruebas de reúso y determinar las especies oxidativas principales y causantes de la degradación de TC
- Estudiar el grado de mineralización de TC mediante la técnica de TOC.

CAPÍTULO 3. SUSTANCIAS Y APARATOS

3.1 FOTOCATALIZADORES Y MATERIALES ADSORBENTES

En el presente trabajo se prepararon los nanocompuestos BiOI (BI) y Bi₂WO₆ (BW) y se emplearon como fotocatalizadores y materiales adsorbentes. A partir de estos materiales, se sintetizaron las heterojuntas 1BI/1BW, 2BI/1BW y 1BI/2BW (% en peso), y sobre el material 1BI/1BW, se realizó la decoración con Ag-NPs (Ag/1BI/1BW) y grafeno dopado con nitrógeno (NG/1BI/1BW), además de un tercer material decorado tanto con A-NPs y NG (Ag/NG/1BI/1BW).

En este contexto, se trabajó con un sistema de 8 nanocompuestos: 1) BI; 2) BW; 3) 1BI/1BW; 4) 2BI/1BW; 5) 1BI/2BW; 6) Ag/1BI/1BW; 7) NG/1BI/1BW; 8) Ag/NG/1BI/1BW. Los detalles de la síntesis se abordarán en el siguiente capítulo.

3.2 ADSORBEDOR EXPERIMENTAL DE LOTE

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre los materiales sintetizados se obtuvieron en un adsorbedor experimental de lote, el cual se ilustra en la Figura 3.1. Este adsorbedor consiste en tubos falcón de 50 mL. Dentro de cada adsorbedor, se agregan 40 mL de una solución de TC de concentración inicial conocida (5 - 120 mg/L) y 0.02 g del nanoadsorbente. Para mantener constante la temperatura durante la adsorción de TC, los adsorbedores se colocan en una gradilla y se sumergen parcialmente en un baño de temperatura constante. El baño de temperatura constante es un recipiente de acrílico con un recirculador de inmersión, que cumple la función de mantener constante la temperatura (25 °C) a lo largo de los experimentos de adsorción.

3.3 ADSORBEDOR DE TANQUE AGITADO CON RECIRCULACIÓN

Los datos experimentales de las curvas de decaimiento de la concentración durante la adsorción de TC sobre los nanoadsorbentes sintetizados se obtuvieron en un adsorbedor de tanque agitado con recirculación, el cual se muestra en la Figura 3.2. El adsorbedor de tanque agitado consta de un embudo de acrílico de 250 mL y un portafiltro. Dentro del adsorbedor, se

vierten 250 mL de una solución de TC de concentración inicial conocida (5 - 120 mg/L) y 0.5 g del nanoadsorbente. La solución de TC y las partículas del adsorbente se mezclan utilizando un agitador de propela, accionado por un motor de velocidad variable.

El pH y la temperatura de la solución se monitorean con un potenciómetro y un termómetro. En el fondo del adsorbedor se encuentra el portafiltro, el cual contiene una membrana de celulosa de 4.5 cm de diámetro y 0.22 μm de apertura de poro. La recolección de alícuotas se realiza filtrando la solución a través de la membrana mediante una bomba de vacío conectada a un matraz Kitasato, donde se recolecta 3 mL de la solución. La solución restante se recircula al adsorbedor a través de una manguera, empleando una bomba de cartucho. Las alícuotas se analizaron en un espectrofotómetro UV-Vis marca Shimadzu, modelo UV-1800, utilizando celdas de cuarzo de 3 mL.

3.4 SISTEMA FOTOCATALÍTICO

Los datos experimentales de la fotodegradación de TC con los nanocompuestos sintetizados se obtuvieron en un fotorreactor de luces LEDs, el cual se ilustra en la Figura 3.3.

Dentro del fotorreactor se carga una solución de TC de 20 mg/L y 60 mg del fotocatalizador en un vaso de precipitado de 250 mL. Para mantener constante la temperatura durante la degradación de TC, el fotorreactor de luces LEDs se sumerge parcialmente en un baño de temperatura constante. El baño de temperatura constante es un recipiente de acrílico con un recirculador de inmersión, que cumple la función de mantener constante la temperatura (25 °C) en todos los experimentos de fotocatalisis.

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESIS DE MATERIALES

4.1.1 OXIYODURO DE BISMUTO (BI)

En la síntesis de BI se prepararon dos soluciones iniciales. Para la solución A se disolvió 7.5 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 60 mL de etilenglicol, usando agitación a 500 rpm durante 30 min. La solución B se preparó disolviendo 7.5 mmol de KI en 20 mL de etilenglicol y agitación a 500 rpm durante 30 min. Posteriormente, la solución B se vertió lentamente en A para generar una solución C que se mantuvo en agitación durante 30 min a 500 rpm. La mezcla se transfirió a un reactor autoclave de acero inoxidable de 100 mL con revestimiento de teflón para someterse a un tratamiento a 120 °C por 12 h. En seguida, se realizaron 3 ciclos de lavado y centrifugado, 2 con etanol y 1 con agua desionizada, y el nanocompuesto obtenido se secó en una estufa de secado a 60 °C durante 12 h.

4.1.2 TUNGSTATO DE BISMUTO (BW)

En la síntesis de BW se utilizaron $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2WO_4 , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y NaOH en una relación molar $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{WO}_4)/(\text{LiOH} + \text{NaOH}) \approx 1:3$. Los hidróxidos de Li y Na se emplearon en la relación molar 0.54/0.46. Los reactivos se cargaron en conjunto en un vial de molienda de ZrO_2 (45 mL) con bolas del mismo material y diámetro de 12.7 mm. El vial de ZrO_2 se colocó en el molino SPEX M8000 para moler la mezcla de reactivos durante 20 min totales (dos ciclos de 10 min). La relación bolas/reactivos empleada fue de 10:1. Luego de la molienda, la mezcla se sometió a un proceso de secado a 80 °C durante 12 h. Posteriormente, las mezclas molidas se sometieron a un tratamiento de sales fundidas a 350 °C durante 2 h en una mufla. Dado que los subproductos $\text{LiNO}_3/\text{NaNO}_3$ son los medios de reacción durante la síntesis, éstos se separaron del nanocompuesto con operaciones de lavado (4 ocasiones con agua y 1 con etanol por 30 min cada uno). En seguida, la separación de la fracción sólida se realizó por centrifugación. El nanocompuesto obtenido se secó a 80 °C durante 24 h.

4.1.3 HETEROJUNTA DE BiOI/ Bi₂WO₆ (BI/BW)

Para la síntesis de la heterojunta BI/BW se prepararon tres soluciones y una suspensión. Para la solución A se disolvieron 3.75 mmol de Bi(NO₃)₃·5H₂O en 30 mL de etilenglicol y se agitó mecánicamente a 500 rpm durante 30 min. La solución B se preparó disolviendo 3.75 mmol de KI en 10 mL de etilenglicol, que se mantuvo en agitación a 500 rpm durante 30 min. Posteriormente, se colocó la solución B en A para formar C, la cual estuvo en agitación durante 30 min a 500 rpm. La suspensión preparada consideró determinada cantidad de previamente sintetizado. La mezcla se transfirió a un reactor autoclave y se hizo reaccionar a 120 °C durante 12 h. Se realizaron 3 ciclos de lavado y centrifugado, y la heterojunta se secó en una estufa de secado a 60 °C por 12 h.

4.1.4 GRAFENO DOPADO CON NITRÓGENO (NG)

La síntesis de NG se realizó mediante un tratamiento hidrotermal de glucosa, utilizando CTAB y amoníaco como agentes de control estructural. Se prepararon dos soluciones; en la primera, 15.31 g de glucosa se disolvieron en 100 mL de agua desionizada y se sometió a agitación a 500 rpm durante 30 min. Para preparar la segunda solución, se disolvieron 5.80 g de CTAB en 40 mL de agua desionizada y se sometió a agitación a 500 rpm por 20 min. Posteriormente, se contactaron ambas soluciones y se le sometió a agitación a 500 rpm durante 15 min adicionales. La relación molar de CTAB/glucosa empleada fue 1.5/8. En seguida, se incorporaron 14 mL de NH₄OH a la mezcla, manteniendo una relación volumétrica de 1/10, con el fin de que la solución tuviera un pH de 11. La mezcla se transfirió a un reactor autoclave revestido de polifenileno (PPL, por sus siglas en inglés) de 250 mL y se sometió a un tratamiento a 250 °C durante h. Finalmente, se realizaron entre 11 y 12 ciclos de lavado con agua desionizada y se efectuó el secado del NG en una estufa a 60 °C por 64 h.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

La fase y estructura cristalina de los nanomateriales preparados se determinaron mediante difracción de rayos (DRX). El análisis de los materiales sintetizados se realizó en un difractómetro de rayos X de marca Rigaku, modelo Ultima IV. La estructura y cristalinidad de

los materiales se ratificó mediante análisis de espectroscopia Raman, en un microscopio Horiba, modelo Xplora, que está equipado con un objetivo x20LWD. El análisis UV-Vis DRS se realizó en un espectrofotómetro Shimadzu, modelo UV-2600, al que se le acopló una esfera de integración, marca Shimadzu, modelo ISR 2600 Plus. Las propiedades de textura de los materiales sintetizados se obtuvieron utilizando un equipo de fisisorción de N₂, marca Micromeritics, modelo ASAP 2020. La distribución de carga superficial de los nanocompuestos se determinó en un zetámetro, marca Malvern, modelo Zetasizer 4. La identificación de los grupos funcionales se realizó en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier, marca Agilent Technologies, modelo Carry 600 FTIR. Para el análisis de fotoluminiscencia se utilizó un espectrofotómetro de fluorescencia, marca Agilent, modelo Cary eclipse.

4.3 MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN

4.3.1 CUANTIFICACIÓN DE TC EN SOLUCIÓN

La concentración de TC en solución acuosa se cuantificó por espectrofotometría UV-Vis, empleando un espectrofotómetro, marca Shimadzu, modelo 1900 y microceldas de 0.7 mL, marca Hellma Analytics.

4.3.2 GRADO DE MINERALIZACIÓN DE TC VÍA TOC

El grado de mineralización de carbono orgánico total (TOC) alcanzado en la fotodegradación de TC se realizó con el uso de un Analizador de carbono orgánico total, marca Shimadzu, modelo TOC-LCSN y un automuestreador ASI-L para viales de 40 mL con 68 posiciones para muestras líquidas.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

5.1.1 N-GRAFENO (NG)

En la Figura 5.1 se muestra el difractograma de rayos-X del grafeno preparado. El grafeno tiene una estructura bidimensional (2D), por lo que, tiene orden en dos direcciones y es básicamente una estructura amorfa para DRX, que es una técnica para materiales con ordenamiento estructural tridimensional (3D). Esto se evidencia por la aparición del plano cristalográfico (002), el cual se ve ancho y de baja intensidad, lo que es típico de un material amorfo, 2D y laminar como el grafeno.

Se confirmó la obtención de grafeno, el grado de exfoliación y la calidad estructural mediante espectroscopia Raman. La Figura. 5.2 muestra el espectro Raman del grafeno, donde se observan tres modos vibracionales principales, los modos Raman D, G y 2D característicos de materiales carbonosos. Las bandas Raman D y G surgen del desorden de la red gráfitica y la vibración en el plano del carbono aromático sp^2 y se encuentran en 1340 y 1550 cm^{-1} , respectivamente (Krishnamoorthy y cols., 2012). La banda 2D está ubicada en 2700 cm^{-1} , que proviene de un proceso de resonancia doble de segundo orden entre puntos K (Puntos de Dirac) no equivalentes en la zona de Brillouin (BZ) del grafeno, que involucra dos fonones (Maultzsch y cols., 2004).

En sistemas convencionales con carbono en hibridación sp^2 como el grafeno, grafito o nanotubos de carbono, la relación I_D/I_G se considera una medida de un tipo específico de trastorno de red gráfitica; esto es, a menor relación I_D/I_G menor es el número de defectos de red (Balaji Mohan y cols., 2016). Por lo general, los polvos de grafeno sintetizados muestran alta intensidad en la banda D en el espectro Raman con una relación de intensidad de $I_D/I_G > 1$, debido a los defectos y la estructura cristalina parcialmente desordenada de las láminas de grafeno (Wang y cols., 2009). La relación I_D/I_G en el grafeno preparado tuvo un valor de 0.93, la intensidad de la banda G es significativamente mayor que la de la banda D, lo que sugiere que el grafeno tiene un bajo contenido de defectos (Lotya y cols., 2009).

El espectro FTIR deL CTAB se muestra en la Figura 5.3. Se observan bandas principales en 3430 cm^{-1} designadas para el estiramiento NH (simétrico y asimétrico), en 2900 cm^{-1} asociadas al estiramiento CH_2 de la cadena principal (asimétrico y simétrico), en 1450 cm^{-1} relacionadas con el estiramiento en forma de tijera asimétrica y simétrica de C-H en el enlace N- CH_3 , además del estiramiento de C-N en 950 cm^{-1} y vibración oscilante de CH_2 en 272 cm^{-1} (De Barros y cols., 2016). Los grupos funcionales orgánicos en la estructura grafítica han sido investigados cualitativamente por FTIR. El espectro FTIR del grafeno se muestra en la Figura 5.4. La aparición del pico de absorción en 1650 cm^{-1} corresponde a la vibración C=C cíclica, que evidencia la naturaleza grafítica de materiales carbonosos (Yang y cols., 2015b). La existencia de grupos funcionales de oxígeno en la superficie del grafeno también es evidente, ya que el espectro FTIR muestra picos en 3430 , 1540 , 1160 y 1040 cm^{-1} , que se atribuyen al estiramiento de O-H, flexión de O-H, vibraciones de epoxi C-O-C y grupos alcoxi C-O, respectivamente (de Barros y cols., 2016).

5.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las fases y estructura cristalina de los fotocatalizadores preparados se analizaron mediante DRX. En la Figura. 5.5 los fotocatalizadores de BI y BW prístinos exhibieron picos de difracción que están relacionados con la fase BiOI tetragonal (PDF 73-2062) y el Bi_2WO_6 ortorrómbico (PDF 79-2381). Los estándares reportados en literatura para BiOI y Bi_2WO_6 se incluyeron en la parte inferior y superior de la figura, respectivamente, para facilitar la interpretación de los difractogramas experimentales de las fases obtenidas. La intensidad y definición de los picos de difracción confirmaron la cristalinidad de los fotocatalizadores preparados. Los picos de difracción más anchos y menos intensos en el difractograma de DRX de BI están relacionados con tamaños de partícula más pequeños. Además, se encontró que la intensidad máxima de BI en el plano cristalográfico (110) fue más alta que la del estándar reportado en literatura (PDF 73-2062), lo que podría deberse al crecimiento anisotrópico de BiOI a lo largo de ese plano. En cuanto a las heterojuntas, los picos de difracción del BiOI y Bi_2WO_6 se encontraron en los difractogramas experimentales, lo que confirma la presencia de ambas fases en las heterouniones. Asimismo, la intensidad de los picos de difracción

correspondientes al BiOI se fortalecieron gradualmente en función de su proporción en las heterouniones preparadas, siendo más intensas en 2BI/1BW. Por la técnica de DRX no fue posible confirmar la coexistencia de grafeno y Ag-NPs, debido a que no se encontró la reflexión principal de Ag-NPs ni grafeno, únicamente se identificaron el grupo de reflexiones de BI y BW en la heterojunta 1BI/1BW decorada, Figura. 5.6.

5.1.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los espectros Raman de los fotocatalizadores sintetizados están contenidos en la Figura 5.7. El fotocatalizador BW presentó los modos Raman característicos del Bi_2WO_6 en el intervalo de $600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. En este espectro, las bandas en 790 y 820 cm^{-1} están asociadas con los modos Ag simétricos y asimétricos de O-W-O terminal. Las vibraciones de flexión de los octaedros WO_6 y las señales de flexión del Bi-O se relacionan con los modos vibracionales en la región espectral de $180\text{--}600\text{ cm}^{-1}$. La banda de 310 cm^{-1} puede asignarse a modos de traslación que involucran movimientos simultáneos Bi^{3+} y WO_4 . Los modos Raman por debajo de 150 cm^{-1} son modos traslacionales de iones Bi (Maczka y cols., 2009; Crane y cols., 2002). Los modos Raman característicos del BiOI fueron confirmados en el fotocatalizador BI. Las bandas Raman en 96 y 148 cm^{-1} corresponden a los enlaces Bi-I. La banda en 320 cm^{-1} corresponde a enlaces de vibraciones Bi-O. El modo vibracional en la región de $550\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a los enlaces Bi-O-Bi (Putri y cols., 2019; Abuelwafa y cols., 2020). En el caso de 1BI/1BW, 2BI/1BW y 1BI/2BW, se encontraron los modos vibracionales de BiOI y Bi_2WO_6 , que ratificaron la coexistencia de estas fases en las herouniones.

En la Figura 5.8 se muestran los espectros Raman de la heterojunta 1BI/1BW, además de las decoradas con Ag-NPs y NG. Los fotocatalizadores Ag/1BI/1BW y Ag/NG/1BI/1BW, que fueron decorados con Ag-NPs, mostraron los modos Raman característicos observados en la heterojunta 1BI/1BW; sin embargo; estos modos aparecieron desplazados hacia números de onda más bajos, lo cual podría ser originado por defectos en la red de Ag^{2+} y V_O que residen en los cristales (Zeferino y cols., 2011). Para los espectros Raman NG/1BI/1BW y Ag/NG/1BI/1BW se identificaron las dos bandas Raman correspondientes al modo D y G del grafeno en 1340 y 1550 cm^{-1} , respectivamente (Krishnamoorthy y cols., 2012). La relación I_D/I_G para NG/1BI/1BW y Ag/NG/1BI/1BW fue de 0.91 y 0.95, respectivamente.

Las propiedades de absorción óptica y la determinación del Bg de los fotocatalizadores fueron estudiadas por UV-Vis y reflectancia DRS. La Figura. 5.9 muestra los espectros de absorbancia difusa UV-Vis para BI, BW y heterojuntas sintetizadas. Los fotocatalizadores mostraron ser principalmente activos en la región UV-Vis. Se observa que el borde óptico para los catalizadores prístinos se encuentra entre 430 y a 640 nm para BiOI y Bi₂WO₆, respectivamente. Con el aumento del contenido de BiOI en las heterojuntas BI/BW el borde óptico se desplazó hacia la región visible. Además, en las heterojuntas sintetizadas se observaron dos bordes ópticos, correspondientes a cada uno de los bordes de los catalizadores prístinos que las constituyen. En la Figura 5.10 se muestran los espectros de absorbancia UV-Vis DRS para la heterojunta 1BI/1BW decorada. Las Ag-NPs exhibieron una banda de absorción alrededor de 420 nm, la cual corresponde a la respuesta plasmónica de superficie localizada (LSPR). La frecuencia de absorción de plasmones depende en gran medida de la concentración, el tamaño y la morfología de las Ag-NPs, además del acoplamiento con la heterojunta (Parit y cols., 2020). Los fotocatalizadores que contienen grafeno exhibieron absorbancias en las regiones visible-infrarroja; esta absorción de fondo es característica de catalizadores decorados con grafeno u otros alótropos de carbono (Yang y cols., 2015a).

El Bg de los materiales se determinó usando la ecuación de Kubelka-Munk y se muestran los resultados en la Figura. 5.11 Los valores de Bg estimados para BI, BW, 2BI/1BW, 1BI/1BW y 1BI/2BW fueron 1.90, 2.72, 1.90, 1.92 y 1.88 eV respectivamente. Estos resultados son consistentes con los reportados en literatura (Chen y cols., 2019; Huang y cols., 2020). Se determinaron los valores de Bg para la heterojunta 1BI/1BW decorada (Figura. 5.12). Los fotocatalizadores Ag/1BI/1BW, NG/1BI/1BW y Ag/NG/1BI/1BW mostraron valores de Bg de 1.72, 1.78 y 1.84 eV, respectivamente. Se encontró que la incorporación de Ag-NPs y NG en los fotocatalizadores produjo una ligera disminución del Bg en la heterojunta 1BI/1BW.

5.1.5 POTENCIAL ZETA

La Figura. 5.13 muestra el análisis de potencial Zeta de 1BI/1BW y las heterojuntas decoradas, además de los catalizadores prístinos BI y BW. En el intervalo de pH de 2 a 12, la heterojunta 1BI/1BW, BI y BW mostraron valores de potencial zeta negativos, que indica que

la superficie del material está cargada negativamente. Los fotocatalizadores Ag/1BI/1BW, NG/1BI/1BW y Ag/NG/1BI/1BW mostraron un valor de pH del punto isoeléctrico (pH_{PIE}) de 3.1, 3.5 y 2.4, respectivamente.

5.1.6 FISISORCIÓN DE N_2

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 sobre los materiales sintetizados a 77 K se muestran en la Figura. 5.14. La forma de las isothermas de las heterojuntas y BW son del tipo III (Rouquerol y cols., 1999; Sing y cols., 1985), las cuales son características de materiales en que las interacciones adsorbente-adsorbato son relativamente débiles y las moléculas adsorbidas se agrupan alrededor de los sitios más favorables en la superficie de un sólido no poroso o macroporoso. Además, las isothermas presentan lazo de histéresis tipo H3, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (Sing y cols., 1985), que es típico de materiales mesoporosos. Se observa que el lazo de histéresis de las heterojuntas es más estrecho en función del aumento de Bi_2WO_6 , indicando que los mesoporos podrían haber sido obstruidos por las partículas de Bi_2WO_6 . El área superficial específica (S_{BET}) de BW, 2BI/1BW, 1BI/1BW, 1BI/2BW se calculó a partir de las isothermas de N_2 mediante el método BET y se encontraron valores de 8, 20, 19 y 8 m^2/g , respectivamente (Tabla. 5.1). Los valores de S_{BET} son similares a los reportados en literatura para heterojuntas compuestas por los fotocatalizadores BI/BW (Lei y cols., 2020; Mengting y cols., 2020a).

La isoterma de adsorción-desorción de N_2 de BI se identificó como tipo IV con un ciclo de histéresis H3, lo que sugiere que es un material mesoporoso. El S_{BET} de BiOI se encontró igual a 63 m^2/g (ver Tabla. 5.1). Este valor de S_{BET} resultó estar por encima a los reportados por diversos autores en literatura (Hao y cols., 2012; Xiao y cols., 2010; Xia y cols., 2011). El d_p de los fotocatalizadores preparados se obtuvo mediante el uso del método BJH, los cuales variaron de 11 a 22 nm y confirmaron el carácter mesoporoso de los materiales (ver Tabla 5.1). En la Figura. 5.15 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de N_2 sobre la heterojunta 1BI/1BW y sus decoraciones con Ag-NPs y NG a 77 K. En general, las heterojuntas decoradas presentaron la forma de las isothermas del tipo III y lazo de histéresis tipo H3, análogo a la heterojunta 1BI/1BW.

Se observó que el lazo de histéresis de Ag/1BI/1BW es más estrecho, lo cual podría indicar que los mesoporos pudieron obstruirse por las Ag-NPs. En el caso de los materiales NG/1BI/1BW y Ag/NG/1BI/1BW se encontró que el lazo de histeresis también es más estrecho, en comparación con 1BI/1BW, lo que se relaciona con la obstrucción de los poros en el material con Ag-Nps y partículas de grafeno.

5.1.7 SEM

La morfología de la heterojunta Ag/1BI/1BW fue observada por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). En la Figura 5.16, se aprecia una estructura micrométrica tridimensional (3D) constituida por nanoláminas con tamaños de 0.3 a 0.7 μm . Las nanoláminas están ordenadas aleatoriamente, dando origen a poros superficiales. Esta textura abierta es típica de estructuras que contienen BiOI (Zhang y cols., 2008). La presencia de Bi_2WO_6 se confirmó por la aparición de láminas sobre las estructuras de BiOI (Ver recuadro azul en Figura 5.16 (a)), mostrando, además, una gran variedad de longitudes nanométricas. La incorporación de nanopartículas de Bi_2WO_6 provocó la fragmentación de la microestructura de BiOI y la formación de aglomerados conformados por láminas apiladas de

5.1.8 TEM

La morfología y estructura de la heterojunta Ag/1BI/1BW fue estudiada por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). La Figura 5.17 representa observaciones por TEM de Ag/1BI/1BW. Las partículas de Ag/1BI/1BW son nanométricas y conforman aglomerados de las fases constituyentes (a). La incorporación de nanopartículas de Bi_2WO_6 provocó la fragmentación de la microestructura 3D jerárquica de BiOI que suele observarse típicamente por TEM (Lei y cols., 2010), y derivó en la formación de aglomerados de láminas apiladas de BI y BW (b). El tamaño de los aglomerados en Ag/1BI/1BW fue heterogéneo y varió desde 300 nm hasta 4 μm (a-c). Se observó por HRTEM una alta cristalinidad y se identificó una zona de interfaz entre BI y BW (d). Se realizaron las medidas del espacio interlamilar (d-spacing) que resultaron de 0.305 y 0.3148 nm y están asociadas con los planos (012) y (131) de BI y BW, respectivamente, (e). Además, se idéntico la aparición de Ag-NPs con morfología de esferas, las cuales exhibieron tamaños que rondaron

en el intervalo de 7 a 30 nm y se encontraron localizadas en el borde de las partículas (e). Se realizaron la medición del d-spacing en las Ag-NPs iguales a 0.222 nm y relacionadas con el plano (111) de Ag cúbica (PDF 00-087-0718). Las imágenes STEM-EDX de campo oscuro sobre Ag/1BI/1BW se muestran en la Figura 5.18. Esta técnica fue realizada en un aglomerado y en la interfaz de la heterounión (a) para confirmar la existencia de los elementos Bi, W, O, I y Ag (b-f) en dicha heterounión.

5.1.9 FOTOLUMINISCENCIA

La Figura 5.19 muestra los espectros de fotoluminiscencia (PL, su acrónimo en inglés) de las diversas heterojuntas sintetizadas, los cuales fueron obtenidos con una energía de excitación de 334 nm. Los espectros muestran una señal de emisión alrededor de 485 nm. Esta señal está relacionada con la tasa de recombinación del par $e^- - h^+$, por lo que, a mayor intensidad, mayor será la tasa de recombinación (Liqiang y cols., 2006). Se puede notar que, las muestras BW y Ag/NG/1BI/1BW exhiben mayor intensidad en el espectro de PL. La heterojunta 1BI/1BW y su decoración con Ag-NPs (Ag/1BI/1BW) corresponden a los fotocatalizadores con menor intensidad PL, lo que sugiere que estos podrían exhibir el mejor desempeño fotocatalítico.

5.2 ADSORCIÓN DE TC

5.2.1 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE TC

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre los materiales adsorbentes fueron interpretados por los modelos de isothermas de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke. Los valores de los parámetros, así como los porcentajes de desviación promedio correspondientes al ajuste de cada modelo se muestran en la Tabla 6.17. Cabe destacar que, la elección del modelo que mejor ajustó los datos experimentales se realizó de acuerdo con el porcentaje de desviación promedio. De acuerdo con la Tabla 6.17, el modelo que mejor ajustó los datos experimentales de adsorción sobre los materiales adsorbentes fue la isoterma de Freundlich, mostrando los menores porcentajes de desviación que rondaron entre 6.94 y 11.43 %.

Las isotermas de adsorción de TC sobre los nanocompuestos preparados ($\text{pH} = 5$, $F.I = 0.01 \text{ N}$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) se presentan en la Figura 5.20. Los materiales prístinos BI y BW mostraron la máxima y mínima masa adsorbida de TC igual a 68 y 14 mg/g, respectivamente. Se estudio la capacidad de adsorción de TC sobre la heterojunta 1BI/1BW y sus decoraciones, las cuales presentaron capacidades de adsorción en el intervalo de 20 - 35 mg/g, siendo la heterojunta Ag/1BI/1BW la que mostró la capacidad de adsorción de TC más alta, 35 mg/g. Las capacidades de adsorción observadas en los materiales son competitivas con los resultados en literatura (Zhang y cols., 2020). La capacidad de las heterojunta 1BI/1BW y sus decoraciones para adsorber TC disminuyó en el siguiente orden: $\text{Ag/1BI/1BW} > 1\text{BI/1BW} > \text{Ag/NG/1BI/1BW} > \text{NG/1BI/1BW}$.

Con el fin de conocer la contribución de las interacciones electrostáticas en el mecanismo de adsorción de TC sobre Ag/1BI/1BW se estudió el efecto de la fuerza iónica de la solución. Para esto, se realizaron experimentos a fuerza iónica de 0.01 y 0.10 N, pH de 5 y $T = 25^\circ\text{C}$, Figura 5.21. Las isotermas de adsorción de TC sobre Ag/1BI/1BW indicaron que la capacidad de adsorción aumentó ligeramente al incrementar la fuerza iónica de la solución. Por ejemplo, a una concentración de 35 mg/L de TC en el equilibrio la capacidad de adsorción aumentó en promedio 10 % cuando la fuerza iónica se incrementó desde 0.01 hasta 0.1 N. Estos resultados mostraron que la cantidad de iones presentes en solución no afecta la capacidad de adsorción, lo cual sugiere que las interacciones electrostáticas no corresponden al mecanismo de adsorción predominante de TC sobre Ag/1BI/1BW.

La distribución del potencial Zeta de Ag/1BI/1BW en función de la concentración inicial de TC a $\text{pH} = 5$ se presenta en la Figura 5.22. La ligera variación del potencial Zeta confirmó que existe poca o nula contribución de las interacciones electrostáticas en el mecanismo de adsorción de TC sobre Ag/1BI/1BW. Aunado a los resultados de fuerza iónica, los resultados del potencial Zeta de Ag/1BI/1BW con el fármaco saturado revelan que la adsorción de las especies TCH_2^\pm y TCH^- se efectúan mediante mecanismos de interacción no electrostáticos. Estudios previos de adsorción sobre otro tipo de materiales han sugerido que mecanismos no electrostáticos como las interacciones hidrofóbicas, interacciones π -catión y formación de

complejos de coordinación pueden ocurrir en la adsorción de compuestos orgánicos como la TC (Huang y cols., 2017; Qiao y cols., 2021; Qiao y cols., 2020).

5.2.2 VELOCIDAD DE ADSORCIÓN DE TC

Las curvas de decaimiento de la concentración de TC sobre Ag/1BI/1BW se interpretaron por los modelos cinéticos de adsorción de primer y segundo orden. Los datos experimentales de velocidad de adsorción se efectuaron a $\text{pH} = 5$ y $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, debido a que estas corresponden a las condiciones experimentales de fotocatalisis. Los parámetros de cada modelo y el %D calculado con la ecuación (6.8) se presentan en la Tabla 6.28. Como se puede observar, el modelo de primer orden presentó menores %D, con valores menores al 10.0 % para cada experimento. El modelo de segundo orden también mostró buenos %D; sin embargo, en algunos casos aumentó con respecto a los valores de desviación del modelo de primero orden. La Figura 5.23 ilustra los datos experimentales obtenidos a diferentes concentraciones iniciales de TC (10 - 120 mg/L) y las predicciones del modelo de primer orden. Se puede apreciar, que el modelo cinético de primer orden ajusta de forma adecuada los datos experimentales. Las cinéticas de adsorción TC sobre el Ag/1BI/1BW mostraron que la adsorción es particularmente rápida al inicio del proceso. El equilibrio de adsorción se alcanzó en 10 min. En literatura se han reportado velocidades de adsorción de TC similares para este tipo de adsorbentes (Zhang y cols., 2020). Para los experimentos de adsorción de TC de 90 y 120 mg/L no existe diferencia significativa en la capacidad de adsorción, esto se debe a la saturación de los sitios de adsorción disponibles (Hadi y cols., 2016).

En la Figura 5.24 se muestran las isothermas del equilibrio de adsorción de TC sobre Ag/1BI/1BW obtenidas en régimen estático (adsorbedor de lote) y dinámico (adsorbedor de tanque agitado con recirculación). De acuerdo con lo mostrado en esta figura, se observa que la capacidad de adsorción de TC en régimen dinámico resultó ser alrededor de 4 veces menor (10 mg/g) a la que se obtuvo en régimen estático (40 mg/g). Esta disparidad entre ambos resultados podría deberse a que los experimentos del equilibrio de adsorción en régimen estático se dejaron en contacto durante 8-10 d, mientras que los experimentos en régimen dinámico tuvieron un tiempo de contacto de 1.5 h. Los datos experimentales de la isoterma de adsorción en régimen dinámico se interpretaron mediante los modelos de isothermas de adsorción Freundlich,

Langmuir y Prausnitz-Radke, y se seleccionó el modelo de Freundlich ya que presentó el menor porcentaje de desviación promedio, al igual que en régimen estático.

5.3 FOTOCATÁLISIS

5.3.1 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE MATERIALES

En la Figura. 5.25 (a) se representan las curvas adimensionales del decaimiento de la concentración de TC en función del tiempo de irradiación con el uso de BW, 1BI/1BW, 2BI/1BW y 1BI/2BW. Se realizó un experimento de fotocátalisis sin añadir fotocatalizador a la solución de TC, denominado fotólisis, el cual demostró que la TC es estable bajo las condiciones de irradiación con LEDs azules empleados en este trabajo. De entre las heterojuntas sintetizadas, 1BI/1BW fue la que presentó mejor actividad fotocatalítica, logrando un $\%X_{TC}$ igual a 77 %, mientras que para las heterojuntas 1BI/2BW y 2BI/1BW se obtuvieron $\%X_{TC}$ de 64 y 68 %, respetivamente. Para todas las heterojuntas sintetizadas, se observó una actividad fotocatalítica superior a BI y BW prístinos, los cuales alcanzaron valores de $\%X_{TC}$ iguales a 59 y 63 %, correspondientemente.

En la Figura 5.25 (b) se muestra los espectros UV-Vis de TC extraídos en diferentes tiempos de irradiación. Pueden apreciarse un par de señales principales en el espectro UV-Vis de TC en 275 y 358 nm antes de agregar 1BI/1BW a la solución ($t = -30$ min). La señal en 358 nm corresponde a los anillos aromáticos B, C y D de la molécula de TC, incluidos los cromóforos desarrollados (Wang y cols., 2011). Esta señal disminuyó su intensidad en función del tiempo de irradiación ($t = 0 - 120$ min), lo que indicó la fragmentación de los grupos fenólicos unidos al anillo aromático B. El pico a 275 nm se asoció con la estructura del anillo aromático A, que incluye al acilamino e hidroxilo de la molécula de TC (Zhu y cols., 2013).

En la Figura. 5.26 (a) se representan las curvas C/C_0 de TC frente al tiempo de irradiación con el uso de la heterojunta 1BI/1BW y sus decoraciones. Puede observarse que, la incorporación de Ag-NPs incrementó la actividad fotocatalítica de 1BI/1BW, obteniendo un $\%X_{TC}$ de 81 %, mientras que las heterouniones NG/1BI/1BW y Ag/NG/1BI/1BW alcanzaron $\%X_{TC}$ de 58 y 64 %, respetivamente.

Los datos cinéticos fueron interpretados utilizando el modelo de segundo orden y las constantes de velocidad del modelo (k_2) referentes a la fotodegradación de TC y el porcentaje de desviación (%D) con el uso de los fotocatalizadores sintetizados se reportan en la Tabla 5.2. Los valores de %D oscilaron entre 1.72 y 8.58 %, lo que revela que el modelo cinético de segundo orden interpreta adecuadamente los datos cinéticos experimentales, con excepción de BI prístino en que se obtuvo un %D de 14.78 %. Otra manera de conocer si el modelo interpreta correctamente los datos cinéticos es el coeficiente de correlación R^2 , donde los valores fueron mayores a 0.98 en todos los casos. Los valores de k_2 variaron desde 1.13 hasta 3.15×10^{-2} ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) (ver Tabla 5.2). Los fotocatalizadores que consiguieron actividad fotocatalítica superior fueron 1BI/1BW y Ag/1BI/1BW. El valor de k_2 obtenida para Ag/1BI/1BW resultó 1.20 veces mayor que la de 1BI/1BW.

5.3.2 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA: EFECTOS

La Figura 5.27 (a) ilustra la degradación de TC con el uso de Ag/1BI/1BW al emplearse diversas concentraciones iniciales de TC. En 120 min, el $\%X_{\text{TC}}$ fue de 81 % para la concentración inicial (C_0) de TC de 20 mg/L, mientras que el $\%X_{\text{TC}}$ fue de 54 y 72 % para $C_0 = 25$ y 30 mg/L, respectivamente. Esta disminución en la actividad puede explicarse de la siguiente manera: a medida que aumentan las moléculas de TC, también incrementan las especies oxidantes requeridas para degradar mayor cantidad de moléculas de TC, lo que da como resultado la generación de un número constante e insuficiente de especies oxidativas fotogeneradas (Safary y cols., 2014).

La influencia de la dosis de Ag/1BI/1BW en la degradación de TC se muestra en la Figura 5.27 (b). En este efecto, el $\%X_{\text{TC}}$ alcanzado fue del 38, 63 y 81 % para dosis de 15/100, 30/100 y 60/100 mg/L, respectivamente. Se puede observar que, el desempeño fotocatalítico disminuyó al reducir la dosis de catalizador, lo cual está asociado la disminución de masa del catalizador disponible para la adsorción de TC y la existencia de menor cantidad de partículas durante el fenómeno de absorción de fotones en la irradiación (Shamsabadi y cols., 2021).

El pH de la solución tiene un papel importante durante la adsorción y la fotodegradación de TC. La Figura 5.28 (a) muestra que al modificar el pH de la solución de TC el $\%X_{\text{TC}}$ a pH =

3, 5, 7 resultó de 72, 81 y 71 %, correspondientemente. Por su parte, el % Ads en $t = 0$ fue de 16, 28 y 41 % en pH 3, 5 y 7. El % X_{TC} se favoreció a pH = 5, resultando 1.15 veces mayor al obtenido a pH = 3 y 7. En pH = 7, la contribución más importante en la eliminación de TC fue la adsorción. El % Ads disminuyó de manera proporcional a la disminución del pH de la solución, lo cual está relacionado con la carga superficial observada por mediciones de potencial Zeta (Figura 5.13), donde la Ag/1BI/1BW posee el punto isoeléctrico en pH = 3, siendo este pH donde se observó la menor adsorción.

Adicionar especies secuestrantes al sistema de reacción permite determinar la(s) especie(s) oxidativas causantes de la degradación de TC. Para esto, se adicionaron IPA, Ox-Na y Ac-Asc como atrapadores de $\bullet OH$, $\bullet O_2^-$ y h^+ , respectivamente, 5.28 (b). La adición de IPA al sistema de reacción fotocatalítica no afectó la degradación de TC, ya que el % X_{TC} resultó de 77 %, apenas por debajo del alcanzado sin la adición de la especie secuestrante.

La incorporación de Ox-Na permitió un % X_{TC} del 60 %, mientras que el Ac-Asc consiguió un % X_{TC} de tan sólo el 10%, revelando que las especies oxidativas que participan principalmente en la degradación de TC son los $\bullet O_2^-$ y h^+ .

Las Concentraciones iniciales (C_0), porcentajes de adsorción ((%Ads) y degradación de TC (% X_{TC}), las constantes de velocidad para el modelo de segundo orden (k_2) y parámetros de desviación (%D) y el coeficiente de correlación (R^2) de las Figuras 5.27, 5.28 y 5.30 se reportan en la Tabla 5.3.

5.3.3 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA: TOC

Para confirmar la degradación de TC con el uso de los fotocatalizadores sintetizados se realizaron determinaciones de Carbono Orgánico Total (TOC, por sus siglas en inglés) al término del proceso fotocatalítico ($t = 120$ min). Los análisis TOC representan una buena medida de la degradación de TC, ya que es una de las técnicas más utilizadas en muchas aplicaciones ambientales y representa un indicador conveniente y directo en términos de la concentración del TOC inicial o remanente en solución acuosa (Schumacher, 2002). La remoción de TOC conseguida por los diversos fotocatalizadores se muestra en la Figura 5.29. La primera columna representa el TOC en una la solución de TC con $C_0 = 20$ mg/L. La

mineralización de TC se calculó con la Ecuación 6.13 y para la heterojunta 1BI/1BW resultó del 62 %, mientras que con la incorporación de Ag-NPs en 1BI/1BW aumento a 63 %. Ambas heterojuntas presentaron mayor remoción TOC en comparación con los materiales prístinos BW y BI, los cuales presentaron porcentajes de remoción del 18 y 27 %, correspondientemente.

Estos resultados confirman la ventaja del diseño y uso de heterouniones en degradación fotocatalítica de CEs. Además, se analizó la mineralización de TC con el uso de P25 (TiO₂), el cual resultó por debajo (44 %) del alcanzado con las heterojuntas.

5.3.3 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA: CICLOS DE REÚSO

La estabilidad de Ag/1BI/1BW en la degradación de TC se analizó mediante ciclos de reuso, Figura 5.30 (a). En $t = 120$ min, el catalizador mostró una actividad fotocatalítica del 81 % en el primer ciclo y después de reacondicionar el material se obtuvieron %X_{TC} del 71 y 61% para el segundo y tercer ciclo, respetivamente. Asimismo, la preservación estructural de Ag/1BI/1BW se confirmó por DRX, para lo cual se recuperó el nanocompuesto al término del segundo ciclo y comparó con el sintetizado inicialmente, Figura 5.30 (b). Al analizar ambos difractogramas de DRX se encontró que no existió diferencia significativa, puesto que las estructuras de BiOI y Bi₂WO₆ se ratificaron tras el segundo ciclo de fotocatalisis.

La identificación de los grupos funcionales presentes en la estructura de la heterounión Ag/1BI/1BW después de ser reacondicionada (Ag/1BI/1BW-R) y durante el proceso fotocatalítico en $t = 0$ y 120 min (denominadas como Ag/1BI/1BW-0min y Ag/1BI/1BW-120min) fueron estudiadas cualitativamente por FTIR (Figura 5.31). Para la muestra de Ag/1BI/1BW con TC adsorbida (Ag/1BI/1BW-0min) se encontró en el espectro FTIR la aparición de los modos de vibración característicos de la TC en 1745 cm⁻¹, los cuales corresponden al $\nu(\text{C}=\text{O})$, en 1650–1600 asociados al $\nu(\text{C}=\text{C})$ del anillo aromático, en 1460–1310 cm⁻¹ relacionados con los modos $\delta(\text{OH})$, $\delta(\text{C}-\text{C})$ y $\nu(\text{C}-\text{C})$ y las bandas en 1250–1200 cm⁻¹ pertenecen a $\delta(\text{N}-\text{H})$ y $\nu(\text{C}-\text{N})$ (De Sousa y cols., 2008; Leypold y cols., 2003). Estos resultados confirmaron la presencia de TC en la superficie de Ag/1BI/1BW. En Ag/1BI/1BW-120min, el espectro de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) mostró la disminución de intensidad de las señales correspondientes a los modos $\delta(\text{OH})$, $\delta(\text{C}-\text{C})$ y $\nu(\text{C}-\text{C})$ en 1460–1310 cm⁻¹ y la pérdida de las señales correspondientes a $\delta(\text{N}-\text{H})$ y $\nu(\text{C}-\text{N})$ en 1250–

1200 cm^{-1} . Después de reacondicionar el fotocatalizador (Ag/1BI/1BW-R), el espectro mostró la pérdida de intensidad en alrededor al 90 % de las señales correspondientes a la TC. La disminución de la eficiencia de eliminación de TC en la Figura 5.30(a) podría relacionarse con la pérdida de la capacidad de adsorción en los ciclos posteriores, debido a la ocupación de los sitios activos en Ag/1BI/1BW, a consecuencia de que no existe desorción completa de TC.

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los fotocatalizadores comunmente usado en investigación es el TiO_2 , siendo el P25 (CAS: 13463-67-7) una de sus versiones comerciales. Se evaluó en desempeño fotocatalítico de TiO_2 frente a 1BI/1BW y Ag/1BI/1BW bajo las mismas condiciones de pH de la solución, concentración inicial de TC, dosis de fotocatalizador (60/100 mg/mL), radiación, etc (Figura. 5.32). Puede observarse que, el P25 alcanzó un $\%X_{\text{TC}}$ del 49 % en comparación con 77 y 81 % para 1BI/1BW y Ag/1BI/1BW, respetivamente. Esto podría relacionarse con la longitud de onda en la región visible en la que emite la fuente de radiación empleada en este trabajo y la conocida actividad UV requerida para la TiO_2 .

La Tabla 5.4 contiene diversos estudios reportados en literatura que emplearon fotocatalizadores a base de Bi y heterojuntas aplicadas en la degradación de TC. El $\%X_{\text{TC}}$ conseguido con el uso de Ag/1BI/1BW es superior a lo reportado en estos estudios, y, en especial, considerando el menor consumo de energía del proceso (0.0475 kWh) y $\%X_{\text{TC}}$ (81 %).

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron exitosamente heterojuntas P-N de BiOI (BI) y Bi₂WO₆ (BW) (1:1, 1:2 y 2:1 % en peso), siguiendo metodologías de química verde. La heterojunta 1BI/1BW se decoró con nanopartículas de plata (Ag-NPs) y eco-grafeno (NG) utilizando procedimientos responsables con el medio ambiente.
- La caracterización por DRX y Raman confirmaron la coexistencia de las fases BI y BW con simetría tetragonal y ortorrómbica, respectivamente, además de la presencia de Ag-NPs y NG. Los valores de E_g de las heterojuntas resultaron en el intervalo de 1.90 - 2.72 eV, mientras que en la heterojunta 1BI/1BW decorada con Ag-NPs y/o NG estuvieron entre 1.72 y 1.84 eV.
- El pH_{PIE} en Ag/1BI/1BW, NG/1BI/1BW y Ag/NG/1BI/1BW se encontró en 3.1, 3.5 y 2.4 eV, correspondientemente, mientras que el resto de los fotocatalizadores sintetizados mostraron carga superficial negativa en el intervalo de pH analizados.
- Los materiales sintetizados presentaron capacidades de adsorción de TC en el intervalo entre 14 y 68 mg/g. La heterojunta Ag/1BI/1BW mostró la mayor capacidad de adsorción de TC.
- Los estudios de potencial Zeta y el efecto de la fuerza iónica demostraron que existe poca o nula contribución de las interacciones electrostáticas en el mecanismo de adsorción principal de TC sobre Ag/1BI/1BW. Esto revela que la adsorción de las especies $TCH_2 \pm$ y TCH^- de TC a $pH = 5$ sobre Ag/1BI/1BW se efectúa mediante mecanismos de interacción no electrostáticos.
- Se determinó que la velocidad de adsorción de TC sobre el Ag/1BI/1BW fue rápida y alcanzó el equilibrio en 10 min.
- La heterojunta 1BI/1BW y sus decoraciones con Ag-NPs y/o NG presentaron mayor actividad fotocatalítica para degradar TC, en comparación con los materiales prístinos y otras relaciones de heterojuntas. La heterounión Ag/1BI/1BW alcanzó % X_{TC} de 81 % en 120 min de irradiación con LEDs azules de baja potencia de tan sólo 19 W.

- La degradación de TC con el uso de la heterojunta Ag/1BI/1BW es superior a lo reportado en literatura, considerando el consumo nominal de energía del proceso (0.0475 kWh) y %X_{TC} (81%).
- Se demostró que la dosis de catalizador, la concentración inicial TC y el pH de la solución tienen un efecto importante en la actividad fotocatalítica de Ag/1BI/1BW para degradar TC.
- Las pruebas de especies secuestrantes indicaron que los $\bullet O_2^-$ y h^+ son las especies oxidativas principales causantes la degradación de TC.
- Se analizó la capacidad de reúso de Ag/1BI/1BW logrando un desempeño fotocatalítico aceptable (%X_{TC} = 61%) aún después de tres ciclos de reúso.
- Se determinó el grado de mineralización de TC por la técnica TOC con el uso de Ag/1BI/1BW, que consiguió el 63 % y se confirmó que dicha heterounión alcanzó la remoción más alta de TC en 120 min.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Chen, J.; Hu, C.; Deng, Z.; Gong, X.; Su, Y.; Yang, Q.; Zhong, J.; Li, J.; Duan, R. (2019). *Insight into visible light-driven photocatalytic performance of direct Z-scheme Bi₂WO₆/BiOI composites constructed in -situ*. Chemical Physics Letters, 716(), 134–141.
- Huang, X.; Guo, Q.; Yan, B.; Liu, H.; Chen, K.; Wei, S.; Wu, Y.; Wang, L. (2020). *Study on photocatalytic degradation of phenol by BiOI/Bi₂WO₆ layered heterojunction synthesized by hydrothermal method*. Journal of Molecular Liquids, (), 114965–.
- Li, Z. Q., Chen, X. T., & Xue, Z. L. (2013). *Microwave-assisted synthesis and photocatalytic properties of flower-like Bi₂WO₆ and Bi₂O₃–Bi₂WO₆ composite*. Journal of colloid and interface science, 394, 69-77.
- Segovia-Sandoval, S. J., Ojeda-Galván, H. J., Moral-Rodríguez, A. I., Rodríguez-Hernández, J., Peralta-Rodríguez, R. D., Gómez-Villegas, K. J. & Mendoza-Mendoza, E. (2022). *A novel green synthesis of Bi₂WO₆-based photocatalysts for efficient pollutants degradation using low-power UV-A LEDs*. Journal of Alloys and Compounds, 911, 165018.
- Zhang, N., & Chu, D. (2020). *Fabricating erythrocyte-like BiOI/Bi₂WO₆ heterostructures with enhancing the visible-light photocatalytic performance*. Journal of Nanoparticle Research, 22(7). doi:10.1007/s11051-020-04938-z.