



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
POSGRADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

**“Síntesis de nanoestructuras basadas en
compuestos de bismuto y su aplicación en la
reducción fotocatalítica de cromo hexavalente
en solución acuosa”**

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

P R E S E N T A:
FERNÁNDEZ JONGUITUD ÓSCAR EDUARDO

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



UASLP-Sistema de Bibliotecas

Repositorio Institucional

Tesis digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Los datos del trabajo titulado “Síntesis de nanoestructuras basadas en compuestos de bismuto y su aplicación en la reducción fotocatalítica de cromo hexavalente en solución acuosa” están protegidos por la Ley Federal de Derechos de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos.

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

Este proyecto se realizó en el Centro de Investigación en Ciencias de la Salud y Biomedicina adscrito a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, en el periodo comprendido entre febrero de 2022 y enero de 2024, bajo la dirección de la Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza y fue apoyado por proyectos CONAHCyT 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, LAB MyN 2020”, proyecto 314907; así como al programa Investigadoras e investigadores por México, “Eliminación de compuestos farmacéuticos en agua por medio de adsorción sobre nanomateriales de carbono y organoarcillas”, proyecto 864.

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 CONAHCyT, registro 000896, en el Nivel Consolidado. Número de CVU: 1176921. Número de Beca CONAHCyT: 813539.

Síntesis de nanoestructuras basadas en compuestos de bismuto y su aplicación en la reducción fotocatalítica de cromo hexavalente en solución acuosa

1 part - 0 words

19%

Óscar Eduardo Fernández Jonguitud
4 ene 2024
15:35:07



Síntesis de nanoestructuras basadas en compuestos de bismuto y su aplicación en la reducción fotocatalítica de cromo hexavalente en solución acuosa © 2023 de Óscar Eduardo Fernández Jonguitud tiene una licencia [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 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 nanoestructuras basadas en compuestos de bismuto y su aplicación en la reducción fotocatalítica de cromo hexavalente en solución acuosa”

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

PRESENTA:
ING. ÓSCAR EDUARDO FERNÁNDEZ JONGUITUD

DIRECTORA:
DRA. ESMERALDA MENDOZA MENDOZA

CO-DIRECTOR:
DR. ROBERTO LEYVA RAMOS

INTEGRANTES DEL JURADO

Dra. Sonia Judith Segovia Sandoval
Presidente, DCNE/UGTO

Firma

Dra. Araceli Jacobo Azuara
Secretaria, DCNE/UGTO

Firma

Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza
Vocal, FCQ/UASLP

Firma

Dr. Erik César Herrera Hernández
Vocal, FCQ/UASLP

Firma

SAN LUIS POTOSÍ, SLP. A 12 DE ENERO 2024

Comité Académico
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Presente. -

Por medio de la presente hacemos de su conocimiento que la tesis llevada a cabo por el alumno de Maestría Ing. Óscar Eduardo Fernández Jonguitud, titulada:

Síntesis de nanoestructuras basadas en compuestos de bismuto y su aplicación en la reducción fotocatalítica de cromo hexavalente en solución acuosa.

Ha sido concluida y aprobada por el comité tutorial para iniciar con los trámites correspondientes para su titulación, el cual tendrá lugar en la sala audiovisual el día 12 de enero del presente año a las 10:00 h.

ATENTAMENTE

COMITÉ TUTORIAL

Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza
Directora, FCQ/UASLP

Firma

Dr. Roberto Leyva Ramos
Co-director, FCQ/UASLP

Firma

Dra. Sonia Judith Segovia Sandoval
Asesora, DCNE/UGTO

Firma

Dra. Araceli Jacobo Azuara
Asesora, DCNE/UGTO

Firma



Carta Cesión de Derechos

San Luis Potosí SLP a enero / 5 / 2024

En la ciudad de San Luis Potosí el día 5 del mes de enero del año 2024 El que suscribe Óscar Eduardo Fernández Jonguitud, Alumno del programa de posgrado Maestría en Ciencias en Ingeniería Química adscrito a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí manifiesta que es autor(a) intelectual del presente trabajo terminal, realizado bajo la dirección de: Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza y cede los derechos del trabajo titulado “Síntesis de nanoestructuras basadas en compuestos de bismuto y su aplicación en la reducción fotocatalítica de cromo hexavalente en solución acuosa” a la **Universidad Autónoma de San Luis Potosí**, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir de forma total o parcial texto, gráficas, imágenes o cualquier contenido del trabajo sin el permiso expreso del o los autores. Éste, puede ser obtenido directamente con el autor o autores escribiendo a la siguiente dirección oscarfernandez.itcm@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Óscar Eduardo Fernández Jonguitud

Nombre y firma del alumno

AGRADECIMIENTOS A 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 Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT), por la beca otorgada para realizar los estudios de maestría, CVU: 1176921. A 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; así como al programa Investigadoras e investigadores por México, “Eliminación de compuestos farmacéuticos en agua por medio de adsorción sobre nanomateriales de carbono y organoarcillas”, proyecto 864.

AGRADECIMIENTOS TÉCNICOS

A la Dra. Esmeralda Mendoza, por darme la oportunidad de desarrollar este proyecto como parte de su grupo de investigación. Agradezco su apoyo, paciencia y compromiso hacia mi aprendizaje científico. Sin alguna duda, su exigencia marcó la diferencia en este proyecto y me permitió desarrollar habilidades valiosas. La atención que brindó en todo momento al avance de este proyecto fue clave para seguir adelante.

A la Dra. Sonia Judith Segovia Sandoval, por su fundamental apoyo técnico en el desarrollo de este proyecto, comenzando con la instrucción en la síntesis hidrotérmica de las NEs y obtención de grafeno, así como su apoyo en la realización de técnicas de caracterización e interpretación de resultados. Por estar al pendiente e impulsarme a lo largo de todo el proyecto para obtener los mejores resultados.

Al Dr. Roberto Leyva Ramos, por compartir sus conocimientos y brindarme su apoyo para el desarrollo y mejora del proyecto. Sus valiosas recomendaciones e interpretaciones fueron de gran ayuda para el entendimiento de algunos fenómenos de este proyecto.

A la Dra. Araceli Jacobo Azuara, por su buena disposición y por las observaciones y correcciones que han ayudado para mejorar y culminar exitosamente este trabajo.

A la doctora Brenda Azharel Jiménez López, por su apoyo en la interpretación de datos de fisiorción de nitrógeno y el apoyo con el diagrama de especiación para cromo, además de recomendaciones y asesoría en el laboratorio.

A la Dra. Ma. Selene Berber Mendoza, por su apoyo en el análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

A la Q. Laura Hernández de la Rosa y Q. Korina Loreda Martínez, por su disposición y apoyo en la realización de diversas técnicas analíticas.

A la Dra. Damarys Haidee Carrales Alvarado, por su apoyo en la realización de las técnicas de fisiorción de nitrógeno y determinación de sitios activos de grafeno, además de su paciencia para asesorarme en la última etapa de este proyecto.

Al Dr. Joelis Rodríguez Hernández, por la realización e interpretación de los resultados de difracción de rayos X.

Al Dr. Hiram Joazet Ojeda Galván, por su apoyo en el análisis de espectroscopia Raman de las NEs sintetizadas.

Al Dr. Antonio Aragón Piña, por su disposición en la realización de los análisis de microscopía electrónica de barrido.

RESUMEN

El cromo hexavalente, Cr(VI), es una especie tóxica que se encuentra presente en aguas residuales provenientes del curtido de pieles, galvanoplastia y fabricación de pigmentos. Al tratarse de un agente cancerígeno, es de vital importancia su eliminación de cuerpos de agua por métodos responsables con el medio ambiente. En este estudio, se sintetizaron nanoestructuras (NEs) de Bi_2WO_6 (BiW) y BiVO_4 (BiV), así como una heterojunta BiW/BiV a través de una metodología verde e hidrotérmica de un solo paso. Además, se realizó la decoración de las NEs con grafeno, G (1.25% peso), y se efectuó la caracterización fisicoquímica por diversas técnicas analíticas. Las NEs demostraron actividades excepcionales en la reducción de Cr(VI) a Cr(III) vía fotocatalisis heterogénea, alcanzando entre 93 y 100 % de reducción de Cr(VI) en 30 min empleando un LED visible de baja potencia (50 W). En 30 min de irradiación, el G/BiV presentó la velocidad de reacción más alta ($k_I = 11.42 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), seguido por BiW/BiV ($k_I = 10.73 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$). Notablemente, el G/BiV fue capaz de fotorreducir el 100 % de Cr(VI) en tan solo 10 min, exhibiendo una k_I igual a $38.72 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para las condiciones experimentales siguientes: 50/100 mg/mL dosis NE, ácido tartárico (AT) como especie secuestrante de huecos (3/1 relación AT/Cr(VI)), 20 mg/L de Cr(VI), pH de la solución igual a 2 y temperatura de 25 °C. La actividad superior del G/BiV puede atribuirse, entre otras cosas, a su morfología uniforme, constituida por hexaedros cóncavos formados por el ensamblaje de múltiples láminas con bordes irregulares, en contacto y soportados sobre finas láminas de grafeno. La adición de G en BiV permitió el aumento de hasta 1.32 veces el valor de k_I en 30 min de irradiación en comparación con BiV puro, debido a su accionar como puente de electrones y la disminución en la recombinación del par $e^- - h^+$ fotogenerado. El G/BiV demostró una eficiencia de 97 % de reducción de Cr(VI) después de 3 ciclos fotocatalíticos, lo que confirma su estabilidad y posibilidad de reúso.

El presente trabajo es el pionero en el uso de $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiVO}_4$ en reducción de Cr(VI) con actividad superior respecto a otras heterouniones que se han empleado. Las NEs BiV y BiW independientes o en combinación, puras o decoradas con grafeno, representan fotocatalizadores viables y eficientes para el tratamiento de agua contaminada con metales pesados. Para conseguir una fotoreducción eficiente, es preciso la optimización y compromiso entre las diferentes variables de proceso como son la morfología de la NE, *Eg*, fuente de iluminación, especie secuestrante y su concentración, química superficial del grafeno y pH de la solución, entre otras.

Palabras clave: Vanadato de bismuto; Tungstato de bismuto; Heterounión; Metal pesado; LED visible.

ABSTRACT

Hexavalent chromium, Cr(VI), is a toxic species found in leather tanning, electroplating, and pigment manufacturing wastewater. Because it is a carcinogen, its removal from water bodies by environmentally responsible methods is crucial. In this research, Bi₂WO₆ (BiW) and BiVO₄ (BiV) nanostructures (NEs) and a BiW/BiV heterojunction were synthesized using a green and one-step hydrothermal methodology. In addition, the NEs were decorated with graphene, G (1.25 wt.%), and their physicochemical characterization was carried out employing different analytical techniques. The NEs exhibited exceptional activities in the reduction of Cr(VI) to Cr(III) via heterogeneous photocatalysis, achieving Cr(VI) reduction between 93 and 100% in 30 min using a low-power visible LED (50 W). After 30 min of irradiation, G/BiV showed the highest reaction rate ($k_I = 11.42 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), followed by BiW/BiV ($k_I = 10.73 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$). It is noteworthy that G/BiV was able to reduce 100% of Cr(VI) within 10 min, exhibiting a k_I equal to $38.72 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ under the following experimental conditions: 50/100 mg/mL dose of NE, tartaric acid (AT) as hole scavenging species (3/1 AT/Cr(VI) ratio), 20 mg/L Cr(VI), solution pH equal to 2 and temperature of 25 °C. The superior activity of G/BiVO₄ can be attributed, among other things, to its uniform morphology, consisting of concave hexahedrons formed by assembling multiple sheets with irregular edges adjacent to or supported on thin sheets of graphene. The addition of graphene to BiV allowed an increase in the value of k_I up to 1.32 times after 30 min of irradiation compared to pure BiV due to its role as an electron bridge and the reduction of the photogenerated $e^- - h^+$ pair recombination rate. G/BiV showed an efficiency of 97% Cr(VI) reduction after 3 photocatalytic cycles, confirming its stability and reusability.

The present work is a pioneer in the use of Bi₂WO₆/BiVO₄ for Cr(VI) reduction with higher activity than other heterojunctions that have been used. BiVO₄ and Bi₂WO₆ NEs, alone or in combination, pure or decorated with graphene, represent viable and efficient photocatalysts for the treatment of wastewater containing heavy metals. To achieve efficient photoreduction, the optimization and the relationship between different process variables, such as NE morphology, Eg, illumination source, scavenger species and their concentration, graphene surface chemistry, and solution pH, among others, is required.

Keywords: Bismuth vanadate; Bismuth tungstate; Heterojunction; Heavy metal; Visible LED.

ÍNDICE GENERAL

Índice de Tablas	xiv
Índice de Figuras	xx
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	4
2.1 Problemática de contaminación del agua	4
2.2 Metales pesados	5
2.2.1 <i>Cromo</i>	6
2.3 Métodos de eliminación de Cr(VI) en solución acuosa	7
2.3.1 <i>Adsorción</i>	8
2.3.2 <i>Fotocatálisis heterogénea</i>	9
2.4 Fundamentos de la fotocatalisis heterogénea	10
2.4.1 <i>Teoría de bandas en semiconductores</i>	10
2.4.2 <i>Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea</i>	12
2.5 Tipos de fotocatalizadores	14
2.5.1 <i>Dióxido de titanio</i>	14
2.5.2 <i>Óxidos de bismuto</i>	15
2.5.2.1 <i>Tungstato de bismuto (Bi₂WO₆)</i>	15
2.5.2.2 <i>Vanadato de bismuto (BiVO₄)</i>	16
2.5.3 <i>Heterojuntas</i>	18
2.7 Rutas de síntesis de nanoestructuras basadas en bismuto	19
2.7.1 <i>Síntesis hidrotermal</i>	19
2.7.2 <i>Síntesis hidrotermal asistida con CTAB</i>	20
2.7.3 <i>Síntesis solvotermal</i>	21
2.8 Grafeno	22
2.8.1 <i>Decoración con grafeno</i>	23
2.9. Heterojuntas de BiVO₄ o Bi₂WO₆ aplicadas a la reducción fotocatalítica de Cr(VI)	24
CAPÍTULO 3. JUSTIFICACIÓN	26
CAPÍTULO 4. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	27
4.1 Hipótesis	27
4.2 Objetivos	27
4.2.1 <i>Objetivo general</i>	27
4.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	27
CAPÍTULO 5. REACTIVOS Y EQUIPO DE LABORATORIO	28
5.1 Fotocatalizadores y materiales adsorbentes	28
5.2 Sustancia contaminante	28
5.3 Reactivos y solventes	28
5.4 Instrumentos y equipo de laboratorio	30

5.5 Sistema fotocatalítico para reducción de Cr(VI)	32
CAPÍTULO 6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	33
6.1 Síntesis de NEs	33
6.1.1 <i>Síntesis de grafeno</i>	33
6.1.2 <i>Síntesis de las nanoestructuras</i>	33
6.1.3 <i>Decoración de las nanoestructuras</i>	34
6.2. Caracterización fisicoquímica de las NEs	35
6.2.1 <i>DRX</i>	35
6.2.2 <i>Raman</i>	35
6.2.3 <i>UV-Vis DRS</i>	36
6.2.4 <i>Fotoluminiscencia</i>	37
6.2.5 <i>Potencial Zeta</i>	38
6.2.6 <i>Química superficial del grafeno</i>	38
6.2.7 <i>Determinación de la capacidad de intercambio aniónico</i>	39
6.2.8 <i>Determinación de las propiedades de textura</i>	41
6.2.9 <i>Microscopía electrónica de barrido</i>	43
6.2.10 <i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)</i>	44
6.3 Reducción fotocatalítica de Cr(VI)	44
6.3.1 <i>Determinación del equilibrio de adsorción/desorción de Cr(VI) sobre las NEs</i>	44
6.3.2 <i>Experimentos fotocatalíticos</i>	45
6.3.3 <i>Determinación de Cr(VI)</i>	46
6.3.4 <i>Estudio de efectos</i>	47
6.3.5 <i>Determinación de Cr total</i>	48
CAPÍTULO 7. DATOS EXPERIMENTALES Y CÁLCULOS	51
7.1 Datos experimentales del estudio de potencial Zeta	51
7.2 Datos experimentales de las pruebas de reducción fotocatalítica de Cr(VI)	52
7.3 Cálculo de la concentración de Cr(VI)	53
7.4 Cálculo de la eficiencia de fotorreducción de Cr(VI)	53
7.5 Cálculo del porcentaje de desviación promedio	53
7.6 Cálculo de las propiedades de textura	54
CAPÍTULO 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	63
8.1 Caracterización fisicoquímica de las NEs	63
8.1.1 <i>DRX</i>	63
8.1.2 <i>Raman</i>	64
8.1.3 <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	68
8.1.4 <i>UV-Vis DRS</i>	72
8.1.5 <i>Potencial Zeta</i>	73
8.1.6 <i>Fotoluminiscencia</i>	76
8.1.7 <i>Fisorción de N₂</i>	77
8.2. Actividad de las NEs en la fotorreducción de Cr(VI)	81

8.2.1 Efecto de la especie secuestrante de h^+ .	85
8.2.2 Efecto dosis de NE	89
8.2.3 Efecto de la concentración inicial de Cr(VI).	90
8.2.4 Captura de especies fotogeneradas.	91
8.2.5 Efecto del pH en la actividad fotocatalítica	93
8.2.6 Efecto de la temperatura en la actividad fotocatalítica del G/BiV	96
8.2.7 Efecto de los sitios activos del grafeno	98
8.2.8 Fotoactividad del G/BiV en los ciclos de reúso	102
8.2.9 Determinación de Cr total	106
CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES	107
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
ANEXO A – DATOS EXPERIMENTALES DE LA REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE Cr(VI) SOBRE LAS NEs	122
ANEXO B – DATOS EXPERIMENTALES DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE Cr(VI)	134
LISTA DE ABREVIATURAS	137

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 5.1 Lista de reactivos y solventes empleados en este estudio.	29
Tabla 5.2 Instrumentos y equipos de laboratorio utilizados.	30
Tabla 6.1 Cantidades molares de reactivos empleadas en la síntesis de las NEs.	31
Tabla 6.2 Valores de absorbancia y concentración de Cr(VI) teóricos y experimentales de la curva de calibración elaborada.	44
Tabla 6.3 Valores de absorbancia y concentración de Cr total teóricos y experimentales de la curva de calibración elaborada para AA.	46
Tabla 7.1 Datos experimentales de la distribución de potencial Zeta en función del pH de la solución para las NEs sintetizadas.	48
Tabla 7.2 Datos experimentales de potencial Zeta en función del pH de la solución para G/BiV y G/BiV funcionalizado con AC 0.2 M.	49
Tabla 7.3 Tabla de cálculo para G/BiW/BiV empleando el método BJH para determinación de propiedades de textura.	57
Tabla 7.4 Tabla de cálculo para BiW/BiV empleando el método BJH para determinación de propiedades de textura.	58
Tabla 7.5 Tabla de cálculo para G/BiW empleando el método BJH para determinación de propiedades de textura	59
Tabla 7.6 Tabla de cálculo para BiW empleando el método BJH para determinación de propiedades de textura.	60
Tabla 7.7 Tabla de cálculo para G/BiV empleando el método BJH para determinación de propiedades de textura.	61
Tabla 7.8 Tabla de cálculo para BiV empleando el método BJH para determinación de propiedades de textura.	62
Tabla 8.1 Modos vibracionales Raman característicos del BiW y BiV y su posición en las NEs y G/NEs sintetizadas.	67
Tabla 8.2 Valores del borde óptico y <i>E_g</i> experimental de las NEs.	73

Tabla 8.3 Química superficial del grafeno.	72
Tabla 8.4 Propiedades de textura y distribución de tamaño de poro de las NEs sintetizadas.	76
Tabla 8.5 Concentraciones iniciales (C_0), porcentajes de adsorción ($\%Ads_{Cr(VI)}$) y fotorreducción ($\%X_{Cr(VI)}$) de Cr(VI), constantes de velocidad del modelo cinético de primer orden (k_I), coeficientes de determinación (R^2) y porcentaje de desviación promedio ($\%Desv.$) obtenidos en la reducción fotocatalítica de Cr(VI) con el uso de las NEs sinterizadas. $C_{-30} = 20$ mg/L, pH = 2.	79
Tabla 8.6 Estudios previos de fotorreducción de Cr(VI) sobre NEs similares a las sintetizadas en este sistema.	82
Tabla 8.7 C_0 , $\%Ads_{Cr(VI)}$, $\%X_{Cr(VI)}$, k_I , R^2 y $\%Desv.$ obtenidos para la fotorreducción de Cr(VI) con diferentes relaciones molares de AC/Cr(VI). Dosis de NE=100/100 mg/mL, $C_{-30} = 20$ mg/L, pH = 2.	84
Tabla 8.8 C_0 , $\%Ads_{Cr(VI)}$, $\%X_{Cr(VI)}$, k_I , R^2 y $\%Desv.$ obtenidos para la fotorreducción de Cr(VI) con el uso de diferentes secuestrantes de h^+ en relación molar secuestrante/Cr(VI) = 3/1. Dosis de NE=100/100 mg/mL, $C_{-30} = 20$ mg/L, pH = 2.	85
Tabla 8.9 C_0 , $\%Ads_{Cr(VI)}$, $\%X_{Cr(VI)}$, k_I , R^2 y $\%Desv.$ obtenidos para la fotorreducción de Cr(VI) empleando diferente dosis de G/BiV. $C_{-30} = 20$ mg/L, pH = 2, AT/Cr(VI) = 3/1	86
Tabla 8.10 C_0 , $\%Ads_{Cr(VI)}$, $\%X_{Cr(VI)}$, k_I , R^2 y $\%Desv.$ obtenidos para la fotorreducción de Cr(VI) a diferentes concentraciones de Cr(VI). Dosis de NE=50/100 mg/mL C_{-30} . pH = 2, AT/Cr(VI) = 3/1.	87
Tabla 8.11 C_0 , $\%Ads_{Cr(VI)}$, $\%X_{Cr(VI)}$, k_I , R^2 y $\%Desv.$ obtenidos para la fotorreducción de Cr(VI) al capturar las especies activas. $m_{AT} = 17.4$ mg, $m_{K_2S_2O_8} = 1$ g, $V_{IPA} = 0.2$ mL, $m_{p-bq} = 0.1$ mg. Dosis de NE=50/100 mg/mL, $C_{-30}=20$ mg/L, AT/Cr(VI)=3/1, pH=2.	89
Tabla 8.12 C_0 , $\%Ads_{Cr(VI)}$, $\%X_{Cr(VI)}$, k_I , R^2 y $\%Desv.$ obtenidos para la fotorreducción de Cr(VI) empleando G/BiV. Efecto del pH de la solución en la actividad fotocatalítica. Dosis de NE=50/100 mg/mL, $C_{-30}=20$ mg/L, AT/Cr(VI)=3/1.	90

Tabla 8.13 Datos de volumen de AgNO_3 gastado en la determinación de capacidad de intercambio aniónico. 92

Tabla 8.14 C_0 , $\% \text{Ads}_{\text{Cr(VI)}}$, $\% X_{\text{Cr(VI)}}$, k_t , R^2 y $\% \text{Desv.}$ obtenidos para la fotorreducción de Cr(VI) empleando G/BiV. Efecto de la temperatura en la actividad fotocatalítica. 93

Tabla 8.15 C_0 , $\% \text{Ads}_{\text{Cr(VI)}}$, $\% X_{\text{Cr(VI)}}$, k_t , R^2 y $\% \text{Desv.}$ obtenidos para la fotorreducción de Cr(VI) empleando G/BiV con grafeno funcionalizado. $\text{pH} = 2$, $C_{-30} = 20 \text{ mg/L}$, Dosis de NE=50/100 mg/mL, AT/Cr(VI)=3/1 = 50 mg. 94

Tabla 8.16 Concentración de sitios ácidos en la superficie del grafeno funcionalizado con AC. 95

Tabla 8.17 C_0 , $\% \text{Ads}_{\text{Cr(VI)}}$, $\% X_{\text{Cr(VI)}}$, k_t , R^2 y $\% \text{Desv.}$ obtenidos para la fotorreducción de Cr(VI) empleando G/BiV. Efecto de los ciclos de reúso. Dosis de NE=50/100 mg/mL, $C_{-30}=20 \text{ mg/L}$, AT/Cr(VI)=3/1, $\text{pH}=2$. 97

Tabla 8.18 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) a Cr(III) con G/BiV (Dosis de NE= 50/100 mg/mL, $C_{-30} = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 2$, AT/Cr(VI) = 3/1). Los datos representan el promedio de un par de experimentos para la determinación de Cr total por AA y Cr(VI) por UV-Vis. 101

Tabla A1 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre BiW (m = 100 mg, $\text{pH} = 2$). 117

Tabla A2 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre BiV (m = 100 mg, $\text{pH} = 2$). 117

Tabla A3 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre BiW/BiV (m = 100 mg, $\text{pH} = 2$). 117

Tabla A4 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiW (m = 100 mg, $\text{pH} = 2$). 118

Tabla A5 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 100 mg, $\text{pH} = 2$). 118

Tabla A6 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiW/BiV (m = 100 mg, $\text{pH} = 2$). 118

Tabla A7 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 100 mg, $\text{pH} = 2$, AC/Cr(VI) = 3/1). Efecto de la relación molar de AC. 119

Tabla A8 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 100 mg, pH = 2, AC/Cr(VI) = 2/1). Efecto de la relación molar de AC.	119
Tabla A9 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 100 mg, pH = 2, AC/Cr(VI) = 1/1). Efecto de la relación molar de AC.	119
Tabla A10 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 100 mg, pH = 2, EDTA-Na ₂ /Cr(VI) = 3/1). Efecto de la especie secuestrante de huecos.	120
Tabla A11 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 100 mg, pH = 2, OS/Cr(VI) = 3/1). Efecto de la especie secuestrante de huecos.	120
Tabla A12 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 100 mg, pH = 2, AT/Cr(VI) = 3/1). Efecto de la especie secuestrante de huecos.	121
Tabla A13 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (dosis 50/100 mg/mL pH = 2, AT/Cr(VI) = 3/1). Efecto de la dosis de NE.	121
Tabla A14 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (dosis = 25/100 mg/mL, pH = 2, AT/Cr(VI) = 3/1). Efecto de la dosis de NE.	121
Tabla A15 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 50 mg, AT/Cr(VI) = 3/1, C ₋₃₀ = 30 mg/L). Efecto de la concentración inicial de Cr(VI).	122
Tabla A16 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 50 mg, AT/Cr(VI) = 3/1, C ₋₃₀ = 40 mg/L). Efecto de la concentración inicial de Cr(VI).	122
Tabla A17 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 50 mg, C ₋₃₀ = 20 mg/L, V _{IPA} = 0.2 mL). Efecto de captura de •OH ⁻ .	122
Tabla A18 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 50 mg, C ₋₃₀ = 20 mg/L, m _{K₂S₂O₈} = 1 g). Efecto de captura de e ⁻ .	123
Tabla A19 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 50 mg, C ₋₃₀ = 20 mg/L, m _{p-bq} = 0.1 mg). Efecto de captura de •O ₂ ⁻ .	123

Tabla A20 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 50 mg, C ₋₃₀ = 20 mg/L, pH=3). Efecto del pH de la solución.	123
Tabla A21 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 50 mg, C ₋₃₀ = 20 mg/L, pH=4). Efecto del pH de la solución.	124
Tabla A22 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 50 mg, C ₋₃₀ = 20 mg/L, pH=2, T=35 °C). Efecto de la temperatura de la solución.	124
Tabla A23 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 50 mg, C ₋₃₀ = 20 mg/L, pH=2, T=45 °C). Efecto de la temperatura de la solución.	124
Tabla A24 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV funcionalizado con AC 0.1 M (m = 50 mg, C ₋₃₀ = 20 mg/L, pH=2). Efecto de los sitios ácidos del grafeno.	125
Tabla A25 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV funcionalizado con AC 0.2 M (m = 50 mg, C ₋₃₀ = 20 mg/L, pH=2). Efecto de los sitios ácidos del grafeno.	125
Tabla A26 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV reacondicionado (m = 50 mg, C ₋₃₀ = 20 mg/L, pH=2). Efecto del segundo ciclo de reúso (C2).	125
Tabla A27 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV reacondicionado (m = 50 mg, C ₋₃₀ = 20 mg/L, pH=2). Efecto del tercer ciclo de reúso (C3).	126
Tabla A28 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) con G/BiV (m = 50 mg, C ₋₃₀ = 20 mg/L, AT/Cr(VI) = 3/1). Experimento 1 para determinación de Cr total por AA y Cr(VI) UV-Vis.	126
Tabla A29 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) con G/BiV (m = 50 mg, C ₋₃₀ = 20 mg/L, AT/Cr(VI) = 3/1). Experimento 2 para determinación de Cr total por AA y Cr(VI) UV-Vis.	126
Tabla A30 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI). (C ₋₃₀ = 20 mg/L, pH=2). Experimento de control sin NE ni secuestrante de huecos (Sólo Cr(VI)) para 30 min de irradiación.	126

Tabla A31 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI). ($C_{-30} = 20$ mg/L, pH=2). Experimento de control sin secuestrante de huecos (Sólo NE y Cr(VI)) para 20 min de irradiación. **127**

Tabla A32 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI). ($C_{-30} = 20$ mg/L, pH=2). Experimento de control sin NE (Sólo AT y Cr(VI)) para 10 min de irradiación. **127**

Tabla A33 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI). ($C_{-30} = 20$ mg/L, pH=2). Experimento de control sin NE ni secuestrante de huecos (Sólo Cr(VI)) para 15 min de irradiación. **127**

Tabla A34 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI). ($C_{-30} = 20$ mg/L, pH=2). Experimento de control sin secuestrante de huecos (Sólo NE y Cr(VI)) para 15 min de irradiación. **128**

Tabla A35 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI). ($C_{-30} = 20$ mg/L, pH=2). Experimento de control sin G/BiV (Sólo AT y Cr(VI)) para 15 min de irradiación. **128**

Tabla B1 Datos experimentales de la curva de calibración para la determinación de Cr(VI) a pH = 2. **128**

Tabla B2 Datos experimentales de la curva de calibración para la determinación de Cr(VI) a pH = 3. **128**

Tabla B3 Datos experimentales de la curva de calibración para la determinación de Cr(VI) a pH = 4. **128**

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama de Pourbaix para el sistema cromo-agua a 25 °C.	13
Figura 5.1 Sistema fotocatalítico empleado para la reducción de Cr(VI).	32
Figura 6.1 Curva de calibración obtenida para la determinación de Cr total por espectroscopia de AA.	47
Figura 8.1 Difractogramas de rayos-X de las NEs puras (a) y las NEs con grafeno (b).	60
Figura 8.2 Región 100-1000 nm de los espectros Raman de las NEs (a); y región 1000-1700 nm de las G/NEs (b).	62
Figura 8.3 Fotomicrografías SEM de G/BiV obtenidas mediante el detector de electrones secundarios, SEI, (a-c) y el detector de electrones retrodispersados, BEC, (d-f).	66
Figura 8.4 Microanálisis EDX del BiV (a) y G (b) de la muestra G/BiV; BiW (c) y BiV (d) del BiW/BiV; BiW (e) y ecografeno (f) del G/BiW/BiV.	67
Figura 8.5 Fotomicrografías SEM de BiW/BiV (a-c) y G/BiW/BiV (d-f). Las imágenes (a-e) fueron adquiridas con el detector SEI, mientras que la (f) con BEC.	68
Figura 8.6 Espectros UV-Vis de absorbancia difusa (a) y el Eg experimental (b) de las NEs.	69
Figura 8.7 Distribución de cargas superficiales de las NEs puras (a) y las NEs decoradas con grafeno (b).	71
Figura 8.8 Diagrama de especiación del Cr(VI) en solución acuosa en intervalo de pH 0 a 14.	71
Figura 8.9 Espectros de fotoluminiscencia (emisión) para las NEs puras (a) y las G/NEs (b). Longitud de onda de excitación: 375 nm.	73
Figura 8.10 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K sobre las NEs sintetizadas.	75
Figura 8.11 Porcentaje del volumen total acumulado, a) y distribución del tamaño de poro, b) de las NEs.	77

Figura 8.12 Curvas de decaimiento de la concentración adimensional (C/C_0) de Cr(VI) con el uso de las NEs BiW, BiV y BiW/BiV (a) y los espectros UV-Vis de la fotoreducción de Cr(VI) a diferentes tiempos de irradiación empleando BiW/BiV (b). Las líneas discontinuas en (a) representan el ajuste al modelo cinético de primer orden, Ec. (3.1). **78**

Figura 8.13 Curvas de decaimiento de la concentración adimensional (C/C_0) de Cr(VI) con el uso de G/BiW, G/BiV y G/BiW/BiV (a) y los espectros UV-Vis de la fotorreducción de Cr(VI) a diferentes tiempos de irradiación empleando G/BiV (b). Las líneas discontinuas en (a) representan el ajuste al modelo cinético de primer orden, Ec. (6.14). Dosis de NE=100/100 mg/mL. **80**

Figura 8.14 Curvas de decaimiento de la concentración adimensional (C/C_0) de Cr(VI) con el uso de G/BiV. Efecto de la relación molar de AC/Cr(VI). **81**

Figura 8.15 Curvas de decaimiento de la concentración adimensional (C/C_0) de Cr(VI) con el uso de G/BiV. Efecto del tipo de secuestrante de h^+ . **83**

Figura 8.16 Curvas de decaimiento de la concentración adimensional (C/C_0) de Cr(VI) con el uso de diferente dosis (masa/volumen) de G/BiV (a) y los espectros UV-Vis de la fotorreducción de Cr(VI) a diferentes tiempos de irradiación con 50/100 mg/mL de G/BiV (b). **85**

Figura 8.17 Curvas de decaimiento de la concentración adimensional (C/C_0) de Cr(VI) con el uso de G/BiV. Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) en solución. **87**

Figura 8.18 Curvas de decaimiento de C/C_0 de Cr(VI) con el uso de G/BiV al capturar las especies activas del sistema: $K_2S_2O_8$ captura e^- ; IPA captura $\bullet OH$. Blanco se refiere al experimento sin añadir NE ni secuestrante. **88**

Figura 8.19 Curvas de decaimiento de C/C_0 de Cr(VI) empleando G/BiV. Efecto del pH en la actividad fotocatalítica. **90**

Figura 8.20 Curvas de decaimiento de C/C_0 de Cr(VI) con el uso de G/BiV a diferentes temperaturas de la solución. Dosis de NE=50/100 mg/mL, $C_{-30} = 20$ mg/L, AT/Cr(VI)=3/1, pH = 2. **92**

Figura 8.21 Curvas de decaimiento de C/C_0 de G/BiV con grafeno funcionalizado con ácido cítrico 0.1 y 0.2 M. **94**

Figura 8.22 Distribución de cargas superficiales del G/BiV y G/BiV funcionalizado con AC 0.2 M.	96
Figura 8.23 Actividad fotocatalítica del G/BiV sujeto a ciclos de reúso en la reducción de Cr(VI).	97
Figura 8.24 Espectros FTIR del $K_2Cr_2O_7$, G/BiV, G/BiV-Cr(VI), G/BiV C-3 [(a)] y del ecografeno [(b)].	98
Figura 8.25 Espectros Raman de G/BiV y G/BiV C3 (a); Modos D y G de G/BiV y G/BiV C3 (b).	100
Figura B1 Curva de calibración para la determinación de Cr(VI) a pH 2.	129
Figura B2 Curva de calibración para la determinación de Cr(VI) a pH 3.	129
Figura B3 Curva de calibración para la determinación de Cr(VI) a pH 4.	130

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua con Cr(VI) es una problemática que afecta la calidad de vida en países principalmente en vías de desarrollo. El Cr(VI) es considerado como un agente carcinógeno y mutagénico, además de ser soluble en el agua, medio en donde presenta una alta movilidad, que le permite filtrarse a través de la cadena alimenticia hasta ser ingerida por el ser humano. Las principales actividades antropogénicas causantes de esta problemática son las industrias de galvanizado electroquímico, curtido de pieles, tratamiento de madera y fabricación de pinturas y pigmentos. Debido a esto, existe una diversidad de tecnologías para remover el Cr(VI) de soluciones acuosas, la más aplicada trata la reducción a su especie menos tóxica, Cr(III), mediante la adición de agentes químicos; sin embargo, una desventaja de la precipitación química radica en la generación de residuos con alto contenido de azufre. La fotocatalisis heterogénea se presenta como una tecnología alternativa novedosa, eficiente y responsable con el medio ambiente capaz de degradar contaminantes orgánicos y reducir iones de metales pesados en solución acuosa, además, es posible el uso de luz solar que le confiere la característica de sustentabilidad. Esta tecnología es un proceso avanzado de oxidación que utiliza fotones de luz para activar partículas semiconductoras que actúan como fotocatalizadores, propiciando la generación de especies oxidantes y reductoras en sus bandas de valencia y conducción, respectivamente, con capacidad de remover especies tóxicas.

Convencionalmente, el fotocatalizador empleado en estos procesos es el TiO_2 ; sin embargo, para aprovechar la luz visible es necesario el diseño de materiales con una brecha de banda (E_g) más baja. Debido a esto, las investigaciones sobre fotocatalizadores basados en óxidos de bismuto resultan especialmente interesantes, ya que estos compuestos además de poseer E_g más bajas ($E_g < 3.0$ eV, mientras que en el TiO_2 $E_g \approx 3.2$ eV), producto del orbital $6s$ del bismuto, ofrecen una variedad de morfologías que pueden obtenerse a través de diferentes rutas, como síntesis hidrotérmal y solvotérmal, sol-gel, coprecipitación, etc. Entre estas, la síntesis hidrotérmal resulta muy práctica, puesto que el medio de reacción es agua y permite la obtención de estructuras altamente cristalinas, de alta pureza y, además, mediante la adición de un agente tensoactivo es posible disminuir la velocidad de crecimiento de los cristales, controlando la estructura cristalina y, por ende, la morfología de las partículas.

Entre los semiconductores basados en óxidos de bismuto recibe especial atención el tungstato de bismuto (Bi_2WO_6), ya que ha demostrado una buena fotoactividad y capacidad de eliminar diversos contaminantes en solución acuosa, siendo un fotocatalizador muy estable, debido a su estructura laminar de tipo “sándwich” conformada por capas de iones $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ intercaladas con capas de iones $[\text{WO}_4]^{2-}$ (Elaoui et al., 2023), además de que no presenta polimorfismo, por lo que su obtención es relativamente sencilla. Aunado a lo anterior, su E_g de 2.79 eV permite su uso en reacciones inducidas con luz visible. Por otra parte, el vanadato de bismuto (BiVO_4) es un fotocatalizador ampliamente investigado, ya que posee cualidades prometedoras como alta estabilidad química y conductividad iónica, que lo hacen un buen candidato para catalizar reacciones con luz visible al tener un E_g de 2.4 eV. Pese a que este material presenta polimorfismo, la fase monoclinica scheelita ($m\text{-BiVO}_4$) es más activa y preferida en fotocatalisis. Sin duda, estos fotocatalizadores resultan prometedores, debido a las cualidades mencionadas; no obstante, una deficiencia radica en su bajo desempeño cuando se emplean por sí solos, producto de una corta vida útil o la recombinación de las especies fotogeneradas.

Una técnica viable para mejorar el desempeño de ambos fotocatalizadores es el acoplamiento, conformación de una heterojunta, que promueve la transferencia de las especies fotogeneradas entre ambos semiconductores, gracias a una diferencia de potenciales entre sus bandas de valencia y conducción, lo que alarga la vida media de las especies fotogeneradas y aumenta su actividad fotocatalítica. Además del diseño de heterojuntas, la incorporación de grafeno es otra alternativa para mejorar el desempeño fotocatalítico, debido a sus propiedades electrónicas, que permite mejorar el flujo de las especies portadoras de carga entre ambos semiconductores, logrando así una separación más eficiente entre electrones y huecos.

En este estudio se aborda la síntesis verde vía hidrotermal de nanoestructuras (NEs) de BiVO_4 , Bi_2WO_6 y una heterojunta $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiVO}_4$ asistida con CTAB como agente de control morfológico, además de su decoración con grafeno para intensificar la actividad fotocatalítica. Las NEs se emplearon en la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en solución acuosa vía fotocatalisis heterogénea, donde se estudió detalladamente el efecto de diversas variables de proceso en la eficiencia de fotorreducción de las NEs. Cabe mencionar, que este es el

primer trabajo que emplea heterouniones del tipo BiV/BiW en la reducción a Cr(III) y de los escasos que usan un LED visible de baja potencia para inducir el proceso fotocatalítico.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1 Problemática de contaminación del agua

A medida que la población mundial crece, las ciudades han tenido que adaptarse a este desarrollo con la industrialización y modernización de las urbes. Este fenómeno hace que el acceso a los recursos naturales se vea cada vez más limitado, problema que afecta principalmente a los países en vías de desarrollo. Uno de los recursos que se ven más afectados es el agua potable, cuyas principales fuentes son las aguas subterráneas y las superficiales. Esta última la conforman ríos, lagos y arroyos, los cuales se ven afectados por desechos tóxicos derivados de las actividades antropogénicas; sin embargo, no están exentas de esta realidad las fuentes de agua subterránea, ya que, desde hace algunas décadas, también se ven perjudicadas por la contaminación a causa de fuentes naturales o antropogénicas (Shukla, 2020).

Entre los contaminantes originados por actividades humanas que comúnmente afectan la calidad del agua destacan algunas sustancias orgánicas como los fármacos. Estos son un tipo de contaminantes sintéticos que se consideran emergentes, pues a pesar de que su descarga al ambiente data de hace casi un siglo, no habían sido identificados hasta hace algunas décadas gracias al desarrollo de nuevos métodos de detección. Debido a esto, su presencia en aguas de uso humano no es monitoreada ni controlada regularmente por los programas internacionales. Además, su destino, comportamiento e impacto toxicológico no están bien documentados (Geissen et al. 2015).

Las principales fuentes de contaminantes de compuestos farmacéuticos en cuerpos de agua son las descargas de aguas residuales provenientes de la industria farmacéutica y descargas domésticas y hospitalarias contaminadas con materia excretada por pacientes o personas en tratamiento médico, debido a que solo una parte de la dosis de fármacos ingerida es metabolizada y el resto es excretada a través de las heces fecales. Las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas residuales a menudo no son muy efectivas para remover este tipo de contaminantes y, en algunos países en vías de desarrollo, las plantas de tratamiento solo llegan hasta el tratamiento secundario, vertiendo los efluentes directa o indirectamente en cuerpos de agua (Ranjan et al. 2022). Cabe destacar que, entre estos contaminantes, la categoría que más se observa corresponde a los antibióticos, los cuales

representan 27.5 % de los fármacos detectados y cuantificados en aguas residuales. En esta categoría, los más comúnmente encontrados son doxiciclina, sulfadimetoxina, ácido salicílico y tetraciclina (Lozano et al. 2022).

2.2 Metales pesados

Otro tipo de contaminantes, cuyo comportamiento e impactos en la salud, a diferencia de los fármacos, se encuentra más ampliamente estudiado son los metales pesados. La presencia de estos agentes inorgánicos se puede deber a procesos naturales, o bien, a actividades industriales. Estos contaminantes son muy persistentes, pues su descomposición no ocurre fácilmente, además de ser altamente tóxicos. Su transporte se puede dar por aire, suelo y agua, siendo alta la probabilidad de ser ingeridos por animales, concentrándose en su organismo y pasando a través de la cadena alimenticia, hasta llegar al ser humano (Qin y Tao, 2022).

El término “metal pesado” es usado para referirse a los metales de densidad mayor a 5 g/cm^3 (Fulke et al., 2020). Estos son elementos que tienen buena capacidad para conducir calor y electricidad, además de que son dúctiles y maleables, cualidades que los hacen materiales útiles para el ser humano e impulsores de la economía. La gran mayoría de los metales se dan de manera natural en los ecosistemas, formando parte de los suelos, rocas, e incluso, en concentraciones muy elevadas, en formaciones geológicas ricas en minerales. Estos son arrastrados por procesos naturales a los océanos, en donde se encuentran en muy bajas concentraciones. La abundancia y distribución de estos elementos en los ecosistemas acuáticos están determinadas por su solubilidad y participación en procesos abióticos y bióticos, pues algunos son esenciales para la vida en cantidades pequeñas (Reichelt-Brushett, 2022). Sin embargo, este balance establecido naturalmente es alterado por las actividades antropogénicas, que ocasionan un aumento en las concentraciones de metales pesados en el agua. Un estudio de Salam y colaboradores en el 2021 reportó que las actividades antropogénicas han superado a las fuentes naturales en cuanto a la concentración de metales pesados en el agua (Salam et al. 2021).

Entre los metales que representan preocupación ambiental se encuentra el aluminio (Al), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), molibdeno (Mo), cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb) y algunos metaloides como boro (B) y arsénico (As). Estos se pueden encontrar en aguas residuales en

forma de metales elementales (Cd, Ni, Hg, Pb), o bien, en forma de iones poliatómicos (As, Cr, Al). De cualquier forma, su presencia en aguas destinadas para consumo humano es un riesgo para la salud y una problemática de importancia global.

2.2.1 Cromo

El cromo (Cr) es un metal de transición, perteneciente al grupo 6 de la tabla periódica, que puede estar presente en aguas residuales conexas a plantas industriales. Este es un producto residual de procesos como el galvanizado, donde se emplea en forma de ácido crómico (H_2CrO_4) para baños de cromo con la finalidad de otorgar un acabado cromado a piezas metálicas. En la tenería, el “curtido al cromo” con sulfato crómico es una técnica ampliamente utilizada para conservar las pieles, evitando su putrefacción. En el tratamiento de madera se emplea como cobre-arsénico-cromático (CCA) a altas presiones para preservarla y evitar su ataque por microorganismos. En la manufactura de pigmentos, los cromatos son comercializados como pinturas por sus colores encendidos, un ejemplo es el amarillo de cromo, cuya fórmula química es $PbCrO_4$. Los residuos generados por estas actividades industriales son los principales factores antropogénicos causantes de la contaminación de mantos acuíferos con cromo.

El cromo se puede encontrar en aguas residuales principalmente en dos estados de oxidación más estables: +3 [Cr(III)] y +6 [Cr(VI)]. El primero, no representa un peligro de toxicidad y, al contrario, resulta esencial en los mamíferos para el metabolismo de la glucosa, lípidos y proteínas; sin embargo, a dosis elevadas puede ser tóxico (Nayak et al. 2021). A diferencia del cromo trivalente, el Cr(VI), siendo muchas veces más tóxico, tiene un nivel máximo permisible de 50 $\mu g/L$ establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y que se cumple en la mayoría de los países. En México, este límite es monitoreado por la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) según la Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-127-SSA1-2017, la cual establece un límite máximo permisible de cromo hexavalente de 50 $\mu g/L$ en agua de consumo humano.

Esto se debe, entre otras cosas, a que a diferencia del Cr(III), el Cr(VI) presenta una elevada solubilidad y movilidad en soluciones acuosas, además de que es capaz de penetrar las membranas celulares de 500 a 1000 veces más fácil que el cromo trivalente, lo que facilita su ingesta a través de la cadena alimenticia (Anjum et al. 2023). En este estado de oxidación, el Cr representa un peligro para los seres vivos, puesto que el consumo o contacto de agua

contaminada con Cr(VI) puede causar afecciones a varios órganos como los riñones, hígado y ojos, así como también al sistema respiratorio y la piel. Además, se cree que puede causar mutaciones genéticas, aún en microconcentraciones, por lo que su peligrosidad como agente carcinógeno vuelve de vital importancia la regulación de los niveles de Cr(VI) en aguas potables mediante métodos que permitan su eliminación, o bien, la reducción a su estado menos tóxico.

2.3 Métodos de eliminación de Cr(VI) en solución acuosa

El Cr(VI) se encuentra en soluciones acuosas en forma de aniones poliatómicos. La especie que se presenta depende del pH del medio, con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y HCrO_4^- predominando en soluciones ácidas, mientras que a pH básico el Cr se presenta exclusivamente como CrO_4^{2-} . Sin embargo, todas estas especies son solubles en agua, por lo que no es posible llevar a cabo una precipitación directa, lo que dificulta su separación. Debido a esto, se han estudiado diversas tecnologías para efectuar su reducción y separación.

Existen diversos métodos para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con Cr(VI). En este ámbito, cabe mencionar algunos procesos fisicoquímicos como la precipitación química, separación con membranas, intercambio iónico y adsorción, además de métodos electroquímicos, como electrocoagulación y precipitación electroquímica.

La forma más empleada en el ámbito industrial para reducir la concentración de Cr(VI) en sus efluentes consiste en la reducción a Cr(III) mediante la adición de agentes químicos y, posteriormente, la precipitación en forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ con NaOH, ya que es insoluble en agua. En esta ruta, la reducción de Cr(VI) a Cr(III) se lleva a cabo con compuestos de azufre o con sales de hierro. La ruta con compuestos azufrados requiere la adición de bisulfito de sodio y ácido sulfúrico en exceso para la reducción a Cr(III). Por otra parte, la reducción con sales de hierro se efectúa en condiciones ácidas y se emplean cloruro de hierro y sulfato de hierro como agentes reductores, seguido de la precipitación de Cr(III) con un álcali (Kumar et al. 2021). A pesar de ser una tecnología simple y efectiva, una desventaja de la precipitación química es la contaminación secundaria por la generación de residuos.

Otra de las tecnologías para la reducción de cromo es el método de reducción electroquímica. Este consiste en un paso de electrocoagulación, en donde se generan agentes que neutralizan la carga eléctrica del contaminante. Estos agentes son electrones generados

por la oxidación del ánodo, que suele ser de hierro o aluminio. Mediante un paso de electrofloculación, se logra la flotación de agregados de cromo reducido en forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Una de las ventajas que ofrece esta ruta, es que los agentes reductores son electrones, por lo que es un método responsable con el medio ambiente; sin embargo, se tiene la desventaja de que este método a pH muy bajo favorece la reducción del Cr(VI) por los iones de hierro o aluminio, condiciones en las que no se efectúa la precipitación del $\text{Cr}(\text{OH})_3$, siendo necesaria la adición de agentes químicos para modificar el pH (Yao et al., 2020).

Una técnica que data de hace más de 100 años es la purificación de agua mediante intercambio iónico. El uso de esta tecnología se ha extendido para remover las sales solubilizadas del agua a gran escala. Funciona empleando un material sólido insoluble e inmóvil, generalmente resinas, las cuales tienen iones de carga similar al contaminante ligados a ella. Estos iones son intercambiados por los iones del contaminante en la solución electrolítica, manteniéndose la electroneutralidad de la solución. Cabe destacar que, esta técnica se ha estudiado más para remover iones de Cr(III), los cuales se extraen de las resinas mediante lavados (Peng y Guo, 2020). Entre los materiales preferidos para esta técnica destacan algunas zeolitas, hidróxidos dobles laminares y resinas de polímeros sintéticos de elevada área específica. Con esta tecnología es posible conseguir eficiencias superiores al 90 % en eliminación de Cr(III); sin embargo, esto depende en gran medida de la estructura de las resinas y las características de la solución electrolítica.

2.3.1 Adsorción

Al hablar de métodos para la remoción de Cr(VI) en solución acuosa es conveniente abordar la adsorción, que representa una tecnología ampliamente utilizada en el tratamiento de aguas residuales para remover contaminantes de diversa naturaleza, debido a su alta eficiencia, bajo costo y relativa facilidad de manejo. Además, dado que la mayoría de los procesos de adsorción en el ámbito de tratamiento de aguas residuales son procesos físicos (fisisorción), no hay formación de subproductos tóxicos (Radovic et al. 2023).

Este fenómeno involucra la transferencia de masa de un soluto desde una fase líquida hasta un sólido, conocido como adsorbente. Por su parte, el soluto recibe el nombre de adsorbato una vez que se halla adsorbido sobre la superficie del adsorbente. El adsorbato, en fase líquida o gaseosa, entra en contacto con el sólido adsorbente y se adhiere a la superficie de éste mediante fuerzas físicas. Este tipo de adsorción, denominado fisisorción, no implica

un intercambio de electrones y, por tanto, es un fenómeno reversible (Fiyadh et al. 2021). Es importante destacar que, a diferencia de la absorción, la cual es un fenómeno físico que implica la difusión de masa de uno o más componentes de una mezcla gaseosa en el volumen de una sustancia en estado líquido, la adsorción es un fenómeno que ocurre solamente en la superficie del adsorbente y no en su volumen.

En años recientes, con el objetivo de remover Cr(VI) de aguas residuales se han empleado diferentes materiales adsorbentes como carbones activados, materiales mesoporosos, óxidos metálicos, bioadsorbentes, polímeros, zeolitas, etcétera. Debido a la naturaleza del presente estudio, el enfoque se limitará en la adsorción de cromo sobre óxidos metálicos.

Óxidos de metales como Fe, Al, Mn, Ti y Zn se han probado como buenos adsorbentes de Cr(VI) gracias a su alta área superficial, estructura porosa y carga superficial variable; sin embargo, la adsorción de Cr(VI) está condicionada por algunos factores. La adsorción de Cr(VI) en óxidos metálicos se ve inhibida con el aumento del pH de la solución, lo cual se debe al cambio en las interacciones electrostáticas entre los iones metálicos y la superficie del material (Islam et al. 2019). A pH ácido predominan los aniones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y HCrO_4^- en solución, los cuales son las principales especies en las que se encuentra el Cr(VI). Por otro lado, la distribución de carga superficial en este tipo de materiales indica que a pH ácido la superficie del material es positiva, por lo que en soluciones de pH menos ácido la carga superficial del material es negativa y repelería los aniones de Cr(VI), para el caso en que la adsorción se realice por interacciones electrostáticas atractivas.

Otra de las variables que se deben controlar para evitar efectos adversos sobre la adsorción de Cr(VI) es la concentración inicial de la solución. Mientras mayor sea la cantidad de aniones de Cr(VI) en la solución, menor será la adsorción porque habrá más competencia por los sitios activos (Anjum et al. 2023). Diversos autores han reportado que al adsorber Cr(VI) sobre óxidos metálicos la adsorción suele ser rápida en los primeros minutos y después 30 o 60 min se alcanza el equilibrio de adsorción (Quiman et al. 2022).

2.3.2 Fotocatálisis heterogénea

Una tecnología para la eliminación de contaminantes en solución que se considera más avanzada, que las mencionadas hasta ahora, es la fotocatálisis heterogénea. Se trata de un proceso avanzado de oxidación (PAO), el cual normalmente es aplicado a la oxidación de

contaminantes orgánicos, como fármacos y colorantes, con el objetivo de degradarlos; sin embargo, como todo proceso de oxidación, también implica la reducción simultánea de especies inorgánicas en solución, por lo que también es posible llevar a cabo la reducción de iones de metales pesados mediante esta técnica. Entre los contaminantes orgánicos que se pueden degradar a través de la fotocatalisis heterogénea se encuentran los fármacos como metronidazol, ciprofloxacina, diclofenaco y tetraciclina, además de colorantes como rodamina B, azul de metileno, naranja de metilo y cristal violeta. En el caso de contaminantes inorgánicos, se pueden mencionar los iones de metales pesados como Cr, Pb y Hg (Barrera-Díaz et al., 2012).

En la fotocatalisis homogénea, tanto los contaminantes como los fotocatalizadores están en la misma fase. Por su parte, en la fotocatalisis heterogénea, normalmente los contaminantes se encuentran en fase líquida, mientras que el material catalítico es un sólido que debe tener carácter semiconductor. Cuando es irradiado con luz en el espectro UV o visible, este semiconductor tiene la cualidad de generar especies oxidantes muy potentes, principalmente radicales $\bullet\text{OH}^-$, los cuales son capaces de degradar a los contaminantes orgánicos, en tanto que, la reducción de iones metálicos ocurre paralelamente por conducto de las especies reductoras fotogeneradas: electrones y radicales superóxido (Xie et al. 2006). Cabe destacar el papel de la adsorción en la eliminación de contaminantes por esta ruta, ya que la etapa que antecede a la fotocatalisis heterogénea es el transporte de los contaminantes desde la solución hasta la superficie del fotocatalizador. Por lo que es importante que exista una interacción atractiva entre los iones metálicos en solución y la superficie del fotocatalizador para obtener altas eficiencias de reducción fotocatalítica.

Las ventajas que ofrece la fotocatalisis heterogénea es una baja producción de contaminantes secundarios, tiempos de reacción relativamente cortos y, en el mejor de los casos, la mineralización completa de los contaminantes, o bien, la capacidad de reducir metales a estados de oxidación menos tóxicos. Además, la posibilidad de llevar a cabo la remoción de contaminantes aprovechando la luz solar la hace una tecnología verde, sostenible, sustentable y atractiva para el tratamiento de aguas residuales.

2.4 Fundamentos de la fotocatalisis heterogénea

2.4.1 Teoría de bandas en semiconductores

Para comprender el mecanismo de la fotocatalisis heterogénea se debe abordar, en primer lugar, la teoría de bandas de un semiconductor. Todos los sólidos poseen bandas formadas por los orbitales energéticos de los átomos que lo conforman, que dan lugar a la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC). La BV está formada por los orbitales enlazantes, es decir, los de menor energía, y la BC, compuesta por los orbitales antienlazantes, los cuales representan estados de mayor energía. Dado que los electrones tienden a ocupar los estados de menor energía con el objetivo de conseguir la estabilidad del sistema, la BV se encuentra ocupada por los electrones de valencia, mientras que la BC permanece desocupada. La parte superior de la BV y la parte inferior de la BC están separadas por una brecha energética, E_g , que es la diferencia de energía entre ambas bandas y en donde no hay estados energéticos disponibles que puedan ocupar los electrones. Esta E_g es muy grande en materiales aislantes, lo que hace muy difícil que los electrones en la BV ocupen los estados disponibles en la BC, imposibilitando la conducción de energía. En contraste, la E_g de los metales es prácticamente inexistente, sobreponiéndose la BV con la BC y permitiendo el paso libre de electrones entre ambas bandas, por lo que estos materiales son excelentes conductores. Los semiconductores exhiben un comportamiento intermedio entre los aislantes y conductores, pues su E_g es lo suficientemente estrecha para que los electrones que ocupan los estados de menor energía puedan tomar posesión de los estados energéticos mayores de la banda de conducción cuando se excitan vía alguna energía externa como calor, potencial eléctrico o fotones de luz (Evstigneev 2022).

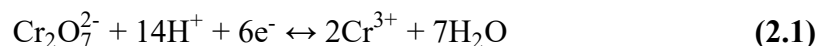
Cuando la estructura de un semiconductor se compone de un único tipo de átomos, se dice que es intrínseco, ya que sus propiedades están determinadas por su propia estructura. Sus átomos se encuentran unidos por enlaces covalentes y dispuestos en poliedros de coordinación tetraédricos. Normalmente, los semiconductores intrínsecos puros a temperatura ambiente se comportan como aislantes, es decir, el número de electrones y huecos es el mismo, no obstante, algunos electrones pueden excitarse y ocupar la banda de conducción. Por su parte, los semiconductores extrínsecos incluyen en su estructura algún tipo de impureza (o dopante), es decir, átomos de otros elementos pentavalentes o trivalentes. Esto permite un proceso de dopaje que se puede dar de dos modos diferentes. Los

semiconductores extrínsecos *tipo n* se hallan dopados con átomos de un elemento pentavalente capaz de donar electrones. Estos electrones externos se vinculan débilmente a los átomos del semiconductor, aumentando el número de electrones disponibles y facilitando la transmisión de la corriente eléctrica. Como los electrones superan el número de huecos en un semiconductor *tipo n*, se denominan portadores mayoritarios, mientras que los huecos son los portadores minoritarios. En contraste, en los semiconductores extrínsecos *tipo p*, los portadores de carga minoritarios son los electrones y los mayoritarios los huecos, ya que en su estructura se encuentran impurezas de átomos trivalentes que actúan como aceptores de electrones. El semiconductor, al ceder electrones al átomo externo, genera espacios libres o huecos, los cuales sirven para facilitar el paso de corriente (Grundmann 2016).

2.4.2 Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea

Habiendo descrito la teoría detrás de las bandas de valencia y de conducción en semiconductores, es preciso aplicarla para entender cómo funciona la fotocatalisis heterogénea. Cuando un fotocatalizador, el cual tiene carácter de semiconductor, es irradiado con energía lumínica los electrones en la BV captan parte de la energía proveniente de los fotones y se excitan, sin embargo, se deben cumplir algunas condiciones previas para que ocurra la reacción. Primero, la energía de los fotones incidentes debe ser mayor o igual al E_g del fotocatalizador para que éste pueda absorber la radiación. En segunda instancia, el nivel mínimo de la BC debe ser más negativo que el potencial electroquímico de las reacciones. De manera análoga, el nivel máximo de la BV debe ser más positivo que el potencial de degradación o reducción del contaminante para que se propicie su oxidación o reducción. Así, la energía del nivel más bajo de la BC es una medida de la capacidad de reducción de los electrones fotogenerados (Wang et al. 2023). De acuerdo con este mecanismo, para que la reducción de Cr(VI) ocurra, la BC del semiconductor que se emplee debe ser más negativa que el potencial de reducción del Cr(VI). Ahora bien, el nivel más bajo de la BC del BiVO₄ se sitúa en 0 V vs. NHE, mientras que el nivel energético máximo de su banda de valencia en +2.4 V vs. NHE (Xie et al. 2006). Por su parte, el Bi₂WO₆ tiene los límites de sus bandas de valencia y conducción situados en 3.22 y 0.51 V vs. NHE, respectivamente (Chen et al. 2016). Considerando el potencial redox del Cr(VI) como +1.33 V vs. NHE en condiciones ácidas, es termodinámicamente posible que el Cr(VI) capture los electrones fotoexcitados en las

bandas de conducción de BiVO_4 y Bi_2WO_6 y sea reducido a Cr(III) (Chen y Ray 2001). Esto se lleva a cabo según la siguiente ecuación química, Ec. 2.1:



Para ilustrar mejor la reacción de reducción química del Cr(VI) a Cr(III) se presenta el diagrama de Pourbaix del cromo en solución acuosa (Figura 2.1), también llamado diagrama potencial vs. pH. El diagrama de Pourbaix sirve para conocer el potencial de oxido-reducción de un metal bajo condiciones termodinámicas estándar (agua a 25 °C) en un amplio intervalo de pH y, por lo tanto, predecir las reacciones de oxido-reducción que ocurren. Esto es especialmente útil para conocer las condiciones de estabilidad termodinámica de las especies de un metal y en qué condiciones de pH y potencial ocurre la transición entre una especie y otra (Pourbaix 1966). Obsérvese que, para la especie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, en la parte superior izquierda del diagrama, es posible la transición a Cr^{3+} y viceversa; sin embargo, dado que ambas especies están separadas por una línea diagonal, para que esto ocurra se deben cumplir ciertas condiciones de pH y potencial, representadas en el diagrama mediante la línea punteada ($0 < \text{pH} < 3$; $+0.9 \text{ V} < E_o < +1.33$).

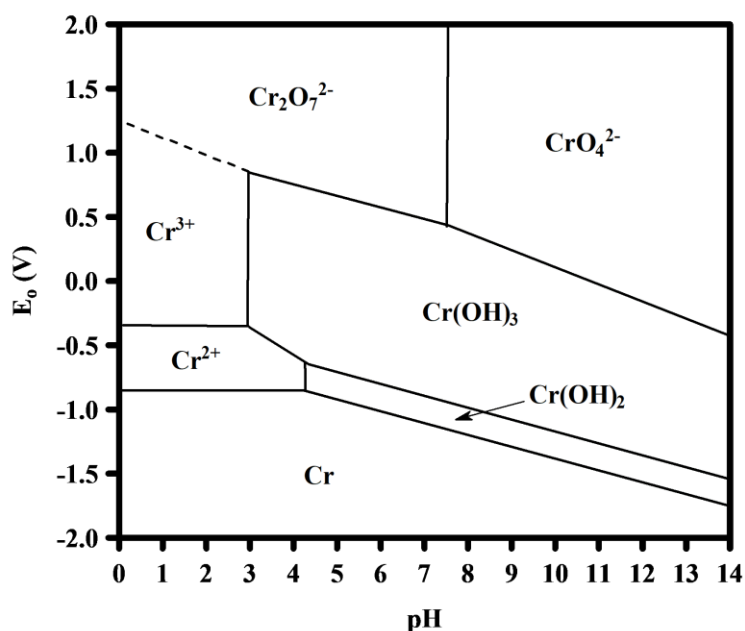


Figura 2.1 Diagrama de Pourbaix para el sistema cromo-agua a 25 °C (Pourbaix 1966).

Si las condiciones discutidas anteriormente se cumplen, la reacción fotocatalítica se lleva a cabo de la siguiente manera. Primero, la energía lumínica que incide sobre el fotocatalizador es absorbida por éste, provocando un fenómeno llamado fotoexcitación,

donde los electrones que ocupan los estados de energía menores en la BV captan la energía proveniente de los fotones y son promovidos a estados de energía mayores en la BC. Cuando esto pasa, dejan tras de sí una ausencia de cargas negativas en la BV que se comporta como una partícula de carga positiva denominada hueco (h^+). Después, las partículas fotogeneradas son transportadas a la superficie del fotocatalizador. En este proceso también puede ocurrir la recombinación de los pares $e^- - h^+$ fotogenerados, que se da cuando los electrones en la BC regresan a la BV, recombinándose con el hueco que dejaron libre e inhibiendo la actividad fotocatalítica. Es importante mencionar que, la recombinación de los pares fotogenerados ocurre mucho más rápido que su transferencia a la superficie del fotocatalizador, por lo que, el número de electrones y huecos fotogenerados que se transfieren a la superficie es limitado. En seguida, los electrones y huecos se mueven hacia los sitios activos en la superficie del fotocatalizador, en donde participan en importantes reacciones que generan especies activas responsables de la reducción y oxidación de los contaminantes. Los electrones reaccionan con el oxígeno disuelto, reduciéndolo para generar radicales superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$). Estos radicales, junto con los electrones, son los responsables de la reducción de los iones metálicos en solución. Por su parte, los huecos se encargan de reaccionar con las moléculas de agua para generar radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), los cuales son potentes agentes oxidantes que degradan a los contaminantes orgánicos (Qumar 2022).

2.5 Tipos de fotocatalizadores

2.5.1 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio (TiO_2) y sus polimorfos son materiales que han sido muy investigados en aplicaciones fotocatalíticas, debido a sus excelentes propiedades de semiconducción. Dado que es químicamente inerte y altamente estable en reacciones fotocatalíticas, el TiO_2 es reconocido universalmente como uno de los mejores semiconductores para fotocatálisis heterogénea; sin embargo, la estructura electrónica de sus bandas supone una limitación, ya que su naturaleza intrínseca se traduce en un E_g significativamente alto (3.2 eV). Debido a que la condición primaria para las reacciones fotocatalíticas es que la radiación incidente tenga mayor energía que el E_g del fotocatalizador, el TiO_2 no puede activarse con la luz visible. Por esta razón, se suele emplear en reacciones inducidas con luz UV, que resultan poco económicas y viables. Una solución

a esta limitación es el dopaje del TiO_2 para disminuir el valor del E_g o el acoplamiento con otros semiconductores con menor E_g (Meng y Zhang 2016).

Actualmente, existe un creciente interés en el diseño de materiales semiconductores sensibles a la luz visible, debido a que la luz visible cubre cerca del 43 % de la luz solar, mientras que la luz UV considera tan solo un 4% (Rauf et al. 2015). El empleo de semiconductores fotoactivos con luz visible permitiría aprovechar la luz solar en el tratamiento de aguas residuales, lo que representa el uso de una tecnología sostenible y sustentable que no requiere el consumo eléctrico para activar los fotocatalizadores.

2.5.2 Óxidos de bismuto

Los semiconductores basados en óxidos de bismuto son una familia de fotocatalizadores que se desarrollaron en las últimas décadas con el potencial de trabajar en reacciones fotocatalíticas inducidas por luz visible. Esto se debe a la configuración electrónica que poseen. Su banda de valencia se compone de orbitales híbridos $2p$ del oxígeno y $6s$ del bismuto, mientras que el TiO_2 no posee orbitales $6s$. Se ha reportado que el orbital $6s$ del bismuto es el responsable de mejorar el flujo de los acarreadores de carga fotogenerados (e^- y h^+) y de reducir la E_g . Gracias a esto, la E_g de los compuestos basados en bismuto es menor de 3.0 eV (Meng y Zhang 2016).

Entre los compuestos basados en bismuto más estudiados se encuentran el BiVO_4 , Bi_2WO_6 , Bi_2MoO_6 , BiFeO_3 , BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), etc. Su empleo en la fotocatalisis heterogénea se ha estudiado exitosamente en la disociación de la molécula del agua para producción de hidrógeno (Martínez-Suárez et al. 2015), oxidación de contaminantes orgánicos y reducción fotocatalítica de especies tóxicas inorgánicas en solución acuosa.

2.5.2.1 Tungstato de bismuto (Bi_2WO_6)

El Bi_2WO_6 es uno de los fotocatalizadores basados en bismuto que presentan el tipo más simple de estructura Aurivillius. Este tipo de estructuras posee una fórmula general $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$ relacionada con los arreglos estructurales de tipo perovskita. Su estructura cristalina consiste en “n” láminas de $(\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3})^{2-}$ intercaladas con capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, formando un “sándwich”. En las láminas “n”, A representa algún elemento mono, di o trivalente, mientras que B es un catión metálico tri, penta o hexavalente (Tarafder et al. 2016). El tungstato de bismuto posee una estructura cristalina ortorrómbica y no presenta

polimorfismo. Tanto su banda de valencia como la de conducción están compuestas de orbitales $6s$ del bismuto, $2p$ del oxígeno y $5d$ por parte del tungsteno (Meng y Zhang 2016). La E_g del tungstato de bismuto se ha estimado experimentalmente en 2.79 eV (este estudio), lo que asegura su actividad en reacciones fotocatalíticas inducidas con luz visible.

Diferentes métodos de síntesis se han reportado en literatura para la obtención de Bi_2WO_6 . El método convencional para preparar Bi_2WO_6 con cualidades para la fotocatalisis solía ser el de reacción en fase sólida (SSR, por sus siglas en inglés) a temperaturas altas; sin embargo, las partículas obtenidas por dicho método generalmente presentaban tamaños grandes y bajas áreas específicas. Recientemente se han adoptado otros métodos de síntesis basados en reacciones hidrotermales. Dichas metodologías tienen la ventaja de ser sencillas y no requerir de condiciones elevadas de temperatura, además de que es posible obtener morfologías y tamaños de partícula diversas por conducto del ajuste de pH o mediante la adición de un agente tensoactivo (Meng y Zhang 2016).

Diversas investigaciones se han llevado a cabo para demostrar sus aplicaciones en la eliminación de contaminantes en solución acuosa. Hou y colaboradores en 2019 sintetizaron Bi_2WO_6 mediante el método hidrotermal, obteniendo morfologías tipo flor en tres dimensiones (3D), las cuales demostraron gran eficiencia (97 %) en la degradación de ciprofloxacina en 60 min bajo luz visible de una lámpara de Xe de 500 W (Hou et al. 2019). En el 2021, Wei y colaboradores obtuvieron $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Ag}_2\text{O}$ mediante síntesis hidrotermal y lo emplearon en la degradación simultánea de tetraciclina y cristal violeta, alcanzando eficiencias de 95 y 98 %, respectivamente, en 40 min con luz visible de una lámpara de Xe de 500 W (Wei et al. 2021). Además, se ha estudiado la reducción de iones metálicos en solución acuosa. Xu y colaboradores en el 2018 sintetizaron nanoláminas porosas de Bi_2WO_6 vía hidrotermal y las aplicaron en la reducción de Cr(VI) a Cr(III) bajo luz visible de una lámpara de Xe de 300 W. Se encontró que la eficiencia fotocatalítica se veía fuertemente condicionada por el espesor de las láminas, obteniendo un 99.5 % de reducción de Cr(VI) en 100 min al optimizar esta variable (Xu et al. 2018).

2.5.2.2 Vanadato de bismuto (BiVO_4)

El BiVO_4 es un fotocatalizador que posee cualidades prometedoras como alta estabilidad química y conductividad iónica, que lo hacen un buen candidato para catalizar reacciones con luz visible (Moral-Rodríguez et al. 2021). Sobre su configuración electrónica

cabe mencionar que su banda de valencia se compone principalmente de orbitales energéticos $2p$ del oxígeno y $3d$ del vanadio.

Este óxido metálico, a diferencia del Bi_2WO_6 , presenta polimorfismo, encontrándose en tres fases cristalinas distintas: tetragonal-zircón (tz- BiVO_4), tetragonal scheelita (ts- BiVO_4) y monoclinica scheelita (ms- BiVO_4). La transición reversible entre las fases tz- BiVO_4 y ms- BiVO_4 ocurre alrededor de $255\text{ }^\circ\text{C}$ (Dabodiya 2019). Esta última es la de mayor interés para aplicaciones en fotocatalisis, debido a que se ha reportado que ms- BiVO_4 , cuyo E_g es igual a 2.4 eV , presenta mayor actividad que tz- BiVO_4 , E_g igual a 2.9 eV , por lo que, la síntesis selectiva de la fase monoclinica es de mayor interés (Yu et al. 2018). Esto es porque los orbitales $6s$ de los pares solitarios de Bi^{3+} causan una distorsión del poliedro Bi-O que es diferente para la fase tz- BiVO_4 y ms- BiVO_4 , lo que afecta la actividad fotocatalítica, así como la separación de los pares $e^- - h^+$ fotogenerados (Trinh et al. 2019).

Este material se puede obtener mediante diferentes metodologías de síntesis, como son: reacciones en estado sólido (Wu et al. 2020), co-precipitación (Ravidhas et al. 2015), sol-gel (Zhang et al. 2019), síntesis asistida por microondas (Scola-Rodrigues et al. 2020), etc. De acuerdo con la diversidad de estudios de síntesis reportados para ms- BiVO_4 , una ruta sencilla considera una reacción hidrotérmal, usando un ácido inorgánico y una base para solubilizar la sal precursora de bismuto y vanadio, respectivamente (Chen et al. 2018). Esta ruta de síntesis hidrotérmal permite la obtención de ms- BiVO_4 puro y ofrece las ventajas de usar equipos de síntesis sencillos, además de la posibilidad de controlar las condiciones experimentales, p.ej., el pH y temperatura, con el fin de obtener selectivamente la estructura deseada.

Entre los estudios reportados que emplean ms- BiVO_4 en la remoción de contaminantes en aguas residuales se pueden mencionar los siguientes. Moral-Rodríguez y colaboradores en el 2022 prepararon ms- BiVO_4 por una metodología de química verde para aplicarlo en la degradación de Rodamina B y azul de metileno con LEDs azules, alcanzando 100 y 74% de mineralización en 300 min de irradiación, respectivamente (Moral-Rodríguez et al. 2022). El ms- BiVO_4 también ha sido empleado exitosamente en la reducción de Cr(VI), pues Jaihindh y colaboradores informaron sobre la obtención de ms- BiVO_4 vía síntesis hidrotérmal y su aplicación en la reducción fotocatalítica y detección electroquímica de Cr(VI) en soluciones acuosas. En este estudio se obtuvieron rendimientos de hasta 95% de

reducción de Cr(VI) a Cr(III) en 160 min utilizando luz visible (Jaihindh et al. 2019). Por su parte, Yu y colaboradores emplearon ms-BiVO₄ en la eliminación simultánea de Cr(VI) y fenol en solución acuosa. En esta investigación se aplicó una metodología hidrotérmica para obtener ms-BiVO₄ con crecimiento orientado en planos {010}, donde observaron un mejor desempeño en la fotorreducción de Cr(VI) y la degradación de fenol simultánea. Además, observaron que al aumentar la concentración de fenol en solución se incrementó la eficiencia de fotorreducción de Cr(VI) a Cr(III), efecto que atribuyeron a la captura de huecos por el fenol (Yu et al. 2018).

Estas investigaciones reportaron una buena actividad del ms-BiVO₄ bajo luz visible; sin embargo, desde un punto de vista práctico, la aplicación del ms-BiVO₄ como fotocatalizador se ve afectada por la rápida recombinación de los pares electrón-hueco.

En un sistema fotocatalítico en donde se emplea únicamente un semiconductor, tratándose de Bi₂WO₆ o BiVO₄, se podrían presentarse algunas limitaciones al momento de interactuar con la luz visible, lo cual condiciona su aplicación práctica. Tal como ocurre en semiconductores más convencionales, como el TiO₂, los electrones y huecos tienden a recombinarse una vez que son fotogenerados si no ocurre una separación efectiva de las especies portadoras de carga ($e^- - h^+$), lo que penaliza la actividad fotocatalítica. Aunado a esto, a pesar de que Bi₂WO₆ y BiVO₄ son fotoactivos con luz visible, poseen una limitada capacidad para absorber la radiación cuando se emplean de manera independiente (Hou et al. 2019).

2.5.3 Heterojuntas

La alta tasa de recombinación de electrones y huecos inhibe significativamente el desempeño fotocatalítico. Una de las tecnologías diseñadas para inhibir estos efectos adversos es el acoplamiento de dos semiconductores. Por conducto de la creación de heterojuntas (heterouniones) de dos fotocatalizadores, es posible disminuir en gran medida la recombinación de los pares $e^- - h^+$ e incrementar la actividad fotocatalítica. Se ha reportado la preparación de heterojuntas de Bi₂WO₆ o BiVO₄ acoplados con otros materiales semiconductores y su aplicación en diversos procesos fotocatalíticos; p.ej., BiOBr/Bi₂WO₆ en la degradación de Rodamina B (Meng y Zhang 2015), Bi₂S₃/Bi₂WO₆ en la fotorreducción de Cr(VI) (Rauf et al. 2015), CuS/BiVO₄ en la reducción fotocatalítica de Cr(VI) (Nayak et al. 2021), etc. Los resultados de estas investigaciones reportaron que la actividad

fotocatalítica de la heterojunta es muy superior en comparación con la de los materiales puros o prístinos.

El mecanismo por el cual el acoplamiento de dos semiconductores aumenta la actividad fotocatalítica de un sistema se debe a la transferencia de las especies portadoras de carga entre los dos semiconductores. Normalmente, en un sistema con semiconductor único, los electrones promovidos a la banda de conducción están propensos a regresar a la banda de valencia y recombinarse con las cargas positivas, ya que las especies buscan estabilizar de forma natural las cargas del sistema. Sin embargo, gracias a la unión de dos semiconductores de diferente potencial se puede lograr inhibir este efecto. Supóngase una heterojunta de dos semiconductores, A, con un potencial más negativo, y B, con potencial menos negativo. La BC de A es más negativa que la BC de B, por lo que, los electrones en la BC de A migrarán a la BC de B, pues estas especies negativas se trasladan a potenciales menos negativos con el fin de equilibrar las cargas. Siguiendo el mismo principio, los huecos, especies cargadas positivamente, migran desde la BV de B a la BV de A, la cual es menos positiva. De esta manera, se inhibe la recombinación de los portadores de carga, lo que prolonga su vida útil y aumenta la fotoactividad del sistema (Meng y Zhang 2016).

2.7 Rutas de síntesis de nanoestructuras basadas en bismuto

2.7.1 Síntesis hidrotermal

Este método de síntesis es empleado para sintetizar nanopartículas de óxidos metálicos para su aplicación como semiconductores. Algunas de las ventajas que ofrece esta ruta es la obtención de materiales altamente cristalinos, de alta pureza química y, además, la posibilidad de controlar el tamaño y morfología de las partículas. En esta ruta, se emplea una solución acuosa como medio de reacción y se lleva a temperaturas por encima del punto de ebullición del agua dentro de un recipiente cerrado, que habitualmente consiste en un vaso de teflón colocado dentro de un reactor autoclave, lo que genera altas presiones en el recipiente. Bajo estas condiciones, la sustancia precursora, que bajo condiciones normales es poco soluble o insoluble, se disuelve (Yang y Park 2019). Algo importante a destacar es que estas reacciones usualmente se llevan a cabo a temperaturas por debajo de la temperatura supercrítica del agua (374 °C) (Choudhury et al. 2022).

Diversos autores han efectuado la síntesis hidrotermal de nanoestructuras basadas en bismuto, reportando la importancia de las condiciones experimentales en las características

del material obtenido. Jaihindh y colaboradores sintetizaron BiVO_4 vía hidrotermal a 200°C durante 10 h. El $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ se disolvió en HNO_3 en medio acuoso y el NH_4VO_3 en un disolvente iónico de bajo punto de fusión como alternativa al uso de agua, el cual actuó como surfactante. Se obtuvo la fase monoclinica scheelita y reportaron partículas en forma de estrella de $2\ \mu\text{m}$ formadas por cristales de 10 nm. El tiempo de reacción jugó un papel clave en la estructura de las partículas, puesto que a tiempos mayores de reacción la cristalinidad y el tamaño de las partículas aumentó. Cabe destacar que el BiVO_4 se empleó en la reducción de $\text{Cr}(\text{VI})$ vía fotocatalisis heterogénea (Jaihindh et al. 2019). Además, Cui y colaboradores aplicaron el método hidrotermal para preparar Bi_2WO_6 , reportando que la concentración de NaOH en el medio tiene un efecto determinante en el tamaño y morfología de las partículas; a pH entre 1 y 4, las partículas presentaron forma de microesferas tipo flor formadas por el ensamblaje de nanoláminas y tamaños entre 7 y $1.5\ \mu\text{m}$, mientras que a pH entre 5 y 9 la morfología obtenida fue irregular con forma de hojuelas y tamaños que aumentaron con la concentración de NaOH . Reportaron que las partículas con forma de microesferas tipo flor presentaron mayor actividad en la degradación fotocatalítica de rodamina B (Cui et al. 2016).

2.7.2 Síntesis hidrotermal asistida con CTAB

Como se ha mencionado, la microestructura y morfología de las partículas influye en gran medida en la actividad fotocatalítica debido a que tiene efecto sobre el área específica y, por ende, en la capacidad de adsorción de los contaminantes. Así, resulta de gran importancia controlar las condiciones experimentales o añadir en la síntesis un agente de control estructural y morfológico. Está demostrado que los agentes tensoactivos disminuyen la velocidad de crecimiento de los cristales, controlando la estructura cristalina y, con esto, la morfología de las partículas (Zheng et al. 2017).

En varios estudios se ha reportado que la adición de agentes tensoactivos ayuda a obtener partículas con morfologías extraordinarias con aplicaciones fotocatalíticas. El bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) es un agente tensoactivo capaz de reducir la tensión interfacial en la superficie de soluciones acuosas (Manikantan 2020). Este, al igual que otros surfactantes, se emplea durante la síntesis de nanoestructuras con el objetivo de modificar su estructura cristalina. En un estudio realizado por Zheng y colaboradores, se probaron diferentes tensoactivos en la síntesis hidrotermal de Bi_2WO_6 , como son: polietilenglicol (PEG), polivinilpirrolidona (PVP) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio

(CTAB). Se concluyó que el CTAB presentó mejor desempeño en la síntesis, debido a que la forma de las partículas, el área específica, tamaño y estructura cristalina obtenidas derivaron en una actividad fotocatalítica superior para degradar rodamina B (Zheng et al. 2017).

Por otra parte, se ha reportado que la morfología de los semiconductores también influye en las propiedades ópticas del material. En un estudio realizado por Zhang y colaboradores se encontró que de las diversas morfologías obtenidas para ms-BiVO₄ a través de síntesis asistida por agentes tensoactivos, tales como bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), alcohol polivinílico (PVA) y polivinilpirrolidona (PVP), las que presentaron un menor valor de E_g fueron las de tipo flor y tipo esfera (2.7 eV), en comparación con las de tipo láminas (2.85 eV). Esto indicó que en las estructuras tridimensionales (3D) existe una reducción en el E_g en comparación con las estructuras bidimensionales (2D) (Zhang et al. 2009).

2.7.3 Síntesis solvotermal

La síntesis solvotermal es muy similar a la hidrottermal en cuanto a que la reacción se lleva a cabo en un recipiente cerrado (reactor autoclave) a presiones altas y temperaturas cercanas o por encima del punto de ebullición del medio de reacción. Sin embargo, a diferencia de la ruta hidrottermal, el medio de reacción no es agua, sino un solvente no acuoso. El solvente, bajo estas condiciones se vuelve un fluido supercrítico capaz de disolver a las sustancias precursoras (Choudhury et al. 2022).

Ya que el nitrato de bismuto, sustancia precursora de los fotocatalizadores basados en bismuto, es soluble en varios alcoholes, la ruta solvotermal se ha empleado para la preparación de Bi₂WO₆ y BiVO₄. El etilenglicol es el solvente que se emplea más frecuentemente, ya que se ha demostrado que las nanoestructuras sintetizadas por esta vía son activas en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos (Meng y Zhang 2016), tal como Hu y colaboradores demostraron mediante la síntesis hidrottermal asistida con etilenglicol de Bi₂WO₆ y su aplicación en la degradación de rodamina B bajo luz visible. El Bi₂WO₆ mostró estructuras huecas formadas por nanopartículas de 10-20 nm capaces de degradar 99 % de rodamina B en 40 min. Esta actividad fue atribuida a una alta área específica (65 m²/g) (Hu et al. 2013).

2.8 Grafeno

El grafeno ha recibido bastante atención desde la última década, debido a sus excepcionales propiedades como elevada área específica, alta conductividad térmica y rápida transferencia de portadores de carga, que lo vuelven buen conductor eléctrico. Su estructura consiste en monocapas de átomos de carbono, los cuales poseen orbitales híbridos sp^2 . Estos átomos están densamente empacados en redes hexagonales que asemejan una estructura de panal bidimensional, cuya simetría y configuración electrónica son responsables de sus interesantes propiedades y le confieren la característica de material multifuncional (Mohamed et al. 2019).

Gracias a estas propiedades, el grafeno se ha vuelto el blanco de numerosas investigaciones que buscan optimizar el proceso de síntesis para poder aplicarlo a gran escala, ya que es un material avanzado con valor incalculable para la industria de los electrónicos, semiconductores y aplicaciones ambientales, entre otras, buscando, además, la compatibilidad del proceso con la responsabilidad medioambiental. El método tradicional para la síntesis de láminas de grafeno fue propuesto por Hummers y Offeman en 1958 y se basa en la conversión química de grafito en óxido de grafito. El procedimiento consiste en hacer reaccionar grafito en polvo, el cual se encuentra disperso en H_2SO_4 concentrado, con una mezcla de $KMnO_4$ y $NaNO_3$, los cuales sirven como agentes oxidantes. La temperatura de la reacción se procura menor a $45\text{ }^\circ\text{C}$ y tarda unos minutos en completarse. Finalmente, mediante la adición de H_2O_2 , se separan las sales metálicas generadas en el proceso (Santamaría-Juárez et al. 2020). A pesar de que el método de Hummers se mostró efectivo para obtener grafeno con buenos rendimientos, la generación de gases tóxicos como NO_2 y N_2O_4 , además de la peligrosidad de la reacción exotérmica limitan su aplicación. Aunado a esto, se vuelve difícil retirar los iones de Na^+ y NO_3^- durante los lavados posteriores del producto. En este contexto, Marcano y colaboradores realizaron una modificación al método de Hummers al omitir la adición de $NaNO_3$ y, en su lugar, incrementar el volumen de $KMnO_4$. También cambiaron el medio de reacción, pues emplearon una mezcla de H_2SO_4 y H_3PO (relación 9:1) para la dispersión de los polvos de grafito. Con estos cambios, se obtuvo un mejor rendimiento y la reducción de gases tóxicos (Marcano et al., 2010). Recientemente, una metodología más sencilla para la síntesis de nanoláminas de grafeno fue reportada por Adel y colaboradores. El proceso parte de la glucosa como precursor, por lo que se puede

considerar un método verde. Consiste en el tratamiento hidrotermal de una solución acuosa de glucosa que contiene trazas de amoníaco; sin embargo, a pesar de que el proceso minimiza la generación de residuos tóxicos y permite conseguir buenos rendimientos de grafeno, un inconveniente radica en que la policondensación de las moléculas de glucosa en la estructura grafitica y los electrones libres que aporta el nitrógeno hacen que las nanoláminas de grafeno se atraigan entre ellas, causando que se aglomeren en forma de bloques (Adel et al. 2016). En el mismo tenor, Mohamed y colaboradores consiguieron una mejor exfoliación de las láminas de grafeno obtenidas por el proceso propuesto por Adel, para lo cual emplearon CTAB y NH_4OH como agentes estructurales y un tratamiento hidrotermal a $270\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h. El producto se lavó varias veces y se secó en una cámara de vacío por 48 h (Mohamed et al. 2019).

2.8.1 Decoración con grafeno

Además del acoplamiento de dos semiconductores, una tecnología que ayuda a reducir la tasa de recombinación de pares $e^- - h^+$ fotogenerados es la decoración con grafeno. Sus características le permiten actuar como un puente que facilita el paso de los electrones entre los semiconductores de una heterojunta, logrando una separación eficiente de los portadores de carga y reduciendo significativamente la tasa de recombinación, además del aumento en el tiempo de vida útil de las especies portadoras de carga (Besharat et al. 2021).

Otra de las bondades de la decoración con materiales carbonosos, es el incremento del área específica. Wei y colaboradores en el 2021 incorporaron óxido de grafeno a una heterojunta de óxido de plata y tungstato de bismuto ($\text{GO-Ag}_2\text{O/Bi}_2\text{WO}_6$). El material se aplicó en la degradación simultánea de tetraciclina y cristal violeta bajo luz visible, observándose una mayor eficiencia fotocatalítica cuando se incorporó el óxido de grafeno, la cual atribuyeron a una mayor área específica y mayor volumen de microporos, además de la transferencia eficiente de portadores de carga (Wei et al., 2021). Por su parte, Song y Chen llevaron a cabo la fotorreducción de Cr(VI) sobre una heterounión de nitruro de carbono decorado con grafeno y tungstato de bismuto ($\text{G/C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$) sintetizada vía hidrotermal. Para esto, emplearon una lámpara de Xe de 300 W como fuente de luz visible y consiguieron 99.9 % de reducción de Cr(VI) en 60 min, eficiencia que resultó considerablemente más alta que al emplear la fase pura de Bi_2WO_6 . Dicho efecto se relacionó con la mayor área específica y facilidad de transferencia de portadores de carga que aporta el grafeno (Song y Chen 2019).

Otro experimento efectuado por Liang y colaboradores consideró la síntesis hidrotermal de una heterojunta $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiVO}_4$ decorada con aerogel de grafeno. El material mostró efectos sinérgicos entre los procesos de adsorción y fotocatalisis y se empleó en la reducción de Cr(VI) , consiguiendo una eficiencia de 100 % en 120 min. Se reportó que el grafeno actuó como mediador entre ambos semiconductores al transferir los electrones del BiVO_4 a la banda de conducción del Bi_2S_3 , resultando en la reducción de Cr(VI) a Cr(III) (Liang et al. 2020). Estos resultados demuestran la capacidad del grafeno de mejorar la transferencia de portadores de carga e inhibir su recombinación.

2.9. Heterojuntas de BiVO_4 o Bi_2WO_6 aplicadas a la reducción fotocatalítica de Cr(VI)

Debido a que la reducción fotocatalítica de Cr(VI) a Cr(III) con heterojuntas $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ decoradas con grafeno tal como se sintetizó en este estudio no ha sido reportada en literatura a la fecha, a continuación, se presentan algunos estudios recientes que emplean heterojuntas similares, ya sea con BiVO_4 o Bi_2WO_6 acoplado con otras NEs y, en algunos casos, decorados con materiales carbonosos.

Lian y colaboradores prepararon una heterojunta de $\text{BiVO}_4@\text{Bi}_2\text{S}_3$ tipo core-shell, la cual obtuvieron al añadir tioacetamida ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) a un precursor de BiVO_4 sintetizado por la vía solvotermal sometida a un tratamiento térmico a 120 °C durante 8 h. La heterojunta se empleó en la reducción fotocatalítica de Cr(VI) bajo luz visible de una lámpara de Xe de 350 W con un filtro de ultravioleta y emisión principal en 420 nm. Para los experimentos se suspendieron 35 mg de $\text{BiVO}_4@\text{Bi}_2\text{S}_3$ en 50 mL de una solución de 50 mg/L de Cr(VI) y se obtuvo un 100 % de reducción de Cr(VI) en 40 min. Los autores atribuyeron la actividad de la NE a una alta tasa de separación de electrones y huecos producto del compartimiento de átomos de Bi entre ambos semiconductores constituyentes de la heterojunta (Lian et al. 2021).

De manera similar, Song y Chen estudiaron la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre nitruro de carbono grafitico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), un semiconductor no metálico con propiedades útiles para fotocatalisis, el cual posee una alta tasa de recombinación de pares e^-h^+ , por lo que, se acopló a Bi_2WO_6 . Para los experimentos utilizaron 50 mL de solución de Cr(VI) (10 mg/L), 50 mg de $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ y ajustaron el pH de la solución a 2. La NE fue capaz de reducir 99 % del Cr(VI) luego de 60 min de irradiación con luz visible de una lámpara de Xe de 300 W. Tras comparar la fotoactividad del $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ con la del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (34.2 %, 120

min) y Bi_2WO_6 (30.3 %, 120 min), se relacionó la mayor actividad de la heterojunta con una separación más eficiente de las especies portadoras de carga (Song y Chen 2019).

Liang y colaboradores desarrollaron una heterojunta de sulfuro de bismuto con vanadato de bismuto decorada con óxido de grafeno, $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{rGO}/\text{BiVO}_4$. El Bi_2S_3 y el BiVO_4 se obtuvieron por la vía hidrotermal, mientras que el rGO se preparó por el método Hummers modificado. Para los experimentos fotocatalíticos se emplearon 50 mg de NE, 50 mL de una solución de 50 mg/L de Cr(VI) y 10 mg/L de bisfenol A, la cual se ajustó a pH 2 y se irradió con luz visible de una lámpara de Xe de 300 W, emisión principal en 420 nm. Los resultados mostraron una eficiencia de 99 % en la eliminación simultánea de ambos contaminantes después de 120 min de irradiación, observándose un efecto sinérgico, al actuar el Cr(VI) captando los electrones y el bisfenol A los huecos fotogenerados. Los autores concluyeron que el acoplamiento de Bi_2S_3 y BiVO_4 permitió una separación eficiente de pares e^-h^+ , además de que destacaron el papel del rGO como mediador de electrones entre ambos semiconductores, facilitando el paso de electrones desde la BC de BiVO_4 hasta la BV de Bi_2S_3 , acumulándose éstos en la BC del Bi_2S_3 y logrando la reducción eficiente del Cr(VI) (Liang et al. 2020).

CAPÍTULO 3. JUSTIFICACIÓN

El crecimiento poblacional y la industrialización de las ciudades representa la causa de diversos problemas medioambientales. Entre ellos, la contaminación del agua por metales pesados, la cual constituye una preocupación de carácter urgente dado que condiciona la calidad de vida, principalmente en países en vías de desarrollo.

El cromo (Cr) es un metal pesado que se encuentra presente en aguas residuales conexas a plantas industriales de procesos metalúrgicos y curtido de pieles. El Cr puede presentar estado de oxidación +3 [Cr(III)], considerado un elemento esencial para el metabolismo en microconcentraciones, sin embargo, también se encuentra en forma de Cr(VI), estado que representa un peligro para los seres vivos, debido a que puede causar afecciones a varios órganos como riñones, hígado, ojos y piel, además de ser considerado agente carcinógeno. Por ello, resulta de vital importancia regular los niveles de Cr(VI) en agua mediante métodos que permitan la reducción a su especie menos tóxica. Una tecnología moderna capaz de reducir el Cr(VI) en soluciones acuosas con eficiencia del 100 % es la fotocatalisis heterogénea. Una de las ventajas que ofrece esta ruta es que no requiere la adición de agentes químicos en exceso, por lo que, la generación de residuos es significativamente menor. Esta ruta, combina las tecnologías de adsorción y reducción y la eficiencia depende, en cierto grado, de la adsorción del Cr(VI) sobre la superficie del catalizador empleado. Para estas reacciones el TiO_2 es un semiconductor que posee buenas cualidades para fotocatalisis heterogénea; sin embargo, a pesar de ser ampliamente utilizado, una limitación muy importante reside en que solo puede absorber luz en la región UV. Por ello, una alternativa prometedora son los fotocatalizadores de óxidos de bismuto, mismos que son capaces de trabajar en reacciones fotocatalíticas inducidas por luz visible, además de que pueden obtenerse por rutas de síntesis relativamente sencillas, económicas y que consideran el cuidado ambiental.

En el presente estudio se investiga la síntesis verde de BiVO_4 , Bi_2WO_6 y un acoplamiento entre estos semiconductores para generar una heterounión n-n del tipo $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, además de su decoración con grafeno para incrementar la eficiencia fotocatalítica en la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en solución acuosa con luz visible simulada, que considera el uso de tecnología LED de bajo consumo energético.

CAPÍTULO 4. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

4.1 Hipótesis

Es posible la reducción eficiente de Cr(VI) a Cr(III) en solución acuosa con el uso de nanoestructuras de BiVO₄, Bi₂WO₆ y BiVO₄/Bi₂WO₆ puras y decoradas con grafeno vía fotocatalisis asistida por diversas especies secuestrantes e inducida por un LED visible de bajo consumo de energía.

4.2 Objetivos

4.2.1 Objetivo general

Sintetizar por química verde nanoestructuras (NEs) de BiVO₄, Bi₂WO₆ y BiVO₄/Bi₂WO₆ puras y decoradas con grafeno (G) y su aplicación en la reducción fotocatalítica de Cr(VI) a Cr(III) en solución acuosa.

4.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar por rutas de química verde grafeno y NEs de BiVO₄, Bi₂WO₆, BiVO₄/Bi₂WO₆, G/BiVO₄, G/Bi₂WO₆ y G/BiVO₄/Bi₂WO₆.
- Caracterizar las NEs por diversas técnicas analíticas: DRX, Raman, SEM, fisorción de N₂, potencial Zeta, UV-Vis DRS, fotoluminiscencia y FT-IR.
- Analizar la reducción fotocatalítica de Cr(VI) a Cr(III) con las NEs preparadas, usando una fuente de iluminación visible de baja potencia basada en tecnología LED (light emitting diodes).
- Determinar el efecto de diversas especies secuestrantes de huecos y su concentración en la fotorreducción de Cr(VI) a Cr(III) con la NE más fotoactiva.
- Investigar el efecto dosis NEs y concentración Cr(VI) en la eficiencia de fotorreducción a Cr(III).
- Determinar el efecto del pH de la solución y la temperatura en la capacidad de reducción de Cr(IV) a Cr(III).
- Confirmar la estabilidad estructural de la NE con la mayor capacidad de fotorreducción mediante ciclos de reúso fotocatalíticos.

CAPÍTULO 5. REACTIVOS Y EQUIPO DE LABORATORIO**5.1 Fotocatalizadores y materiales adsorbentes**

En este estudio se sintetizaron nanoestructuras (NEs) basadas en óxidos de bismuto y se aplicaron como fotocatalizadores. El sistema de NEs empleado consistió en BiVO_4 (BiV), BiWO_6 (BiW) y un acoplamiento de ambas para dar lugar a una heterounión, $\text{BiVO}_4/\text{BiWO}_6$ en relación 1:1 (% en peso). Además de esto, se sintetizó grafeno (G) y se utilizó para decorar las 3 NEs mencionadas, obteniéndose 3 NEs adicionales: G/BiV, G/BiW y G/BiW/BiV.

El sistema completo se compone de 6 NEs (3 NEs puras y 3 decoradas con G): 1) BiV; 2) BiW; 3) BiW/BiV; 4) G/BiW; 5) G/BiV; 6) G/BiW/BiV, cuya nomenclatura se emplea a lo largo de este estudio. La síntesis de estas NEs se abordará en el siguiente capítulo.

5.2 Sustancia contaminante

La sustancia contaminante empleada es una solución de Cr(VI) preparada a partir de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) provisto por Sigma-Merck (SKU: 20-78-02, grado A.C.S. $\geq 99\%$). Para las soluciones de Cr(VI) se empleó agua desionizada como disolvente.

5.3 Reactivos y solventes

En la Tabla 5.1 se provee información acerca de los reactivos y solventes empleados y su aplicación en el desarrollo de este estudio.

Tabla 5.1 Lista de reactivos y solventes empleados en este estudio.

Reactivo o solvente	Fórmula química	SKU, pureza y marca	Aplicación
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	77-92-9, ≥ 99 %, Golden Bell	Funcionalización de G, agente secuestrante
Ácido clorhídrico	HCl	7647-01-0, 36.5-38 %, J. T. Baker	Solución buffer, ajuste de pH
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	≥ 85 %, Golden Bell	Detección de Cr(VI) por 1,5-difenilcarbazona
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	96-98 %, Golden Bell	Ajuste del pH de solución contaminante, detección de Cr(VI) por 1,5-difenilcarbazona
Ácido nítrico	HNO ₃	7697-37-2, 68-70 %, Karal	Síntesis de NEs
Ácido tartárico (tartrato de sodio y potasio)	KOCO(CHOH) ₂ COONa	6381-59-5, Mallinckrodt Chemicals	Agente secuestrante
Alcohol etílico	C ₂ H ₆ O	64-17-596, 96 %, Maesa	Lavados de NEs
Alcohol isopropílico	CH ₃ CHOHCH ₃	67-63-0, 99.50 %, Karal	Agente secuestrante
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio	C ₁₉ H ₄₂ BrN	57-09-0, ≥ 99 %, Merck	Síntesis de G y NEs
1, 5-difenilcarbazona	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O	140-22-7, ≥ 99 %, Sigma-Aldrich	Detección de Cr(VI)
Glucosa	C ₆ H ₁₂ O ₆	50-99-7, ≥ 99.5 %, Merck	Síntesis de G
Hidróxido de amonio	NH ₄ OH	1336-21-6, 36.5-38 %, Karal	Síntesis de G
Hidróxido de sodio	NaOH	1310-73-2, ≥ 98 %, Merck	Solución buffer, ajuste de pH, síntesis de NEs
Metavanadato de amonio	NH ₄ VO ₃	7803-55-6, 99 %, Sigma Merck	Síntesis de NEs
Nitrato de bismuto (III) pentahidratado	Bi(NO ₃) ₃ •5H ₂ O	0035-06-0, ≥ 98 %, Merck	Síntesis de NEs

Ácido etilendiaminotetraacético disódico	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$	6381-92-6, 99-100 %, Sigma Merck	Agente secuestrante
Tungstato de sodio dihidratado	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	10213-10-2, \geq 99 %, Sigma Merck	Síntesis de NEs
Nitrato de plata	$AgNO_3$	7761-88-8, \geq 98 %, Merck	Agente secuestrante
Persulfato de potasio	$K_2S_2O_8$	50-97, \geq 99 %, Karal	Agente secuestrante
<i>p</i> -benzoquinona	$C_6H_4(=O)_2$	B10358, \geq 98 %, Sigma-Merck	Agente secuestrante
Ácido clorhídrico	HCl	56010, 0.01 N, Golden Bell	Soluciones valoradas para det. de sitios activos y capacidad de intercambio aniónico
Cloruro de sodio	NaCl	56300, 0.01 N, Golden Bell	
Carbonato de sodio	Na_2CO_3	56192, 0.01 N, Golden Bell	0.01 N, Golden Bell
Bicarbonato de sodio	$NaHCO_3$		

5.4 Instrumentos y equipo de laboratorio

En la Tabla 5.2 se presenta la marca y el modelo de los instrumentos y equipos de laboratorio utilizados durante este estudio, así como su aplicación.

Tabla 5.2 Instrumentos y equipos de laboratorio utilizados.

Instrumento o equipo	Marca y modelo	Aplicación
Agitador magnético	DLAB	Agitación de soluciones
Balanza analítica	OHAUS, PX224	Pesaje de reactivos
Centrífuga	DLAB, DM0412	Separación de las NEs de las muestras
Centrífuga	HWLAB, HW6M	
Cámara de vacío	Edwards, Plate Degasser PD3	Secado de grafeno
Bomba de vacío	Edwards, Rotary Vane RV8	
Difractómetro de rayos X	Rigaku, Ultima IV	Determinación de fases cristalinas de NEs
Espectrofotómetro UV-Vis	Shimadzu, UV-1900	Cuantificación de concentración de Cr(VI)
Espectrofotómetro UV-Vis	Shimadzu, UV-2600	Mediciones de absorbancia y reflectancia difusa
Esfera de integración	Shimadzu, ISR-2600 Plus	

Espectrofotómetro Raman	Horiba, Xplora	Determinación de modos vibracionales de NEs
Espectrofotómetro de fluorescencia	Agilent Technologies, Cary Eclipse	Análisis de fotoluminiscencia de NEs
Estufa de secado	Ecoshel, 9053A	Síntesis y secado de NEs
Fisisorción de N ₂	Micrometrics, ASAP 2020	Determinación de propiedades texturales de NEs
LED azul (light emitting diode)	Genérico, COB (chip-on-board) de 50 W	Fuente de luz visible para experimentos fotocatalíticos
Luxómetro digital	BENETECH GM1020	Medición de intensidad de LED
Medidor de pH con termopar	OHAUS, Aquasearcher AB23PH	Medición de pH y temperatura
Micropipeta digital	DLAB, PR01004054	Toma de alícuotas y preparación de soluciones
Microscopio electrónico de barrido	JEOL, JSM-6610LV	Caracterización morfológica y topográfica de NEs
Placa de agitación	DLAB, MS-H280-Pro	Agitación y calentamiento de soluciones
Reactor autoclave	Genérico, acero inoxidable con recipiente de teflón o polifenileno	Síntesis hidrotermal
Recirculador	Polyscience, MX-CA11B	Control de temperatura de suspensiones de NEs
Sonicador	Branson, 1800	Suspensión de NEs
Temporizador	Steren, TEMP-08E	Controlador de tiempo de estufa para síntesis de NEs
Titulador	Mettler Toledo, Titrator Easy Plus; Mettler Toledo, DL50 GraphiX	Determinación de sitios activos del grafeno
Vórtex	Heathrow Scientific, Vortexer	Dispersión de NEs para medición de potencial Zeta
Zetámetro	Malvern Panalytical, Zetasizer Nano	Determinación del punto isoeléctrico de NEs

5.5 Sistema fotocatalítico para reducción de Cr(VI)

El estudio de la actividad fotocatalítica de las NEs en la reducción de Cr(VI) a Cr(III) se llevó a cabo en un fotorreactor, tal como se representa en la Figura 4.1. Este consiste en un vaso de precipitado que contiene la solución contaminada de Cr(VI) y determinada masa de las NEs, mismo que está dispuesto sobre una parrilla de agitación localizada sobre una mesa de trabajo equipada con una lámpara LED (light emitting diode) azul con potencia de 50 W (254,800 lux) y emisión principal en 465 nm, que emplea tecnología chip on board (COB) y está dispuesta a 3 cm de distancia de la suspensión NEs/Cr(VI). Además, el LED está equipado con un disipador de calor y un ventilador.

Figura 5.1 Sistema fotocatalítico empleado para la reducción de Cr(VI). 1) Mesa de trabajo, 2) placa de agitación, 3) solución contaminante, 4) nanoestructura, 5) LED azul, 6) medidor de pH.

CAPÍTULO 6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

6.1 Síntesis de NEs

6.1.1 Síntesis de grafeno

El grafeno (G) se obtuvo a través de una metodología de química verde, la cual parte de glucosa como precursor y bromuro de hexadeciltrimetilamonio, CTAB. Esta metodología consiste en disolver 15.31 g de glucosa en 100 mL de agua desionizada mediante agitación a 500 rpm. A esta solución se le llamó solución A. La solución B se preparó disolviendo 5.8 g de CTAB en 40 mL de agua desionizada y empleando agitación a 500 rpm. Posteriormente, se añadió la solución B a la solución A por goteo y se agitó por 15 min a 500 rpm para formar la solución C. A esta solución, se adicionaron 17 mL de NH_4OH , con lo cual se alcanzó un pH de 11.8 y se mantuvo en agitación. La solución resultante se llevó a reacción hidrotérmica a 250 °C durante 4 h. El producto de la reacción se lavó varias veces con agua desionizada hasta que el sobrenadante alcanzó un pH neutro. Finalmente, los sólidos recuperados se congelaron durante 18 h y se secaron en una cámara de vacío por 48 h. Esto para evitar el secado en fase líquida y la aglomeración de las partículas.

6.1.2 Síntesis de las nanoestructuras

La metodología que se siguió para la preparación de las NEs consiste en síntesis hidrotérmica asistida con CTAB como agente tensoactivo de control morfológico. El procedimiento para la obtención de los materiales puros BiW y BiV y la heterojunta BiW/BiV consistió en la preparación de dos soluciones. La solución A, la cual contiene la sal precursora de bismuto, y la solución B, a la que se adicionan los precursores de vanadio o tungsteno y el CTAB. Para el BiW, la solución A se preparó tomando en cuenta dos átomos de bismuto en el compuesto estequiométrico Bi_2WO_6 , por lo que, se disolvieron 2 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 30 mL de una solución de HNO_3 2.0 M mediante agitación a 500 rpm durante 30 min. Paralelamente, se pesó una cantidad de Na_2WO_4 equivalente a 1 mmol y se disolvió en 30 mL de una solución de NaOH 2.0 M y se agitó a 500 rpm por 5 min, solución B. En seguida, se añadió 0.5 g de CTAB a la solución B y se continuó la agitación por 1.5 h. Posteriormente, se adicionó la solución B a la A por goteo durante 30 min (120 gotas por min, aproximadamente), en condición de agitación a 500 rpm para obtener una solución blanca y viscosa, que se designó solución C. El pH de la solución C se ajustó a pH 7 con

soluciones de HNO₃ (10 M) y NaOH (10 M) y se mantuvo en agitación a 700 rpm por 30 min. Nuevamente, se ajustó el pH de la solución a 7 y se vertió en un vaso de teflón de 250 mL, el cual se colocó dentro de un reactor autoclave de acero inoxidable. El reactor se llevó a reacción hidrotermal a 160 °C durante 24 h, tras lo cual se dejó enfriar a temperatura ambiente y se retiró el sobrenadante. Los sólidos recuperados se lavaron 3 veces con agua desionizada y 2 con etanol y se secaron en una estufa a 60 °C por 24 h.

Para la síntesis del BiV y de la heterojunta, se siguió el mismo procedimiento, con la diferencia de que para el BiV se añadió 1 mmol de Bi(NO₃)₃•5H₂O a la solución A y 1 mmol de NH₄VO₃ a la solución B. En el caso de BiW/BiV, la solución A se preparó con 3 mmol de Bi(NO₃)₃•5H₂O y la solución B con 1 mmol de NH₄VO₃, 1 mmol de Na₂WO₄ y 0.5 g de CTAB. En la Tabla 6.1 se presentan las relaciones molares usadas en la síntesis de las NEs.

Tabla 6.1 Cantidades molares de reactivos empleadas en la síntesis de las NEs.

NEs	Solución A		Solución B			
	Bi(NO ₃) ₃	Medio	Na ₂ WO ₄	NH ₄ VO ₃	CTAB	Medio
BiW (Bi ₂ WO ₆)	2 mmol	HNO ₃ 2 M	1 mmol	---	0.5 g	NaOH 2 M
BiV (BiVO ₄)	1 mmol		---	1 mmol	0.5 g	
BiW/BiV 1:1	3 mmol		1 mmol	1 mmol	0.5 g	

Las NEs sintetizadas por este método se utilizaron en la reducción fotocatalítica de Cr(VI) a Cr(III).

6.1.3 Decoración de las nanoestructuras

Para la decoración de las NEs se pesó una masa de G (1.25 % en peso con respecto a la NE) y se dispersó en 40 mL de agua desionizada. La suspensión se sonicó en un baño ultrasónico por periodos de 5 min hasta conseguir visualmente una buena dispersión de G. Después, se añadió la masa determinada de la NE y se continuó sonicando por periodos de 5 min hasta que el material se suspendió por completo. La suspensión resultante se llevó a agitación a 700 rpm durante 24 h para mejorar la interacción entre las partículas. Las NEs decoradas con G se lavaron con agua desionizada y, posteriormente, se secaron a 60 °C por 24 h.

6.2. Caracterización fisicoquímica de las NEs

6.2.1 DRX

Las fases cristalinas en las NEs sintetizadas se analizaron mediante difracción de rayos X. Esta técnica se emplea para dilucidar la naturaleza cristalina de los materiales. Los átomos de los materiales cristalinos presentan un arreglo periódico que se repite en su estructura. Cuando un haz de rayos X incide en la estructura de los cristales, la radiación se difracta a longitudes de onda similares a la distancia entre las familias de planos de átomos, produciendo un “patrón” de difracción (difractograma de rayos-X) que contiene información sobre el arreglo atómico del cristal (Chauhan 2014). Esta difracción se produce para ángulos que obedecen a la Ley de Bragg (Bragg y Bragg 1913), según la Ec. 6.1:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta \quad (6.1)$$

Donde n representa el orden de difracción; λ es la longitud de onda de los rayos-X incidente en nm; d_{hkl} es la distancia interplanar; θ es el ángulo de difracción.

Ya que no existen fases cristalinas que compartan un mismo difractograma de rayos-X, es posible identificar un compuesto al comparar el difractograma experimental con una referencia de una base de datos de cartas de difracción.

Este análisis de DRX se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X Rigaku Ultima IV, el cual opera con un voltaje de 40 kV, intensidad de corriente de 44 mA y radiación de Cu-K α ($\lambda = 0.15406$ nm). Los difractogramas se obtuvieron en un intervalo de 10° a 80° (2θ) a una velocidad de escaneo de 1.8°/min. Las fases cristalinas se identificaron comparando los difractogramas obtenidos con sus estándares reportados en la base de datos PDF (Powder Diffraction Files).

6.2.2 Raman

La espectroscopía Raman es una técnica analítica que emplea un haz de luz para medir los modos de energía vibracional de una muestra. Cuando el haz de luz incide sobre las moléculas de la muestra, éste se dispersa de diferentes formas, de las cuales la dispersión elástica de Rayleigh es la más común y, dado que la longitud de onda de la luz dispersa permanece igual a la del haz incidente, es la que se emplea para determinar los modos vibracionales. La luz, al ser dispersada por la muestra, proporciona espectros específicos de la estructura de la muestra analizada, formando así una “huella molecular”. Esta técnica es

útil incluso para determinar la coexistencia de otros materiales en muy bajas concentraciones (Mulvaney y Keating 2000).

Para llevar a cabo esta técnica se empleó un espectrómetro marca Horiba modelo Xplora Plus. Los análisis se hicieron con un láser de longitud de onda de 532 nm en un intervalo de 200-1750 cm^{-1} . Los espectros Raman de las NEs se analizaron con el software Fityk, ajustando los datos experimentales a una curva descrita por funciones Lorentzianas.

6.2.3 UV-Vis DRS

Mediante espectroscopía de luz ultravioleta-visible (UV-Vis) es posible medir la absorción de luz como función de la longitud de onda, lo cual es útil para dilucidar las transiciones electrónicas que ocurren en un material (Chen et al. 2013). Esta técnica involucra el cálculo de la atenuación de un haz de luz después de interactuar con una muestra, fenómeno descrito a través de la ley de Lambert-Beer (Ec. 6.2). Esta establece que la fracción de luz medida después de pasar a través de un cuerpo (absorbancia, A) contra la intensidad incidente (I_0) depende de la distancia que recorre la luz al atravesar la muestra (l):

$$A = \epsilon cl = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (6.2)$$

Donde A es la absorbancia de la muestra; ϵ es el coeficiente de absorción, l es la cantidad de luz transmitida y c es la concentración de la muestra.

Aunque a través de esta técnica es posible determinar con exactitud la longitud de onda a la que sucede la absorbancia máxima en un semiconductor (borde óptico, BO), la determinación precisa de la energía de su brecha de banda (E_g) puede ser difícil. Para tal efecto se emplea la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), en donde el espectrómetro mide la luz difusamente reflejada por una muestra, en lugar de la luz transmitida (Chen et al. 2013).

Aplicando la función Kubelka-Munk (K-M) (Kubelka y Munk 1931) y a partir de los datos de reflectancia difusa es posible determinar de manera precisa, la E_g . La función K-M se representa de la siguiente forma (Ec. 6.3):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (6.3)$$

Donde $F(R)$ es proporcional al coeficiente de extinción y R es la reflectancia. En el método K-M modificado (Christy et al. 1995), $F(R)$ se multiplica por $h\nu$ (energía del fotón),

$F(R)hv$. Dicho producto se eleva al coeficiente “ n ”, $(F(R)hv)^n$. El coeficiente “ n ” está correlacionado con la transición que experimenta el semiconductor; n es igual a 1/2 para BiVO_4 y Bi_2WO_6 , debido a su transición indirecta. Al graficar $(F(R) hv)^{1/2}$ contra hv (eV), se obtiene una curva. Para determinar la E_g basta con trazar la abscisa al origen, empleando una línea tangente al segmento recto de la curva.

Los estudios fotométricos de absorbancia y reflectancia difusa se obtuvieron empleando un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu modelo 2600 al que se le acopló una esfera de integración Shimadzu ISR-2600 Plus. Se utilizaron portaobjetos para preparar pastillas de las NEs de 1 cm de diámetro y 5 mm de espesor. Las mediciones de absorbancia difusa se llevaron a cabo en intervalos de longitud de onda de 200-800 nm, mientras que las de reflectancia a 200-1400 nm.

6.2.4 Fotoluminiscencia

La espectroscopía de fotoluminiscencia es una herramienta de caracterización muy útil en el estudio de semiconductores. Esta técnica permite conocer la estructura electrónica de los materiales, así como los procesos de migración, transferencia y recombinación de los pares e^- y h^+ fotogenerados. La intensidad de los espectros de emisión de fotoluminiscencia es proporcional a la recombinación de las cargas fotogeneradas en un semiconductor. Así pues, representa un índice inequívoco de la actividad fotocatalítica del material (Gilliland 1997).

Esta es una técnica no destructiva que se fundamenta en la medición de la emisión de luz por parte de un material cuando este absorbe energía en un proceso denominado fotoexcitación. Para esto, se hace incidir un haz de luz sobre una muestra, la cual absorbe parte de esta energía. Cuando esto ocurre sus electrones pasan a un estado excitado; sin embargo, al regresar a su estado de equilibrio el exceso de energía es disipado por el material en forma de una emisión de luz o fotoluminiscencia (Toney 2002).

Para llevar a cabo esta caracterización se prepararon suspensiones de 10 mg de cada NE en 10 mL de agua desionizada y, previo a la medición de los espectros, se sonicaron por 10 min para asegurar su debida dispersión. Los espectros de emisión de fotoluminiscencia de las NEs se obtuvieron en un espectrómetro de fluorescencia Agilent modelo Cary Eclipse en un intervalo de 370 a 700 nm. Se usó una longitud de onda de excitación de 360 nm en las mediciones.

6.2.5 Potencial Zeta

La superficie de una partícula posee, inevitablemente, una carga. Cuando esta se encuentra rodeada de un fluido, la naturaleza y magnitud de la carga entre la superficie de la partícula y el medio difieren, generando una diferencia de potenciales llamada potencial Zeta, ζ . Esta magnitud describe la intensidad del campo electrostático en la doble capa eléctrica entre una nanopartícula y un fluido y controla varias propiedades interfaciales de la partícula en suspensión, emulsión y coloide. Diferentes áreas se sirven del estudio de este fenómeno interfacial, entre ellas, la ciencia de los materiales (Kamble et al. 2022).

Para estudiar la carga superficial de las NEs se midió el ζ mediante un zetámetro NanoZetasizer marca Malvern. Este estudio se realizó en un intervalo de pH de 1 a 12, para lo cual se suspendieron 10 mg de cada NE en 50 mL de una solución buffer de fuerza iónica 0.01 N. Las suspensiones se mantuvieron en un baño a temperatura constante de 25°C y se ajustó diariamente el pH a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 y 12 por 13 días. Transcurrido este tiempo, se tomó una alícuota de 3 mL de cada suspensión y se colocó en una celda capilar Malvern DTS1070. La medición del potencial Zeta se obtuvo por triplicado para cada pH y se representó un promedio de los datos.

6.2.6 Química superficial del grafeno

La cuantificación de los sitios ácidos y básicos presentes en la superficie del G sin funcionalizar y del G funcionalizado con AC 0.1 y 0.2 M se llevó a cabo mediante el método de titulación ácido-base propuesto por Boehm (Boehm 1966). Este método tiene su base científica en la neutralización de los sitios activos con una solución neutralizante y, posteriormente, la titulación de la solución neutralizante residual con una solución titulante. Los sitios básicos se titularon con una solución valorada de HCl 0.01 N. Para titular los sitios ácidos totales, los cuales están constituidos por los sitios carboxílicos, lactónicos y fenólicos, se empleó una solución valorada de 0.01 N de NaOH. Los sitios carboxílicos y lactónicos se determinaron juntos al titular con una solución 0.01 N de Na₂CO₃ y, para determinar solamente los carboxílicos, se usó una solución de NaHCO₃ 0.01 N. Finalmente, los sitios fenólicos se determinaron a través de la diferencia entre los sitios ácidos totales y los sitios carboxílicos y lactónicos.

Para realizar esta determinación se prepararon 4 suspensiones de 100 mg de grafeno en 50 mL de cada solución neutralizante de NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH y HCl (0.01 N). Una

vez que se contactaron, se dejaron reaccionar por 7 días, manteniéndose en un baño de recirculación a 25°C. Para asegurar la interacción entre el grafeno y la solución neutralizante, las suspensiones se agitaron dos veces al día durante 15 min en un vórtex. Transcurridos los 7 días, se tomó una alícuota de 20 mL de sobrenadante de la suspensión contactada y se tituló con la solución titulante valorada.

La concentración final de la solución neutralizante se calculó mediante la siguiente relación:

$$C_{fin} = \frac{V_T C_T}{V_m} \quad (6.4)$$

Donde V_T es el volumen utilizado de solución titulante; L ; C_T es la concentración de la solución titulante; meq/L; V_m es el volumen de la muestra de solución neutralizante, L.

A partir de este cálculo, es posible determinar la concentración de los sitios activos, empleando la expresión matemática descrita a continuación:

$$C_A = \frac{V_{inic}(C_{inic} - C_{fin})}{m} \times 1000 \quad (6.5)$$

En donde C_A es la concentración de los sitios activos, meq/g; V_{inic} es el volumen inicial de solución neutralizante, L; C_{inic} es la concentración de la solución neutralizante, meq/L; C_{fin} es la concentración final de la solución neutralizante, meq/L; m es la masa de grafeno, g.

6.2.7 Determinación de la capacidad de intercambio aniónico

Con el objetivo de entender el mecanismo de adsorción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y HCrO_4^- sobre el G/BiV se estudió la capacidad de intercambio aniónico (CIA) del G/BiV. Es generalmente aceptado que la CIA corresponde al número de equivalentes de contraiones en una masa específica de un material, siendo así, uno de los formalismos más estandarizados para su evaluación es la determinación de iones Cl^- (Karas et al. 2014). En este contexto, el método de titulación de Mohr se ha demostrado aplicable y sencillo. Este consiste en el intercambio de iones Cl^- en el material por otros contraiones, como NO_3^- , y, posteriormente, los iones Cl^- liberados son valorados con una solución acuosa de AgNO_3 , donde se emplea K_2CrO_4 como agente indicador (Mohr 1856).

La determinación del CIA consistió en 3 etapas principales: 1) la saturación del G/BiV con iones Cl^- ; 2) el intercambio de los iones Cl^- por los iones NO_3^- ; 3) la valoración de los iones Cl^- liberados en la solución. La saturación del G/BiV con iones Cl^- se llevó a cabo

contactando 1 g de la NE con 50 mL de una solución 0.1 N de NaCl en un tubo de centrifuga. Para permitir la saturación del G/BiV, el contacto se mantuvo por 24 h y, posteriormente, se retiró la solución de NaCl y la NE se contactó nuevamente con 50 mL de NaCl 0.1 N por 24 h. Esta etapa se repitió dos veces más, es decir, un total de 3 veces, para asegurar la completa saturación de la superficie. El G/BiV saturado se separó de la solución de NaCl y se lavó con agua para eliminar el exceso de iones Cl^- . Se tomó una muestra del agua de lavado y se le añadieron 3 gotas de una solución 0.01 N de AgNO_3 . La formación de un precipitado blanco indicaría la presencia de Cl^- y, de ser así, se continua con los lavados. El intercambio de los iones Cl^- por iones NO_3^- se llevó a cabo utilizando una solución intercambiante de NH_4NO_3 0.1 N. Para esto, se contactó el G/BiV saturado de la primera etapa con 50 mL de solución intercambiante, y se siguió el procedimiento de la primera etapa, recolectando los 50 mL de solución de NH_4NO_3 después de cada 24 h en un matraz Erlenmeyer hasta obtener 150 mL.

Se determinaron los iones Cl^- en la solución recolectada de NH_4NO_3 a través del método de titulación de Mohr. Para esto, el pH de la solución intercambiante recolectada se ajustó a 7 con NaOH 0.1 N y, de esta solución, se tomaron muestras de 25 mL en un matraz Erlenmeyer de 100 mL. Posteriormente, se añadió 1 mL de solución indicadora de K_2CrO_4 y se comenzó a titular con una solución de AgNO_3 0.01406510 N hasta observar el vire (cambio de color) de amarillo a naranja rojizo. Este procedimiento se repitió 4 veces y los datos del volumen de AgNO_3 gastado se registraron para usarse en el cálculo de la concentración de iones Cl^- a través de la siguiente fórmula, Ec. 6.6:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{A \times N \times 35,450}{V} \quad (6.6)$$

Donde $[\text{Cl}^-]$ es la concentración de iones cloruro en mg/L, A son los mL de AgNO_3 gastados en la valoración de la muestra, N es la normalidad de la solución de AgNO_3 (0.01406510 N) y V es el volumen de la muestra (25 mL). Finalmente, $[\text{Cl}^-]$ se empleó para determinar la CIA del G/BiV aplicando la expresión, Ec. 6.7.

$$\text{CIA} = \frac{[\text{Cl}^-] \times V \times 100}{m \times \text{PM}} \quad (6.7)$$

Donde CIA es la capacidad de intercambio aniónico del G/BiV (meq/100 g), m es la masa del G/BiV (g), V es el volumen total de solución intercambiante (150 mL) y PM es el peso molecular del Cl⁻ (35 g/mol o mg/meq).

6.2.8 Determinación de las propiedades de textura

Las propiedades de textura de las NEs sintetizadas se obtuvieron a través de un equipo de fisisorción de N₂ marca Micromeritics, modelo ASAP 2020. Esta metodología tiene su base en el llenado de los poros de un material sólido mediante adsorción física de nitrógeno a 77 K. Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ permiten determinar el área específica, volumen y diámetro promedio de los poros, así como la distribución del tamaño de los poros y el porcentaje de volumen total acumulado (Bertier et al. 2016).

Para este análisis, las muestras se secaron a 40 °C durante 24 h para después colocar 0.5 g en un portamuestras, el cual se dispuso en el puerto de desgasificación con la finalidad de remover el exceso de humedad. Posteriormente, el portamuestras se colocó en el puerto de análisis, donde la muestra se contactó con N₂ para permitir que las moléculas se adsorbieran sobre la superficie del sólido mediante fuerzas de Van der Waals. Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ se obtuvieron al graficar el volumen de N₂ gaseoso adsorbido contra la presión relativa (relación entre la presión absoluta y la presión de saturación).

A partir de las isotermas de fisisorción de N₂, se calculó el área superficial específica (S_{BET}) de las NEs a través del método BET (Brunauer, Emmett y Teller 1938). Este método se fundamenta en la isoterma BET en su forma lineal, Ec. 6.8:

$$\frac{1}{V_{N_2, \text{ gas}} \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (6.8)$$

Donde P es la presión de N₂ en el equilibrio en atm; P₀ es la presión de saturación de N₂ a 77 K y 1 atm; V_{N₂, gas} es el volumen de N₂ gas adsorbido medido a condiciones estándar de presión y temperatura (cm³/g); V_m es el volumen de N₂ gas adsorbido que forma una monocapa sobre la superficie del material sólido (cm³/g); C está relacionada exponencialmente con la energía de adsorción de la monocapa, por lo que ésta siempre ha de ser positiva.

El método BET consiste en graficar 1/V_{N₂, gas} [(P/P₀)-1] contra P/P₀ en el intervalo de 0.05 ≤ P/P₀ ≤ 0.35, obteniendo así la isoterma de adsorción de N₂. Al obtener los valores de

la pendiente y la ordenada al origen de la parte lineal se puede calcular V_m . Finalmente, el área específica (S_{BET}) se calcula al sustituir el valor de V_m en la siguiente expresión, Ec. 6.9:

$$S_{BET} = \frac{P_s V_m}{R_g T_s} (N_A S_{N_2}) \quad (6.9)$$

Donde S_{BET} es el área específica determinada por el método BET (m^2/g); P_s es la presión estándar (1 atm); R_g 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 (6.022×10^{23} moléculas/mol); S_{N_2} es el área proyectada por una molécula de N_2 ($0.162 \text{ nm}^2/\text{molécula}$).

La distribución del tamaño de los poros y el volumen total acumulado se calcularon a través del método desarrollado por Barrett, Joyner y Halenda (BJH) (Barrett, Joyner y Halenda 1951). Este método es ampliamente aplicado para el cálculo de distribuciones de tamaño de poro en el intervalo de los mesoporos (2–50 nm) con geometría cilíndrica. El método BJH se fundamenta en la ecuación de Kelvin (Ec. 6.10), la cual está referida al radio de poro, r_k (nm), en que la condensación ocurre a una determinada presión relativa.

$$r_k = \frac{0.415}{\log(P^0/P)} \quad (6.10)$$

El diámetro de poro, d_p (nm), se determinó a partir del volumen de poro según la ecuación 6.11.

$$d_p = \frac{4 \times V_p}{S_{BET}} \quad (6.11)$$

El área de los mesoporos, S_{meso} (m^2/g), se determinó a través del método “t-plot” propuesto por Lippens y de Boer (Bardestani et al. 2019). Este método consiste en la construcción de una curva del volumen de N_2 gas adsorbido como función de t_m , espesor estándar de capas múltiples (nm). Los valores de t_m se calcularon mediante la siguiente expresión, Ec. 6.12:

$$t_m = 0.1 \left[\frac{13.99}{\log(P^0/P) + 0.034} \right]^{1/2} \quad (6.12)$$

El área de los mesoporos se calculó por medio del valor de la pendiente (m) de la parte lineal de la curva realizando la siguiente operación, Ec. 6.13:

$$S_{meso} = m \times 1.547 \quad (6.13)$$

6.2.9 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de microscopía electrónica que permite obtener imágenes de alta resolución de la superficie de una partícula, haciendo posible el estudio de características como la topografía (características texturales superficiales), morfología (tamaño y forma), y composición química de un material. Es, por lo tanto, una herramienta muy útil para caracterizar materiales. El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones acelerados, los cuales poseen una longitud de onda más corta que la luz y, por ende, mayor energía que los fotones de luz, para escanear la superficie de una muestra y, de esta manera, generar imágenes de mayor resolución que un microscopio óptico (Akhtar et al. 2018). Los electrones que interactúan con la superficie de la muestra son recogidos por un detector, el cual detecta dos tipos principales de señales; electrones secundarios y retrodispersados. Los electrones secundarios (SE) son producto de interacciones inelásticas entre los electrones del haz (primarios) y la superficie de la muestra, ocurriendo una transferencia de energía desde los electrones primarios hacia los átomos de la muestra y ocasionando la eyección de uno o varios electrones de la muestra que estén muy cercanos a la superficie. Por lo tanto, los SE proporcionan información de la superficie del material. Por su parte, los electrones retrodispersados (BSE) son generados por colisiones elásticas entre electrones primarios y los átomos de la muestra, causando que los electrones sean repelidos fuera de la muestra con intensidades proporcionales al número atómico del átomo. Por esta razón, los BSE proveen información sobre la composición y fases presentes en una muestra.

Para este estudio se observaron las NEs G/BiV, G/BiW/BiV y BiW/BiV en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-6610LV. Las muestras se secaron previamente a 60 °C por 24 h. Debido a que el material a analizar debe ser conductor para no sobrecargar la superficie y evitar la obtención de imágenes muy brillantes, las muestras se colocaron sobre una cinta de carbón y estas sobre un portamuestra de aluminio para recubrirse con una delgada capa de oro. Posteriormente, los portamuestra se introdujeron dentro de la cámara del microscopio. El análisis se llevó a cabo a vacío ($>10^{-4}$ Torr), con una distancia de trabajo de 9 mm, convergencia del haz de electrones de 40-45 y un voltaje de aceleración de 20 kV.

6.2.10 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía FT-IR es una técnica analítica sencilla, rápida y no invasiva, empleada para confirmar la identidad de compuestos puros. El principio de la técnica se basa en la identificación de grupos funcionales en las moléculas del compuesto. Estos grupos vibran, ya sea por el estiramiento o flexiones de sus enlaces, al ser irradiados por luz de longitudes de onda específicas. La intensidad de estas vibraciones (% Transmitancia) se grafica como función de la frecuencia de la luz (cm^{-1}) con la que se irradia la muestra para obtener un espectro FT-IR. Algunas partes del espectro son únicas para el compuesto, por lo que esas regiones representan la “huella” molecular de ese compuesto en específico. La utilidad de la espectroscopía FT-IR se debe a que distintas estructuras químicas producen distintas huellas espectrales (Daéid 2005).

Para obtener los espectros FT-IR de las NEs se empleó un espectrómetro infrarrojo marca Agilent Technologies, modelo Cary 600. Antes de llevar a cabo el análisis, se eliminaron interferencias por humedad y CO_2 mediante la calibración del equipo, obteniéndose un espectro “base” que se restaría de los espectros de las NEs. Los espectros FT-IR de las NEs se obtuvieron en un intervalo de 3000 a 500 cm^{-1} .

6.3 Reducción fotocatalítica de Cr(VI)

6.3.1 Determinación del equilibrio de adsorción/desorción de Cr(VI) sobre las NEs

Para determinar el tiempo necesario de equilibrio de adsorción/desorción de Cr(VI) sobre las NEs en obscuridad y previo al experimento fotocatalítico, se preparó 100 mL de una solución concentrada (1000 mg/L) de Cr(VI) obtenida por disolución de 282.8919 mg de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en agua desionizada. De esta solución madre se prepararon 100 mL de 10 mg/L de Cr(VI) para usarse en los experimentos de equilibrio de adsorción/desorción de Cr(VI).

6.3.2 Experimentos fotocatalíticos

Para determinar la actividad fotocatalítica de las NEs en la reducción de Cr(VI) se preparó una solución de Cr(VI) de concentración inicial (C_{-30}) igual a 20 mg/L , la cual se dispuso en un vaso de precipitado de 250 mL .

Los experimentos de fotorreducción de Cr(VI) llevados a cabo se ajustaron al modelo cinético de primer orden de acuerdo con la siguiente expresión, Ec. (6.14):

$$\frac{C}{C_0} = e^{-k_1 t} \quad (6.14)$$

C es la concentración de Cr(VI) en la solución en cualquier tiempo t , mg/L; C_0 representa la concentración de Cr(VI) al inicio del experimento, mg/L; k_1 es la constante de velocidad del modelo cinético de primer orden, min^{-1} .

La eficiencia de fotorreducción de Cr(VI) se determinó de la forma siguiente, Ec. (6.15):

$$\% X_{Cr(VI)} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (6.15)$$

6.3.3 Determinación de Cr(VI)

Para la determinación del Cr(VI) se aplicó el método colorimétrico de la 1,5-difenilcarbazida (Stover 1928). La concentración de Cr(VI) se determinó a través de la ley de Lambert-Beer, la cual relaciona la absorción de luz con la concentración molar de una muestra y se expresa de la siguiente forma, Ec. (6.16):

$$A = \varepsilon \times C \times d \quad (6.16)$$

Donde A es la absorbancia de la muestra; ε es el coeficiente de absorción; d es la longitud atravesada por la luz en el medio y C es la concentración de la muestra. A continuación, se presenta la ecuación obtenida de la curva de calibración preparada, Ec. (6.17):

$$(6.17)$$

En la Tabla 6.2 se presentan los valores de concentración de Cr(VI) obtenidos mediante la curva de calibración elaborada.

Tabla 6.2 Valores de absorbancia y concentración de Cr(VI) teóricos y experimentales de la curva de calibración elaborada, a pH = 2.

Coeficiente de regresión obtenido (R^2) = 0.9988

6.3.4 Estudio de efectos

Se llevaron a cabo experimentos de reducción de Cr(VI) a Cr(III) con la NE que mostró desempeño fotocatalítico más alto y modificando, en cada uno de ellos, una sola variable para observar el efecto de ésta en la eficiencia de fotorreducción. Los resultados de estos experimentos se discuten en la sección 7.2.1.

6.3.5. Determinación de Cr total

El Cr total en solución cuantificado mediante espectroscopía de absorción atómica (AA) considera al cromo en ambos estados de oxidación (cromo total), es decir, la suma de Cr(VI) y Cr(III). Esta es una técnica analítica que se fundamenta en la absorción de energía electromagnética (luz) por átomos del analito en su estado basal. Esto se logra atomizando la muestra al hacerla pasar por un nebulizador y, mediante un quemador, se expone la niebla del analito a una llama. Posteriormente, se irradia la llama con luz emitida por una lámpara de cátodo hueco, la cual posee una longitud de onda característica para el átomo a determinar. La longitud de onda de la luz absorbida corresponde con la energía necesaria para promover los electrones del analito desde el estado basal a un nivel de energía superior. Finalmente, se determina la concentración del analito, siendo esta proporcional a la cantidad de energía absorbida (Akhyar y Farrukh 2012). Esta técnica se emplea a menudo en las ciencias ambientales pues permite la determinación cualitativa y cuantitativa de metales pesados, así como su especiación.

Tabla 6.3 Valores de absorbancia y concentración de Cr total teóricos y experimentales de la curva de calibración elaborada para AA.

En la Figura 6.1 se muestra la curva de calibración de absorción atómica obtenida. La línea de tendencia trazada representa la Ec. 6.18, misma que permite determinar la concentración de Cr total en cualquier punto de la curva a partir de la absorbancia medida.

(6.18)

Figura 6.1 Curva de calibración obtenida para la determinación de Cr total por espectroscopia de AA.

CAPÍTULO 7. DATOS EXPERIMENTALES Y CÁLCULOS

7.1 Datos experimentales del estudio de potencial Zeta

En la Tabla 7.1 se presentan los datos experimentales de potencial Zeta obtenidos durante el estudio de la distribución de carga superficial a diferente pH para las NEs. Los datos presentados corresponden al promedio obtenido de 3 mediciones realizadas. De manera similar, la Tabla 7.2 contiene los datos obtenidos de potencial Zeta para el G/BiV y el G/BiV funcionalizado con AC 0.2 M. Estos valores se recolectaron a través de la metodología descrita en la sección 6.2.5.

Tabla 7.1 Datos experimentales de la distribución de potencial Zeta en función del pH de la solución para las NEs sintetizadas.

pH	Potencial Zeta (mV)					
	BiW	BiV	BiW/BiV	G/BiW	G/BiV	G/BiW/BiV
1	7.92	0.98	4.20	18.24	2.08	-0.47
2	12.18	27.88	10.68	17.18	25.94	13.12
3	6.12	24.99	6.56	6.03	26.99	14.67
4	-0.13	-10.39	-1.29	-4.51	-19.86	11.87
5	-11.44	-23.95	-5.89	-14.68	-18.84	5.95
6	-14.73	-33.72	-13.96	-26.18	-27.49	-3.11
8	-25.46	-47.43	-19.72	-26.45	-27.37	-7.21
10	-25.50	-40.35	-33.71	---	---	---
12	-25.03	-43.06	-32.55	---	---	---

Tabla 7.2 Datos experimentales de potencial Zeta en función del pH de la solución para G/BiV y G/BiV funcionalizado con AC 0.2 M

pH	Potencial Zeta (mV)	
	G/BiV	G/BiV AC 0.2 M
1	11.55	14.49
2	38.17	13.92
3	11.76	-3.35
4	-10.69	-8.88
5	-10.56	-11.99
6	-16.29	-17.87
7	-17.67	-18.84
8	-6.34	-16.71

7.2 Datos experimentales de las pruebas de reducción fotocatalítica de Cr(VI)

Los datos experimentales obtenidos en la reducción fotocatalítica de Cr(VI) a Cr(III) empleando las NEs sintetizadas ($m = 100$ mg, $C_{-30} = 20$ mg/L, $\text{pH} = 2$) se encuentran en las Tablas A1 – A6 del anexo A. En la misma sección, las Tablas A7 – A33 exhiben los datos experimentales correspondientes a los siguientes efectos: i) relación molar de AC/Cr(VI), 3/1, 2/1 y 1/1 (A7 – A9) ($m = 100$ mg, $C_{-30} = 20$ mg/L, $\text{pH} = 2$); ii) especie secuestrante de huecos, EDTA- Na_2 , OS y AT (A10 – A12) ($m = 100$ mg, $C_{-30} = 20$ mg/L, $\text{pH} = 2$); iii) dosis de NE (50/100 y 25/100 mg/mL (A13 – A14), ($C_{-30} = 20$ mg/L, $\text{pH} = 2$); iv) concentración inicial de Cr(VI), $C_{-30} = 20, 30$ y 40 mg/L (A15 – A16) ($m = 50$ mg, $\text{pH} = 2$); v) captura de especies fotogeneradas empleando co-secuestrantes, IPA, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, *p*-BQ (A17 – A19) ($m = 50$ mg, $C_{-30} = 20$ mg/L, $\text{pH} = 2$); vi) pH de la solución, 3 y 4 (A20 – A21) ($m = 50$ mg, $\text{AT/Cr(VI)}=3/1$); vii) temperatura, 35 y 45 °C (A22 – A23); viii) sitios ácidos, 0.1 y 0.2 M AC (A24 – A25) ($m = 50$ mg, $\text{pH}=2$, $\text{AT/Cr(VI)}=3/1$); ix) ciclos de reúso, 2do y 3er ciclo (A26 – A27) ($m = 50$ mg, $\text{pH}=2$, $\text{AT/Cr(VI)}=3/1$); x) determinación de Cr total (A28 – A29) y xi) experimentos de control sin G/BiV, AT y sólo Cr(VI) (A30 – A35).

7.3 Cálculo de la concentración de Cr(VI)

A partir del procedimiento descrito en la sección 6.3.3, se calcularon las concentraciones de Cr(VI) durante los experimentos de reducción fotocatalítica. Para esto se utilizó la ecuación 6.17, la cual describe la concentración de Cr(VI) para un punto dentro de la curva de calibración. En el anexo B se presentan los datos experimentales para la curva de calibración empleada, así como la ecuación y el coeficiente de correlación obtenido.

7.4 Cálculo de la eficiencia de fotorreducción de Cr(VI)

Para calcular la eficiencia de las NEs en la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en los experimentos fotocatalíticos se empleó la Ec. 6.15

$$\% X_{Cr(VI)} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (6.15)$$

Donde C es la concentración de Cr(VI) en la solución en cualquier tiempo, mg/L; C_0 representa la concentración de Cr(VI) al inicio del experimento, mg/L; $\% X_{Cr(VI)}$ es la eficiencia de fotorreducción de Cr(VI) expresada en porcentaje.

Para ejemplificar, se tomarán los datos experimentales de la Tabla A19 del anexo A, los cuales corresponden al experimento de captura de electrones con $K_2S_2O_8$ y a un tiempo de 15 min de irradiación, tal y como sigue:

$$C_0 = 14.58 \text{ mg/L}$$

$$C = 4.22 \text{ mg/L}$$

$$\% X_{Cr(VI)} = \frac{(14.58 - 4.22) \text{ mg/L}}{14.58 \text{ mg/L}} \times 100 = 71.06 \%$$

7.5 Cálculo del porcentaje de desviación promedio

Aplicando la ecuación 7.1, se determinó el porcentaje de desviación promedio de la concentración adimensional de Cr(VI) durante todo el tiempo de irradiación. Esto es, qué tanto se alejó el valor de concentración adimensional experimental del valor teórico predicho por el modelo cinético de primer orden.

$$\% \text{ Desv.} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{C_{EXP} - C_{CALC}}{C_{EXP}} \right| \times 100 \quad (7.1)$$

C_{EXP} es la concentración adimensional de Cr(VI) determinada experimentalmente; C_{CALC} representa la concentración adimensional de Cr(VI) predicha por el modelo cinético de primer orden; % Desv. es el porcentaje de desviación promedio.

7.6 Cálculo de las propiedades de textura

Las propiedades de textura, la distribución del tamaño de los poros y el porcentaje de volumen total acumulado de las NEs sintetizadas se calcularon aplicando los formalismos presentados en la sección 6.2.8. En esta sección, se planteará el cálculo de las propiedades de textura de la NE G/BiW/BiV, utilizando dicha metodología para ejemplificar. Para determinar el área específica, S_{BET} , se construyó una gráfica de BET a través de la Ec. 6.8, linealizando la ecuación para el intervalo $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.35$. Mediante este ajuste, se obtuvieron los parámetros $V_m = 2.21 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $C = 32.30$. Con la Ec. 6.9 se calculó el área específica de la siguiente forma:

$$S_{BET} = \frac{(1 \text{ atm})(2.21 \text{ cm}^3/\text{g})(6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol})(1.62 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{molécula})}{(82.1 \text{ cm}^3 \text{ atm/mol K})(273.15 \text{ K})}$$

$$S_{BET} = 9.61 \approx 10 \text{ m}^2/\text{g}$$

La distribución del tamaño de los poros y el volumen total acumulado se determinaron según la ecuación de Kelvin (Ec. 6.10). El formalismo aplicado para realizar estos cálculos consiste en elaborar una hoja de cálculo de 19 columnas. El algoritmo para la obtención de los datos de cada columna se describe a continuación. Por su parte, en las Tablas 7.3 – 7.8 se condensan los resultados obtenidos para cada NE.

Columna 1 y 2 – Estas columnas contienen los datos experimentales correspondientes a la curva de desorción de la isoterma de fisisorción de N_2 de la NE. Los datos experimentales están dispuestos en orden descendente de presiones relativas, P/P_0 .

Columna 3 – Se calculó el radio Kelvin (r_k), empleando la ecuación 6.10.

Columna 4 – A través de la ecuación de Halsey (Ec. 7.2) se determinó el espesor de la película, t_p (nm).

$$t_p = 0.354 \left[\frac{5}{\ln \left(\frac{P^0}{P} \right)} \right]^{1/3} \quad (7.2)$$

Columna 5 – Se calculó el diámetro de poro (d_p , nm) mediante la siguiente ecuación:

$$d_p = 2(r_k + t_p) \quad (7.3)$$

Columna 6 y 7 – Se calculó \bar{r}_k y \bar{d}_p , tomando en cuenta dos valores de celdas sucesivas.

Columna 8 – El cambio de espesor de la película, Δt_p , se determinó con la diferencia entre dos valores sucesivos de t_p de la columna 4.

Columna 9 – El cambio del diámetro de poro, Δd_p , se determinó con la diferencia entre dos valores sucesivos de d_p de la columna 5.

Columna 10 – El cambio del volumen de gas adsorbido, ΔV_{gas} , se determinó con la diferencia entre dos valores sucesivos del volumen de gas adsorbido de la columna 2.

Columna 11 – Partiendo de ΔV_{gas} , se calculó el cambio de volumen de líquido adsorbido, ΔV_{liq} , mediante la siguiente relación.

$$\Delta V_{liq} = \frac{34.6 \times \Delta V_{gas}}{22.4 \times 10^3} \quad (7.4)$$

Columna 12 – El cambio de volumen de la película adsorbida remanente en las paredes de los poros, cuyo núcleo ya se encuentra evaporado, se calculó como el producto de la acumulación del área de la película, ΣS (columna 15), y Δt_p (columna 8). El valor de la primera celda es igual a cero y el cálculo se realizó a partir de la segunda fila, multiplicando Δt_p por el valor de ΣS ubicado en la fila anterior.

Columna 13 – El volumen de poro, V_p , se determinó mediante la siguiente ecuación (Ec. 7.5):

$$V_p = \left(\frac{\bar{d}_p}{2\bar{r}_k} \right)^2 [\Delta V_{liq} - (\Delta t_p \Sigma S \times 10^{-4})] \quad (7.5)$$

Columna 14 – El área superficial por unidad de masa de adsorbente se calculó empleando la siguiente relación (Ec. 7.6):

$$S = \frac{4 \times V_p}{\bar{d}_p} \quad (7.6)$$

Columna 15 – Se calculó la acumulación de S para obtener ΣS , la cual se emplea en el cálculo de la columna 12.

Columna 16 – La distribución de tamaño de los poros, $d(V_P)/d(d_P)$, se determinó al dividir V_P (columna 13) entre Δd_P (columna 9) y graficando $d(V_P)/d(d_P)$ (columna 16) contra \bar{d}_P (columna 7).

Columna 17 y 18 – El volumen acumulado, ΣV_P , se calculó como la suma sucesiva de V_P (columna 13). Por su parte, el porcentaje de volumen acumulado, $\% \Sigma V_P$, se calculó a partir del valor del volumen acumulado más alto.

Columna 19 – El porcentaje de volumen total acumulado, $\% V_{Ac.}$, se determinó con la siguiente ecuación (Ec. 7.7):

$$\% V_{Ac.} = 1 - \% \Sigma V_P \quad (7.7)$$

El volumen total de poro se determinó a partir del lazo de histéresis y de los datos obtenidos de la distribución del tamaño de poro (Tablas 7.3 – 7.8). 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 13) contenidos dentro del lazo de histéresis, es decir, de todos los poros por encima de 6.9 nm. De acuerdo con la Tabla 7.3, $V_P = 0.067 \text{ cm}^3/\text{g}$.

El diámetro promedio de poro (d_P) se obtuvo a partir del volumen total de poro utilizando la ecuación 6.11:

$$d_P = \frac{4 \times (0.067 \text{ cm}^3/\text{g})}{9.61 \text{ m}^2/\text{g}} \left| \frac{1 \text{ m}^3}{(100 \text{ cm})^3} \right| \left| \frac{1 \times 10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}} \right| = 27.88 \text{ nm}$$

Tabla 7.3 Tabla de cálculo para G/BiW/BiV empleando el método BJH para la determinación de propiedades de textura.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
P/P ₀	V _{gas} STP	r _k	t _r	d _r	r̄ _k	d̄ _p	Δt _r	Δd _r	ΔV _{gas} STP	ΔV _{liq} × 10 ³ STP	ΔtΔS × 10 ³	V _p × 10 ³	S	ΣS	d(V _p)/d(d _r) × 10 ³	ΣV _p	% ΣV _p	% V _{Ac.}	
0.99	40.7	140.2	1.9	284.3	103.8	211.4	0.08	145.8	2.7	4.16	0.00	4.3	0.1	0.1	0.03	4.3	5.5	95.1	
0.98	38.0	67.4	1.9	138.5	56.9	117.4	0.06	42.2	3.6	5.52	0.01	5.9	0.2	0.3	0.14	10.2	12.9	87.1	
0.98	34.4	46.3	1.8	96.3	40.7	84.9	0.06	22.8	3.3	5.15	0.02	5.6	0.3	0.6	0.25	15.8	20.0	79.9	
0.97	31.1	35.0	1.7	73.5	28.4	60.2	0.12	26.6	6.4	9.96	0.07	11.2	0.7	1.3	0.42	27.0	34.2	65.8	
0.96	24.7	21.9	1.6	47.0	16.7	36.4	0.21	21.1	8.0	12.3	0.27	14.7	1.6	2.9	0.69	41.7	52.8	47.2	
0.92	16.7	11.5	1.4	25.9	10.1	22.9	0.11	5.9	2.9	4.6	0.31	5.9	1.0	3.9	0.99	47.5	60.2	39.8	
0.89	13.7	8.7	1.3	20.0	8.2	18.9	0.05	2.2	1.2	1.83	0.19	2.4	0.5	4.4	1.13	50.0	63.3	36.7	
0.88	12.5	7.7	1.3	17.8	6.8	16.0	0.10	3.7	2.1	3.19	0.44	4.4	1.1	5.6	1.21	54.4	68.9	31.1	
0.85	10.5	5.9	1.2	14.2	5.5	13.2	0.06	1.9	1.1	1.75	0.35	2.5	0.8	6.3	1.32	56.9	72.1	27.9	
0.82	9.3	5.0	1.1	12.2	4.7	11.5	0.06	1.5	0.9	1.42	0.37	2.1	0.7	7.1	1.39	59.1	74.8	25.2	
0.80	8.4	4.3	1.0	10.7	3.8	9.6	0.10	2.2	1.3	2.04	0.69	3.2	1.3	8.4	1.49	62.3	78.9	21.1	
0.75	7.1	3.3	0.9	8.5	3.0	7.8	0.08	1.4	0.9	1.38	0.65	2.3	1.2	9.6	1.63	64.6	81.9	18.1	
0.70	6.2	2.7	0.9	7.1	2.5	6.6	0.06	1.1	0.7	1.04	0.62	1.9	1.1	10.7	1.78	66.5	84.3	15.7	
0.65	5.5	2.2	0.8	6.1	2.0	5.6	0.06	0.8	0.5	0.85	0.62	1.6	1.1	11.9	1.93	68.1	86.3	13.7	
0.59	4.9	1.9	0.7	5.2	1.7	4.9	0.05	0.6	0.4	0.69	0.58	1.4	1.1	13.0	2.15	69.5	88.1	11.9	
0.55	4.5	1.6	0.7	4.6	1.5	4.3	0.04	0.5	0.4	0.59	0.58	1.2	1.1	14.1	2.34	70.7	89.6	10.4	
0.49	4.1	1.4	0.6	4.0	1.3	3.8	0.04	0.4	0.3	0.52	0.57	1.2	1.2	15.4	2.61	71.9	91.1	8.9	
0.45	3.8	1.2	0.6	3.6	1.1	3.4	0.04	0.4	0.3	0.49	0.57	1.1	1.3	16.7	3.01	73.0	92.5	7.5	
0.40	3.5	1.0	0.6	3.2	1.0	3.1	0.03	0.3	0.3	0.42	0.58	1.0	1.4	18.1	3.08	74.1	93.8	6.2	
0.35	3.2	0.9	0.5	2.9	0.9	2.7	0.03	0.3	0.3	0.40	0.59	1.0	1.5	19.6	3.45	75.1	95.1	4.9	
0.30	2.9	0.8	0.5	2.6	0.7	2.5	0.03	0.3	0.2	0.39	0.63	1.1	1.7	21.3	3.87	76.2	96.5	3.5	
0.25	2.7	0.7	0.5	2.3	0.6	2.2	0.03	0.2	0.2	0.39	0.68	1.1	2.1	23.4	4.51	77.3	97.9	2.1	
0.20	2.4	0.6	0.4	2.1	0.5	1.9	0.04	0.3	0.3	0.52	0.93	1.6	3.4	26.8	5.52	78.9	100	0.0	
0.14	2.1	0.5	0.4	1.8	0.4	1.6	0.04	0.3	0.4	0.68	1.20	2.3	5.8	32.6	7.79	81.3	102	-2.9	
0.08	1.7	0.4	0.4	1.5															

Tabla 7.4 Tabla de cálculo para BiW/BiV empleando el método BJH para la determinación de propiedades de textura.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
P/P ₀	V _{gas} STP	r _k	t _p	d _p	r̄ _k	d̄ _p	Δt _p	Δd _p	ΔV _{gas} STP	ΔV _{liq} × 10 ³ STP	ΔtES × 10 ³	V _p × 10 ³	S	ΣS	d(V _p)/d(dp) × 10 ³	ΣV _p	% ΣV _p	% V _{Ac}
0.99	34.93	105.9	1.9	215.7	81.3	166.3	0.08	98.8	2.3	3.63	0.00	3.80	0.1	0.09	0.04	3.80	5.7	94.3
0.98	32.58	56.6	1.8	116.9	48.7	101.1	0.06	31.8	2.9	4.44	0.01	4.78	0.2	0.28	0.15	8.57	12.9	87.1
0.98	29.71	40.8	1.8	85.19	36.4	76.4	0.05	17.6	2.7	4.10	0.02	4.51	0.2	0.52	0.26	13.08	19.7	80.3
0.97	27.05	32.1	1.7	67.55	26.9	57.3	0.10	20.6	5.2	7.96	0.05	8.98	0.6	1.14	0.44	22.06	33.2	66.8
0.96	21.90	21.9	1.6	46.99	15.1	33.2	0.33	27.6	7.8	18.26	0.38	21.95	2.6	3.79	0.80	44.02	66.3	33.7
0.89	10.08	8.4	1.3	19.38	7.1	16.6	0.15	5.7	2.9	4.52	0.57	6.21	1.5	5.29	1.10	50.23	75.6	24.3
0.85	7.15	5.7	1.1	13.72	4.9	11.9	0.14	3.7	1.7	2.70	0.72	4.03	1.3	6.65	1.10	54.26	81.7	18.3
0.79	5.40	4.0	1.0	10.05	3.5	9.0	0.10	2.1	0.9	1.35	0.66	2.18	1.0	7.61	1.04	56.43	85.0	15.0
0.73	4.53	3.1	0.9	7.96	2.8	7.3	0.08	1.3	0.5	0.81	0.59	1.40	0.8	8.38	1.04	57.83	87.1	12.9
0.68	4.01	2.5	0.8	6.61	2.3	6.1	0.06	0.9	0.3	0.55	0.51	1.01	0.7	9.04	1.07	58.84	88.6	11.4
0.63	3.65	2.1	0.8	5.67	1.9	5.4	0.03	0.4	0.2	0.27	0.28	0.51	0.4	9.42	1.16	59.35	89.4	10.6
0.60	3.48	1.9	0.7	5.22	1.7	4.9	0.05	0.6	0.3	0.40	0.47	0.80	0.6	10.07	1.23	60.15	90.6	9.4
0.55	3.22	1.6	0.7	4.57	1.5	4.3	0.04	0.5	0.2	0.34	0.44	0.72	0.7	10.73	1.37	60.87	91.7	8.3
0.50	3.00	1.4	0.6	4.05	1.3	3.8	0.04	0.4	0.2	0.31	0.43	0.68	0.7	11.44	1.53	61.55	92.7	7.3
0.45	2.80	1.2	0.6	3.60	1.1	3.4	0.04	0.4	0.2	0.29	0.42	0.67	0.8	12.22	1.75	62.21	93.7	6.3
0.40	2.61	1.0	0.6	3.22	0.9	3.1	0.03	0.3	0.2	0.27	0.42	0.66	0.9	13.09	1.99	62.88	94.7	5.3
0.35	2.44	0.9	0.5	2.89	0.8	2.7	0.03	0.3	0.2	0.27	0.43	0.69	1.0	14.11	2.32	63.57	95.7	4.2
0.30	2.26	0.8	0.5	2.59	0.7	2.4	0.03	0.3	0.2	0.28	0.45	0.76	1.2	15.34	2.78	64.33	96.9	3.1
0.25	2.08	0.7	0.5	2.32	0.6	2.2	0.03	0.3	0.2	0.29	0.49	0.83	1.5	16.86	3.26	65.16	98.1	1.9
0.20	1.90	0.6	0.4	2.06	0.5	1.9	0.04	0.3	0.2	0.39	0.67	1.23	2.6	19.44	4.20	66.40	100.0	0.0
0.14	1.64	0.5	0.4	1.77	0.4	1.6	0.04	0.3	0.3	0.53	0.87	1.85	4.6	24.02	6.12	68.24	102.8	-2.8
0.08	1.30	0.4	0.3	1.47														

Tabla 7.5 Tabla de cálculo para G/BiW empleando el método BJH para la determinación de propiedades de textura.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
P/P ₀	V _{gas} STP	r _k	t _p	d _p	Γ _k	d̄ _p	Δt _p	Δd _p	ΔV _{gas} STP	ΔV _{liq} × 10 ³ STP	ΔtES × 10 ³	V _p × 10 ³	S	ΣS	d(V _p)/d(dp) × 10 ³	ΣV _p	% ΣV _p	% V _{Ac.}
0.99	33.3	108.8	1.9	221.4	83.2	170.3	0.1	102.2	2.7	4.2	0.0	4.4	0.1	0.1	0.0	4.4	7.29	92.7
0.98	30.6	57.7	1.8	119.2	49.8	103.2	0.1	32.0	3.3	5.1	0.0	5.5	0.2	0.3	0.2	9.9	16.38	83.6
0.98	27.3	41.8	1.8	87.2	37.3	78.1	0.1	18.2	3.1	4.7	0.0	5.2	0.3	0.6	0.3	15.1	24.97	75.0
0.97	24.2	32.8	1.7	69.0	27.0	57.4	0.1	23.3	5.9	9.1	0.1	10.2	0.7	1.3	0.4	25.3	41.93	58.1
0.96	18.3	21.2	1.6	45.7	16.2	35.5	0.2	20.4	6.6	10.2	0.3	12.2	1.4	2.7	0.6	37.5	62.14	37.9
0.92	11.7	11.2	1.4	25.3	9.8	22.2	0.1	6.2	2.2	3.4	0.3	4.4	0.8	3.5	0.7	41.9	69.38	30.6
0.89	9.5	8.3	1.3	19.1	7.3	17.1	0.1	4.0	1.4	2.2	0.3	3.0	0.7	4.2	0.8	45.0	74.41	25.6
0.86	8.1	6.4	1.2	15.1	5.8	13.9	0.1	2.5	0.9	1.4	0.3	2.1	0.6	4.8	0.8	47.0	77.85	22.1
0.83	7.2	5.2	1.1	12.7	4.8	11.8	0.1	1.8	0.7	1.0	0.3	1.5	0.5	5.3	0.9	48.6	80.41	19.6
0.81	6.5	4.4	1.0	10.9	4.1	10.3	0.1	1.2	0.5	0.8	0.3	1.2	0.5	5.8	1.0	49.8	82.39	17.6
0.78	6.0	3.8	1.0	9.7	3.6	9.1	0.1	1.1	0.5	0.7	0.3	1.1	0.5	6.3	1.0	50.9	84.27	15.7
0.75	5.5	3.3	0.9	8.5	3.0	7.8	0.1	1.4	0.6	0.9	0.5	1.6	0.8	7.1	1.1	52.5	86.90	13.1
0.70	4.9	2.7	0.9	7.1	2.5	6.6	0.1	1.1	0.5	0.7	0.5	1.3	0.8	7.9	1.3	53.8	89.09	10.9
0.65	4.4	2.2	0.8	6.0	2.0	5.6	0.1	0.8	0.4	0.6	0.4	1.1	0.8	8.7	1.4	55.0	90.98	9.0
0.60	4.1	1.9	0.7	5.2	1.7	4.9	0.0	0.6	0.3	0.5	0.4	1.0	0.8	9.5	1.6	56.0	92.64	7.4
0.55	3.7	1.6	0.7	4.6	1.5	4.3	0.0	0.5	0.3	0.5	0.4	0.9	0.9	10.4	1.8	56.9	94.21	5.8
0.50	3.4	1.4	0.6	4.0	1.3	3.8	0.0	0.4	0.3	0.4	0.4	0.9	0.9	11.3	2.0	57.8	95.70	4.3
0.45	3.2	1.2	0.6	3.6	1.1	3.4	0.0	0.4	0.3	0.4	0.4	0.9	1.1	12.4	2.4	58.7	97.23	2.8
0.40	2.9	1.0	0.6	3.2	1.0	3.1	0.0	0.3	0.2	0.3	0.4	0.8	1.1	13.5	2.5	59.6	98.63	1.4
0.35	2.7	0.9	0.5	2.9	0.9	2.7	0.0	0.3	0.2	0.3	0.4	0.8	1.2	14.7	2.8	60.4	100.0	0.0
0.30	2.5	0.8	0.5	2.6	0.7	2.5	0.0	0.3	0.2	0.3	0.5	0.9	1.4	16.2	3.2	61.3	101.4	-1.4
0.25	2.3	0.7	0.5	2.3														

Tabla 7.6 Tabla de cálculo para BiW empleando el método BJH para la determinación de propiedades de textura.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
P/P ₀	V _{gas} STP	r _k	t _p	d _p	r̄ _k	d̄ _p	Δt _p	Δd _p	ΔV _{gas} STP	ΔV _{liq} × 10 ³ STP	ΔtES × 10 ³	V _p × 10 ³	S	ΣS	d(V _p)/d(dp) × 10 ³	ΣV _p	% ΣV _p	% V _{Ac}
1.0	35.3	152.0	2.0	307.9	125.7	255.2	0.0	105.5	1.7	2.7	0.0	2.8	0.0	0.0	0.0	2.8	4.35	95.65
1.0	33.5	99.3	1.9	202.4	86.2	176.3	0.0	52.3	2.8	4.3	0.0	4.4	0.1	0.1	0.1	7.2	11.33	88.67
1.0	30.8	73.2	1.9	150.2	56.1	115.9	0.1	68.5	9.2	14.2	0.0	15.1	0.5	0.7	0.2	22.4	35.10	64.90
1.0	21.6	39.1	1.8	81.7	27.0	57.3	0.3	48.6	12	18.8	0.2	21.1	1.5	2.1	0.4	43.5	68.21	31.79
0.9	9.4	15.0	1.5	33.0	13.5	29.8	0.1	6.4	1.6	2.5	0.2	3.1	0.4	2.6	0.5	46.6	73.08	26.92
0.9	7.8	11.9	1.4	26.7	10.4	23.5	0.1	6.4	1.6	2.4	0.3	3.1	0.5	3.1	0.5	49.7	77.95	22.05
0.9	6.2	8.8	1.3	20.3	8.2	18.9	0.1	2.8	0.7	1.0	0.2	1.4	0.3	3.4	0.5	51.1	80.12	19.88
0.9	5.6	7.5	1.3	17.4	6.8	15.9	0.1	3.0	0.7	1.1	0.3	1.5	0.4	3.8	0.5	52.6	82.50	17.50
0.9	4.8	6.0	1.2	14.4	5.5	13.4	0.1	2.1	0.5	0.8	0.3	1.2	0.4	4.1	0.5	53.7	84.34	15.66
0.8	4.3	5.0	1.1	12.3	4.7	11.5	0.1	1.6	0.4	0.6	0.2	0.9	0.3	4.4	0.6	54.7	85.78	14.22
0.8	3.9	4.3	1.0	10.7	3.8	9.7	0.1	2.1	0.6	0.9	0.4	1.4	0.6	5.0	0.6	56.0	87.95	12.05
0.8	3.4	3.4	0.9	8.6	3.0	7.9	0.1	1.5	0.4	0.7	0.4	1.1	0.6	5.6	0.8	57.2	89.70	10.30
0.7	2.9	2.7	0.9	7.1	2.5	6.6	0.1	1.0	0.3	0.5	0.4	0.9	0.6	6.1	0.9	58.1	91.18	8.82
0.7	2.6	2.2	0.8	6.1	2.1	5.7	0.1	0.8	0.3	0.5	0.4	0.9	0.6	6.8	1.1	59.0	92.58	7.42
0.6	2.3	1.9	0.7	5.2	1.7	4.9	0.0	0.7	0.3	0.4	0.3	0.8	0.7	7.4	1.2	59.8	93.85	6.15
0.6	2.0	1.6	0.7	4.6	1.5	4.3	0.0	0.5	0.2	0.4	0.3	0.8	0.7	8.1	1.4	60.6	95.04	4.96
0.5	1.8	1.4	0.6	4.1	1.3	3.8	0.1	0.6	0.3	0.4	0.4	0.9	1.0	9.1	1.7	61.5	96.48	3.52
0.4	1.5	1.2	0.6	3.5	1.1	3.3	0.0	0.4	0.2	0.3	0.3	0.7	0.9	10.0	2.0	62.2	97.64	2.36
0.4	1.3	1.0	0.6	3.1	0.9	3.0	0.0	0.3	0.2	0.3	0.3	0.7	1.0	11.0	2.2	62.9	98.78	1.22
0.3	1.1	0.9	0.5	2.8	0.8	2.7	0.0	0.3	0.2	0.3	0.4	0.8	1.2	12.1	2.7	63.7	100.0	0.00
0.3	0.9	0.8	0.5	2.5	0.7	2.4	0.0	0.3	0.2	0.3	0.4	0.8	1.4	13.5	3.1	64.5	101.3	-1.29
0.2	0.7	0.7	0.5	2.2														

Tabla 7.7 Tabla de cálculo para G/BiV empleando el método BJH para la determinación de las propiedades de textura.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
P/P ₀	V _{gas} STP	r _k	t _p	d _p	r̄ _k	d̄ _p	Δt _p	Δd _p	ΔV _{gas} STP	ΔV _{liq} × 10 ³ STP	ΔtES × 10 ³	V _p × 10 ³	S	ΣS	d(V _p)/d(dp) × 10 ³	ΣV _p	% ΣV _p	% V _{Ac}
1.0	3.8	1749	2.0	353.8	104.0	211.7	0.2	284.1	1.4	2.2	0.0	2.3	0.0	0.0	0.0	2.3	30.55	69.45
1.0	2.4	33.1	1.7	69.7	23.0	49.3	0.3	40.8	0.8	1.2	0.0	1.3	0.1	0.2	0.0	3.6	48.27	51.73
0.9	1.6	13.0	1.5	28.9	11.1	25.1	0.1	7.7	0.2	0.3	0.0	0.4	0.1	0.2	0.1	4.1	53.84	46.16
0.9	1.4	9.3	1.3	21.2	8.3	19.1	0.1	4.2	0.1	0.2	0.0	0.3	0.1	0.3	0.1	4.3	57.72	42.28
0.9	1.3	7.3	1.2	17.0	6.6	15.6	0.1	2.8	0.1	0.2	0.0	0.2	0.1	0.3	0.1	4.6	60.97	39.03
0.9	1.2	6.0	1.2	14.2	5.5	13.2	0.1	2.0	0.1	0.1	0.0	0.2	0.1	0.4	0.1	4.8	63.59	36.41
0.8	1.1	5.0	1.1	12.2	4.7	11.5	0.1	1.5	0.1	0.1	0.0	0.2	0.1	0.5	0.1	5.0	65.99	34.01
0.8	1.0	4.3	1.0	10.7	4.1	10.1	0.1	1.2	0.1	0.1	0.0	0.2	0.1	0.5	0.2	5.1	68.38	31.62
0.8	0.9	3.8	1.0	9.5	3.6	9.0	0.0	1.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.6	0.1	5.3	70.28	29.72
0.8	0.9	3.3	0.9	8.5	3.0	7.8	0.1	1.4	0.1	0.2	0.0	0.3	0.1	0.7	0.2	5.6	73.74	26.26
0.7	0.8	2.7	0.9	7.1	2.4	6.6	0.1	1.1	0.1	0.1	0.0	0.2	0.1	0.9	0.2	5.8	76.77	23.23
0.6	0.7	2.2	0.8	6.0	2.0	5.6	0.1	0.8	0.1	0.1	0.0	0.2	0.1	1.0	0.2	6.0	79.39	20.61
0.6	0.6	1.9	0.7	5.2	1.7	4.9	0.0	0.6	0.1	0.1	0.0	0.2	0.2	1.2	0.3	6.2	82.10	17.90
0.5	0.5	1.6	0.7	4.6	1.5	4.3	0.0	0.5	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	1.3	0.3	6.4	84.45	15.55
0.5	0.5	1.4	0.6	4.0	1.3	3.8	0.0	0.4	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	1.6	0.5	6.6	87.25	12.75
0.4	0.4	1.2	0.6	3.6	1.1	3.4	0.0	0.4	0.0	0.1	0.1	0.1	0.2	1.7	0.4	6.7	89.24	10.76
0.4	0.4	1.0	0.6	3.2	1.0	3.1	0.0	0.3	0.0	0.1	0.1	0.2	0.2	2.0	0.5	6.9	91.49	8.51
0.3	0.3	0.9	0.5	2.9	0.9	2.7	0.0	0.3	0.0	0.1	0.1	0.2	0.3	2.2	0.6	7.1	93.83	6.17
0.3	0.3	0.8	0.5	2.6	0.7	2.5	0.0	0.3	0.0	0.1	0.1	0.2	0.3	2.5	0.6	7.2	95.87	4.13
0.3	0.3	0.7	0.5	2.3	0.6	2.1	0.0	0.4	0.1	0.1	0.1	0.3	0.6	3.1	0.8	7.5	100.0	0.00
0.2	0.2	0.6	0.4	1.9	0.5	1.8	0.0	0.3	0.1	0.1	0.1	0.3	0.7	3.8	1.1	7.8	104.3	-4.26
0.1	0.1	0.4	0.4	1.7	0.2	0.8	0.4	1.7	0.1	0.2	1.4	0.7	3.3	7.1	0.4	8.5		

Tabla 7.8 Tabla de cálculo para BiV empleando el método BJH para la determinación de propiedades de textura.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
P/P ₀	V _{gas} STP	r _k	t _p	d _p	r̄ _k	d̄ _p	Δt _p	Δd _p	ΔV _{gas} STP	ΔV _{liq} × 10 ³ STP	ΔtES × 10 ³	V _p × 10 ³	S	ΣS	d(V _p)/d(dp) × 10 ³	ΣV _p	% ΣV _p	% V _{Ac}
1.0	2.6	215.7	2.0	435.4	126.9	257.6	0.2	355.6	1.2	1.8	0.0	1.8	0.0	0.0	0.0	1.8	39.63	60.37
1.0	1.5	38.1	1.8	79.8	25.8	54.9	0.3	49.9	0.6	0.9	0.0	1.0	0.1	0.1	0.0	2.8	61.04	38.96
0.9	0.9	13.5	1.5	29.9	11.5	25.7	0.1	8.4	0.1	0.2	0.0	0.3	0.0	0.1	0.0	3.1	66.43	33.57
0.9	0.8	9.4	1.3	21.5	8.4	19.4	0.1	4.3	0.1	0.1	0.0	0.2	0.0	0.2	0.0	3.3	69.93	30.07
0.9	0.7	7.4	1.2	17.2	6.7	15.8	0.1	2.8	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.2	0.0	3.4	72.68	27.32
0.9	0.6	6.0	1.2	14.4	5.5	13.3	0.1	2.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.2	0.1	3.5	74.95	25.05
0.8	0.6	5.1	1.1	12.3	4.7	11.6	0.1	1.5	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.3	0.1	3.6	76.70	23.30
0.8	0.5	4.4	1.0	10.8	4.1	10.2	0.1	1.2	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.3	0.1	3.6	78.47	21.53
0.8	0.5	3.8	1.0	9.6	3.6	9.1	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.3	0.1	3.7	80.02	19.98
0.8	0.5	3.3	0.9	8.6	3.0	7.8	0.1	1.5	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.4	0.1	3.8	82.63	17.37
0.7	0.4	2.7	0.9	7.1	2.5	6.6	0.1	1.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.5	0.1	3.9	84.92	15.08
0.7	0.4	2.2	0.8	6.1	2.1	5.6	0.1	0.8	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.5	0.1	4.0	86.85	13.15
0.6	0.4	1.9	0.7	5.2	1.7	4.9	0.0	0.6	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.6	0.1	4.1	88.53	11.47
0.6	0.3	1.6	0.7	4.6	1.5	4.3	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.7	0.2	4.2	90.52	9.48
0.5	0.3	1.4	0.6	4.1	1.3	3.8	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.7	0.2	4.3	92.06	7.94
0.5	0.3	1.2	0.6	3.6	1.1	3.4	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.8	0.2	4.4	93.59	6.41
0.4	0.3	1.0	0.6	3.2	1.0	3.1	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.9	0.2	4.4	95.25	4.75
0.4	0.2	0.9	0.5	2.9	0.9	2.7	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	1.0	0.2	4.5	96.70	3.30
0.3	0.2	0.8	0.5	2.6	0.7	2.5	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	1.2	0.3	4.6	98.32	1.68
0.3	0.2	0.7	0.5	2.3	0.6	2.2	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	1.3	0.3	4.7	100.0	0.00
0.2	0.2	0.6	0.4	2.1	0.5	1.9	0.0	0.3	0.0	0.0	0.1	0.2	0.3	1.6	0.5	4.8	103.3	-3.29
0.1	0.2	0.5	0.4	1.8	0.2	0.9	0.4	1.8	0.2	0.3	0.6	0.8	3.8	5.4	0.5	5.6		

CAPÍTULO 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Caracterización fisicoquímica de las NEs

8.1.1 DRX

La figura 8.1 (a) muestra los difractogramas de rayos-X de las NEs sin grafeno, las cuales se obtuvieron vía síntesis hidrotérmal asistida con CTAB. Se puede observar que el difractograma del BiW presenta los picos de difracción característicos de la fase Bi_2WO_6 ortorrómbica, de acuerdo con la carta de difracción (o estándar) PDF 79-2381. Se observa que, no coexisten fases secundarias, ya que todos los picos presentes corresponden con el estándar. De la misma manera, al comparar el difractograma del BiV con el estándar PDF 83-1700, se puede comprobar alta correspondencia entre picos característicos del BiV experimental y el estándar para la fase BiVO_4 monoclinica scheelita (ms- BiVO_4), lo que se confirma la obtención del polimorfo monoclinico de BiV. No se identificaron reflexiones adicionales relacionadas con los polimorfos tetragonal scheelita (ts- BiVO_4) y tetragonal zircón (tz- BiVO_4) del BiV. Por otra parte, el difractograma de la heterojunta BiV/BiW contiene una combinación de los picos característicos del BiV y del BiW, por lo que se comprueba que coexisten ambas fases. Los difractogramas de BiW, BiV y BiW/BiV presentan picos de difracción definidos e intensos, lo que sugiere que las NEs poseen alta cristalinidad y orden estructural.

Figura 8.2 Difractogramas de rayos-X de las NEs puras (a) y las NEs con grafeno (b).

En la figura 8.1 (b) se presentan los difractogramas de rayos-X de las NEs decoradas con grafeno (G/NEs). Como se puede observar, las G/NEs exhiben los mismos picos característicos de las fases puras, por lo que se puede concluir que su estructura cristalina permanece inalterada después de la incorporación del grafeno. Además, no se observa la presencia de picos relacionados con el grafeno. Esto se puede atribuir a que su estructura se compone de redes bidimensionales de átomos de carbono (Besharat et al. 2021), por lo que no posee cristalinidad en tres dimensiones (3D) y no se puede identificar por DRX (Cui et al. 2018).

8.1.2 Raman

En la Figura 8.2 (a) se muestran los espectros Raman de las NEs en la región de 100-1000 cm^{-1} , mientras que en la 8.2 (b) aparecen los de las G/NEs en la región de 1000-1700 cm^{-1} , que corresponde a la región en que aparecen los modos asociados al grafeno. En el espectro del BiW, se aprecian dos señales de baja intensidad en 131 y 145 cm^{-1} relacionadas con la vibración de la red de iones de Bi (Adhikari et al. 2015) (Huang et al. 2012). A continuación, se observan tres señales de mediana intensidad en 217, 251 y 276 cm^{-1} , las cuales son características del movimiento del octaedro WO_6^{6-} (Xiao et al. 2015) (Mendoza-Mendoza et al. 2020). La traslación de Bi^{3+} y WO_6^{6-} genera una señal de gran intensidad en 298 cm^{-1} (Nagyné-Kovács et al. 2019) (Zhu et al. 2017). Junto a esta, hay una banda en 309 cm^{-1} ocasionada por la vibración del poliedro Bi-O (Huang et al. 2012). Más hacia la derecha, en 410 cm^{-1} , una banda apenas visible representa el estiramiento asimétrico del octaedro WO_6^{6-} (Nagyné-Kovács et al. 2019). En 700 y 720 cm^{-1} se observan dos bandas que están relacionadas también con el estiramiento asimétrico de WO_6^{6-} (Huang et al. 2012) (Zhu et al. 2017). Por último, el estiramiento asimétrico y simétrico del O-W-O se hace visible en las bandas en torno a 789 y 816 cm^{-1} , respectivamente (Xiao et al. 2015) (Guo et al. 2019). El G/BiW presenta un espectro muy similar al BiW, sin embargo, algunas señales presentan desplazamiento. La banda en 309 cm^{-1} se encuentra desplazada a 319 cm^{-1} (blue shift), mientras que las señales en 251, 298 y 700 cm^{-1} presentan un ligero desplazamiento hacia menores frecuencias (red shift). Este efecto puede ser causado por cambios en la tensión superficial al contactar el BiW con grafeno (Moral-Rodríguez et al. 2022). Los modos D y G del grafeno se observan en el espectro del G/BiW en 1332 y 1562 cm^{-1} , respectivamente. Estas bandas se deben a defectos locales en la red del grafeno (D) y a vibraciones por el estiramiento de los enlaces del carbono (G) (Moral-Rodríguez et al. 2022).

Figura 8.2 Región 100-1000 nm de los espectros Raman de las NEs (a); y región 1000-1700 nm de las G/NEs (b).

Por su parte, en el espectro del ms-BiV se observan dos bandas en 112 y 187 cm^{-1} relacionadas a fonones de baja energía, las cuales representan modos de vibración de red externos (Zhang y Zhang 2009) (Trinh et al. 2019). Dos bandas en 325 y 356 cm^{-1} , corresponden a modos de flexión asimétrica (Natarajan et al. 2017) y simétrica (Gotic et al.

2005) del tetraedro VO_4 , respectivamente. Una banda debida al estiramiento asimétrico de V-O se presenta en 708 cm^{-1} (Zhang y Zhang 2009) (Gotic et al. 2005), mientras que el estiramiento simétrico de V-O se localiza en 809 cm^{-1} (Trinh et al. 2019). Al observar el espectro correspondiente al G/BiV se pueden advertir las mismas señales Raman descritas en el BiV, sin embargo, no están en la misma posición. En la Tabla 8.1 se presenta la frecuencia a la que aparecen los modos vibracionales del BiV, y se observa un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores (blue shift) en las bandas del G/BiV. Este desplazamiento puede ser debido a un cambio en la tensión superficial de la NE que afecta la cristalinidad (Zhang y Zhang 2009). Los modos D y G del grafeno también se observan en el G/BiV en 1336 y 1572 cm^{-1} , correspondientemente.

Tanto el BiW/BiV como el G/BiW/BiV presentaron señales Raman características de las fases BiV y BiW. Los modos vibracionales en $146, 202, 251, 298, 400, 470, 690, 720$ y 780 cm^{-1} concuerdan con los observados para el BiW, sin embargo, presentan red shift producto de cambios en la tensión superficial por la interacción con el BiV. Por su parte, la contribución del BiV se observa en los modos en $187, 330, 356$ y 809 cm^{-1} . De lo anterior, se puede concluir que ambas fases coexisten en la heterojunta. Por último, los modos vibracionales D y G característicos del grafeno se observan en el G/BiW/BiV en 1339 y 1565 cm^{-1} , correspondientemente.

Tabla 8.1 Modos vibracionales Raman característicos del BiW y BiV y su posición en las NEs y G/NEs sintetizadas.

Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)	BiW	BiV	BiW/BiV	G/BiW	G/BiV	G/BiW/BiV	Modo asignado	Referencia
BiW								
147-149	145	---	146	146	---	146	Vibración de red iones Bi	Adhikari et al. 2015; Huang et al. 2012.
277-279	276	---	276	---	---	276	Movimiento de octaedro WO ₆ ⁶⁻	Xiao et al. 2015; Mendoza-Mendoza et al. 2020.
300-302	298	---	298	296	---	294	Traslación por movimiento de Bi ³⁺ y WO ₆ ⁶⁻	Nagyné-Kovács et al. 2019; Zhu et al. 2017.
324-331	310	---	---	---	---	---	Vibración del poliedro Bi-O	Huang et al. 2012.
412-414	410	---	400	408	---	405	Estiramiento asimétrico de octaedro WO ₆ ⁶⁻	Nagyné-Kovács et al. 2019.
718-723	720	---	720	718	---	720	Estiramiento asimétrico de octaedro WO ₆ ⁶⁻	Huang et al. 2012; Zhu et al. 2017.
790-792	789	---	780	792	---	---	Estiramiento asimétrico de O-W-O	Xiao et al. 2015; Guo et al. 2019.
819-825	816	---	---	870	---	---	Estiramiento simétrico de O-W-O	
BiV								
825-829	---	809	809	---	812	808	Estiramiento simétrico de V-O	Trinh et al. 2019.
712-725	---	708	---	---	708	690	Estiramiento asimétrico de V-O	Zhang y Zhang 2009; Gotic et al. 2005.
362-366	---	356	356	---	356	359	Flexión simétrica de VO ₄ ³⁻	Gotic et al. 2005.
331-333	---	325	330	---	326	330	Flexión asimétrica de tetraedros VO ₄	Natarajan et al. 2017.
196-208	---	187	187	---	194	207	Vibración de red externa	Zhang y Zhang 2009.
117-121	---	112	---	---	116	116	Vibración de red externa	Trinh et al. 2019.
1336	---	---	---	1332	1336	1339	D	Moral-Rodríguez et al. 2022.
1578	---	---	---	1562	1572	1565	G	

8.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las NEs sintetizadas vía hidrotermal se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). En la Figura 8.3 se exhiben las imágenes SEM del G/BiV, en donde (a), (b) y (c) corresponden a imágenes obtenidas por electrones secundarios (SEI), mediante los cuales fue posible inspeccionar la topografía superficial de G/BiV. En la Fig. 8.3 (a) se pueden observar partículas de BiV que presentan hexaedros (cubos) cóncavos con uniformidad relativa de tamaño y forma; sin embargo, algunas zonas presentan agregaciones de partículas que forman cúmulos. Estas zonas (áreas indicadas con las líneas discontinuas de color naranja y verde) fueron examinadas a mayores aumentos en (b), donde se observa que los hexaedros de BiV están formados por múltiples láminas diminutas con aristas y bordes irregulares ensambladas que conforman cubos de 1 μm aproximadamente. A los mismos aumentos, pero en otra zona, se aprecia un cúmulo formado por una lámina de grafeno en contacto con partículas de BiV, (c). Geng y colaboradores reportaron estructuras similares para el BiVO_4 , las cuales consistían en cubos con bordes irregulares y tamaños entre 0.2 y 1.8 μm (Geng et al. 2014). Por su parte, Natarajan y colaboradores describieron la morfología del BiV monoclinico como estructuras muy similares a las obtenidas en este estudio. Ellos observaron estructuras en forma de cubos con aristas conformadas por la agregación de placas (Natarajan et al. 2017).

Figura 8.3 Fotomicrografías SEM de G/BiV obtenidas mediante el detector de electrones secundarios, SEI, (a-c) y el detector de electrones retrodispersados, BEC, (d-f).

En la misma Figura, las imágenes (d-f) fueron obtenidas por un detector de electrones retrodispersados (BEC), con el que fue posible diferenciar las distintas fases que conforman la NE con base en su número atómico. En (d) se examina por BEC la misma zona que en (c) y se aprecia que las partículas de BiV, al poseer un mayor número atómico promedio tienen un aspecto más brillante en comparación con el grafeno que aparece en un tono más oscuro. En (e) se exhibe una lámina delgada de grafeno con partículas de BiV soportadas sobre la superficie, además de hexaedros de G/BiV en contacto alrededor con el grafeno. En esta misma zona, se llevó a cabo un microanálisis, mostrado en la Fig. 8.4 (a) y (b) e indicado de color amarillo para el BiV y de color rojo para el grafeno. El microanálisis confirmó la presencia de bismuto (Bi), vanadio (V) y oxígeno (O), indicando que la partícula señalada con color

amarillo corresponde a BiV. Por su parte, la lámina de grafeno, señalada con color rojo, presenta principalmente carbono (C) en su composición química.

Figura 8.4 Microanálisis EDX del BiV (a) y grafeno (b) de la muestra G/BiV; BiW (c) y BiV (d) del BiW/BiV; BiW (e) y grafeno (f) del G/BiW/BiV.

En la Fig. 8.5 (a-c) se exhiben las fotomicrografías del BiW/BiV, mientras que (d-f) corresponden a G/BiW/BiV. El BiW/BiV, Fig. 8.5 (a), muestra morfología de tipo flor de aproximadamente 2 μm , la cual está conformada por el ensamblaje de láminas muy delgadas y relativamente ordenadas (Fig. 8.5 (b)). El microanálisis de estas estructuras, realizado en la zona marcada con color fucsia, (Fig. 8.4 (c)), reveló que se trata de BiW. Diversos autores han reportado una morfología similar para el BiW, describiéndola como microfiores de 2-4 μm conformadas por el ensamblaje jerárquico de láminas (Hou et al. 2019 y Cui et al. 2021) o como microesferas compuestas por agregados de láminas (Rauf et al. 2015 y Zheng et al. 2019). Inspeccionando otra zona del BiW/BiV, se pueden observar estructuras planas con formas alargadas de 3 μm (Fig. 8.5 (c)). El microanálisis efectuado en la zona marcada con color verde (Fig. 8.4 (d)) indicó la presencia principal de átomos de Bi y V, por lo que, las estructuras planas y alargadas corresponden a BiV.

Figura 8.5 Fotomicrografías SEM de BiW/BiV (a-c) y G/BiW/BiV (d-f). Las imágenes (a-e) fueron adquiridas con el detector SEI, mientras que la (f) con BEC.

Por otra parte, al comparar las morfologías observadas para el BiW/BiV con las del G/BiW/BiV (Fig. 8.5 (d) y (e)) se advierte una alteración en la forma de la estructura marcada con color naranja, cuyo microanálisis (Fig. 8.4 (e)) indicó que se trata de BiW, debido a la existencia principal de Bi y W en su composición. Las láminas que conformaban la estructura del BiW en el BiW/BiV desaparecen una vez que se incorpora el grafeno, dando lugar a estructuras planas que conforman agregados de forma irregular de 7-9 μm . Esto revela que la decoración con grafeno alteró la morfología del BiW/BiV, destruyendo las estructuras tipo flor que se han reportado como ideales por su actividad fotocatalítica. Tal efecto se puede deber a que, durante el proceso de decoración, la agitación prolongada causa que el CTAB (agente de control estructural añadido en exceso en la síntesis) se disuelva en la solución y altere la morfología de G/BiW/BiV, propiciando la aglomeración. Aunado a lo anterior, en la Figura 8.5 (f) se observa una partícula con tamaño de aproximadamente 25 μm , cuyo

microanálisis indicó que se trata de grafeno (Figura 8.4 (f)), la cual contiene partículas de BiW y BiV en la superficie, contrario a lo que se esperaría observar, es decir, finas láminas dispersas de grafeno para soportar, o bien, decorar partículas de BiW y BiV, de forma que cumpla efectivamente con el papel de puente de electrones durante la fotocatalisis. Las características morfológicas observadas para G/BiW/BiV podrían tener un efecto adverso en el desempeño fotocatalítico, pues, como se discutirá en la sección 8.2, se observó una disminución de la actividad fotocatalítica de G/BiW/BiV con respecto a BiW/BiV.

8.1.4 UV-Vis DRS

En la Figura 8.6 se muestran los espectros UV-Vis de absorbancia difusa y el E_g experimental de las NEs. En la Figura 8.6 (a) se puede apreciar que las NEs son principalmente activas en la región UV y visible, ya que, tal como se observa en la Tabla 8.2, sus bordes ópticos van desde 462 a 606 nm. Las NEs con grafeno exhiben un ligero desplazamiento del borde óptico con respecto a las NEs sin grafeno, lo que indica que la incorporación de grafeno ayuda a ampliar la respuesta de las G/NEs en el intervalo de luz visible.

Para determinar el E_g experimental se empleó el método de Kubelka-Munk (sección 6.2.3), tal como se observa en la Figura 8.6 (b). La Tabla 8.2 contiene las E_g para las NEs determinadas mediante el método de Kubelka-Munk y la representación tipo Tauc. Se puede notar que, en los tres casos, la incorporación de grafeno en las NEs redujo la E_g .

Figura 8.6 Espectros UV-Vis de absorbancia difusa (a) y el E_g experimental (b) de las NEs.

Tabla 8.2 Valores del borde óptico y E_g experimental de las NEs.

El borde óptico y la E_g determinadas experimentalmente para el BiW concuerdan con los valores reportados en literatura (452 nm y 2.89 eV) (Lin et al. 2016). Para el BiV se informaron valores de borde óptico de 529 nm y E_g de 2.34 eV (Geng et al. 2014), mientras que para BiW/BiV se documentaron 600 nm y 2.12 eV (Xue et al. 2015), los cuales son valores similares a los obtenidos experimentalmente en este estudio.

De acuerdo con estudios sobre NEs decoradas con materiales carbonosos, relacionados al grafeno, el borde óptico aumentó a la vez que la E_g disminuyó en comparación con los materiales puros, efecto que se observó también en este estudio (Lin et al. 2016) (Cui et al. 2021).

8.1.5 Potencial Zeta

La Figura 8.7 muestra la distribución de carga superficial en las NEs puras y las NEs decoradas con grafeno para los intervalos de pH de 1-12 y 1-8, respectivamente. En la Figura 8.7 (a) se muestra que las NEs sin decorar poseen carga superficial positiva en pH 2, observándose el pH del punto isoeléctrico (pH_{PIE}) en 3.9, 4.0 y 4.0 para BiW, BiV y BiW/BiV, correspondientemente. Un comportamiento similar se exhibe en la Figura 8.7 (b) para las NEs decoradas con grafeno, en que el G/BiW y G/BiV mantienen el pH_{PIE} en un valor muy similar ($pH_{PIE} = 3.6$). Sin embargo, algo interesante ocurre con G/BiW/BiV, pues el pH_{PIE} se desplaza hacia un valor de pH menos ácido por conducto de la incorporación del grafeno. Este efecto observado en el pH_{PIE} del G/BiW/BiV es contrario a lo que se esperaría observar luego de la incorporación de grafeno y su química superficial, características que se estudian más adelante en esta sección.

Figura 8.7 Distribución de cargas superficiales de las NEs puras (a) y las NEs decoradas con grafeno (b).

El estudio de potencial Zeta se llevó a cabo para investigar la posible interacción atractiva entre la superficie de las NEs sintetizadas y el Cr(VI) en el pH de trabajo. La Figura 8.8 muestra el diagrama de especiación de Cr(VI) en solución acuosa y en el intervalo de pH de 0 a 14. A pH 2, el Cr(VI) se encuentra como aniones $HCrO_4^-$ (tetraoxocromato (VI) de hidrógeno o ácido crómico) y $Cr_2O_7^{2-}$ (dicromato), debido a lo cual es conveniente que la superficie de las partículas esté cargada positivamente para favorecer la adsorción del Cr(VI) sobre las NEs.

Figura 8.8 Diagrama de especiación del Cr(VI) en solución acuosa en intervalo de pH 0 a 14.

Para dar una explicación plausible a este efecto es preciso, en primera instancia, caracterizar la química superficial del grafeno. En la Tabla 8.3 se presenta la concentración de los grupos funcionales en la superficie del grafeno. En solución acuosa las características de la superficie de un material dependen de las interacciones entre los complejos superficiales (grupos químicos superficiales) y el pH de la solución. Tal como se observa, hay un predominio de los sitios ácidos en comparación con los básicos en la superficie del grafeno, cuya proporción es tan baja que no fue posible determinarlos. Los sitios ácidos se componen

principalmente de grupos carboxílicos, los cuales al estar en solución acuosa se disocian, cediendo protones H^+ y confiriendo una carga negativa al grafeno. Por su parte, los sitios básicos aceptan protones, sufriendo una reacción de protonación, lo que confiere carga positiva al material.

Como se discutió, el carácter ácido del grafeno debería desplazar el pH_{PIE} de las NEs hacia valores más ácidos (como se observó en G/BiW y G/BiV) y, además, no existe una concentración de sitios básicos tan elevada como para desplazar el pH_{PIE} hasta 5.6. Habiendo caracterizado la química superficial del grafeno, resulta importante señalar que el efecto de desplazamiento del pH_{PIE} obtenido para el G/BiW/BiV hacia valores más básicos es contrario a lo que se esperaría.

Tabla 8.3 Química superficial del grafeno.

8.1.6 Fotoluminiscencia

La separación efectiva de las especies portadoras de carga ($e^- - h^+$) es un factor que condiciona en gran medida la eficiencia de un fotocatalizador. Por tal motivo, se analizaron los espectros de emisión de las NEs mediante fotoluminiscencia. Esta técnica se emplea comúnmente para estudiar la migración, separación o recombinación de los portadores de carga fotogenerados. Las señales en los espectros de emisión de fotoluminiscencia se dan por la recombinación de los pares $e^- - h^+$, de manera que, una señal de mayor intensidad significa mayor recombinación de portadores y, por lo tanto, menor fotoactividad (Geng et al. 2014).

En la Figura 8.9 se presentan los espectros de emisión de las NEs puras y decoradas con grafeno. Todas las NEs presentan las señales principales en una posición similar en el intervalo de 450 a 500 nm, pero con diferente intensidad. En los espectros se observa una señal de intensidad moderada en 463 nm y una más intensa en 487 nm. El G/BiW muestra un espectro de menor intensidad que el BiW puro, lo que destaca el papel del grafeno como puente de electrones. Esta observación está en concordancia con la actividad fotocatalítica que se reportará más adelante en la sección 8.2. El espectro del G/BiW/BiV tiene una intensidad ligeramente menor a su similar puro; sin embargo, la eficiencia fotocatalítica observada en la sección 8.2 es menor para el G/BiW/BiV, por lo que puede haber otras características involucradas, además de la tasa de recombinación de pares $e^- - h^+$, que tienen efecto sobre la actividad fotocatalítica; como la superficie específica, química superficial del grafeno y la morfología de la superficie. Tanto el BiV como el G/BiV exhiben un espectro de

intensidad muy similar a pesar de que el G/BiV mostró una actividad fotocatalítica muy superior, además, los espectros de ambas NEs (BiV y G/BiV) son los que exhiben una intensidad menor, observación que se refleja en la actividad fotocatalítica del G/BiV.

Figura 8.9 Espectros de fotoluminiscencia (emisión) para las NEs puras (a) y las G/NEs (b). Longitud de onda de excitación: 375 nm.

8.1.7 Fisisorción de N_2

La Figura 8.10 muestra las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K sobre las NEs sintetizadas. De acuerdo con la clasificación de los tipos de isothermas recomendada por la IUPAC (Rouquerol et al. 2014), las NEs sintetizadas presentan isothermas tipo III, que son características de sólidos no porosos o macroporosos. Esto se debe a que existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, las moléculas adsorbidas se agrupan alrededor de los sitios más favorables en la superficie del sólido a través de interacciones relativamente débiles. En este tipo de isothermas, la curva de desorción se lleva a cabo a presiones relativas diferentes a la adsorción, lo que da lugar a la formación de un ciclo de histéresis muy estrecho a presiones relativas altas. Este ciclo es del tipo H3 y es característico de fisisorción en agregados de partículas macroporosas en forma de placas (Thommes et al. 2015).

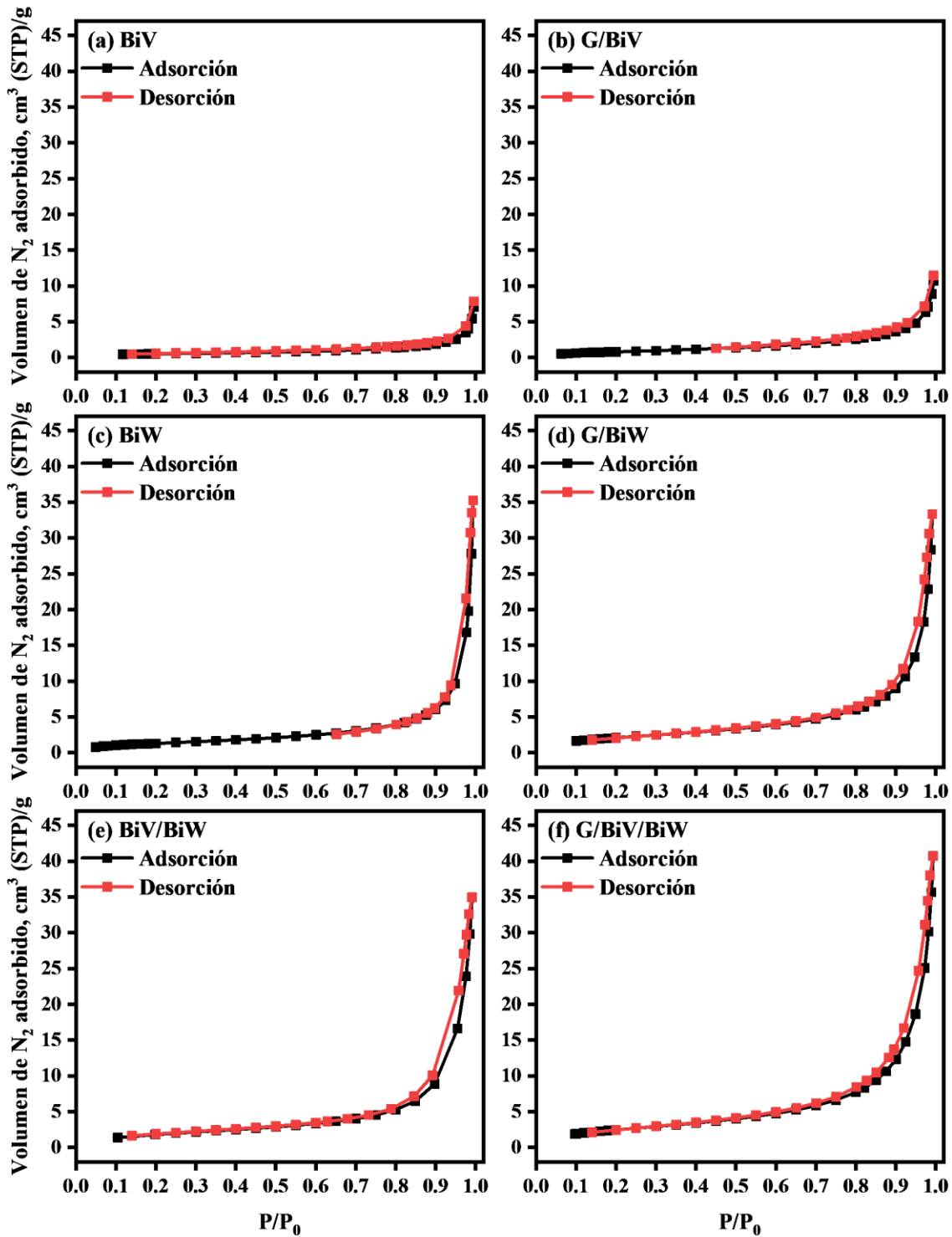


Figura 8.10 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K sobre las NEs sintetizadas.

A partir de las isothermas de fisisorción de N₂ se calculó el área específica (S_{BET}) de las NEs a través del método BET (Brunauer, Emmett y Teller 1938). Estos resultados se reportan en la Tabla 8.4. Se puede apreciar un valor de S_{BET} de 5 m²/g para el BiW, el cual

resulta mucho menor cuando se le compara con áreas específicas que varían entre 13 y 46 m^2/g , las cuales han sido reportadas en literatura (Saison et al. 2011, Song y Chen 2019, Hou et al. 2019, Rauf et al. 2015). Por su parte, el BiV presenta una S_{BET} de 1 m^2/g , por lo que resulta práctico considerar que esta NE es un material no poroso. Este valor de S_{BET} es inferior a los reportados en literatura (3 a 36 m^2/g) (Saison et al. 2011, Lin et al. 2016, Ju et al. 2016). El BiW/BiV exhibió una área específica mayor que ambas NEs puras; sin embargo, la S_{BET} de 7 m^2/g se puede considerar aún como un material con baja porosidad. Este resultado permite desestimar el papel del área específica S_{BET} en la eficiencia de la fotorreducción del Cr(VI), puesto que la baja área específica y porosidad de las NEs no afecta de manera importante su desempeño, tal como se discutirá más adelante. Por otra parte, la incorporación de grafeno a las NEs ayudó a aumentar el área específica entre 60 y 43 % para el BiW y BiW/BiV, respectivamente, mientras que en el G/BiV no se observó un aumento de S_{BET} significativo respecto al BiV. Esta observación está de acuerdo con el efecto de incremento de área específica reportado en literatura al incorporar grafeno a óxidos metálicos.

Tabla 8.4 Propiedades de textura y distribución de tamaño de poro de las nanoestructuras sintetizadas.

NE	S_{BET} (m^2/g)	V_{P} (cm^3/g)	d_{P} (nm)
BiW	5	0.065	51
G/BiW	8	0.063	31
BiV	1	0.005	28
G/BiV	1	0.008	27
BiW/BiV	7	0.066	36
G/BiW/BiV	10	0.078	32

S_{BET} es el área específica, V_{P} el volumen promedio de poro y d_{P} el diámetro promedio de poro.

Mediante el porcentaje de volumen total acumulado es posible estimar el porcentaje que ocupan los micro, meso y macroporos en las NEs. Estos datos se obtuvieron mediante el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) (Barrett, Joyner y Halenda, 1951). Según la Figura 8.11 (a) la estructura del G/BiV/BiW está compuesta por 2 % de microporos, 48 % de mesoporos y 50 % de macroporos. Similarmente, el BiW/BiV se compone por 45 % de mesoporos y 55 % de macroporos, sin embargo, no presenta microporos. Estos resultados

indican que en la estructura de ambas heterojuntas predominan los macroporos y, además, son parecidas entre sí. Por su parte, el BiW exhibe un 4 % de microporos, 28 % de mesoporos y 62 % de macroporos, mientras que el G/BiW está constituido en un 4 % de microporos, 42 % de mesoporos y 54 % de macroporos. Ambas NEs (BiW y G/BiW) son principalmente macroporosas; sin embargo, presentan una proporción importante de mesoporos al igual que las heterojuntas. Con respecto al BiV y G/BiV, la Figura 8.11 a) presenta un porcentaje de 2 % microporos, 38 % mesoporos y 60 % macroporos para el BiV, además de 5 % de microporos, 47 % de mesoporos y 48% de macroporos para el G/BiV. Lo anterior indica que la incorporación de grafeno a las NEs aumenta ligeramente la proporción de microporos y en mayor medida de mesoporos, por lo que podría considerarse que esta estructura carbonosa se compone principalmente de micro y mesoporos.

En la Figura 8.11 (b) se representa la distribución del tamaño de poro de las NEs, mostrando el diámetro promedio de poro (d_p) que predomina. En el BiV y G/BiV los d_p que se presentan más frecuentemente están entre 1.6 y 1.9 nm. Por su parte, los diámetros de poro más frecuentes en el BiW y el G/BiW varían entre 1.5 y 2.0 nm. Al analizar las curvas de distribución de las heterojuntas no se advierte la presencia de algún pico que pudiera dar indicio del predominio de un diámetro de poro en específico. Esto se puede deber a la baja porosidad de las NEs o a que la distribución del tamaño de poro es uniforme en ambas.

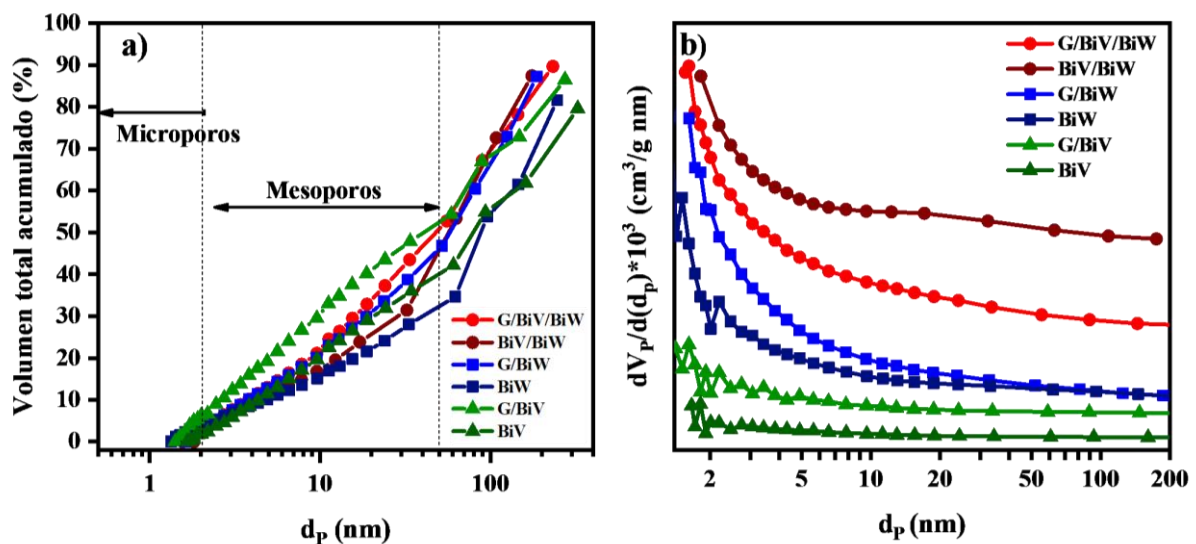


Figura 8.11 Porcentaje del volumen total acumulado, (a) y distribución del tamaño de poro, (b) de las NEs.

8.2. Actividad de las NEs en la fotorreducción de Cr(VI)

La Figura 8.12 (a) muestra las curvas de decaimiento de la concentración adimensional (C/C_0) de Cr(VI) obtenidas para las NEs BiW, BiV y BiW/BiV sin grafeno. Se observa que la eficiencia en la fotorreducción de Cr(VI) decrece de la siguiente manera: BiW/BiV > BiV > BiW. En 30 min de irradiación, el % $X_{Cr(VI)}$ para BiW/BiV, BiV y BiW fue de 100, 100 y 93 %, correspondientemente, Tabla 8.5. Los valores de k_1 obtenidos resultaron de 10.91, 8.66 y 7.89 min^{-1} para BiW/BiV, BiV y BiW, respectivamente. Por su parte, el experimento realizado sin NE (sólo Cr(VI)) no mostró un cambio significativo en la concentración de Cr(VI) a lo largo del tiempo de irradiación (% $X_{Cr(VI)} = 5$ %), lo cual confirma que la reducción de Cr(VI) se lleva a cabo por efecto de las NEs. La eficiencia en la fotorreducción de Cr(VI) con empleo de BiW/BiV se representa en la Figura 8.12 (b) mediante los espectros de absorbancia UV-Vis tomados en diferentes tiempos de irradiación. Se observa que, la reducción completa de Cr(VI) a Cr(III) se alcanzó en 30 min.

Figura 8.12 Curvas de decaimiento de la concentración adimensional (C/C_0) de Cr(VI) con el uso de las NEs BiW, BiV y BiW/BiV (a) y los espectros UV-Vis de la fotorreducción de Cr(VI) a diferentes tiempos de irradiación empleando BiW/BiV (b). Las líneas discontinuas en (a) representan el ajuste al modelo cinético de primer orden, Ec. (6.14). Dosis de NE=100/100 mg/mL.

Tabla 8.5 Concentraciones iniciales (C_0), porcentajes de adsorción (% $\text{Ads}_{Cr(VI)}$) y fotorreducción (% $X_{Cr(VI)}$) de Cr(VI), constantes de velocidad del modelo cinético de primer orden (k_1), coeficientes de determinación (R^2) y porcentaje de desviación promedio (%Desv.) obtenidos en la reducción fotocatalítica de Cr(VI) con el uso de las NEs sinterizadas. $C_{-30} = 20$ mg/L, pH = 2.

Esta actividad está de acuerdo con los valores de E_g obtenidos para las NEs, los cuales fueron de 2.18, 2.42 y 2.79 eV, respectivamente para BiW/BiV, BiV y BiW. En BiW/BiV, se requiere menor energía para facilitar la promoción de electrones desde la BV hasta la BC de las fases constituyentes en comparación con BiW y BiV puros bajo las mismas condiciones de irradiación (Jaihindh et al. 2019). Este resultado indica que, mediante la formación de la heterojunta se logró una separación de los pares e^-h^+ más eficiente que empleando las NEs puras.

Para explicar este fenómeno es preciso entender cómo se lleva a cabo la transferencia de los portadores de carga en la heterojunta, es decir, la dirección en la que migran las especies fotogeneradas con base en el potencial de BV y BC de las NEs puras. Para el BiV, el potencial de la BV y BC es de 2.77 eV/NHE y 0.28 eV/NHE, respectivamente (Moral-Rodríguez et al. 2022), mientras que la BV y la BC del BiW es de 3.21 eV/NHE y 0.51 eV/NHE (Ju et al. 2016). De acuerdo con estos valores, existe una diferencia entre el potencial de las bandas de las NEs. Al ser irradiada la heterojunta, los electrones migran desde la BC del BiV hasta la BC del BiW, la cual es menos negativa. Por su parte, los huecos son transferidos desde un potencial más positivo hasta uno menos positivo, es decir, de la BV del BiW hacia la del BiV (Ju et al. 2016). En la Figura 8.13 (a) se presentan las curvas C/C_0 de Cr(VI) con el uso de las NEs decoradas con grafeno (G/NEs). Puede notarse que, la fotorreducción de Cr(VI) es similar en G/BiW y el G/BiW/BiV, mientras que la eficiencia es más alta en G/BiV. El % $X_{Cr(VI)}$ fue de 100 % en 15 min para G/BiV, en tanto que resultó del 100 % en 30 min para G/BiW y G/BiW/BiV. Las k_l obtenida para G/BiV es 1.36 y 1.39 veces mayor que las de G/BiW y G/BiW/BiV, respectivamente, Tabla 8.5. La Figura 8.13 (b) contiene los espectros de absorbancia UV-Vis de Cr(VI) con el uso de G/BiV y se puede observar que prácticamente la señal en 542.6 nm desapareció en 15 min, lo cual no ocurrió en BiV sin grafeno. Esta eficiencia mejorada puede relacionarse con la acción del grafeno como puente para migración de electrones y, por ende, la disminución de la tasa de recombinación del par electrón-hueco fotogenerado (Besharat et al. 2021). Por su parte, el G/BiW exhibió un 6% más de reducción de Cr(VI) en 30 min en comparación con el BiW sin grafeno, lo que también confirma el efecto positivo del grafeno. Sin embargo, el grafeno no mejoró la actividad en todas las NEs. Un efecto inesperado observado en G/BiV/BiW, es que exhibió una menor reducción de Cr(VI) que el BiV/BiW a pesar de poseer menor E_g y una absorción de luz visible más amplia. Este fenómeno, posiblemente se relacione con una pobre interacción entre el grafeno y la heterojunta, además de la modificación morfológica en BiV/BiW por efecto de la decoración con G que fue observada por SEM.

Figura 8.13 Curvas de decaimiento de la concentración adimensional (C/C_0) de Cr(VI) con el uso de G/BiW, G/BiV y G/BiW/BiV (a) y los espectros UV-Vis de la fotorreducción de Cr(VI) a diferentes tiempos de irradiación empleando G/BiV (b). Las líneas discontinuas en (a) representan el ajuste al modelo cinético de primer orden, Ec. (6.14). Dosis de NE=100/100 mg/mL.

En la Tabla 8.6 se presenta una recopilación de estudios previos sobre NEs similares a las sintetizadas en este estudio aplicadas a la reducción fotocatalítica de Cr(VI) en solución acuosa. Como se puede observar, los resultados obtenidos en este estudio representan una mejora significativa en cuanto al tiempo de fotorreducción, así como una disminución importante en la potencia de la fuente de luz visible, lo que significa que el presente sistema de NEs tiene una mayor eficiencia.

Tabla 8.6 Estudios previos de fotorreducción de Cr(VI) sobre NEs similares a las sintetizadas en este sistema.

8.2.1 Efecto de la especie secuestrante de h^+ .

La reducción de Cr(VI) a Cr(III) se lleva a cabo por los electrones (e^-) en la BC de las NEs; sin embargo, la existencia de huecos (h^+) fotogenerados en la BV hace posible que éstos se recombinen con los electrones, lo que reduce la eficiencia de fotorreducción de Cr(VI) de las NEs. Por esta razón, resulta importante capturar a los h^+ mediante la adición de una especie secuestrante.

Inicialmente, se probó el uso de ácido cítrico (AC) como secuestrante y se estudió la relación molar de AC/Cr(VI) adecuada para conseguir un $\% X_{Cr(VI)}$ del 100 %. Los resultados de este estudio, Figura 8.14, mostraron que para que haya una reducción completa del Cr(VI) es necesario un exceso de AC, por lo que, de entre las relaciones 1/1, 2/1 y 3/1 molares de AC/Cr(VI) analizadas, la relación molar AC/Cr(VI) de 3/1 resultó la óptima. Además, el experimento adicional efectuado sin la incorporación del secuestrante (Sólo NE y Cr(VI)) confirmó que sin la captura de h^+ no ocurre la reducción de Cr(VI) a Cr(III), lo que demuestra el papel esencial del secuestrador de huecos.

Figura 8.14 Curvas de decaimiento de la concentración adimensional (C/C_0) de Cr(VI) con el uso de G/BiV. Efecto de la relación molar de AC/Cr(VI).

La Tabla 8.7 muestra la eficiencia de fotorreducción de Cr(VI) al variar la relación AC/Cr(VI). Como se puede observar, la eficiencia de fotorreducción de Cr(VI) disminuye con relaciones de AC menores, hasta el punto donde no hay reducción significativa ($\% X_{Cr(VI)} = 2$), lo cual ocurre cuando no se añade el secuestrante de huecos.

Tabla 8.7 C_0 , $\%Ads_{Cr(VI)}$, $\%X_{Cr(VI)}$, k_t , R^2 y $\%Desv.$ obtenidos para la fotorreducción de Cr(VI) con diferentes relaciones molares de AC/Cr(VI). Dosis de NE=100/100 mg/mL, $C_{-30} = 20$ mg/L, pH = 2.

Las especies secuestrantes, como el AC y otros ácidos orgánicos que se definirán más adelante, actúan como donador de electrones, capturando los huecos fotogenerados en la banda de valencia del G/BiV y oxidándose en el proceso, lo que se traduce en la separación más efectiva de los portadores de carga y aumentando el tiempo de vida de los electrones (Ren et al. 2020). Otra manera de explicar el accionar de los secuestrantes de huecos y la reducción en la recombinación de los electrones y huecos fotogenerados en las reacciones de fotorreducción es la donación de electrones provenientes de dichas especies atrapadoras (producto de su oxidación) a los huecos (que se consideran partículas cargadas positivamente por deficiencia de un electrón durante la fotoexcitación), con lo cual se neutraliza la deficiencia de carga de los huecos, que produce la propia regeneración del catalizador (Mureithi et al. 2022).

Continuando con el estudio de especies secuestrantes de huecos, se probaron adicionalmente ácido tartárico (AT), ácido etilendiaminotetraacético disódico (EDTA- Na_2) y oxalato de sodio (OS) en relación molar 3/1 para analizar su efecto en la fotorreducción de Cr(VI) a Cr(III), Figura 8.15. Se observa que, con AT se obtiene un $\% X_{Cr(VI)}$ de 100 % en apenas 12 min de irradiación, mientras que para el mismo tiempo y con AC, EDTA- Na_2 y OS la reducción fue de 69, 35 y 56 %, respectivamente. Este resultado convierte al AT en el secuestrante de huecos más efectivo para este sistema de estudio.

Para comparar, se llevó a cabo la fotorreducción de Cr(VI) sin la adición de una especie secuestrante de huecos (experimento análogo a “Sin AC”), denominado “Sólo NE y Cr(VI)”. Como se esperaba, la fotorreducción de Cr(VI) se inhibe completamente cuando no se capturan los huecos fotogenerados. Este hallazgo esclarece el papel primordial de los electrones como especie reductora del Cr(VI) y el efecto adverso de los huecos en la fotorreducción.

Figura 8.15 Curvas de decaimiento de la concentración adimensional (C/C_0) de Cr(VI) con el uso de G/BiV. Efecto del tipo de secuestrante de h^+ .

En la Tabla 8.8 se presentan los datos de los experimentos con cada especie secuestrante de huecos. Para 20 min de iluminación, el $\%X_{Cr(VI)}$ disminuyó en el siguiente

orden: AT > AC > OS > EDTA-Na₂. La k_I de la fotoreducción con AT resultó 2.5, 3.4 y 6.8 veces mayor que con AC, OS y EDTA-Na₂, correspondientemente.

Tabla 8.8 C_0 , % $Ads_{Cr(VI)}$, % $X_{Cr(VI)}$, k_I , R^2 y % $Desv$. obtenidos para la fotorreducción de Cr(VI) con el uso de diferentes secuestrantes de h^+ en relación molar secuestrante/Cr(VI) = 3/1. Dosis de NE=100/100 mg/mL, C_{-30} = 20 mg/L, pH = 2.

Como se ha discutido, el AT aumentó significativamente la eficiencia del G/BiV en la reducción de Cr(VI), por lo que investigar la razón de su mejor desempeño como secuestrante de huecos es necesario para entender su papel en el mecanismo de fotorreducción de Cr(VI). Djellabi y Ghorab investigaron el efecto de diferentes ácidos orgánicos como secuestrantes de huecos en la fotoreducción de Cr(VI) con el uso de TiO₂. El estudio concluyó que, al emplear AT se consiguió una mayor fotorreducción de Cr(VI) y en el siguiente orden: AT > ácido oxálico > EDTA-Na₂ > etanol > metanol. Según el autor, la fotorreducción de Cr(VI) ocurre de manera directa por los electrones liberados de la BC del TiO₂ e indirectamente por los electrones del Ti³⁺ en la superficie del TiO₂. Adicionalmente, los grupos carboxílicos presentes en la estructura de los ácidos forman complejos de transferencia de carga con el TiO₂ que se excitan con luz visible. Entonces, los electrones se transfieren desde el aditivo excitado hasta la BC del TiO₂. Según el autor, este complejo de transferencia aumenta la fotorreducción del Cr(VI) por los electrones generados en la superficie del TiO₂ (Djellabi y Ghorab 2015).

Por su parte, Wang y colaboradores llevaron a cabo un estudio de fotorreducción de Cr(VI) sobre TiO₂ empleando diversos ácidos orgánicos (AOs) como secuestrantes de huecos. Se confirmó la formación de un complejo de transferencia de cargas entre los AOs y el TiO₂ al comparar los espectros UV-Vis de TiO₂ antes y después de la adsorción de los ácidos. La fotorreducción de Cr(VI) disminuye según el orden AT > AC > ácido málico (AM) > ácido láctico (AL) > ácido fórmico (AF) > ácido oxálico (AO). Los autores concluyeron que la energía del orbital molecular ocupado de mas energía (E_{HOMO}) de los AOs probados condiciona la eficiencia de fotorreducción de Cr(VI). A mayor E_{HOMO} , los electrones de los AOs se transfieren con mayor facilidad al TiO₂. E_{HOMO} decrece en el orden: AT > AL > AC > AM > AO > AF (Wang et al. 2010).

Adicionalmente, Wang y colaboradores documentaron que los grupos hidroxilo y carboxílicos presentes en la molécula de la especie secuestrante tienen un efecto en el valor

del E_{HOMO} . Se probó el efecto de diferentes AOs secuestrantes de los huecos fotogenerados y se reportó que la actividad disminuyó en el orden AT (2 -OH) > AC (1 -OH) > AO (0 -OH) > AF (0 -OH). Se reportó que los grupos hidroxilo tienen un efecto mayor sobre E_{HOMO} que los grupos carboxílicos, pues se observó que este es menor en los AOs con menor número de grupos hidroxilo (Wang et al. 2020).

8.2.2 Efecto dosis de NE

Dado que los electrones son la especie reductora de Cr(VI), aumentar o disminuir su generación (numero de electrones) repercute directamente en la eficiencia de fotoreducción. Para observar este efecto, se condujeron experimentos con diferente dosis de G/BiV y su fotoactividad se representa en la Figura 8.16 (a). Al aumentar la dosis de G/BiV de 25/100 a 50/100 mg/mL, la eficiencia del proceso de fotorreducción aumenta y, como se aprecia en la Tabla 8.9, la k_I aumenta 1.78 veces. Esto se puede deber a una mayor cantidad de electrones fotoexcitados generados por un mayor número de partículas de fotocatalizador, así como a un mayor número de sitios activos en donde los iones de Cr(VI) pueden adsorberse (Liu et al. 2020). Sin embargo, al aumentar la masa de la NE la actividad descendió hasta un valor de k_I muy similar al experimento con 25/100 mg/mL de G/BiV. Una explicación factible de este fenómeno es que al exceder la masa de NE, las partículas de G/BiV obstaculizan el paso de los fotones, por lo que no hay una buena irradiación de la suspensión, y, como consecuencia, ocurre el fenómeno de dispersion de luz que disminuye la eficiencia de fotorreducción. La Figura 8.16 (b) muestra los espectros de absorbancia UV-Vis de Cr(VI) con el uso de 50 mg de G/BiV donde se puede apreciar una reducción completa del Cr(VI) a Cr(III) en 6 min.

Figura 8.16 Curvas de decaimiento de la concentración adimensional (C/C_0) de Cr(VI) con el uso de diferente dosis (masa/volumen) de G/BiV (a) y los espectros UV-Vis de la fotorreducción de Cr(VI) a diferentes tiempos de irradiación con 50/100 mg/mL de G/BiV (b).

Tabla 8.9 C_0 , $\%Ads_{Cr(VI)}$, $\%X_{Cr(VI)}$, k_I , R^2 y $\%$ Desv. obtenidos para la fotorreducción de Cr(VI) empleando diferente dosis de G/BiV. $C_{-30} = 20$ mg/L, $pH = 2$, $AT/Cr(VI) = 3/1$.

8.2.3 Efecto de la concentración inicial de Cr(VI).

El siguiente efecto que se estudió fue la eficiencia del G/BiV en la fotorreducción de Cr(VI) al variar la concentración inicial de Cr(VI) en la solución. En la Figura 8.17 se presenta la actividad del G/BiV al aumentar la concentración inicial (C_{-30}) a 30 y 40 mg/L. Para estos experimentos, se empleó la misma relación molar de AT/Cr(VI) (3/1) y dosis de G/BiV (50/100 mg/mL). Se observa que la eficiencia disminuyó significativamente al aumentar la concentración de Cr(VI) en la solución, efecto que es más evidente a los 6 min de irradiación, donde el $\% X_{Cr(VI)}$ para concentraciones de Cr(VI) de 20, 30 y 40 mg/L fue 100, 68 y 60, respectivamente. En la Tabla 8.10 se muestran los $\% X_{Cr(VI)}$ y las k_I de G/BiV al variar la concentración de Cr(VI) y para tiempos de irradiación máximos de 10 min. Puede observarse que, para $t = 10$ min y $C_{-30} = 20$ mg/L, la reducción de Cr(VI) disminuyó 7 y 18 % en el caso de 30 y 40 mg/L, respectivamente. Similarmente, la k_I del experimento con 20 mg/L es 1.15 y 1.52 veces mayor que 30 y 40 mg/L, correspondientemente. Esta disminución de la actividad en la fotorreducción se debe a que la dosis de G/BiV empleada en los experimentos es adecuada para 20 mg/L y permanece constante, mientras que resulta insuficiente si la concentración de Cr(VI) aumenta, lo que representa mayor número de aniones de Cr(VI) en solución y mayor demanda de electrones. Los resultados sugieren que, la cantidad de electrones fotogenerados por 50 mg de G/BiV es insuficiente al aumentar la concentración de Cr(VI) por encima de 20 mg/L.

Figura 8.17 Curvas de decaimiento de la concentración adimensional (C/C_0) de Cr(VI) con el uso de G/BiV. Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) en solución.

Tabla 8.10 C_0 , $\%Ads_{Cr(VI)}$, $\%X_{Cr(VI)}$, k_I , R^2 y $\%Desv.$ obtenidos para la fotorreducción de Cr(VI) a diferentes concentraciones de Cr(VI). Dosis de NE=50/100 mg/mL, C_{-30} , pH = 2, AT/Cr(VI) = 3/1.

8.2.4 Captura de especies fotogeneradas.

Para entender el mecanismo de fotorreducción de Cr(VI) con el uso de G/BiV, se llevaron a cabo experimentos de captura de especies fotogeneradas, con lo cual es posible determinar qué especies participan activamente en la reducción de Cr(VI) en el presente sistema de estudio. Se probaron diversas especies co-secuestrantes, añadidas 2 min antes de alcanzar el equilibrio de adsorción/desorción ($t = -2$ min). Se empleó $K_2S_2O_8$ en exceso (1 g) para capturar los electrones fotogenerados en el sistema, y la actividad del G/BiV luego de

capturar los electrones se representa mediante las C/C_0 de Cr(VI) vs. tiempo de iluminación, en la Figura 8.18. Con propósitos comparativos, se incluyó en esta Figura la actividad del experimento en dónde solo se secuestraron h^+ con AT, indicado como “Sin co-secuestrante”, así como el experimento sin añadir NE ni especies secuestrantes (Sólo Cr(VI)). De manera similar, se estudió el papel de los radicales $\bullet\text{OH}$ en la fotorreducción de Cr(VI) mediante la adición de alcohol isopropílico (IPA, 0.2 mL). El papel de los radicales superóxidos (O_2^-) se estudió al capturarlos mediante la adición de *p*-benzoquinona (*p*-bq, 0.1 mg). Como se observa en la Figura 8.18, la actividad de G/BiV al fotorreducir Cr(VI) se mantiene luego de capturar los radicales $\bullet\text{OH}$, hallazgo que permite descartarlos como principal especie reductora. Igualmente, no se observó un efecto significativo al capturar los O_2^- en el sistema, por lo que, se asume que éstos no tienen una participación importante en el mecanismo de fotorreducción. Por su parte, la eficiencia de fotorreducción a Cr(III) se ve significativamente afectada cuando se capturan los electrones del sistema. Tal como se aprecia en la Tabla 8.11, la reducción a Cr(III) desciende hasta 71% cuando se realiza la captura de la especie reductora, lo que esclarece el papel esencial de los electrones como especie reductora de este sistema fotocatalítico.

Figura 8.18 Curvas de decaimiento de C/C_0 de Cr(VI) con el uso de G/BiV al capturar las especies activas del sistema: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ captura e^- ; IPA captura $\bullet\text{OH}$. Sin co-secuestrante se refiere al experimento empleando solamente AT para capturar h^+ . Dosis de NE=50/100 mg/mL, C_{-30} =20 mg/L, AT/Cr(VI)=3/1, pH=2.

Es importante mencionar que, en estos experimentos se empleó AT para secuestrar los h^+ fotogenerados (relación 3/1 de AT/Cr(VI)), además de las especies secuestrantes previamente descritas como co-secuestrantes.

Tabla 8.11 C_0 , % $\text{Ads}_{\text{Cr(VI)}}$, % $\text{X}_{\text{Cr(VI)}}$, k_t , R^2 y %Desv. obtenidos para la fotorreducción de Cr(VI) al capturar las especies activas. $m_{\text{AT}} = 17.4$ mg, $m_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8} = 1$ g, $V_{\text{IPA}} = 0.2$ mL, $m_{\text{p-bq}} = 0.1$ mg. Dosis de NE=50/100 mg/mL, C_{-30} =20 mg/L, AT/Cr(VI)=3/1, pH=2.

8.2.5 Efecto del pH en la actividad fotocatalítica

La actividad del G/BiV en la fotorreducción de Cr(VI) se investigó a diferentes condiciones de acidez de la solución problema para estudiar el efecto del pH en la eficiencia de reducción a Cr(III). Según diversos autores, la reducción de Cr(VI) se ve favorecida en medios ácidos (Sun et al., 2009, Xie et al. 2006). Por lo tanto, la gran mayoría de estudios que abordan la reducción fotocatalítica de Cr(VI) a Cr(III) establecen valores de pH de la

solución problema entre 1.5 y 3 (Song et al. 2019, Rauf et al. 2015, Nayak et al. 2021). En la Figura 8.19 se representa la actividad fotocatalítica del G/BiV en un intervalo de pH entre 2 y 4, donde se observa que la actividad aumenta a medida que el pH disminuye, efecto en conformidad con lo mencionado en literatura. Estas observaciones se pueden atribuir a que la reacción de reducción de Cr(VI) se acelera en medios ácidos. De acuerdo con Ku y Jung, la reducción de Cr(VI) en solución acuosa mediante electrones ocurre según la reacción $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, la cual se ve favorecida en condiciones ácidas de acuerdo con el principio de Le Chatelier; al incrementar la concentración de los reactivos (H^+), el equilibrio químico de la reacción se ve afectado, causando que la reacción se desplace hacia los productos (Cr^{3+}) para contrarrestar este cambio y conseguir nuevamente el equilibrio del sistema (Ku y Jung 2001). De esta manera, disminuir el pH, es decir, aumentar la concentración de H^+ , ocasiona que la reducción a Cr(III) sea mayor.

Figura 8.19 Curvas de decaimiento de C/C_0 de Cr(VI) empleando G/BiV. Efecto del pH en la actividad fotocatalítica.

Para dar una explicación a este efecto, es necesario conocer la concentración de protones hidrógeno, $[\text{H}^+]$, en una solución a determinado pH y de la siguiente forma: $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$. Así, $[\text{H}^+]$ es igual 0.01 M a pH 2, 0.001 M a pH 3 y 0.0001 M a pH 4.

En la Tabla 8.12 se exhiben los resultados de la reducción de Cr(VI) a pH 2, 3 y 4. Naturalmente, en un medio a pH 2 la concentración de H^+ es mucho mayor que en uno a pH 3 y a pH 4, por lo que la disminución en la actividad fotocatalítica es muy severa, observándose una disminución del 76 % en la reducción de Cr(VI) ($\%X_{\text{Cr(VI)}} = 24 \%$) y una k_l 10 veces inferior a pH 3, mientras que a pH 4 $\%X_{\text{Cr(VI)}}$ se reduce en 90 % y k_l disminuye 26 veces, respecto a pH 2.

Tabla 8.12 C_0 , $\%Ads_{\text{Cr(VI)}}$, $\%X_{\text{Cr(VI)}}$, k_l , R^2 y $\%Desv$. obtenidos para la fotorreducción de Cr(VI) empleando G/BiV. Efecto del pH de la solución en la actividad fotocatalítica. Dosis de NE=50/100 mg/mL, $C_{-30}=20$ mg/L, AT/Cr(VI)=3/1.

La Tabla 8.12 también muestra que en el experimento típico a pH 2, el $\%Ads_{\text{Cr(VI)}}$ es 10, mostrando que cuando se lleva a cabo el experimento a pH 3 el $\%Ads_{\text{Cr(VI)}}$ aumentó a 13 y, a pH 4, el $\%Ads_{\text{Cr(VI)}}$ regresa a 10 %. De acuerdo con la Figura 8.3 y considerando que la adsorción del Cr(VI) sobre el G/BiV ocurre por atracciones electrostáticas entre los aniones Cr(VI) y la superficie cargada positivamente, a pH 3 debería haber menor adsorción que a

pH 2, ya que la NE posee una carga menos positiva. Por otra parte, a pH 4, la superficie de la NE que está cargada negativamente repelería a los aniones cromato y dicromato, inhibiendo por completo la adsorción; sin embargo, $\%Ads_{Cr(VI)}$ registrado a pH 2 y 4 es similar. Los resultados obtenidos sugieren que la adsorción no se debe exclusivamente a atracciones electrostáticas, sino a otro mecanismo, el cual podría ser intercambio aniónico, mismo que se estudiará a continuación.

Para dilucidar si la adsorción sobre el G/BiV ocurre por otro mecanismo, además de atracciones electrostáticas, se estudió su capacidad de intercambio aniónico. En la Tabla 8.13 se presenta el volumen de $AgNO_3$ gastado durante la titulación de iones Cl^- para las 4 repeticiones realizadas.

Tabla 8.13 Datos de volumen de $AgNO_3$ gastado en la determinación de capacidad de intercambio aniónico.

Para proceder con el cálculo, se utilizó el promedio entre los cuatros datos, es decir, $A = 3.3$ mL. Aplicando la fórmula 6.6, el cálculo toma la siguiente forma:

$$[Cl^-] = \frac{(3.3 \text{ mL}) \times (0.01406510 \text{ N}) \times 35,450}{25 \text{ mL}} = 65.82 \text{ mg/L}$$

Con este valor de iones cloruro en la solución intercambiante se procedió a calcular la CIA del G/BiV empleando la ecuación 6.7.

$$CIA = \frac{(65.82 \text{ mg/L}) \times (0.150 \text{ L}) \times 100}{(1 \text{ g}) \times (35 \text{ mg/meq})} = 28.21 \text{ meq/100 g}$$

Este resultado permite establecer que el G/BiV posee cierta capacidad para intercambiar aniones en solución, lo que ayuda a explicar el por qué durante el efecto del pH se observó un $\% Ads.$ de Cr(VI) significativo en la superficie de la NE a pH 3 y 4. Si se considera que la adsorción del Cr(VI) sobre el G/BiV se debe exclusivamente a interacciones del tipo electrostáticas, no habría adsorción a pH 3 y 4 puesto que, según el estudio del potencial Zeta presentado en la sección 8.1.4, a estas condiciones la interacción entre los aniones $Cr_2O_7^{2-}$ y $HCrO_4^-$ y la superficie de la NE debería ser poca o nula. Por lo tanto, es importante considerar que la adsorción de Cr(VI) sobre el G/BiV se debe a la acción simultánea de ambos mecanismos; atracciones electrostáticas e intercambio aniónico. Más

concretamente, a pH 2 la adsorción es dominada por atracciones electrostáticas, mientras que a pH 4 el mecanismo principal es el intercambio aniónico.

8.2.6 Efecto de la temperatura en la actividad fotocatalítica del G/BiV

La temperatura a la que se lleva a cabo una reacción es un factor que puede afectar a la constante de velocidad (k_I). Por tal motivo, se condujeron experimentos de reducción de Cr(VI) a diferentes temperaturas para comprobar o descartar si la reacción de reducción es más rápida a temperaturas más altas, comportamiento descrito por la ley de Arrhenius (Arrhenius, 1889). En la Figura 8.20 se presentan las curvas de decaimiento de C/C_0 de Cr(VI) a 25, 35 y 45 °C. Es importante mencionar que, en el presente estudio la reducción de Cr(VI) se llevó a cabo a 25 °C. Se puede observar que el aumento de temperatura desde 25 hasta 45 °C disminuye ligeramente la eficiencia de fotorreducción de Cr(VI), tendencia que se representa en la Tabla 8.14 a través de la k_I .

Figura 8.20 Curvas de decaimiento de C/C_0 de Cr(VI) con el uso de G/BiV a diferentes temperaturas de la solución. Dosis de NE=50/100 mg/mL, $C_{-30} = 20$ mg/L, AT/Cr(VI)=3/1, pH = 2.

Comparando con un experimento normal, k_I disminuye 1.12 y 1.32 veces cuando la reducción de Cr(VI) a Cr(III) se lleva a cabo a 35 y 45 °C, respectivamente. Esta disminución en la velocidad de reacción no es tan significativa para considerar que el incremento de temperatura tiene un efecto importante sobre la cinética de la reacción y, por otra parte, este efecto se puede asociar con el $\%Ads_{Cr(VI)}$, mismo que se presenta en la Tabla 8.14. Se puede observar una tendencia en $\%Ads_{Cr(VI)}$, en el sentido en que ésta disminuye conforme aumenta la temperatura de la solución. De esta manera, es posible relacionar la disminución del $\%Ads_{Cr(VI)}$ con la reducción en la velocidad de reacción, pues una mayor C_0 significa que habrá una mayor concentración de Cr(VI) en cualquier tiempo hasta que se alcanza el 100 % de reducción en 10 min. Este efecto se reportó por Mekatel y colaboradores, quienes encontraron que el Fe_2O_3 mostraba una mejor eficiencia en la fotorreducción de Cr(VI) a 25 °C en comparación con 35, 45 y 55 °C. Este comportamiento lo atribuyeron a la menor adsorción de Cr(VI) observada con el incremento de temperatura (Mekatel et al. 2012).

Tabla 8.14 C_0 , $\%Ads_{Cr(VI)}$, $\%X_{Cr(VI)}$, k_l , R^2 y $\%Desv$. obtenidos para la fotorreducción de Cr(VI) empleando G/BiV. Efecto de la temperatura en la actividad fotocatalítica.

8.2.7 Efecto de los sitios activos del grafeno

Como se comentó en la sección 2, el grafeno es un material anfótero que posee diversos grupos funcionales en su superficie, que lo dotan de sitios activos de carácter ácido o básico. Según el análisis de la química superficial del grafeno sintetizado en este estudio (Tabla 8.3), para que al pH de trabajo (pH 2) ocurra la interacción atractiva entre el grafeno y las NEs cargadas positivamente es necesario que el grafeno tenga carácter ácido, es decir, que presente una mayor proporción de sitios ácidos (aniónicos) con respecto a los sitios básicos. Esto es de suma importancia para este sistema, puesto que la existencia de los sitios ácidos y la interacción física resultante permitiría que el grafeno actúe como puente para la separación eficiente de los electrones en la BC de BiV y, por ende, se potenciaría la eficiencia de fotorreducción de Cr(VI). Así, la química superficial del grafeno juega un papel importante en el desempeño de las NEs y, como resultado, en su actividad catalítica.

Para entender cómo afectan los sitios ácidos a la actividad fotocatalítica del G/BiV se llevó a cabo la funcionalización del grafeno con soluciones de ácido cítrico (AC) 0.1 y 0.2 M. Estos nuevos lotes de grafeno funcionalizado con AC se emplearon para decorar el BiV y probar su desempeño fotocatalítico. Los resultados se muestran en la Figura 8.21, en donde puede observarse que la actividad fotocatalítica disminuyó considerablemente, mostrando una tendencia conforme se aumentó la concentración del AC. En la Tabla 8.15 se muestran los datos de los experimentos y se puede apreciar que, respecto a la fotoactividad del G/BiV sin funcionalizar con AC, la k_l disminuyó 1.98 y 2.72 veces cuando se incorporó el grafeno funcionalizado con AC 0.1 y 0.2 M, correspondientemente.

Figura 8.21 Curvas de decaimiento de C/C_0 de G/BiV con grafeno funcionalizado con ácido cítrico 0.1 y 0.2 M.

Tabla 8.15 C_0 , $\%Ads_{Cr(VI)}$, $\%X_{Cr(VI)}$, k_l , R^2 y $\%Desv$. obtenidos para la fotorreducción de Cr(VI) empleando G/BiV con grafeno funcionalizado. pH = 2, $C_{-30} = 20$ mg/L, Dosis de NE=50/100 mg/mL, AT/Cr(VI)=3/1 = 50 mg.

Para poder dar una explicación a la disminución en la eficiencia de reducción de Cr(VI) producto de la funcionalización del grafeno es importante conocer su química superficial. En la sección 8.1.4 se analizó la acidez superficial del grafeno sin funcionalizar.

Se reportó una mayor concentración de sitios ácidos carboxílicos que lactónicos y fenólicos, tal como se aprecia en la Tabla 8.3.

Tabla 8.3 Química superficial del grafeno.

Para estudiar el efecto que tiene el tratamiento con AC en la acidez superficial del grafeno se determinaron las concentraciones de sitios ácidos en la superficie del grafeno funcionalizado. Los resultados se exhiben en la Tabla 8.16, donde se advierte que el tratamiento con AC 0.1 M aumentó la concentración de los grupos fenólicos 34.48 veces, mientras que con AC 0.2 M los aumentó 38.93 veces, respecto al grafeno sin funcionalizar, en tanto que los sitios carboxílicos disminuyeron 2.08 y 2.43 veces cuando se funcionalizó con AC 0.1 y 0.2 M, respectivamente. Como se observa, este efecto muestra una tendencia creciente con el aumento de la concentración del AC. Tal cambio en la química superficial del grafeno puede ser la causa de la disminución del $\%Ads_{Cr(VI)}$ observado en la Tabla 8.15, puesto que los sitios fenólicos no interactúan con los $Cr_2O_7^{2-}$ y $HCrO_4^-$ de la misma forma que los sitios carboxílicos. El aumento de los sitios fenólicos se puede atribuir a que la superficie del grafeno es atacada principalmente por los grupos $-OH$ del AC.

Tabla 8.16 Concentración de sitios ácidos en la superficie del grafeno funcionalizado con AC.

Según un estudio realizado por Ding y colaboradores sobre la reducción fotocatalítica de Cr(VI) en materiales carbonosos como óxido de grafeno, nanotubos de carbono y listones de grafeno, los grupos oxigenados, principalmente los grupos carboxílicos, fungen como centros donde mayormente se lleva a cabo la fotocatalisis en los materiales carbonosos, por lo que, estos sitios son los que dominan la fotorreducción del Cr(VI). También se reportó la formación de un aducto (compuesto químico) entre los grupos carboxílicos y los aniones de Cr(VI), cuya estabilidad depende del carácter ácido de Lewis de los grupos. Este aducto permite la transferencia de electrones desde el material de carbono hasta los aniones metálicos, resultando en la fotorreducción del Cr(VI) (Ding et al. 2023).

Debido a que la funcionalización del grafeno con AC redujo la concentración de sitios carboxílicos superficiales y, al ser estos tan importantes en la reacción de fotorreducción del Cr(VI), la disminución de la actividad fotocatalítica se puede atribuir a una deficiencia de

sitios carboxílicos, predominando, en cambio, los sitios fenólicos, los cuales no desempeñan un papel esencial en la fotorreducción a Cr(III) .

En la Figura 8.22 se presenta el estudio del potencial Zeta del G/BiV sin funcionalizar y el G/BiV funcionalizado con AC 0.2 M. Al observar la distribución de cargas superficiales de las NEs se puede advertir el desplazamiento del pH_{PIE} a valores más ácidos (de 3.8 a 3.0) producto de la funcionalización del grafeno con AC. A través de este efecto, se puede reafirmar que, la funcionalización con AC provee al grafeno de una mayor concentración de sitios ácidos superficiales, dándole un carácter aún más ácido y, por ende, a la NE.

Figura 8.22 Distribución de cargas superficiales del G/BiV y G/BiV funcionalizado con AC 0.2 M.

Este análisis de la distribución de carga superficial de G/BiV y G/BiV (AC 0.2 M) y los valores del pH_{PIE} sugieren que la densidad de carga observada previamente para BiW/BiV y G/BiW/BiV y el desplazamiento del pH_{PIE} desde 4.0 hasta 5.6 (Figura 8.7) pueden ser incorrectos.

8.2.8 Fotoactividad del G/BiV en los ciclos de reúso

Con la finalidad de estudiar la estabilidad química, estructural y reusabilidad de G/BiV en la fotorreducción de Cr(VI) se condujeron experimentos de ciclos de reúso. En la Figura 8.23 se representa la actividad fotocatalítica de G/BiV en un segundo y tercer ciclo de reúso, y se compara, en la misma figura, con la actividad del primer ciclo, es decir, el experimento con el material sintetizado inicialmente. En la Tabla 8.17 se observa que, en el segundo ciclo de reúso la eficiencia de reducción de Cr(VI) se mantiene en 100 % tras 15 min de irradiación, mientras que en el tercer ciclo disminuyó a 98 %. En la misma Tabla, se puede observar que existe una reducción en la eficiencia de fotorreducción después de cada ciclo de reúso, tal como lo evidencia la constante de velocidad de reacción, k_I , la cual disminuye 2.87 y 3.22 veces en el segundo y tercer ciclo, respectivamente, en relación con el primer ciclo. Puede apreciarse, además, que los $\%Ads_{Cr(VI)}$ entre cada ciclo de reúso disminuyeron, desde 12 % hasta 2 %, para el ciclo uno y tres, pasando por 8 % en el segundo ciclo. Estos resultados sugieren que posiblemente una parte del Cr(VI) queda adsorbido en el G/BiV después de cada ciclo, lo que reduce los sitios de adsorción disponibles y causa que menos Cr(VI) pueda adsorberse sobre la superficie de la NE en los ciclos subsecuentes.

Figura 8.23 Actividad fotocatalítica del G/BiV sujeto a ciclos de reúso en la reducción de Cr(VI).

Tabla 8.17 C_0 , $\%Ads_{Cr(VI)}$, $\%X_{Cr(VI)}$, k_1 , R^2 y $\%Desv.$ obtenidos para la fotorreducción de Cr(VI) empleando G/BiV. Efecto de los ciclos de reúso. Dosis de NE=50/100 mg/mL, $C_{30}=20$ mg/L, AT/Cr(VI)=3/1, pH=2.

Aunado a lo anterior, debido a que el medio en el que se lleva a cabo la fotorreducción de Cr(VI) es tan ácido (pH = 2) y la NE sujeta a ciclos de reúso podría presentarse la disolución de una parte del grafeno en G/BiV, lo que reduce la actividad fotocatalítica.

Con el propósito de analizar si la estructura del G/BiV sufre cambios con cada ciclo de reúso y relacionar esta información con la disminución de la actividad fotocatalítica, en la Figura 8.24 (a) se muestran los espectros FTIR del G/BiV monoclinico de tres etapas distintas: 1) G/BiV tal cual se sintetizó; 2) G/BiV C-3 recuperado del tercer ciclo de reúso; 3) G/BiV-Cr(VI) obtenido después de 30 min de agitación en oscuridad (C_0) en la solución de Cr(VI). La banda pronunciada que aparece en 610 cm^{-1} se relaciona con una vibración de estiramiento asimétrico de un enlace óxido-metal que se puede atribuir al V-O (Packiaraj et al. 2020). En seguida, se aprecia un hombro de una banda débilmente visible en 780 cm^{-1} , el cual corresponde al VO_4 (Sajid et al. 2019). La banda cercana a 1150 cm^{-1} se debe a una absorción débil del enlace Bi-O (Sajid et al. 2019), obsérvese que esta banda sigue apareciendo en el G/BiV-Cr(VI), sin embargo, se hace más débil en G/BiV C-3. Esto podría sugerir que la estabilidad estructural de la NE se ve comprometida tras ciclos sucesivos de reúso; sin embargo, la intensidad de la banda es tan tenue en los 3 espectros que es difícil argumentar categóricamente tal efecto, por lo que, su estabilidad se analizará mediante espectroscopía Raman más adelante en esta sección.

Figura 8.24 Espectros FTIR del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, G/BiV, G/BiV-Cr(VI), G/BiV C-3 (a) y del grafeno (b).

Aunado a lo anterior, en la Figura 8.24 (a), se puede observar el espectro infrarrojo del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (reactivo empleado en la preparación de las soluciones de Cr(VI)), en el cual aparecen bandas en 1211 y 1354 cm^{-1} que se relacionan a estiramientos de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Meenakshi et al. 2017) y una banda en 1728 cm^{-1} que corresponde a una vibración por el

estiramiento de CrO_4^- (Azeez y Mohammad 2017). Las 3 bandas relacionadas al dicromato de potasio se pueden observar en el espectro infrarrojo del G/BiV Cr(VI), lo que sugiere que una parte del Cr(VI) se adsorbe en G/BiV-Cr(VI) y que podría permanecer sorbido en G/BiV C-3 aún después del reacondicionamiento, impidiendo que nuevos aniones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y CrO_4^- sean adsorbidos.

Por su parte, en la Fig 8.24 (b) se muestran los espectros FTIR del grafeno y del G/BiV en las mismas tres etapas. La banda en 1230 cm^{-1} corresponde al estiramiento de grupos epóxidos C-O-C (Mohammed et al. 2019, Santamaría-Juárez et al. 2019). En 1750 cm^{-1} , se observa una banda que representa el estiramiento de un grupo carboxílico (Cao y Zhang 2015) o de una cetona (Surekha et al. 2020). Las vibraciones por estiramiento simétrico y asimétrico de enlaces CH_2 se observan en las bandas a 2825 y 2900 cm^{-1} , respectivamente (Surekha et al. 2020). En 3200 cm^{-1} se puede observar una banda que se asigna al estiramiento de grupos hidroxilo en la superficie del grafeno (Cao y Zhang 2015, Santamaría-Juárez et al. 2019). Las bandas correspondientes al grafeno descritas se pueden observar también en el G/BiV y G/BiV-Cr(VI), sin embargo, pierden intensidad en el espectro del G/BiV C-3. Este resultado sugiere que, durante los experimentos fotocatalíticos, una parte del grafeno podría estarse disolviendo, debido a la acidez del medio, lo que disminuiría la actividad fotocatalítica del G/BiV con cada ciclo de reúso.

En la Figura 8.25 (a) se muestran los espectros Raman del G/BiV y del G/BiV C-3, en donde se advierte la existencia de los mismos modos vibracionales correspondientes al BiV en la NE recuperada del ciclo 3, lo que sugiere que la NE no sufrió cambios en su estructura, lo que está de acuerdo con la alta estabilidad química y estructural de NE cerámicas. Este resultado es un fuerte indicio de la estabilidad del BiV durante la fotorreducción de Cr(VI). Comparando los modos vibracionales D y G característicos del grafeno en G/BiV y G/BiV C-3 (Figura 8.25 (b)), se puede observar que los modos D y G están presentes en ambos espectros; sin embargo, la intensidad del modo G es 1.4 veces menor en G/BiV C-3, lo que sugiere que una pequeña parte del grafeno utilizado en la decoración de BiV puede estarse perdiendo durante la fotorreducción de Cr(VI), producto de su solubilización en el medio de trabajo tan ácido. Pese a esto, la identificación de los modos D y G en G/BiV C-3 indican que una cantidad de G persiste en G/BiV aún después de 3 ciclos fotocatalíticos.

Figura 8.25 Espectros Raman de G/BiV y G/BiV C3 (a); Modos D y G de G/BiV y G/BiV C3 (b).

8.2.9 Determinación de Cr total

Mediante la metodología descrita en la sección 6.3.5 se determinó el Cr total en solución acuosa con el objetivo de comprobar si, efectivamente, el Cr(VI) es reducido a Cr(III). Para esto se llevó a cabo, por duplicado, un experimento normal de fotorreducción de Cr(VI), esto es, empleando una solución contaminante de concentración inicial (C_{-30}) igual a 20 mg/L de Cr(VI). Durante el experimento se tomaron alícuotas en los tiempos 3 y 15 min, determinándose la concentración de Cr total mediante absorción atómica (AA). Paralelamente, se determinó la concentración de Cr(VI) en las mismas alícuotas (3 y 15 min) por espectroscopía UV-Vis, empleando el método de la 1,5-difenilcarbazida. Una vez determinadas las concentraciones de Cr total y Cr(VI), se calculó la concentración de Cr(III) por diferencia y según la siguiente relación, Ec. 8.1.

$$\text{Cr total} = \text{Cr(VI)} + \text{Cr(III)} \quad (\text{Ec. 8.1})$$

En la Tabla 8.18 se muestran los resultados de estos experimentos. Los datos contenidos en esta Tabla representan el promedio de los experimentos por duplicado. Se puede observar que, la concentración de Cr(VI) disminuye conforme aumenta el tiempo de irradiación, sin embargo, la concentración de Cr total se mantiene cercana al valor de concentración inicial ($C_{-30}=20$ mg/L) después de la adsorción en la oscuridad ($C_0 \approx 18$ mg/L), considerando un $\%Ads_{Cr(VI)}$ de 10 %. Estos resultados indican que el cromo sigue existiendo en la solución, aunque en otro estado de oxidación, es decir, Cr(III), lo que confirma que el Cr(VI) es reducido eficazmente a la especie Cr(III) menos tóxica.

Tabla 8.18 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) a Cr(III) con G/BiV (Dosis de NE= 50/100 mg/mL, $C_{-30} = 20$ mg/L, pH = 2, AT/Cr(VI) = 3/1). Los datos representan el promedio de un par de experimentos para la determinación de Cr total por AA y Cr(VI) por UV-Vis.

CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES

Se demostró que es posible llevar a cabo la fotorreducción eficiente de Cr(VI) a Cr(II) con NEs basadas en compuestos de bismuto empleando un LED de baja potencia como fuente de luz visible para la fotoactivación. Se confirmó el rol primordial del grafeno en la separación de portadores de carga fotogenerados al incrementar aún más la eficiencia fotocatalítica. Aunado a lo anterior, la adición de una especie secuestrante de huecos es esencial para conseguir la reducción a Cr(III), además de acelerar la velocidad de fotorreducción. La eficiencia mostrada por las NEs es significativamente superior a lo reportado en literatura y representan una alternativa viable para la remediación de agua contaminada.

- Las NEs BiW y BiV puras, además de la heterojunta BiW/BiV, se obtuvieron vía síntesis hidrotermal asistida con CTAB como agente de control morfológico. El grafeno se obtuvo por química verde a través de una metodología hidrotermal sencilla y se empleó para decorar las NEs.
- Se caracterizaron las NEs por DRX, Raman, potencial Zeta, UV-Vis DRS, fotoluminiscencia, SEM y FTIR.
- DRX confirmó que la fase cristalina del BiV corresponde a la monoclinica scheelita y que el BiW posee simetría ortorrómbica, además, se confirmó la coexistencia de ambas fases en BiW/BiV.
- A través de espectroscopía Raman se identificaron modos vibracionales correspondientes al Bi^{3+} , WO_6^{6-} y $\text{O}-\text{W}-$ del BiW, mientras que en el BiV se identificaron fonones relacionados a $\text{V}-\text{O}$ y VO_4^{3-} del polimorfo monoclinico. El BiW/BiV presentó los modos correspondientes de ambas fases. Además, fue posible revelar la presencia de los modos D y G del grafeno en las NEs G/BiW, G/BiV y G/BiW/BiV.
- Mediante UV-Vis DRS se encontró que la decoración de las NEs puras y la heterojunta con grafeno desplazó el BO hacia la región visible, ampliando su respuesta en esta región a la vez que disminuyó el E_g .
- La distribución de carga superficial de las NEs se estudió mediante el potencial Zeta, con el cual se determinó que las NEs puras tienen un pH_{PIE} igual a 4, mientras que el

pH_{PIE} se mantuvo en 3.8 y 3.6 en el G/BiV y el G/BiW, respectivamente. Por su parte, el pH_{PIE} de BiW/BiV se desplazó de manera anómala desde 3.9 hasta 5.6 en G/BiW/BiV con la decoración con grafeno. Es por esto que, las NEs mantienen una carga superficial positiva a pH 2, lo que favoreció la interacción con los aniones de Cr(VI).

- La química superficial del grafeno se estudió por titulación Boehm, encontrándose la existencia de sitios ácidos, principalmente carboxílicos; sin embargo, no fue posible determinar la concentración de sitios básicos. Esto sugiere que al pH de trabajo (pH 2) no hay interacción entre el grafeno y los aniones $Cr_2O_7^{2-}$ y CrO_4^{2-} , pero sí entre el grafeno y las NEs.
- La caracterización de propiedades de textura de las NEs permitió obtener valores de S_{BET} de 1, 5 y 7 m^2/g para el BiV, BiW y BiW/BiV, respectivamente, así como 1, 8 y 10 m^2/g para G/BiV, G/BiW y G/BiW/BiV. Con el método BJH se obtuvieron valores de D_p iguales a 28, 51 y 36 nm para BiV, BiW y BiW/BiV, correspondientemente, y 26, 31 y 32 nm en el caso de G/BiV, G/BiW y G/BiW/BiV. El V_p resultó de 0.005 y 0.008 cm^3/g para BiV y G/BiV, 0.065 y 0.063 cm^3/g para BiW y G/BiW y 0.066 y 0.078 cm^3/g en BiW/BiV G/BiW/BiV.
- Mediante SEM se observó que el BiV tiene forma de hexaedros (cubos) cóncavos de tamaños aproximados a 1 μm y uniformidad relativa de tamaño y forma, formados por el ensamblaje de múltiples láminas de espesor diminuto con bordes irregulares. Además, se identificó al grafeno como láminas delgadas en contacto con partículas de BiV formando cúmulos. En el BiW/BiV se observó una morfología de tipo flor de aproximadamente 2 μm conformadas por el ensamblaje de láminas delgadas que corresponde al BiW, mientras que el BiV presentó estructuras planas con formas alargadas de 3 μm . Por otra parte, la morfología observada en el G/BiW/BiV reveló la afectación morfológica en el BiW debido a la incorporación del grafeno, que dio lugar a formas planas que integran agregados de forma irregular de entre 7 y 9 μm . Esto se debe posiblemente a la pérdida del CTAB durante la decoración con grafeno.
- Es posible reducir el 100 % de Cr(VI) a Cr(III) en 30 min con todas las NEs puras, excepto con BiW. Además, estas reacciones exhiben una cinética que se ajusta al modelo de primer orden, siendo el valor de k_1 igual a $10.73 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para BiW/BiV.

- La incorporación de grafeno en BiW y BiV aumentó la eficiencia de fotorreducción de Cr(VI); sin embargo, el G/BiW/BiV presentó menor actividad que el BiW/BiV, efecto que se relaciona con una alteración de la morfología del BiW/BiV producto de la decoración con grafeno.
- El G/BiV es capaz de reducir el 100% de Cr(VI) en solo 10 min cuando se emplea ácido tartárico (AT) como especie secuestrante de huecos, estableciéndose éste como el secuestrante de huecos óptimo para el sistema de estudio en una relación molar AT/Cr(VI) de 3/1.
- Reducir la dosis de G/BiV a 50/100 mg/mL aumentó la velocidad de reacción 1.77 veces, respecto a 100/100 mg/mL, además, se observó que aumentar la concentración de Cr(VI) por encima de 20 mg/L disminuye significativamente la eficiencia de reducción.
- Mediante espectroscopía de AA se determinó que durante los experimentos de fotorreducción la concentración de Cr total en la solución es cercana a 20 mg/L con el uso de G/BiV, y de manera complementaria por espectrofotometría UV-Vis y el método 1,5-difenilcarbazida se confirmó la eliminación completa de Cr(VI), por lo que se deduce que el Cr(VI) es efectivamente reducido a Cr(III).
- Se confirmó el papel principal de los e^- en la fotorreducción de Cr(VI). En contraste con esta observación, los $\bullet\text{OH}^-$ y los O_2^- no participan activamente en la reducción del Cr(VI) a Cr(III).
- Es necesario mantener un pH igual a 2 en la solución contaminante para que se lleve a cabo la reducción eficiente de Cr(VI), por lo que, la eficiencia de fotorreducción a pH ligeramente mayor disminuye drásticamente. Esto es debido a que la concentración de H^+ acelera la reducción a Cr(III).
- El incremento en la temperatura de la solución de Cr(VI) desde 25 a 45 °C disminuyó ligeramente la velocidad de reacción, debido al menor %Ads observado a temperaturas mayores a 25 °C.
- Se confirmó la estabilidad de las NEs a las condiciones de trabajo mediante ciclos de reúso sucesivos de fotorreducción de Cr(VI), observándose una eficiencia de fotorreducción del 97 % en el tercer ciclo fotocatalítico.

- Se analizó la capacidad de intercambio aniónico del G/BiV, con lo que se encontró que el Cr(VI) es adsorbido en la superficie de la NE a través de dos mecanismos que se presentan de acuerdo al pH de la solución de Cr(VI); a pH 2, la adsorción es dominada por atracciones electrostáticas, mientras que a pH 4 el mecanismo que predomina es el intercambio aniónico.
- La funcionalización del grafeno con AC aumentó la concentración de sitios fenólicos a la vez que disminuyó la de carboxílicos. Este efecto se traduce en una disminución de la fotoactividad del G/BiV, puesto que los sitios carboxílicos funcionan como los principales centros activos en donde se lleva a cabo la fotorreducción del Cr(VI) en el grafeno, mientras que los grupos fenólicos no tienen un papel importante en la reacción.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adel, M., El-Maghraby, A., El-Shazly, O., El-Wahidy, E., Mohamed, M. (2016). Synthesis of few-layer graphene-like nanosheets from glucose: New facile approach for graphene-like nanosheets large-scale production. *Journal of Materials Research*, 31, 455-467. <https://doi.org/10.1557/jmr.2016.25>
- Adhikari, R., Trital, H. M., Rajbhandari, A., Won, J., Lee, S. W. (2015). Microwave Induced Morphology Evolution of Bismuth Tungstate Photocatalyst: Evaluation of Photocatalytic Activity Under Visible Light. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(9), 7249–7253. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10576>
- Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., Asiri, A. M. (2018). Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. En S. Sharma (Ed.), *Handbook of Materials Characterization*. (pp. 113-145). Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4
- Akhyar-Farrukh, M. (Ed.). (2012). Atomic Absorption Spectroscopy. *InTech*. <https://doi.org/10.5772/1090>
- Anjum, A., Mazari, S., Hashmi, Z., Jatoi, A., Abro, R., Bhutto, A., Mubarak, N., Dehghani, M., Karri, R., Mahvi, A., Nasser, S. (2023). A review of novel green adsorbents as a sustainable alternative for the remediation of chromium (VI) from water environments. *Heliyon*, 9(5). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15575>
- Arrhenius, S. (1889). Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren (On the reaction rate during the inversion of cane sugar by acids). *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Journal of Physical Chemistry)*, 14(1), 226-248. <https://doi.org/10.1515/zpch-1889-0416>.
- Azeez, H. S. y Mohammad, M. R. (2017). Study of the Structure, Morphology and Vibration Modes for K_2CrO_4 and $K_2Cr_2O_7$. *Journal of Al-Nahrain University*, 20.
- Bardestani, R., Patience, G. S., Kaliaguine, S. (2019). Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), 2781–2791. <https://doi.org/10.1002/cjce.23632>

- Barrera-Díaz, C., Lugo-Lugo, V., Bilyeu, B. (2012). A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 223-224, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.054>
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373-380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- Besharat, F., Ahmadpoor, F., Nasrollahzadeh, M. (2021). Graphene-based (nano)catalysts for the reduction of Cr(VI): A review. *Journal of Molecular Liquids*, 334, 116-123. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116123>
- Boehm, H. P. (1966). Chemical Identification of Surface Groups. *Advances in Catalysis*, 16, 179-274. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60354-5](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60354-5)
- Bragg, W. H. y Bragg, W. L. (1913). The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society London A*, 88, 428–438. <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Chauhan, A. y Chauhan, P. (2014). Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology. *Journal of Analytical and Bioanalytical Techniques*, 5(6). <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000212>
- Chen, D. y Ray, A. K. (2001). Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Science*, 56(4), 1561-1570. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00383-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00383-3)
- Chen, L., Meng, D., Wu, X., Wang, A., Wang, J., Yu, M., Liang, Y. (2016). Enhanced visible light photocatalytic performances of self-assembled hierarchically structured BiVO₄/Bi₂WO₆ heterojunction composites with different morphologies. *The Royal Society of Chemistry*, 6(57), 52300-52309. <https://doi.org/10.1039/C6RA08685C>
- Chen, Z., Deutsch, T. G., Dinh, H. N., Domen, K., Emery, K., Forman, A. J., Gaillard, N., Garland, R., Heske, C., Jaramillo T. F., Kleiman-Shwarsstein, A., Miller, E., Takanabe, K., Turner, J. (2013). UV-Vis Spectroscopy. En *Photoelectrochemical*

- Water Splitting*. (pp. 49–62). SpringerBriefs in Energy. Springer, New York, NY. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7_5
- Choudhury, S., Paul, S., Goswami, S., Deb, K. (2022). Chapter 2 - Methods for nanoparticle synthesis and drug delivery. En A. Talukdar, S. Sarker, J. Patra (Ed.), *Nanotechnology in Biomedicine, Advances in Nanotechnology-Based Drug Delivery Systems*. (pp. 21-44). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88450-1.00005-3>
- Christy, A. A., Kvalheim, O. M., Velapoldi, R. A. (1995). Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation. *Vibrational Spectroscopy*, 9(1), 19-27. [https://doi.org/10.1016/0924-2031\(94\)00065-O](https://doi.org/10.1016/0924-2031(94)00065-O)
- Cortez-Campos, A., Lisboa de Oliveira, H., Narciso da Silva, F., Gomes da Silva, F., Coppola, P., Aquino, R., Mezzi, A., Depeyrot, J. (2019). Core-Shell Bimagnetic Nanoadsorbents for Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 362, 82-91. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.008>
- Cui, Y., Wang, T., Liu, J., Hu, L., Nie, Q., Tan, Z., Yu, H. (2021). Enhanced solar photocatalytic degradation of nitric oxide using graphene quantum dots/bismuth tungstate composite catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 420. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129595>
- Cui, Z., Yang, H., Wang, B. (2016). Effect of Experimental Parameters on the Hydrothermal Synthesis of Bi₂WO₆ Nanostructures. *Nanoscale Research Letters*, 11(190). <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1413-x>
- Dabodiya, T., Selvarasu, P., Murugan, A. V. (2019). Tetragonal to Monoclinic Crystalline Phases Change of BiVO₄ via Microwave-Hydrothermal Reaction: In Correlation with Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance. *Inorganic Chemistry*, 58(8), 5096-5110. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00193>
- Daéid, N. N. (2005). FORENSIC SCIENCES | Systematic Drug Identification. En P. Worsfold, A. Townshend, C. Poole (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Science*. (2^a ed., pp. 471-480). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00197-7>
- Ding, Z., Zhang, W., Liang, J., Qiang, S., Wang, W., Li, P., Fan, Q. (2023). Photoreduction behavior of Cr(VI) on oxidized carbon nanoparticles: From photocatalytic efficiency

- to oxygenated groups. *Chemosphere*, 311. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137136>
- Djellabi, R. y Ghorab, M. F. (2015). Photoreduction of toxic chromium using TiO₂-immobilized under natural sunlight: effects of some hole scavengers and process parameters. *Desalination and Water Treatment*, 55(7), 1900-1907. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.927335>
- Elaoui, A., El Ouardi, M., BaQais, A., Arab, M., Saadi, M., Ait-Ahsaine, M. (2023). Bismuth tungstate Bi₂WO₆: a review on structural, photophysical and photocatalytic properties. *Royal Society of Chemistry Advances*, 13(26), 17476-17494. <https://doi.org/10.1039/D3RA01987J>
- Evstigneev, M. (2022). Band Theory of Solids. En *Introduction to Semiconductor Physics and Devices*. (pp. 81-111). Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-08458-4_4
- Fiyadh, S., AlSaadi, M., Jaafar, W., AlOmar, M., Fayaed, S., Mohd, N., Hin, L., El-Shafie, A. (2019). Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. *Journal of Cleaner Production*, 230, 783-793. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.154>
- Geng, Y., Zhang, P., Kuang, S. (2014). Fabrication and enhanced visible-light photocatalytic activities of BiVO₄/Bi₂WO₆ composites. *Royal Society of Chemistry Advances*, 4(86), 46054-46059. <https://doi.org/10.1039/c4ra07427k>
- Gilliland, G. D. (1997). Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 18(3-6), 99-399. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(97\)80003-4](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(97)80003-4)
- Gotić, M., Musić, S., Ivanda, M., Šoufek, M., Popović, S. (2005). Synthesis and characterization of bismuth(III) vanadate. *Journal of Molecular Structure*, 744-747, 535-540. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.10.075>
- Grundmann, M. (2016) Band Structure. En K. Becker, S. Hassani, B. Munro, R. Needs (Ed.), *Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications*. (3^a ed., pp. 153-201). Springer, Cham.
- Guo, Y., Wei, J., Yang, T., Lv, Z., Xu, Z. (2019). Manipulation of surface plasmon resonance for high photocatalytic activity of Ag-Bi₂WO₆ hetero-architecture. *Optik*, 180, 285-294. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.11.094>

- Hu, S. P., Xu, C. Y., Zhen, L. (2013). Solvothermal synthesis of Bi₂WO₆ hollow structures with excellent visible-light photocatalytic properties. *Materials Letters*, 95, 117-120. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.12.058>
- Huang, H., Chen, H., Xia, Y., Tao, X., Gan, Y., Weng, X., Zhang, W. (2012). Controllable synthesis and visible-light-responsive photocatalytic activity of Bi₂WO₆ fluffy microsphere with hierarchical architecture. *Journal of Colloid and Interface Science*, 370(1), 132-138. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.056>
- Jaihindh, D. P., Thirumalraj, B., Chen, S. M., Balasubramanian, P., Fu, Y. P. (2019). Facile synthesis of hierarchically nanostructured bismuth vanadate: An efficient photocatalyst for degradation and detection of hexavalent chromium. *Journal of Hazardous Materials*, 367, 647-657. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.017>
- Ju, P., Wang, Y., Sun, Y., Zhang, D. (2016). Controllable one-pot synthesis of a nest-like Bi₂WO₆/BiVO₄ composite with enhanced photocatalytic antifouling performance under visible light irradiation. *Dalton Transactions*, 45(11), 4588-4602. <https://doi.org/10.1039/c6dt00118a>
- Karas, F., Hnát, J., Paidar, M., Schauer, J., Bouzek, K. (2014). Determination of the ion-exchange capacity of anion-selective membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 5054-5062. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.074>
- Khan, H., Yerramilli, A. S., D'Oliveira, A., Alford, T. L., Boffito, D. C., Patience, G. S. (2020). Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(6), 1255-1266. <https://doi.org/10.1002/cjce.23747>
- Ku, Y. y Jung, I. L. (2001). Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research*, 35(1), 135-142. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00098-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00098-1)
- Kubelka, P. y Munk, F. (1931). An article on optics of paint layers. *Zeitschrift für Physik (Journal for Physics)*, 12(593-601), 259-274.
- Lian, X., Zhang, J., Zhan, Y., Zhang, Y., Yang, S., Chen, Z., Dong, Y., Fang, W., Yi, X. (2021) Engineering BiVO₄@Bi₂S₃ heterojunction by cosharing bismuth atoms toward boosted photocatalytic Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 406. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124705>

- Liang, Q., Ploychompoo, S., Chen, J., Zhou, T., Luo, H. (2020). Simultaneous Cr(VI) reduction and bisphenol A degradation by a 3D Z-scheme Bi₂S₃-BiVO₄ graphene aerogel under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 384. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123256>
- Lin, L., Yu, D., Wang, W., Gao, P., Bu, K., Liu, B. (2016). Preparation of BiVO₄/Bi₂WO₆/multi-walled carbon nanotube nanocomposites for enhancing photocatalytic performance. *Materials Letters*, 185, 507–510. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.063>
- Liu, G., Abukhadra, M. R., El-Sherbeeney, A. M., Mostafa, A. M., Elmeligy, M. A. (2020). Insight into the photocatalytic properties of diatomite@Ni/NiO composite for effective photo-degradation of malachite green dye and photo-reduction of Cr(VI) under visible light. *Journal of Environmental Management*, 254. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109799>
- Manikantan, H. y Squires, T. M. (2020). Surfactant dynamics: Hidden variables controlling fluid flows. *Journal of Fluid Mechanics*, 892, P1. <https://doi.org/10.1017/jfm.2020.170>
- Marcano, D., Kosynkin, V., Berlin, J., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Lawrence, A., Lu, W., Tour, J. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano*, 4(8), 4806-4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- Martinez-Suarez, C., Hernández, S., Russo, N. (2015). BiVO₄ as photocatalyst for solar fuels production through water splitting: A short review. *Applied Catalysis A: General*, 504, 158-170, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.044>
- Meenakshi, S., Rajendran, S., Bama, J. (2017). Influence of potassium dichromate-Zn²⁺ system on corrosion inhibition of rebar steel in simulated concrete pore solution. *Journal of Advanced Applied Scientific Research*, 1-9. <https://doi.org/10.46947/joaasr19201767>
- Mekatel, H., Amokrane, S., Bellal, B., Trari, M., Nibou, D. (2012). Photocatalytic reduction of Cr(VI) on nanosized Fe₂O₃ supported on natural Algerian clay: Characteristics, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, 200-202, 611-618. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.121>

- Mendoza-Mendoza, E., Nuñez-Briones, A. G., Ysiwata-Rivera, A. P. (2020). Novel Silver and Bismuth Tungstate-Based Nanostructures Synthesized by a Green Route and Their Application to Dye Photodegradation. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(5). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04566-2>
- Meng, X. y Zhang, Z. (2016). Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423, 533-549. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.07.030>
- Mohamed, M., Elessawy, N., Carrasco-Marín, F., Hamad, H. (2019). A novel one-pot facile economic approach for the mass synthesis of exfoliated multilayered nitrogen-doped graphene-like nanosheets: new insights into the mechanistic study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(25), 13611-13622. <https://doi.org/10.1039/C9CP01418G>
- Mohr, F. (1856). New volumetric method for the estimation of chloride in compounds. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 97, 335-338.
- Moral-Rodríguez, A. I., Quintana-Ruiz, M., Leyva-Ramos, R., Ojeda-Galván, H. J., Oros-Ruiz, S., Peralta-Rodríguez, R. D., Mendoza-Mendoza, E. (2022). Novel and green synthesis of BiVO₄ and GO/BiVO₄ photocatalysts for efficient dyes degradation under blue LED illumination. *Ceramics International*, 48(1), 1264-1276. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.211>
- Mulvaney, S. y Keating, C. (2000). Raman Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 72(12), 145-158. <https://doi.org/10.1021/a10000155>
- Mureithi, A. W., Sun, Y., Mani, T., Howell, A. R., Zhao, J. (2022). Impact of hole scavengers on photocatalytic reduction of nitrobenzene using cadmium sulfide quantum dots. *Cell Reports Physical Science*, 3(5). <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.100889>
- Nagyné-Kovács, T., Shahnazarova, G., Lukács, I. E., Szabó, A., Hernadi, K., Igricz, T., László, K., Szilágyi, I. M., Pokol, G. (2019). Effect of pH in the Hydrothermal Preparation of Bi₂WO₆ Nanostructures. *Materials*, 12(11). <https://doi.org/10.3390/ma12111728>
- Natarajan, K., Bajaj, H. C., Tayade, R. J. (2017). Direct sunlight driven photocatalytic activity of GeO₂/monoclinic-BiVO₄ nanoplate composites. *Solar Energy*, 148, 87-97. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.03.069>

- Pourbaix, M. (1966). Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. *NACE*.
<https://doi.org/10.1126/science.154.3756.1537.a>
- Puri, N., Gupta, A., Mishra, A. (2021). Recent advances on nano-adsorbents and nanomembranes for the remediation of water. *Journal of Cleaner Production*, 322, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129051>
- Qumar, U., Zeb-Hassan, J., Ahmad-Bhatti, R., Raza, A., Nazir, G., Nabgan, W., Ikram, M. (2022). Photocatalysis vs adsorption by metal oxide nanoparticles. *Journal of Materials Science & Technology*, 131, 122-166.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.05.020>
- Ravidhas, C., Josephine, A. J., Sudhagar, P., Devadoss, A., Terashima, C., Nakata, K., Fujishima, A., Moses-Ezhil-Raj, A., Sanjeeviraja, C. (2015). Facile synthesis of nanostructured monoclinic bismuth vanadate by a co-precipitation method: Structural, optical and photocatalytic properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30, 343-351. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.10.026>
- Ren, J., Hu, T., Gong, Q., Wang, Q., Sun, B., Cao, P., Zhou, G. (2020). Spherical Bi₂WO₆/Bi₂S₃/MoS₂ n-p Heterojunction with Excellent Visible-Light Photocatalytic Reduction Cr(VI) Activity. *Nanomaterials*, 10(9).
<https://doi.org/10.3390/nano10091813>
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Llewellyn, P., Maurin, G. (2014) *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications*. (2^a ed.). Academic Press.
- Santamaría-Juárez, G., Gómez-Barojas, E., Quiroga-González, E., Sánchez-Mora, E., Quintana-Ruiz, M., Santamaría-Juárez, D. (2020). Safer modified Hummers' method for the synthesis of graphene oxide with high quality and high yield. *Materials Research Express*, 6(12). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4cbf>
- Scola-Rodrigues, B., Martins-Branco, C., Corio, P., Souza, J. (2020). Controlling Bismuth Vanadate Morphology and Crystalline Structure through Optimization of Microwave-Assisted Synthesis Conditions. *Crystal Growth and Design*, 6(20), 3673-3685.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01517>
- Sinha, P., Datar, A., Jeong, C., Deng, X., Chung, Y. G., Lin, L. (2019). Surface Area Determination of Porous Materials Using the Brunauer–Emmett–Teller (BET)

- Method: Limitations and Improvements. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(33), 20195-20209. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02116>
- Song, X. Y. y Chen, Q. L. (2019). Facile preparation of g-C₃N₄/Bi₂WO₆ hybrid photocatalyst with enhanced visible light photoreduction of Cr(VI). *Journal of Nanoparticle Research*, 21. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4632-0>
- Stover, N. M. (1928). DIPHENYLCARBAZIDE AS A TEST FOR CHROMIUM. *Journal of the American Chemical Society*, 50(9), 2363-2366. <https://doi.org/10.1021/ja01396a007>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Toney, J. E. (2002). Photoluminescence Spectroscopy. En E. N. Kaufmann (Ed.), *Characterization of Materials*. <https://doi.org/10.1002/0471266965.com058>
- Trinh, D. T. T., Khanitchaidecha, W., Channei, D., Nakaruk, A. (2019). Synthesis, characterization and environmental applications of bismuth vanadate. *Research on Chemical Intermediates*, 45(10), 5217–5259. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03912-2>
- Uko, C., Tijani, J., Abdulkareem, S., Mustapha, S., Egbosiuba, T., Muzenda, E. (2022). Adsorptive properties of MgO/WO₃ nanoadsorbent for selected heavy metals removal from indigenous dyeing wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, 162, 775-794. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.04.057>
- Wang, D., Xu, Y., Jing, L., Xie, M., Song, Y., Xu, H., Li, H., Xie, J. (2020). In situ construction of efficient visible-light-driven three-dimensional Polypyrrole/Zn₃In₂S₆ nanoflower to systematically explore the photoreduction of Cr(VI): Performance, factors and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 384. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121480>
- Wang, N., Zhu, L., Deng, K., She, Y., Yu, Y., Tang, H. (2010). Visible light photocatalytic reduction of Cr(VI) on TiO₂ in situ modified with small molecular weight organic acids. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95(3-4), 400-407. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.01.019>

- Wang, X., Xie, Y., Chen, X., Zhou, X., Hu, W., Li, P., Li, Y., Zhang, Y., Wang, Y. (2020). A novel g-C₃N₄ modified biosynthetic Fe(III)-hydroxysulfate for efficient photoreduction of Cr(VI) in wastewater treatment under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 398. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125632>
- Wiryawati, A., Retnowati, R., Perry, R. (2018). Method of analysis for determination of chromium (Cr) species in water samples by spectrophotometry with diphenylcarbazide. *Journal of Environmental Engineering & Sustainable Technology*, 5(1), 37–46. <http://dx.doi.org/10.21776/ub.jeest.2018.005.01.6>
- Wu, Y. T., Lin, J. Y., Lin, L. Y., Chen, Y. S., Geng, D. S. (2020). Facile solid-state synthesis of heteroatom-doped and alkaline-treated bismuth vanadate for photocatalyzing methylene blue degradation and water oxidation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 117. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105180>
- Xiao, J., Dong, W., Song, C., Yu, Y., Zhang, L., Li, C., Yin, Y. (2015). Nitrogen oxide gas-sensing characteristics of hierarchical Bi₂WO₆ microspheres prepared by a hydrothermal method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 463-467. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.06.042>
- Xie, B., Zhang, H., Cai, P., Qiu, R., Xiong, Y. (2006). Simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of phenol over monoclinic BiVO₄ under visible light irradiation. *Chemosphere*, 63(6), 956-963. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.064>
- Xue, S., Wei, Z., Hou, X., Xie, W., Li, S., Shang, X., He, D. (2015). Enhanced visible-light photocatalytic activities and mechanism insight of BiVO₄/Bi₂WO₆ composites with virus-like structures. *Applied Surface Science*, 355, 1107-1115. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.004>
- Yang, G. y Park, S. J. (2019). Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. *Materials*, 12(7). <https://doi.org/10.3390/ma12071177>
- Yao, F., Jia, M., Yang, Q., Luo, K., Chen, F., Zhong, Y., He, L., Pi, Z., Hou, K., Wang, D., Li, X. (2020). Electrochemical Cr(VI) removal from aqueous media using titanium as anode: Simultaneous indirect electrochemical reduction of Cr(VI) and in-situ

- precipitation of Cr(III). *Chemosphere*, 260. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127537>
- Yu, T., Lv, L., Wang, H., Tan, X. (2018). Enhanced photocatalytic treatment of Cr(VI) and phenol by monoclinic BiVO₄ with {010}-orientation growth. *Materials Research Bulletin*, 107, 248-254. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.07.033>
- Zhang, A. y Zhang, J. (2009). Characterization of visible-light-driven BiVO₄ photocatalysts synthesized via a surfactant-assisted hydrothermal method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 73(2), 336-341. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.02.028>
- Zhang, B., Feng, C., Ni, J., Zhang, J., Huang, W. (2012). Simultaneous reduction of vanadium (V) and chromium (VI) with enhanced energy recovery based on microbial fuel cell technology. *Journal of Power Sources*, 204, 34-39. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.013>
- Zhang, X., Chen, T., Xu, Y., Jiang, W., Liu, J., Xie, Z. (2019). Synthesis and characterization of environmentally friendly BiVO₄ yellow pigment by non-hydrolytic sol-gel route. *Journal of Sol-Gel Science and Technoly*, 91, 127-137. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05026-y>
- Zheng, H., Guo, W., Li, S., Yin, R., Wu, Q., Feng, X., Ren, N., Chang, J. S. (2017). Surfactant (CTAB) assisted flower-like Bi₂WO₆ through hydrothermal method: Unintentional bromide ion doping and photocatalytic activity. *Catalysis Communications*, 88, 68-72. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.09.030>
- Zhu, Y., Wang, Y., Ling, Q., Zhu, Y. (2017). Enhancement of full-spectrum photocatalytic activity over BiPO₄/Bi₂WO₆ composites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 222-229. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.002>

**ANEXO A – DATOS EXPERIMENTALES DE LA REDUCCIÓN
FOTOCATALÍTICA DE Cr(VI) SOBRE LAS NEs**

Tabla A1 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre BiW (m = 100 mg, pH = 2).

Tabla A2 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre BiV (m = 100 mg, pH = 2).

Tabla A3 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre BiW/BiV (m = 100 mg, pH = 2).

Tabla A4 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiW (m = 100 mg, pH = 2).

Tabla A5 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 100 mg, pH = 2).

Tabla A6 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiW/BiV (m = 100 mg, pH = 2).

Tabla A7 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 100 mg, pH = 2, AC/Cr(VI) = 3/1). Efecto de la relación molar de ácido cítrico.

Tabla A8 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 100 mg, pH = 2, AC/Cr(VI) = 2/1). Efecto de la relación molar de ácido cítrico.

Tabla A9 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 100 mg, pH = 2, AC/Cr(VI) = 1/1). Efecto de la relación molar de ácido cítrico.

Tabla A10 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 100 mg, pH = 2, EDTA/Cr(VI) = 3/1). Efecto de la especie secuestrante de huecos.

Tabla A11 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 100 mg, pH = 2, OS/Cr(VI) = 3/1). Efecto de la especie secuestrante de huecos.

Tabla A12 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 100 mg, pH = 2, AT/Cr(VI) = 3/1). Efecto de la especie secuestrante de huecos.

Tabla A13 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (dosis 50/100 mg/mL pH = 2, AT/Cr(VI) = 3/1). Efecto de la dosis de NE.

Tabla A14 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (dosis = 25/100 mg/mL, pH = 2, AT/Cr(VI) = 3/1). Efecto de la dosis de NE.

Tabla A15 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 50 mg, AT/Cr(VI) = 3/1, C₋₃₀ = 30 mg/L). Efecto de la concentración inicial de Cr(VI).

Tabla A16 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 50 mg, AT/Cr(VI) = 3/1, C₋₃₀ = 40 mg/L). Efecto de la concentración inicial de Cr(VI).

Tabla A17 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 50 mg, C₋₃₀ = 20 mg/L, V_{IPA} = 0.2 mL). Efecto de captura de •OH⁻.

Tabla A18 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 50 mg, C₋₃₀ = 20 mg/L, m_{K₂S₂O₈} = 1 g). Efecto de captura de e⁻.

Tabla A19 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 50 mg, C₋₃₀ = 20 mg/L, m_{p-bq} = 0.1 mg). Efecto de captura de •O₂⁻.

Tabla A20 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 50 mg, C₋₃₀ = 20 mg/L, pH=3). Efecto del pH de la solución.

Tabla A21 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 50 mg, C₋₃₀ = 20 mg/L, pH=4). Efecto del pH de la solución.

Tabla A22 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 50 mg, C₋₃₀ = 20 mg/L, pH=2, T=35 °C). Efecto de la temperatura de la solución.

Tabla A23 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV (m = 50 mg, C₋₃₀ = 20 mg/L, pH=2, T=45 °C). Efecto de la temperatura de la solución.

Tabla A24 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV funcionalizado con AC 0.1 M (m = 50 mg, C₋₃₀ = 20 mg/L, pH=2). Efecto de los sitios ácidos del grafeno.

Tabla A25 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV funcionalizado con AC 0.2 M (m = 50 mg, C₋₃₀ = 20 mg/L, pH=2). Efecto de los sitios ácidos del grafeno.

Tabla A26 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV reacondicionado (m = 50 mg, C₋₃₀ = 20 mg/L, pH=2). Efecto del segundo ciclo de reúso (C2).

Tabla A27 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre G/BiV reacondicionado ($m = 50$ mg, $C_{-30} = 20$ mg/L, $pH=2$). Efecto del tercer ciclo de reúso (C3).

Tabla A28 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) con G/BiV ($m = 50$ mg, $C_{-30} = 20$ mg/L, $AT/Cr(VI) = 3/1$). Experimento 1 para determinación de Cr total por AA y Cr(VI) UV-Vis.

Tabla A29 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) con G/BiV ($m = 50$ mg, $C_{-30} = 20$ mg/L, $AT/Cr(VI) = 3/1$). Experimento 2 para determinación de Cr total por AA y Cr(VI) UV-Vis.

Tabla A30 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI). ($C_{-30} = 20$ mg/L, $pH=2$). Experimento de control sin NE ni secuestrante de huecos (Sólo Cr(VI)) para 30 min de irradiación.

Tabla A31 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI). ($C_{-30} = 20$ mg/L, $pH=2$). Experimento de control sin secuestrante de huecos (Sólo NE y Cr(VI)) para 20 min de irradiación.

Tabla A32 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI). ($C_{-30} = 20$ mg/L, $pH=2$). Experimento de control sin NE (Sólo AT y Cr(VI)) para 10 min de irradiación.

Tabla A33 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI). ($C_{-30} = 20$ mg/L, $pH=2$). Experimento de control sin NE ni secuestrante de huecos (Sólo Cr(VI)) para 15 min de irradiación.

Tabla A34 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI). ($C_{-30} = 20$ mg/L, $pH=2$). Experimento de control sin secuestrante de huecos (Sólo NE y Cr(VI)) para 15 min de irradiación.

Tabla A35 Datos experimentales de la reducción fotocatalítica de Cr(VI). ($C_{-30} = 20$ mg/L, $pH=2$). Experimento de control sin G/BiV (Sólo AT y Cr(VI)) para 15 min de irradiación.

**ANEXO B – DATOS EXPERIMENTALES DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN
PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE Cr(VI)**

Tabla B1 Datos experimentales de la curva de calibración para la determinación de Cr(VI) a pH = 2.

Tabla B2 Datos experimentales de la curva de calibración para la determinación de Cr(VI) a pH = 3.

Tabla B3 Datos experimentales de la curva de calibración para la determinación de Cr(VI) a pH = 4.

Figura B1 Curva de calibración para la determinación de Cr(VI) a pH 2.

Figura B2 Curva de calibración para la determinación de Cr(VI) a pH 3.

Figura B3 Curva de calibración para la determinación de Cr(VI) a pH 4.

LISTA DE ABREVIATURAS

AA	Ácido ascórbico
AC	Ácido cítrico
AF	Ácido fórmico
AL	Ácido láctico
AM	Ácido málico
AOs	Ácidos orgánicos
AO	Ácido oxálico
AT	Ácido tartárico
BC	Banda de conducción
BiV	Vanadato de bismuto
BiW	Tungstato de bismuto
BiW/BiV	Heterojunta de tungstato de bismuto y vanadato de bismuto
Bi(NO₃)₃*5H₂O	Nitrato de bismuto (III) pentahidratado
BO	Borde óptico
BV	Banda de valencia
C	Concentración en un tiempo específico
C/C₀	Concentración adimensional
C₋₃₀	Concentración inicial antes del proceso de adsorción
C₀	Concentración inicial
COB	Chip-on-board
Cr(VI)	Cromo hexavalente
Cr(III)	Cromo trivalente
CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
DRX	Difracción de rayos X
e⁻	Electrón
EDTA-Na₂	Ácido etilendiaminotetraacético disódico
EG	Etilenglicol
Eg	Brecha energética
FT-IR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

G	Grafeno
G/BiV	Vanadato de bismuto decorado con grafeno
G/BiW	Tungstato de bismuto decorado con grafeno
G/BiW/BiV	Heterojunta decorada con grafeno
h^+	Hueco
HCl	Ácido clorhídrico
HNO₃	Ácido nítrico
$h\nu$	Energía del fotón
IPA	Alcohol isopropílico
k_1	Constante de velocidad del modelo cinético de primer orden
LED	Light emitting diode
SEM	Scanning electron microscope (microscopía electrónica de barrido)
NaOH	Hidróxido de sodio
Na₂WO₄*2H₂O	Tungstato de sodio dihidratado
NH₄VO₃	Metavanadato de amonio
NE	Nanoestructura
NOM	Norma Oficial Mexicana
•O₂⁻	Radical superóxido
•OH	Radical hidroxilo
ONU	Organización de las Naciones Unidas
OMS	Organización Mundial de la Salud
PDF	Powder diffraction files
pH_{PIE}	pH del punto isoeléctrico
PL	Photoluminescence (fotoluminiscencia)
R²	Coefficiente de correlación
SEI	Detector de electrones secundarios
UV-Vis DRS	Espectrofotometría ultravioleta-visible por reflectancia difusa
%Ads_{Cr(VI)}	Porcentaje de adsorción de cromo hexavalente
%X_{Cr(VI)}	Porcentaje de reducción de cromo hexavalente
%Desv	Porcentaje de desviación estándar
λ	Longitud de onda

ζ

Potencial Zeta