



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

CAMPUS GUANAJUATO
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

“Estudio de degradación de colorantes azoicos usando un material semiconductor, oxiclورو de bismuto (BiOCl) de estructura jerárquica”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO:

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

MIQ. Lorena Nayeli Méndez Alvarado

DIRECTORES:

Dra. Rosalba Fuentes Ramírez

Dr. Juan Manuel Peralta

Guanajuato, Gto. Febrero de 2021

DECLARATORIA

Por medio de la presente me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del presente trabajo titulado:

“Estudio de degradación de colorantes azoicos usando un material semiconductor, oxiclورو de bismuto (BiOCl) de estructura jerárquica”

PRESENTADO POR

MIQ. Lorena Nayeli Méndez Alvarado

DIRECTOR Y CO-DIRECTOR DEL TRABAJO DE TESIS

Dra. Rosalba Fuentes Ramírez

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández

Miembros del Jurado del Examen Profesional para obtener el grado de **DOCTORA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA** presenta la **MIQ. Lorena Nayeli Méndez Alvarado**, con el trabajo titulado:

“Estudio de degradación de colorantes azoicos usando un material semiconductor, oxiclورو de bismuto (BiOCl) de estructura jerárquica”

Dra. Beatriz Ruiz Camacho
Presidente

Dra. Adriana Medina Ramírez
Secretario

Dr. Tzayam Pérez Segura
Vocal

Dra. Lourdes Ramos Galicia
Vocal

Dr. Emilio Sandoval Muñoz
Vocal

Dr. David Contreras López
Vocal Suplente

Dedicatoria

Este trabajo lo dedico con todo cariño y amor a mis padres, **Silvestre y Ma. Dolores**, quienes me han educado, guiado y apoyado en cada etapa de mi vida, por ser mis mejores amigos y estar presente en los buenos y malos momentos.
¡Los amo!

A mis hermanas, **Adriana y Lisset**, mi cuñado, **Mario**, por ser parte de este camino lleno de momentos felices y otros no tanto, por esas risas, palabras de aliento y por creer en mí.
Y a mi pequeña sobrina, **Valentina**, que me permite disfrutar de la niña que vive en mi día a día.
¡Los Quiero!

A mi abuelita **Sofía**, aunque ya no estés en este plano terrenal, siempre te recordaré con mucho cariño, por tu amor incondicional, tus consejos, tus regaños y por esos momentos de risas. Por ser la mejor abuelita del mundo. Ahora sé que tengo un gran ángel en el cielo.
¡Te quiero y extraño mucho!

A mis familiares, por sus consejos, cariño y oraciones.

A Dios, por permitirme llegar a esta etapa importante de mi vida.

Agradecimientos

En primera instancia quiero agradecer a mis asesores, la Dra. Rosalba Fuentes Ramírez y el Dr. Juan Manuel Peralta Hernández, gracias por el tiempo, confianza y paciencia que me han brindado. Gracias por compartir sus conocimientos y guía en el desarrollo del trabajo de investigación. Gracias por sus consejos que me han permitido crecer. Los admiro y respeto mucho.

A mi comité evaluador, los doctores: Beatriz Ruiz Camacho, Adriana Medina Ramírez, Lourdes Ramos Galicia, Tzayam Pérez Segura, Emilio Sandoval Muñoz y Zeferino Gamiño Arroyo, por el tiempo dedicado para la revisión y evaluación de este proyecto de investigación. Gracias por sus aportaciones y comentarios que han nutrido el presente trabajo. Muchas gracias.

A mis compañeros de generación: Oscar López, Gabo, Nico y Christian, gracias por adoptarme en su grupo, por estos años de convivencia, por el apoyo y por su amistad. También, quiero agradecer a: Chely, Nelly, Eri, Chuy, Perla, Chucho, Pepe, Mayra, Oscar Narváez, Déborah y Cris, que me han acompañado en este camino de posgrado, gracias por las divertidas pláticas y enseñanzas que cada uno de ustedes han dejado en mi vida. Mil gracias.

Agradezco a la Universidad de Guanajuato por darme la oportunidad de seguir desarrollarme profesionalmente, además, de los apoyos económicos otorgados 269/2018 y 252/2020 para que la realización de este trabajo de investigación. Así mismo, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada durante el doctorado (No. De beca 448004).

A la Dra. Lourdes Palma Tirado y al Centro de Neurociencias de Juriquilla, por el apoyo y préstamo de servicio del equipo de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Al Dr. Mario Alejandro Rodríguez Rivera y al Centro de investigación en óptica (CIO) por el apoyo para llevar a cabo la caracterización de fotoluminiscente de los materiales sintetizados en este trabajo.

Al Dr. Ignacio René Galindo Esquivel, Departamento de Ingeniería química y Universidad de Guanajuato por el apoyo para el análisis XPS.

A los doctores: Ricardo Navarro Mendoza y Paulina Lozano Sotomayor al Laboratorio de Microscopía Electrónica del Laboratorio Nacional de caracterizaciones de propiedades fisicoquímicas y estructura molecular de la Universidad de Guanajuato (LACAPFEM UG-UAA-CONACYT), por el apoyo en el análisis de Microscopía electrónica de Barrido (SEM).

RESUMEN

El acelerado desarrollo de diferentes industrias ha convertido la contaminación del agua en un gran desafío ambiental. Uno de los contaminantes presentes en los efluentes residuales son los colorantes orgánicos, que pueden permanecer en el medio ambiente durante un periodo de tiempo prolongado, debido a su alta fotoestabilidad y estabilidad térmica que lo hace resistente a la biodegradación. Para controlar este problema de contaminación, investigadores se han enfocado en desarrollar tratamientos eficientes y que no afecten al medio ambiente, un ejemplo, es la fotocatalisis heterogénea (FC).

Recientemente, los fotocatalizadores basados en bismuto han ido ganando atención debido a que presentan alta eficiencia fotocatalítica bajo luz visible. Entre ellos, destaca el BiOCl, en el cual se continúa desarrollando ciertas morfologías del BiOCl, con el objetivo de incrementar su actividad de fotocatalítica, especialmente la construcción de estructuras jerárquicas 3D.

El presente trabajo se enfocó en la síntesis de estructura jerárquica 3D del BiOCl, mediante método solvotermal, empleando solventes como metanol (BiOCl-M) y dietilenglicol (BiOCl-D). Se evaluó la actividad fotocatalítica de las muestras con mayor área superficial y cristalinidad (BiOCl-M2 y BiOCl-D1), en la degradación del MO, bajo luz UV, cuyos resultados mostraron que el material sintetizado con metanol (BiOCl-M2) presentó mayor eficiencia en la degradación del MO, incluso mayor que el TiO₂ P25.

El BiOCl sintetizado (BiOCl-M2), presentó una estructura jerárquica microesfera 3D con vacancias de oxígeno, lo que promueve la fotoactividad del BiOCl bajo luz solar, y fue usado para la fotodegradación del RO84, colorante altamente complejo, bajo luz visible. Se probaron diferentes concentraciones de RO84 en solución. Además, con el fin de estudiar el mecanismo de fotodegradación del RO84 bajo luz solar, se llevaron a cabo experimentos de captura de las especies reactivas involucradas en el proceso fotocatalítico (O₂^{•-}, h⁺ y •OH).

Con base en los resultados, se observó que los huecos y el radical superóxido, son las principales especies que participan en el proceso de fotodegradación del RO84.

Por último, con el fin de conocer si el BiOCl efectuaba la fotodegradación de los colorantes bajo luz solar por un proceso de sensibilización del colorante, como ocurre en algunos casos, o por su potencial fotocatalítico, se llevó a cabo la fotodegradación del acetaminofén (ACT), que es una molécula que no puede ser excitada bajo iluminación de luz visible, determinándose con esto, que el proceso es fotocatalítico. Los resultados mostraron que la estructura jerárquica tipo microesfera del BiOCl es un fotocatalizador excepcional en la degradación fotocatalítica del RO84 y ACT bajo luz solar, logrando una eficiencia de fotodegradación aproximadamente del 96% en ambas moléculas orgánicas.

SUMMARY

The quickly developed of different industries has made water pollution into a major environmental challenge. Among pollutants present in textile waste effluent, the organic dyes can be remained in the environment over an extended period, because of its high photo and thermal stability property that makes it resistant against biodegradation. To control this pollution problem, researchers have focused to developing efficient treatments that do not affect the environment, an example, is the heterogeneous photocatalysis (FC).

Recently, the photocatalysts bismuth-based have been gained increased attention due their high photocatalytic efficiency. Among them, highlight is the BiOCl. Some research has reported that the constructing of specific morphologies of BiOCl increasing its photocatalytic activity, specially, the 3D hierarchical structures.

The present work of PhD Thesis focused on the synthesis of 3D hierarchical structures of BiOCl, using solvothermal method. Methanol and diethylene glycol were used as solvents for the synthesis of the BiOCl-M y BiOCl-D samples, respectively. The photocatalytic activity of the BiOCl samples with the highest surface area and crystallinity (BiOCl-M2 and BiOCl-D1), was evaluated in MO degradation under UV light illumination. The results showed that the BiOCl-M2 presented higher efficiency in MO degradation, even greater than TiO₂-P25.

The BiOCl-M2 synthetized, showed a hierarchical microsphere-like structure and oxygen vacancies, that promotes its photoactivity under sunlight illumination. Thus, the BiOCl sample was tested in the photodegradation of RO84 (highly complex dye) under sunlight illumination. In addition, in order to explore the photocatalytic mechanism of degradation of the RO84 under sunlight illumination, were carried out the capture experiments of the reactive species involved in photocatalytic process (O₂^{•-}, h⁺ y •OH). The results showed that the photogenerated holes and superoxide radicals, they are main reactive species that participate in the degradation of dye.

Finally, with the intention of knowing if the photodegradation of dyes under sunlight illumination was carried out by a dye sensibilization process (as in some cases) or by photocatalytic potential of synthesized BiOCl sample. The photodegradation of acetaminophen (ACT) was carried out. The results showed that the hierarchical microsphere-like structure of the BiOCl is an exceptional photocatalyst activated under sunlight illumination, achieving a photodegradation efficiency of the approximately 96% for RO84 dye and ACT.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	I
SUMMARY	III
ÍNDICE GENERAL	V
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABLAS.....	X
LISTA DE ACRÓNIMOS	XI
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO.....	4
1.1. Contaminantes orgánicos	5
1.1.1. Colorantes orgánicos	5
1.1.2. Colorante azoico ácidos.....	7
1.1.2.1. Colorantes azoicos reactivos.....	8
1.2. Fotocatálisis heterogénea (FC)	12
1.2.1. Fotocatalizadores.....	14
1.2.1.1. Dióxido de titanio (TiO ₂)	14
1.2.1.2. Fotocatalizadores a base de bismuto	16
1.3. Oxiclورو de bismuto (BiOCl).....	17
1.3.1. Estructura cristalina y electrónica.....	17
1.3.2. Actividad fotocatalítica	19
1.3.2.1. Planos Cristalográficos del BiOCl	19

1.3.2.2.	Vacancias de Oxígeno (VO)	20
1.3.2.3.	Morfologías de estructuras jerárquicas	22
1.3.3.	Métodos de síntesis del BiOCl	23
1.3.3.1.	Método solvotermal	23
1.4.	Estado del arte del BiOCl.....	24
2.	JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	29
2.1.	Justificación	30
2.2.	Hipótesis.....	31
2.3.	Objetivo General.....	31
2.4.	Objetivos Particulares	31
3.	METODOLOGÍA.....	33
3.1.	Síntesis del BiOCl.....	34
3.1.1.	Reactivos	34
3.1.2.	Síntesis: BiOCl-M	34
3.1.3.	Síntesis: BiOCl-D.....	36
3.2.	Evaluación de la actividad fotocatalítica del BiOCl-M, BiOCl-D y TiO ₂ (luz artificial).....	37
3.3.	Degradación fotocatalítica del RO84 con BiOCl-M	37
3.4.	Determinación de especies activas (ROS). Mecanismo fotocatalítico bajo iluminación natural	38
3.5.	Degradación fotocatalítica del acetaminofén (ACT)	39
4.	RESULTADOS	40
4.1.	Caracterización preliminar de las muestras de BiOCl-M y BiOCl-D	41
4.1.1.	Área superficial BET y análisis de superficie.....	41
4.1.2.	Difracción de rayos X (XRD).....	43
4.2.	Evaluación de la actividad fotocatalítica del BiOCl-M2 y BiOCl-D1	45
4.3.	Caracterización del BiOCl.....	49

4.3.1.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM)	49
4.3.2.	Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	50
4.3.3.	Propiedades ópticas (cálculo del E_g) y de fotoluminiscencia del BiOCl	53
4.3.3.1.	Espectroscopia de reflectancia Difusa (DRS)	53
4.3.3.2.	Espectroscopia de fotoluminiscencia o fluorometría (PL)	54
4.3.4.	Caracterización electroquímica del BiOCl por voltamperometría cíclica (VC)	55
4.4.	Degradación fotocatalítica del MO	57
4.5.	Degradación del RO84	60
4.5.1.	Efecto de la concentración inicial del RO84 en la actividad fotocatalítica del BiOCl bajo luz solar 62	
4.6.	Mecanismo fotocatalítico del BiOCl bajo radiación de luz solar	63
4.7.	Degradación fotocatalítica del ACT en presencia de BiOCl bajo luz solar	65
4.8.	Evaluación de costo de síntesis BiOCl	67
5.	CONCLUSIONES	69
	ACTIVIDADES Y PRODUCTOS GENERADOS	71
	REFERENCIAS	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del MO.	8
Figura 2. Estructura química del RO84.	9
Figura 3. Esquema del mecanismo básico de la degradación fotocatalítica.	12
Figura 4. (a) Estructura tetragonal conformada de unidades [Cl-Bi-O-Bi-Cl] repetitivas a lo largo del eje c y (b) estructura de banda electrónica del BiOCl [53]	18
Figura 5. Planos cristalinos (a) 001 y (b) 110 del BiOCl.	20
Figura 6. Mecanismo fotocatalítico propuesto para catalizadores con alta concentración de VO.	21
Figura 7. Ilustración esquemática de nanoestructuras jerárquicas (3D) fabricadas a partir de la hibridación de diferentes bloques de construcción [61].	22
Figura 8. Mecanismo de formación de estructuras jerárquicas mediante método solvotermal.	24
Figura 9. Imagen SEM obtenidas por Sun et al., (2015) a 150°C, 12h y AQ/Bi=1	35
Figura 10. Imagen SEM obtenidas por Cao et al., (2015) empleando dietilenglicol y PVP [80]	36
Figura 11. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados.	41
Figura 12. Patrones de difracción de rayos X de los materiales sintetizados: BiOCl-M2 y BiOCl-D1	44
Figura 13. Eficiencia de degradación fotocatalítica del BiOCl-M2 y BiOCl-D1, comparada con el TiO ₂ P25 en la degradación del MO [20 mg/L]	45
Figura 14. Cinética de la degradación del MO empleando los materiales sintetizados: BiOCl-M2, BiOCl-D1 y el TiO ₂ P25.	47
Figura 15. BiOCl sintetizado empleando dietilenglicol como disolvente: (a) antes y (b) después de 7 días de lavado	48

Figura 16. Micrografías electrónicas de (a)barrido (SEM) y (b-c)transmisión (TEM) del BiOCl sintetizado	50
Figura 17. Espectro de baja resolución XPS del BiOCl sintetizado.....	51
Figura 18. Espectros XPS de alta resolución en la región: (a) Bi 4f, (b) Cl 2p y (c) O 1s...	52
Figura 19. Espectro de reflectancia difusa UV-visible del BiOCl	53
Figura 20. (a) Espectro de emisión del BiOCl sintetizado. El espectro se obtuvo a una longitud de onda de excitación de 350 nm y (b) proceso de excitación-recombinación de cargas fotogenerados en el BiOCl con las vacantes de oxígeno (VO)	54
Figura 21. Voltamperogramas cíclicos de la varilla de grafito y electrodo BiOCl-M2/grafito en la oscuridad y bajo iluminación UV, usando una solución de $K_4[Fe(CN)_6]$ 0.5M.....	56
Figura 22. (a) Eficiencia y (c) cinéticas de degradación fotocatalítica del MO [20 mg/L] a pH 3.5 en solución.....	58
Figura 23. Eficiencia de degradación del MO (50 mg/L) pH ácido	59
Figura 24. (a) eficiencia de degradación fotocatalítica y (b) cinética de degradación del RO84 bajo luz UV y luz solar.	61
Figura 25. Adsorción del RO84 [20 y 50 mg/L] en el BiOCl sintetizado.....	62
Figura 26. (a)Eficiencia y (b) cinética de fotocatalítica de degradación de RO84 [50 y 100 mg/L] bajo luz solar.....	63
Figura 27. Captura de especies reactivas involucradas en la degradación fotocatalítica del RO84 bajo luz solar	64
Figura 28. Diagrama esquemático del mecanismo de fotodegradación del RO84 con el BiOCl irradiado con luz solar	65
Figura 29. Estructura química del ACT	66
Figura 30. Eficiencia de degradación fotocatalítica de ACT empleando el BiOCl sintetizado	67

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características físico-químicas de aguas residuales textiles [16].....	6
Tabla 2. Propiedades físicas y químicas del naranja de metilo	8
Tabla 3. Propiedades físicas y químicas del naranja reactivo 84 [24].....	9
Tabla 4. Reportes en la literatura en la aplicación tratamientos (AOPs y electroquímicas) para la degradación del NR84	11
Tabla 5. Estado del arte: estudios de toxicidad del TiO ₂ en mamíferos.....	15
Tabla 6. Estudios recientes empleando el BiOCl para la degradación de diversos POPs....	27
Tabla 7. Variaciones en la síntesis del BiOCl-M.	35
Tabla 8. Área superficial BET, volumen y diámetro promedio de poro de las muestras sintetizadas:	42
Tabla 9. Datos para el cálculo de tamaño de cristal de las muestras sintetizadas	44
Tabla 10. Resumen de las propiedades de los materiales empleados como fotocatalizador	48
Tabla 11. Resumen de la eficiencia y cinética de degradación del MO.....	59
Tabla 12. Datos económicos usados para la evaluación de costos.....	68

LISTA DE ACRÓNIMOS

Nota: La mayoría de las siglas en inglés

POPs	Contaminantes orgánicos persistentes
AOPs	Procesos de Oxidación Avanzada
ROS	Especies reactivas de oxígeno
•OH	Radical hidrxilo
O ₂ • ⁻	radical superóxido
HO ₂ •	radical hidroperóxido
H ₂ O ₂	peróxido de hidrógeno
e ⁻ /h ⁺	Excitón, par electrón-hueco
BiOCl	Oxicloruro de Bismuto
TiO ₂	Dióxido de titanio
UV	Luz artificial o ultravioleta
h ⁺	huecos
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO	Demanda Química de oxígeno
TOC	Carbono Orgánico Total
CR	Rojo Congo
MB	Azul de metileno
RhB	Rodamina B
MO	Naranja de metilo
RO84	Naranja reactivo 84
FC	Fotocatálisis heterogénea
EC	Electrocoagulación
CeO ₂	Óxido de Cerio
E _g	Energía de banda prohibida/ Band gap

BV	Banda de valencia
BC	Banda de conducción
VO	Vacancias de oxígeno
CIP	Ciprofloxacina
CBZ	Carbamazepina
IBP	Ibuprofeno
ACT	Acetaminofén/Paracetamol
BiOCl-M	Material sintetizado a partir de metanol
BiOCl-D	Material sintetizado a partir de Dietilenglicol
J	Reactivo Jalmek
SA	Reactivo Sigma Aldrich
p-BQ	1,4-Benzoquinona
T-BOH	Alcohol ter-butílico
OA	Oxalato de amonio
HPLC	Cromatografía Líquida de alta resolución
S _{BET}	Área superficial (m ² /g)
V _{BJH}	Volumen de poro (cm ³ /g)
XRD	Difracción de rayos X
<i>k_{app}</i>	Constante aparente de velocidad de fotodegradación
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X
DRS	Espectroscopía de Reflectancia Difusa
PL	Espectroscopía fluorescencia o fluorimetría
VC	Voltamperometría cíclica
EOCs	Contaminantes orgánicos emergentes

.

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso esencial para la vida, empleado en innumerables actividades industriales, a pesar de que el 70% de la superficie de la Tierra está cubierta de agua, la disponibilidad de agua dulce en todo el mundo corresponde a una pequeña fracción, tan solo del 2.5% [1]. De esta última proporción, en teoría una gran parte se encuentra en zonas de difícil acceso, dificultando su utilización efectiva, por lo cual, se estima que menos del 1% de agua dulce se encuentra accesible al ser humano. A nivel mundial, la extracción de este recurso se debe a tres principales sectores: agropecuario (69%), industrial (19%) y municipal (12%) [2].

El acelerado crecimiento industrial ha provocado ciertas repercusiones no deseadas en el medio ambiente. Tanto la industria textil como la farmacéutica ocupan una posición importante en el ámbito industrial debido a sus importantes contribuciones para satisfacer las necesidades humanas básicas. Sin embargo, estas industrias se caracterizan por ser grandes consumidoras de agua, incrementando la generación de efluentes residuales que suelen contener diversos compuestos orgánicos, que son la principal fuente de contaminación de medios acuáticos. Lo anterior, ha generado preocupación y una gran búsqueda de procesos que ofrezcan una eliminación eficiente de estos compuestos orgánicos, ya que las plantas de tratamiento convencionales no son capaces de degradarlos por completo, por lo tanto, estos compuestos son considerados como contaminantes orgánicos persistentes (POPs, por sus siglas en inglés).

Existen diversos tratamientos que se han aplicado para la eliminación de POPs en fase acuosa, entre ellos se han considerado los tratamientos biológicos, adsorción, incineración, coagulación-floculación, etc., los cuales presentan ciertas deficiencias. Por ejemplo, la adsorción, que implica el uso de materiales adsorbentes solo ofrece una separación de los contaminantes desde la fase acuosa hacia una fase sólida y no una degradación/mineralización, sin considerar, ciertas desventajas que presenta este tratamiento,

como: la reducción de la eficacia y la dificultad en la regeneración de los adsorbentes desgastados [3-4].

Con base en esto, extensas investigaciones se han centrado en desarrollar procesos amigables con el medio ambiente, que logren ser eficientes en la eliminación de POPs, actualmente, los procesos de oxidación avanzada (AOPs, por sus siglas en inglés) son considerados como alternativas potenciales para el tratamiento de efluentes residuales. La ventaja de los AOPs sobre los procesos fisicoquímicos y biológicos es que son amigables con el medio ambiente, normalmente operan a condiciones de temperatura y presión ambiente, no transfieren contaminantes de una fase a otra, permitiendo la transformación química de cualquier contaminantes orgánico hacia compuestos inocuos o biodegradables [5].

Glaze et al. (1987) definieron los AOPs, como procesos que se basan en la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés) como el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), radical superóxido ($\text{O}_2\bullet^-$), radical hidroperóxido ($\text{HO}_2\bullet$) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) que son especies altamente reactivas que logran la degradación de una gran variedad de moléculas orgánicas, sin generar ningún tipo de contaminación secundaria [6-7]. La versatilidad de los AOPs se ve reforzada por el hecho de que ofrecen diferentes procesos para la generación de las ROS, entre estos procesos, sobresale la fotocatalisis heterogénea.

La fotocatalisis heterogénea, se basa en el uso de materiales semiconductores como catalizadores, que al ser irradiados por fotones con energía mayor (luz artificial o natural) a su banda prohibida, fotoinducen la generación de cargas electrón-hueco (e^-/h^+). Estos portadores de carga con suficiente poder de reducción/oxidación permiten la producción de ROS. Numerosos fotocatalizadores han sido empleados en la degradación de contaminantes orgánicos. El fotocatalizador comúnmente empleado es el dióxido de titanio (TiO_2), debido a su excelente estabilidad química y alta fotoactividad bajo luz artificial (UV, ultravioleta). Sin embargo, el TiO_2 presenta ciertas limitaciones como la baja fotoactividad bajo luz natural y alta tasa de recombinación de cargas fotoinducidas [8].

Hoy en día, otros materiales están siendo investigados, entre estos los fotocatalizadores a base bismuto han ganado mayor atención, ya que presentan alta estabilidad, bajo costo, y nula toxicidad, además, de ser altamente eficientes en la fotodegradación de algunos POPs en aguas residuales [9]. El oxiclорuro de bismuto (BiOCl) es uno de los fotocatalizadores a

base de bismuto que ha destacado por ser más eficiente que el TiO_2 (P25 Degussa) debido a que es sensible a una gran fracción del espectro electromagnético. Sin embargo, aún hay varios aspectos que deben considerarse para un mayor desarrollo de este material, como lo es la construcción de nanoestructuras jerárquicas del BiOCl que permita ser eficiente en la degradación de cualquier contaminante orgánico (POPs).

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Contaminantes orgánicos

En los últimos años el saneamiento, la reutilización y recuperación del agua son temas que ha llamado fuertemente la atención en todo el mundo debido a la escasez, como resultado de la inadecuada gestión de este recurso. En el 2015, la Naciones Unidas lanzó la agenda 2030 para el desarrollo sostenible, que comprende 17 objetivos, uno de los cuales va más allá de las cuestiones de abastecimiento y saneamiento del agua. La meta 6.3, establece lo siguiente: “De aquí a 2030, mejorar la calidad de agua reduciendo la contaminación, eliminando el vertimiento y minimizando la emisión de productos químicos y materiales peligrosos, reduciendo a la mitad el porcentaje de aguas residuales sin tratar y aumentando considerablemente el reciclaje y reutilización sin riegos a nivel mundial”. [10] Con base en esto, es importante la implementación de tecnologías de tratamiento de aguas residuales, capaces de eliminar cualquier sustancia química, como los POPs permitiendo garantizar el desarrollo y gestión sostenible del agua [11].

Los POPs son sustancias químicas orgánicas con naturaleza tóxica, cancerígena y mutagénica, provocando daño a los seres vivos y la salud humana, como la inhibición de respuesta normal al sistema inmunológico, trastornos reproductivos y malformaciones congénitas, etc. Además, la liberación de estos compuestos perjudica el equilibrio ecológico, debido a sus características de persistencia, bioacumulación y potencial transporte ambiental a larga distancia [12]. Aunque algunos POPs pueden ser generados de manera no intencional, la mayoría de ellos son sintetizados por la industria química para mejorar la calidad de vida de las personas e incluso respondiendo a las demandas del mercado y de los procesos industriales.

1.1.1. Colorantes orgánicos

En las últimas décadas, la contaminación de agua por descargas de colorantes orgánicos, empleados en diversas industrias, como en la fabricación de papel, teñido de fibras textiles, cosméticos, pinturas, procesamiento de alimentos, etc.; ha atraído considerablemente la atención debido a que estos compuestos son considerados peligrosos para la salud humana y ecosistemas, debido a su alta toxicidad y persistencia en el ambiente [13].

Se ha reportado que tan solo la industria textil aporta a nivel mundial, cerca del 54% de efluentes residuales contaminados con colorantes empleados en su cadena de producción [14]. La industria textil consta de diversas etapas de procesamiento de las fibras textiles, tales como: el blanqueo, lavado, mercerización, teñido y acabado, generando aguas residuales en cada etapa unitaria. La principal característica de estas aguas residuales es, su intensa coloración asociada con el desecho de colorantes orgánicos (que conduce altos niveles de materia orgánica), sales inorgánicas, aditivos, detergentes, grasas, etc. [15]. Las características fisicoquímicas de los efluentes desechados por las industrias textiles se muestran en la Tabla 1, donde se puede observar altos valores de demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico total (TOC).

Tabla 1. Características físico-químicas de aguas residuales textiles [16]

Parámetros	Concentración (mg·L⁻¹)
pH de la solución	9.5-12.5
Sólidos totales disueltos	4500-12800
Carbono orgánico total (TOC)	26390-73190
Demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅)	25-433
Demanda química de oxígeno (DQO)	1835-3828
Cloruros	1200-1375
Sulfatos	700-2400

Anwer et al., (2019), reportaron que el mercado existen alrededor de 10,000 diferentes tipos de colorantes textiles, los cuales representarán cerca de 42 mil millones de dólares y una producción mundial aproximadamente de 800,000 toneladas por año para el 2021, de los cuales, del 2-20% de los colorantes se descargan directamente como efluentes acuosos [17-18]. Además, en la actualidad, se ha reportado que en la industria textil se llega a desperdiciar al menos del 5% al 50% de colorante, dependiendo de la fibra y colorante durante el proceso de teñido [19-20].

Los colorantes textiles se clasifican principalmente según su grupo cromóforo (azoicos, nitroso, carbonilo, antroquinona y ftalocianina), y/o su tipo de aplicación en la industria textil (es decir, ácidos, básicos, directos, dispersos, mordientes, reactivos y colorantes de tina). Los colorantes azoicos y antroquinona representan hasta el 70 y el 15% de todos los colorantes textiles producidos, respectivamente [21].

Los colorantes azoicos se caracterizan por la presencia de uno o más grupos azo ($-N=N-$), ligados a los grupos auxocromos del tipo $-OH$ o $-NH_2$. Dependiendo del número de grupos $-N=N-$ en la molécula, los colorantes azoicos se pueden clasificar como monoazo (naranja de metilo, ácido naranja 7, etc.), diazo (rojo Congo), triazo (rojo reactivo 120) y triazina (naranja reactivo 84, rojo reactivo K-2G).

1.1.2. Colorante azoico ácidos

Los colorantes ácidos suelen ser brillantes, con una durabilidad variable ante los lavados, según la estructura química del colorante, exhiben una buena solubilidad en agua (debido a la presencia de grupos sulfonados en su estructura química). Se usan principalmente en la tinción de ciertos tipos de fibras, como lana, seda, fibras de polipropileno, algodón y poliéster [21].

Uno de los colorantes utilizados en este trabajo es el naranja de metilo (MO), el cual es un colorante ácido, debido a su buena estabilidad y característica coloración es ampliamente utilizado en la industria textil y fotográfica; además, de ser empleado como indicador ácido-base. Este colorante es difícil de tratar mediante procesos fisicoquímicos convencionales y sus concentraciones alcanza concentraciones de 500 ppm en los efluentes textiles [22]. La estructura química (Figura 1) y algunas características fisicoquímicas del MO se muestran en la Tabla 2.

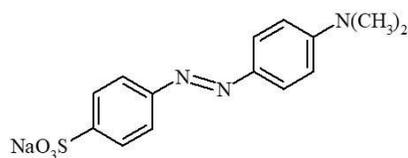


Figura 1. Estructura química del MO.

Tabla 2. Propiedades físicas y químicas del naranja de metilo

Color Index (C.I.)	Naranja metilo
Sinónimos	Sal de sodio del ácido 4-(dimetilamino) – azobenceno – 4' - sulfónico
Fórmula	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Peso molecular (g/mol)	327.24
Solubilidad en agua (g/L a 20°C)	400
Punto de fusión (°C)	> 300
Densidad aparente (kg/m³)	200 – 400
Toxicidad oral en ratas LD₅₀ (mg/kg)	1700
Longitud de onda máxima (nm)	Depende del pH en solución: ácido 505/ neutro 464

1.1.2.1. Colorantes azoicos reactivos

Los colorantes reactivos contienen grupos cromóforos derivados principalmente de la familia azo, antroquinona y ftalocianina. Su nombre está ligado a la presencia de un grupo funcional reactivo, del tipo triazina o vinilsulfona, que aseguran la formación de un fuerte enlace

covalente con las fibras [23], por lo cual son ampliamente usados para la coloración de fibras celulósicas como el algodón, nailon, seda y lanas; debido a cubren una amplia gama de tonalidades y solidez de color, así como un alto brillo y una sencilla aplicación, etc.

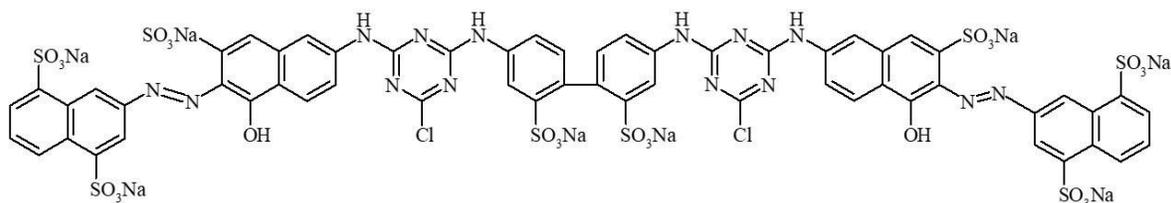


Figura 2. Estructura química del RO84.

El otro colorante empleado en este trabajo de investigación es parte de la familia de los colorantes reactivos que comúnmente se usan dentro de la industria textil para la tinción del algodón, se trata del colorante naranja reactivo 84 (RO84), en la Figura 2 se muestra la estructura química compleja del colorante y en Tabla 3 se muestran las propiedades del RO84.

Tabla 3. Propiedades físicas y químicas del naranja reactivo 84 [24]

Color Index (C.I.)	Naranja Reactivo 84
Sinónimos	Octosodio 2,2'-[(2,2'-disulfonato [1,1'-bifenil]-4,4'-diil) bis [imino (6-cloro- 1,3,5- triazina -4,2- diil) imino (1-hidroxi -3- sulfonato naftaleno -6,2 diil) azo]] bisnaftaleno – 1,5- disulfonato
Fórmula	$C_{59}H_{30}Cl_2N_{14}O_{26}S_8Na_8$
Peso molecular (g/mol)	1850.2816
Solubilidad en agua (g/L a 20°C)	≈ 25
Punto de fusión (°C)	> 300
Densidad aparente (kg/m³)	450 – 500

Toxicidad oral aguda LD₅₀ (mg/kg)	> 5000
Degradación biológica (%)	< 10
Toxicidad en peces LC₅₀ (mg/L)	> 100
Longitud de onda máxima (nm)	493

Ante la creciente popularidad de estos colorantes para la tinción del algodón, los problemas ambientales asociados con su uso han atraído fuertemente la atención. Liu et al. (2019) reportaron que cerca del 20 al 60% de los colorantes reactivos se pierden durante el proceso de tinción de fibras celulósicas, generando gran cantidad de agua residuales con dichos colorantes [25], esto se debe a que la reacción de tinción con los colorantes reactivos se ve disminuida debido a que también existe una reacción competitiva de la hidrólisis del colorante.

El estudio de la degradación de los colorantes reactivos es de suma importancia ya que este tipo de colorantes, al ofrecer alta solidez de color se traduce en una degradación lenta cuando son liberados en el medio ambiente. Un ejemplo de este tipo de colorantes es el RO84 que tan solo presenta una eficiencia de degradación biológica menor al 10% (Tabla 3). Por lo tanto, es importante establecer un tratamiento eficaz para los efluentes residuales textiles antes de su descarga final al medio ambiente.

Debido a esto, diversos tratamientos químicos (AOPs, electroquímicos y coagulación-floculación) se han aplicado para la degradación/remoción de colorantes. En la literatura se han reportado la degradación del RO84 empleando diferentes procesos. Yuksel et al., (2013) reportó el uso de la electrocoagulación (EC) como un proceso eficiente alcanzando a remover completamente el RO84 tan solo en 60 min [24]. Sin embargo, este proceso presenta la formación de lodos durante la remoción de colorantes, que es una desventaja que plantea problemas adicionales en la eliminación de los colorantes.

La fotocatalisis heterogénea (FC), es otro proceso que se ha empleado para la degradación del RO84. Dentro de los diversos fotocatalizadores empleados están el TiO_2 y el óxido de cerio (CeO_2). El TiO_2 ha logrado degradar cerca del 90% del RO84, a tiempos largos de exposición de luz UV [26-27]. A comparación del CeO_2 , que es un fotocatalizador que ofrece la gran ventaja de ser activado bajo luz solar y en cortos tiempos, permite una degradación completa del RO84, siempre y cuando la concentración inicial del RO84 sea baja [28].

Tabla 4. Reportes en la literatura en la aplicación tratamientos (AOPs y electroquímicas) para la degradación del RO84

Tratamiento	Material	Concentración inicial (mg/L)	Tiempo de reacción (min)	Eficiencia de degradación (%)	Ref.
FC	TiO_2 (2 g/L) Luz UV (150W)	25	240	47	[26]
FC	TiO_2 (1.2 g/L) Luz UV (400W)	100*	360	~90	[27]
EC	Acero inoxidable (SS)	300	40	99.8	[24]
	Hierro (Fe)			89	
FC	CeO_2 (1.5 g/L) Luz solar	10	60	95	[28]
		30			
		70		60	
		100		20	

*DQO

** Porcentaje de mineralización

En la Tabla 4 muestra que la fotocatalisis que emplea el TiO_2 es un fuerte candidato para la degradación de colorantes orgánicos o contaminantes resilientes. Sin embargo, existen desafíos en el diseño de fotocatalizadores por conseguir sistemas de degradación fotocatalítica eficientes, rentables e impulsados principalmente bajo iluminación natural (solar).

1.2. Fotocatálisis heterogénea (FC)

Entre los AOPs, la fotocatalisis ha sido ampliamente estudiada para degradar innumerables contaminantes orgánicos e inorgánicos en agua y aire bajo iluminación artificial o natural y a condiciones ambientales. La FC se basa en la excitación de un material semiconductor (fotocatalizador) irradiado con energía luminosa mayor o igual a su energía de band gap (E_g) [29] produciendo el par de e^-/h^+ (1), es decir, el electrón es fotoexcitado desde la banda de valencia (BV) hasta la banda de conducción (BC), dejando en ésta, una carga positiva (h^+).

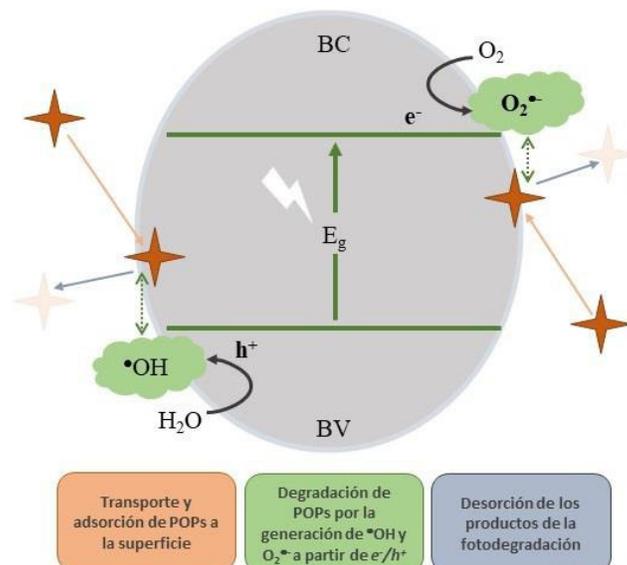
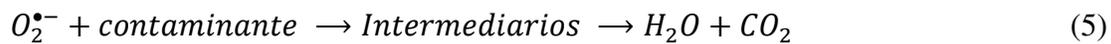
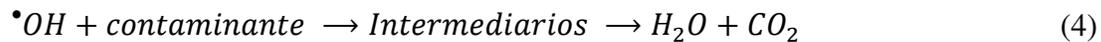


Figura 3. Esquema del mecanismo básico de la degradación fotocatalítica

El mecanismo de degradación fotocatalítico consiste en varias etapas (Figura 3), comenzando con el transporte de POPs del entorno a la superficie del fotocatalizador, en donde se adsorben y tienen lugar las reacciones de degradación forzada por el par e^-/h^+ (generando ROS, (3) y (4)). Después, los productos de la fotodegradación se desorben de la superficie y se transportan de nuevo a la fase fluida. Generalmente, las reacciones que se ven involucradas en la degradación de los colorantes se pueden resumir de la siguiente manera:



Las ecuaciones (4) y (5) demuestran que la degradación fotocatalítica de los POPs se lleva a cabo principalmente por la acción de los radicales hidroxilo ($\bullet OH$) y superóxido ($O_2^{\bullet -}$), además, que pueden generar otras especies reactivas de oxígeno ((6) y (7)), como el radical hidropéroxido ($HOO\bullet$) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), que contribuyen a la degradación de los POPs, transformándolos en subproductos menos dañinos [30].



Ya que las reacciones de degradación inician con la fotoactivación del catalizador, se puede considerar que el fotocatalizador es el corazón de la fotocatalisis heterogénea, por lo cual la eficiencia de la degradación depende en gran medida de sus propiedades. A pesar de los esfuerzos que se han llevado a cabo en la investigación de la catálisis ambiental, aún existen muchos desafíos en el diseño de fotocatalizadores y sistemas de degradación fotocatalíticos eficientes y rentables para su aplicación en la remediación ambiental.

1.2.1. Fotocatalizadores

1.2.1.1. Dióxido de titanio (TiO₂)

Entre los semiconductores, el TiO₂ ha sido el compuesto más estudiado en las últimas décadas debido a que muestra alta estabilidad química frente a la foto-corrosión y bajo costo. Se ha demostrado que las tres fases del dióxido de titanio: anatasa, rutilo y brookita, muestran diferente actividad fotocatalítica. La fase anatasa es la forma más efectiva en aplicaciones fotocatalíticas, debido a que tiene un band gap de 3.2 eV, y por lo tanto puede ser excitada bajo luz UV, mientras que la brookita es estable solo a bajas temperaturas, por lo cual, no presenta uso práctico en la fotocatálisis [31].

Hasta el día de hoy, el TiO₂ más utilizado en la fotocatálisis es un polvo sólido de nombre comercial Degussa P25. Este material contiene un 80% de fase anatasa y 20% de rutilo; no obstante, presenta desventajas como: escasa fotoexcitación bajo luz solar y alto efecto de recombinación de carga (e^-/h^+) y un área superficial de 50 m²/g [32].

Con base en esto, diferentes estrategias han sido adaptadas para incrementar la eficiencia fotocatalítica del TiO₂; desde la introducción de metales o heteroátomos en superficie, control en la morfología y la modificación con vacancias de oxígeno [33-34]. A pesar de esto, un aspecto importante a considerar está relacionado con la toxicidad de este material. En el 2006 la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), clasificó el TiO₂ dentro del grupo 2B de productos carcinógenos, catalogando como: “materiales posiblemente carcinógenos” para el ser humano. Diversas investigaciones han demostrado que las propiedades fisicoquímicas, incluyendo la forma, el tamaño nanométrico, las características superficiales y la estructura del dióxido de titanio, tienen diferentes grados de toxicidad para diferentes grupos de organismos en condiciones específicas.

La extensiva aplicación del TiO₂ nanométrico y su inclusión en muchos productos comerciales: cosméticos, protectores solares, pastas dentales, dulces, gomas de mascar, agentes farmacológicos, etc.[35-36]; han provocado en gran medida la exposición de este material al ser humano; teniendo diferentes vías para entrar al cuerpo humano: vía intravenosa (circulación en la sangre), inhalación (tracto respiratorio), ingestión (tracto gastrointestinal) y penetración dérmica (piel). En diversos artículos se han llevado a cabo

estudios sobre la toxicidad del TiO₂ nanométrico en mamíferos y otros animales, en la Tabla 5, se expone el estado de la toxicidad del TiO₂ nanométrico.

Tabla 5. Estado del arte: estudios de toxicidad del TiO₂ en mamíferos

Ref.	Animal/Mamífero	Tamaño de partícula del TiO ₂	Dosis	Administración	Observaciones y/o resultados
[37]	Rata macho (10-11 meses)	21 nm	7.5 mg/kg 24 h	Intratraqueal	Inflamación en las vías respiratorias. y riesgo de toxicidad cardiovascular
[38]	Ratas adulto y recién nacidas	21 - 100 nm	12mg/m ³ 5.6 h por 3 días	Inhalación	Inflamación de las vías respiratorias
[35]	Ratones macho	21 nm	40 mg/kg (solución)	Intraperitoneal	El TiO ₂ ultrafino induce inflamación pulmonar aguda
[39]	Ratas macho	21 nm	0.26-1.04 mg/rata	Intratraqueal	Inflamación aguda y respuesta citotóxica
[40]	Rata macho (60 días) Puercos (30 días)	21 nm	Formulación de 24 mg	Cutánea	Estrés oxidativo induciendo el envejecimiento de la piel
[41]	Mini puercos	30-50 nm	Formulación de 2mg	Cutánea	Partículas observadas en

			4 aplicaciones/día		las capas dérmicas como resultados de contaminación
--	--	--	-----------------------	--	--

Además, al ser el TiO₂ uno de los nanomateriales más producidos en el mundo (alrededor de 4 millones de toneladas anuales) y con una alta demanda en productos de consumo diario, la entrada de nanopartículas de TiO₂ al suelo es inevitable [42]. Es por esto, que algunos trabajos se han enfocado en evaluar el impacto ambiental de las nanopartículas de TiO₂ en el suelo. Por ejemplo, Silva et al., (2019), evaluaron la bioactividad del TiO₂ en el crecimiento del trigo, evaluando el crecimiento en hojas y raíces, cuyos resultados mostraron la toxicidad del TiO₂ superior a 5mg/L, inhibiendo en mayor proporción el crecimiento de las hojas que el de las raíces [43]. Además, Chavan et al., (2020), estudiaron los efectos tóxicos de nanopartículas de TiO₂ sobre 3 tipos de bacterias promotoras del crecimiento de plantas, encargadas en fijar el N₂, solubilizar fosfato y formar biopelículas, los resultados demostraron que el funcionamiento de las bacterias se inhibió significativamente en contacto directo con las nanopartículas del TiO₂ [44].

Con base en lo anterior, un gran número de trabajos se han enfocado en buscar alternativas de fotocatalizadores para su aplicación ambiental, que cumpla con características como: rentabilidad (libre de metales nobles y abundante en la tierra), seguridad ambiental (no tóxico y amigable con el medio ambiente), estabilidad química, sensibilidad a la luz visible, alta eficiencia en la fotodegradación y selectividad [45].

1.2.1.2. Fotocatalizadores a base de bismuto

El bismuto (Bi), es un metal post-transición no tóxico, generalmente, forma compuestos trivalentes y pentavalentes. Los fotocatalizadores que contienen Bi han atraído un gran interés debido a un conjunto de propiedades únicas que exhiben, fáciles de sintetizar y de bajo costo.

Hoy en día, existe una gran variedad de semiconductores basados en Bi, como la bismita (Bi_2O_3), bismutina (Bi_2S_3), tungstato de bismuto (Bi_2WO_6) y vanadato de bismuto (BiVO_4) y los oxihaluros de bismuto BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), que han mostrado ser altamente eficientes en procesos ambientales tales como, la degradación de POPs, descomposición del agua y foto-reducción del CO_2 para la generación de compuestos orgánicos de alto valor agregado [46-49].

En especial, los BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), son fotocatalizadores de gran interés y prometedores en el tratamiento de efluentes residuales, debido a sus excelentes propiedades electrónicas, ópticas y catalíticas [50-51]. Los BiOX pertenecen a la familia del grupo principal de oxihaluros metálicos multicomponentes, que cristalizan en una estructura tetragonal. El BiOCl es uno de los BiOX que ha destacado por ser competitivo con fotocatalizadores comerciales, en la degradación de colorantes y algunos productos farmacéuticos.

1.3. Oxiclورو de bismuto (BiOCl)

El BiOCl es un material ampliamente usado en los campos de la farmacéutica, pigmentos, óptica, sensores de gas, termocatálisis y almacenamiento de energía. Similar al TiO_2 , el BiOCl es estable bajo la radiación UV. Sin embargo, el uso del BiOCl , como fotocatalizador ha ganado atención debido a sus excelentes y únicas propiedades, en especial a la separación de carga, que se puede analizar a partir de su estructura cristalina y electrónica.

1.3.1. Estructura cristalina y electrónica

El BiOCl como semiconductor ternario presenta una estructura cristalina tetragonal en capas en la que las unidades repetitivas [$\text{Cl} - \text{Bi} - \text{O} - \text{Bi} - \text{Cl}$] (Figura 4a), un átomo de bismuto y otros cuatro de oxígeno forman otra pirámide tetragonal, mientras que el átomo de bismuto y cuatro átomos de cloro forman otra pirámide tetragonal en direcciones opuestas pero

asimétricas y escalonadas a 45°C para formar de un decaedro centrado en el átomo de Bi [52].

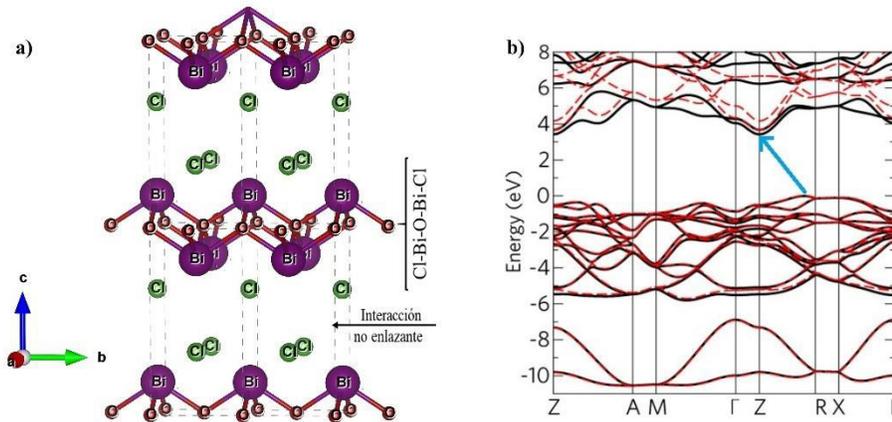


Figura 4. (a) Estructura tetragonal conformada de unidades [Cl-Bi-O-Bi-Cl] repetitivas a lo largo del eje c y (b) estructura de banda electrónica del BiOCl [53]

Esta estructura única proporciona al BiOCl un gran espacio para polarizar átomos y orbitales atómicos, lo cual es benéfico para inducir un campo electrostático interno entre las capas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{+2}$ y el Cl^{-1} , promoviendo la transferencia de e^-/h^+ fotoinducidos [54].

Los cálculos teóricos de densidad atómica han demostrado que el máximo de la banda de valencia es constituido principalmente por los estados electrónicos de Cl 3p y O 2p, mientras, que el mínimo de la banda de conducción es formado por los estados electrónicos Bi 6p. Cuando un fotón igual excita un electrón del estado Cl 3p al estado Bi 6p, se genera un par de e^-/h^+ . Para semiconductores de banda prohibida (E_g) indirecta, como el BiOCl (E_g teórico 3.37 eV), los electrones fotogenerados deben atravesar a través de una k distancia espacial para volver a la banda de valencia y recombinarse con los huecos, lo que reduce en cierta medida la posibilidad de recombinación entre e^-/h^+ (Figura 4b). Por lo tanto, la estructura cristalina y las características de banda prohibida indirecta de BiOCl son favorables para la separación de e^-/h^+ y la transferencia de carga, siendo beneficioso para que se lleven las reacciones fotocatalíticas [55].

1.3.2. Actividad fotocatalítica

Comúnmente, la actividad fotocatalítica de los catalizadores involucra analizar las propiedades texturales, ópticas, electrónicas, además, de evaluar la eficiencia de degradación de moléculas modelo, como algunos colorantes. En los últimos años, se ha reportado el uso del BiOCl como fotocatalizador, obteniendo resultados muy prometedores en la degradación de colorantes textiles (MO, MB y RhB), presentando mayor actividad comparado con el TiO₂ P25 [56]. Sin embargo, se han propuesto diversas estrategias con el objetivo de promover la fotoactivación del BiOCl bajo luz natural, dado que el 45% del espectro solar consiste en luz visible en comparación con tan solo el 4% de contribución de la irradiancia ultravioleta. Dichas estrategias van desde la introducción de vacancias de oxígeno, la exposición de planos cristalográficos específicos y hasta el control en la morfología del material, que son factores que influyen en la fotoactividad de catalizadores bajo luz visible.

1.3.2.1. Planos Cristalográficos del BiOCl

La actividad fotocatalítica de BiOCl depende en gran medida de los planos cristalinos expuestos, ya que las reacciones fotocatalíticas se llevan a cabo en la superficie del catalizador. Los diferentes planos cristalinos expuestos presentan diferentes densidades atómicas, sitios ocupados, coordinación y estructuras electrónicas que da, como resultado diferencias en las propiedades de los fotocatalizadores. En la literatura, se ha reportado que la estructura cristalina única del BiOCl proporciona un campo eléctrico interno a lo largo de los planos cristalinos (001) y (110) (Figura 5), favoreciendo la actividad fotocatalítica, por lo cual es importante la exposición de estos planos cristalinos.

Ahmed et al., (2020), reportaron la síntesis de nanoláminas de BiOCl con crecimiento controlado a lo largo del plano (001), mostrando alta actividad fotocatalítica en la degradación del RhB, MO y MB bajo luz UV. En este trabajo describen que los átomos reactivos de oxígeno de alta densidad a lo largo del plano (001) interactúan con los iones de Cl⁻¹ promoviendo la formación de un campo eléctrico interno entre [Bi₂O₂]⁺² y el Cl⁻¹, que promueve una baja tasa de recombinación de carga (e^-/h^+) [54].

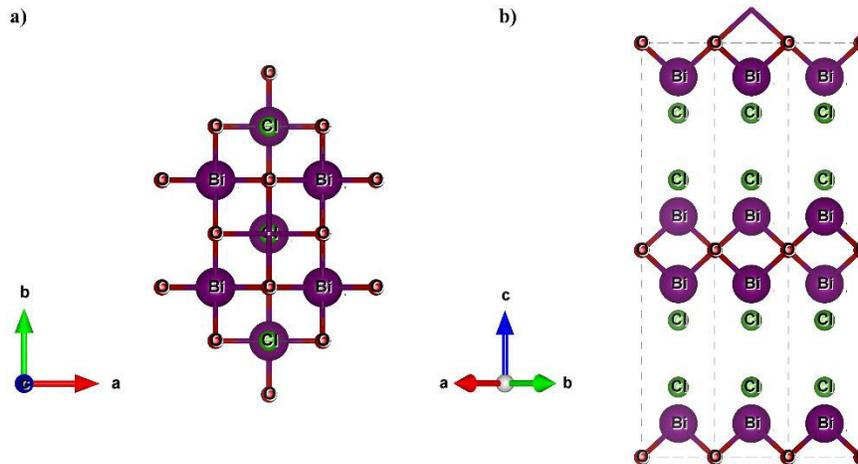


Figura 5. Planos cristalinos (a) 001 y (b) 110 del BiOCl.

Cui et al., (2013) construyeron nanoestructuras que presentaron mayor exposición del plano cristalino (110). Dichas nanoestructuras exhibieron mayor actividad en la degradación del MO bajo iluminación artificial y natural, comparada a las nanopartículas con crecimiento del plano (001). Esto se puede atribuir a la capa de oxígeno cargada negativamente y la capa de [Bi-Cl] cargada positivamente que se disponen alternativamente en la estructura cristalina (Figura 5b), dando como resultado un campo electrostático interno local que beneficia la eficiencia fotocatalítica [57].

1.3.2.2. Vacancias de Oxígeno (VO)

Entre los defectos identificados en los materiales, las vacancias de oxígeno (VO) han sido ampliamente estudiadas, debido a que influyen en la fotoactividad de los óxidos metálicos. El átomo de oxígeno faltante, es decir VO, da como resultado uno o dos electrones localizados en un estado de vacancia de oxígeno [58]. Estos electrones ubicados en las VO, tiene un efecto directo sobre la estructura electrónica del fotocatalizador al inducir un nivel donante (estados localizados) por debajo de la banda de conducción, afectando el proceso de

recombinación de carga (e^-/h^+). Además, los resultados teóricos y experimentales indican que el exceso de electrones ubicados en los estados de las VO afectan la adsorción superficial y la reactividad de adsorbatos clave en las reacciones fotocatalíticas, como el O_2 y H_2O [34].

La incorporación de las VO, en fotocatalizadores que presentan sensibilidad a luz UV, como el TiO_2 , permiten extender la absorción de luz desde el rango UV al visible. Entonces, la fotoactivación del semiconductor, los estados de las VO participan en un nuevo proceso de fotoexcitación, es decir, el electrón es excitado a los estados de vacancias de oxígeno desde la banda de valencia con la energía de luz visible [59], lo que da lugar a excitaciones típicas en la región visible del espectro electromagnético.

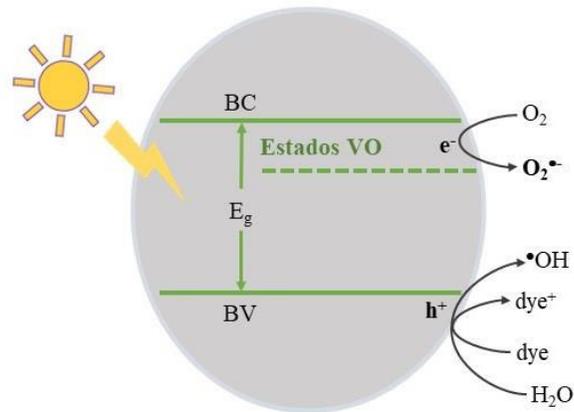


Figura 6. Mecanismo fotocatalítico propuesto para catalizadores con alta concentración de VO.

Sun et al., (2018) estudiaron la fotoactivación de partículas de $BiOCl$ con gran cantidad de VO, bajo luz visible. Con base en los resultados obtenidos, propusieron que el oxígeno (disuelto en solución), adsorbido en la superficie del fotocatalizador es capturado por los electrones fotoinducidos ubicados en los estados de vacancias de oxígeno produciendo radicales superóxidos ($O_2^{\bullet-}$) y jugando un papel importante en la oxidación de los compuestos orgánicos (Figura 6) [60].

1.3.2.3. Morfologías de estructuras jerárquicas

Debido a las propiedades únicas del BiOCl, existe gran interés en la síntesis y construcción de nanoestructuras jerárquicas de este material. Hasta el momento, numerosas morfologías se han sintetizado con nanoestructuras unidimensional (1D, nanobarras, nanocables o nanotubos) y bidimensional (2D, como: nanoplacas y nanoláminas). En la última década, ha ido en aumento el número de trabajos publicados sobre el diseño y construcción de micro/nanoestructuras a partir del autoensamblaje de bloques de construcción (nanohojas, nanoplacas ultrafinas o nanobarras/nanocables), conocidos como fotocatalizadores de estructura jerárquica 3D, como se muestran en la Figura 7.

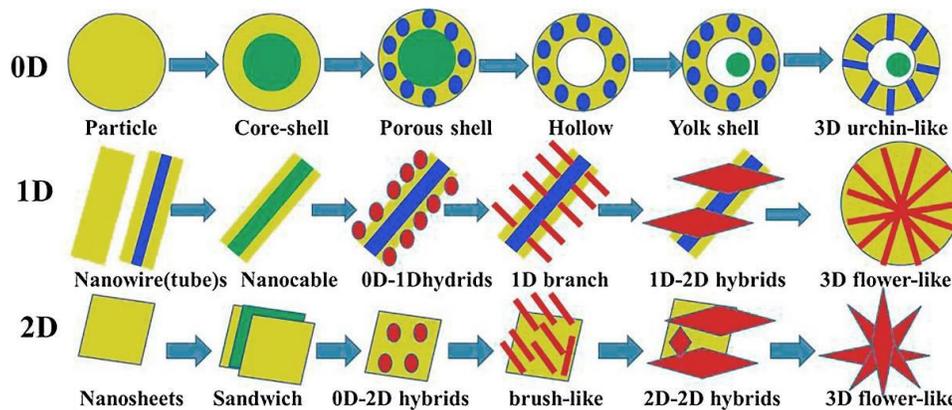


Figura 7. Ilustración esquemática de nanoestructuras jerárquicas (3D) fabricadas a partir de la hibridación de diferentes bloques de construcción [61].

Las estructuras jerárquicas ofrecen ciertas ventajas, sobre otro tipo de morfología, debido a que las estructuras 3D, presentan mayor capacidad de absorción de luz, además, promueven eficientemente la separación y transferencia de carga, aumentan el área de superficie activa y mayor cantidad de sitios de reacción, minimizan la transferencia de masa mediante vías de difusión más cortas y suprimen la agregación de los nanobloques de construcción [61-62].

Por consecuencia, la construcción y diseño de estructuras jerárquicas a escala micro/nanométrica han recibido mucha atención en la última década para su aplicación en la fotocatalisis heterogénea. Con respecto al BiOCl, se han reportado varios métodos o rutas

de síntesis para la obtención de micro/nanoestructuras jerárquicas que pueda aumentar significativamente la actividad fotocatalítica.

1.3.3. Métodos de síntesis del BiOCl

Debido a sus propiedades únicas y aplicaciones prometedoras, se han reportado varios métodos o rutas de síntesis para la obtención de BiOCl de estructura jerárquica, incluida la hidrólisis, el método hidrotérmal/solvotérmal, calcinación, coprecipitación e irradiación ultrasónica.

1.3.3.1. Método solvotérmal

Los métodos hidrotérmal/solvotérmal son empleados con frecuencia para la síntesis y construcción de nanoestructuras, desde: nanohojas y estructuras jerárquicas 3D, como: microesféricas o estructuras similares a flores.

Este método hidrotérmal/solvotérmal tiene lugar en un contenedor sellado, donde un disolvente puede llevarse a temperaturas mucho más elevadas de su punto de ebullición debido a la presión autogenerada por el calentamiento del sistema. Cuando el agua se utiliza como disolvente, el proceso se conoce como hidrotérmal; mientras, el método solvotérmal se refiere cuando el disolvente utilizado es un alcohol o cualquier otro solvente orgánico e inorgánico.

Las condiciones de temperatura y elevada presión aproximan al disolvente a su punto crítico, lo que facilita la disolución de los reactivos y mayor movilidad de los iones. El mecanismo de formación de nanopartículas a partir del proceso solvotérmal (Figura 8), puede ser descrito por un mecanismo de dos etapas; la primera, la disociación de los compuestos en solución para generar los átomos precursores y la segunda, la precipitación, que consiste en una nucleación seguida de un crecimiento cristalino, esta última etapa es crucial para el control del tamaño y la forma de las nanopartículas[63].

El crecimiento de las partículas se describe en función de las diferencias de energía superficial de partículas pequeñas y grandes. Para las especies sólidas en un interfaz sólido-líquido, el potencial químico aumenta al disminuir el tamaño de las partículas, esto conduce a la redisolución de las partículas más pequeñas y recién formadas, creando un gradiente de concentración en la solución. La uniformidad de la concentración se reestablece mediante la difusión del material hacia las partículas más grandes lo que conduce al crecimiento de partículas. Este mecanismo se conoce como maduración de Ostwald (1901) o crecimiento delimitado por difusión [64].



Figura 8. Mecanismo de formación de estructuras jerárquicas mediante método solvotermal.

Durante el proceso solvotermal los factores que influyen en la nucleación y crecimiento de los cristales, principalmente, son la temperatura y tiempo de reacción, naturaleza del solvente y de los precursores, además, se debe considerar la presión que se alcanza durante el proceso. Este último factor se controla mediante el factor de llenado del reactor, el cual se define como la relación de volumen ocupado con la solución respecto al volumen total del reactor [65].

1.4. Estado del arte del BiOCl

Con el rápido desarrollo de la industria y urbanización, ha surgido una gran cantidad de problemas de contaminación ambiental, entre ellos, el aumento de descarga de aguas residuales en cuerpos de aguas naturales, que contienen numerosos POPs, como productos industriales, fenoles, y colorantes orgánicos que son tóxicos y perjudiciales para el medio ambiente. La fotocatalisis heterogénea, se ha considerado como una tecnología prometedora

en el campo del medio ambiente y energía, cuya eficiencia depende en gran medida de las propiedades del fotocatalizador.

La aplicación del BiOCl como fotocatalizador ha ganado gran interés durante la última década. En la Tabla 6 se presenta el estado del arte del BiOCl, en donde se reporta las diferentes morfologías (nanohojas, microesferas, prismas hexagonales, etc.) que se han logrado sintetizar a partir de métodos hidrotérmal, solvotérmal y coprecipitación. Además, se reporta las condiciones de reacción fotocatalítica a las cuales se evaluó la actividad de dichas morfologías en la degradación de moléculas modelo de diversos POPs, como lo son los colorantes (rodamina B, naranja de metilo, azul de metileno, Alizarin green, quinoline blue y rojo Congo), fármacos (ibuprofeno, carbamazepina y algunos antibióticos) y productos químicos (fenol, ácido perfluorooctanoico y conversión de alcohol bencílico a benzaldehído).

En dicha tabla, se observa que el método solvotérmal es un método comúnmente usado para la síntesis del BiOCl, en especial para la obtención de las estructuras jerárquicas que son extremadamente deseables para su aplicación en la reacción fotocatalítica. Gao et al., (2019) sintetizó mediante una ruta solvotérmal nanohojas, nanoflores y microesferas de BiOCl empleando como disolventes etanol, etilenglicol y glicerol, respectivamente. Los resultados que obtuvieron Gao et al., mostraron que la morfología con estructura jerárquica mejoró entre 4 a 5 veces la eficiencia de degradación de la carbamazepina (CBZ) comparada con nanohojas del BiOCl [66].

Además, dentro los trabajos reportados en la literatura se han logrado sintetizar BiOCl con estructuras de alta cristalinidad y muy bien definidas, sin embargo, emplean reactivos muy costosos, por ejemplo, Qin et al., (2013), reportaron un método solvotérmal asistido con líquido iónico (cloruro 1-butil-3-metilimidazolio) para la síntesis de microesferas empleando como disolvente, el 2-metoxietanol. Sin embargo, los resultados de Qin et al., demostraron que las microesferas altamente cristalinas no lograron fotoactivarse bajo luz visible, alcanzando a degradar tan sólo el 40% del naranja de metilo en un tiempo de reacción de 90 min [67].

También, se han probado nanoláminas de BiOCl, comercial (marca Alfa Aesar) y sintetizadas (ruta hidrotérmal/solvotérmal), en la degradación de fármacos como enrofloxacin e

ibuprofeno, con base en los resultados, se observó que el uso de las nanoláminas sintetizadas favorecen la degradación de estos compuestos, además, de que las nanoláminas sintetizadas lograron fotoactivarse bajo luz visible [68-69].

Tabla 6. Estudios recientes empleando el BiOCl para la degradación de diversos POPs

POPs	Carga de BiOCl (g/L)	Método de síntesis	Morfología	*Eg ** S _{BET}	Tipo de luz	Condiciones de reacción [POP] t mg/L (min)		Eficiencia de fotodegradación (%)	Ref.
MO	1	Solvotermal asistida con LI	Microesferas (3D)	*3.20	visible	20	90	40	[67]
RhB	1	Hidrotermal	Nanoláminas	*3.54 **5.9	UV	5	240	100	[70]
					Azul			99	
					Verde			≈ 70	
					Rojo				
C ₇ H ₈ O a C ₆ H ₅ CHO	1	Solvotermal	Prismas hexagonales porosos	**32.1	solar	*** 10	480	Alta conversión	[71]
Visible					10	270	90		
RhB	0.2	Solvotermal	Microflores (3D)	**60	UV	15	30	97.6	[72]
MO	1	Hidrotermal asistido con LI	Nanoláminas	*3.33 **70.8	UV	20	60	≈ 90	[73]

CR	1	Co-precipitación	Microesferas (3D)	*3.3	Visible	20	24	100	[74]
MO				**13.44			180		
MB							40		
CIP							40		
CBZ	0.8	Solvotermal	Nanohojas	*3.01	Solar simulada	2.5	30	10	[66]
			Nanoflores (3D)	*2.91				40	
			Microesferas (3D)	*2.40				55	
PhOH	1	Solvotermal	Microláminas	*3.24	UV	20	180	99	[75]
PFOA				**7.1			100	90	
RhB	1	Hidrotermal asistido con LI	Hojas	*3.54	UV	10	50	40	[76]
ENR	0.5	Hidrotermal	Nanohojas ultradelgadas	**31.96	Visible	10	120	98	[68]
IBP	0.5	Comercial	Nanoláminas apiladas	**2.53	UV	10	>120	90	[69]

RhB: Rodamina B; **MO**: Naranja de metilo; **C₇H₈O**: Alcohol bencílico; **C₆H₅CHO**: benzaldehído; **CR**: Rojo Congo; **MB**: azul de metileno; **CIP**: Ciprofloxacina; **CBZ**: Carbamazepina; **PhOH**: fenol; **PFOA**: ácido perfluorooctanoico; **ENR**: Enrofloxacina; **IBP**: Ibuprofeno;

*Banda prohibida (E_g , eV);

** Área superficial (S_{BET} , m²/g);

*** % v/v tolueno

2. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1. Justificación

Los efluentes residuales textiles contienen gran cantidad de colorantes orgánicos que son una de las principales amenazas para el medio ambiente, generando contaminación estética, ya que aún en concentraciones bajas son visibles, y además, causan gran afectación a la vida acuática. Se ha reportado que la concentración promedio de tintes en un agua residual textil es de alrededor de 300-2000 mg/L [77]. Cuando estos efluentes son vertidos a los ecosistemas acuáticos, pueden ocasionar serias perturbaciones como, alteraciones en la solubilidad de los gases en dichos cuerpos.

La presencia de estos colorantes orgánicos dentro de los cuerpos de agua, dificultan la penetración de la luz, por lo cual conduce a la disminución de la concentración de oxígeno disuelto (DO), la actividad fotosintética y al aumento de la demanda biológica y química de oxígeno (DBO y DQO) dentro del cuerpo de agua [78].

La naturaleza tóxica y cancerígena de los colorantes también ya ha muy sido estudiada. Baldev et al., (2013), reportaron que la liberación pueden causar serios problemas en la actividad humana y causar trastornos transmitidos por el agua, como: náuseas, hemorragias, ulceración en la piel, dermatitis, perforación del tabique nasal, irritación severa del tracto respiratorio o cáncer [79]. Nidheesh et al. (2018) reportaron que algunos de los colorantes azoicos son responsables de causar cáncer de vejiga en humanos y aberraciones cromosómicas en células de mamíferos[16].

La eliminación de colorantes del medio acuoso es una cuestión medioambiental importante desde el punto de vista de la seguridad medioambiental. Particularmente, la fotocatalisis heterogénea ha demostrado ser eficiente en la en la remoción y/o degradación de POPs, en términos de tiempos cortos de reacción. Además, de que es una técnica rentable considerando el uso de fotocatalizadores activados bajo la energía solar que es un recurso inagotable y sin ningún costo.

Asimismo, el BiOCl es uno de los semiconductores que han llamado fuertemente la atención debido a que presenta nula toxicidad y una actividad fotocatalítica, incluso mayor a la del TiO₂, en la degradación fotocatalítica de POPs, como: colorantes (MO, MB y RhB), fármacos, fenoles, etc bajo luz UV. Sin embargo, aún existen áreas de oportunidades en las que es necesario trabajar para mejorar la actividad fotocatalítica del BiOCl bajo luz natural. Las estrategias que se han considerado van, desde la introducción

de vacancias de oxígeno en la estructura cristalina, control en el proceso de síntesis para la obtención de morfologías específicas y la exposición de planos específicos del cristal.

2.2. Hipótesis

El uso del semiconductor BiOCl de estructura jerárquica 3D, promoverá la cinética de fotodegradación de los colorantes naranja de metilo (MO) y del colorante comercial naranja reactivo 84 (RO84), bajo iluminación natural.

2.3. Objetivo General

Establecer la mejor ruta de síntesis solvotermales, para obtener estructuras jerárquicas 3D del BiOCl y su aplicación en la degradación de colorantes comúnmente usados en la industria textil (naranja de metilo y naranja reactivo 84) y un fármaco (acetaminofén), probando la actividad del material con iluminación artificial y natural (UV y solar, respectivamente).

2.4. Objetivos Particulares

1. Sintetizar el oxiclورو de bismuto (BiOCl) mediante un proceso solvotermal, siguiendo dos técnicas reportadas en la literatura (BiOCl-D y BiOCl-M).
2. Caracterizar las muestras de BiOCl-D y BiOCl-M mediante fisisorción de N₂ y difracción de rayos X (XRD).
3. Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados: BiOCl-D y BiOCl-M, en la degradación fotocatalítica del MO. Comparar la actividad con el TiO₂ bajo iluminación artificial.
4. Caracterizar el BiOCl-M con técnicas de espectroscopia Uv-vis de reflectancia difusa (DRS), microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM y TEM), espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y espectrometría de

fotoluminiscencia (PL), para evaluar las propiedades texturales, cristalinas y electrónicas del material.

5. Evaluar la eficiencia y cinéticas de degradación fotocatalítica del RO84, mediante técnicas analíticas: espectroscopia UV-Vis, empleando iluminación artificial.
6. Evaluar el efecto de la concentración inicial del RO84 en la actividad fotocatalítica del BiOCl-M bajo luz natural.
7. Determinar las especies reactivas de oxígeno que participan en la degradación fotocatalítica del RO84 bajo iluminación natural.
8. Evaluar la eficiencia de degradación del acetaminofén (ACT) con el BiOCl-M bajo iluminación natural.

3. METODOLOGÍA

El desarrollo experimental de este trabajo se inició con la revisión del estado del arte para la síntesis del BiOCl, así se eligieron los procedimientos a seguir para la síntesis de la estructura jerárquica del BiOCl y su posterior caracterización.

3.1. Síntesis del BiOCl

Numerosas rutas de síntesis han sido reportadas para la obtención del BiOCl con estructuras jerárquicas 3D. Entre estas, el proceso solvotermal es comúnmente empleado, debido a que permite el control en la morfología, mediante el tipo de disolvente, temperatura y tiempo empleados durante la reacción, los cuales influyen directamente en las propiedades del BiOCl sintetizado. A continuación, se detalla cada uno de los procedimientos que se siguieron y reactivos empleados en las síntesis del BiOCl.

3.1.1. Reactivos

Todos los productos utilizados en la síntesis del BiOCl son grado reactivo. El nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) empleados fueron de la marca Jalmek y Sigma-Aldrich, ambos con una pureza del 98%. Metanol (CH_3OH), marca J.T. Baker de pureza mayor al 99.8%. Cloruro de potasio (KCl, 99% de pureza) y ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99.5% de pureza), proporcionados por Karal. Dietilenglicol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$) marca Sigma-Aldrich. Polivinilpirrolidona (PVP, $M_w \sim 55,000$) marca Sigma-Aldrich. Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) marca J.T. Baker.

3.1.2. Síntesis: BiOCl-M

La metodología que se siguió para la síntesis del BiOCl, se basó en el trabajo de Sun et al. (2015) en el cual, estudiaron la influencia de la cantidad agente quelante/fuente de Bismuto (AQ/Bi), el tipo de solvente, temperatura y tiempo de reacción en el crecimiento cristalino y la morfología del BiOCl. Con base en los resultados experimentales, Sun et al., concluyeron que el proceso solvotermal asistido por el ácido cítrico (empleado como

AQ), utilizando metanol como disolvente, a una temperatura de 150°C durante 12h y un factor de llenado de 0.6, fueron las condiciones de ideales para la obtención de las estructuras jerárquica en forma de flor (Figura 9). Además, demostraron que las estructuras jerárquicas obtenidas poseen gran área superficial, lo que favoreció la capacidad de adsorción y actividad fotocatalítica de moléculas modelo de colorantes: MO y RhB [9].

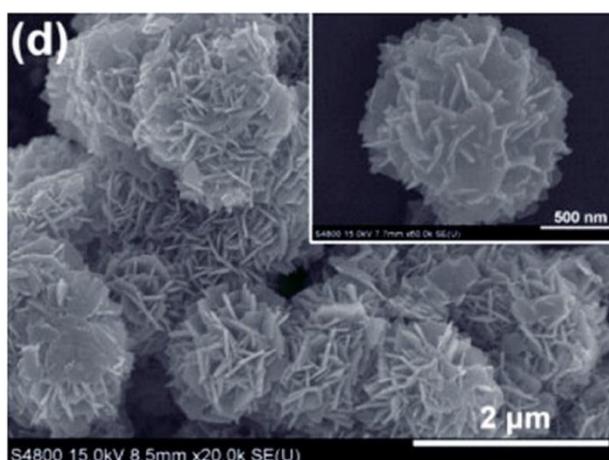


Figura 9. Imagen SEM obtenidas por Sun et al., (2015) a 150°C, 12h y AQ/Bi=1

Tabla 7. Variaciones en la síntesis del BiOCl-M.

Muestra	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (marca)	Volumen de metanol (mL)	Condiciones solvotermales		
			Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Factor de llenado (f)
BiOCl-M1	J	30*	150	12	0.79
BiOCl-M2	J	30**			
BiOCl-M3	SA	30			
BiOCl-M4	SA	110			0.70
BiOCl-M5	SA	110			
BiOCl-M6	SA	110			

*t = 3 h de agitación

** t = 5 h de agitación

Siguiendo la metodología propuesta por Sun et al., (2015), se realizaron diferentes síntesis, en las cuales se realizaron algunas variaciones, como fueron: trabajar con diferente marca de sal de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Jalmek (J) y Sigma Aldrich (SA). Además, se optó por incrementar la cantidad de reactivos y usar un reactor de mayor volumen para la producción del BiOCl-M, las síntesis realizadas se resumen en la Tabla 7.

3.1.3. Síntesis: BiOCl-D

La metodología reportada por Cao et al., (2015) se basa en un proceso solvotermal, para obtener nanoestructuras jerárquicas usando dietilenglicol y polivinilpirrolidona (PVP). La metodología consistió en disolver 0.25 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL de $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$, posteriormente se adicionó 0.8 g de PVP, manteniendo en agitación hasta formar una solución homogénea (solución A). Por otro lado, 0.11 g de KCl se disolvieron en $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ (solución B). Después, la solución A fue añadida lentamente a la solución B, manteniéndola en agitación durante 30 min, la mezcla resultante fue transferida a una autoclave de 50 mL, el cual fue sellado, manteniéndolo a 180°C durante 12 h. El precipitado se lavó con una solución de agua destilada y etanol varias veces, hasta alcanzar un tono gris claro/blanco y secado a 60°C por 2 h [80].

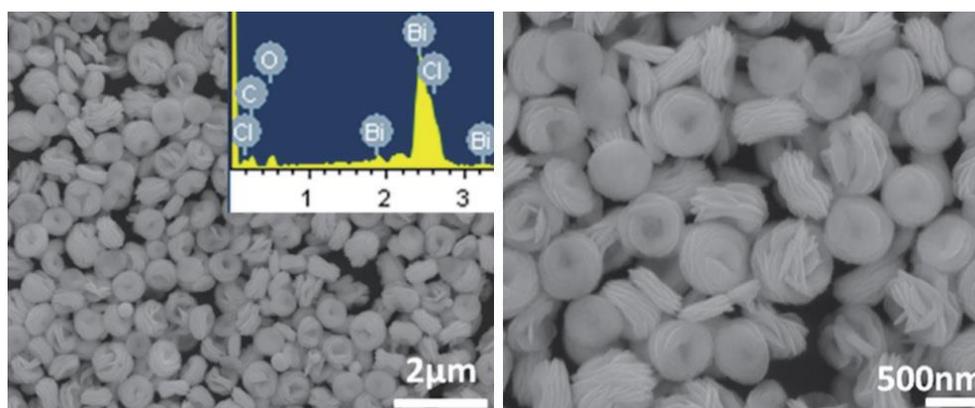


Figura 10. Imagen SEM obtenidas por Cao et al., (2015) empleando dietilenglicol y PVP [80]

Para esta síntesis se optó por aumentar la cantidad de volumen de $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ a 110 mL, para tener mayor cantidad de BiOCl-D sintetizado, ya que, siguiendo la metodología de Cao et al., se obtenía aproximadamente una cantidad de 0.08g en cada una de las síntesis. Siguiendo este procedimiento se sintetizaron 2 muestras: BiOCl-D1 y BiOCl-D2,

empleando la sal de nitrato de bismuto marca Jalmek (J) y sigma aldrich (SA), respectivamente.

3.2. Evaluación de la actividad fotocatalítica del BiOCl-M, BiOCl-D y TiO₂ (luz artificial)

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados (BiOCl-M y BiOCl-D) se evaluó mediante la degradación fotocatalítica del MO bajo iluminación UV (empleando lámparas comerciales de 6W). En estos experimentos se adicionó una dosis de 1g/L del fotocatalizador en 100 mL de solución sintética del 20 mg/L de MO (pH neutro). Se utilizó una bomba de aire para asegurar el suministro constante de oxígeno a la solución. Para seguir la remoción de color, se tomaron muestras a cada determinado tiempo, cada 15 min. La concentración del colorante remanente en solución se determinó mediante la medición de absorbancia con ayuda del espectrofotómetro Citran 1010 UV-vis.

También se evaluó la actividad fotocatalítica del BiOCl-M en una solución del MO en pH de 3.5 (ajustando con H₂SO₄), en estos experimentos se probaron concentraciones de 20 y 50 mg/L del MO.

3.3. Degradación fotocatalítica del RO84 con BiOCl-M

En los experimentos de degradación de RO84 comercial (20 mg/L y pH 3.5), se usó una dosis de 3 g/L del BiOCl sintetizado e iluminación UV (lámparas comerciales de 6W). Se suministro oxígeno constante a la solución. Además, se siguió la disminución de color tomando muestras cada 30 min. Posteriormente, se probó la actividad fotocatalítica del BiOCl-M bajo iluminación solar. En un experimento típico, se adicionó 3g/L de BiOCl en 100 mL de solución de RO84 de 20 mg/L (pH de 3.5), además, se trabajaron concentraciones de 50 y 100 para probar la capacidad de fotodegradación del BiOCl. Los experimentos fotocatalíticos bajo irradiación solar se llevó a cabo durante el verano del 2019 en la ciudad de Guanajuato, México (20° 49' – 21° 14' latitud norte y 101° 03' – 101° 27' longitud oeste) a medio día, con una radiación solar promedio de 950 W·m²

determinado por el Servicio Meteorológico Nacional de la Comisión Nacional del Agua de México. Para seguir la remoción de color, se tomaron muestras cada 5 min.

3.4. Determinación de especies activas (ROS). Mecanismo fotocatalítico bajo iluminación natural

La influencia de las especies reactivas de oxígeno involucradas en el proceso fotocatalítico con BiOCl-M, se investigó mediante la degradación de una solución de 20 mg/L del RO84, bajo iluminación solar. En la literatura se ha reportado diversos compuestos químicos usados para identificar la función de cada una de las ROS [81-83], es decir, estos compuestos trabajan en atrapar o inhibir la formación de las especies reactivas de oxígeno, que participan en la degradación de POPs.

Henderson y Shen (2017), reportaron el uso del 1,4-benzoquinona (p-BQ) como una agente atrapador para determinar el papel de los radicales $O_2^{\bullet-}$ en la degradación fotocatalítica. En donde, la p-BQ actúa como una agente atrapador, específicamente, de electrones más eficiente que oxígeno molecular, por lo tanto, p-BQ elimina fácilmente los e^- generados a partir de la ecuación (1) para formar la hidroquinona (HQ) [84], inhibiendo así la formación del radical $O_2^{\bullet-}$, mediante la ecuación (8).



Además, se ha reportado el uso del alcohol ter-butanol (T-BOH) como atrapador del radical hidroxilo ($\bullet OH$), permitiendo la generación de compuestos intermedios inertes (ecuación (9)).[7]



Con base en la revisión realizada para determinar el mecanismo de degradación, en este trabajo se usaron la 1,4 benzoquinona (p-BQ), el alcohol ter-butílico (T-BOH) y el oxalato de amonio (OA) y como atrapadores del $O_2^{\bullet-}$, $\bullet OH$ y h^+ , respectivamente. En cada experimento de control se adicionó 1mmol/L de cada uno de los atrapadores, por separado, en la solución del RO84 (20 mg/L) bajo luz natural. La cantidad de BiOCl-M

que se adicionó fue de 3g/L, y se mantuvo el suministro constante de oxígeno en solución. Además, se llevó a cabo un experimento considerado blanco, en el cual no se adicionó ningún tipo de atrapador. Para comparar los efectos de los diferentes radicales en la eficiencia de degradación se siguió la disminución de color durante el proceso fotocatalítico, por lo cual, se tomaron muestra a cada 5 min durante 1 h.

3.5. Degradación fotocatalítica del acetaminofén (ACT)

La prueba de fotodegradación del ACT, se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que se aplicaron en la degradación del RO84. La concentración inicial del ACT en solución fue de 1.63 µg/L. Para cuantificar la concentración de ACT remanente en solución, se usó un sistema Aligent 1200 HPLC equipado con una columna Hypersil 50DS-C18 de fase inversa (5 µm, 4mm x 250mm) y un detector UV ($\lambda=254$ nm). La fase móvil fue Agua/metanol usando un gradiente de concentración de (70/30 y 60/40, respectivamente) a una velocidad de flujo de 0.6 mL/min. La separación se realizó a 40°C.

4. RESULTADOS

4.1. Caracterización preliminar de las muestras de BiOCl-M y BiOCl-D

4.1.1. Área superficial BET y análisis de superficie

Una de las caracterizaciones fundamentales para los fotocatalizadores es la determinación del área superficial (S_{BET}) y porosidad del material. El área superficial y la porosidad (tamaño y distribución) de las muestras de BiOCl se obtuvieron por los métodos Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barrett-Joyner-Halenda (BJH), respectivamente. Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 se obtuvieron mediante el equipo Micromeritics TriStar II Plus. Para la desgasificación de las muestras se mantuvieron a 250°C durante 2h.

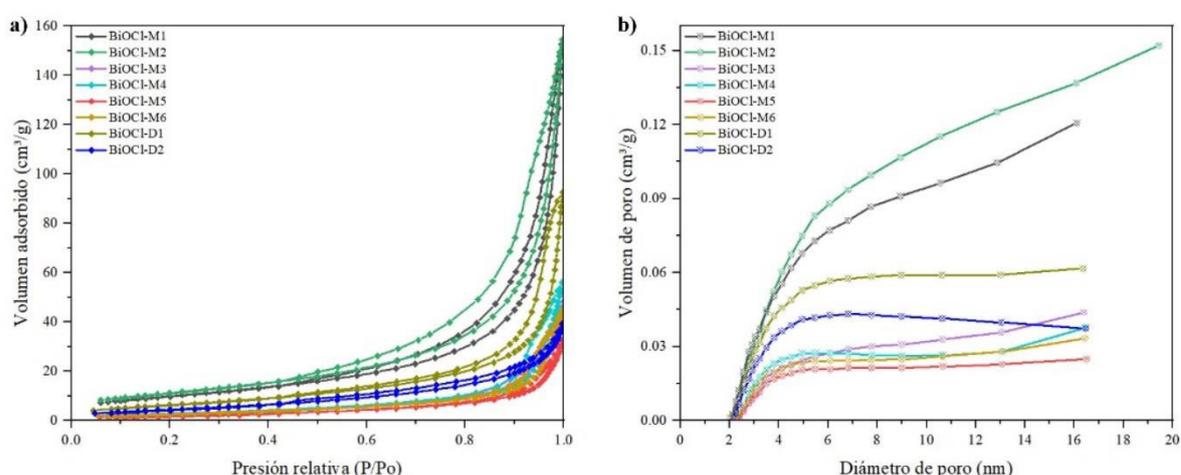


Figura 11. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de cada una de las muestras sintetizadas se muestran en la Figura 11a, donde se observa que los materiales presentan isotermas similares que pueden clasificarse como isotermas tipo IV (según la clasificación de la IUPAC) con distintos tipos ciclos de histéresis, los materiales sintetizados con metanol (BiOCl-M), presentan un rango de 0.43-1.0 (P/P_o) aproximadamente. Por lo general, según el tipo de ciclo o bucle de histéresis que presente el material puede exhibir una amplia variedad de morfologías. En este caso se observa que el ciclo de histéresis de las muestras de BiOCl sintetizadas se relaciona con una morfología compuesta de partículas plana agregadas que dan lugar al poro en forma de hendidura [85].

La distribución de tamaño de poro se muestra en la Figura 11b, donde se observa que todas las muestras sintetizadas presentan mesoporos en su superficie, siendo el material BiOCl-M2, el que presenta mayor distribución de tamaño de poro desde 2 hasta 20 nm de diámetro.

Tabla 8. Área superficial BET, volumen y diámetro promedio de poro de las muestras sintetizadas:

Síntesis del BiOCl (muestra)	S_{BET} (m ² /g)	V_{BJH} (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (nm)
Sun et al.	53.35		
BiOCl-M1	36.7696	0.0917	10.0107
BiOCl-M2	41.409	0.1137	10.9851
BiOCl-M3	9.9594	0.0276	11.1045
BiOCl-M4	10.7779	0.0283	10.5132
BiOCl-M5	7.2716	0.0178	9.8142
BiOCl-M6	9.9619	0.0232	9.3502
Cao et al.	30.5		
BiOCl-D1	24.1614	0.0503	8.3288
BiOCl-D2	17.0708	0.0336	7.8904

Con base en los resultados obtenidos de área superficial (S_{BET}), volumen (V_{BJH}) y diámetro promedio de poro de los materiales sintetizados, se construyó la Tabla 8, a partir de la cual se puede concluir que la marca de la sal del nitrato de bismuto influye directamente en la propiedades texturales, es decir, cuando se trabajó con el nitrato de bismuto marca Jalmek, se logró sintetizar las muestras de BiOCl con mayor área superficial, como el BiOCl-M2 y BiOCl-D1; mientras, las muestras BiOCl-M3, BiOCl-M4, BiOCl-M5, BiOCl-M6 y BiOCl-D2 que fueron sintetizadas con el nitrato de bismuto de Sigma Aldrich, disminuyeron en gran proporción el área superficial.

También, se puede inferir que el tiempo de mezclado de reactivos influye de manera importante en el área superficial de las muestras sintetizadas, por ejemplo, las muestras BiOCl-M1 y BiOCl-M2 se sintetizaron a partir de los mismos reactivos y a las mismas condiciones solvotermiales, la única diferencia fue el tiempo de mezclado de los reactivos. Los resultados exhiben que mayor tiempo de mezclado, permitió mayor interacción entre

los reactivos y como resultado mayor área superficial, como el caso de la muestra BiOCl-M2 (con un tiempo de mezclado total de 5h).

Por último, al comparar los resultados de área superficial de las muestras sintetizadas con respecto a los valores reportados en cada uno de los artículos que se tomaron como referencia, para las rutas de síntesis, se observa que el material BiOCl-M2 y BiOCl-D1 presentaron valores de área superficial muy cercanos a los reportados por Sun et al., y Cao et al., respectivamente.

4.1.2. Difracción de rayos X (XRD)

Difracción de rayos X, es una técnica que se emplea comúnmente, para obtener información acerca de la fase y estructura cristalina de los materiales. Con base a los resultados obtenidos de la caracterización de superficie (S_{BET}) de las muestras de BiOCl sintetizadas, se optó por caracterizar, únicamente, las muestras que presentaron mayor área superficial (BiOCl-M2 y BiOCl-D1) mediante XRD.

Las fases cristalográficas de los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), mediante un equipo Rigaku Miniflex®, los patrones de difracción se obtuvieron utilizando un difractómetro con radiación Cu $K\alpha$ de 1.54 Å, a voltajes de 40 kV y corriente de 100mA. Cada muestra se escaneó en un rango de 2θ de 10 a 70° a una velocidad de 5°/min.

En la Figura 12 se muestran los difractogramas de ambos materiales sintetizados, que presentan picos que coinciden con la fase tetragonal del BiOCl (JCPDS 00-006-0249; con parámetros $a=b=3.8910$ Å y $c=7.369$ Å), en difractogramas el plano con mayor exposición fue el (110), sin embargo, el BiOCl que se sintetizó con metanol como disolvente (BiOCl-M2), se observa la presencia del plano (001) con mayor intensidad comparado con la muestra de BiOCl sintetizado con dietilenglicol (BiOCl-D1).

El tamaño de cristal de los materiales se calculó empleando la ecuación de Scherrer (ecuación (10)), donde: K es el factor de forma, cuyo valor depende de la geometría de la partícula, en general es de 0.9 para partículas esféricas, λ_{Cu} (en nm), es la longitud de onda de la radiación utilizada, θ (en radianes) es la disposición del pico de difracción y

B (FWHM, en radianes) es el ancho a la altura media del pico de difracción máximo de la muestra.

$$d_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (10)$$

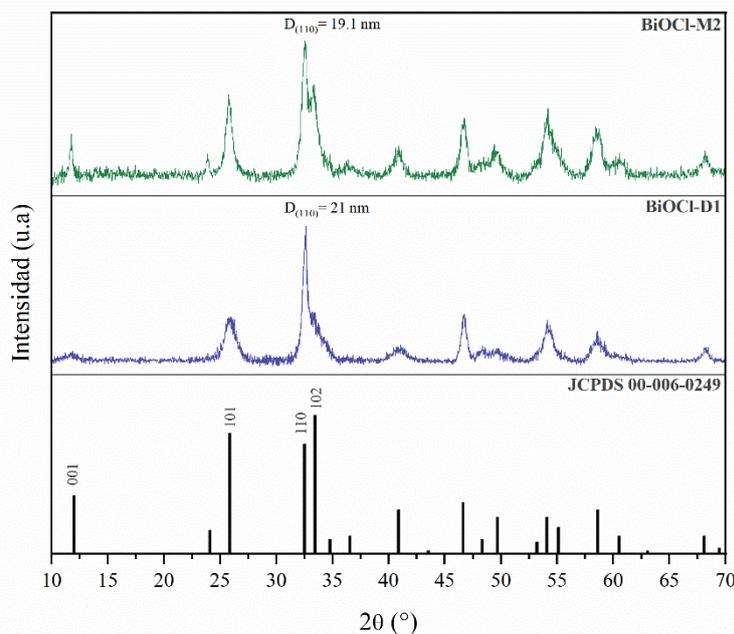


Figura 12. Patrones de difracción de rayos X de los materiales sintetizados: BiOCl-M2 y BiOCl-D1

Los datos que se usaron para el cálculo del tamaño de cristal se muestran en la Tabla 9, con base en estos resultados se observa que el material BiOCl-M2 con mayor área superficial ($41.4 \text{ m}^2/\text{g}$) presentó un tamaño de cristal de 19.1nm, ligeramente, inferior al que presentó el material sintetizado con dietilenglicol (BiOCl-D1).

Tabla 9. Datos para el cálculo de tamaño de cristal de las muestras sintetizadas

Muestra	K	λ_{Cu} (nm)	2θ (rad)	plano	FWHM	d_{110} (nm)
BiOCl-M2	0.9	0.154	32.465	110	0.433	19.1
BiOCl-D1			32.606	110	0.394	21

4.2. Evaluación de la actividad fotocatalítica del BiOCl-M2 y BiOCl-D1

La degradación fotocatalítica de los colorantes orgánicos o contaminantes tóxicos se usa ampliamente para la caracterización de la actividad de los fotocatalizadores, el naranja de metilo (MO) ha sido utilizado como un compuesto modelo para la investigación en la degradación de colorantes azoicos a través del proceso fotocatalítico [86-88].

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se evaluó en la degradación de una solución sintética de 20 mg/L de MO (pH neutro) bajo luz artificial. En la Figura 13 se muestran los resultados de degradación del MO, empleando las muestras sintetizadas de BiOCl y TiO₂-P25, como fotocatalizadores. Dichos resultados exhibieron que el orden de actividad fotocatalítica de los materiales, es el siguiente: BiOCl-M2 > TiO₂ > BiOCl-D1 alcanzando a degradar el 44 > 29 > 18%, respectivamente. (en un tiempo de reacción de 4 h aproximadamente).

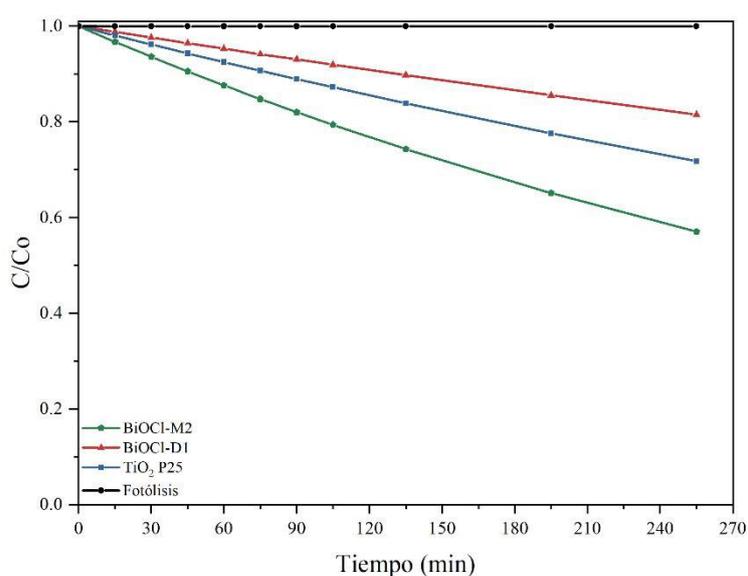


Figura 13. Eficiencia de degradación fotocatalítica del BiOCl-M2 y BiOCl-D1, comparada con el TiO₂ P25 en la degradación del MO [20 mg/L]

La muestra que presentó mayor actividad en la degradación fotocatalítica de MO, fue el material sintetizado (BiOCl-M2), que presentó mayor área superficial y diámetro promedio de poro (10.98 nm), con lo cual proporcionó mayor cantidad de sitios en superficie, dando lugar a la adsorción y degradación del colorante. Además, la muestra BiOCl-M2 exhibió en mayor proporción el crecimiento de los planos cristalinos (001) y

(110), que presentan alta actividad fotocatalítica. Es decir, las propiedades texturales y cristalinas del BiOCl-M2, lo hacen mucho más efectivo que el TiO₂-P25 (que cuenta con un diámetro de tamaño de poro de 6.8 nm [89]). Esta prueba de comparación se realizó, dado que este último es el fotocatalizador usado tradicionalmente para la degradación de POPs en agua. Mientras el BiOCl-D1, presentó menor actividad fotocatalítica en la degradación del MO, lo cual se puede relacionar con la escasa disponibilidad de área en superficie ($S_{\text{BET}} = 24.1 \text{ m}^2/\text{g}$), en donde se lleve a cabo la reacción fotocatalítica.

La cinética de degradación se realizó a partir del seguimiento en la disminución de la concentración del MO. El modelo de Langmuir-Hinshelwood (ecuación (11)) ha sido ampliamente usado para describir la cinética de degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos en medio acuoso.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC_t}{1 + KC_t} \quad (11)$$

Donde, r , es la velocidad de oxidación del colorante ($\text{mg/L} \cdot \text{min}$); C , es la concentración del reactante (mg/L); t , el tiempo de reacción (min); k , la constante de velocidad de reacción (mg/L min) y K , es la constante de equilibrio de adsorción (L/mg). Cuando la concentración química del reactivo es baja (concentraciones en orden de partes por millón, mg/L), es decir, $KC_t \ll 1$, la ecuación (11) se puede simplificar a un modelo de pseudo primer orden [90-92] mediante la siguiente ecuación.

$$\frac{dC}{dt} = -kKC_t = -k_{app}C_t \quad (12)$$

Donde k_{app} es la constante aparente de velocidad (m^{-1}). Integrando la ecuación (12), resulta:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{app}t \quad \text{o} \quad C = C_0 e^{-k_{app}t} \quad (13)$$

El gráfico de $-\ln(C/C_0)$ en función del tiempo representa una línea recta, cuya pendiente corresponde al valor de la constante de velocidad de reacción de pseudo primer orden (k_{app}). En la Figura 14 se muestran los gráficos a partir de los cuales se obtuvieron las

constantes de velocidad de la degradación fotocatalítica del MO empleando los materiales sintetizados, BiOCl-M2, BiOCl-D1 y TiO₂ P25, cuyos valores de la k_{app} es de 0.002, 0.0008 y 0.0013 m⁻¹, respectivamente.

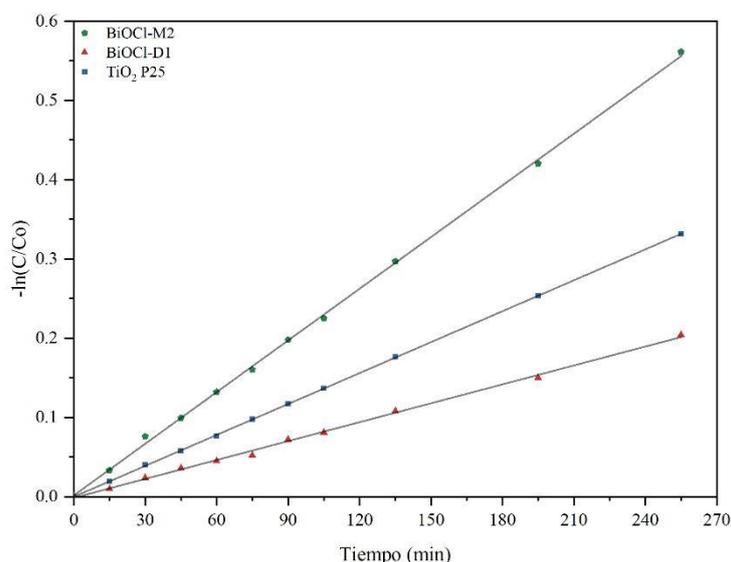


Figura 14. Cinética de la degradación del MO empleando los materiales sintetizados: BiOCl-M2, BiOCl-D1 y el TiO₂ P25.

Con base a los resultados obtenidos, se puede concluir que, el material sintetizado con metanol (BiOCl-M2) resulta ser más eficiente en la degradación del MO, comparada no solo con los materiales sintetizados (BiOCl-D1), sino también con el TiO₂ comercial. Este resultado concuerda con el análisis de las caracterizaciones de fisisorción de N₂ y XRD, cuyas propiedades texturales y cristalinas del BiOCl-M2, indican que este material presentó alta área superficial (41.4 m²/g) proporcionando mayor cantidad de sitios para que se lleve a cabo la reacción fotocatalítica. Además, en el difractograma de BiOCl-M2, se exhibe con claridad la exposición de los planos (001) y (110), que según lo reportado en la literatura, estos planos pueden formar una unión promoviendo la transferencia de carga [93-94], y por consecuencia, mejora la eficiencia de degradación fotocatalítica del MO.

En la Tabla 10, se resume el área superficial, la eficiencia y la cinética de fotodegradación del MO, de los materiales empleados como fotocatalizadores.

Tabla 10. Resumen de las propiedades de los materiales empleados como fotocatalizador

Fotocatalizador	S_{BET} (m^2/g)	$d_{(110)}$ (nm)	Eficiencia de degradación (%)	$k_{app} \times 10^{-3}$ (m^{-1})
TiO₂ P25	50		29	1.3
BiOCl-M2	41.409	19.1	44	2.2
BiOCl-D1	24.1614	21	18	0.8

Con estos resultados, se optó por descartar la síntesis del BiOCl-D no solo porque presentó menor eficiencia de degradación que la muestra BiOCl-M2, sino que el producto que se obtiene después de la reacción solvotermal, es un producto de color café y es necesario mayor número de lavados para obtener el BiOCl puro (Figura 15). Por esta razón, la única síntesis que se siguió reproduciendo en este trabajo de tesis fue la reportada por Sun et al., (2015), con las condiciones a las que se obtuvo la muestra BiOCl-M2 que se reporta en la Tabla 7, por lo cual, a partir de esta sección, el BiOCl-M2 se identificará únicamente como BiOCl en todo el escrito.

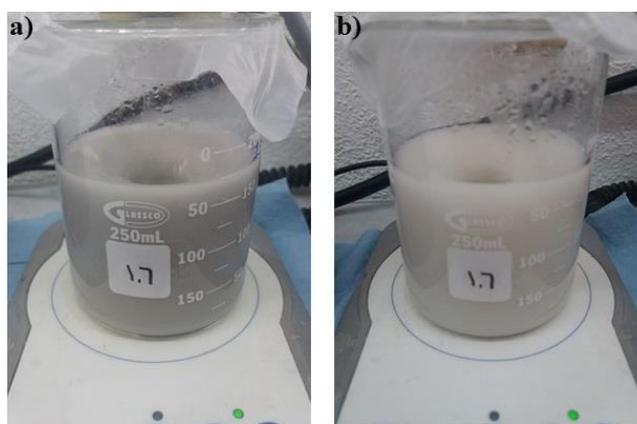


Figura 15. BiOCl sintetizado empleando dietilenglicol como disolvente: (a) antes y (b) después de 7 días de lavado

4.3. Caracterización del BiOCl

4.3.1. *Microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM)*

La diferencia entre el SEM y TEM consiste en que la primera microscopía electrónica proporciona imágenes de morfología externa de superficie, mientras la segunda proporciona información acerca de la estructura interna de los sólidos. En la Figura 16a se muestra que el BiOCl sintetizado presenta estructuras esféricas que están formadas por nanohojas irregulares, interconectadas entre sí. Las partículas esféricas presentan tamaño de partícula de 1 a 4 μm , es decir, el tamaño de partícula es muy similar a lo reportado por Sun et al., sin embargo, la estructura jerárquica que ellos presentan en el trabajo (Figura 9) es un tanto irregular comparada a la que se obtuvo en este trabajo. Esto se debe al factor de llenado, el cual controla la presión que se alcanza durante el proceso solvotermal, que influye en el tamaño y morfología del material.

Además, en las imágenes obtenidas mediante TEM (Figura 16 b y c) se observa que en la estructura interna de las microesferas se observan hendiduras que se forman por la unión desordenada de las nanohojas, dando lugar a mayor cantidad de poros, en los cuales se pueda llevar a cabo la reacción fotocatalítica. Dicho resultado concuerda con la información que proporcionó la isoterma de adsorción-desorción del BiOCl sintetizado.

La morfología y el tamaño de partícula del BiOCl se analizaron mediante la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM; ZEISS, Sigma HD VP) equipado con un detector de retrodispersión selectiva de ángulo (AsB). Las condiciones de análisis fueron: voltaje de 10kV, con un tamaño de apertura de 30mm y un aumento de 10kX. El análisis TEM se llevó a cabo con un microscopio electrónico de transmisión JOEL, modelo JEM-1010 equipado con un filamento de tungsteno, operado a 80kV. El microscopio cuenta con una cámara digital modelo ORIUS y fue operado desde el software GATAN.

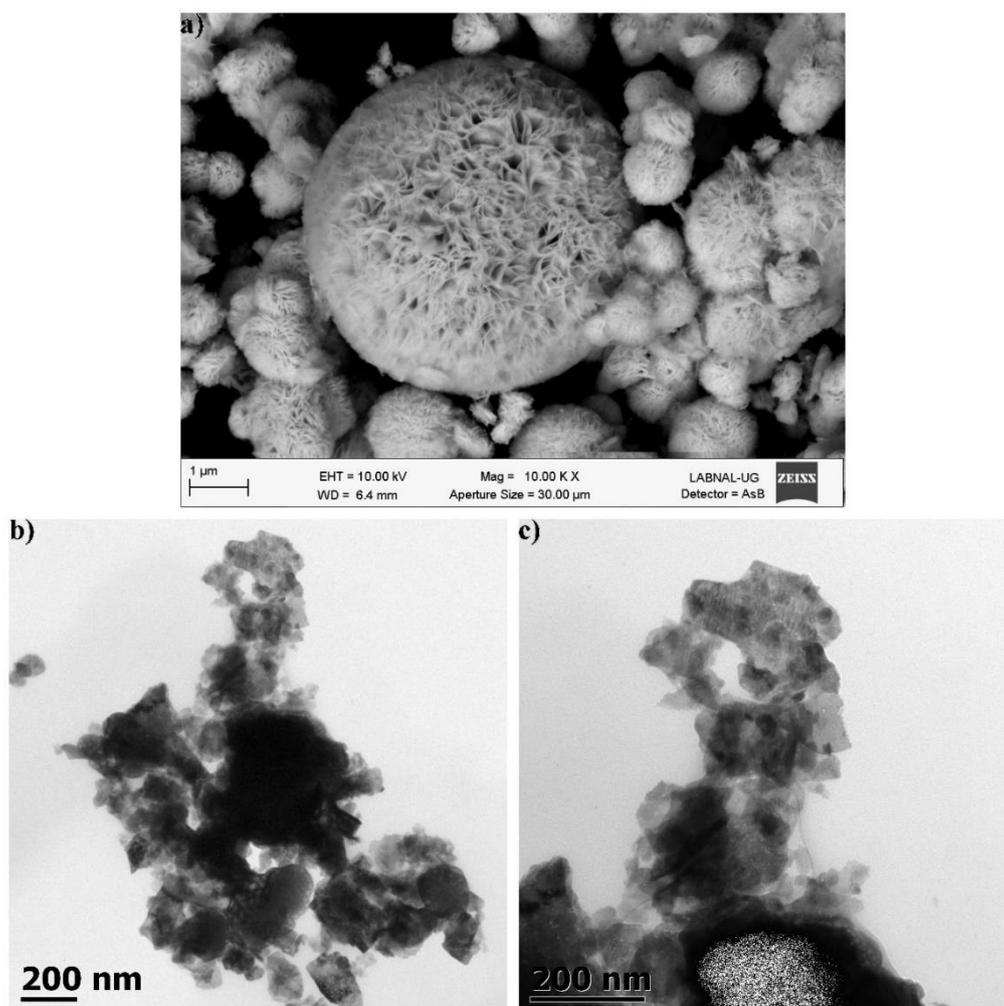


Figura 16. Micrografías electrónicas de (a) barrido (SEM) y (b-c) transmisión (TEM) del BiOCl sintetizado

4.3.2. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica que se puede aplicar como un método general para el estudio de la estructura de la materia, es decir, la información que puede aportar esta técnica de la superficie de las muestras se puede resumir en: la identificación de todos los elementos presentes en la muestra, determinación cuantitativa de la composición superficial elemental aproximada e información sobre el entorno molecular (estados de oxidación, átomos vecinos, etc.) [95].

El análisis XPS del BiOCl se realizó en un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X k-alpha^{TM+} (Thermo Scientific), los rayos X se generaron usando un ánodo de Al, generando radiación monocromática Al-K α de 1486.6eV. El análisis específico elemental se realizó

utilizando una energía de paso de 10eV con un tamaño de paso de 0.1eV. Se evitó la carga durante las mediciones con un cañón de iones de argón que emitió a 100mA. La corrección por carga se hizo para calibrar la energía de enlace con referencia al pico C1s (con una energía de enlace de 284.8 eV), que aparece en todas las muestras por la presencia de hidrocarburos adsorbidos del ambiente y sobre todo de la cámara de análisis del espectrómetro [96].

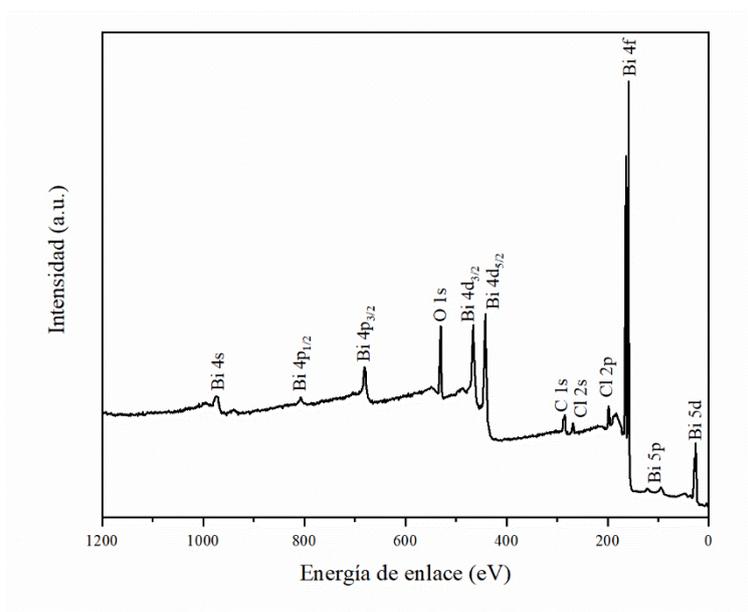


Figura 17. Espectro de baja resolución XPS del BiOCl sintetizado

El espectro de baja resolución del BiOCl (Figura 17) se observan señales que corresponden al bismuto, oxígeno y cloro presentes en la muestra del BiOCl sintetizado, además, se observa una señal pequeña que corresponde al carbono C 1s que proviene del carbono presente en el ambiente y posible carbono remanente de la ruta de síntesis del BiOCl. El análisis de XPS del BiOCl se enfocó en los espectros de alta resolución, con los cuales se puede conocer el estado químico de los elementos presentes en el material mediante la energía de enlace.

En la Figura 18a se muestra el espectro XPS en la región del bismuto 4f, la deconvolución permite identificar dos señales muy intensas a 158.7 y 164.1 eV que se designan a energías de enlace de Bi 4f_{7/2} y Bi 4f_{5/2} correspondientes al bismuto en su estado de oxidación +3 (Bi⁺³), además, se observan pequeñas señales a energías de enlace de 156.8

y 162.4 eV que indican la aparición de $\text{Bi}^{(+3-x)}$ en la superficie del BiOCl sintetizado, debido a la deficiencia de oxígeno, es decir, existencia de vacancias de oxígeno en la vecindad de los cationes de bismuto [56, 95]. En el espectro de alta resolución en la región del Cl 2p (Figura 18b) se observan dos picos a valores de energía de enlace de 197.6 (Cl 2p_{3/2}) y 199.1 eV (Cl 2p_{1/2}) que son característicos del cloro en su estado de oxidación de Cl^{-1} .

En la Figura 18c se presenta el espectro de alta resolución en la región del O 1s, donde se identifican los picos que se atribuyen a dos tipos de especies de oxígeno presentes en el BiOCl sintetizado. Las energías de enlace a 529.7 y 530.9 eV corresponden al oxígeno enlazado al bismuto (Bi – O) y a las vacancias de oxígeno presentes en el BiOCl , respectivamente. Algunos trabajos reportan que la presencia de vacancias de oxígeno en el BiOCl resulta ser favorables para incrementar su actividad fotocatalítica [25, 96].

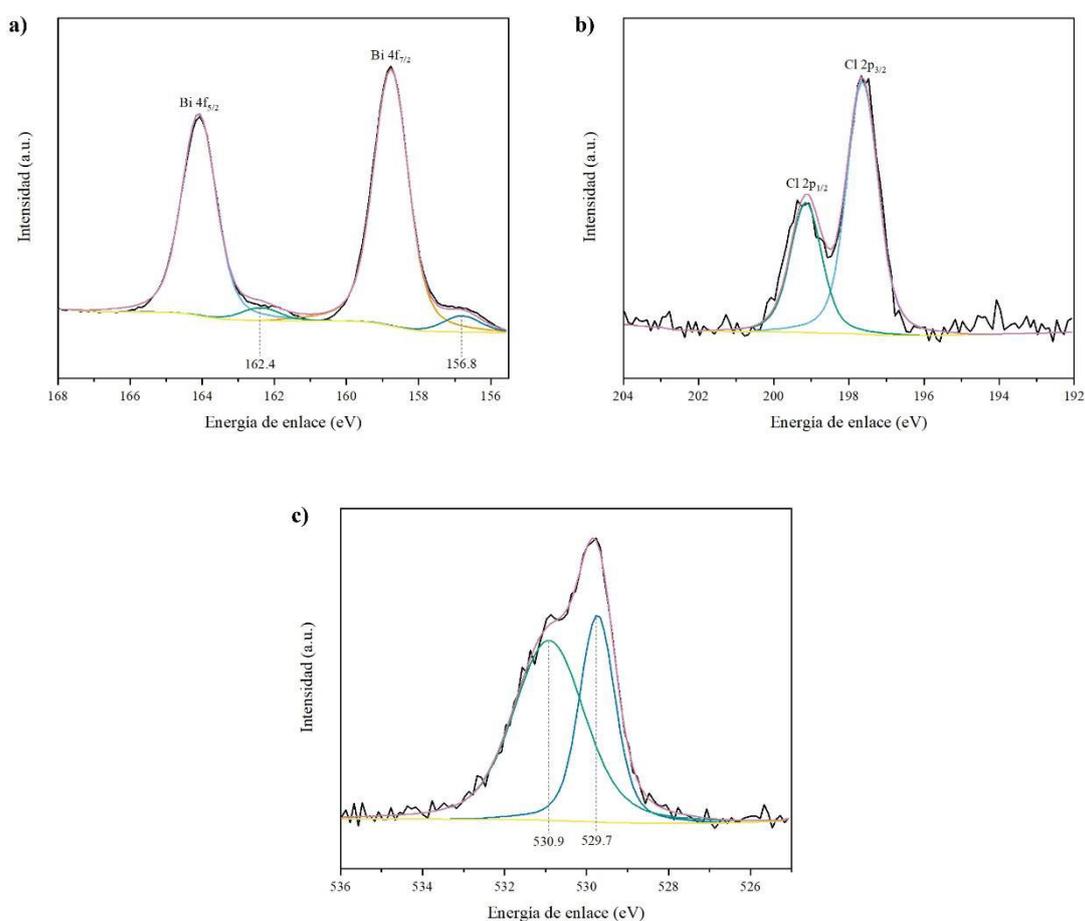


Figura 18. Espectros XPS de alta resolución en la región: (a) Bi 4f, (b) Cl 2p y (c) O 1s

4.3.3. *Propiedades ópticas (cálculo del E_g) y de fotoluminiscencia del BiOCl*

4.3.3.1. *Espectroscopia de reflectancia Difusa (DRS)*

El cálculo de la energía de banda prohibida (E_g) del BiOCl sintetizado se realizó a partir de la información proporcionada por el espectro de reflectancia difusa UV-vis (DRS). El espectro de reflectancia difusa UV-vis se obtuvo mediante un espectrofotómetro Ocean Optics USB2000 + F0009 UV-vis, usado en el modo de reflectancia difusa (resolución máxima de ± 2 nm), con ayuda de una sonda de reflexión/retrodispersión R400-7-UV/Vis con un barrido de longitud de onda de 300 a 800 nm.

En la Figura 19 se muestra el espectro de reflectancia difusa del BiOCl sintetizado, donde se observa que el borde óptico de la muestra se presenta en una longitud de onda de umbral de 350 nm. Para calcular el valor del E_g se usó la ecuación (14), donde λ_g , representa la longitud de onda de umbral. El E_g del BiOCl sintetizado es de 3.54 eV, valor muy cercano a lo que reporta Sun et al., de 3.48 eV. Con base en el resultado de E_g , el BiOCl sintetizado es sensible a la región de luz ultravioleta.

$$E_g = \frac{1240 \text{ eV nm}}{\lambda_g} \quad (14)$$

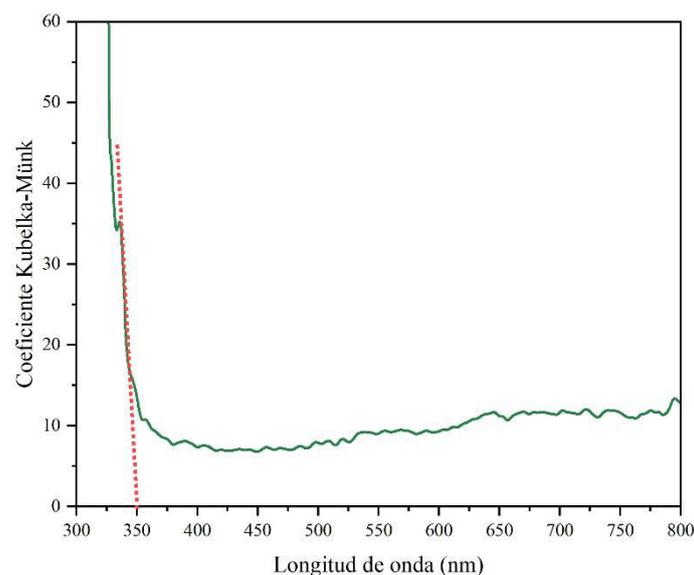


Figura 19. Espectro de reflectancia difusa UV-visible del BiOCl

4.3.3.2. Espectroscopía de fotoluminiscencia o fluorimetría (PL)

Como se ha reportado en la literatura, la eficiencia de degradación fotocatalítica depende en gran medida de la producción, separación y participación de las cargas fotogeneradas (e^-/h^+). El análisis de fotoluminiscencia (PL) permite investigar la naturaleza de la recombinación de las cargas fotoproducidas. En general, una baja intensidad de fotoluminiscencia (PL) indica una baja tasa de recombinación y, por lo tanto, mayor cantidad de electrones y huecos pueden participar en las reacciones fotocatalíticas, mejorando así la eficiencia fotocatalítica. En contraste, una alta intensidad PL sugiere una alta tasa de recombinación lo que resulta en un déficit en la descomposición fotocatalítica [26, 97].

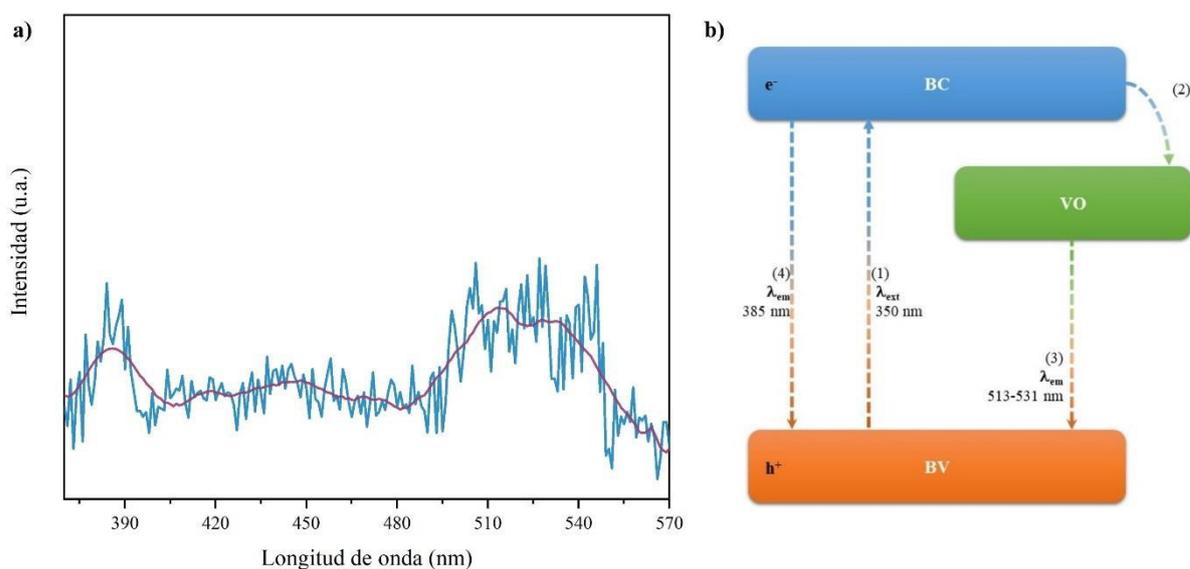


Figura 20. (a) Espectro de emisión del BiOCl sintetizado. El espectro se obtuvo a una longitud de onda de excitación de 350 nm y (b) proceso de excitación-recombinación de cargas fotogeneradas en el BiOCl con las vacantes de oxígeno (VO)

Mediante el espectrofluorímetro Edinburgo Instruments, modelo FS5 y empleando el valor de la longitud de excitación de 350 nm (valor obtenido a partir de la Figura 19) se obtuvo el espectro de emisión del BiOCl sintetizado que se muestra en la Figura 20a. Se observan dos señales de emisión, la primera a una longitud de onda de 385.7 nm que generalmente se atribuye a la recombinación directa de los electrones fotoexcitados desde la banda de conducción hasta el estado fundamental (Figura 20b -(4)). La señal de emisión que se observa entre una longitud de 513 - 530 nm, se debe a la presencia de las vacancias

de oxígeno (VO) en el BiOCl sintetizado. La presencia de estas VO en los óxidos metálicos induce a la formación de un nivel de energía por debajo de la banda de conducción [34, 98]. Este nivel de energía funciona como una zona captura de los electrones fotogenerados, como se observa en la Figura 20b-(2), modificando así, el proceso de recombinación de carga del par hueco electrón (Figura 20b-(3)).

Con los resultados obtenidos mediante XPS y el espectro de emisión para el BiOCl sintetizado, se puede esperar que el BiOCl absorba la luz en rangos visibles, ya que las VO y los estados localizados por debajo de la banda de conducción (BC) pueden participar en un nuevo proceso de fotoexcitación.

4.3.4. Caracterización electroquímica del BiOCl por voltamperometría cíclica (VC)

Para llevar a cabo la caracterización electroquímica, fue necesario elaborar un electrodo de trabajo mediante un depósito electroforético de las partículas de BiOCl sobre varillas de grafito (Marca Alfa Aesar, diámetro de 3mm).

Inicialmente, se dio un pretratamiento a las varillas de grafito, siguiendo el procedimiento reportado por Mills et al., (2006), empleando un baño ácido (H_2SO_4 y HNO_3) [101]. Para el depósito electroforético, se preparó una suspensión con 0.5 g de BiOCl en 10 mL de alcohol isopropílico, después se sónico la suspensión para ayudar con la dispersión de las partículas. Posteriormente, la suspensión se pasó a un vaso de vidrio, donde se sumergieron la varilla de grafito y una placa de aluminio, separadas por 1 cm, aplicando una diferencia de potencia entre los electrodos de 4V durante 80 s. Siguiendo el procedimiento previamente reportado Espinola-Portilla et al., (2017) por las varillas recubiertas se sometieron a un proceso de sinterización a 300°C por 30 min [102].

La caracterización electrocatalítica del electrodo de BiOCl/grafito en la oscuridad y bajo iluminación de UV se obtuvo mediante el comportamiento de la especie oxidada/reducida del $K_4[Fe(CN)_6]$ por voltamperometría cíclica. Se usó una solución de 0.4 M de $K_4[Fe(CN)_6]$ desoxigenada como electrolito. Se obtuvieron voltamperogramas cíclicos entre -900 y 900 mV frente a Ag|AgCl 3M KCl a una velocidad de barrido de 25 mV/s y

un contraelectrodo de platino. Se eligió una solución concentrada de ferroxianato debido a que ofrece buenos datos controlados por transporte de masa.

Durante la obtención de los voltamperogramas se determinaron dos zonas: la primera, como el potencial es suficientemente positivo para oxidar el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, la corriente anódica se debe al proceso de: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; la segunda, cuando el electrodo comienza a ser un fuerte reductor, el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, que ha estado produciendo adyacente a la superficie del electrodo, será reducido $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; dando como resultado una corriente catódica. Como se puede observar en la Figura 21 el voltamperograma de la varilla de grafito se exhibe una pareja de oxidación/reducción cuyo picos anódicos y catódicos se presentan a 545.21 y 34.36 mV, respectivamente.

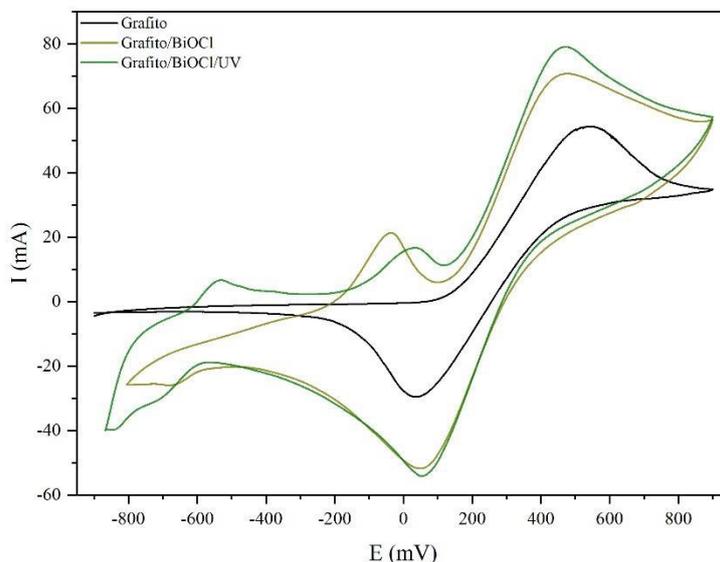


Figura 21. Voltamperogramas cíclicos de la varilla de grafito y electrodo BiOCl-M2/grafito en la oscuridad y bajo iluminación UV, usando una solución de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.5M.

En el caso de los voltamperogramas del electrodo de BiOCl/grafito, se presenta dos potenciales anódicos y uno solo catódico, este tipo de respuesta se puede interpretar en términos de difusión planar semi-infinita hacia la superficie del electrodo y en términos de oxidación de la especie electroactiva atrapada en la superficie porosa del material. Es decir, la corriente anódica medida en el electrodo de BiOCl/grafito presenta dos contribuciones, proveniente de la oxidación del ferrocianuro atrapado en la superficie porosa (conferida por la morfología del BiOCl-M) y la otra es la difusión semi-infinita

del ferrocianuro hacia la superficie del electrodo plano. En base a esto la corriente medida en el electrodo BiOCl/grafito presentó una contribución de la oxidación del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ dentro de la capa porosa. Se observa una separación de picos anódicos/catódicos más pequeña, mejorando el comportamiento casi reversible. Los valores de potencial anódico para el electrodo de BiOCl/grafito se encuentran a -35.15 (contribución de la capa porosa) y 478 mV, mientras que el potencial catódico es de 50.64 mV.

Además, en la Figura 21 se observa el efecto que se tiene en la corriente asociada a los picos de oxidación/reducción cuando se tiene la varilla de grafito y el electrodo de BiOCl/grafito en la oscuridad y bajo iluminación UV. La corriente anódica y catódica del grafito, es de 54.17 y -29.56 mA, dichos valores acrecentaron con el electrodo BiOCl/grafito, a 71.05 y -51.83 mA, en la oscuridad. Bajo iluminación la corriente anódica/catódica aumentaron hasta 78.84 y -54 mA, siendo un 9% mayor comparada a los que a la corriente alcanzada en la oscuridad, lo cual pudiera estar relacionado con la fotocorriente adicional originada con el BiOCl.

4.4. Degradación fotocatalítica del MO

En el apartado 4.2 se demostró que el BiOCl-M2 sintetizado presentó la mayor actividad en la degradación fotocatalítica de una solución del MO (20 mg/L) a pH neutro, comparado con los demás fotocatalizadores, sin embargo, tan solo se alcanzó a degradar el 44% del colorante en solución. Se sabe que el pH, es un variable que influye en la eficiencia de degradación, ya que éste determina las propiedades de la carga superficial del fotocatalizador que favorece la adsorción de los colorantes en superficie [103]. Con base en esto, se decidió probar la degradación fotocatalítica del MO a un pH ácido (3.5), con el fin de aumentar la eficiencia de fotodegradación del colorante.

La eficiencia de degradación de la solución sintética (pH 3.5) de 20 mg/L de MO empleando el BiOCl y TiO_2 P25 comercial bajo iluminación de luz UV, se muestra en la Figura 22a, en la cual, se exhibe que BiOCl resultó ser más eficiente, alcanzando cerca del 90% de degradación del MO, mientras que el TiO_2 P25, solo alcanzó a degradar el 75% del colorante después de las 3 h y 45 min que se corrió el experimento.

Siguiendo la ecuación (13), se calcularon los valores de la constante de velocidad de degradación del MO a pH ácido; en la Figura 22b se muestra la tendencia de la cinética de reacción de pseudo primer orden, cuyos valores de la constante de velocidad de fotodegradación del MO, empleando como fotocatalizadores el BiOCl y TiO₂ son de 0.0098 y 0.006 min⁻¹, respectivamente. Estos valores de k_{app} demuestran que el trabajar con un pH ácido beneficia la velocidad de fotodegradación del MO, siendo 4.5 veces más rápido que cuando se trabaja a condiciones de pH neutro.

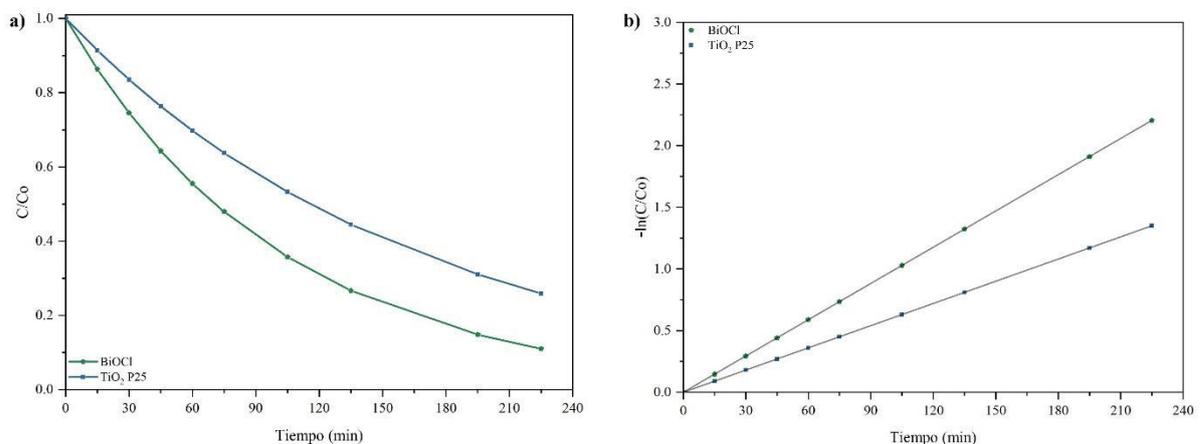


Figura 22. (a) Eficiencia y (b) cinéticas de degradación fotocatalítica del MO [20 mg/L] a pH 3.5 en solución.

Además, se optó por evaluar la eficiencia en la degradación fotocatalítica de una solución con mayor concentración de MO (50 mg/L), manteniendo un pH ácido y empleando el BiOCl sintetizado y el TiO₂.

Los resultados se muestran en la Figura 23, donde, se observa que nuevamente el BiOCl presentó mejor actividad fotocatalítica, degradando cerca del 84% del MO, aproximadamente el doble de la degradación de MO que se alcanzó empleando el TiO₂ (41%). Con los resultados obtenidos en la fotodegradación del MO a las concentraciones de 20 y 50 mg/L (Figura 22a y Figura 23), se observa que el TiO₂ presenta una notoria disminución (0.6 veces menor) en la eficiencia de degradación del MO con el aumento de concentración, sin embargo, el BiOCl sintetizado mantiene su actividad fotocatalítica en la degradación del colorante a pesar del aumento en la concentración de este último.

Estos resultados se pueden atribuir a la estructura de microesfera jerárquica del BiOCl sintetizado, la cual proporciona mayor cantidad de canales, que se generan a partir de la interconexión de las nanoláminas, mejorando así el transporte de las especies reactivas a los sitios de reacción. Además, en la literatura se ha reportado que las estructuras jerárquicas 3D presentan la característica hidrofílica que junto a la gran área superficial, promueven la actividad fotocatalítica del BiOCl en comparación del TiO₂ comercial.

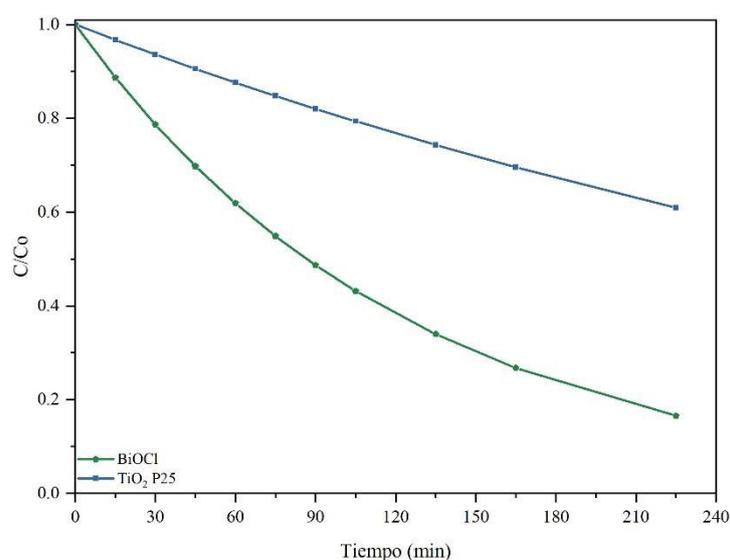


Figura 23. Eficiencia de degradación del MO (50 mg/L) pH ácido

En la siguiente tabla, se muestra en forma de resumen los resultados obtenidos en los experimentos de la degradación del MO que se llevaron a cabo con la finalidad de evaluar y comparar la actividad del BiOCl sintetizado con el TiO₂ P25.

Tabla 11. Resumen de la eficiencia y cinética de degradación del MO

Fotocatalizador	MO (mg/L)	pH	Eficiencia de degradación (%)	$k_{app} \times 10^{-3}$ (m ⁻¹)
TiO ₂ P25	20	7	29	1.3
		3.5	75	6
	50	41	2.2	

BiOCl	20	7	44	2.2
		3.5	90	9.8
	50		84	8

4.5. Degradación del RO84

Ante la creciente popularidad del uso de los colorantes reactivos, como el naranja reactivo 84 (RO84) para la tinción del algodón, los problemas ambientales asociados con su uso han atraído fuertemente la atención. Se reporta que el uso de los colorantes reactivos dentro del proceso de tinción del algodón, presentan poca fijación entre el 50 al 70%. El proceso de tinción con estos colorantes reactivos se ve disminuida, debido a una reacción competitiva, entre la hidrólisis del colorante y la fijación de este en la fibra textil. Así, los efluentes generados en dicho proceso de tinción contienen una gran cantidad de colorantes de este tipo.

Por esta razón, y ante la alta actividad fotocatalítica que mostró el BiOCl en la degradación del MO, se seleccionó un colorante reactivo, como el naranja reactivo 84 (RO84), el cual significa un reto importante ya que presenta una estructura muy compleja (PM = 1850 g/mol). Además, se han reportado pocos trabajos que se enfoquen en la degradación eficiente de este colorante.

Las primeras pruebas de degradación fotocatalítica del RO84 se llevaron a cabo a una concentración inicial de colorante de 20 mg/L, probando dos tipos de iluminación de luz UV y solar. En la Figura 24a se muestra la eficiencia de degradación del RO84 empleando el BiOCl como fotocatalizador, en donde se puede observar que el BiOCl sintetizado presenta mayor fotoactividad bajo luz solar (↗) alcanzando a degradar cerca del 99% del colorante; mientras que, bajo luz UV (↘) tan solo se alcanzó una eficiencia de degradación del 40% del RO84 a 60 min de reacción.

Como se muestra en la Figura 24b, la tendencia de la constante cinética de degradación del RO84 con el BiOCl fotoactivado bajo la luz solar fue de 0.068 min^{-1} , es decir, 6.1 veces mayor al valor obtenido cuando se irradia con luz UV (0.0098 min^{-1}). Estos resultados muestran que la actividad de fotodegradación del BiOCl sintetizado se mejoró bajo luz solar, este comportamiento puede explicarse a través de los resultados obtenidos por XPS y PL, en donde se revela la presencia de las vacancias de oxígeno en el BiOCl

sintetizado, las cuales en diversos trabajos las reportan como defectos en los semiconductores que influyen en las propiedades ópticas del material, mejorando la fotoactividad bajo luz visible [102-103].

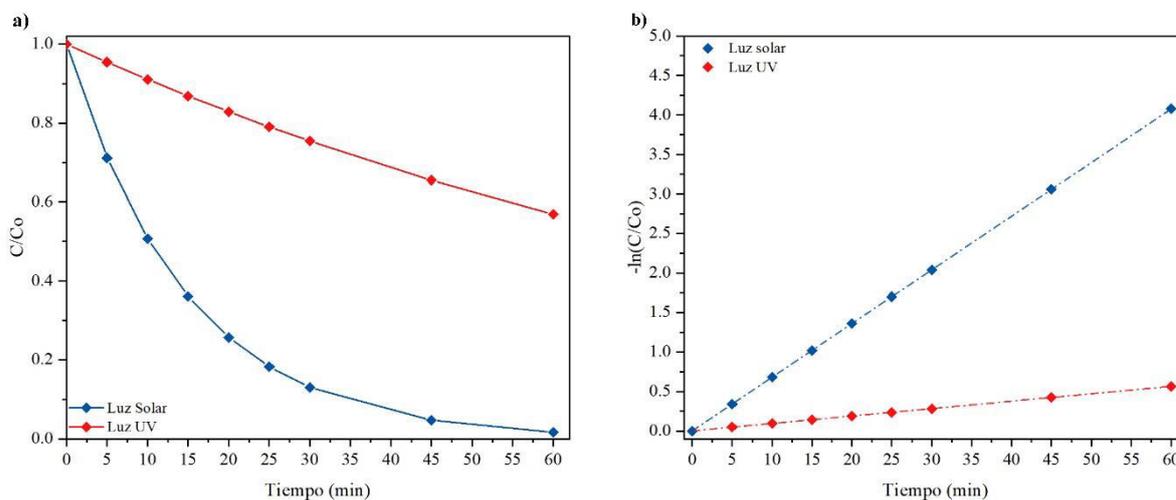


Figura 24. (a) eficiencia de degradación fotocatalítica y (b) cinética de degradación del RO84 bajo luz UV y luz solar.

El proceso fotocatalítico inicia con el transporte de los contaminantes desde los alrededores hacia la superficie del fotocatalizador, los contaminantes son adsorbidos en la superficie donde ocurren las reacciones de oxidación-reducción. Es por esta razón que la adsorción de las moléculas de los contaminantes en la superficie es una etapa crucial en la reacción fotocatalítica.

La propiedad de adsorción del BiOCl se examinó mediante las pruebas de adsorción en la oscuridad del RO84 a concentraciones de 20 y 50 mg/L. En la Figura 25 se observa que el BiOCl presenta la capacidad de adsorber menos del 10% del colorante después de 120 min. En consecuencia, la degradación del RO84 principalmente se atribuye a la descomposición fotocatalítica.

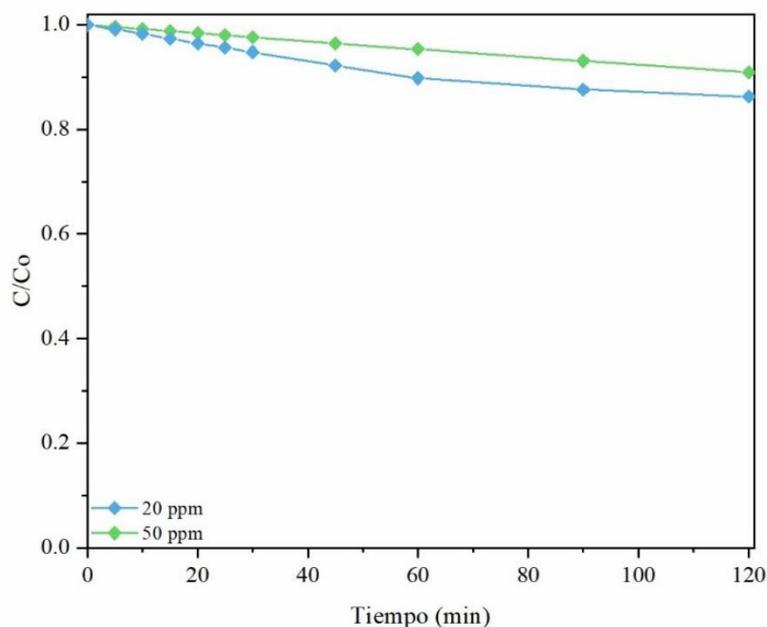


Figura 25. Adsorción del RO84 [20 y 50 mg/L] en el BiOCl sintetizado

4.5.1. Efecto de la concentración inicial del RO84 en la actividad fotocatalítica del BiOCl bajo luz solar

Los efluentes residuales de la industria textil presentan diferentes concentraciones de colorante dependiendo de la intensidad de color requerida del producto final. La variación en la concentración del colorante es un factor que afecta la intensidad de la luz que pasa por el medio de reacción para llegar a la superficie del catalizador. En consecuencia, evaluar el efecto de la concentración del colorante en el proceso fotocatalítico es de gran importancia. La influencia de la concentración inicial del RO84 sobre la actividad fotocatalítica del BiOCl se evaluó con concentraciones de 50 y 100 mg/L. Previo a los experimentos de degradación, se examinó la fotólisis del RO84 bajo luz solar (Figura 28; ◆), evidenciando que en ausencia del BiOCl no hubo una disminución notable en la concentración del colorante en solución.

En la Figura 26a se observa que el BiOCl bajo radiación solar alcanza una eficiencia de degradación aproximadamente del 98.6% y 95.4% del RO84 a un tiempo de reacción fotocatalítica de 120 min, a concentraciones iniciales de 50 (◆) y 100 mg/L (◆), de colorante en solución, respectivamente. En la Figura 26b, se muestra que la constante cinética de degradación del RO84 a 50 mg/L es de k_{app} de 0.0493 min^{-1} , tan solo 0.6 veces

mayor que la que se obtiene en la degradación del RO84 [100 mg/L], cuyo valor fue de 0.0303 min^{-1} .

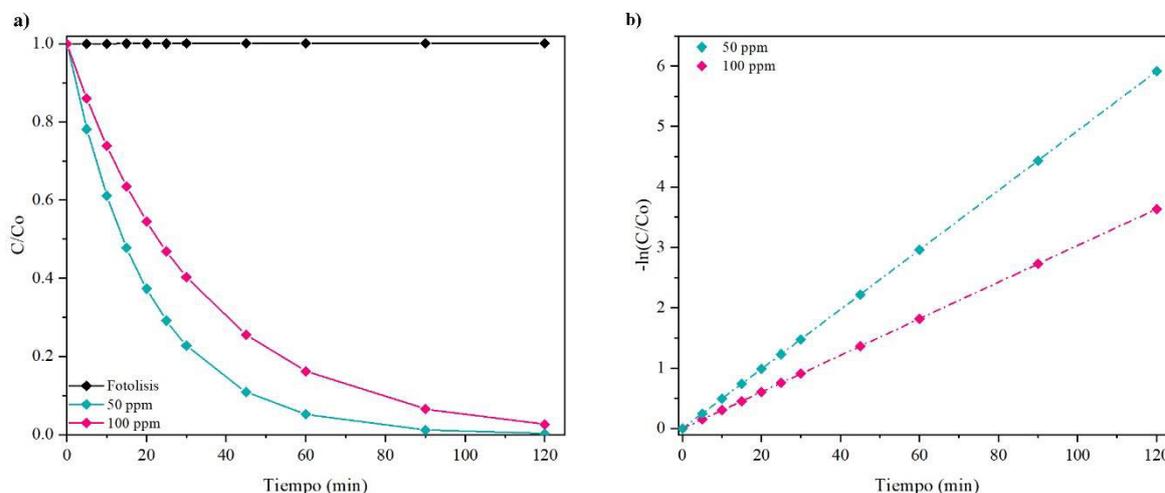


Figura 26. (a) Eficiencia y (b) cinética de fotocatalítica de degradación de RO84 [50 y 100 mg/L] bajo luz solar

La disminución en la cinética de fotodegradación del RO84, al aumentar la concentración inicial del colorante, se debe a que el grado de adsorción del colorante en superficie, depende en gran medida de la concentración inicial del colorante (como se muestra en la Figura 25); ya que a medida que se incrementa la concentración del colorante en solución, resulta un mayor número de moléculas adsorbidas en la superficie, provocando un déficit de sitios disponibles en superficie para interacción de los fotones del fotocatalizador, y por lo tanto menor especies reactivas de oxígeno generadas. A pesar de esto, el BiOCl con estructura de microesfera jerárquica presenta gran actividad en la degradación de soluciones con alta concentración del RO84.

4.6. Mecanismo fotocatalítico del BiOCl bajo radiación de luz solar

Con el fin de explorar el mecanismo de fotodegradación del RO84 bajo luz solar, se llevaron a cabo experimentos de captura de las especies reactivas involucradas en el proceso fotocatalítico, como el radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), huecos (h^+) y radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). En diversos trabajos se han reportado los compuestos químicos usados como

atrapadores [104-105], en este trabajo se usaron la 1,4 benzoquinona (p-BQ), el oxalato de amonio (OA) y el alcohol ter-butílico (T-BOH) como captadores del $O_2^{\cdot-}$, h^+ y $\bullet OH$, respectivamente.

Los experimentos de control con la adición de los diferentes atrapadores de radicales se llevaron a cabo para entender el papel que juega cada una de las especies reactivas en el mecanismo de fotodegradación. En la Figura 27 se muestra la actividad fotocatalítica del BiOCl en la degradación de RO84 en presencia de los diferentes atrapadores de radicales: p-BQ, OA y T-BOH a una concentración de 1 mmol/L.

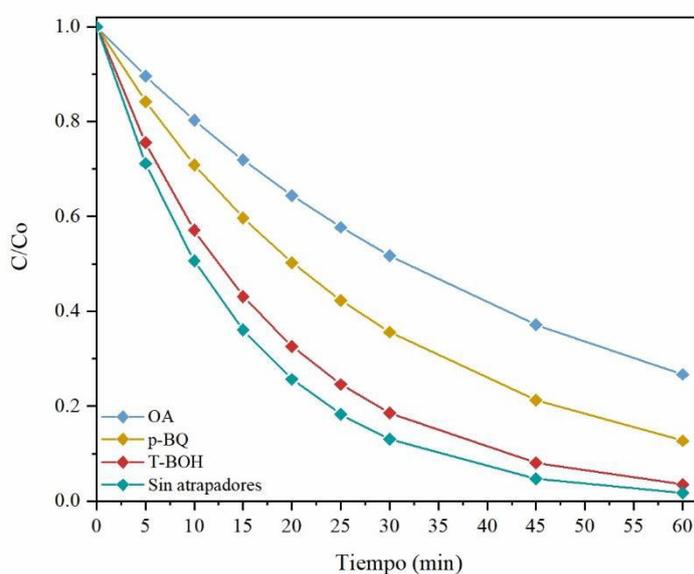


Figura 27. Captura de especies reactivas involucradas en la degradación fotocatalítica del RO84 bajo luz solar

En la Figura 27 se observa que cuando no se adiciona ningún agente atrapador, la tasa de fotodegradación del RO84 bajo la luz solar es aproximadamente del 99% en un tiempo de 60 min. Cuando se adicionó el OA y la p-BQ al sistema de reacción, la actividad fotocatalítica se vio notablemente afectada, reduciendo el porcentaje de degradación del RO84 lo que indica que la carga h^+ y el radical $O_2^{\cdot-}$ fotogenerados fueron las especies de oxidación más activas dentro del mecanismo de reacción fotocatalítico.

Por otro lado, la adición del T-BOH responsable de atrapar de los radicales $\bullet OH$, se observa que también previene la degradación del RO84, pero en menor proporción en comparación cuando se agregó el OA y la p-BQ. Con base en estos resultados se propone

el mecanismo de degradación fotocatalítica usando el BiOCl bajo luz solar, mostrado en el esquema de la Figura 28, donde se muestra la participación de cada una de la especies reactivas que se generan, además, se muestra el efecto de las vacancias de oxígeno en el mecanismo de fotodegradación ya que algunos trabajos reportan que la introducción de las vacancias de oxígeno con abundantes electrones localizados, son capaces de fortalecer la activación del oxígeno molecular (O_2) [100], lo que permite le generación de los especies reactivas de oxígeno: $O_2^{\bullet-}$ y $\bullet OOH$.

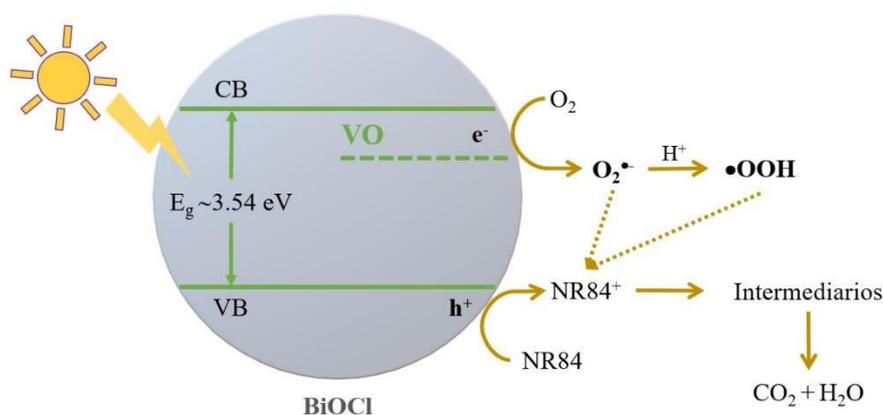


Figura 28. Diagrama esquemático del mecanismo de fotodegradación del RO84 con el BiOCl irradiado con luz solar

4.7. Degradación fotocatalítica del ACT en presencia de BiOCl bajo luz solar

Los pesticidas, colorantes orgánicos, fármacos, productos de cuidado/higiene personal e industriales, son ejemplo de contaminantes orgánicos emergentes (EOCs) [106-108], que no necesitan ser persistentes en el ambiente para causar efectos negativos, sino su alto consumo, deriva en la introducción continua en el medio ambiente, afectando negativamente la calidad de los ecosistemas acuáticos y la salud humana.

Con respecto a los ecosistemas acuáticos, las mezclas farmacéuticas suprimen el crecimiento de cianobacterias, aumentan la mortalidad de los peces, disminuyen la diversidad de plancton y el crecimiento de plantas acuáticas. Los productos farmacéuticos bioactivos y los productos para el cuidado personal en las aguas superficiales también

generan preocupaciones sobre los efectos en la salud humana, especialmente cuando se considera la exposición de por vida [111].

Con el fin de conocer si el BiOCl efectuaba la fotodegradación de los colorantes bajo luz solar por un proceso de sensibilización del colorante, como ocurre en algunos casos, o por su potencial fotocatalítico. En este trabajo se planteó usar un compuesto fármaco modelo. De esta manera, se evaluó la actividad fotocatalítica del BiOCl en la degradación del acetaminofén (ACT), que es una molécula que no presenta efecto de fotosensibilización al ser irradiada con luz visible.

El ACT es un fármaco antipirético y analgésico de uso común en humanos y animales, su estructura química se muestra en la Figura 29. Se ha reportado que de la dosis terapéutica, aproximadamente el 58-68% del ACT es excretado por el cuerpo, esta cantidad, a su vez llega a cuerpos de agua, originando un problema ambiental [112], ya que este compuesto se acumula muy fácilmente en el medio acuático. Por lo que el ACT es considerado como un microcontaminante emergente, debido a que se ha llegado a detectar concentraciones muy bajas (de orden de $\mu\text{g/L}$). Además, se ha demostrado efectos adversos en la salud humana y del medio ambiente. Por lo tanto, es necesario un tratamiento adecuado de aguas residuales que contiene ACT previo a su descarga al medio ambiente.

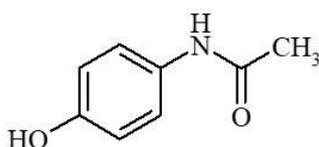


Figura 29. Estructura química del ACT

En la Figura 30 se muestra la eficiencia de degradación de ACT, empleando el BiOCl sintetizado como fotocatalizador bajo de luz solar, alcanzando a degradar el 96% de la concentración inicial del fármaco en solución, en un tiempo de reacción de 120 min. La constante cinética de degradación fue de 0.0287 min^{-1} . Con los resultados obtenidos en la degradación del colorante, RO84 y el fármaco (ACT) se puede concluir que el BiOCl sintetizado presenta gran actividad fotocatalítica ante la degradación de compuestos complejos. Esto se puede atribuir a que la síntesis solvotermal (asistido con metanol como solvente) permite la obtención un BiOCl con morfología tipo esféricas de estructura

jerárquica que proporciona un área de superficie extensa, en donde se inicia el proceso fotocatalítico por la adsorción de los POPs o EOCs en la superficie.

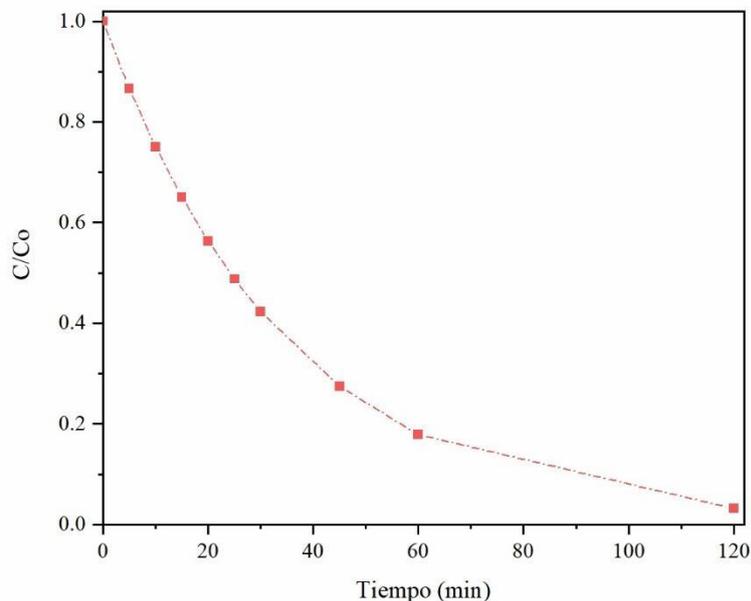


Figura 30. Eficiencia de degradación fotocatalítica de ACT empleando el BiOCl sintetizado

4.8. Evaluación de costo de síntesis BiOCl.

Para la evaluación de costo total de síntesis del BiOCl-M se incluyen elementos de costo de electricidad, para el funcionamiento del horno (Horno de protocolo avanzado Heratherm, Modelo OMH100) empleado para llevar a cabo la reacción solvotermal. Además, se considera los costos de productos químicos empleados durante la reacción. El costo total de síntesis se calculó de la siguiente forma:

$$\text{Costo de síntesis} \left(\frac{\$}{g} \right) = Aa + Bb + Cc + Dd + Ee + Ff + Gg \quad (15)$$

Donde, las variables representadas por a , b , c , d , e y f , es la cantidad empleada de cada uno de los reactivos de electricidad por g de BiOCl sintetizado. Los datos económicos (costos de electricidad y reactivos) se muestra en la Tabla 12 y la ecuación (15).

Tabla 12. Datos económicos usados para la evaluación de costos

Variable	Costos Directos	Precio	Consumo
A	Electricidad	3.011 \$/ kWh	4.296 kWh
B	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O-SA	970 \$/ 100g	2.475 g
	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O-J	415 \$/ 100g	
C	KCl	627.89 \$/ 250g	0.376 g
D	C ₆ H ₈ O ₇	190 \$/ 100g	0.967 g
E	CH ₃ OH	491 \$/ L	0.03 L
F	CH ₃ CH ₂ OH	1450 \$/ 4L	0.1 L
G	H ₂ O destilada	250 \$/ 20 L	0.3 L

El costo total para la síntesis de 1g de BiOCl, resultó de \$84.5, cuando se usa la sal de nitrato de bismuto, marca Sigma Aldrich (SA), mientras, que al usar la sal de marca Jalmek (J) el costo de la síntesis se redujo en un 18%, (\$70 por g de BiOCl). Por lo tanto, es importante resaltar que la síntesis de menor costo permite obtener materiales con estructura jerárquica 3D, mayor área superficial y crecimiento preferente de planos cristalinos con alta actividad fotocatalítica.

Al comparar el costo del BiOCl sintetizado, con el del fotocatalizador referente comercial, el TiO₂-P25, cuyo costo promedio se encuentra alrededor de 57.2 \$/g, se observa que la síntesis del BiOCl resulta ser 0.2 veces más costosa, con respecto al TiO₂. Sin embargo, el uso del BiOCl en el proceso fotocatalítico presenta diversas ventajas sobre el TiO₂-P25, ya que el BiOCl es fotosensible a la luz natural (recurso inagotable y sin costo alguno) demostrando gran actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes y fármacos; mientras, que el TiO₂ solo se fotoactiva bajo iluminación de luz ultravioleta. Además, el BiOCl sintetizado presentó rápida precipitación, lo cual ayuda a la fácil recuperación del material.

5. CONCLUSIONES

- La síntesis del BiOCl mediante el método solvotermal generó una estructura jerárquica, obteniendo microesferas construidas a partir del auto ensamblaje de nanohojas interconectadas entre sí, proporcionando un área superficial de 41.4 m²/g. Además, mediante las técnicas de caracterización, como XPS y PL se observó que defectos de superficie en el material sintetizado, como las vacancias de oxígeno, proporcionaron alta actividad fotocatalítica bajo luz solar. Lo anterior, debido a que se forman estados localizados que capturan electrones fotogenerados y que participa en un nuevo proceso de fotoexcitación.
- Los resultados obtenidos de la degradación del RO84, exhibieron al BiOCl de estructura jerárquica como un fotocatalizador eficiente bajo la activación de luz solar, alcanzando a degradar cerca del 96% del RO84 (20 mg/L) a los 60 min, y una cinética de degradación 6.1 veces mayor comparado con la cinética bajo la radiación UV. Así mismo, cuando se incrementó la concentración de RO84 a 50 y 100 mg/L la eficiencia de degradación se mantiene en un rango de 95 a 98% a 120 min.
- El proceso de degradación del RO84 se llevó a cabo mediante la activación del BiOCl bajo luz UV y solar, esta última, tiene gran ventaja debido a que es un recurso gratis e inagotable. Además, es importante mencionar que no es por el proceso de fotosensibilización del colorante, como en algunos trabajos reportan que se lleva a cabo la fotodegradación de compuestos bajo luz solar. Lo anterior se dedujo por la prueba de degradación del ACT (molécula que no puede ser excitada bajo luz solar) la cual permite alcanzar una degradación cercana al 96% de la concentración inicial del fármaco en solución.
- Además, mediante los experimentos realizados con los agentes captadores o atrapadores de radicales, se determinó que las especies reactivas de oxígeno que mayor participación tienen en el mecanismo de fotodegradación son el radical superóxido (O₂^{•-}) y la carga fotogenerada (h⁺), con lo cual se obtuvieron eficiencias de fotodegradación mayores al 96% para compuestos con estructura compleja, como es el RO84 y el ACT.

TRABAJO A FUTURO

A manera de trabajo futuro, se propone complementar la investigación con:

- El seguimiento de los compuestos producidos durante la degradación del colorante RO84, mediante análisis de HPLC y TOC, con la finalidad de determinar que los productos generados no sean de mayor toxicidad que el RO84.
- Análisis de estabilidad o foto-corrosión del material sintetizado una vez expuesto a la iluminación a la luz natural.
- Probar con aguas contaminadas reales. Todos estos puntos con la finalidad de tener suficiente información para darle una aplicación práctica en el campo de remediación ambiental.
- Además aplicar el material en procesos de foto-electroquímica, foto-reducción de CO₂ y en el campo energético.

ACTIVIDADES Y PRODUCTOS GENERADOS

PUBLICACIONES EN REVISTA INDEXADAS

- * **Lorena N. Mendez-Alvarado**, Rosalba Fuentes-Ramirez, Juan M. Peralta-Hernández, Prospects for the application of nanostructures of bismuth oxychloride (BiOCl) towards the degradation of dyes in aqueous solution, “Sustainable nanotechnology for Environmental Remediation” (Enviado).
- * Oscar M. Rodríguez-Narvaez, Jose L. Nava, Daniel A. Medina-Orendain, **Lorena N. Mendez-Alvarado**, Functionalized green Carbon-based nanomaterials for use in advanced oxidation processes, “Sustainable nanotechnology for Environmental Remediation” (Enviado).
- * **Lorena N. Mendez-Alvarado**, Adriana Medina-Ramirez, J. Manriquez, Ricardo Navarro-Mendoza, Rosalba Fuentes-Ramirez, Juan M. Peralta-Hernández (2020), Synthesis of microspherical structures of bismuth oxychloride (BiOCl) towards the degradation of reactive orange 84 dye with sunlight, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 114, 105086 (ISSN: 1369-8001).

PARTICIPACIONES SELECTAS EN CONGRESOS

- * **Lorena Nayeli Méndez Alvarado**, Juan Manuel Peralta Hernández, Adriana Medina Ramírez, Rosalba Fuentes Ramírez., “Estudio de la actividad fotocatalítica del BiOCl bajo iluminación UV y solar para la degradación de colorantes”, 7° *Encuentro Anual de Estudiantes: Investigación e Innovación en la DCNE* (Guanajuato, Gto., 28-30 octubre de 2020). Presentación oral. ***Obteniendo el premio al mejor trabajo en la categoría Doctorado.***

- * Juan Manuel Peralta Hernández, **Lorena Nayeli Méndez Alvarado**, Adriana Medina Ramírez, Ricardo Navarro Mendoza, Rosalba Fuentes Ramírez., “Application of Bismuth oxychlorides for photodegradation of azo dyes”, *XXVIII International Materials Reserach Congress*, (Cancún, Quintana Roo, 18-23 agosto de 2019). Presentación cartel.
- * **Lorena Nayeli Méndez Alvarado**, Juan Manuel Peralta Hernández, Diana Nelly Contreras Zarazúa, Adriana Medina Ramírez, Rosalba Fuentes Ramírez., “Degradación fotocatalítica de naranja de metilo usando como fotocatalizador el oxiclورو de bismuto (BiOCl)”, *XL Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química* (Huatulco, Oaxaca, 7-10 mayo de 2019). Presentación cartel.
- * **Lorena Nayeli Méndez Alvarado**, Juan Manríquez Rocha, Ignacio René Galindo Esquivel, David Contreras López, Rosalba Fuentes Ramírez., “Evaluación de la degradación foto-asistida del naranja II empleando electrodos compuestos de TiO₂-Carbón vulcán XC72R”, *XXXIX Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química* (San José del Cabo, Baja California Sur, 1-4 mayo de 2018). (ISBN:978-607-95593-6-6). Presentación Cartel.

FORMACIÓN DE RECURSOS HUMANOS

- * Miguel Ángel Rivera Flores, Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, “Oxidación fotocatalítica de Naranja II usando TiO₂ modificado con materiales grafiticos y semiconductor”, 2019.

PRESENTACIONES

- * **Conferencia:** “Principales técnicas de caracterización de materiales y análisis de resultados”, en el Instituto Tecnológico de Tepic, Depto. Ing. Química y Bioquímica, Lorena Nayeli Méndez Alvarado, octubre 2020.

- * **Seminario:** “Degradación fotocatalítica del Naranja reactivo 84 y acetaminofén bajo radiación solar en presencia de BiOCl”, en Departamento de Ingeniería Química (UG) , Lorena Nayeli Méndez Alvarado, febrero 2020.

IMPARTICIÓN DE CURSOS

- * Fisicoquímica II, Agosto – diciembre 2019
- * Laboratorio de Ingeniería Química, Agosto – diciembre 2018

REFERENCIAS

- [1] J. Karpińska and U. Kotowska, “Removal of organic pollution in the water environmental,” *Water*, vol. 11, no. 10, pp. 1–7, 2019.
- [2] J. G. Tundisi, T. Matsumura-Tundisi, V. S. Ciminelli, and F. A. Barbosa, “Water availability, water quality water governance: The future ahead,” in *IAHS-AISH Hydrological Sciences and Water Security: Past, Present and Future*, 2015, vol. 366, no. June 2014, pp. 75–79.
- [3] Z. Sha, H. S. O. Chan, and J. Wu, “Ag₂CO₃/UiO-66(Zr) composite with enhanced visible-light promoted photocatalytic activity for dye degradation,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 299, pp. 132–140, 2015.
- [4] Y. Pi *et al.*, “Adsorptive and photocatalytic removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) in water by metal-organic frameworks (MOFs),” *Chem. Eng. J.*, vol. 337, no. November 2017, pp. 351–371, 2018.
- [5] M. Cheng *et al.*, “Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 284, pp. 582–598, 2016.
- [6] J. Zhang and Y. Nosaka, “Mechanism of the OH radical generation in photocatalysis with TiO₂ of different crystalline types,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 20, pp. 10824–10832, 2014.
- [7] P. Ribao, J. Corredor, M. J. Rivero, and I. Ortiz, “Role of reactive oxygen species on the activity of noble metal-doped TiO₂ photocatalysts,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 372, no. May 2018, pp. 45–51, 2019.
- [8] J. M. Monteagudo, A. Durán, M. R. Martínez, and I. San Martín, “Effect of reduced graphene oxide load into TiO₂ P25 on the generation of reactive oxygen species in a solar photocatalytic reactor. Application to antipyrine degradation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 380, no. August 2019, p. 122410, 2020.
- [9] D. Sun, T. Wang, Y. Xu, R. Li, and T. Sato, “Hierarchical bismuth oxychlorides constructed by porous nanosheets: Preparation, growth mechanism, and application in photocatalysis,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 31, pp. 666–677, 2015.
- [10] U. Water, “Informe mundial sobre el desarrollo de los Recursos Hídricos de las Naciones

- Unidas 2017,” 2017.
- [11] C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, “A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. July 2016, pp. 536–551, 2018.
- [12] B. Sun *et al.*, “Recent advances in the removal of persistent organic pollutants (POPs) using multifunctional materials: a review,” *Environ. Pollut.*, vol. 265, p. 114908, 2020.
- [13] M. A. Rauf, M. A. Meetani, and S. Hisaindee, “An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals,” *Desalination*, vol. 276, no. 1–3, pp. 13–27, 2011.
- [14] S. Samsami, M. Mohamadi, M. H. Sarrafzadeh, E. R. Rene, and M. Firoozbahr, “Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 143, pp. 138–163, 2020.
- [15] V. J. P. Vilar, L. X. Pinho, A. M. A. Pintor, and R. A. R. Boaventura, “Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes,” *Sol. Energy*, vol. 85, no. 9, pp. 1927–1934, 2011.
- [16] P. V. Nidheesh, M. Zhou, and M. A. Oturan, “An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes,” *Chemosphere*, vol. 197, pp. 210–227, 2018.
- [17] M. A. Hassaan and A. El Nemr, “Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review,” *Am. J. Environ. Sci. Eng.*, vol. 1, no. 3, pp. 64–67, 2017.
- [18] H. Anwer, A. Mahmood, J. Lee, K. H. Kim, J. W. Park, and A. C. K. Yip, “Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: Opportunities and challenges,” *Nano Res.*, vol. 12, no. 5, pp. 955–972, 2019.
- [19] Z. Carmen and S. Daniela, “Textile Organic Dyes – Characteristics , Polluting Effects and Separation / Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview,” in *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*, 2012, pp. 55–86.
- [20] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, and A. Posyniak, “Science of the Total Environment Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems : A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 717, p. 137222, 2020.
- [21] S. Gürses, A.; Açıkıldız, M.; GüneşM, K.; Gürses, *Dyes and Pigments*. 2016.
- [22] R. Saravanan *et al.*, “Mechanochemical synthesis of Ag/TiO₂ for photocatalytic methyl

- orange degradation and hydrogen production,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 120, pp. 339–347, Nov. 2018.
- [23] M. Berradi *et al.*, “Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs,” *Heliyon*, vol. 5, no. 11, p. e02711, 2019.
- [24] E. Yuksel, M. Eyvaz, and E. Gurbulak, “Electrochemical Treatment of Colour Index Reactive Orange 84 and Textile Wastewater by Using Stainless Steel and Iron Electrodes,” *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 32, no. 1, pp. 60–68, 2013.
- [25] J. Liu, S. Zhang, and H. Zhao, “Fabricating visible-light photoactive 3D flower-like BiOCl nanostructures via a one-step solution chemistry method at room temperature,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 479, pp. 247–252, Jun. 2019.
- [26] D. Chatterjee, V. R. Patnam, A. Sikdar, P. Joshi, R. Misra, and N. N. Rao, “Kinetics of the decoloration of reactive dyes over visible light-irradiated TiO₂ semiconductor photocatalyst,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 156, no. 1–3, pp. 435–441, 2008.
- [27] N. N. Rao and S. Dube, “Photocatalytic degradation of Reactive Orange 84 (RO 84) in dye-house effluent using single pass reactor,” *Recent Adv. Basic Appl. Asp. Ind. Catal.*, vol. 113, pp. 1045–1050, 1998.
- [28] P. K. Sane, S. Tambat, S. Sontakke, and P. Nemade, “Visible light removal of reactive dyes using CeO₂ synthesized by precipitation,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 4476–4489, 2018.
- [29] E. RA, “Advances in Photo-catalytic Materials for Environmental Applications,” *Res. Rev. J. Mater. Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 26–50, 2016.
- [30] P. T. Lum, K. Y. Foo, N. A. Zakaria, and P. Palaniandy, “Ash based nanocomposites for photocatalytic degradation of textile dye pollutants: A review,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 241, no. March 2019, p. 122405, 2020.
- [31] H. Ren, P. Koshy, W. F. Chen, S. Qi, and C. C. Sorrell, “Photocatalytic materials and technologies for air purification,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 325, pp. 340–366, 2017.
- [32] A. Mishra, A. Mehta, and S. Basu, “Clay supported TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of environmental pollutants: A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 5, pp. 6088–6107, 2018.
- [33] S. Lee and S. Park, “TiO₂ photocatalyst for water treatment applications,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, pp. 1761–1769, 2013.
- [34] X. Pan, M.-Q. Yang, X. Fu, N. Zhang, and Y.-J. Xu, “Defective TiO₂ with oxygen

- vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications †,” *Nanoscale*, vol. 5, pp. 3601–3614, 2013.
- [35] C. Moon, H.-J. Park, Y.-H. Choi, E.-M. Park, V. Castranova, and J. L. Kang, “Pulmonary inflammation after intraperitoneal administration of ultrafine titanium dioxide (TiO₂) at rest or in lungs primed with lipopolysaccharide,” *J. Toxicol. Environ. Health. A*, vol. 73, no. 5, pp. 396–409, 2010.
- [36] M. Shakeel, F. Jabeen, S. Shabbir, M. S. Asghar, M. S. Khan, and A. S. Chaudhry, “Toxicity of Nano-Titanium Dioxide (TiO₂-NP) Through Various Routes of Exposure: a Review,” *Biol. Trace Elem. Res.*, vol. 172, no. 1, pp. 1–36, 2016.
- [37] Å. Gustafsson, E. Lindstedt, L. S. Elfsmark, and A. Bucht, “Lung exposure of titanium dioxide nanoparticles induces innate immune activation and long-lasting lymphocyte response in the Dark Agouti rat,” *J. Immunotoxicol.*, vol. 8, no. 2, pp. 111–21, 2011.
- [38] M. Scuri *et al.*, “Effects of titanium dioxide nanoparticle exposure on neuroimmune responses in rat airways,” *J. Toxicol. Environ. Health. A*, vol. 73, no. 20, pp. 1353–69, 2010.
- [39] T. M. Sager and V. Castranova, “Surface area of particle administered versus mass in determining the pulmonary toxicity of ultrafine and fine carbon black: comparison to ultrafine titanium dioxide,” *Part. Fibre Toxicol.*, vol. 6, p. 15, 2009.
- [40] J. Wu *et al.*, “Toxicity and penetration of TiO₂ nanoparticles in hairless mice and porcine skin after subchronic dermal exposure,” *Toxicol. Lett.*, vol. 191, no. 1, pp. 1–8, 2009.
- [41] N. Sadrieh, A. M. Wokovich, N. V. Gopee, and J. Zheng, “Lack of Significant Dermal Penetration of Titanium Dioxide (TiO₂) from Sunscreen Formulations containing Nano- and Sub-Micron- Size TiO₂ Particles,” *Toxicol. Sci.*, no. 301, pp. 1–36, 2010.
- [42] C. O. Hendren, X. Mesnard, J. Dröge, and M. R. Wiesner, “Estimating production data for five engineered nanomaterials as a basis for exposure assessment,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 7, pp. 2562–2569, 2011.
- [43] S. Silva, J. M. P. Ferreira de Oliveira, M. C. Dias, A. M. S. Silva, and C. Santos, “Antioxidant mechanisms to counteract TiO₂-nanoparticles toxicity in wheat leaves and roots are organ dependent,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 380, no. July, p. 120889, 2019.
- [44] S. Chavan, V. Sarangdhar, and V. Nandanathangam, “Toxicological effects of TiO₂ nanoparticles on plant growth promoting soil bacteria,” *Emerg. Contam.*, vol. 6, pp. 87–92, 2020.

- [45] X. Li, J. Xie, C. Jiang, J. Yu, and P. Zhang, *Review on design and evaluation of environmental photocatalysts*, vol. 12, no. 5. 2018.
- [46] L. Zhang, W. Wang, S. Sun, D. Jiang, and E. Gao, "Selective transport of electron and hole among {001} and {110} facets of BiOCl for pure water splitting," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 162, pp. 470–474, 2015.
- [47] X. Meng and Z. Zhang, "Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2016.
- [48] R. He, D. Xu, B. Cheng, J. Yu, and W. Ho, "Review on nanoscale Bi-based photocatalysts," *Nanoscale Horizons*, vol. 3, no. 5, pp. 464–504, 2018.
- [49] Z. Ni, Y. Sun, Y. Zhang, and F. Dong, "Fabrication, modification and application of (BiO)₂CO₃-based photocatalysts: A review," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 365, pp. 314–335, 2016.
- [50] Y. Na, Y. Kim, D. Won, D. Pradhan, and Y. Sohn, "Adsorption / photocatalytic performances of hierarchical flowerlike BiOBr_xCl_{1-x} nanostructures for methyl orange , Rhodamine B and methylene blue," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 27, pp. 181–190, 2014.
- [51] A. Sivakumar, B. Murugesan, A. Loganathan, and P. Sivakumar, "A review on decolourisation of dyes by photodegradation using various bismuth catalysts," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, no. 5, pp. 2300–2306, 2014.
- [52] Z. Wu, W. Luo, H. Zhang, and Y. Jia, "Strong pyro-catalysis of shape-controllable bismuth oxychloride nanomaterial for wastewater remediation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 513, no. January, p. 145630, 2020.
- [53] A. M. Ganose, M. Cu, K. T. Butler, A. Walsh, and D. O. Scanlon, "Interplay of Orbital and Relativistic Effects in Bismuth Oxyhalides: BiOF, BiOCl, BiOBr, and BiOI," *Chem. Mater.*, vol. 28, pp. 1980–1984, 2016.
- [54] K. E. Ahmed, D. H. Kuo, and L. W. Duresa, "Synthesis and characterizations of BiOCl nanosheets with controlled particle growth for efficient organic dyes degradation," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 83, pp. 200–207, 2020.
- [55] W.-W. Liu and R.-F. Peng, "Recent advances of bismuth oxychloride photocatalytic material: Property, preparation and performance enhancement," *J. Electron. Sci. Technol.*, no. February, p. 100020, 2020.
- [56] L. Ding, R. Wei, H. Chen, J. Hu, and J. Li, "Controllable synthesis of highly active BiOCl

- hierarchical microsphere self-assembled by nanosheets with tunable thickness,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 172–173, pp. 91–99, 2015.
- [57] Z. Cui, L. Mi, and D. Zeng, “Oriented attachment growth of BiOCl nanosheets with exposed { 1 1 0 } facets and photocatalytic activity of the hierarchical nanostructures,” *J. Alloys Compd.*, vol. 549, pp. 70–76, 2013.
- [58] S. Wu *et al.*, “Hydroxyl-Dependent Evolution of Oxygen Vacancies Enables the Regeneration of BiOCl Photocatalyst,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 19, pp. 16620–16626, 2017.
- [59] Q. Wang *et al.*, “Oxygen vacancy-rich ultrathin sulfur-doped bismuth oxybromide nanosheet as a highly efficient visible-light responsive photocatalyst for environmental remediation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 360, no. September 2018, pp. 838–847, 2019.
- [60] J. Sun *et al.*, “Ultrasound-assisted synthesis of a feathery-shaped BiOCl with abundant oxygen vacancies and efficient visible-light photoactivity,” *New J. Chem.*, vol. 42, no. 24, pp. 19571–19577, 2018.
- [61] R. Shen, C. Jiang, Q. Xiang, J. Xie, and X. Li, “Surface and interface engineering of hierarchical photocatalysts,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 471, pp. 43–87, 2019.
- [62] T. Xiong, F. Dong, and Z. Wu, “Enhanced extrinsic absorption promotes the visible light photocatalytic activity of wide band-gap (BiO)₂CO₃ hierarchical structure,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 99, pp. 56307–56312, 2014.
- [63] H. Lee *et al.*, “Activation of Persulfates by Graphitized Nanodiamonds for Removal of Organic Compounds,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 18, pp. 10134–10142, Sep. 2016.
- [64] D. Nunes *et al.*, “Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures,” in *Metal Oxide Nanostructures*, 2019, pp. 21–57.
- [65] K. Byrappa and M. Yoshimura, *Handbook of hydrothermal technology A technology for crystal growth and materials processing*. 2001.
- [66] X. Gao, Q. Guo, G. Tang, W. Zhu, and Y. Luo, “Controllable synthesis of solar-light-driven BiOCl nanostructures for highly efficient photocatalytic degradation of carbamazepine,” *J. Solid State Chem.*, vol. 277, pp. 133–138, Sep. 2019.
- [67] X. Qin, H. Cheng, W. Wang, B. Huang, X. Zhang, and Y. Dai, “Three dimensional BiOX (X=Cl, Br and I) hierarchical architectures: Facile ionic liquid-assisted solvothermal synthesis and photocatalysis towards organic dye degradation,” *Mater. Lett.*, vol. 100, pp.

- 285–288, 2013.
- [68] J. Di *et al.*, “Defect engineering in atomically-thin bismuth oxychloride towards photocatalytic oxygen evolution,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 27, pp. 14144–14151, 2017.
- [69] R. B. Arthur, J. L. Bonin, L. P. Ardill, E. J. Rourk, H. H. Patterson, and E. A. Stemmler, “Photocatalytic degradation of ibuprofen over BiOCl nanosheets with identification of intermediates,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 358, no. June, pp. 1–9, 2018.
- [70] K. Natarajan, H. C. Bajaj, and R. J. Tayade, “Photocatalytic efficiency of bismuth oxyhalide (Br, Cl and I) nanoplates for RhB dye degradation under LED irradiation,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 34, pp. 146–156, 2016.
- [71] L. Ding *et al.*, “Synthesis and photocatalytic activity of porous bismuth oxychloride hexagonal prisms,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 5, pp. 994–997, 2016.
- [72] J. Song, Q. Fan, W. Zhu, R. Wang, and Z. Dong, “Preparation of BiOCl with high specific surface area and excellent visible light photocatalytic activity,” *Mater. Lett.*, vol. 165, pp. 14–18, 2016.
- [73] K. Li *et al.*, “Controllable synthesis of {001} facet dependent foursquare BiOCl nanosheets: A high efficiency photocatalyst for degradation of methyl orange,” *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 238–249, 2017.
- [74] X. Wang *et al.*, “Rapid synthesis of BiOCl graded microspheres with highly exposed (110) facets and oxygen vacancies at room temperature to enhance visible light photocatalytic activity,” *Catal. Commun.*, vol. 130, no. July, p. 105769, 2019.
- [75] H. Liu, J. Huang, J. Chen, J. Zhong, J. Li, and D. Ma, “Influence of different solvents on the preparation and photocatalytic property of BiOCl toward decontamination of phenol and perfluorooctanoic acid,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 748, no. January, 2020.
- [76] C. Yang, J. Zhong, J. Li, S. Huang, and R. Duan, “In-situ construction of flower-like BiOBr/BiOCl heterojunctions assembled by thin sheets using an ionic liquid,” *Mater. Lett.*, vol. 259, p. 126766, 2020.
- [77] B. R. Babu, a K. Parande, S. Raghu, and T. P. Kumar, “Cotton Textile Processing : Waste Generation and Effluent Treatment,” *J. Cotton Sci.*, vol. 153, no. 11:141, pp. 141–153, 2007.
- [78] R. G. Saratale *et al.*, “Decolorization and detoxification of sulfonated azo dye C.I. Remazol Red and textile effluent by isolated *Lysinibacillus* sp. RGS,” *J. Biosci. Bioeng.*,

- vol. 115, no. 6, pp. 658–667, 2013.
- [79] E. Baldev, D. MubarakAli, A. Ilavarasi, D. Pandiaraj, K. A. S. S. Ishack, and N. Thajuddin, “Degradation of synthetic dye, Rhodamine B to environmentally non-toxic products using microalgae,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 105, pp. 207–214, 2013.
- [80] F. Cao *et al.*, “BiOCl hierarchical nanoflowers with superior mixed-dye photodegradation activity,” *Chem. Lett.*, vol. 44, no. 10, pp. 1306–1308, 2015.
- [81] L. Wang, Z. Li, J. Chen, Y. Huang, H. Zhang, and H. Qiu, “Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange by porous graphene/ZnO nanocomposite,” *Environ. Pollut.*, vol. 249, pp. 801–811, 2019.
- [82] S. Dong *et al.*, “Effects of pH value and hydrothermal treatment on the microstructure and natural-sunlight photocatalytic performance of ZnSn(OH)₆ photocatalyst,” *J. Alloys Compd.*, vol. 810, p. 151955, 2019.
- [83] S. Dong *et al.*, “Crystal structure and photocatalytic properties of perovskite MSn(OH)₆ (M=Cu and Zn) composites with d10-d10 configuration,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 463, pp. 659–667, 2019.
- [84] M. A. Henderson and M. Shen, “Electron-Scavenging Chemistry of Benzoquinone on TiO₂ (110),” *Top. Catal.*, vol. 60, no. 6–7, pp. 440–445, 2017.
- [85] K. S. W. Sing *et al.*, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1984.
- [86] A. Abulizi *et al.*, “Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 4, no. 3, pp. 6426–6432, 2013.
- [87] D. Ljubas, G. Smoljanić, and H. Juretić, “Degradation of Methyl Orange and Congo Red dyes by using TiO₂ nanoparticles activated by the solar and the solar-like radiation,” *J. Environ. Manage.*, vol. 161, pp. 83–91, 2015.
- [88] C. H. Nguyen, C. C. Fu, and R. S. Juang, “Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways,” *J. Clean. Prod.*, vol. 202, pp. 413–427, 2018.
- [89] B. Zielińska, J. Grzechulska, B. Grzmil, and A. W. Morawski, “Photocatalytic degradation of Reactive Black 5. A comparison between TiO₂-Tytanpol A11 and TiO₂-Degussa P25 photocatalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 35, no. 1, p. L1, 2001.
- [90] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, “TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo

- dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 49, no. 1, pp. 1–14, 2004.
- [91] S. Mohammadzadeh, M. E. Olya, A. M. Arabi, A. Shariati, and M. R. Khosravi Nikou, “Synthesis, characterization and application of ZnO-Ag as a nanophotocatalyst for organic compounds degradation, mechanism and economic study,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 35, pp. 194–207, 2015.
- [92] C. C. Fu, R. S. Juang, M. M. Huq, and C. Te Hsieh, “Enhanced adsorption and photodegradation of phenol in aqueous suspensions of titania/graphene oxide composite catalysts,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 67, pp. 338–345, 2016.
- [93] M. Li *et al.*, “Unprecedented Eighteen-Faceted BiOCl with a Ternary Facet Junction Boosting Cascade Charge Flow and Photo-redox,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 58, no. 28, pp. 9517–9521, 2019.
- [94] H. Zhao, X. Liu, Y. Dong, Y. Xia, H. Wang, and X. Zhu, “Fabrication of a Z-Scheme {001}/{110} Facet Heterojunction in BiOCl to Promote Spatial Charge Separation,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 28, pp. 31532–31541, 2020.
- [95] M. Faraldos and C. Goberna, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. Madrid, 2011.
- [96] A. Medina Ramirez, B. Ruiz Camacho, M. Villicaña Aguilera, I. R. Galindo Esquivel, and J. J. Ramírez-Minguela, “Effect of different zeolite as Pt supports for methanol oxidation reaction,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 456, no. June, pp. 204–214, 2018.
- [97] S. Zhang, G. Zhang, S. Yu, X. Chen, and X. Zhang, “Efficient photocatalytic removal of contaminant by Bi₃Nb_xTa_{1-x}O₇ nanoparticles under visible light irradiation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 46, pp. 20029–20035, 2009.
- [98] L. Armelao, G. Bottaro, C. MacCato, and E. Tondello, “Bismuth oxychloride nanoflakes: Interplay between composition-structure and optical properties,” *Dalt. Trans.*, vol. 41, no. 18, pp. 5480–5485, 2012.
- [99] L. Zhao, X. Zhang, C. Fan, Z. Liang, and P. Han, “First-principles study on the structural, electronic and optical properties of BiO X (X = ¼ Cl, Br, I) crystals,” *Phys. B Phys. Condens. Matter*, vol. 407, no. 17, pp. 3364–3370, 2012.
- [100] H. Li, J. Li, Z. Ai, F. Jia, and L. Zhang, “Oxygen Vacancy-Mediated Photocatalysis of BiOCl: Reactivity, Selectivity, and Perspectives,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 57, no. 1, pp. 122–138, 2018.

- [101] A. Mills, M. Farid, J. R. Selman, and S. Al-Hallaj, "Thermal conductivity enhancement of phase change materials using a graphite matrix," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 26, no. 14–15, pp. 1652–1661, 2006.
- [102] F. Espinola-Portilla, R. Navarro-Mendoza, S. Gutiérrez-Granados, U. Morales-Muñoz, E. Brillas-Coso, and J. M. Peralta-Hernández, "A simple process for the deposition of TiO₂ onto BDD by electrophoresis and its application to the photoelectrocatalysis of Acid Blue 80 dye," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 802, no. August, pp. 57–63, 2017.
- [103] A. C. Mera Benavides, "Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de BiOX (X= F, Cl, Br, I) nanoestructurados para el tratamiento de riles de la industria vitivinícola," 2014.
- [104] T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, and S. Sugihara, "Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 42, no. 4, pp. 403–409, 2003.
- [105] X. Chen, L. Liu, P. Y. Yu, and S. S. Mao, "Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals," *Science (80-.)*, vol. 331, no. 6018, pp. 746–750, 2011.
- [106] L. Wang, Z. Li, J. Chen, Y. Huang, H. Zhang, and H. Qiu, "Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange by porous graphene/ZnO nanocomposite," *Environ. Pollut.*, vol. 249, pp. 801–811, 2019.
- [107] S. Dong *et al.*, "Crystal structure and photocatalytic properties of perovskite M₂Sn(OH)₆ (M = Cu and Zn) composites with d¹⁰-d¹⁰ configuration," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 463, no. June 2018, pp. 659–667, 2019.
- [108] N. Delgado, A. Capparelli, A. Navarro, and D. Marino, "Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium," *J. Environ. Manage.*, vol. 236, pp. 301–308, 2019.
- [109] T. Rasheed, M. Adeel, F. Nabeel, M. Bilal, and H. M. N. Iqbal, "TiO₂/SiO₂ decorated carbon nanostructured materials as a multifunctional platform for emerging pollutants removal," *Sci. Total Environ.*, vol. 688, pp. 299–311, 2019.
- [110] S. Rojas and P. Horcajada, "Metal-Organic Frameworks for the Removal of Emerging Organic Contaminants in Water," *Chem. Rev.*, 2020.
- [111] D. Reinhold, S. Vishwanathan, J. J. Park, D. Oh, and F. Michael Saunders, "Assessment of plant-driven removal of emerging organic pollutants by duckweed," *Chemosphere*, vol. 80, no. 7, pp. 687–692, 2010.

- [112] A. H. Cheshme Khavar, G. Moussavi, A. R. Mahjoub, R. Luque, D. Rodríguez-Padrón, and M. Sattari, “Enhanced visible light photocatalytic degradation of acetaminophen with Ag₂S-ZnO@rGO core-shell microsphere as a novel catalyst: Catalyst preparation and characterization and mechanistic catalytic experiments,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 229, no. May, p. 115803, 2019.