

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**SÍNTESIS y CARACTERIZACIÓN DE OXISULFUROS M_2OS_2 (M = Bi y Sb) Y
MOS (M = Zr y Zn) CON APLICACIÓN EN PROCESOS FOTOCATALÍTICOS Y
FOTOELECTROQUÍMICOS, PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES
ORGÁNICOS Y LA GENERACIÓN DE FUENTES ALTERNAS DE ENERGÍA**

POR

LOURDES ARELY MATA ALVAREZ

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

JUNIO DE 2023

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE OXISULFUROS M_2OS_2 (M = Bi y Sb) Y MOS (M = Zr y Zn) CON APLICACIÓN EN PROCESOS FOTOCATALÍTICOS Y FOTOELECTROQUÍMICOS, PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS Y LA GENERACIÓN DE FUENTES ALTERNAS DE ENERGÍA

Aprobación de Tesis

DR. ISAÍAS JUÁREZ RAMÍREZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. DANIEL SÁNCHEZ MARTÍNEZ

CO-DIRECTOR DE TESIS

DR. EDGAR MOCTEZUMA VELÁZQUEZ

EVALUADOR

DR. GERARDO DEL JESÚS FAJARDO SAN MIGUEL

SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

RESUMEN

Lourdes Arely Mata Álvarez

Fecha de Graduación: XX-junio-2023

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título del estudio:

Síntesis y caracterización de oxisulfuros M_2OS_2 (M = Bi y Sb) y MOS (M = Zr y Zn) con aplicación en procesos fotocatalíticos y fotoelectroquímicos, para la degradación de contaminantes orgánicos y la generación de fuentes alternas de energía

Número de páginas:

Candidata para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental

Área de estudio: Ingeniería Ambiental

Propósito y método del estudio:

Este trabajo tiene como objetivo el estudio de las propiedades físicas y químicas de los oxisulfuros metálicos M_2OS_2 (M = Bi y Sb) y MOS (M = Zn y Zr). para determinar el efecto que tienen en su desempeño como catalizador en la degradación de compuestos orgánicos y en la generación de Hidrógeno, empleando la fotocatalisis heterogénea como método de estudio. Los catalizadores sintetizados fueron probados fotocatalíticamente en la degradación de rodamina B y acetaminofén, asimismo los materiales se probaron en la evolución de Hidrógeno. La síntesis de los catalizadores M_2OS_2 (M = Bi y Sb) se realizó utilizando las técnicas de hidrotermal y precipitación. En el caso de los catalizadores y MOS (M = Zn y Zr), la síntesis se llevó a cabo mediante la técnica de precipitación. La caracterización de los catalizadores fue realizada empleando las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, fisisorción de Nitrógeno, espectrofotometría de UV-Vis, distribución de tamaño de partícula y técnicas electroquímicas. Las pruebas fotocatalíticas de degradación y de generación de Hidrógeno se realizaron empleando luz UV de 254 nm, y lámpara de xenón de 35 W.

De acuerdo con lo observado en los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores, se pudieron obtener las fases de Bi_2OS_2 , Sb_2OS_2 , ZnOS y ZrOS , con la presencia de diferentes impurezas atribuidas a las condiciones de síntesis empleadas para la síntesis de los catalizadores. En relación con las micrografías obtenidas, se pudo observar que las diferentes condiciones de síntesis generaron diferentes tipos de morfologías para los catalizadores, teniendo placas para el Bi_2OS_2 y el ZrOS y de prismas y esféricas para el Sb_2OS_2 y ZnOS . Los catalizadores presentaron valores de banda prohibida que están dentro del intervalo del UV-Vis. Con respecto al área superficial, los catalizadores presentaron valores menores que $15 \text{ m}^2/\text{g}$. En el caso de la distribución de tamaño de partícula de los catalizadores, éstos presentaron valores por debajo de los 800 nm. Mediante las pruebas electroquímicas se determinó, en el caso de la voltamperometría cíclica, las zonas capacitivas y los picos de oxidación y reducción de los catalizadores. Con la técnica de potencial a circuito abierto se encontró que los catalizadores Bi_2OS_2 , Sb_2OS_2 y ZrOS son catalizadores tipo *n*, mientras que el catalizador ZnOS es tipo *p*, lo cual se confirmó con la cronoamperometría que permitió observar la estabilidad de los catalizadores. Por otra parte, las pruebas de impedancia electroquímica, con el fin de conocer los fenómenos de transferencia de carga o la resistencia en la zona capacitiva de los catalizadores, para construir los diagramas de bandas para cada uno de los catalizadores. Finalmente, con relación a las pruebas fotocatalíticas en la degradación de la rodamina B y el acetaminofén; para el caso de la rodamina B el catalizador ZnOS fue el que presentó la mejor respuesta en su degradación seguido del Sb_2OS_2 , ZrOS y Bi_2OS_2 . Asimismo, en la degradación del acetaminofén el catalizador que presentó la mejor respuesta fue el Sb_2OS_2 , seguido del ZnOS , ZrOS y Bi_2OS_2 . Mientras que, en las pruebas de evolución de Hidrógeno, el catalizador Bi_2OS_2 arrojó una producción de $57.7 \mu\text{mol H}_2$ en 3 horas de reacción, mientras que los catalizadores Sb_2OS_2 , ZnOS y ZrOS arrojaron valores de 37.9, 32.4 y $54.3 \mu\text{mol H}_2$. En conclusión, se encontró que los catalizadores Sb_2OS_2 , Bi_2OS_2 , ZnOS y ZrOS , pueden ser utilizados en la degradación de contaminantes orgánicos en la producción de Hidrógeno.

Dr. Isaías Juárez Ramírez

Director de Tesis

Dr. Daniel Sánchez Martínez

Co-Director de Tesis

Agradecimientos

Todos mis logros son dedicados a mi familia, que siempre ha estado conmigo a lo largo de toda mi vida estudiantil me han apoyado incondicionalmente, en los buenos y en los malos momentos.

A mis padres, por todos sus sacrificios, para que mis hermanos y yo tuviéramos las mejores oportunidades en la vida, ya que sin sus esfuerzos no hubiera logrado todo esto. Espero devolver un poco de lo mucho que me han dado. Gracias, por tanto.

A **Brenda** y **Jorge** mis hermanos, por ser mi apoyo a lo largo de todos éstos años. Sin ustedes en mi vida no hubiera sido posible realizar todas las cosas que he hecho. Gracias.

A mis asesores de tesis, **Dr. Isaías Juárez Ramírez** y al **Dr. Daniel Sánchez Martínez**, gracias por confiar en mi desde el principio y darme la oportunidad de trabajar con ellos, además de todos sus valiosos comentarios a lo largo de la investigación y durante la elaboración del documento.

A todo el equipo del Departamento de Ecomateriales y Energía de la Facultad de Ingeniería Civil de la UANL, a **Silvia, Daniel, Javier, David, José Ángel, Dr. Gilbert** y **Laura**, así como a los miembros del cuerpo académico consolidado “Desarrollo de Materiales Ambientales”, **Dra Leticia, Dra. Elvira, Dr. Daniel, Dr. Isaías, Dra. Edith, Dra. Rocío, Dr. Manuel** y **Dr. Felipe**, por ofrecerme su apoyo y sus consejos durante todo el trabajo de laboratorio y durante los seminarios en el laboratorio.

A **Guillermo** por estar conmigo y acompañarme desde siempre en todo el camino y en todas las locuras que se me han ocurrido. Gracias por nunca dejarme sola.

A mis amigos de la carrera **Moy, Vane, Airam, Perla, Iván** y **Andreanni**, por estar conmigo en cada momento y nunca dejarme sola y apoyarme en todas mis ideas y en todas mis decisiones.

Estoy especialmente agradecida por los amigos que tuve la gran oportunidad de conocer **Dari, Fer, Deyna, Pao, Gabo, Sebas, Carlos y Javi**, quienes con su amistad me enseñaron y me dieron la fortaleza para continuar durante todo este tiempo.

A la **Dra. Elvira, Dr. Santiago** y al **Dr. Edgar**, por los consejos dados durante los seminarios de evaluación y por compartir sus conocimientos para sacar adelante este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico de beca otorgado a mi persona durante todo el periodo de la maestría (No. CVU: 1080254). Así como el apoyo al proyecto CONACYT-FC-2016-1725, a cargo de mi asesor de tesis.

También agradezco a la UANL por el apoyo a los proyectos PAICYT-UANL-IT1347-20 y PAICYT-UANL 525-IT-2022, a cargo de mi asesor de tesis.

Agradezco todo el apoyo recibido por parte del Departamento de Ecomateriales y Energía, así como al Laboratorio de Investigación en Materiales de Construcción, del Instituto de Ingeniería Civil, en la Facultad de Ingeniería Civil de la UANL, quienes me brindaron su apoyo en todo momento para la realización de los análisis de caracterización.

Índice de contenido

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	1
1. Generalidades.....	1
1.1 Los problemas ambientales.....	1
1.1.2 Contaminantes emergentes	6
1.1.3 Colorantes	6
1.1.4 Fármacos	9
1.1.5 Tratamientos de los contaminantes emergentes.....	13
1.1.6 Producción de Hidrógeno vía fotocatalisis	14
1.1.7 Semiconductores	15
1.1.8 Oxisulfuros.....	16
1.1.9 Justificación de esta investigación	18
1.1.10 Hipótesis	19
1.1.11 Objetivos	19
1.1.12 Objetivo general.....	19
1.1.13 Objetivos específicos	19

CAPÍTULO 2

MÉTODOS EXPERIMENTALES	21
2.1 Síntesis.....	21
2.1.1 Síntesis de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}$ por hidrotérmal	21
2.1.2 Síntesis de Sb_2OS_2 por precipitación.....	21
2.1.3 Síntesis de ZnOS por precipitación.....	23
2.1.4 Síntesis de ZrOS por precipitación	24
2.1.5 Preparación de electrodos	24
2.2 Caracterización de los materiales M_2OS_2 (M = Sb y Bi) y MOS (M= Zr y Zn).....	25
2.2.1 Difracción de rayos X (XRD)	25
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	26
2.2.3 Espectroscopia UV-Vis (Eg).....	27
2.2.4 Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	28
2.2.5 Análisis textural por adsorción de N_2	28
2.2.6 Distribución de tamaño de partícula	29

2.2.7 Impedancia electroquímica (EIS)	29
2.3 Pruebas fotocatalíticas.....	29
2.3.1 Degradación de contaminantes orgánicos.....	29
2.3.2 Producción de Hidrógeno	32
2.3.3 Generación de fotocorriente mediante procesos electroquímicos.....	33
CAPÍTULO 3	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
3.1 Caracterización por XRD de los oxisulfuros.....	34
3.1.1 XRD de Sb_2OS_2	34
3.1.2 XRD de Bi_2OS_2	35
3.1.3 XRD de ZnOS	37
3.1.4 XRD de ZrOS.....	38
3.2 Caracterización por SEM/EDS de los oxisulfuros	40
3.2.1 Micrografía SEM y análisis EDS de Sb_2OS_2	40
3.2.2 Micrografía SEM y análisis EDS de Bi_2OS_2	42
3.2.3 Micrografía SEM y análisis EDS de ZnOS.....	44
3.2.4 Micrografía SEM y análisis EDS de ZrOS.....	46
3.2.5 Análisis de tamaño de partícula	48
3.2.6 Oxisulfuro Sb_2OS_2	48
3.2.7 Oxisulfuro Bi_2OS_2	49
3.2.8 Oxisulfuro ZnOS	50
3.2.9 Oxisulfuro ZrOS	51
3.3 Área superficial (Fisisorción de Nitrógeno BET).....	52
3.3.1 Área BET Sb_2OS_2	52
3.3.2 Área BET Bi_2OS_2	53
3.3.3 Área BET ZnOS.....	54
3.3.4 Área BET ZrOS.....	55
3.4 Análisis de las propiedades ópticas (UV-Vis)	56
3.4.1 E_g de Sb_2OS_2	56
3.4.2 E_g de Bi_2OS_2	57
3.4.3 E_g de ZnOS	58
3.4.4 E_g de ZrOS	59
3.5 Comportamiento electroquímico.....	60

3.5.1 Voltamperometría cíclica del Sb_2OS_2	60
3.5.2 Voltamperometría cíclica del Bi_2OS_2	61
3.5.3 Voltamperometría cíclica del $ZnOS$	62
3.5.4 Voltamperometría cíclica $ZrOS$	63
3.6 Potencial a circuito abierto de los oxisulfuros Sb_2OS_2 , Bi_2OS_2 , $ZnOS$ y $ZrOS$	64
3.7 Cronoamperometría de los oxisulfuros Sb_2OS_2 , Bi_2OS_2 , $ZnOS$ y $ZrOS$	65
3.8 Impedancia electroquímica de los oxisulfuros Sb_2OS_2 , Bi_2OS_2 , $ZnOS$ y $ZrOS$	67
3.9 Gráfico de Mott-Schottky y diagrama de bandas de Sb_2OS_2	68
3.10 Gráfico de Mott-Schottky y diagrama de bandas de Bi_2OS_2	69
3.11 Gráfico de Mott-Schottky y diagrama de bandas de $ZnOS$	71
3.12 Gráfico de Mott-Schottky y diagrama de bandas de $ZrOS$	72
3.13 Pruebas de degradación fotocatalítica	74
3.13.1 Catalizador Sb_2OS_2	74
3.13.2 Degradación fotocatalítica de la rodamina B (5 mg/L)	74
3.13.3 Pruebas de estabilidad Sb_2OS_2 (RhB 5mg/L)	77
3.13.4 Determinación de tiempo de vida media y constante de velocidad del fotocatalizador Sb_2OS_2 en la degradación de rodamina B	78
3.13.5 Mecanismo de degradación RhB 5 mg/L (Sb_2OS_2)	79
3.13.6 Mineralización de la RhB 35mg/L (Sb_2OS_2)	81
3.13.7 Degradación fotocatalítica de acetaminofén (5 mg/L).....	82
3.13.8 Pruebas de estabilidad Sb_2OS_2 (ACE 5 mg/L).....	84
3.13.9 Determinación de tiempo de vida media y constante de velocidad del fotocatalizador Sb_2OS_2 en la degradación de acetaminofén	85
3.13.10 Mecanismo de degradación ACE 5 mg/L (Sb_2OS_2)	86
3.13.11 Mineralización de la ACE 35 mg/L (Sb_2OS_2).....	88
3.14 Degradación fotocatalítica del catalizador Bi_2OS_2	89
3.14.1 Degradación fotocatalítica de rodamina B (5 mg/L)	89
3.14.2 Pruebas de estabilidad Bi_2OS_2 (RhB 5 mg/L).....	92
3.14.3 Determinación de tiempo de vida media y constante de velocidad del fotocatalizador Bi_2OS_2 , en la degradación de rodamina B	93
3.14.4 Mecanismo de degradación RhB 5 mg/L (Bi_2OS_2)	94
3.14.5 Mineralización de la RhB 35 mg/L (Bi_2OS_2).....	96
3.14.6 Degradación fotocatalítica de acetaminofén (5 mg/L).....	97
3.14.7 Pruebas de estabilidad Bi_2OS_2 (ACE 5 mg/L)	99

3.14.8 Determinación de tiempo de vida media y constante de velocidad del fotocatalizador Bi_2OS_2 , en la degradación de acetaminofén.....	100
3.14.9 Mecanismo de degradación ACE 5 mg/L (Bi_2OS_2).....	101
3.14.10 Mineralización de la ACE 35 mg/L (Bi_2OS_2).....	103
3.15 Degradación fotocatalítica del catalizador ZnOS.....	104
3.15.1 Degradación fotocatalítica de rodamina B (5 mg/L).....	104
3.15.2 Pruebas de estabilidad ZnOS (RhB 5 mg/L).....	107
3.15.3 Determinación de tiempo de vida media y constante de velocidad del fotocatalizador ZnOS en la degradación de la rodamina B.....	108
3.15.4 Mecanismo de degradación RhB 5 mg/L (ZnOS).....	109
3.15.5 Mineralización de la RhB 35 mg/L (ZnOS).....	111
3.15.6 Degradación fotocatalítica de acetaminofén (5 mg/L).....	112
3.15.7 Pruebas de estabilidad ZnOS (ACE 5 mg/L).....	114
3.15.8 Determinación de tiempo de vida media y constante de velocidad del fotocatalizador ZnOS en la degradación de acetaminofén.....	115
3.15.9 Mecanismo de degradación ACE 5 mg/L (ZnOS).....	116
3.15.10 Mineralización de la ACE 35 mg/L (ZnOS).....	118
3.16 Degradación fotocatalítica del catalizador ZrOS.....	119
3.16.1 Degradación fotocatalítica de rodamina B (5 mg/L).....	119
3.16.2 Pruebas de estabilidad ZrOS (RhB 5 mg/L).....	122
3.16.3 Determinación de tiempo de vida media y constante de velocidad del fotocatalizador ZrOS en la degradación de rodamina B.....	123
3.16.4 Mecanismo de degradación RhB 5 mg/L (ZrOS).....	124
3.16.5 Mineralización de la RhB 35 mg/L (ZrOS).....	126
3.16.6 Degradación fotocatalítica de acetaminofén (5 mg/L).....	127
3.16.7 Pruebas de estabilidad ZrOS (ACE 5 mg/L).....	129
3.16.8 Determinación de tiempo de vida media y constante de velocidad del fotocatalizador ZrOS en la degradación de acetaminofén.....	130
3.16.9 Mecanismo de degradación ACE 5 mg/L (ZrOS).....	131
3.16.10 Mineralización de la ACE 35 mg/L (ZrOS).....	133
3.17 Actividad fotocatalítica de los oxisulfuros Sb_2OS_2 , Bi_2OS_2 , ZnOS y ZrOS en la producción de Hidrógeno.....	134
3.17.1 Producción de Hidrógeno Sb_2OS_2	134
3.17.2 Producción de Hidrógeno Bi_2OS_2	136
3.17.3 Producción de Hidrógeno ZnOS.....	138

3.17.4 Producción de Hidrógeno ZrOS	140
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	143
1. Sb ₂ OS ₂	143
2. Bi ₂ OS ₂	143
3. ZnOS	144
4. ZrOS	144
PRODUCTOS ACADÉMICOS DE ESTA TESIS	146
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	148
ANEXOS.....	i
ANEXO 1. Fotocatálisis heterogénea	i
ANEXO 2. Semiconductores	iv
ANEXO 3. Métodos de síntesis	vi
ANEXO 4 Espectro de fotoluminiscencia	viii
ANEXO 5. Análisis de propiedades ópticas UV-Vis.....	ix
ANEXO 6. Difracción de rayos X Sb₂OS₂	ix
ANEXO 7. Pruebas fotocatalíticas Sb₂OS₂	xi

Lista de Figuras

Figura. 1 Esquema de la fotocatalisis heterogénea de una partícula de catalizador suspendido en agua.	4
Figura. 2 Estructura química de la rodamina B.....	8
Figura. 3 Acetaminofén (N-acetil-para-aminofenol).....	13
Figura. 4 Espectro de absorción RhB (1.0 – 5.0 mg/L).	30
Figura. 5 Espectro de absorción ACE (1.0 – 5.0 mg/L).....	30
Figura. 6 Difractograma del catalizador Sb_2OS_2	35
Figura. 7 Difractograma del catalizador Bi_2OS_2	36
Figura. 8 Difractograma del catalizador ZnOS.....	38
Figura. 9 Difractograma del catalizador ZrOS	39
Figura. 10 Micrografías del catalizador Sb_2OS_2	41
Figura. 11 Espectro EDS y mapeo de los elementos presentes en el catalizador Sb_2OS_2	41
Figura. 12 Micrografías del catalizador Bi_2OS_2	43
Figura. 13 Espectro EDS y mapeo de los elementos presentes en el catalizador Bi_2OS_2	43
Figura. 14 Micrografías del catalizador ZnOS	45
Figura. 15 Espectro EDS y mapeo de los elementos presentes en el catalizador ZnOS.	45
Figura. 16 Micrografías del catalizador ZrOS	47
Figura. 17 Espectro EDS y mapeo de los elementos presentes en el catalizador ZrOS .	47
Figura. 18 Distribución de tamaño de partícula del catalizador Sb_2OS_2	49
Figura. 19 Distribución de tamaño de partícula del catalizador Bi_2OS_2	50
Figura. 20 Distribución de tamaño de partícula del catalizador ZnOS.....	51
Figura. 21 Distribución de tamaño de partícula del catalizador ZrOS.....	52
Figura. 22 Análisis BET de área superficial del Sb_2OS_2	53
Figura. 23 Análisis BET de área superficial del Bi_2OS_2	54
Figura. 24 Análisis BET de área superficial del ZnOS.....	55
Figura. 25 Análisis BET de área superficial del ZrOS	56
Figura. 26 Espectro de absorción y gráfico de Tauc del catalizador Sb_2OS_2	57
Figura. 27 Espectro de absorción y gráfico de Tauc del catalizador Bi_2OS_2	58
Figura. 28 Espectro de absorción y gráfico de Tauc del catalizador ZnOS	59
Figura. 29 Espectro de absorción y gráfico de Tauc del catalizador ZrOS.....	60
Figura. 30 Voltamperometría cíclica del catalizador Sb_2OS_2	61
Figura. 31 Voltamperometría cíclica del catalizador Bi_2OS_2	62

Figura. 32	Voltamperometría cíclica del catalizador ZnOS	63
Figura. 33	Voltamperometría cíclica del catalizador ZrOS	64
Figura. 34	Potencial a circuito abierto de los oxisulfuros: a) Sb ₂ OS ₂ , b) Bi ₂ OS ₂ , c) ZnOS y d) ZrOS.	65
Figura. 35	Cronoamperometría de los oxisulfuros: a) Sb ₂ OS ₂ , b) Bi ₂ OS ₂ ,c) ZnOS y d) ZrOS	66
Figura. 36	Gráfico de Nyquist de los oxisulfuros: a) Sb ₂ OS ₂ , b) Bi ₂ OS ₂ ,c) ZnOS y d) ZrOS	68
Figura. 37	Gráfico de Mott-Schottky del catalizador Sb ₂ OS ₂	68
Figura. 38	Diagrama de bandas del catalizador Sb ₂ OS ₂	69
Figura. 39	Gráfico de Mott-Schottky del catalizador Bi ₂ OS ₂	70
Figura. 40	Diagrama de bandas del catalizador Bi ₂ OS ₂	70
Figura. 41	Gráfico de Mott-Schottky del catalizador ZnOS	71
Figura. 42	Diagrama de bandas del catalizador ZnOS.....	72
Figura. 43	Gráfico de Mott-Schottky del catalizador ZrOS	73
Figura. 44	Diagrama de bandas del catalizador ZrOS	73
Figura. 45	Prueba de degradación de RhB (5 mg/L) con el catalizador Sb ₂ OS ₂	75
Figura. 46	Prueba de degradación de RhB (5 mg/L) con el catalizador Sb ₂ OS ₂ con lámpara de xenón de 35 W y una lámpara de halógeno de 365 nm.....	76
Figura. 47	Espectro UV-Vis del catalizador Sb ₂ OS ₂ en la degradación de RhB (5 mg/L)	77
Figura. 48	Pruebas de estabilidad del catalizador Sb ₂ OS ₂ en la degradación de RhB (5 mg/L).....	78
Figura. 49	Cinética de degradación de la RhB (mg/L) empleando el catalizador Sb ₂ OS ₂	79
Figura. 50	Pruebas de estabilidad del catalizador Sb ₂ OS ₂ en la degradación de RhB (5 mg/L).....	80
Figura. 51	Mecanismo de degradación de la Rodamina B [65]	81
Figura. 52	Mineralización de rodamina B en presencia de Sb ₂ OS ₂	82
Figura. 53	Prueba de degradación de ACE(5 mg/L) con el catalizador Sb ₂ OS ₂	83
Figura. 54	Espectro UV-Vis del catalizador Sb ₂ OS ₂ en la degradación de ACE (5 mg/L)	84
Figura. 55	Pruebas de estabilidad del catalizador Sb ₂ OS ₂ en la degradación de ACE (5 mg/L).....	85
Figura. 56	Cinética de degradación de la ACE (mg/L) empleando el catalizador Sb ₂ OS ₂	86

Figura. 57 Pruebas de estabilidad del catalizador Sb_2OS_2 en la degradación de ACE (5 mg/L).....	87
Figura. 58 Mecanismo de degradación de acetaminofén [67].....	88
Figura. 59 Mineralización de acetaminofén en presencia de Sb_2OS_2	89
Figura. 60 Prueba de degradación de RhB (5 mg/L) con el catalizador Bi_2OS_2	90
Figura. 61 Prueba de degradación de RhB (5 mg/L) con el catalizador Bi_2OS_2 con lámpara de xenón de 35 W y una lámpara de halógeno de 365 nm.....	91
Figura. 62 Espectro UV-Vis del catalizador Bi_2OS_2 en la degradación de RhB (5 mg/L). 92	
Figura. 63 Pruebas de estabilidad del catalizador Bi_2OS_2 en la degradación de RhB (5 mg/L).....	93
Figura. 64 Cinética de degradación de la RhB (mg/L) empleando el catalizador Bi_2OS_2 . 94	
Figura. 65 Pruebas de estabilidad del catalizador Bi_2OS_2 en la degradación de RhB (5 mg/L).....	95
Figura. 66 Mecanismo de degradación de la Rodamina B [65]	96
Figura. 67 Mineralización de rodamina B en presencia de Bi_2OS_2	97
Figura. 68 Prueba de degradación de ACE(5 mg/L) con el catalizador Bi_2OS_2	98
Figura. 69 Espectro UV-Vis del catalizador Bi_2OS_2 en la degradación de ACE (5 mg/L). 99	
Figura. 70 Pruebas de estabilidad del catalizador Bi_2OS_2 en la degradación de ACE (5 mg/L).....	100
Figura. 71 Cinética de degradación de la ACE (mg/L) empleando el catalizador Bi_2OS_2	101
Figura. 72 Pruebas de estabilidad del catalizador Bi_2OS_2 en la degradación de ACE (5 mg/L).....	102
Figura. 73 Mecanismo de degradación de acetaminofén [67].....	103
Figura. 74 Mineralización de acetaminofén en presencia de Bi_2OS_2	104
Figura. 75 Prueba de degradación de RhB (5 mg/L) con el catalizador ZnOS.....	105
Figura. 76 Prueba de degradación de RhB (5 mg/L) con el catalizador ZnOS con lámpara de xenón de 35 W y una lámpara de halógeno de 365 nm.....	106
Figura. 77 Espectro UV-Vis del catalizador ZnOS en la degradación de RhB (5 mg/L). 107	
Figura. 78 Pruebas de estabilidad del catalizador ZnOS en la degradación de RhB (5 mg/L)	108
Figura. 79 Cinética de degradación de la RhB (mg/L) empleando el catalizador ZnOS 109	
Figura. 80 Pruebas de estabilidad del catalizador ZnOS en la degradación de RhB (5 mg/L)	110

Figura. 81	Mecanismo de degradación de la Rodamina B [65]	111
Figura. 82	Mineralización de rodamina B en presencia de ZnOS	112
Figura. 83	Prueba de degradación de ACE(5 mg/L) con el catalizador ZnOS	113
Figura. 84	Espectro UV-Vis del catalizador ZnOS en la degradación de ACE (5 mg/L)	114
Figura. 85	Pruebas de estabilidad del catalizador ZnOS en la degradación de ACE (5 mg/L)	115
Figura. 86	Cinética de degradación de la ACE (mg/L) empleando el catalizador ZnOS	116
Figura. 87	Pruebas de estabilidad del catalizador ZnOS en la degradación de ACE (5 mg/L)	117
Figura. 88	Mecanismo de degradación de acetaminofén [67].....	117
Figura. 89	Mineralización de acetaminofén en presencia de ZnOS.....	118
Figura. 90	Prueba de degradación de RhB (5 mg/L) con el catalizador ZrOS	120
Figura. 91	Prueba de degradación de RhB (5 mg/L) con el catalizador ZrOS con lámpara de xenón de 35 W y una lámpara de halógeno de 365 nm.....	121
Figura. 92	Espectro UV-Vis del catalizador ZrOS en la degradación de RhB (5 mg/L) .	122
Figura. 93	Pruebas de estabilidad del catalizador ZrOS en la degradación de RhB (5 mg/L)	123
Figura. 94	Cinética de degradación de la RhB (mg/L) empleando el catalizador ZrOS .	124
Figura. 95	Pruebas de estabilidad del catalizador ZrOS en la degradación de RhB (5 mg/L)	125
Figura. 96	Mecanismo de degradación de la Rodamina B [65]	126
Figura. 97	Mineralización de rodamina B en presencia de ZrOS.....	127
Figura. 98	Prueba de degradación de ACE(5 mg/L) con el catalizador ZrOS	128
Figura. 99	Espectro UV-Vis del catalizador ZrOS en la degradación de ACE (5 mg/L) .	129
Figura. 100	Pruebas de estabilidad del catalizador ZrOS en la degradación de ACE (5 mg/L).....	130
Figura. 101	Cinética de degradación de la ACE (mg/L) empleando el catalizador ZrOS	131
Figura. 102	Pruebas de estabilidad del catalizador ZrOS en la degradación de ACE (5 mg/L).....	132
Figura. 103	Mecanismo de degradación de acetaminofén [67]	133
Figura. 104	Mineralización de acetaminofén en presencia de ZrOS	134
Figura. 105	Prueba de producción de Hidrógeno empelando el catalizador Sb ₂ OS ₂	135

Figura. 106 Pruebas de estabilidad del catalizador Sb_2OS_2 en la producción de Hidrógeno	136
Figura. 107 Prueba de producción de Hidrógeno empelando el catalizador Bi_2OS_2	137
Figura. 108 Pruebas de estabilidad del catalizador Bi_2OS_2 en la producción de Hidrógeno	138
Figura. 109 Prueba de producción de Hidrógeno empelando el catalizador $ZnOS$	139
Figura. 110 Pruebas de estabilidad del catalizador $ZnOS$ en la producción de Hidrógeno	140
Figura. 111 Prueba de producción de Hidrógeno empelando el catalizador $ZrOS$	141
Figura. 112 Pruebas de estabilidad del catalizador $ZrOS$ en la producción de Hidrógeno	142
Figura. 113 Representación de la estructura de bandas para un material conductor, semiconductor y aislante.....	iv
Figura. 114 Espectros de fotoluminiscencia de los catalizadores Sb_2OS_2 , Bi_2OS_2 , $ZnOS$ y $ZrOS$	viii
Figura. 115 Espectro UV-Vis (DRS) de los catalizadores Sb_1 , Sb_2 , Sb_3 y Sb_4	x
Figura. 116 Difractograma de los catalizadores Sb_1 , Sb_2 , Sb_3 y Sb_4	xi
Figura. 117 Prueba de degradación RhB (5mg/L) Sb_1 , Sb_2 , Sb_3 y Sb_4	xii
Figura. 118 Prueba de degradación ACE (5mg/L) Sb_1 , Sb_2 , Sb_3 y Sb_4	xiii

Lista de tablas

Tabla. 1 Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (PAO's).....	3
Tabla. 2 Reactivos empleados para la determinación de las especies responsables del proceso de degradación.....	5
Tabla. 3 Características físico-químicas de Rodamina B.	9
Tabla. 4 Presencia de fármacos en diferentes matrices de agua en México.....	11
Tabla. 5 Características físico-químicas del acetaminofén.....	13
Tabla. 6 Variaciones de la síntesis del Sb_2OS_2	22
Tabla. 7 Parámetros analíticos del método de determinación por UV-Vis para RhB y ACE.	31
Tabla. 8 Reactivos para la determinación de especies oxidantes.	32
Tabla. 9 Fases detectadas por rayos X y tamaño de cristalito	35
Tabla. 10 Fases detectadas por rayos X y tamaño de cristalito	36
Tabla. 11 Fases detectadas por rayos X y tamaño de cristalito	38
Tabla. 12 Fases detectadas por rayos X y tamaño de cristalito	40
Tabla. 13 Composición de los elementos de la fase Sb_2OS_2 por medio de la técnica EDS.	42
Tabla. 14 Composición de los elementos de la fase Bi_2OS_2 por medio de la técnica EDS.	44
Tabla. 15 Composición de los elementos de la fase ZnOS por medio de la técnica EDS.	46
Tabla. 16 Composición de los elementos de la fase ZrOS por medio de la técnica EDS.....	48
Tabla. 17 Parámetro de la cinética de degradación de la RhB (5 mg/L) empleando el catalizador Sb_2OS_2	79
Tabla. 18 Parámetro de la cinética de degradación de la ACE (5 mg/L) empleando el catalizador Sb_2OS_2	86
Tabla. 19 Parámetro de la cinética de degradación de la RhB (5 mg/L) empleando el catalizador Bi_2OS_2	94
Tabla. 20 Parámetro de la cinética de degradación de la ACE (5 mg/L) empleando el catalizador Bi_2OS_2	101
Tabla. 21 Parámetro de la cinética de degradación de la RhB (5 mg/L) empleando el catalizador ZnOS.....	109
Tabla. 22 Parámetro de la cinética de degradación de la ACE (5 mg/L) empleando el catalizador ZnOS.....	116

Tabla. 23 Parámetro de la cinética de degradación de la RhB (5 mg/L) empleando el catalizador ZrOS.....	124
Tabla. 24 Parámetro de la cinética de degradación de la ACE (5 mg/L) empleando el catalizador ZrOS.....	131
Tabla. 25 Fases detectadas por rayos X y tamaño de cristalito	x

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1. Generalidades

1.1 Los problemas ambientales

Actualmente los problemas a los que se enfrenta el planeta están relacionados con el medio ambiente, pues el fenómeno de la contaminación ambiental es algo que en las últimas décadas ha sido objeto de innumerables estudios buscando proponer estrategias que logren mitigar, prevenir o remediar dicho efecto [1]. La explotación de los recursos naturales no renovables ha provocado un incremento en la contaminación del agua, el aire y el suelo, lo que ha puesto en peligro la continuidad del aprovechamiento de éstos recursos. Particularmente, un problema ambiental que es preocupante es el referente al agua. Este vital líquido, tan importante para la vida humana, ya que se cuenta con aproximadamente sólo el 2.5 % de agua dulce, mientras que el 97.5 % restante del agua se encuentra en los océanos y mares como agua salada. Sin embargo, del total de agua dulce en el mundo, un 69% se encuentra en los polos y en las cumbres de las montañas más altas en estado sólido [2]. En este sentido, la Organización de las Naciones Unidas, en su programa ONU-Agua estimó que en el 2020 solamente el 56% de las aguas residuales en el mundo recibió algún tipo de tratamiento previo a su vertido en los ríos, los lagos y las zonas costeras [3]. De igual manera, la CONAGUA, en un estudio realizado en el 2020, reportó que de los 5,034 sitios de muestreo en el país, el 63.7% de la red de agua superficial y el 59.3% de la red subterránea presentaban algún tipo de contaminación, lo que ocasiona problemas de escasez de agua potable en la población. De hecho, actualmente el 77% de la población mexicana está localizada en zonas donde sólo está disponible el 33% de agua potable [4].

Es indudable que la contaminación del agua se ha agravado en los últimos años, debido a la presencia de una serie de contaminantes como los colorantes, los pesticidas, los fármacos, y los productos de higiene personal,

entre otros, por lo que es necesario realizar acciones que permitan eliminar en su totalidad los contaminantes anteriormente mencionados. Es por ello que, en 2015, la UNESCO mencionó que el planeta se encuentra frente a un gran reto debido al alto potencial que exhiben éstos contaminantes, que están presentes en las fuentes de agua. Incluso muchos de ellos, aunque se encuentran en bajas concentraciones se han catalogado como agentes disruptores endocrinos, que afectan tanto a los humanos como a la vida acuática, ya que pueden generar la resistencia de las bacterias y la toxicidad por la acumulación en los seres vivos [5].

Otra problemática más a la que se enfrenta el planeta es la quema de combustibles fósiles para la obtención de energía. Se estima que el 80% de la energía que se produce en el mundo proviene de la quema de dichos combustibles, causando la generación de gases de efecto invernadero que afectan la salud de los seres vivos. Además, se contribuye al cambio climático, debido al aumento en el calentamiento global [6].

Dentro de este marco es necesaria la búsqueda de tecnologías que sean capaces de enfrentar éstos problemas, como los procesos tradicionales y los avanzados, siendo éstos últimos los más promisorios para este fin, entre los que destacan los procesos de oxidación avanzada (PAO's).

Cuando se selecciona una tecnología para la eliminación de contaminantes orgánicos es necesario conocer la naturaleza, las propiedades fisicoquímicas y la concentración de éstos, entre otros. Generalmente, los procesos más utilizados hoy en día en las plantas de tratamiento son los convencionales, los cuales presentan una serie de desventajas, como son: largos tiempos de tratamiento, generación de subproductos de degradación y altos costos de mantenimiento, por mencionar algunas. Es por eso que, en los últimos años, han destacado los procesos de oxidación avanzada como una alternativa para el tratamiento de los contaminantes presentes en el medio ambiente. En 1987 Glaze *et.al.* [7] definieron a estas tecnologías como procesos que, a presión y temperatura ambiente, tienen la capacidad de generar especies reactivas,

con base en el Oxígeno, que tiene como función acelerar la degradación de los contaminantes orgánicos. Estas tecnologías, conocidas como PAO's, se pueden clasificar en diferentes maneras, como procesos homogéneos o heterogéneos, o como procesos fotoquímicos o no fotoquímicos tal y como se muestra en la Tabla 1. En los procesos fotoquímicos se utiliza la radiación que está en el intervalo UV-Vis, mientras que en los procesos no fotoquímicos la degradación se lleva a cabo por otro tipo de reacciones.

Tabla. 1 Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (PAO's).

Procesos fotoquímicos	Procesos no fotoquímicos
Fotólisis directa	Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)
Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)	Ozonización con peróxido de Hidrógeno (O_3/H_2O_2)
UV/ H_2O_2	Procesos fenton (Fe^{+2}/H_2O_2) y relacionados
Foto-fenton y relacionados	Oxidación electroquímica
Fotocatálisis heterogénea	Oxidación del agua sub y supercrítica

Una de estas tecnologías avanzadas es la fotocatalisis heterogénea, la cual ha recibido mayor atención en la última década, ya que es un proceso sencillo que involucra la presencia de un semiconductor, el cual será activado mediante irradiación de luz. En la Figura 1 se muestra el esquema de este

proceso, donde se indican las reacciones de oxidación-reducción que se llevan a cabo.

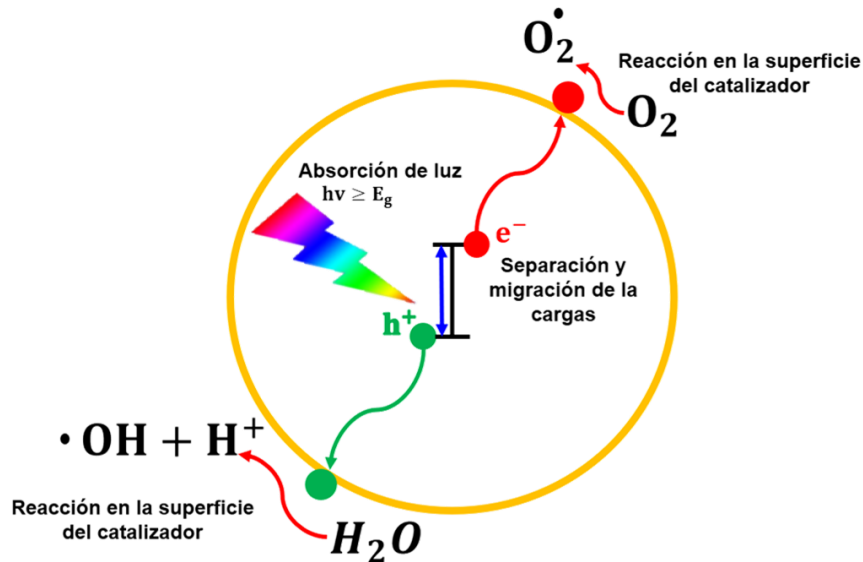


Figura. 1 Esquema de la fotocatalisis heterogénea de una partícula de catalizador suspendida en agua.

En el Anexo 1 se describe con mayor detalle el proceso de la fotocatalisis heterogénea y los factores que influyen en la eficiencia de esta tecnología.

Una parte importante del proceso de degradación es el planteamiento del mecanismo bajo el cual se lleva a cabo, ya que permite conocer los intermediarios o moléculas en las que se va transformando el contaminante orgánico hasta su conversión a CO_2 y H_2O . Además de los intermediarios que se pueden identificar, también es posible conocer las especies reactivas, las cuales son responsables del proceso de degradación. Estas especies reactivas permiten determinar cuál de ellas es la predominante durante la reacción y a cuál se le puede atribuir el proceso de degradación. Dentro de las especies reactivas más conocidas se pueden mencionar los radicales (OH^\cdot), (H_2O_2), (O_2), electrones (e^-), y huecos (h^+), entre otros. La presencia de estas especies comúnmente se detecta de manera indirecta, al utilizar reactivos conocidos como agentes secuestrantes (*Scavengers*), los cuales inhibirán la

actividad de la especie reactiva de manera tal que su ausencia permitirá determinar su influencia en el proceso de degradación. En la Tabla 2 se muestran algunos de los reactivos más utilizados como agentes secuestrantes [8], [9].

Tabla. 2 Reactivos empleados para la determinación de las especies responsables del proceso de degradación.

Reactivo	Especie reactiva
EDTA	h^+
Isopropanol	OH^\cdot
Benzoquinona	$O_2^{\cdot-}$
Catalasa	H_2O_2

En los últimos años se han desarrollado varios catalizadores, con base en óxidos binarios, terciarios y cuaternarios, así como algunos calcogenuros y materiales no óxidos, entre otros, los cuales han sido evaluados en diversos sistemas fotocatalíticos para la degradación de contaminantes orgánicos, producción de Hidrógeno, reducción de CO_2 , conversión de NO_x , etc. Adicionalmente, algunos de éstos catalizadores han sido impregnados o dopados con elementos de tierras raras, elementos metálicos y no metálicos, formando en algunos casos heterouniones o compósitos con otros semiconductores. Sin embargo, aún y cuando se han logrado resultados satisfactorios, las eficiencias no han sido las más adecuadas para la aplicación de uso masivo. Lo anterior ha provocado que se sigan explorando nuevos materiales como fotocatalizadores, donde se han utilizado diversas estrategias como es el empleo de nuevos métodos de síntesis, para la obtención de los semiconductores en forma de polvo o como monolitos, así como también la

preparación de películas sobre diversos tipos de sustratos. Uno de los grupos de materiales que han atraído la atención recientemente son los oxisulfuros metálicos, ya que presentan propiedades físicas y químicas adecuadas para su utilización en la fotocatalisis. De acuerdo con información bibliográfica, se han reportado pocos trabajos de investigación sobre éstos materiales, y los [10]–[12] resultados indican que los oxisulfuros presentan valores de energía de banda prohibida menores que el TiO_2 , que es el semiconductor más estudiado. Además, éstos materiales han mostrado excelente estabilidad química y algunos de ellos han presentado alta eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos y la producción de Hidrógeno [13].

1.1.2 Contaminantes emergentes

Un contaminante emergente se define como aquél que en la mayoría de los casos se considera un contaminante no regulado, que puede ser candidato a regulación futura, dependiendo de investigaciones sobre su efecto potencial en la salud y los datos de monitoreo con respecto a su incidencia [14]. La ONU estima que, con el aumento de la población, la demanda de productos químicos (fármacos, hormonas, productos de higiene personal, aditivos, colorantes, etc.) será mayor y, por lo tanto, aumentará la presencia y la concentración de los contaminantes emergentes en los cuerpos de agua [3].

Dentro de los contaminantes emergentes que mayor atención han recibido en los últimos años, debido a su alta demanda, son los colorantes y los fármacos [15], [16], ya que éstos, por su uso, pueden ingresar fácilmente a los mantos acuíferos provenientes de las industrias textiles, los residuos hospitalarios, o bien, por su vertido deliberado hacia el drenaje.

1.1.3 Colorantes

Los colorantes están formados principalmente por grupos funcionales—que presentan enlaces aromáticos llamados cromóforos, que son los responsables del color y los grupos funcionales llamados auxocromos, cuya función es la de intensificar el color y éstos, a su vez, tienen la responsabilidad de garantizar estabilidad química del colorante. El color se refleja en aquellos compuestos

orgánicos que absorben energía electromagnética a una longitud de onda dentro del intervalo de la radiación visible (350- 750 nm) [17],[18].

La importancia de llevar a cabo estudios sobre la degradación de los colorantes se debe a que actualmente se producen cerca de 7×10^5 toneladas de colorantes por año, de más de 100,000 tipos de éstos que se venden comercialmente. Además, se estima que del total de la producción durante el proceso de coloreado se pierde alrededor de un 20% del color, promoviendo la contaminación de los mantos acuíferos [19]. Lo anterior provoca que por cada tonelada de colorante se generen 744 toneladas de aguas residuales que, al no ser tratadas, provocan un incremento en el desabasto de agua potable [20].

Dentro de los colorantes que más se han estudiado por presentar un riesgo inminente a la salud debido, a las propiedades tóxicas que presentan, son la rodamina B, el índigo carmín y azul de metileno, por mencionar algunos. Estos colorantes tienen en común que presentan una alta estabilidad a la luz, a la temperatura y a los microorganismos, lo cual los convierte en compuestos recalcitrantes [21]–[23]. Por tal motivo, llevar a cabo investigaciones que empleen nuevas tecnologías que permitan efectuar la eliminación por completo de estos contaminantes presentes en las aguas residuales es de gran interés e importancia para la sociedad.

La rodamina B (RhB) es un colorante anfótero de la familia de los trifenilmetanos, considerado un compuesto altamente soluble en agua que ha sido utilizado en la industria textil, papelera y en productos alimenticios. Al estar en contacto con la rodamina B, los humanos y los animales eventualmente presentan irritación en la piel, los ojos y en el tracto respiratorio. Además, puede llegar a generar toxicidad crónica y neurotoxicidad, por lo que la FDA, en la década de los 80's, prohibió su uso como colorante alimenticio y lo clasificó como un compuesto carcinogénico [24].

Algunos métodos de tratamiento para la remoción de la rodamina B son la coagulación y la oxidación química, la separación por intercambio iónico, la

adsorción por carbón activado y los tratamientos biológicos [24]. Sin embargo, la mayoría de ellos presentan como desventaja altos costos operacionales y la generación de nuevos subproductos de degradación [17].

Particularmente, la rodamina B se ha utilizado como un contaminante modelo para evaluar la efectividad de los catalizadores en el proceso de la fotocatalisis heterogénea, por lo cual se tienen planteados los mecanismos bajo los cuales se llevan a cabo los procesos de degradación [25]–[27]. En la Figura 2, se muestra la estructura química de la rodamina B, en donde se resalta la presencia de grupos aromáticos, carboxílicos, amino y metilo, responsables de las características fisicoquímicas que se muestran en la Tabla 3.

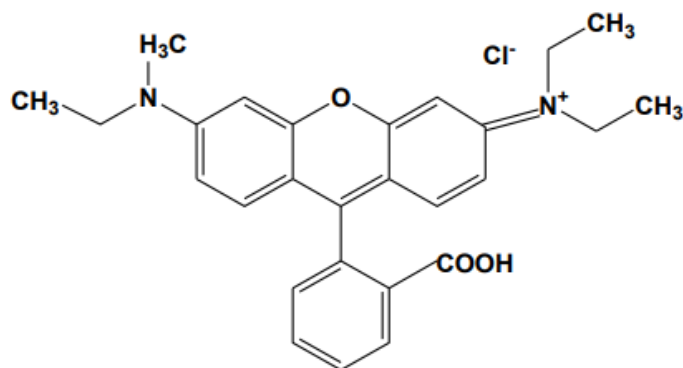


Figura. 2 Estructura química de la Rodamina B

Tabla. 3 Características fisicoquímicas de la Rodamina B.

Nombre trivial	Rodamina B
Nombre IUPAC	cloruro de [9-(2-carboxifenil)-6-dietilamino-3-xanteniliden]-dietilamonio
Fórmula molecular	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃
Peso molecular (g/mol)	479.02
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	554
Solubilidad en agua (g/L)	50
pKa	4.2

1.1.4 Fármacos

En los últimos años, los productos farmacéuticos han incrementado su uso generalizado en la población, lo que ha provocado un aumento desmedido de la presencia de restos de medicamentos en aguas residuales y otras corrientes superficiales. Esto conlleva a la necesidad de llevar a cabo diversas acciones para el tratamiento de estos residuos buscando, la limpieza del vital líquido.

Existen varias razones por las cuales se tiene la presencia de los fármacos y sus metabolitos en las descargas de aguas residuales; entre ellas se pueden mencionar las siguientes: a) La mayoría de estas sustancias son fácilmente accesibles, ya que generalmente son de venta libre. b) Tienen un costo relativamente bajo, y c) No existen normas o leyes que regulen la descarga de aguas que contengan este tipo de sustancias. Anualmente se producen 350 mil millones de toneladas de fármacos en el mundo, de las cuales el 90% de esta producción es consumida por los países industrializados [28]. Sin embargo, la mayoría de estos países no realiza el tratamiento adecuado a los

residuos de estos productos, por lo que la cantidad de residuos de fármacos se sigue incrementando en las aguas residuales. Particularmente, en México se desecha el 10% de los residuos farmacéuticos al ambiente, lo que ocasiona un incremento considerable en las aguas residuales a lo largo del país [29]. En la Tabla 4 se muestran estudios donde se ha reportado la presencia de una serie de fármacos en aguas residuales, pozos y plantas de tratamiento en diferentes partes de la república mexicana.

Tabla. 4 Presencia de fármacos en diferentes matrices de agua en México.

Estado	Fármacos	Concentración	Fuente donde se realizó el análisis	Referencia
Hidalgo	Cafeína, naproxeno, carbamazepina, sulfametoxazol y triclosán	10-120 ng/L	Pozo de agua	[30]
Guanajuato	Ibuprofeno, naproxeno, paracetamol y fluoxetina	73-66,000 ng/L	Planta de tratamiento	[31]
Estado de México	Paracetamol, naproxeno, ibuprofeno y metoprolol	43-18,500 ng/L	Planta de tratamiento	[31]
Morelos	Diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno y ácido salicílico.	1580-3105 ng/L	Planta de tratamiento	[32]
Nuevo León	Acetaminofén, amoxicilina, diclofenaco, metformina y sulfametoxazol	1-75 $\mu\text{g/L}$	Agua residual	[33]
Chiapas	Naproxeno, ibuprofeno, bisfenol y cafeína	0.14-68 $\mu\text{g/L}$	Agua superficial (río)	[34]

Puebla	Paracetamol, naproxeno, ketorolaco, ibuprofeno y ranitidina	30-1450 ng/L	Agua residual	[35]
Toluca	Paracetamol, ibuprofeno, naproxeno y diclofenaco	0.39- 123 ng/L	Agua residual	[36]

Dentro de los fármacos que se han detectado y que presentan un riesgo a la salud por su alta bioacumulación, así como su alta toxicidad, se encuentran el acetaminofén, el ácido acetilsalicílico y el diclofenaco, por mencionar algunos [37]–[39].

Específicamente, el acetaminofén, conocido popularmente como paracetamol (N-acetil-para-aminofenol), es usado para aliviar el dolor debido a su actividad analgésica y, además, se emplea para reducir la fiebre gracias a su actividad antipirética. Sin embargo, una vez que cumple su función, es excretado del cuerpo por procesos fisiológicos, acumulando su presencia en las descargas de aguas residuales. El acetaminofén ha sido detectado en plantas de tratamiento en lapsos de 15 días, sin presentar degradación [28], y en concentraciones de 6-150 ppb [40]. Aunque no existen estudios que demuestren que el acetaminofén tenga efectos adversos para la salud, si tienen efectos tóxicos en los organismos acuáticos y el desarrollo de cepas bacterianas multirresistentes [41], por lo cual es necesario buscar las tecnologías para su eliminación de los mantos acuíferos. La Figura 3 muestra la estructura molecular de este fármaco, donde se aprecia la cantidad de grupos funcionales que contiene.

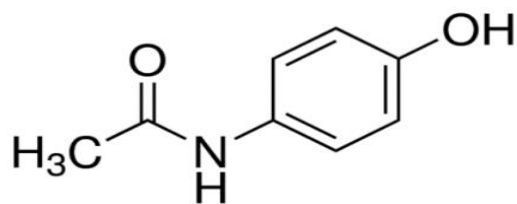


Figura. 3 Acetaminofén (N-acetil-para-aminofenol).

Por otro lado, en la Tabla 5 se muestran las características fisicoquímicas del acetaminofén, donde se aprecia que este fármaco presenta una alta solubilidad en el agua, y que ésta se incrementa bajo condiciones básicas.

Tabla. 5 Características fisicoquímicas del acetaminofén.

Nombre	Acetaminofén
Nombre IUPAC	N-(4-hidroxifenil) acetamida
Fórmula molecular	C ₈ H ₉ NO ₂
Masa molar (g/mol)	151.17
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	243
Solubilidad en agua (g/L)	0.014
pKa	9.38

1.1.5 Tratamientos de los contaminantes emergentes

En México, según datos del SINA (Sistema Nacional de Información del Agua), en 2019 se trató solamente el 60% de las aguas residuales municipales del país [4]. Los tipos de tratamiento más utilizados en las plantas de tratamiento del país son el primario, el secundario y el terciario. Sin embargo, en el nivel nacional sólo existen 4 plantas de tratamiento de aguas residuales municipales

que realizan el tratamiento terciario del agua para una mejor limpieza del agua, ya que este tipo de tratamiento permite la eliminación de contaminante emergentes, a diferencia de los tratamientos primarios y secundarios, los cuales tienen como finalidad únicamente la remoción de los sólidos suspendidos, DBO (Demanda Biológica de Oxígeno), DQO (Demanda Química de Oxígeno) y ajuste del pH entre otros [4]. Generalmente, los contaminantes emergentes se encuentran presentes en las aguas residuales, en concentraciones de partes por millón (ppm) o partes por billón (ppb), además de que son químicamente estables con la luz y tienen un carácter recalcitrante.

1.1.6 Producción de Hidrógeno vía fotocatálisis

Hoy en día la gran demanda de recursos energéticos en el nivel mundial exige que se busquen nuevas alternativas para la generación de energía más amigables con el medio ambiente. Lo anterior se debe a que las emisiones que son producidas por la quema de combustibles fósiles son una de las principales causas del incremento de la temperatura en el nivel mundial y los cambios climáticos que se derivan por el calentamiento global. Es por eso que se deben buscar alternativas que eviten la generación de gases de efecto invernadero que contribuyan a la disminución del calentamiento global. El Hidrógeno como vector energético cumple las características de ser limpio y sustentable, cuyo rendimiento energético (122-142 KJ/g), es 2.75 veces mayor que el de los hidrocarburos, y puede ser utilizado directamente para producir electricidad. Las ventajas que presenta su combustión es que sólo produce agua y calor como subproductos, lo que reduce a cero las emisiones contaminantes [42]-[43]. Este compuesto no se encuentra en el medio ambiente como una materia prima, a pesar de ser uno de los elementos más abundantes en el planeta. En su estado puro es escaso, y, por lo tanto, debe separarse de los compuestos a los que esté enlazado químicamente. Además, su producción, almacenamiento, transporte y uso final requieren tecnologías costosas que hoy en día no son económicamente competitivas.

Dentro de las técnicas existentes para producir Hidrógeno están los métodos convencionales (reformado de metano, oxidación parcial y reformado autotérmico) y los métodos no convencionales que son el craqueo térmico, los procesos biológicos y la descomposición autocatalítica. También existe la disociación electroquímica del agua, cuyo principio se basa en la aplicación de la corriente eléctrica para descomponer la molécula de agua y así producir Oxígeno e Hidrógeno. Comercialmente, los métodos de producción de Hidrógeno más empleados son: el termoquímico, el electroquímico y el biológico. Sin embargo, algunos de estos métodos son complejos, involucran altas temperaturas y generan CO₂ como subproducto. Por ello, una alternativa sustentable para la producción de Hidrógeno como fuente de energía, es la fotocatalisis heterogénea, ya que cuenta con la ventaja de que se puede utilizar la radiación solar para la producción de éste. Hasta el momento de esta investigación se han reportado más de 7375 trabajos en la base de datos de la ACS.

1.1.7 Semiconductores

Anteriormente se ha mencionado que en la fotocatalisis heterogénea uno de los componentes necesarios para que se pueda llevar a cabo este proceso es el uso de un semiconductor; sin embargo, no todos los materiales son adecuados para su aplicación en procesos fotocatalíticos. Las características con las que debe contar un semiconductor para su aplicación en la fotocatalisis son un apropiado *band-gap* (intervalo entre 1.7 y 3.2 eV), una eficiente absorción de la luz, ser químicamente estable y tener una alta capacidad de carga [44].

En el Anexo 2 se mencionan otras características de los semiconductores explicadas más detalladamente.

Si bien, existen algunos semiconductores que cumplen la mayoría de las características mencionadas, algunos otros presentan una serie de desventajas que disminuyen su actividad, afectando la eficiencia fotocatalítica. Por ejemplo, el sulfuro de Cadmio (CdS) tiende a descomponerse durante la

reacción de fotocatalisis, liberando iones Cd^{+2} que contaminan la solución [45]. En el caso del dióxido de Titanio (TiO_2), este cuenta con la desventaja de que sólo puede activarse con radiación ultravioleta, lo cual limita su aplicación en sistemas con radiación visible o radiación solar. Por otro lado, un grupo de semiconductores que ha llamado la atención recientemente son los oxihaluros, los cuales han mostrado propiedades importantes para su uso en procesos fotoinducidos, debido a la combinación del metal y el haluro. Sin embargo, también presentan desventajas de fotodescomposición o la utilización de radiación de alta energía para su activación. Particularmente, el oxiclورو de Bismuto (BiOCl) es un semiconductor que también presenta la desventaja de sólo poder activarse con radiación ultravioleta, mientras que en el caso del oxibromuro de Bismuto (BiOBr) y oxiyoduro de Bismuto (BiOI), éstos semiconductores son utilizados con radiación visible, pero tienen como desventaja una alta foto-descomposición al momento de ser usados bajo radiación solar [46]. Con base en lo anterior, se propone el uso de los oxisulfuros metálicos, ya que presentan propiedades físicas y químicas adecuadas para su utilización en la fotocatalisis y, además, la combinación del Azufre con el Oxígeno evita su descomposición.

1.1.8 Oxisulfuros

Los oxisulfuros son compuestos que están formados por Oxígeno, Azufre y un elemento metálico, donde los aniones se encuentran en estado de oxidación negativo (S^{-2} , O^{-2}). Esta característica es fundamental, ya que al presentar cargas similares el Azufre y el Oxígeno permiten que los oxisulfuros formados sean estables químicamente. Por ello, estos semiconductores han despertado gran interés en los últimos años, debido a su posible aplicación en los procesos fotocatalíticos para la degradación de contaminantes orgánicos y en la producción de Hidrógeno, así como también en su aplicación en celdas solares. Las propiedades de cada oxisulfuro dependerán de su estructura cristalina, del catión involucrado, así como también del método de síntesis empleado para la obtención de éstos [47].

De acuerdo con los reportes encontrados en la bibliografía, es posible llevar a cabo la preparación de oxisulfuros metálicos mediante diversos métodos de síntesis. Por ejemplo, en 2021, Jiang *et.al* [48] sintetizaron por el método de hidrotermal el catalizador $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S-Ni}^{+2}$. Este material fue probado en la fotoconversión de CO_2 a CH_4 , donde se obtuvo como resultado una producción de metano de $75.24 \mu\text{mol/g}$ en 90 min de reacción. Otro reporte de la síntesis del oxisulfuro de Bismuto es el reportado por Wang *et.al* [49], El catalizador fue sintetizado por el método de precipitación y se realizaron pruebas electroquímicas donde se reportó la alta estabilidad del material. Por otra parte, en 2014, Pacquettea *et.al* [50] sintetizaron por el método hidrotermal un compuesto del oxisulfuro de Bismuto con óxido de indio $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S/In}_2\text{O}_3$ y se evaluó su eficiencia en la generación de Hidrógeno. Los resultados que se obtuvieron se atribuyeron al tamaño de la partícula y al acomodo de las bandas entre los materiales, lo que redujo la recombinación del par hueco-electrón en el proceso de water-splitting.

En el caso del oxisulfuro de Zinc, en 2019 Uppal *et al.* [51] sintetizaron este catalizador por el método de precipitación y evaluaron su actividad en la adsorción de Arsénico en muestras de agua. El resultado obtenido indicó que se logró la adsorción del 100% de este contaminante, a consecuencia de las especies hidroxiladas del Arsénico, ya que éstas fueron adsorbidas a pH básico. Por otra parte, en 2007 Kim *et al.* [52] sintetizaron $\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$ por el método de coprecipitación y probaron su eficiencia en la degradación del colorante rojo básico 2 y del medicamento 4-clorocatecol. Ellos obtuvieron porcentajes de degradación superiores al 50% en ambos casos, atribuidos al bajo tamaño de cristalito, debido a que se incrementa la superficie de sitios activos disminuyendo la distancia hacia la superficie, entre los portadores de cargas y éstos. Otro reporte de la síntesis de este catalizador fue en el 2018 Abdullah *et al.* [53] cuando el catalizador se dopó con lantano La-Zn(O,S) y se utilizó en la reducción de 4-nitrofenol y en la generación de H_2 . Entre los resultados que se obtuvieron fue la reducción completa del 4-nitrofenol y una producción de $4500 \mu\text{mol/g}$ de Hidrógeno. Estos resultados se atribuyeron al

bajo tamaño de cristalito del catalizador y a la baja respuesta en fotoluminiscencia, lo que se traduce en una menor recombinación del par hueco-electrón en el proceso fotocatalítico.

Por otro lado, hasta el desarrollo de este trabajo solamente se encontró una referencia del oxisulfuro de Zirconio (ZrOS) el cual fue sintetizado en 2014 por Uduh *et al.* [54]. Este catalizador fue preparado por el método de sol-gel y los resultados mostraron que la fase cristalina t-ZrOS es estable y con un bajo tamaño de cristalito, atribuido al método de síntesis empleado.

La síntesis del oxisulfuro de Antimonio Sb_2OS_2 fue reportada en 2013 y 2015 por Lakhdar *et.al.* [55] Este material se obtuvo por el método de depósito de vapor químico (CVD) a altas temperaturas. Los materiales se caracterizaron para conocer sus propiedades fisicoquímicas y se realizaron pruebas electroquímicas para determinar su estabilidad.

Como se mencionó previamente, los oxisulfuros metálicos pueden ser preparados por diversos métodos de síntesis, los cuales permitirán la obtención de éstos materiales con propiedades fisicoquímicas y electroquímicas interesantes para su utilización en procesos fotocatalíticos y fotoelectroquímicos.

Con base en lo anterior, se decidió en este trabajo llevar a cabo la síntesis de oxisulfuros metálicos (MOS y M_2OS_2) por los métodos de coprecipitación e hidrotermal. Además, los materiales preparados se evaluarán como materiales activos en sistemas fotoinducidos, para evaluar su desempeño fotocatalítico en la degradación de contaminantes orgánicos y en la producción de Hidrógeno, así como en procesos fotoelectroquímicos.

1.1.9 Justificación de esta investigación

En el ámbito de la síntesis de semiconductores se han empezado a estudiar los oxisulfuros debido a que presentan una alta estabilidad química, las rutas de síntesis son sencillas y de bajo costo, además de la amplia ventana de uso de éstos materiales en diversas aplicaciones tecnológicas. Particularmente, los oxisulfuros Bi_2O_2S , Sb_2OS_2 , ZnOS y ZrOS, son los que presentan las

características y propiedades más interesantes para ser aplicados en procesos fotocatalíticos, ya que se ha demostrado que éstos presentan una alta estabilidad química, valores de E_g que van desde el 1.5 al 3.5 eV, y en algunos casos una baja recombinación de los pares h^+/e^- . Por ello, han sido probados como catalizadores en la producción de Hidrógeno, así como en la degradación de compuestos orgánicos y como adsorbentes de metales pesados. No obstante, lo anterior, a la fecha de la escritura de este trabajo, no han sido encontrados reportes del uso de éstos oxisulfuros en la degradación de rodamina B (RhB) y acetaminofén (ACE), ni tampoco acerca de su uso para la generación de fotocorriente en celdas electroquímicas.

1.1.10 Hipótesis

La actividad fotocatalítica de los oxisulfuros metálicos M_2OS_2 ($M = Bi$ y Sb) y MOS ($M = Zr$ y Zn) para llevar a cabo la degradación de compuestos orgánicos y la generación de Hidrógeno en medio acuoso, se verá afectado en función del tipo de catión presente en la fórmula química, debido a su naturaleza como metales de transición o metaloides.

1.1.11 Objetivos

1.1.12 Objetivo general

Determinar el efecto ocasionado por el tipo de catión presente en la fórmula química de los oxisulfuros metálicos M_2OS_2 ($M = Bi$ y Sb) y MOS ($M=Zr$ y Zn) sintetizados por métodos de química suave, y evaluados en las reacciones de degradación de rodamina B, acetaminofén y en la producción de Hidrógeno vía fotocatálisis en medio acuoso. Además, se evaluará su eficiencia en la generación de fotocorriente mediante fotoelectroquímica.

1.1.13 Objetivos específicos

- Determinar las mejores condiciones de síntesis para obtener los oxisulfuros metálicos M_2OS_2 ($M = Bi$ y Sb) y MOS ($M = Zr$ y Zn) por los métodos de coprecipitación e hidrotermal, con la finalidad de mejorar sus propiedades fisicoquímicas y electrónicas.

- Definir las propiedades y características de los materiales estudiados, a través del análisis por (XRD), (SEM), (BET), (DRS), (DLS) y pruebas electroquímicas.
- Establecer los diagramas de bandas de cada uno de los oxisulfuros metálicos mediante técnicas electroquímicas, para inferir su comportamiento en las reacciones de degradación fotocatalítica.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales en la degradación de rodamina B y acetaminofén y darles seguimiento mediante espectroscopía de UV-Vis para determinar el porcentaje de degradación.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los oxisulfuros en las pruebas de producción de Hidrógeno, para determinar la relación entre las propiedades de los materiales y la cantidad de Hidrógeno generado, mediante fotocátalisis.
- Establecer un mecanismo de reacción mediante el uso de *scavengers* para conocer las especies reactivas responsables de los procesos redox.

CAPITULO 2

MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1 Síntesis

En este trabajo se llevó a cabo la preparación de cuatro oxisulfuros, M_2OS_2 (M = Bi y Sb) y MOS (M = Zr y Zn), por diversos métodos de síntesis. Estos materiales fueron caracterizados y evaluados en pruebas fotocatalíticas para la degradación de rodamina B y acetaminofén, así como también en la producción de Hidrógeno. Además, fueron utilizados como electrodos en celdas fotoelectroquímicas para la generación de fotocorriente. A continuación, se detalla la síntesis de cada material.

2.1.1 Síntesis de Bi_2O_2S por hidrotérmal

Para la síntesis del Bi_2O_2S se utilizó el método de preparación empleado por Zhang *et. al.* [56]. Se pesaron las cantidades estequiométricas correspondientes de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ($\geq 98\%$ Sigma Aldrich) y CH_4N_2S ($\geq 99\%$ Sigma Aldrich), 1.93 g y 0.22 g, respectivamente, y se colocaron en un vaso de precipitado para su disolución en 10 mL de agua destilada, bajo agitación constante durante 30 min. Después, se agregaron lentamente 12 g de $LiOH \cdot 5H_2O$ ($\geq 98\%$ Sigma Aldrich), durante 10 min, con agitación constante. La solución se transfirió a una autoclave, donde se llevó a cabo el proceso de cristalización por el método de hidrotérmal a $200^\circ C$, durante 3 días. El producto se transfirió a un vaso de precipitado, con 40 mL de agua. Se centrifugó a 5000 rpm durante 5 min. Posteriormente, se lavó el precipitado con agua y etanol, y se secó a $80^\circ C$ durante 6 h. Finalmente, el material se almacenó en viales, para su posterior utilización.

2.1.2 Síntesis de Sb_2OS_2 por precipitación

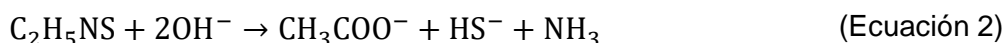
La síntesis del Sb_2OS_2 se llevó a cabo por el método de precipitación, donde se utilizaron como precursores el $SbCl_3$ $\geq 99\%$ (Sigma Aldrich), HCl 37.40% (DEQ), C_2H_5NS (TAA) $\geq 99\%$ (Sigma Aldrich), CH_3COOH $\geq 99.7\%$ (Sigma Aldrich), $Na_2S_2O_3$ 100% (DEQ) y NH_4OH 26.20% (DEQ). En la Tabla 6 se

desglosan las condiciones de síntesis que se emplearon para cada una de las cuatro variaciones que se definieron para la obtención de este material.

Tabla. 6 Variaciones de la síntesis del Sb₂OS₂.

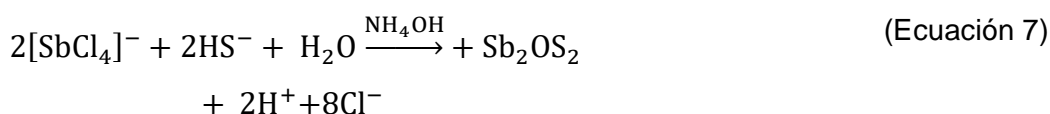
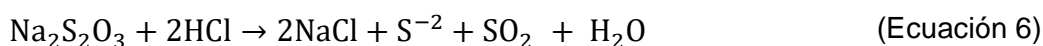
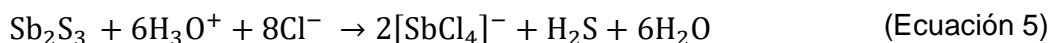
Clave del catalizador	Condiciones de síntesis
Sb1	SbCl ₃ /HOAc/TAA sin hidrolizar/HCl/NH ₄ OH/Na ₂ S ₂ O ₃
Sb2	SbCl ₃ /HCl/TAA hidrolizada/HCl/NH ₄ OH/Na ₂ S ₂ O ₃
Sb3	SbCl ₃ /HOAc/TAA hidrolizada/HCl/NH ₄ OH/Na ₂ S ₂ O ₃
Sb4	SbCl ₃ /H ₂ O/HCl/ Na ₂ S ₂ O ₃

Cada una de las síntesis requirió diferentes cantidades de precursores y condiciones diversas de preparación. Particularmente, la síntesis del catalizador identificado con la clave Sb3 se realizó en dos partes. Primeramente, se obtuvo el Sb₂S₃, para después de una serie de tratamientos obtener el Sb₂OS₂. Los cálculos estequiométricos de la primera parte de la síntesis se realizaron tomando en cuenta las ecuaciones (1-4).



Se pesaron 3.35 g de SbCl₃ en un vaso de precipitado y se disolvió el sólido con HOAc 1M. Esta solución se mantuvo en agitación constante (solución A). En otro vaso de precipitado se preparó una solución 0.5 M de C₂H₅NS (TAA)

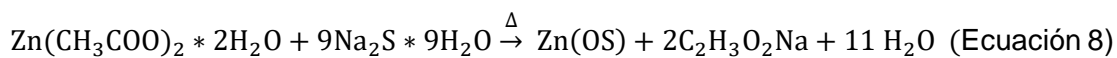
en 30 mL de H₂O (solución B). Ambas soluciones se mezclaron bajo agitación constante y se aumentó la temperatura a ebullición hasta que se observó la presencia de un precipitado de color naranja. La segunda parte de la síntesis se llevó a cabo siguiendo las ecuaciones (5-7).



Se pesaron 2.4 g del Na₂S₂O₃ y se disolvieron en HCl. Esta solución se agregó a la solución precursora de Antimonio, se ajustó el pH a 10 con NH₄OH y se llevó a ebullición con agitación constante hasta que se observó la formación de un precipitado de color rojo. El precipitado se lavó con agua y etanol para eliminar la presencia de cloruros en el material y se secó en una estufa durante 24 h, a 80°C. Finalmente, el material se almacenó en viales para su posterior utilización.

2.1.3 Síntesis de ZnOS por precipitación

La síntesis del ZnOS se llevó a cabo utilizando como base en el método propuesto por Abdullah *et.al.* [57]. En nuestro caso se empleó sulfuro de sodio como fuente de Azufre, a diferencia de lo reportado en la bibliografía, donde utilizaban tioacetaminada. La reacción se llevó a cabo utilizando los siguientes precursores: Zn(CH₃COO)₂·2H₂O 99.5% (DEQ) y Na₂S·9H₂O 100% (Fermont). Los cálculos estequiométricos se derivaron de la ecuación (8):



Se pesaron 4.4 g de Zn(CH₃COO)₂·2H₂O y se disolvieron en 100 mL de agua destilada, donde se mantuvo la agitación constante durante 30 min. A esta solución se agregaron 6.75 g de Na₂S·9H₂O. Posteriormente, la solución se calentó a 90°C por 4 h bajo agitación constante. El precipitado blanco se lavó

con agua y etanol y se secó a 80°C durante 24 h. El material se almacenó en viales para su posterior utilización.

2.1.4 Síntesis de ZrOS por precipitación

La síntesis del ZrOS se realizó siguiendo el método reportado por Uduh *et.al.* [54] para la obtención de películas. Sin embargo, en este caso se llevaron a cabo algunas modificaciones a este método, con la finalidad de obtener el material en polvo. Los precursores utilizados en la síntesis fueron $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$ Sigma Aldrich), $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$ Sigma Aldrich) y $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ en ($\geq 99.5\%$ Sigma Aldrich). Las condiciones de síntesis se establecieron partiendo de una relación molar 1:1:1 de los precursores mencionados. Se prepararon las soluciones de los precursores con una concentración 1 M en 30 mL de agua destilada. A la solución precursora de Zirconio se le agregaron, gota a gota las soluciones de ácido oxálico y tiourea, manteniéndose en agitación constante y a una temperatura de 80°C durante 3 h. Posteriormente, se dejó en reposo por 24 h, se filtró y se lavó con agua y etanol, para eliminar la presencia de cloruros; el material se secó durante 24 h a 80°C. El sólido formado se llevó a calcinación en una mufla a 500°C por 2 h. Finalmente, se obtuvo un sólido blanco que se almacenó en viales para su posterior caracterización.

2.1.5 Preparación de electrodos

La elaboración de los electrodos se llevó a cabo preparando una solución de 5 mg de cada oxisulfuro sintetizado y se disolvieron en agua y Nafion, para posteriormente ser depositados sobre sustratos de vidrio FTO. Estos electrodos fueron utilizados como electrodos de trabajo en una celda electroquímica de tres electrodos, empleando como electrodo de referencia Plata/cloruro de Plata (Ag/AgCl) y un contraelectrodo de Platino. Además, se utilizó como electrolito una solución de Na_2SO_4 0.1 M preparada a pH 7. Las pruebas fotoelectroquímicas realizadas fueron la voltamperometría cíclica (VC), la prueba de potencial a circuito abierto (OCP), la cronoamperometría y las pruebas de impedancia electroquímica.

2.2 Caracterización de los materiales M_2OS_2 (M = Sb y Bi) y MOS (M= Zr y Zn)

Con la finalidad de conocer las características estructurales y las propiedades de los materiales sintetizados, cada uno fue caracterizado mediante diferentes técnicas: difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis de área superficial (BET), espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa (DRS), análisis de fotoluminiscencia (PL), distribución de tamaño de partícula (DLS) e impedancia electroquímica (EIS).

2.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

Los catalizadores fueron caracterizados mediante XRD en polvo, con el objetivo de identificar las fases que estaban presentes en los materiales. Esta técnica proporciona información relacionada con sus propiedades cristaloquímicas y estructurales.

El fundamento de esta técnica consiste en la incidencia de un haz de rayos X que choca con la superficie de un cristal, formando un ángulo θ y una porción del haz es dispersada por los electrones de los átomos ordenados en los cristales, originando patrones de difracción. Las reflexiones de difracción están determinadas por la ley de Bragg (Ecuación 9):

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde “ n ” es el orden de la difracción, “ d ” es la distancia interplanar, “ λ ” es la longitud de onda de los rayos X y θ es el ángulo de incidencia de la radiación.

La difracción sólo depende de la estructura cristalina y del tamaño de la celda unitaria del cristal, por lo que, midiendo las direcciones de los haces difractados por un cristal, se conoce la estructura y el tamaño de la celda unitaria. El tamaño promedio de cristal se determinó a partir de los difractogramas de rayos X, mediante la ecuación de *Scherrer* (Ecuación 10).

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{Ecuación 10})$$

Donde D es el tamaño promedio del cristal, K es una constante igual a la unidad, β es el ancho de la reflexión más intensa en el diagrama de difracción, θ es la altura media de 2θ en el perfil de difracción más intensa y λ es la longitud de onda utilizada en la difracción.

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retro dispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 KeV. El haz de electrones se desplaza sobre la muestra realizando un barrido de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de la pantalla. La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, de 50 a 100 Å. Estos son electrones de baja energía, menos de 50 eV, que pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial y permiten obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad otorga a esta señal la posibilidad de aportar información “en relieve”. Por otro lado, la emisión de electrones retro dispersados depende fuertemente del número atómico de la muestra. Esto implica que dos partes de la muestra que tengan distinta composición se revelan con distinta intensidad, aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas. Por otra parte, la composición química de las muestras se puede conocer mediante el análisis de dispersión de rayos X (EDS). Para esto al someter la muestra a bombardeo electrónico provocará la aparición de señales de difracción que permiten identificar los elementos presentes y determinar su concentración. [58]

Las muestras se prepararon colocando una pequeña cantidad del material sobre una cinta de carbón, para posteriormente recubrirlas con Oro/Paladio, para obtener micrografías a diferentes magnificaciones y poder llevar a cabo el análisis químico de éstas.

2.2.3 Espectroscopia UV-Vis (E_g)

Esta técnica de caracterización describe los comportamientos ópticos de los materiales. En la espectroscopia UV-Vis se puede obtener información sobre las transiciones electrónicas de los diferentes orbitales de un sólido que alteran sus propiedades ópticas. Se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con la materia en el intervalo de longitudes de onda entre 190 y 800 nm. Los espectros de absorción se obtuvieron en un espectrofotómetro Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR, equipado con una esfera de integración para el análisis de sólidos. Para obtener los espectros se colocó el material en un portamuestras cilíndrico, utilizando como blanco BaSO_4 . Las mediciones de las muestras se llevaron a cabo en un barrido de 200 a 800 nm, en la modalidad de absorbancia (A). Durante la interacción de la energía (haz) con la materia, ocurre el fenómeno de reflectancia difusa, que provoca la formación de haces de energía que van en todas direcciones, los cuales se dirigen a formar, mediante la esfera de integración, un sólo haz. Este haz, pasa por un monocromador que se encargará de filtrar la energía. Cada haz de cada longitud de onda pasa por un detector que registra la señal, convirtiéndola en valores de absorbancia. Así se genera un barrido espectral en el intervalo de longitud de onda. [59]

Una vez que se obtienen los espectros de absorbancia, se determina la longitud de onda de mayor absorbancia, extrapolando la pendiente del gráfico de absorbancia (A) con la intersección de la longitud de onda (λ), obteniendo así el E_g siguiendo la (Ecuación 11).

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Ecuación 11})$$

E_g = es la energía de banda prohibida (eV)

h = es la constante de Planck (6.63×10^{-34} J/s)

c = es la velocidad de la luz (3×10^8 m/s²)

λ = es la longitud de onda a la que absorbe el fotocatalizador (nm)

2.2.4 Espectroscopia de fotoluminiscencia

La espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) es una técnica no destructiva, la cual ofrece información sobre la estructura electrónica de los compuestos orgánicos e inorgánicos. El fundamento de la técnica se basa en que los materiales tienen un estado electrónico basal (estado de baja energía), y un estado electrónico de mayor energía. Cuando se hace incidir un haz de luz sobre la muestra, ésta la absorbe y ocurre un proceso llamado foto-excitación. La fotoexcitación hace que los electrones del material pasen a un estado de mayor energía. Luego de ser excitados los electrones regresan a su estado basal, emitiendo en el proceso un fotón. Debido a que los electrones regresan en diferentes niveles energéticos, los fotones emitidos tendrán diferentes niveles de energía. La fotoluminiscencia se llevó a cabo en un espectrofotómetro de fluorescencia (Agilent Cary Eclipse) a temperatura ambiente, a diferentes longitudes de onda.

2.2.5 Análisis textural por adsorción de N₂

El área superficial es un parámetro importante al momento de seleccionar un catalizador para aplicaciones de fotocatalisis, ya que permite conocer la habilidad del material para adsorber las moléculas con las que estará interactuando. Es decir, este fenómeno se basa en que las moléculas gaseosas se adhieren a la superficie a presiones menores, en comparación con la presión de vapor, por lo que es llamado fisisorción o adsorción física. La forma de analizar o interpretar este fenómeno es mediante una isoterma de adsorción, la cual representa la medición de la cantidad adsorbida contra la presión ejercida, a temperatura constante [59]. La determinación del área superficial de los materiales fue mediante fisisorción de N₂, usando un analizador Japan Belsor mini II, por medio del método Brunauer-Emmett-Teller (BET), empleando celdas de 9 mm.

2.2.6 Distribución de tamaño de partícula

La distribución del tamaño de partícula indica el porcentaje de la cantidad total de partículas de todos los tamaños en la muestra que se analiza. Los datos típicamente se representan como gráficos de histogramas. En este trabajo, para la determinación del tamaño de partícula se utilizó un Nano-Flex Microtrac 180° DLS Size, el cual cuenta con un intervalo de medida de distribución de 0.8 nm a 6.5 micras. Las muestras altamente concentradas se miden sin ninguna interferencia. La dispersión se aplica en el Nano-Flex, mediante la sonda de medición flexible.

2.2.7 Impedancia electroquímica (EIS)

Las pruebas de impedancia electroquímica permiten conocer la resistencia al paso de la corriente, la transferencia de cargas y la recombinación de éstas, entre otras cosas. Adicionalmente, esta técnica se utiliza para determinar el posicionamiento de las bandas energéticas de los materiales para posteriormente construir el diagrama de la estructura de bandas, mediante las curvas de Mott-Schootky. Así mismo, se puede determinar la estabilidad fotoelectroquímica del material durante el proceso de generación de fotocorriente. En este caso, se llevaron a cabo las pruebas para la obtención de Nyquist, Mott-Schootky.

2.3 Pruebas fotocatalíticas

2.3.1 Degradación de contaminantes orgánicos.

La actividad fotocatalítica de los oxisulfuros M_2OS_2 ($M = Sb$ y Bi) y MOS ($M = Zr$ y Zn) se evaluó utilizando como molécula modelo el colorante rodamina-B (RhB) y el fármaco acetaminofén (ACE), en disolución acuosa. Además, se evaluó su actividad en la producción de Hidrógeno.

Antes de realizar los experimentos, se establecieron las condiciones para el monitoreo de la degradación de RhB y ACE. Para ello, se procedió a elaborar las curvas de calibración de los contaminantes modelo en un intervalo de concentración de (1.0 – 5.0 mg/L). En la Figura 4 y 5 se muestran los espectros de las curvas de calibración, mientras que en la Tabla 7 se indican los límites

de detección (LOD), de cuantificación (LOQ) y el coeficiente de correlación (R^2) para cada una de ellas.

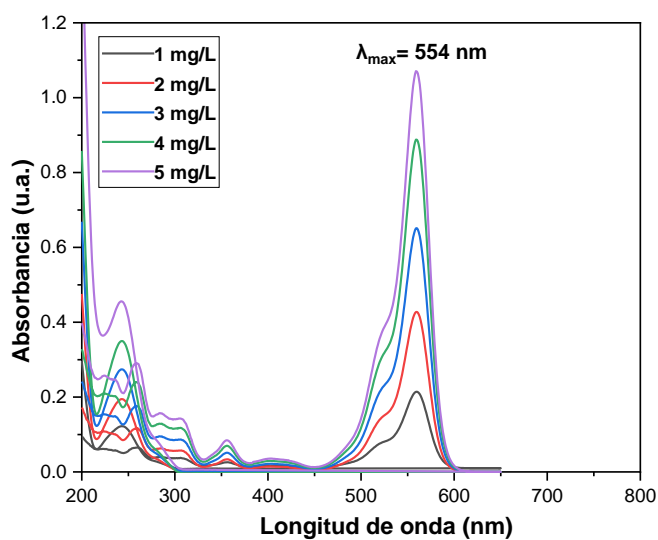


Figura. 4 Espectro de absorción RhB (1.0 – 5.0 mg/L).

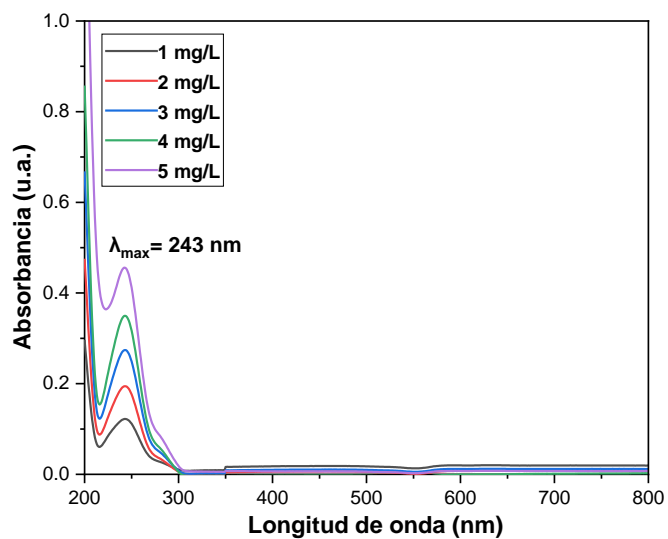


Figura. 5 Espectro de absorción ACE (1.0 – 5.0 mg/L).

Tabla. 7 Parámetros analíticos del método de determinación por UV-Vis para RhB y ACE.

Parámetros analíticos	ACE	RhB
Rango de trabajo (mg/L)	1.0 – 5.0	1.0 – 5.0
Coefficiente de correlación (R ²)	0.997	0.998
LOD (mg/L)	0.206	0.059
LOQ (mg/L)	0.688	0.16

Una vez definidas las condiciones experimentales para las pruebas de degradación, se prepararon soluciones stock de los contaminantes modelo a una concentración de 100 mg/L. Dichas soluciones se preservaron en frascos ámbar en el refrigerador a 4°C. Posteriormente, se tomaron 10 mL de solución de cada contaminante y se aforaron a 100 mL, con agua destilada. Estas soluciones se colocaron en los reactores fotocatalíticos y se agregaron 100 mg del fotocatalizador, para mantener una relación solución-fotocatalizador 1:1. La solución se mantuvo en oscuridad durante 30 min, para establecer el equilibrio de desorción-adsorción y, posteriormente se llevaron a cabo las reacciones de degradación durante 4 h, irradiando con lámparas tipo pluma (Xe 35W y 365 nm). El seguimiento de la reacción se llevó a cabo por espectroscopía UV-Vis, analizando las muestras recolectadas cada 30 min, previa centrifugación durante 10 min a 4000 rpm, con la finalidad de separar de manera eficiente el fotocatalizador de la solución.

Adicionalmente, se llevaron a cabo pruebas fotocatalíticas, agregando agentes secuestrantes (*scavengers*), para identificar las especies oxidantes que

intervienen en el proceso de degradación. Éstos actúan como trampas de las especies generadas durante el proceso fotocatalítico, como son: (OH·), (H₂O₂), (O₂⁻) y (h⁺). Para estas pruebas se agregaron los scavengers, en las cantidades que se muestran en la Tabla 8, en función del tipo de contaminante a degradar.

Tabla. 8 Reactivos para la determinación de especies oxidantes.

Compuesto	Especie	RhB	ACE
EDTA	h ⁺	4.0x10 ⁻⁵ mol/L	4.0x10 ⁻⁵ mol/L
Isopropanol	OH·	0.62 mol/L	9.2x10 ⁻² mol/L
Catalasa	H ₂ O ₂	935,000 unidad/L	935,000 unidad/L
Benzoquinona	O ₂ ⁻	9.2x10 ⁻³ mol/L	9.2x10 ⁻³ mol/L

De igual manera, con la finalidad de determinar la estabilidad de los catalizadores, se llevaron a cabo pruebas de reproducibilidad bajo las mismas condiciones, durante tres ciclos.

Finalmente, se determinó el grado de mineralización a través del análisis de Carbono orgánico total (TOC), para lo cual se emplearon las siguientes condiciones de trabajo: flujo de entrada de aire de 150 mL/min, presión interna de 200 kPa y un volumen de 15 mL de la muestra. Las pruebas se realizaron en el mismo lapso de las reacciones y a las 24 h. También, la concentración de los contaminantes RhB y ACE fue de 50 mg/L.

2.3.2 Producción de Hidrógeno

Las pruebas de producción de Hidrógeno se llevaron a cabo utilizando un reactor de vidrio de 250 mL, con 3 orificios, con punta rosca (uno de ellos tiene conexión a un tanque de Nitrógeno para purgar el sistema, otro está conectado a un manómetro para el monitoreo de la presión del proceso, y un tercero va

conectado al cromatógrafo de gases, para la respectiva medición). En este caso se utilizaron los oxisulfuros como material activo, dispersando 200 mg en 200 mL de agua desionizada para mantener la relación 1:1. Estas pruebas fueron desarrolladas bajo irradiación de luz UV y monitoreadas por medio de cromatografía de gases, inyectando la muestra cada 30 min durante 3 h. La cuantificación de Hidrógeno se determinó utilizando el valor del área bajo la curva, transformando a μmoles de H_2 . La curva de calibración se preparó variando la cantidad Hidrógeno dentro del reactor y se midió en el cromatógrafo de gases, los resultados que se obtuvieron se graficaron para obtener la ecuación de la recta y con los datos obtenidos a partir de esta ecuación se determinó la cantidad de Hidrógeno producida en las mediciones.

2.3.3 Generación de fotocorriente mediante procesos electroquímicos

Las pruebas para la generación de fotocorriente se llevaron a cabo mediante el análisis electroquímico. En este caso, los electrodos fueron preparados como se mencionó en secciones previas. Las mediciones de cronoamperometría se realizaron a un potencial de 1.23 V vs RHE en un potencióstato-galvanostato (*AUTOLAB PGSTAT302M*) y empleando como fuente de luz un simulador solar (Oriel Sol1A Class ABB, Newport, Xenon de 450W, con una intensidad de 100 mW/cm^2). Los datos de fotocorriente se registraron cada 30 segundos, al ser activados los electrodos por la energía radiante posterior a su relajación. Este proceso se mantuvo durante 300 segundos, para observar el comportamiento en cada prueba.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización por XRD de los oxisulfuros

3.1.1 XRD de Sb_2OS_2

En la Figura 6 se muestra el difractograma del Sb_2OS_2 , el cual fue preparado por el método de precipitación. De acuerdo con los resultados observados, se detectó la presencia de varios picos correspondientes a dos fases cristalinas (Sb_2OS_2 y Sb_2S_3), de acuerdo con las tarjetas ICSD 01-080-0546 y ICSD 01-071-0365, respectivamente. El catalizador sintetizado presentó la mayor coincidencia de reflexiones del Sb_2OS_2 . Sin embargo, también se observó la presencia de reflexiones asociadas con la fase cristalina Sb_2S_3 . Por lo anterior, se puede concluir que el empleo de ácido acético (HOAc) y tioacetamida hidrolizada (TAA), permiten obtener el sulfuro de Antimonio como intermediario; el cual, al ser acidificado se disocia, para posteriormente ser precipitado al reaccionar con tiosulfato de Sodio en un medio básico. Sin embargo, aún y cuando se controlaron las condiciones de reacción, ésta no se llevó de manera eficiente en su totalidad. A manera de resumen, en la Tabla 9 se presentan las fases detectadas en el patrón de difracción de rayos X de la muestra analizada. Asimismo, se muestra el valor obtenido del cálculo de tamaño de cristalito del Sb_2OS_2 .

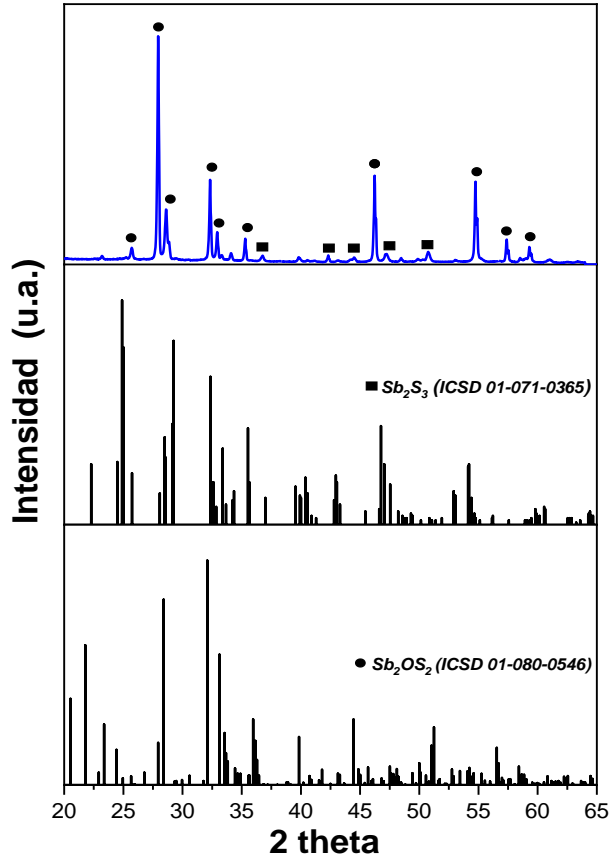


Figura. 6 Difractograma del catalizador Sb_2OS_2

Tabla. 9 Fases detectadas por rayos X y tamaño de cristalito

Material	Fase detectada por rayos X	Tamaño de cristalito (nm) Sb_2OS_2
Sb_2OS_2	Sb_2OS_2 , Sb_2S_3	25

3.1.2 XRD de Bi_2OS_2

En la Figura 7 se muestra el difractograma obtenido del catalizador Bi_2OS_2 , el cual fue preparado por el método de hidrotérmal, siguiendo el método de Zhang *et. al.* [56]. De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa la presencia de dos fases cristalinas, las cuales corresponden a las fases (Bi_2OS y Bi_2S_3), de acuerdo con las tarjetas ICSD 01-075-0717 y ICSD 00-043-1471, respectivamente. Aunque la mayoría de las reflexiones corresponden al

oxisulfuro de Bismuto, se detectó la presencia del sulfuro de Bismuto, la cual se debe principalmente a que este último se forma como intermediario en la primera parte de la reacción, a consecuencia de la disociación de la fuente de Azufre (iones sulfuro S^{-2}) y la disociación de la fuente de Bismuto (iones Bi^{+3}). Posteriormente, este intermediario se hace reaccionar con una sal fundente (hidróxido de Litio), en un reactor hidrotermal, para de esta manera generar el oxisulfuro de Bismuto. En la Tabla 10 se muestran las fases detectadas y el tamaño de cristalito que se obtuvieron del análisis por rayos X de este material. De hecho, el valor de tamaño de cristalito obtenido en este caso es muy similar al reportado por Pacquette *et. al* [50], quienes llevaron a cabo la síntesis de este material bajo condiciones similares.

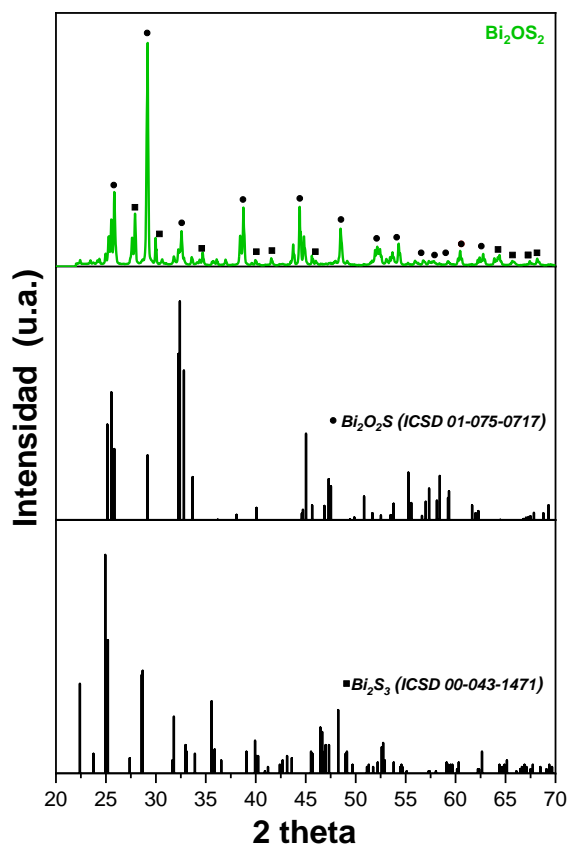


Figura. 7 Difractograma del catalizador Bi_2OS_2

Tabla. 10 Fases detectadas por rayos X y tamaño de cristalito

Material	Fase detectada por rayos X	Tamaño de cristalito Bi_2OS_2(nm)	Tamaño de cristalito (nm) reportado
Bi_2OS_2	Bi_2OS_2 , Bi_2S_3	39	44.3 [50]

2.1.3 XRD de ZnOS

En la Figura 8 se muestra el difractograma obtenido del catalizador ZnOS, el cual fue preparado por el método de precipitación partiendo, del método propuesto por Abdullah *et.al.* [57]. De acuerdo con los resultados obtenidos se observa la presencia de dos fases cristalinas (ZnO y ZnS), las cuales se forman a consecuencia de la ruta de síntesis utilizada. En este caso, cuando se mezcla el acetato de Zinc con agua a pH básico, se genera hidróxido de Zinc como intermediario de la reacción. Posteriormente, al agregar el sulfuro de Sodio y realizar un calentamiento hasta la parcial evaporación del licor en la reacción, se obtiene la mezcla de ZnO/ZnS, como se ha reportado con anterioridad por Abdullah *et.al.* [57], quienes identifican a esta mezcla como el producto ZnOS. Esta aseveración la hacen debido a que las reflexiones que se asocian con la fase cristalina del ZnO se encuentran desplazadas hacia mayores valores del ángulo theta, lo que asumen que puede deberse a la incorporación de átomos de Azufre dentro de la red cristalina del ZnO. Similar situación se observa en el difractograma de la Figura 8, donde se aprecia este mismo desplazamiento, lo que lleva a concluir que se está obteniendo la fase ZnOS. En la Tabla 11 se muestran las fases detectadas y el tamaño de cristalito que se obtuvieron del análisis por rayos X de este material.

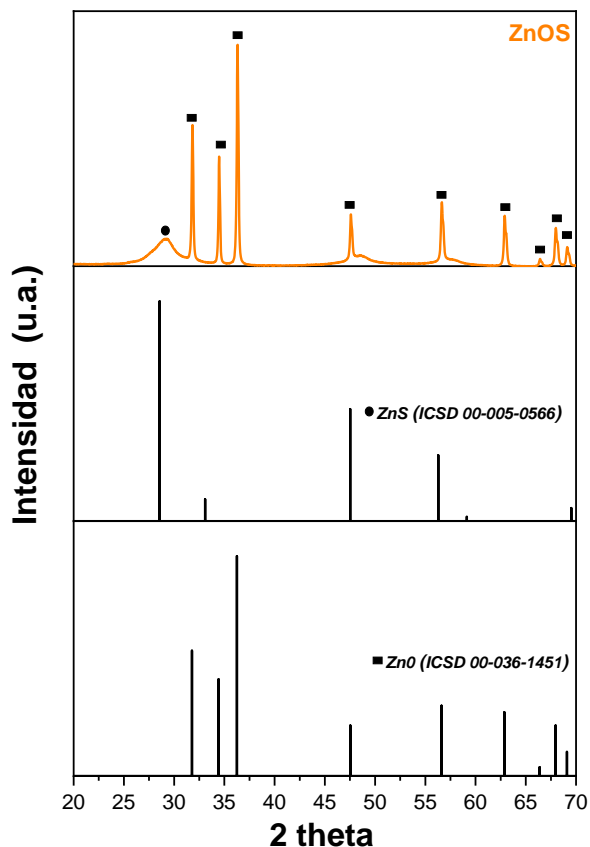


Figura. 8 Difractograma del catalizador ZnOS

Tabla. 11 Fases detectadas por rayos X y tamaño de cristalito

Material	Fase detectada por rayos X	Tamaño de cristalito (nm) ZnO
ZnOS	ZnO, ZnS (ZnOS)	60

3.1.4 XRD de ZrOS

En la Figura 9 se muestra el difractograma obtenido del oxisulfuro de Zirconio ZrOS, preparado por el método de precipitación, partiendo del método propuesto por Uduh *et.al.* [54]. De acuerdo con los resultados obtenidos, se aprecia la presencia de dos fases (ZrOS y ZrO₂) que coinciden con los picos reportados en las tarjetas de identificación ICSD 01-085-1081 y ICDD 01-080-0784, respectivamente. La presencia de estas fases se debe a las condiciones

de síntesis empleadas y al tipo de precursores utilizados, oxiclورو de Zirconio, tiourea y ácido oxálico (este último para controlar el pH de la reacción). Lo anterior favorece la formación del compuesto en su estado amorfo ZrOS, y posteriormente, cuando el material es tratado térmicamente a 500°C durante 2 h se logra su cristalización. Sin embargo, también cristaliza el ZrO₂ a causa de la temperatura empleada. En la Tabla 12 se muestran las fases detectadas, así como los valores del tamaño de cristalito que se obtuvieron del análisis por rayos X de este material. De hecho, el valor de tamaño de cristalito obtenido en este caso es muy similar al reportado por Uduh *et.al.* [54], quienes realizaron la síntesis de este material bajo condiciones similares.

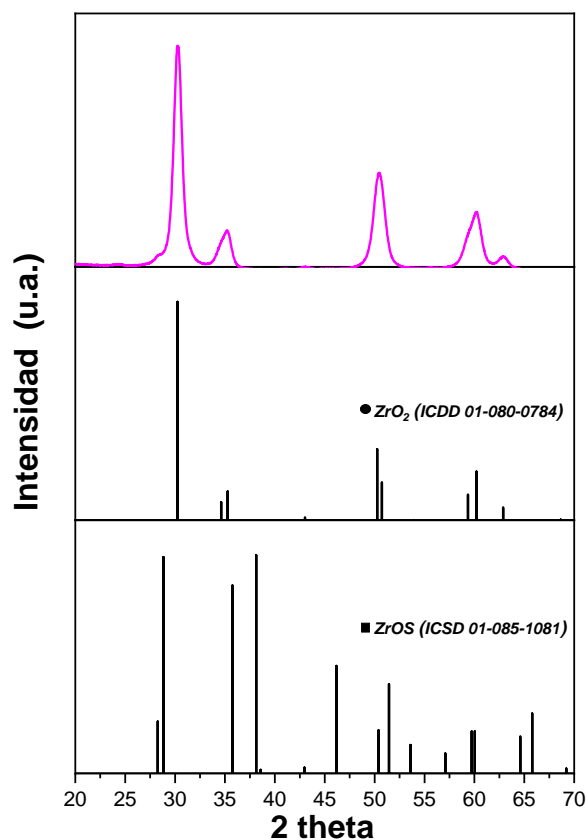


Figura. 9 Difractograma del catalizador ZrOS

Tabla. 12 Fases detectadas por rayos X y tamaño de cristalito

Material	Fase detectada por rayos X	Tamaño de cristalito (nm) ZrOS	Tamaño de cristalito reportado (nm)
ZrOS	ZrOS,ZrO ₂	19	13.6-15.2 [54]

3.2 Caracterización por SEM/EDS de los oxisulfuros

Después de que se confirmó la presencia de los oxisulfuros metálicos estudiados en los difractogramas de rayos X, se procedió a realizar un análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) con el fin de determinar la morfología y la homogeneidad de las partículas en las muestras analizadas. Asimismo, se realizó el estudio de la composición química de las muestras mediante el análisis de dispersión de rayos X (EDS).

3.2.1 Micrografía SEM y análisis EDS de Sb₂OS₂

Como se puede observar en la Figura 10, el material Sb₂OS₂ presenta una morfología de tipo prisma con partículas de menor tamaño alrededor de éstos. Esta morfología se presenta a consecuencia de las condiciones de síntesis que se emplearon para la elaboración de este material. Asimismo, en la Figura 11 se muestra en el espectro de EDS la presencia de los elementos químicos detectados correspondientes a la composición del Sb₂OS₂. La presencia de estos elementos fue corroborada mediante los análisis por mapeo, los cuales permitieron adicionalmente observar la homogeneidad de la muestra. En la Tabla 13, se muestra la proporción en peso de cada uno de los elementos detectados, Oxígeno (27.69%), Azufre (33.18%) y Antimonio (39.14%). Aunque estos valores guardan una estrecha similitud con los valores teóricos calculados para esta fase (Sb₂OS₂; 20% en peso para O, 40% en peso para S y 40% en peso para Sb), la pequeña diferencia existente puede asociarse con la presencia de impurezas en la muestra analizada.

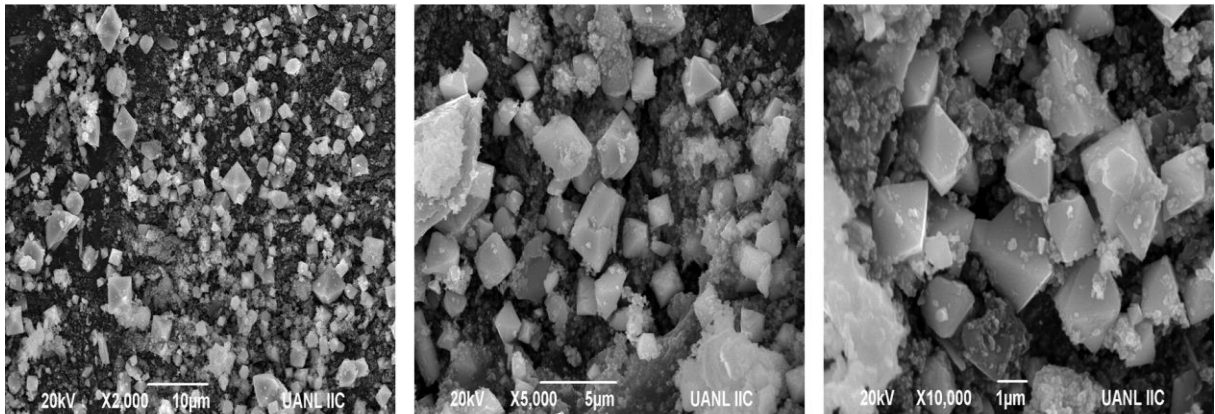


Figura. 10 Micrografías del catalizador Sb_2OS_2

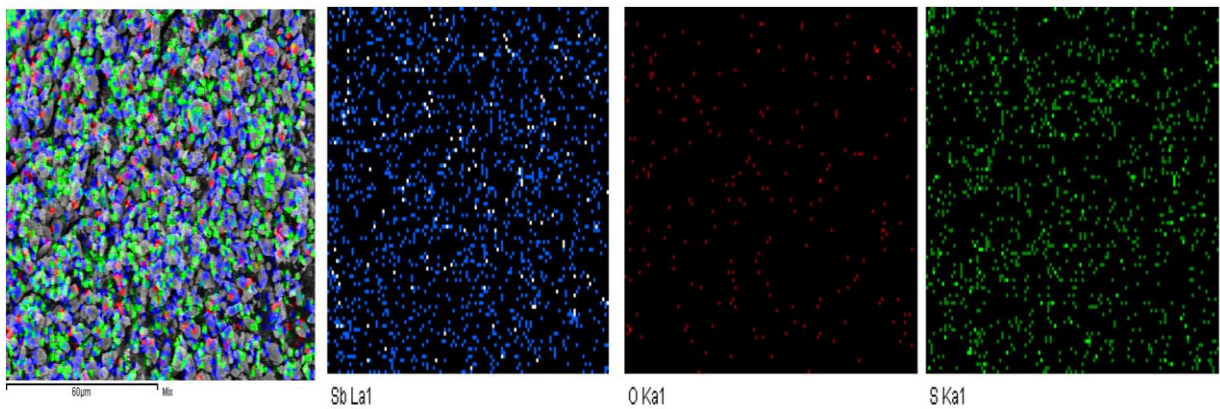
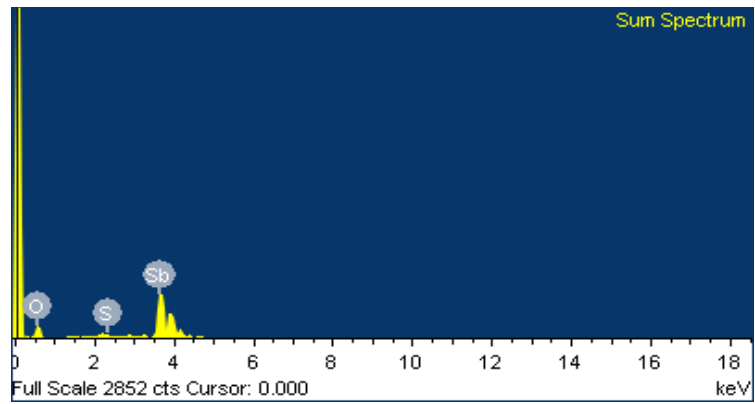


Figura. 11 Espectro EDS y mapeo de los elementos presentes en el catalizador Sb_2OS_2

Tabla. 13 Composición de los elementos de la fase Sb_2OS_2 por medio de la técnica EDS.

Elemento	Masa (%)	Atómico (%)	Atómico teórico (%)
Antimonio (Sb)	77.06	39.14	40
Oxígeno (O)	8.58	27.69	20
Azufre (S)	14.36	33.18	40

3.2.2 Micrografía SEM y análisis EDS de Bi_2OS_2

En la Figura 12 se muestran las micrografías del Bi_2OS_2 en donde se puede observar que presenta una morfología de placas lisas con diferentes tamaños de partícula. La morfología observada es similar a lo reportado por Pacquette *et. al.* [50], que indica la presencia de una morfología de tipo placas, con partículas de menor tamaño alrededor de éstas, que corresponden a la presencia del Bi_2OS_2 . Por otra parte, en la Figura 13 se muestra la composición química elemental detectada por análisis de EDS, la cual fue corroborada por los mapeos de los elementos químicos, presentando una gran homogeneidad en los valores obtenidos, los cuales se muestran en la Tabla 14. Aquí, se observa la presencia de Oxígeno (22.42%), Azufre (43.68%) y Bismuto (33.90%). Estos valores son cercanos a los teóricos, calculados para la fase Bi_2OS_2 (20% en peso para O, 40% en peso para S y 40% en peso para Bi).

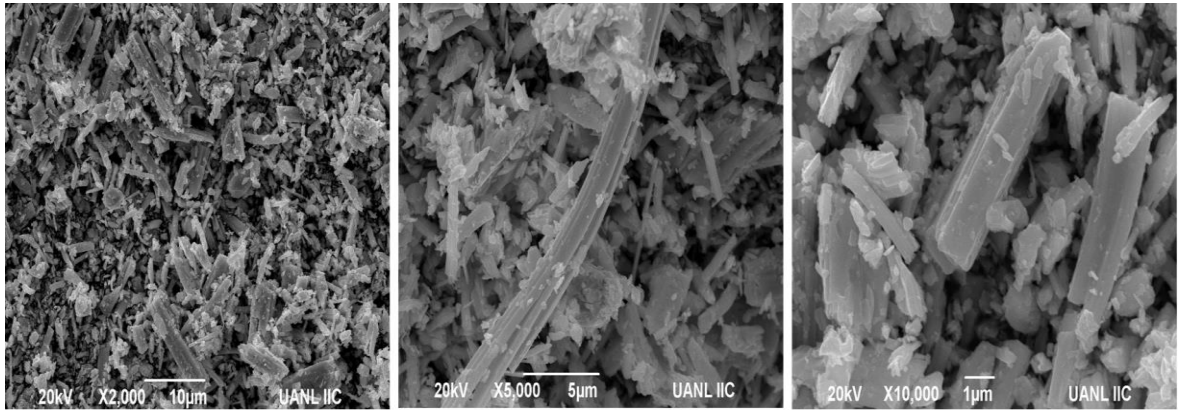


Figura. 12 Micrográficas del catalizador Bi_2OS_2

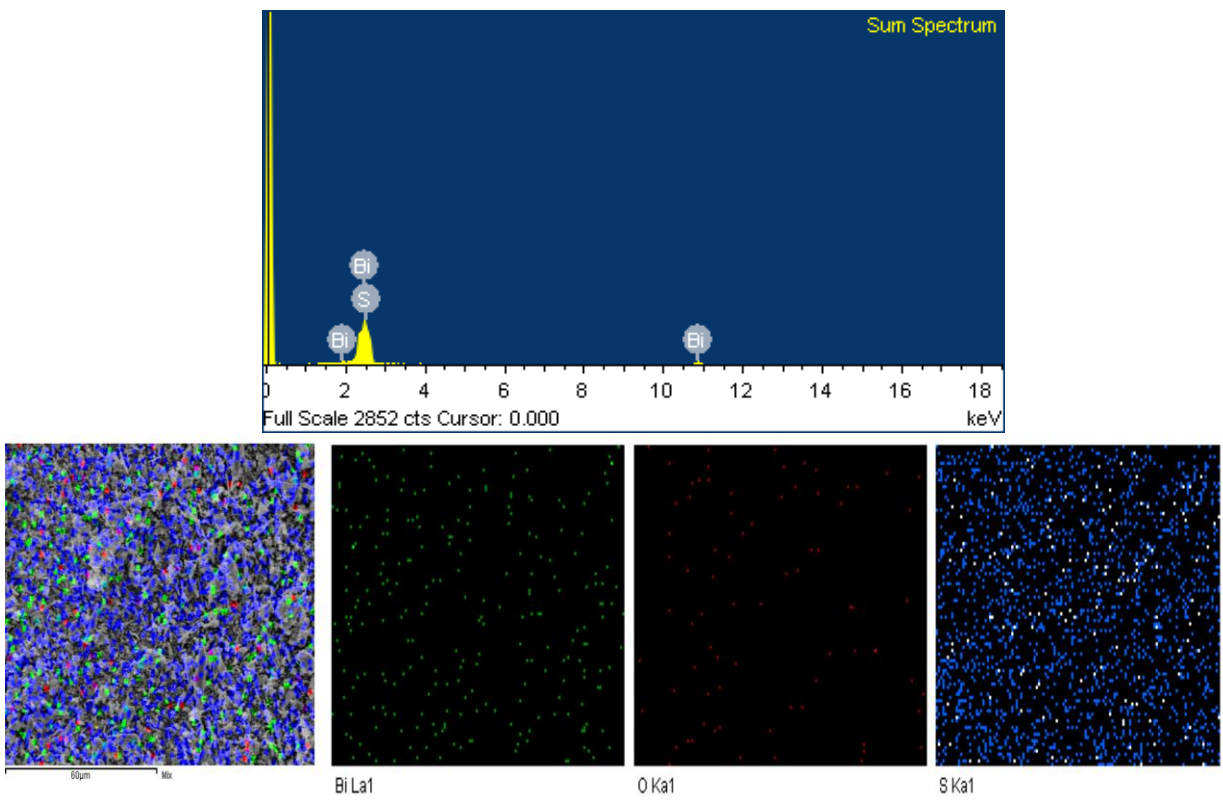


Figura. 13 Espectro EDS y mapeo de los elementos presentes en el catalizador Bi_2OS_2

Tabla. 14 Composición de los elementos de la fase Bi₂OS₂ por medio de la técnica EDS.

Elemento	Masa (%)	Atómico (%)	Atómico teórico (%)
Bismuto (Bi)	80.11	33.90	40
Oxígeno (O)	4.06	22.42	20
Azufre (S)	15.84	43.68	40

3.2.3 Micrografía SEM y análisis EDS de ZnOS

En la Figura 14 se presentan las micrografías del ZnOS, donde se puede observar una morfología esférica, con partículas de menor tamaño alrededor de éstas. La morfología observada es muy similar a la que reporta Shuwanto *et. al.* [60]., que indica la presencia de partículas esféricas con diferente tamaño. Esto puede deberse a las condiciones similares de síntesis empleadas. Por otra parte, en la Figura 15 se muestra la composición química elemental detectada por análisis de EDS, la cual fue corroborada mediante mapeos de los elementos químicos. En la Tabla 15, se muestran los valores de la composición teórica y experimental de cada elemento, donde se observa la presencia de Oxígeno (40.13%), Azufre (24.95%) y Zinc (34.91%). Estos valores muestran una gran similitud con los valores teóricos calculados.

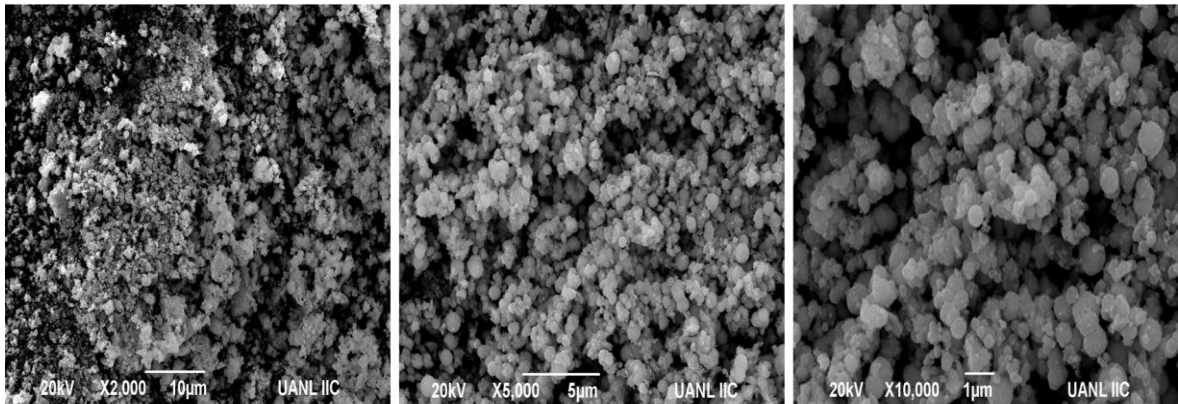


Figura. 14 Micrografías del catalizador ZnOS

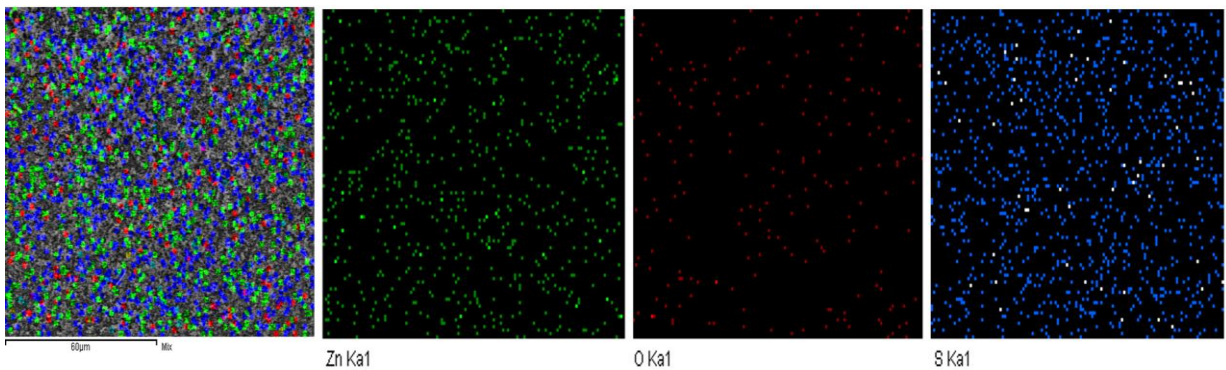
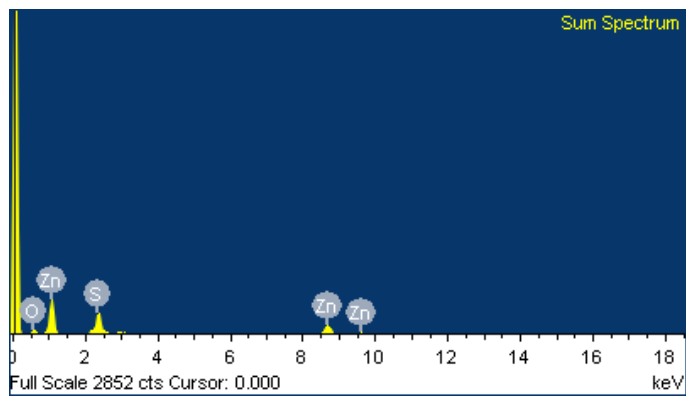


Figura. 15 Espectro EDS y mapeo de los elementos presentes en el catalizador ZnOS

Tabla. 15 Composición de los elementos de la fase ZnOS por medio de la técnica EDS.

Elemento	Masa (%)	Atómico (%)	Atómico teórico (%)
Zinc (Zn)	61.28	34.91	33.33
Oxígeno (O)	17.24	40.13	33.33
Azufre (S)	21.48	24.95	33.33

3.2.4 Micrografía SEM y análisis EDS de ZrOS

En la Figura 16 se incluyen las micrografías del ZrOS. Se puede observar una morfología en forma de placas, característico de los compuestos que tienen Zirconio [61]. Asimismo, en la Figura 17 se presenta el espectro por EDS de la composición química de este material, y los mapeos correspondientes que muestran la presencia de Zirconio, Oxígeno y Azufre. La proporción de cada uno de estos elementos se muestra en la Tabla 16. Aquí se observa la presencia de Oxígeno (78.78%), Azufre (8.68%) y Zirconio (12.63%), los cuales difieren significativamente de los valores teóricos calculados. Se asume que esta diferencia se debe a la distribución heterogénea de los elementos químicos, los cuales están formando las fases de ZrO_2 y ZrOS, corroborando los resultados obtenidos del análisis de rayos X.

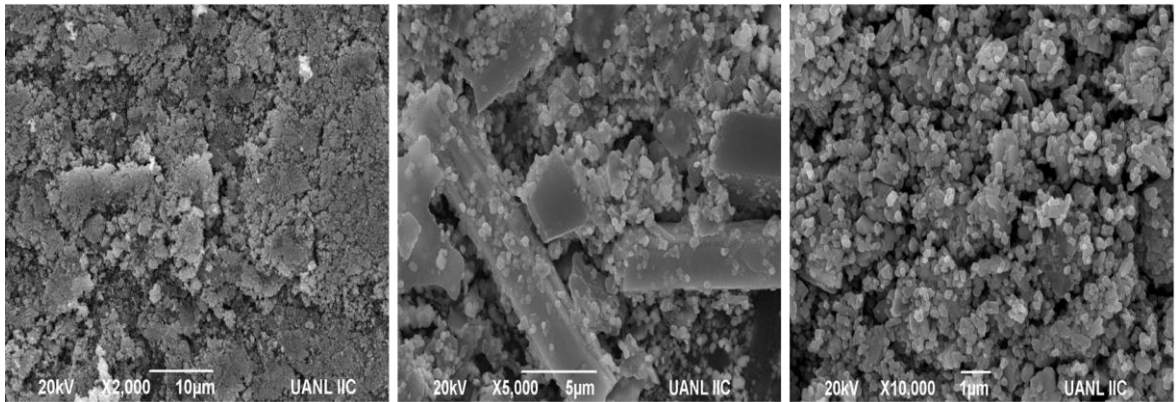


Figura. 16 Micrografías del catalizador ZrOS

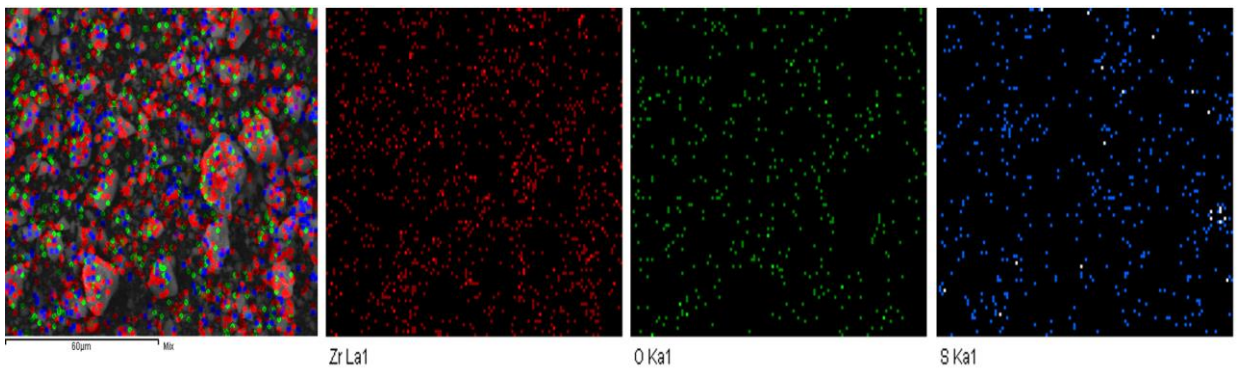
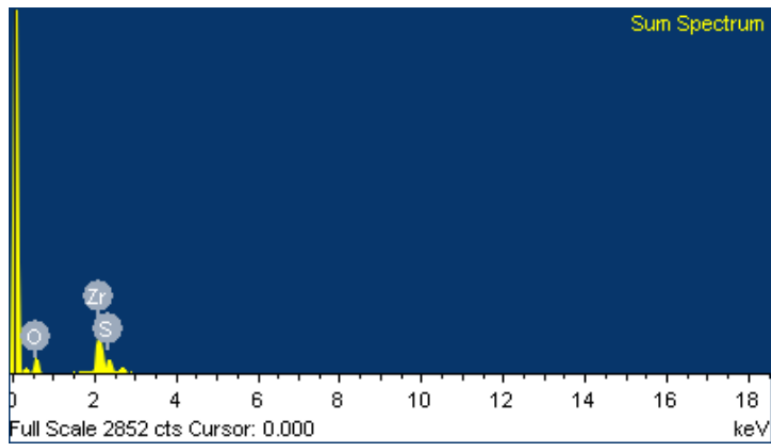


Figura. 17 Espectro EDS y mapeo de los elementos presentes en el catalizador ZrOS

Tabla. 16 Composición de los elementos de la fase ZrOS por medio de la técnica EDS.

Elemento	Masa (%)	Atómico (%)	Atómico teórico (%)
Zirconio (Zr)	42.87	12.63	33.33
Oxígeno (O)	46.89	78.78	33.33
Azufre (S)	10.24	8.58	33.33

3.2.5 Análisis de tamaño de partícula

Para conocer el tamaño de partícula de estos materiales, se realizaron pruebas de dispersión láser con la cual fue posible conocer la distribución de tamaño de partícula de cada uno de los catalizadores sintetizados.

3.2.6 Oxisulfuro Sb_2OS_2

En la Figura 18 se muestra el porcentaje de distribución del tamaño de partícula del fotocatalizador Sb_2OS_2 . En dicha figura se puede observar que la mayor cantidad de las partículas se encuentra distribuida en tamaños menores que 400 nm, con un valor promedio de 315 nm. Estos resultados demuestran el efecto del método de síntesis empleado, el cual favorece la formación de partículas nanométricas de diferentes tamaños.

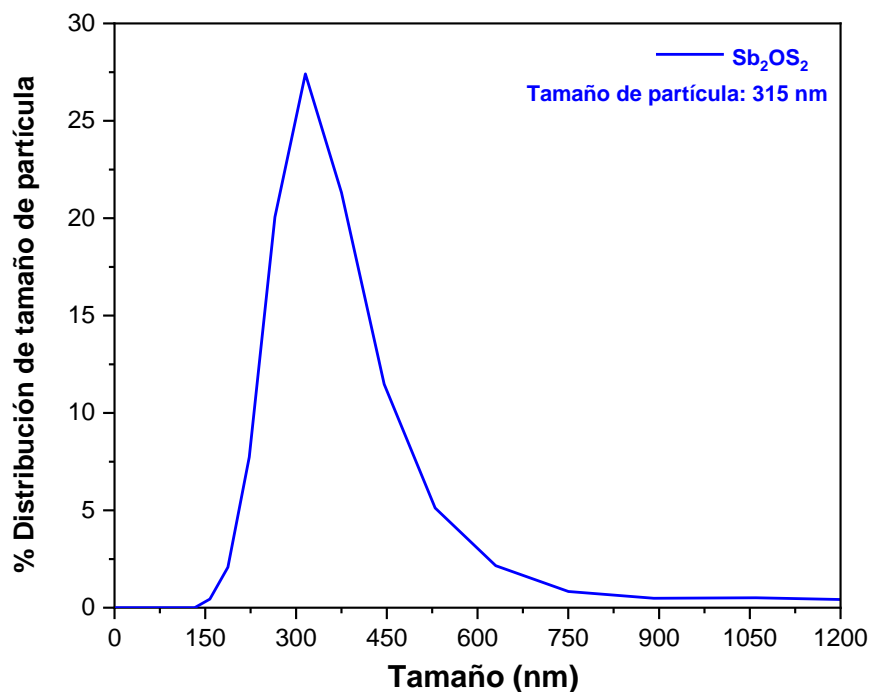


Figura. 18 Distribución de tamaño de partícula del catalizador Sb₂OS₂

3.2.7 Oxisulfuro Bi₂OS₂

En la Figura 19 se muestra el gráfico de porcentaje de distribución de tamaño de partícula del catalizador Bi₂OS₂, donde se observa que la mayor cantidad de las partículas del catalizador están distribuidas en tamaños menores que 500 nm, teniendo un valor promedio de 488 nm. Estos valores pueden atribuirse al proceso de síntesis empleado, ya que es sabido que a través del método hidrotérmal se pueden obtener materiales con tamaños nanométricos debido a las condiciones de presión y temperatura a las que se trabaja [62]

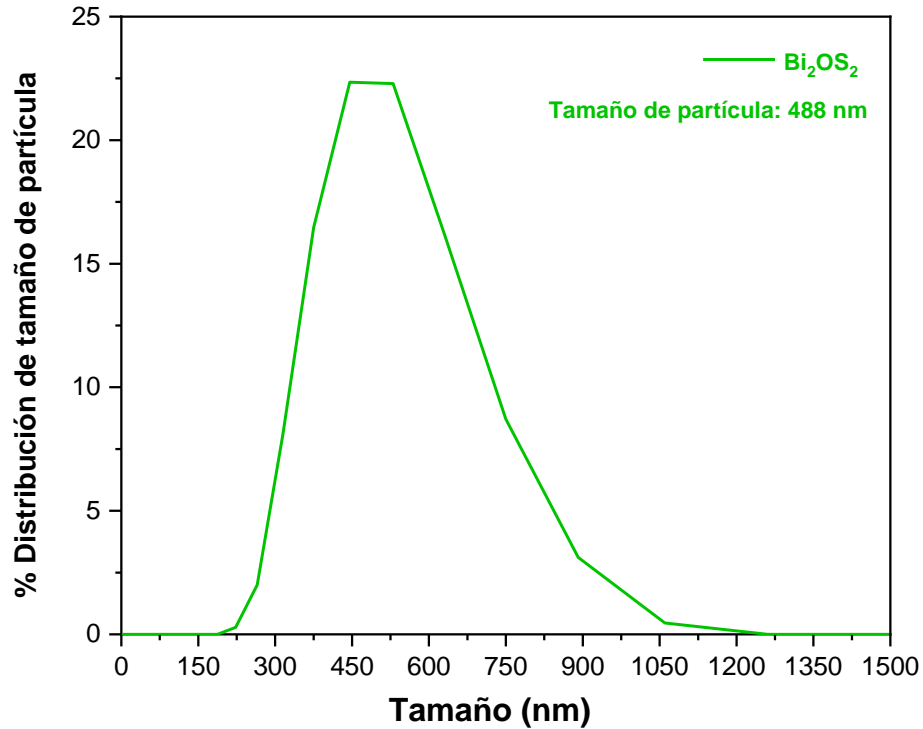


Figura. 19 Distribución de tamaño de partícula del catalizador Bi_2OS_2

3.2.8 Oxisulfuro ZnOS

En la Figura 20 se puede observar el gráfico de porcentaje de distribución del catalizador ZnOS, donde se aprecia que la mayoría de las partículas se encuentran por debajo de los 500 nm, con un valor promedio de 410 nm. Estos valores se deben al tipo de precursores utilizados en la síntesis por coprecipitación (acetato de Zinc y sulfuro de sodio), debido a que ambas sustancias presentan una alta solubilidad en medio acuoso, lo cual favorece la obtención de materiales con partículas de tamaño nanométrico.

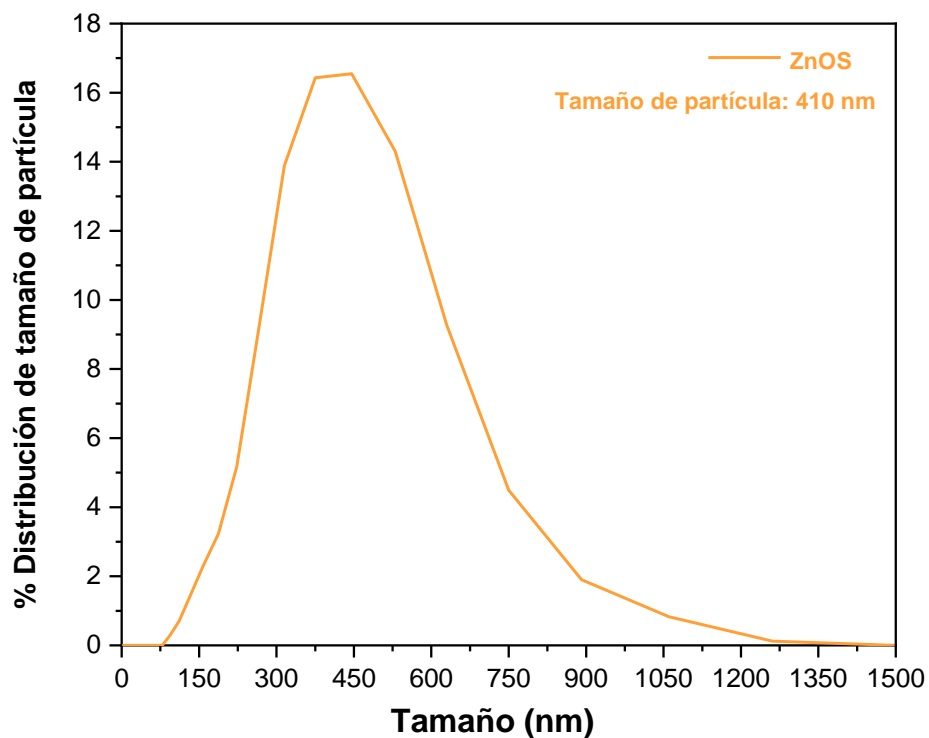


Figura. 20 Distribución de tamaño de partícula del catalizador ZnOS

3.2.9 Oxisulfuro ZrOS

En la Figura 21 se muestra el gráfico de distribución de tamaño de partícula del catalizador ZrOS. De acuerdo con lo observado, la mayoría de las partículas de este catalizador se encuentran por debajo de los 750 nm, con un valor promedio de 718 nm. En este caso, se obtiene un tamaño mayor, debido a que, posterior a la síntesis, el material fue sometido a un tratamiento térmico (500°C).

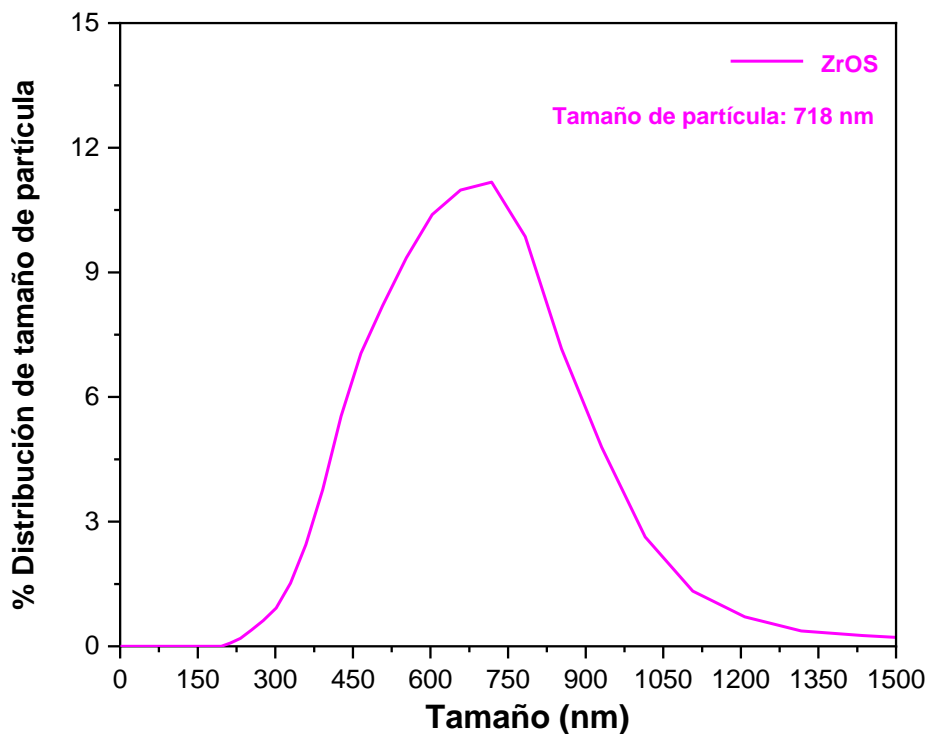


Figura. 21 Distribución de tamaño de partícula del catalizador ZrOS

3.3 Área superficial (Fisorción de Nitrógeno BET)

Para conocer el área superficial de los materiales, se realizaron pruebas de fisorción de Nitrógeno, lo que permitió determinar la propiedad física que presenta cada uno de los oxisulfuros sintetizados.

3.3.1 Área BET Sb_2OS_2

En la Figura 22 se presenta la isoterma de adsorción obtenida por el método BET del catalizador Sb_2OS_2 . El resultado indica que las partículas presentan un área superficial que se encuentra por debajo de los $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor se atribuye al tipo de síntesis empleado, ya que el método por precipitación propicia la formación y el crecimiento de partículas de diferentes tamaños. Además, este resultado es congruente con lo observado previamente en los análisis de SEM y distribución de tamaño de partícula del catalizador.

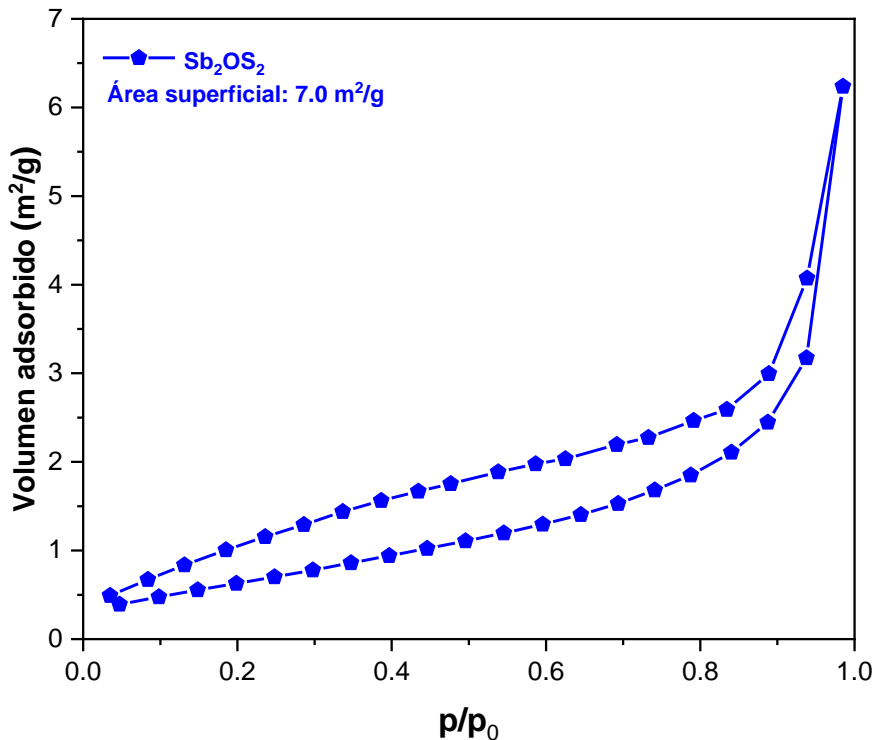


Figura. 22 Análisis BET de área superficial del Sb_2OS_2

3.3.2 Área BET Bi_2OS_2

En cuanto a la determinación del área superficial del catalizador Bi_2OS_2 , se determinó que éste presenta una isoterma de adsorción con una histéresis más amplia, que indica la presencia de partículas de gran tamaño, provocando que se tenga una baja área superficial; ver Figura 23. En este caso, el valor obtenido es de $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$. Lo anterior está relacionado con la alta cristalinidad que presenta este material y que fue evidenciada durante el análisis de difracción de rayos X, donde se observaron reflexiones bien definidas para este material.

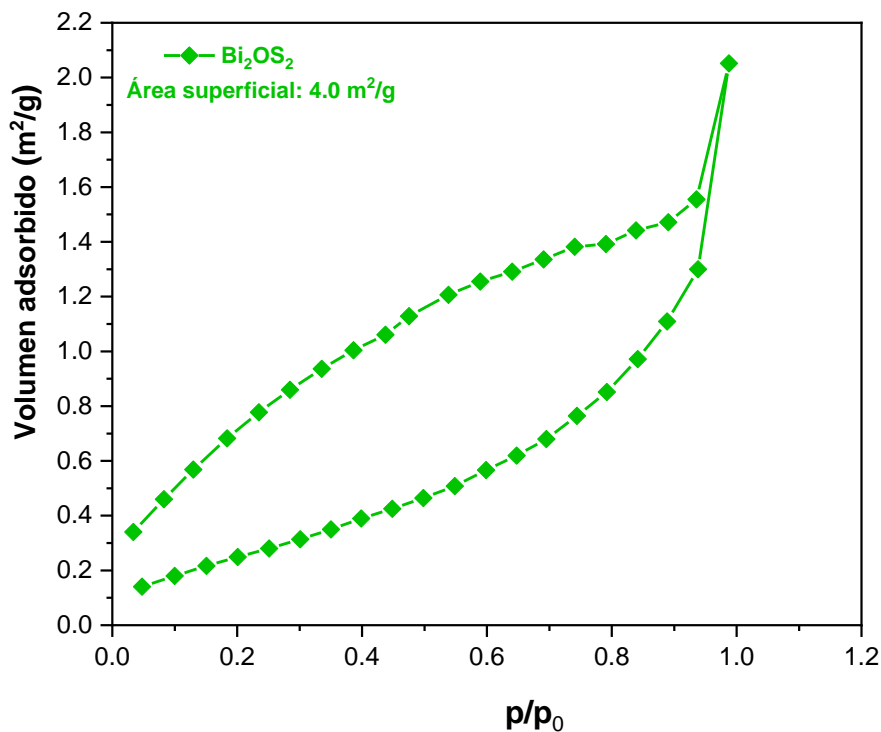


Figura. 23 Análisis BET de área superficial del Bi₂OS₂

3.3.3 Área BET ZnOS

En la Figura 24, se puede observar una isoterma de adsorción más estrecha y que corresponde al catalizador ZnOS, el cual presentó un valor de área superficial de 13.0 m²/g. Este resultado concuerda con lo reportado por Abdullah *et.al.*[57], quienes obtuvieron un valor de 18 m²/g, utilizando un método de preparación similar al empleado en este trabajo.

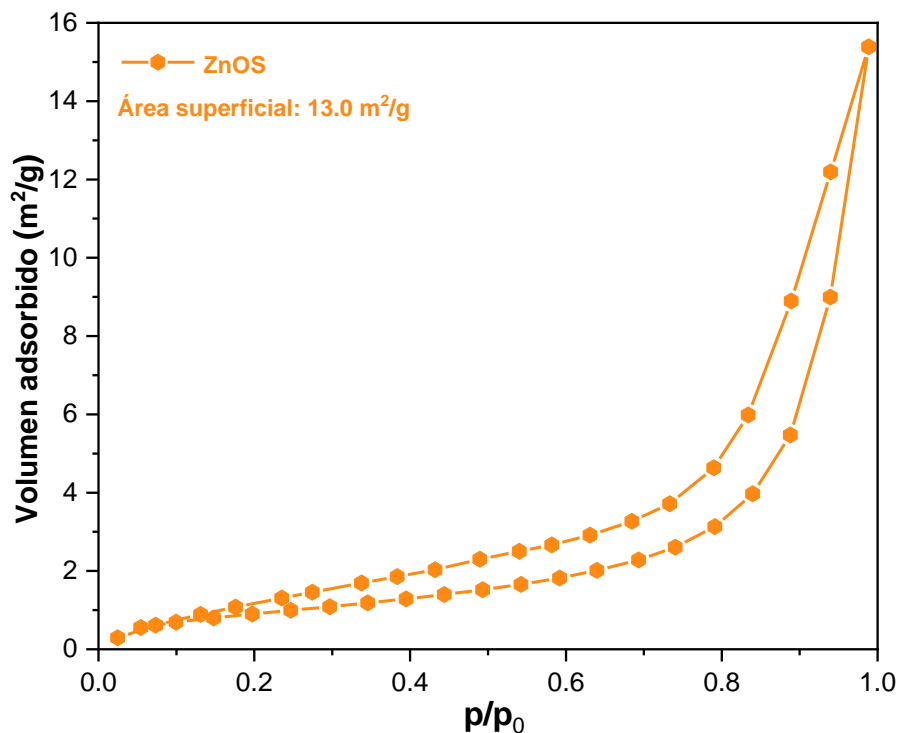


Figura. 24 Análisis BET de área superficial del ZnOS

3.3.4 Área BET ZrOS

Con relación al catalizador ZrOS, en la Figura 25 se muestra la isoterma de adsorción del análisis de fisisorción de Nitrógeno para este material, obteniéndose un valor de área de 3.0 m²/g, atribuido al proceso de calcinación empleado durante la síntesis, ya que fue sometido a tratamiento térmico a 500°C. Asimismo, se observa una amplia histéresis provocada por el gran tamaño de partícula del material. Lo anterior concuerda con los resultados del análisis de difracción de rayos X, donde se observó que el catalizador presenta una alta cristalinidad.

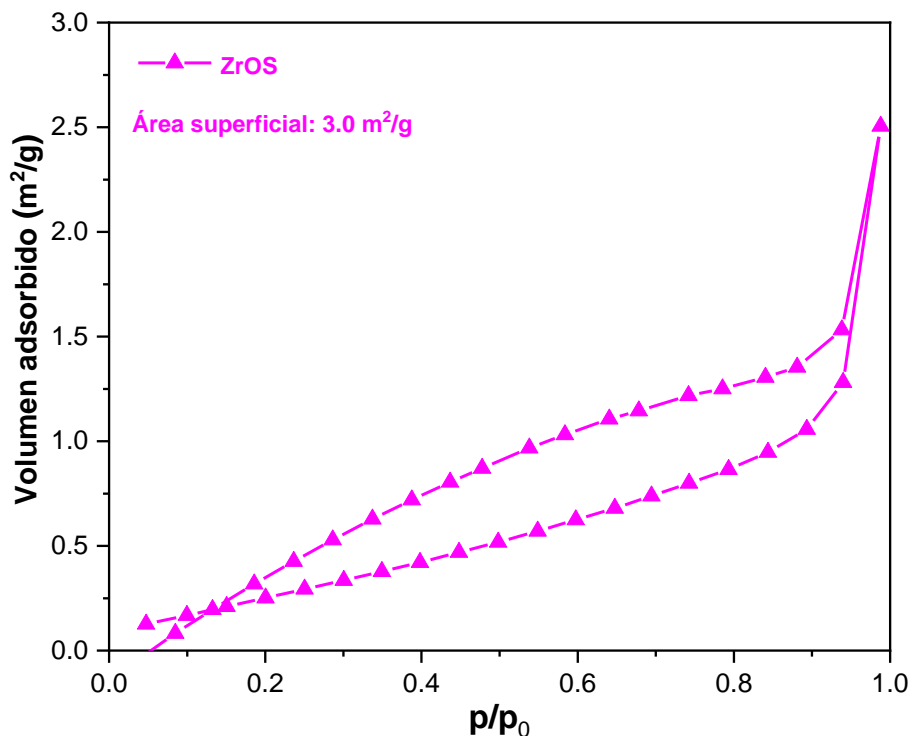


Figura. 25 Análisis BET de área superficial del ZrOS

De esta manera, se concluye que la mayoría de los oxisulfuros presentan áreas superficiales menores que $10 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que indica que este parámetro por sí sólo no tendrá una influencia considerable en el proceso de fotocatalisis.

3.4 Análisis de las propiedades ópticas (UV-Vis)

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica UV-Vis, con lo cual fue posible determinar las propiedades ópticas de los catalizadores.

3.4.1 E_g de Sb_2OS_2

En la Figura 26, se presenta el espectro de absorción y el gráfico de Tauc del catalizador Sb_2OS_2 . Como se puede observar, el catalizador presenta una alta absorción en la región visible, por arriba de los 400 nm , teniendo una caída pronunciada hacia altas intensidades en la región de $600\text{-}700 \text{ nm}$. Además, utilizando el gráfico de Tauc, se logró determinar el valor del E_g del catalizador, el cual fue de 1.98 eV , que indica, que el catalizador puede ser activado en la región de luz visible.

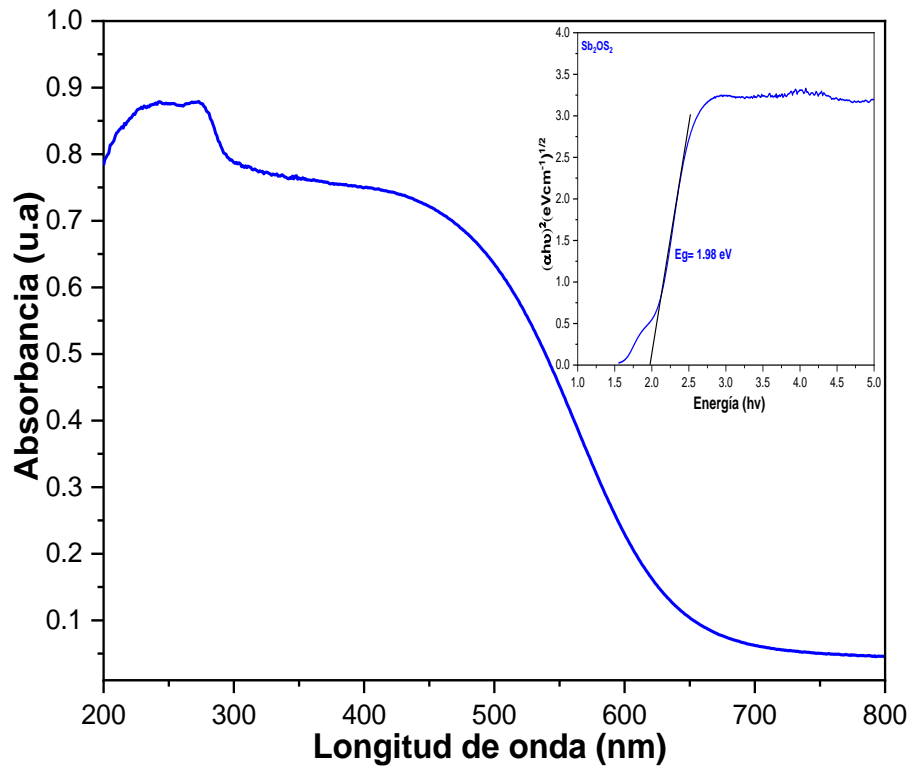


Figura. 26 Espectro de absorción y gráfico de Tauc del catalizador Sb_2OS_2

3.4.2 E_g de Bi_2OS_2

A continuación, en la Figura 27, la información del espectro del Bi_2OS_2 indica que el catalizador presenta una absorción a longitudes de onda de 800 nm. Esto concuerda con lo reportado por Pacquette *et.al.* [50], donde el espectro de absorción del Bi_2OS_2 presenta una alta absorción a longitudes de onda mayores que los 800 nm. Como se puede observar en el inserto de la figura, el gráfico de Tauc muestra una pendiente con un valor de 1.5 eV, lo cual confirma que el material puede ser activado con radiación visible.

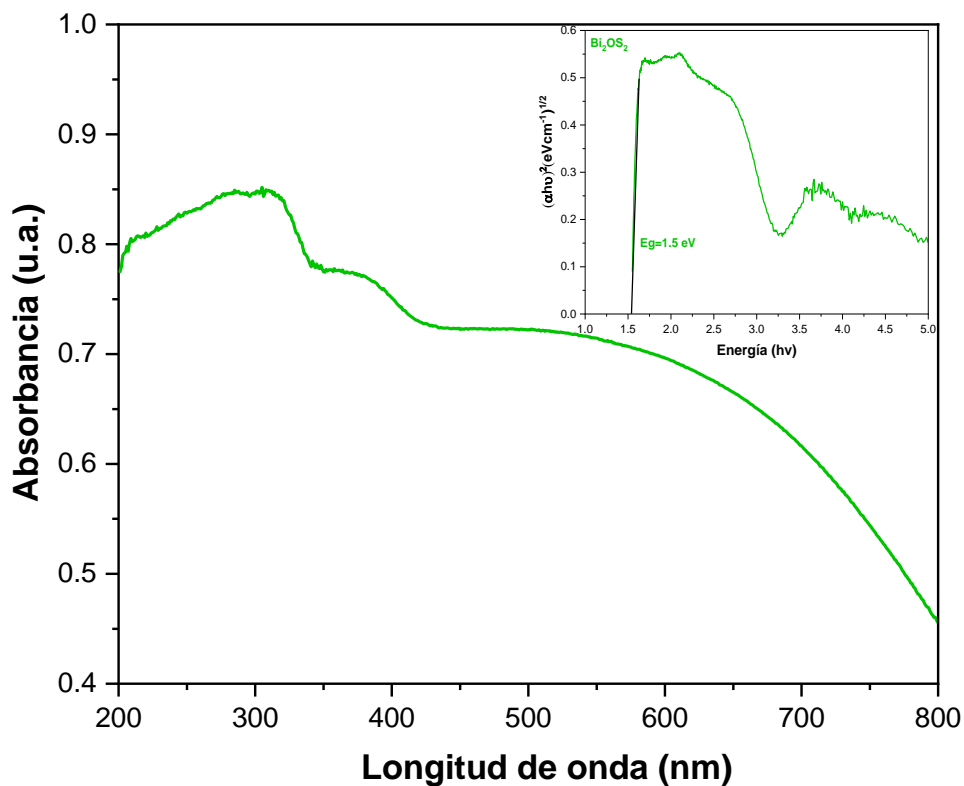


Figura. 27 Espectro de absorción y gráfico de Tauc del catalizador Bi_2OS_2

3.4.3 E_g de ZnOS

En la Figura 28 se observa que el ZnOS presenta una alta absorción en la región ultravioleta del espectro (≥ 400 nm), con una caída muy pronunciada hacia longitudes de onda menores de 350-400 nm. Esto concuerda con el color blanco del catalizador, lo que indica que el material no presenta transiciones en la región del visible. En el gráfico de Tauc se observa que ocurre el cambio brusco de pendiente hacia regiones de menor absorción. De este gráfico se obtuvo un valor de 3.5 eV, lo cual confirma que el catalizador sólo puede ser activado con radiación ultravioleta. El espectro de absorción y el valor de energía de banda prohibida confirman lo reportado por Abdullah *et.al.* [53], donde se muestra un comportamiento similar al obtenido en este trabajo.

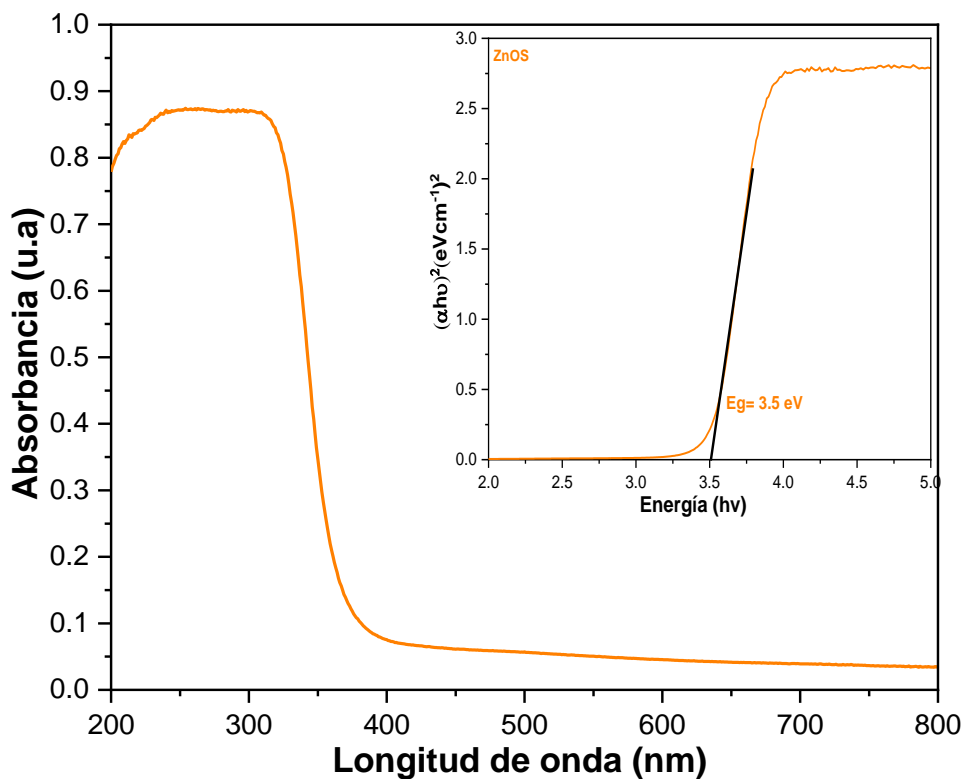


Figura. 28 Espectro de absorción y gráfico de Tauc del catalizador ZnOS

3.4.4 E_g de ZrOS

En la Figura 29, una alta absorción en la región visible, por arriba de los 400 nm, teniendo una caída pronunciada hacia altas intensidades en la región de 600-700 nm. Mediante el gráfico de Tauc se obtuvo un valor de 2.05 eV, lo cual indica que el catalizador puede ser activado en la región de luz visible.

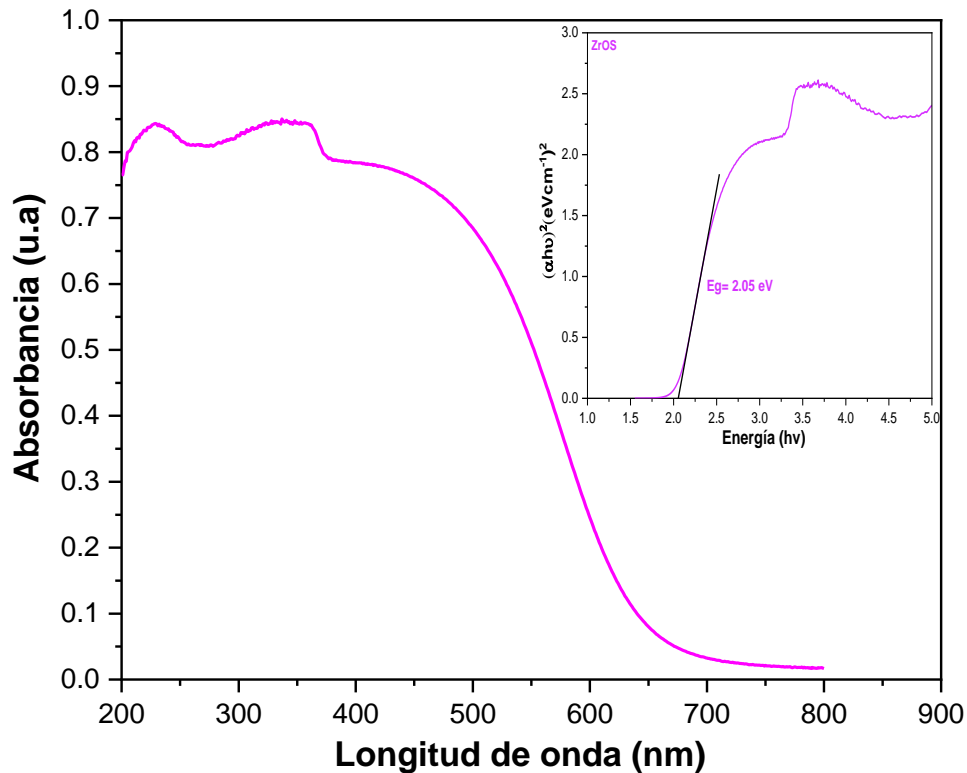


Figura. 29 Espectro de absorción y gráfico de Tauc del catalizador ZrOS

3.5 Comportamiento electroquímico

La caracterización electroquímica de los oxisulfuros sintetizados se llevó a cabo mediante las siguientes pruebas: Voltamperometría cíclica, Potencial a circuito abierto y Cronoamperometría. Los resultados obtenidos ayudaron a determinar el comportamiento electroquímico de los catalizadores sintetizados.

3.5.1 Voltamperometría cíclica del Sb_2OS_2

En la Figura 30 se muestra la voltamperometría cíclica del catalizador Sb_2OS_2 , donde se aprecian las curvas de carga-descarga, así como la zona capacitiva (0.0-1.0 V vs RHE), adecuada para llevar a cabo las pruebas de Mott-Schottky. De igual manera, se establecieron las zonas de análisis importantes, como la resistencia a la transferencia de carga, a 2.0 V vs RHE. Se puede apreciar una histéresis muy cerrada en las curvas de carga-descarga, que indica que este

oxisulfuro no presentará una alta resistencia a la transferencia de carga, lo cual favorecerá el proceso fotocatalítico.

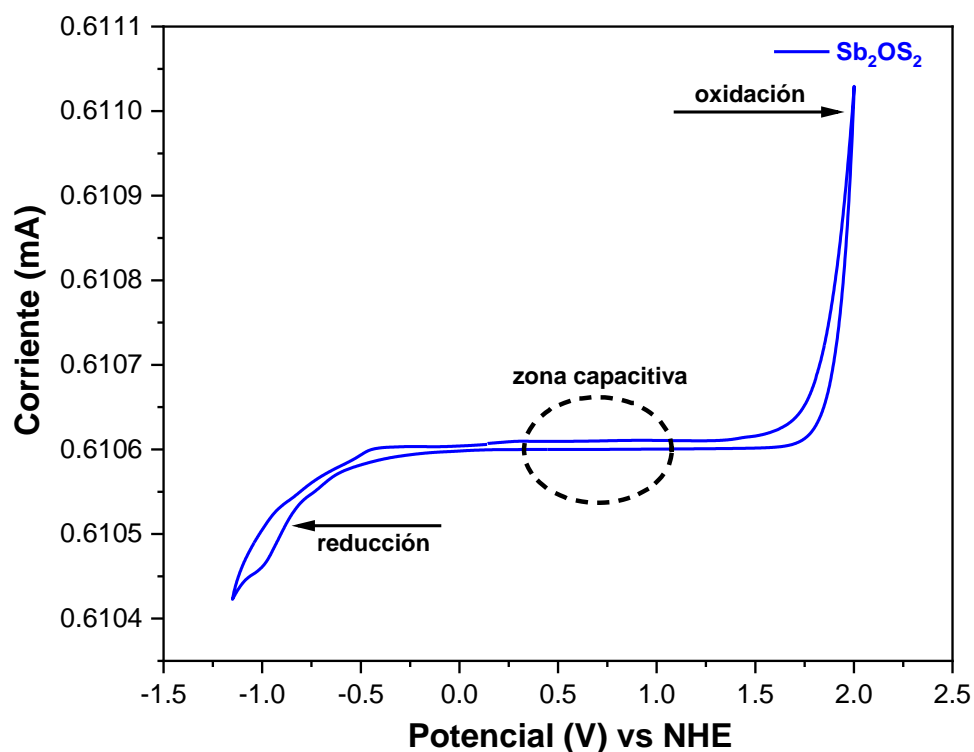


Figura. 30 Voltamperometría cíclica del catalizador Sb_2OS_2

3.5.2 Voltamperometría cíclica del Bi_2OS_2

En la Figura 31 se muestra la voltamperometría cíclica del catalizador Bi_2OS_2 . En este caso, la zona capacitiva se determinó en el intervalo entre 0.5-1.0 V vs RHE, donde se realizarán las pruebas de Mott-Schottky. También, se determinó la zona del análisis de la resistencia a la transferencia de carga, a 2.0 V vs RHE. En este caso, se observa que el comportamiento entre las curvas de carga-descarga presenta variaciones principalmente en la curva de descarga, que indican un mayor incremento en la resistencia de carga, lo que afectará la recombinación del par hueco-electrón.

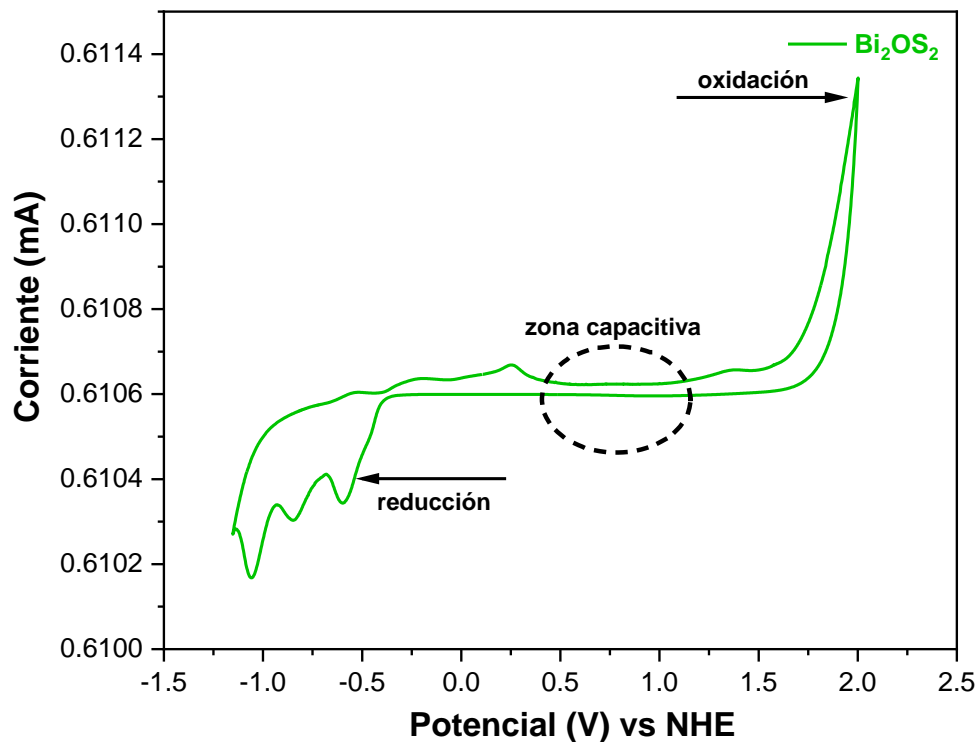


Figura. 31 Voltamperometría cíclica del catalizador Bi_2OS_2

3.5.3 Voltamperometría cíclica del ZnOS

Por otro lado, la Figura 32 muestra la voltamperometría cíclica del catalizador ZnOS, donde se determinó que el intervalo entre 0.0-1.5 V vs RHE, sería la zona adecuada para llevar a cabo las pruebas de Mott-Schottky. De igual manera, se determinó la resistencia a la transferencia de carga, a 2.0 V vs RHE. El comportamiento que se observa entre las curvas de carga-descarga presenta variaciones principalmente en la curva de carga, que indican un incremento en la resistencia de carga, lo que afectará la recombinación del par hueco-electrón.

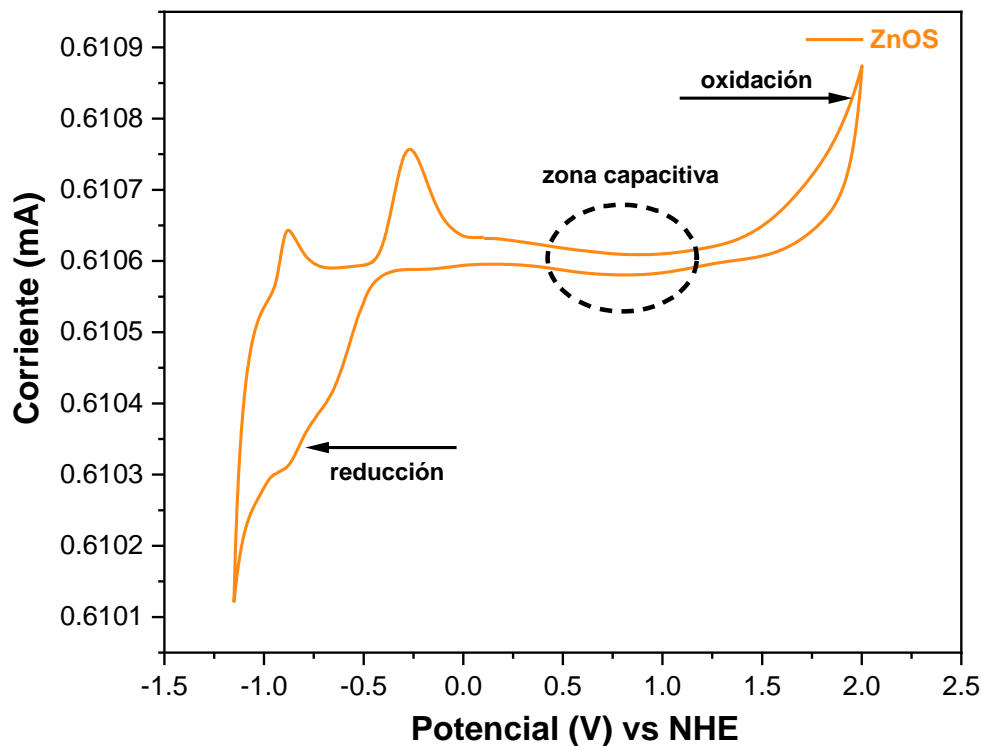


Figura. 32 Voltamperometría cíclica del catalizador ZnOS

3.5.4 Voltamperometría cíclica ZrOS

La Figura 33 muestra la voltamperometría cíclica del catalizador ZrOS. En este caso se determinó que el intervalo entre 0.0-1.0 V vs RHE sería la zona adecuada para llevar a cabo las pruebas de Mott-Schottky. Mientras que la resistencia a la transferencia de carga se determina a 2.0 V vs RHE. El comportamiento observado es muy similar al obtenido con el oxisulfuro de Bismuto, con variaciones durante la curva de descarga, por lo que se asume que su desempeño fotocatalítico va a ser muy similar para éstos compuestos.

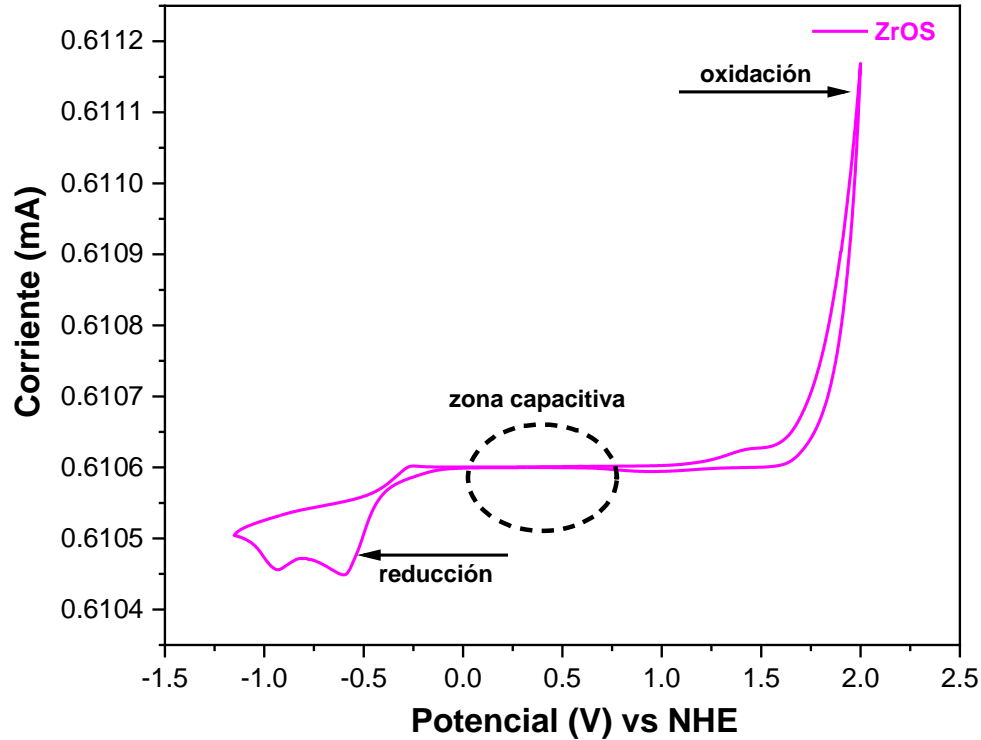


Figura. 33 Voltamperometría cíclica del catalizador ZrOS

3.6 Potencial a circuito abierto de los oxisulfuros Sb_2OS_2 , Bi_2OS_2 , ZnOS y ZrOS .

La prueba de potencial a circuito abierto (OCP), se llevó a cabo para detectar la presencia de cargas positivas o negativas en un circuito abierto, por medio de la irradiación de luz en un intervalo de tiempo de 120 segundos. Como se ve reflejado en la Figura 34, el comportamiento de cada uno de los catalizadores indica la presencia de una mayor cantidad de cargas negativas (electrones), semiconductor tipo n , o la presencia de una mayor cantidad de cargas positivas (huecos), semiconductor tipo p . En este caso, de acuerdo con lo observado en las curvas de potencial a circuito abierto, se determinó que al irradiar con un simulador solar a los oxisulfuros Sb_2OS_2 , Bi_2OS_2 , y ZrOS , éstos presentan un comportamiento de semiconductores de naturaleza tipo n , mientras que el oxisulfuro ZnOS es de naturaleza tipo p . Además, se aprecia que, en ausencia de luz, los catalizadores presentan una recuperación lenta hacia el estado inicial, por lo que, con ello, es posible conocer el grado de recombinación de los catalizadores cuando se deja de irradiar con luz. Lo

anterior corrobora lo observado en las curvas de voltamperometría, donde se observó que durante el proceso de carga se presentan variaciones que favorecen la recombinación del par hueco electrón.

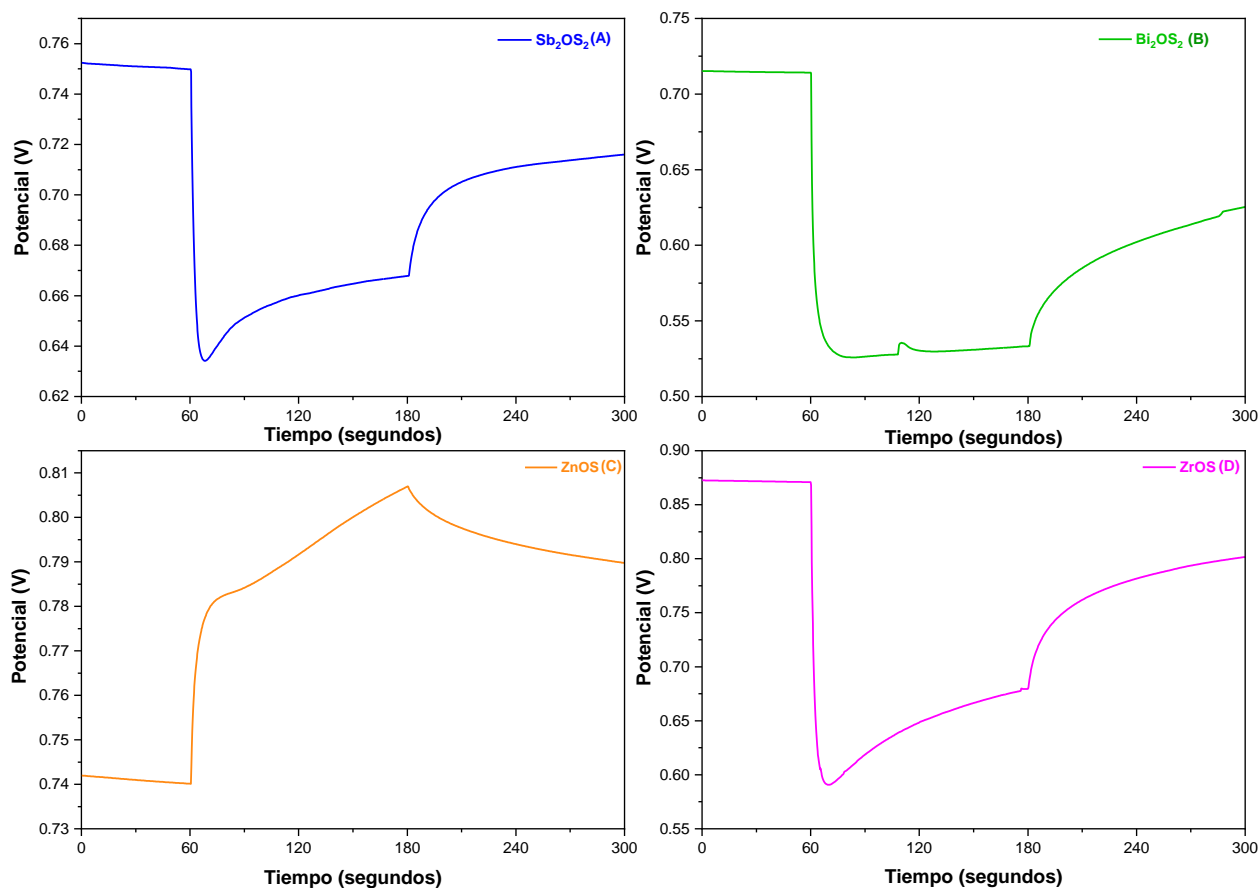


Figura. 34 Potencial a circuito abierto de los oxisulfuros: a) Sb_2OS_2 , b) Bi_2OS_2 , c) ZnOS y d) ZrOS .

3.7 Cronoamperometría de los oxisulfuros Sb_2OS_2 , Bi_2OS_2 , ZnOS y ZrOS

Los oxisulfuros también fueron evaluados para determinar la respuesta de la fotocorriente generada. La Figura 35 muestra el comportamiento de los oxisulfuros sobre la fotocorriente generada en el potencial de equilibrio, en ciclos de 60 segundos de activación-desactivación. Como se puede observar, los oxisulfuros Sb_2OS_2 , Bi_2OS_2 y ZrOS presentan fotocorrientes positivas al momento de ser irradiadas, por lo que se clasifican como semiconductores tipo *n*. Mientras que el oxisulfuro de Zinc presenta una fotocorriente negativa, lo

cual lo clasifica como un semiconductor tipo p . Al estar siendo estudiados bajo el potencial de equilibrio, la actividad que se generó para cada uno de los oxisulfuros dependió de sus características. En el caso de los oxisulfuros Sb_2OS_2 , Bi_2OS_2 y ZrOS , al ser semiconductores tipo n , indica que un mayor número de electrones van del electrodo de trabajo, al electrodo de Platino, donde se estarán llevando a cabo los procesos de reducción, mientras que en el caso del oxisulfuro ZnOS , se estarían favoreciendo los procesos de oxidación por la acción de los huecos que se generan en el proceso fotocatalítico.

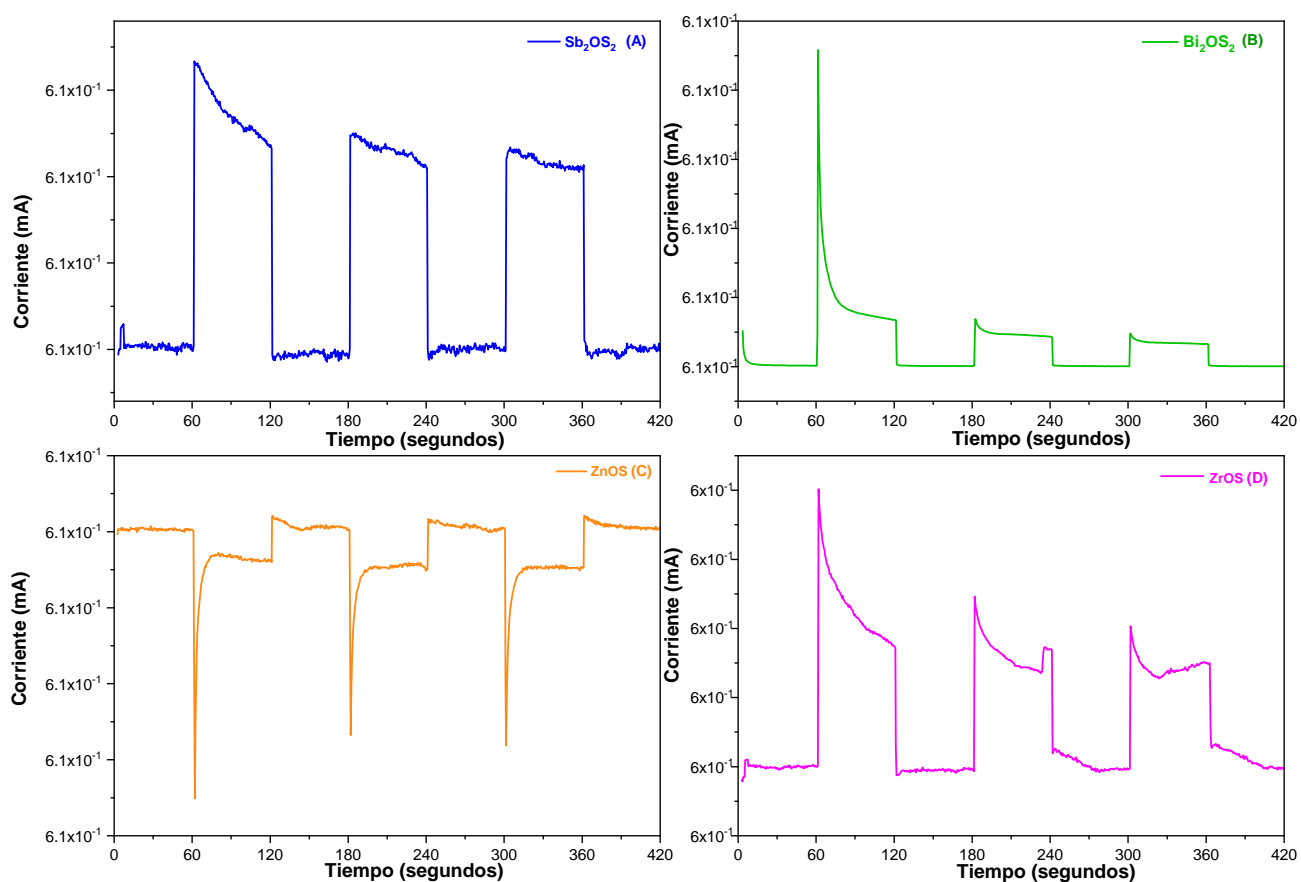


Figura. 35 Cronoamperometría de los oxisulfuros: a) Sb_2OS_2 , b) Bi_2OS_2 ,
c) ZnOS y d) ZrOS

3.8 Impedancia electroquímica de los oxisulfuros Sb_2OS_2 , Bi_2OS_2 , ZnOS y ZrOS .

Esta técnica se emplea con el fin de conocer los fenómenos de transferencia de carga o la resistencia en la zona capacitiva de los catalizadores. La impedancia describe el fenómeno de la resistencia eléctrica, la cual se asocia directamente con la recombinación del par hueco-electrón. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 36, donde se puede observar que los catalizadores Sb_2OS_2 y ZrOS presentan la menor transferencia de carga, lo cual está asociada con una menor recombinación del par hueco-electrón. Por otro lado, los catalizadores Bi_2OS_2 y ZnOS presentan una mayor transferencia de carga, lo cual es indicativo de una mayor recombinación del par hueco-electrón.

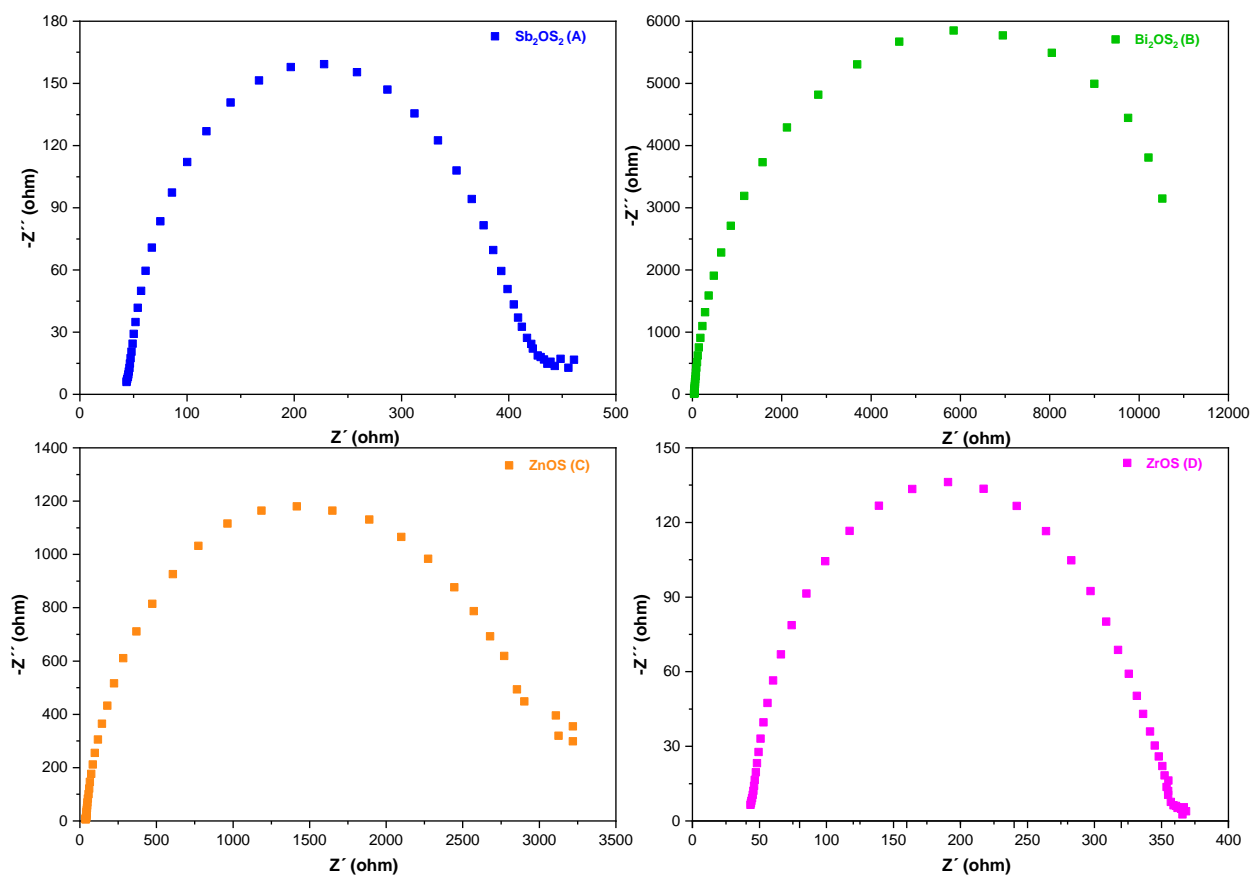


Figura. 36 Gráfico de Nyquist de los oxisulfuros: a) Sb_2OS_2 , b) Bi_2OS_2 , c) ZnOS y d) ZrOS

3.9 Gráfico de Mott-Schottky y diagrama de bandas de Sb_2OS_2

En la Figura 37 se presenta el gráfico del análisis de Mott-Schottky que permite determinar el potencial de banda plana del catalizador Sb_2OS_2 . Como se puede observar, la curva de la pendiente en el gráfico es positiva, lo cual es característico de los catalizadores tipo n . Para conocer el valor de la banda de valencia del catalizador se trazó el intercepto de la pendiente en el eje de las x obteniendo un valor de -0.24 eV, que corresponde al valor de la banda de conducción. Con esta información y con el valor de la energía de banda prohibida ($E_g = 1.98$ eV) obtenido mediante el análisis UV-Vis, se determinó el valor de la banda de valencia del catalizador, que fue de 1.74 eV. En la Figura 38 se presenta el diagrama de bandas del catalizador Sb_2OS_2 . Aquí, se puede observar que el catalizador es capaz de llevar a cabo los procesos de oxidación-reducción, lo cual indica que el catalizador puede ser utilizado para la degradación de contaminantes orgánicos, así como para la reducción de Hidrógeno.

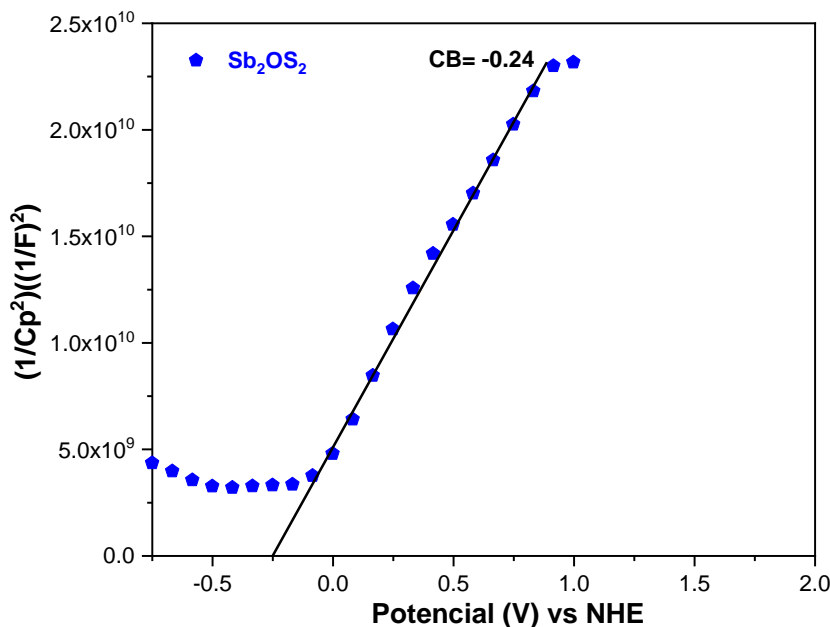


Figura. 37 Gráfico de Mott-Schottky del catalizador Sb_2OS_2

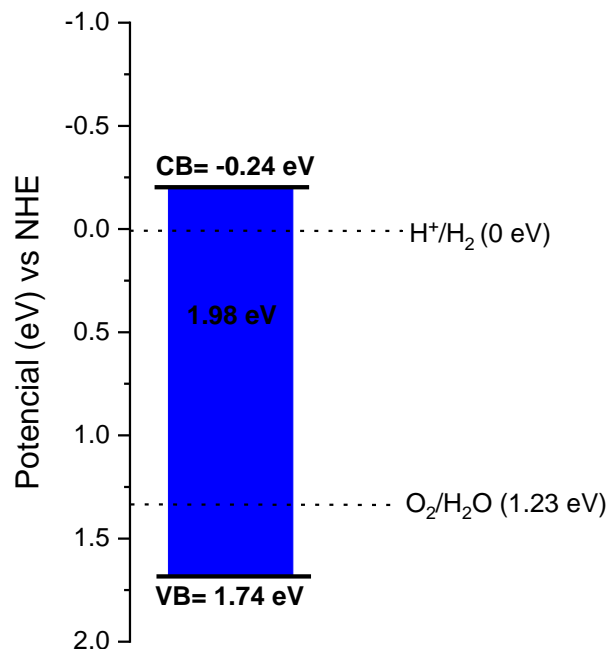


Figura. 38 Diagrama de bandas del catalizador Sb₂OS₂

3.10 Gráfico de Mott-Schottky y diagrama de bandas de Bi₂OS₂

Asimismo, en la Figura 39 se muestra el gráfico de Mott-Schottky del catalizador Bi₂OS₂, en el cual se puede observar que presenta una pendiente positiva, lo cual indica que se tiene un catalizador tipo *n*, lo que concuerda con lo observado en las pruebas de potencial a circuito abierto y en la cronoamperometría. El valor obtenido al trazar el intercepto de la pendiente en el eje de las *x* es de 0.40 eV, que corresponde al valor de la banda de conducción. Con este valor y con el reportado de la energía de banda prohibida ($E_g = 1.53$ eV) reportado en párrafos anteriores se calculó el valor de la banda de valencia, el cual es de 1.13 eV. Posteriormente, se construyó el diagrama de bandas del catalizador, el cual se muestra en la Figura 40, donde se puede observar que el catalizador no alcanzó los valores de potencial para poder llevar a cabo los procesos de oxidación-reducción, lo que significa que le costará más trabajo poder activarse para llevar a cabo éstos procesos.

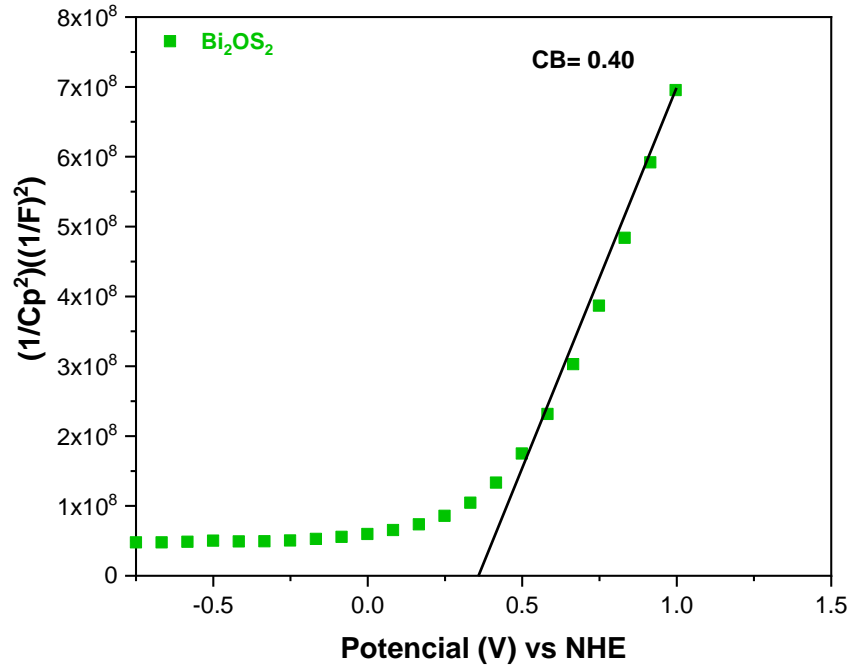


Figura. 39 Gráfico de Mott-Schottky del catalizador Bi_2OS_2

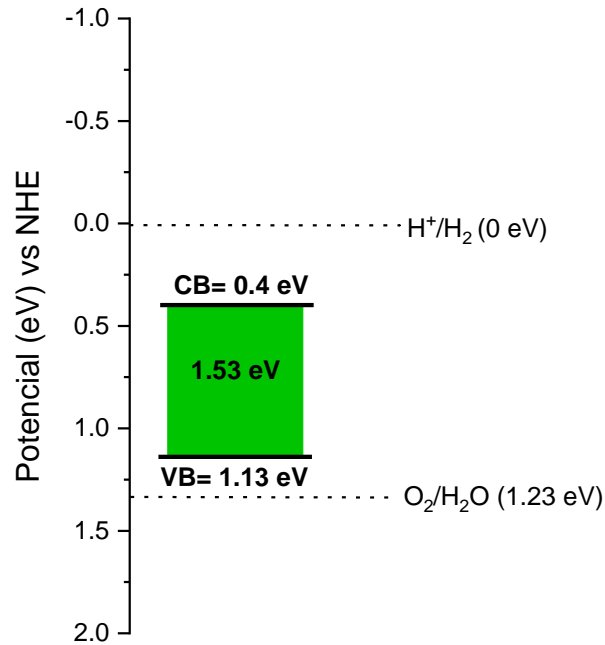


Figura. 40 Diagrama de bandas del catalizador Bi_2OS_2

3.11 Gráfico de Mott-Schottky y diagrama de bandas de ZnOS

En la Figura 41 se muestra el gráfico de Mott-Schottky del catalizador ZnOS, en el cual se puede observar que presenta una pendiente negativa, lo cual indica que se tiene un catalizador tipo p , lo que concuerda con lo reportado por Wang *et. al* y Devaraji *et. al* [63]-[65]. El valor obtenido al trazar el intercepto de la pendiente en el eje de las x es de 1.76 eV, que es el valor de su banda de valencia. Con este resultado y con el valor de la energía de banda prohibida ($E_g = 3.51$ eV) reportado en párrafos anteriores, se calculó el valor de la banda de conducción, el cual es de -1.75 eV. Posteriormente se construyó el diagrama de bandas del catalizador, el cual se muestra en la Figura 42, donde se puede observar que el catalizador es capaz de llevar a cabo los procesos de oxidación-reducción del agua, por lo que es probable que el catalizador presente una mejor respuesta tanto para la producción de Hidrógeno, como para la degradación de compuestos orgánicos en un medio acuoso.

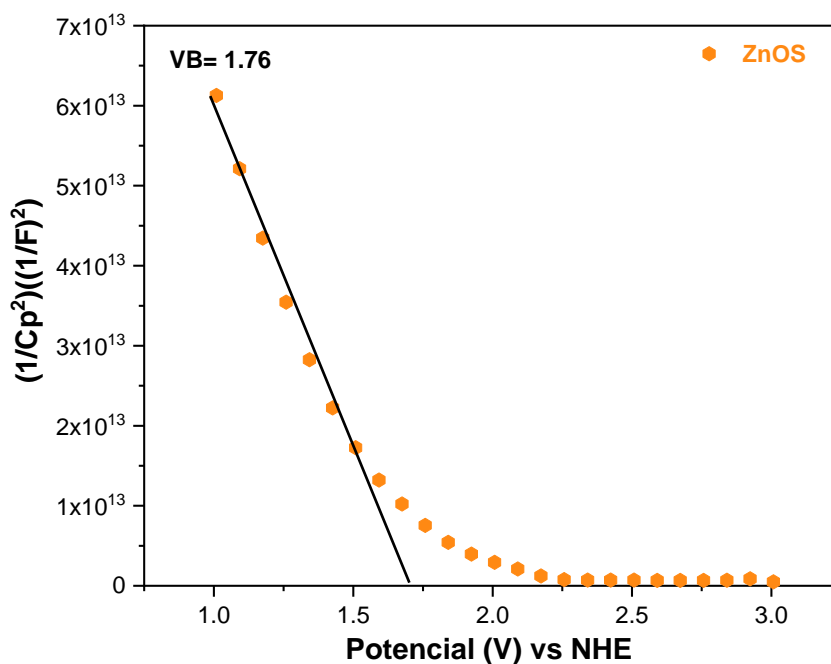


Figura. 41 Gráfico de Mott-Schottky del catalizador ZnOS

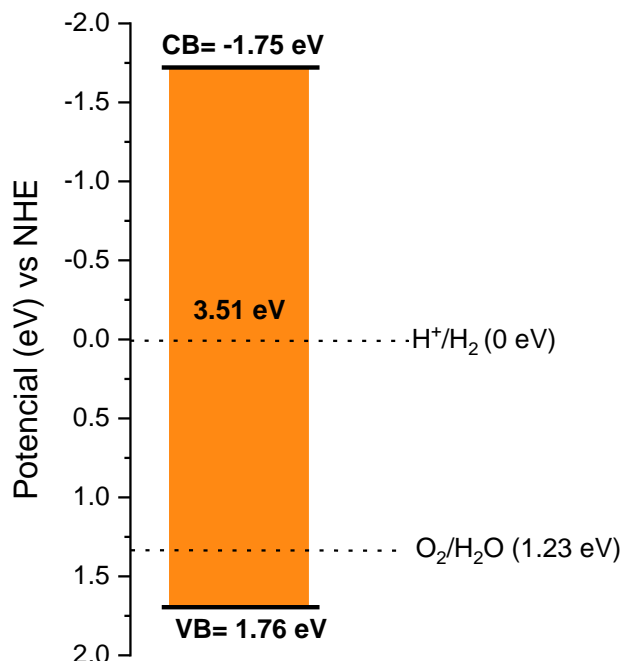


Figura. 42 Diagrama de bandas del catalizador ZnOS

3.12 Gráfico de Mott-Schottky y diagrama de bandas de ZrOS

En la Figura 43 se muestra el gráfico de Mott-Schottky del catalizador ZrOS, en el cual se puede observar que presenta una pendiente positiva, lo cual indica que se tiene un catalizador tipo *n*, lo que concuerda con lo reportado en párrafos anteriores. El valor obtenido al trazar el intercepto de la pendiente en el eje de las *x* es de -0.60 eV en su banda de conducción. Al hacer el cálculo de la banda de valencia del catalizador, utilizando el valor de energía de banda prohibida ($E_g = 2.63$ eV) y el valor obtenido de la banda de conducción, se pudo construir el diagrama de bandas que se muestra en la Figura 44, donde se puede observar que las posiciones de las bandas del catalizador son las adecuadas para que puedan llevarse a cabo las reacciones fotocatalíticas de oxidación-reducción. En este caso, al parecer este catalizador puede ser empleado tanto para llevar a cabo la producción de Hidrógeno, como la degradación de sustancias orgánicas.

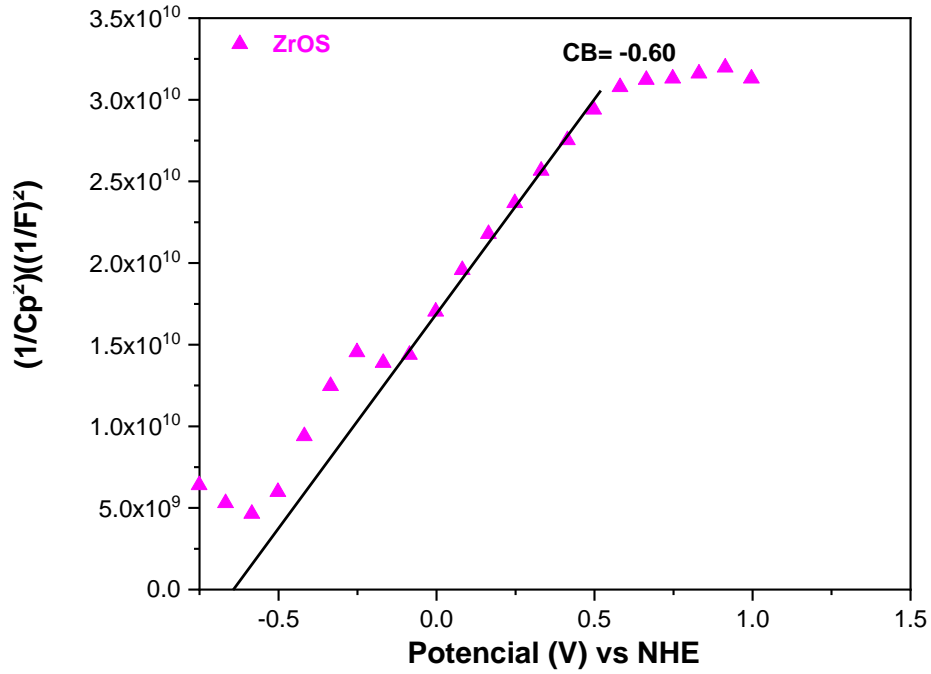


Figura. 43 Gráfico de Mott-Schottky del catalizador ZrOS

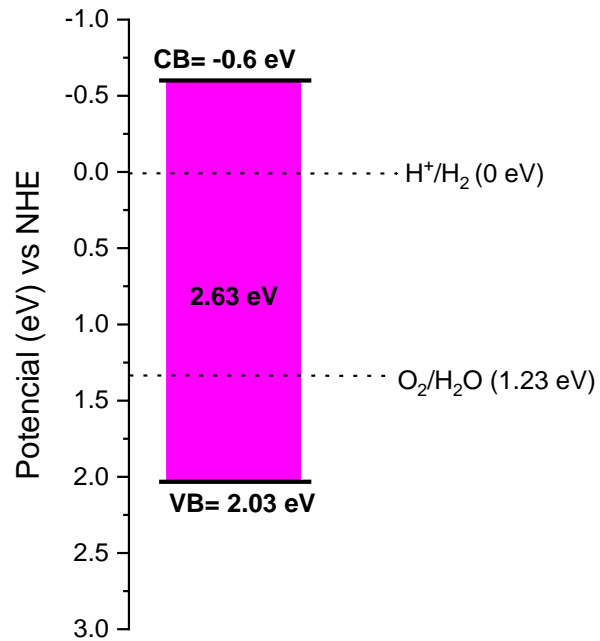


Figura. 44 Diagrama de bandas del catalizador ZrOS

3.13 Pruebas de degradación fotocatalítica

3.13.1 Catalizador Sb_2OS_2

Para el estudio de la actividad fotocatalítica del catalizador Sb_2OS_2 se realizaron pruebas de degradación de dos contaminantes: rodamina B y acetaminofén (RhB y ACE), con una concentración de 5 mg/L. Asimismo, se realizaron pruebas de *scavengers* con la finalidad de poder determinar los mecanismos de degradación de los compuestos orgánicos.

3.13.2 Degradación fotocatalítica de la rodamina B (5 mg/L)

La Figura 45 muestra las curvas obtenidas del cambio en la concentración de RhB en una solución acuosa, a una concentración de 5 mg/l, en función del tiempo, con un tiempo de irradiación de 180 min, donde se utilizó una lámpara como fuente de radiación. xenón de 35 W. Lo primero que se puede observar es que la RhB sin catalizador y en presencia de luz (fotólisis) es muy estable, ya que el contaminante en sí mismo no se puede descomponer, sólo en presencia de luz. Otra cosa es que un catalizador expuesto a RhB, en ausencia de luz (adsorción) sea capaz de adsorber más del 50% de la concentración de RhB en los primeros 30 minutos de reacción. Después de ese tiempo no se observó ningún cambio en el experimento de adsorción, lo que sugiere que el catalizador con la solución de RhB alcanzó el equilibrio de adsorción-desorción. Con respecto a la prueba fotocatalítica, el catalizador pudo degradar RhB en un 98,2% durante la reacción de 180 minutos.

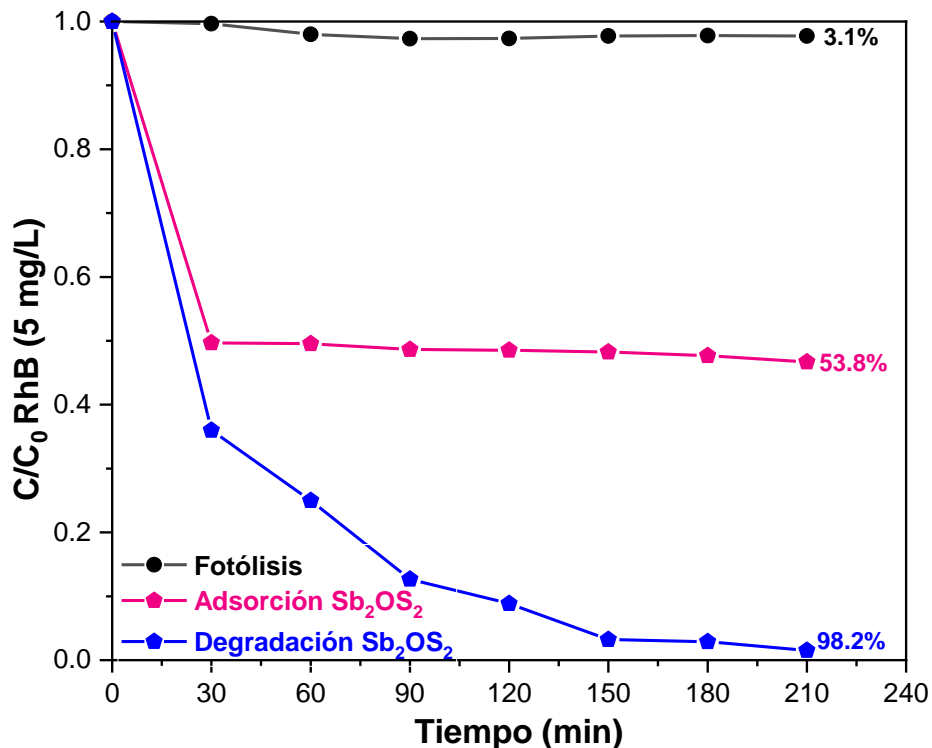


Figura. 45 Prueba de degradación de RhB (5mg/L) con el catalizador Sb_2OS_2

Asimismo, en la Figura 46 se muestran las curvas obtenidas de la reacción de degradación de la RhB, en una disolución acuosa a 5 mg/L, donde se utilizaron dos tipos de fuentes de irradiación: una lámpara de xenón de 35 W y una lámpara de halógeno de 365 nm. Lo anterior se llevó a cabo con el fin de determinar si es posible que esté ocurriendo el fenómeno de fotosensibilización, por lo cual se utilizó una lámpara de luz ultravioleta para determinar dicho efecto. Se puede observar que en ambos casos se tiene un comportamiento similar en el proceso de degradación; sin embargo, la curva donde se utilizó la lámpara de xenón obtuvo un porcentaje de degradación mayor, comparando con lo obtenido con la lámpara de 365 nm. Esto permite concluir que sí existe un proceso de fotosensibilización de la molécula de la rodamina B hacia el catalizador [65].

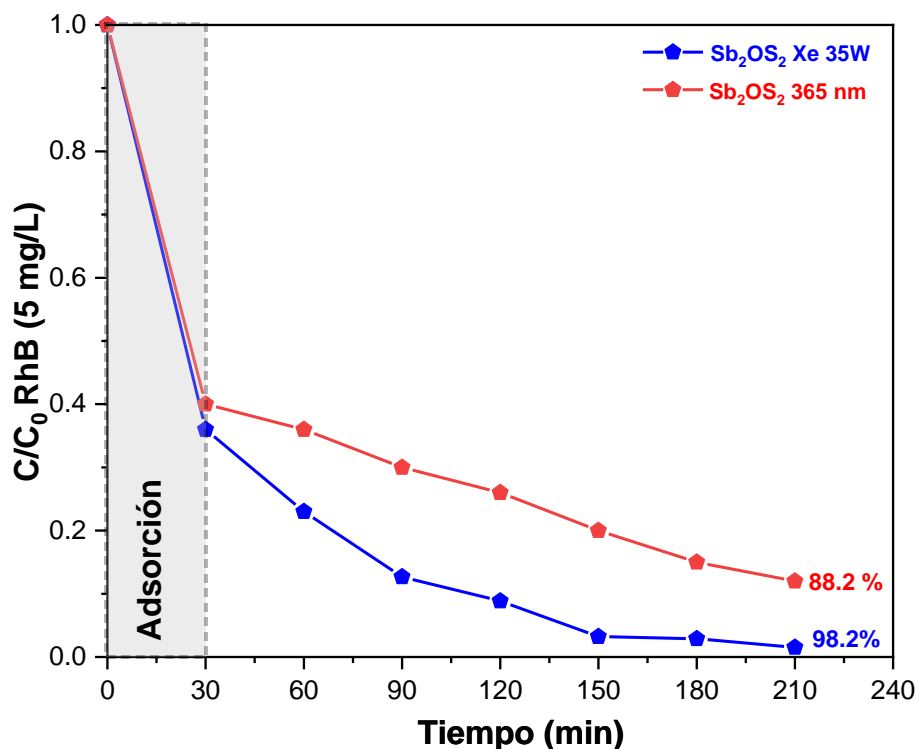


Figura. 46 Prueba de degradación de RhB (5mg/L) con el catalizador Sb₂OS₂ con lámpara de xenón de 35 W y una lámpara de halógeno de 365 nm

En la Figura 47 se muestra el espectro obtenido del seguimiento de la degradación de RhB utilizando como catalizador Sb₂OS₂, donde se puede observar un pico intenso a los 554 nm. Esta señal es característica de la RhB. Asimismo, se muestra que, conforme va transcurriendo el tiempo de reacción, el pico a 554 nm va disminuyendo en intensidad, además de que a partir de los 90 min se muestra un pequeño corrimiento hipsocrómico, que corresponde a la formación de una serie de intermediarios N-des-etilados [66].

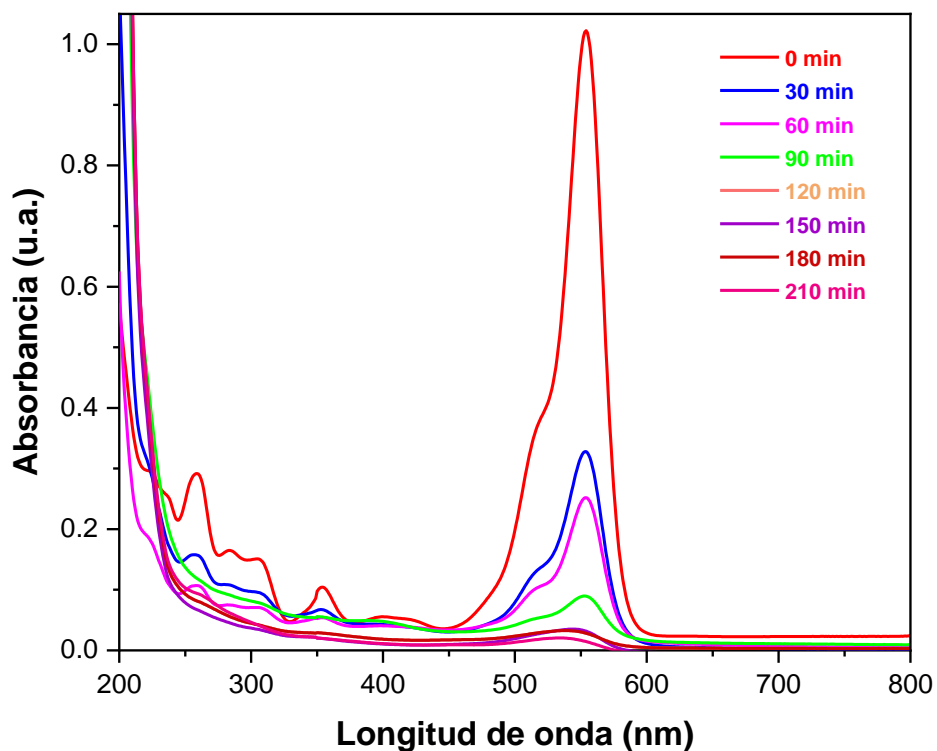


Figura. 47 Espectro UV-Vis del catalizador Sb_2OS_2 en la degradación de RhB (5mg/L)

3.13.3 Pruebas de estabilidad Sb_2OS_2 (RhB 5mg/L)

Con la finalidad de determinar la estabilidad del catalizador Sb_2OS_2 , se realizaron pruebas de degradación, donde se recuperaba mediante centrifugación el catalizador utilizado y se volvía a probar manejando las mismas condiciones de reacción. En total se realizaron ciclos de tres pruebas. Los resultados se muestran en la Figura 48, donde se observa que se logró mantener una respuesta similar en el porcentaje de degradación entre cada uno de los tres ciclos que se llevaron a cabo. Es decir, al parecer el catalizador no sufre ningún tipo de daño durante las pruebas, manteniendo la misma efectividad al menos durante 3 ciclos de uso, lo cual es favorable para su posible aplicación en este tipo de sistemas.

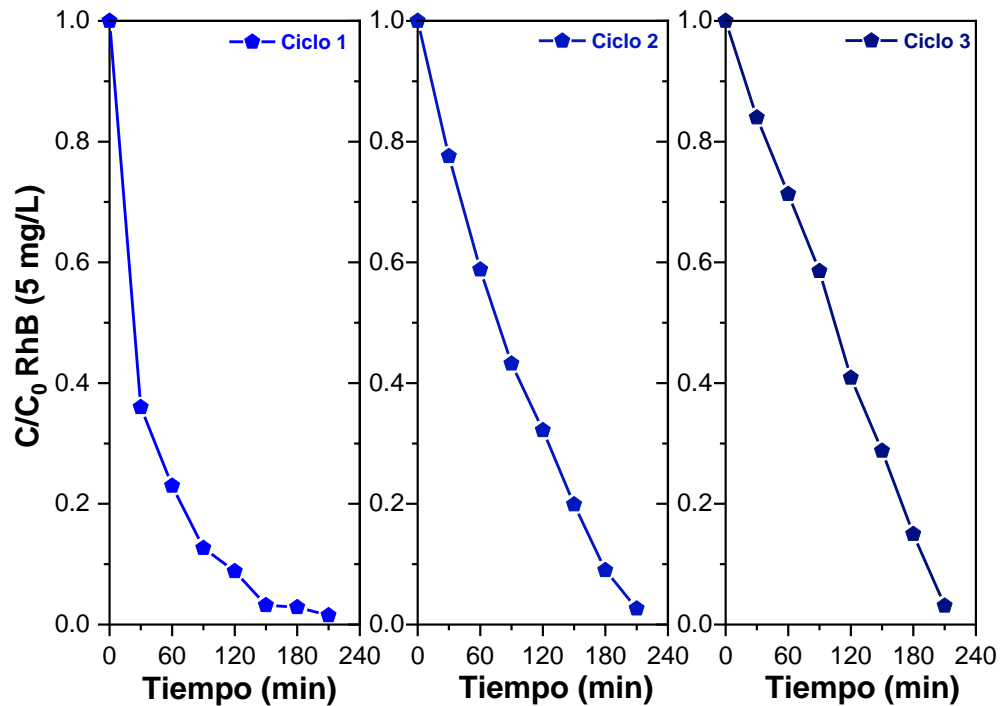


Figura. 48 Pruebas de estabilidad del catalizador Sb_2OS_2 en la degradación de RhB (5mg/L)

3.13.4 Determinación de tiempo de vida media y constante de velocidad del fotocatalizador Sb_2OS_2 en la degradación de rodamina B

Los datos cinéticos obtenidos fueron ajustados de acuerdo con una reacción de primer orden siguiendo el modelo de Langmuir-Hinshelwood. Aplicando este modelo, el gráfico de $-\ln(C/C_0)$ Vs tiempo de reacción es una línea recta (Figura 49), donde la pendiente es la constante de velocidad de la reacción fotocatalítica de la rodamina B (5 mg/L). Asimismo, en la Tabla 17 se muestran los resultados de la constante de velocidad, el tiempo de vida media y el valor de R^2 de la cinética.

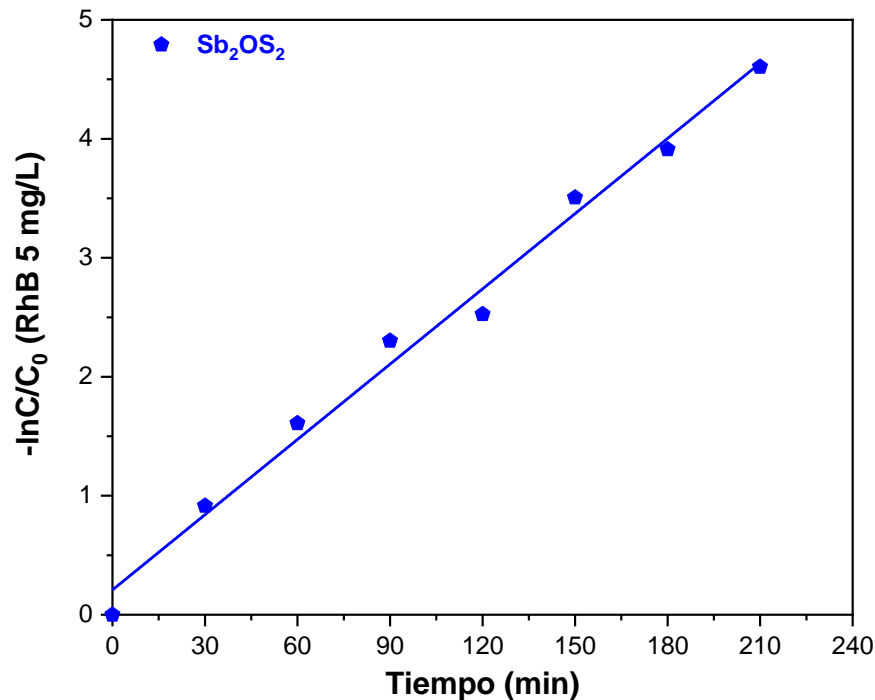


Figura. 49 Cinética de degradación de la RhB (mg/L) empleando el catalizador Sb_2OS_2

Tabla. 17 Parámetro de la cinética de degradación de la RhB (5 mg/L) empleando el catalizador Sb_2OS_2

R^2	$k(\text{min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$
0.9894	0.02108	32.8748

3.13.5 Mecanismo de degradación RhB 5 mg/L (Sb_2OS_2)

Con el propósito de conocer las especies oxidantes involucradas en el proceso de degradación de la rodamina B, se realizaron pruebas utilizando especies secuestrantes. En la Figura 50 se presentan los resultados de las pruebas, donde se puede observar que, después de evaluar cada uno de los agentes secuestrantes, se encontró que, al adicionar el isopropanol en la prueba de degradación, el porcentaje de degradación disminuye considerablemente, lo que sugiere que la especie que predomina en el proceso fotocatalítico son los

radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$). Con la información obtenida mediante estas pruebas, lo observado en el espectro de absorción de la rodamina B, y de acuerdo con lo reportado en la bibliografía, se puede sugerir que el mecanismo de degradación que sigue la molécula es el siguiente: mediante una de-etilación de los anillos aromáticos que están presentes en la molécula de rodamina B, donde gradualmente se va perdiendo de manera gradual el color del colorante. En la Figura 51 se muestra el mecanismo de degradación de la rodamina B.

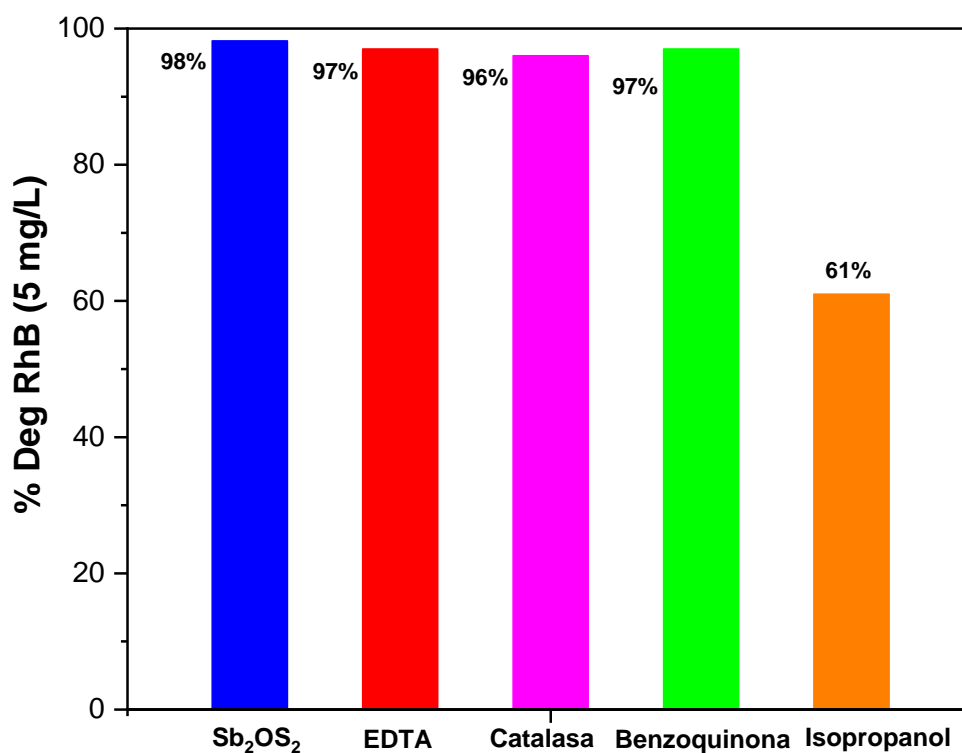


Figura. 50 Pruebas del catalizador Sb_2OS_2 en la degradación de RhB (5 mg/L) utilizando *scavengers*

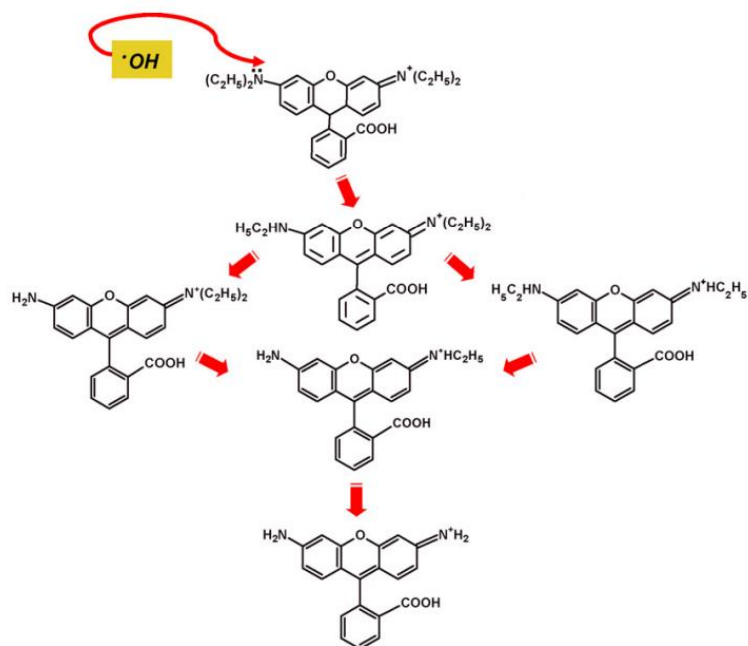


Figura. 51 Mecanismo de degradación de la Rodamina B [65]

3.13.6 Mineralización de la RhB 35mg/L (Sb_2OS_2)

Con la finalidad de cuantificar la mineralización de la degradación de la rodamina B (35 mg/L) empleando el catalizador Sb_2OS_2 , se realizó la prueba de determinación del Carbono orgánico total (TOC). Como se observa en la Figura 52 el grado de mineralización de la rodamina B, después de 24 horas, fue del 70%. Lo anterior indica que el catalizador es capaz de realizar una alta mineralización de la molécula orgánica, así como la presencia de intermediarios no mineralizados en la molécula.

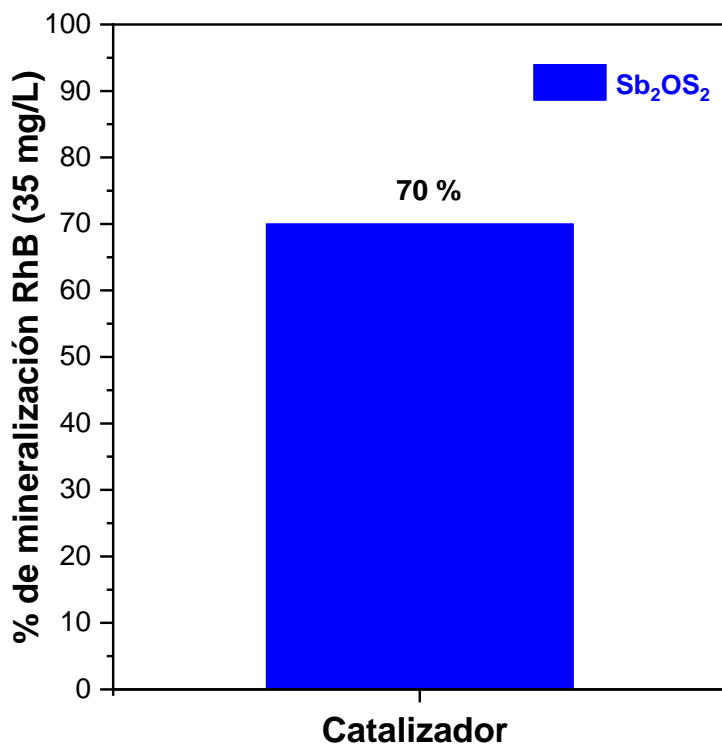


Figura. 52 Mineralización de rodamina B en presencia de Sb₂OS₂

3.13.7 Degradación fotocatalítica de acetaminofén (5 mg/L)

En la Figura 53 se muestran las curvas obtenidas del cambio de concentración del acetaminofén, en una disolución acuosa a 5 mg/L, en función del tiempo, con un tiempo de irradiación de 180 min, donde se utilizó como fuente de radiación una lámpara de xenón de 35 W. Lo primero que se puede observar es que el acetaminofén, en ausencia del catalizador y en presencia de luz (fotólisis), presenta una alta estabilidad debido a que por sí sólo el contaminante no es capaz de degradarse sólo con la presencia de la luz. Lo segundo es que el catalizador, al estar en contacto con el acetaminofén, en ausencia de luz (adsorción), es capaz de adsorber el 17% de la concentración del acetaminofén en los primeros 30 min de la reacción. Posterior a ese tiempo ya no se observó algún cambio en la prueba de adsorción, lo que sugiere que el catalizador, junto con la solución de acetaminofén, debe dejarse en oscuridad 30 min, para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. En cuanto a la prueba fotocatalítica, el catalizador fue capaz de degradar en un

61.2% la molécula de acetaminofén, después de 180 min de reacción. Este resultado concuerda con los datos reportados en su diagrama de bandas, donde se indicó que este catalizador podría llevar a cabo las reacciones de oxidación-reducción de manera favorable.

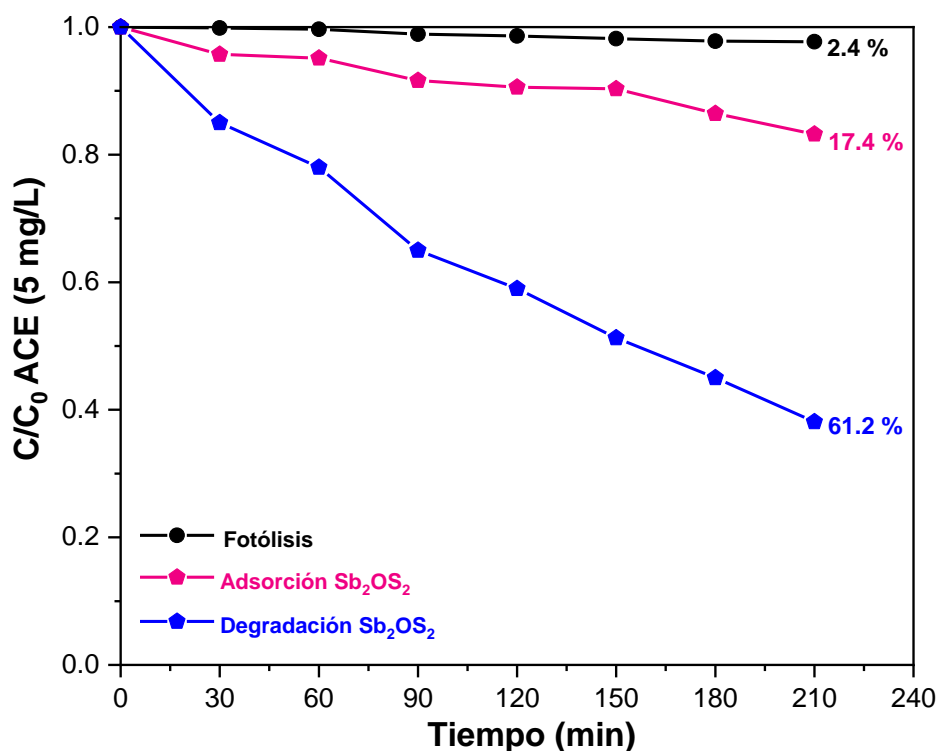


Figura. 53 Prueba de degradación de ACE (5 mg/L) con el catalizador Sb₂OS₂

En la Figura 54, se muestra el espectro de absorción de UV-Vis del acetaminofén, utilizando como catalizador el Sb₂OS₂. En el espectro se muestra una banda, a una longitud de onda máxima en 243 nm, atribuida a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Conforme transcurre el tiempo en la reacción se puede observar una disminución en la intensidad de las señales de absorción del contaminante. También que, a partir de los 90 min se empieza a observar otra banda alrededor de los 320 nm, que se asocia con la formación de uno de los intermediarios del acetaminofén, el p-nitrofenol [67]. Asimismo, se tiene un ligero corrimiento hacia menores longitudes de onda. Esto se atribuye al

rompimiento de los anillos aromáticos del contaminante orgánico, lo que corrobora que se está provocando la degradación de este compuesto.

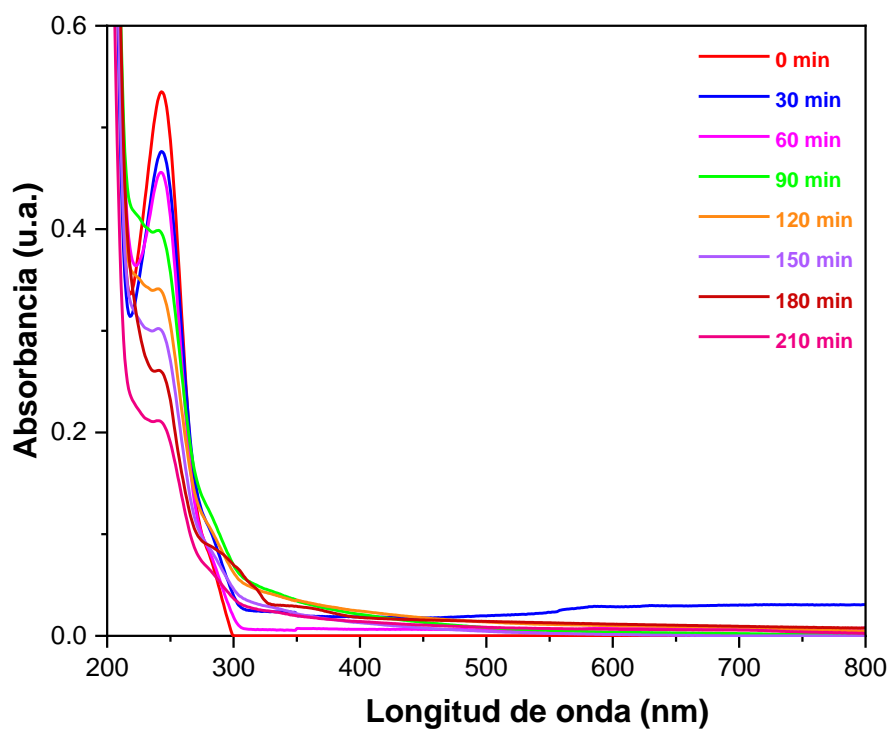


Figura. 54 Espectro UV-Vis del catalizador Sb₂OS₂ en la degradación de ACE (5 mg/L)

3.13.8 Pruebas de estabilidad Sb₂OS₂ (ACE 5 mg/L)

Con la finalidad de determinar la estabilidad del catalizador Sb₂OS₂, se realizaron pruebas de degradación, donde se recuperaba mediante centrifugación el catalizador utilizado y se volvía a probar manejando las mismas condiciones de reacción. En total se realizaron ciclos de tres pruebas. Los resultados se muestran en la Figura 55, donde se observa que se logró mantener una respuesta similar en el porcentaje de degradación entre cada uno de los tres ciclos que se llevaron a cabo. Es decir, nuevamente se corrobora que el catalizador no sufre ningún daño durante la realización de las pruebas, lo que es favorable para considerar su uso de manera masiva en este tipo de sistemas de reacción.

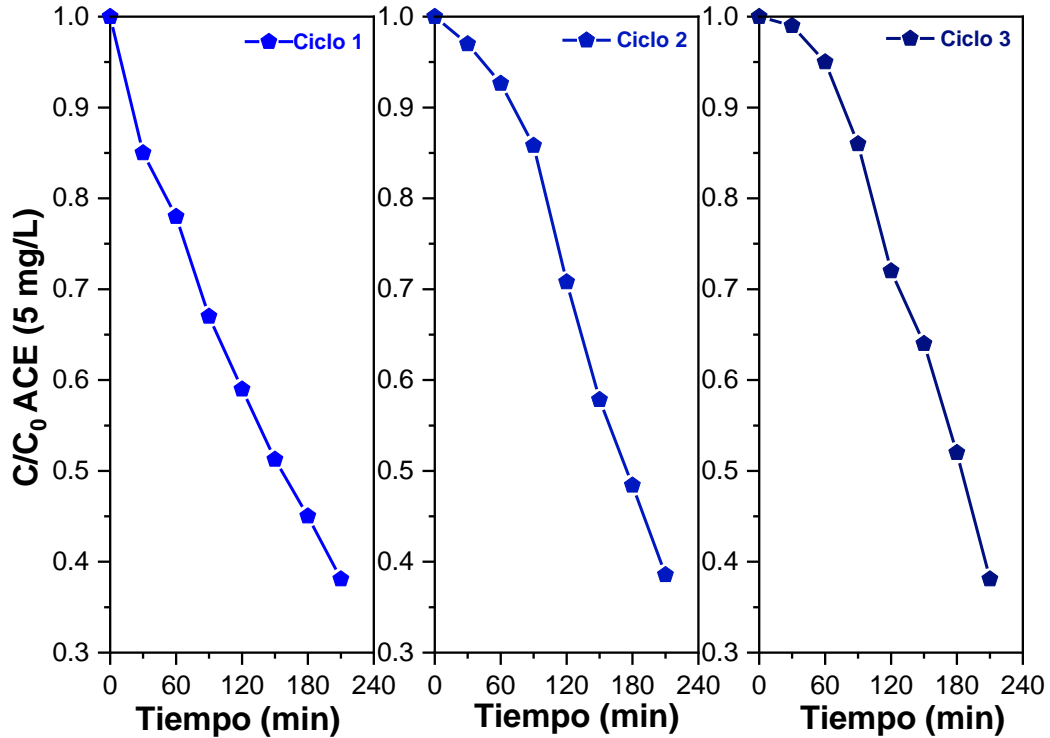


Figura. 55 Pruebas de estabilidad del catalizador Sb_2OS_2 en la degradación de ACE (5 mg/L)

3.13.9 Determinación de tiempo de vida media y constante de velocidad del fotocatalizador Sb_2OS_2 en la degradación de acetaminofén

Los datos cinéticos obtenidos fueron ajustados de acuerdo con una reacción de orden cero siguiendo el modelo de Langmuir-Hinshelwood. Aplicando este modelo, el gráfico de (C/C_0) Vs tiempo de reacción es una línea recta (Figura 56), donde la pendiente es la constante de velocidad de la reacción fotocatalítica del acetaminofén (5 mg/L). Asimismo, en la Tabla 18 se muestran los resultados de la constante de velocidad, el tiempo de vida media y el valor de R^2 de la cinética.

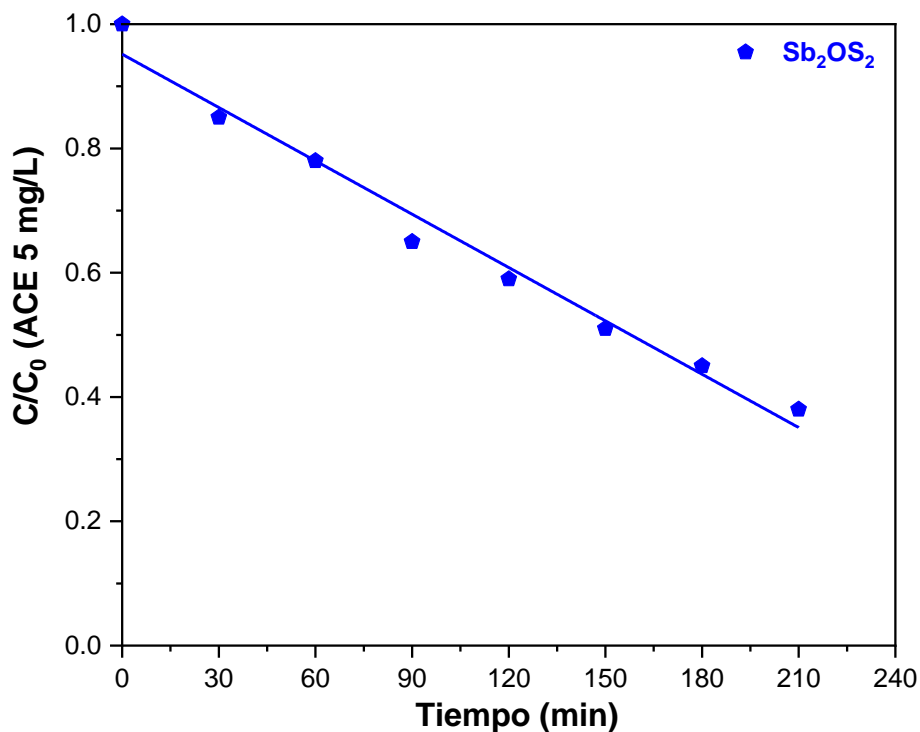


Figura. 56 Cinética de degradación de la ACE (mg/L) empleando el catalizador Sb_2OS_2

Tabla. 18 Parámetro de la cinética de degradación de la ACE (5 mg/L) empleando el catalizador Sb_2OS_2

R^2	k ($mol.L^{-1}min^{-1}$)	$t_{1/2}$ (min)
0.9807	0.002861	166.37

3.13.10 Mecanismo de degradación ACE 5 mg/L (Sb_2OS_2)

Con el propósito de conocer las especies oxidantes involucradas en el proceso de degradación del acetaminofén, se realizaron pruebas utilizando especies secuestrantes. En la Figura 57 se presentan los resultados de las pruebas, donde se puede observar que, de todos los agentes secuestrantes utilizados, al utilizar el isopropanol en la prueba de degradación, el porcentaje de

degradación se disminuye, lo que sugiere que la especie que predomina en el proceso fotocatalítico son los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$). Con la información obtenida mediante estas pruebas, lo observado en el espectro de absorción del acetaminofén y con lo que se encuentra reportado en la bibliografía se puede sugerir que el mecanismo de degradación que sigue la molécula es el mostrado en la Figura 58.

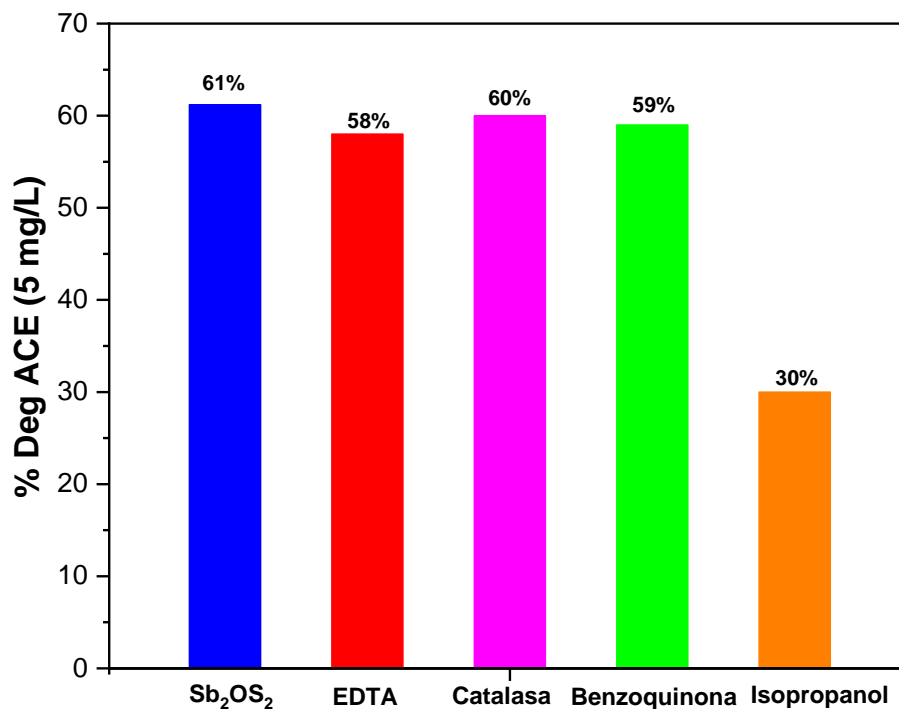


Figura. 57 Pruebas de estabilidad del catalizador Sb₂OS₂ en la degradación de ACE (5 mg/L)

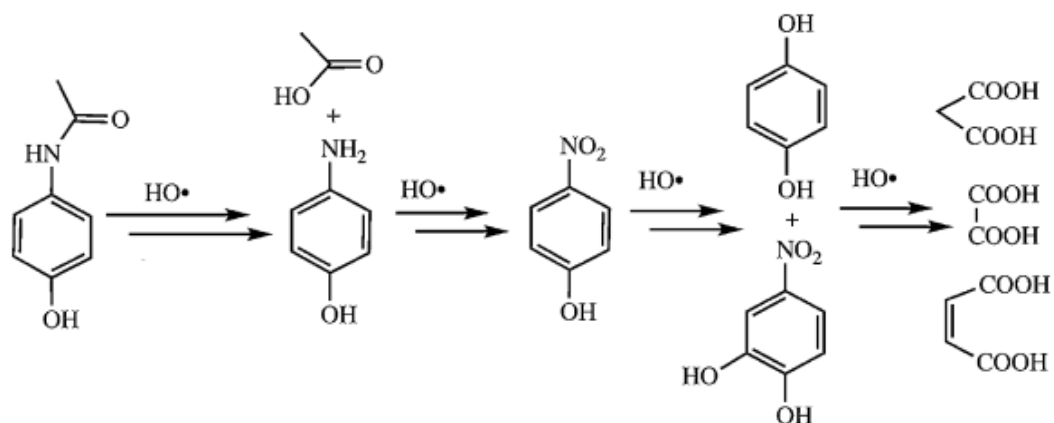


Figura. 52 Mecanismo de degradación de acetaminofén [67]

3.13.11 Mineralización de la ACE 35 mg/L (Sb₂OS₂)

Con la finalidad de cuantificar la mineralización de la degradación del acetaminofén (35 mg/L) empleando el catalizador Sb₂OS₂, se realizó la determinación del Carbono orgánico total (TOC). Como se observa en la Figura 59, el grado de mineralización del acetaminofén después de 24 horas fue del 40%. Lo anterior indica que el catalizador es capaz de mineralizar la molécula orgánica, así como la presencia de intermediarios no mineralizados de la molécula. Este resultado corrobora nuevamente la efectividad de este catalizador para llevar a cabo la degradación de compuestos orgánicos.

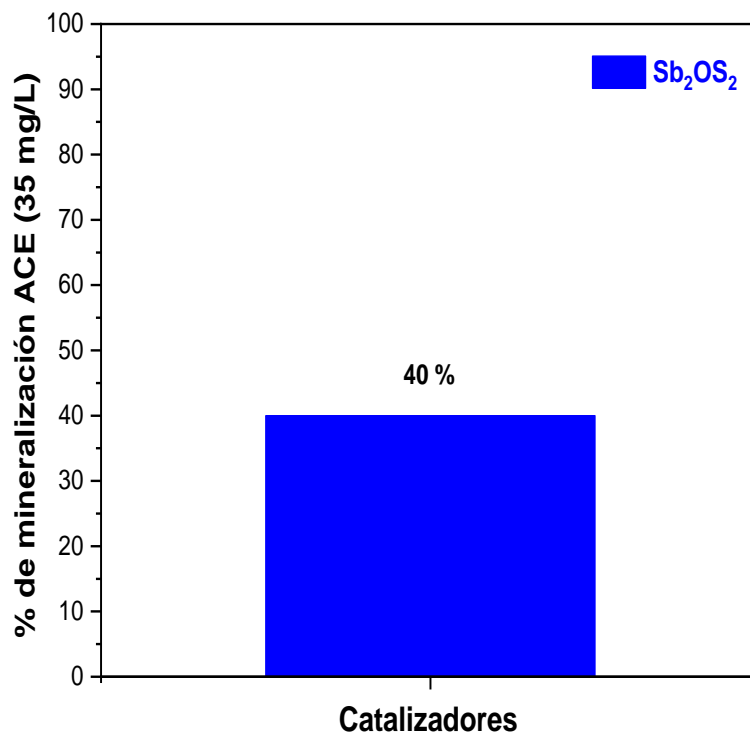


Figura. 53 Mineralización de acetaminofén en presencia de Sb_2O_5

3.14 Degradación fotocatalítica del catalizador Bi_2O_3

Para el estudio de la actividad fotocatalítica del catalizador Bi_2O_3 se realizaron pruebas de degradación de dos contaminantes rodamina B y acetaminofén (RhB y ACE), con una concentración de 5 mg/L. Asimismo, se realizaron pruebas de scavengers con la finalidad de poder determinar los mecanismos de degradación de los compuestos orgánicos.

3.14.1 Degradación fotocatalítica de rodamina B (5 mg/L)

En la Figura 60 se muestran las curvas obtenidas del cambio de concentración de la RhB en una disolución acuosa a 5 mg/L, en función del tiempo de irradiación que fue de 180 min, donde se utilizó como fuente de luz una lámpara de xenón de 35 W. Lo primero que se puede observar es que la RhB en ausencia del catalizador y en presencia de luz (fotólisis), presenta una alta estabilidad, debido a que por sí sólo el contaminante no es capaz de degradarse sólo con la presencia de la luz. Lo segundo es que el catalizador, al estar en contacto con la RhB en ausencia de luz (adsorción), es capaz de

adsorber el 16% de la concentración de la RhB en los primeros 30 min de la reacción. Posterior a ese tiempo ya no se observó algún cambio en la prueba de adsorción, lo que sugiere que el catalizador, junto con la solución de RhB, debe dejarse en oscuridad 30 min, para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. En cuanto a la prueba fotocatalítica, el catalizador fue capaz de degradar en un 50% la RhB en 180 min de reacción.

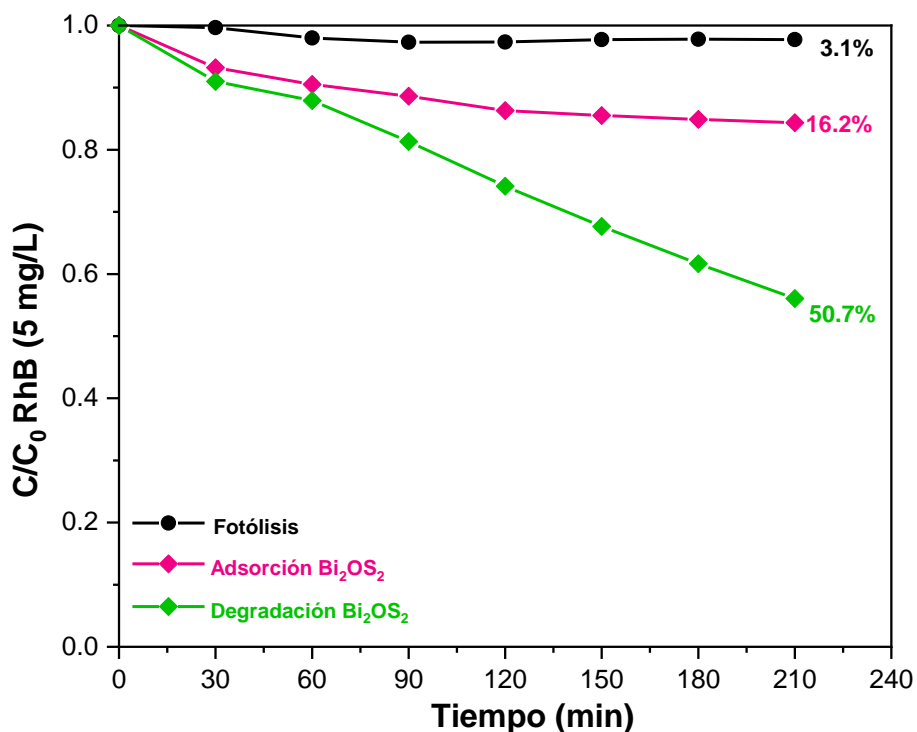


Figura. 54 Prueba de degradación de RhB (5 mg/L) con el catalizador Bi_2OS_2

Asimismo, en la Figura 61 se muestran las curvas obtenidas de la reacción de degradación de la RhB en disolución acuosa a 5 mg/L, donde se utilizaron dos tipos de fuentes de irradiación: una lámpara de xenón de 35 W y una lámpara de halógeno de 365 nm; esto con el fin de determinar si es posible que esté ocurriendo el fenómeno de fotosensibilización, por lo cual se utilizó una lámpara de luz ultravioleta, para determinar dicho efecto. Se puede observar que en ambos casos se tiene un comportamiento similar en el proceso de degradación, sin embargo, la curva donde se utilizó la lámpara de xenón

obtuvo un porcentaje de degradación; mayor. Esto puede deberse a que la lámpara de xenón proporciona la suficiente energía para que ocurra el proceso de fotosensibilización, lo cual favorece el proceso de degradación [65].

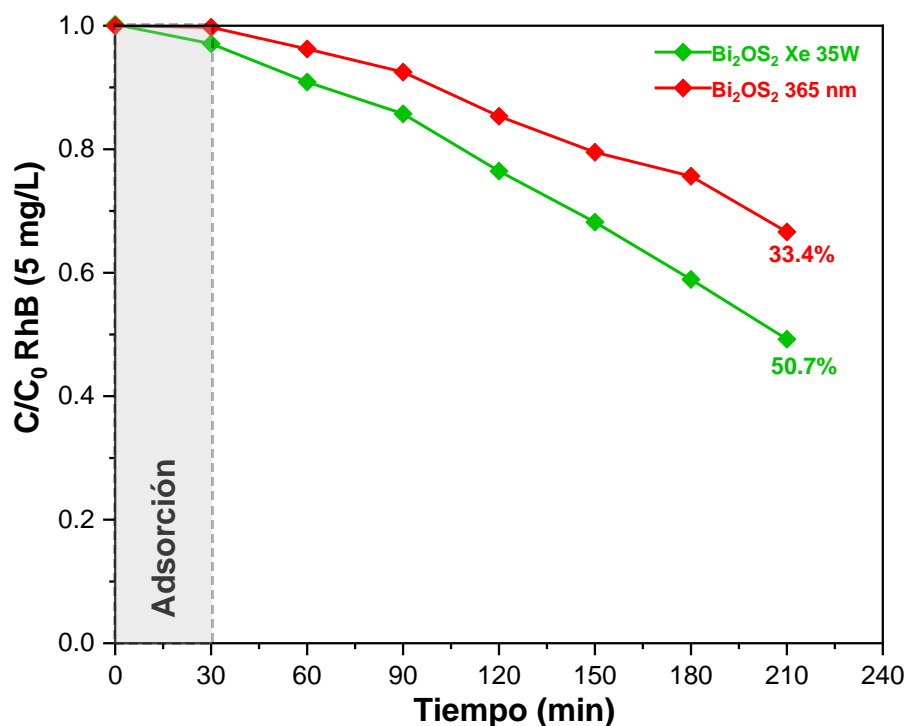


Figura. 55 Prueba de degradación de RhB (5 mg/L) con el catalizador Bi₂OS₂ con lámpara de xenón de 35 W y una lámpara de halógeno de 365 nm

En la Figura 62 se muestra el espectro obtenido del seguimiento de la degradación de RhB utilizando como catalizador Bi₂OS₂, donde se puede observar una banda intensa a los 554 nm. Esta señal es característica de la RhB. Asimismo, se muestra que conforme, va transcurriendo el tiempo de reacción, la banda a 554 nm va disminuyendo en intensidad, además de que a partir de los 90 min se muestra un pequeño corrimiento hipsocrómico, que corresponde a la formación de una serie de intermediarios N-des-etilados [66].

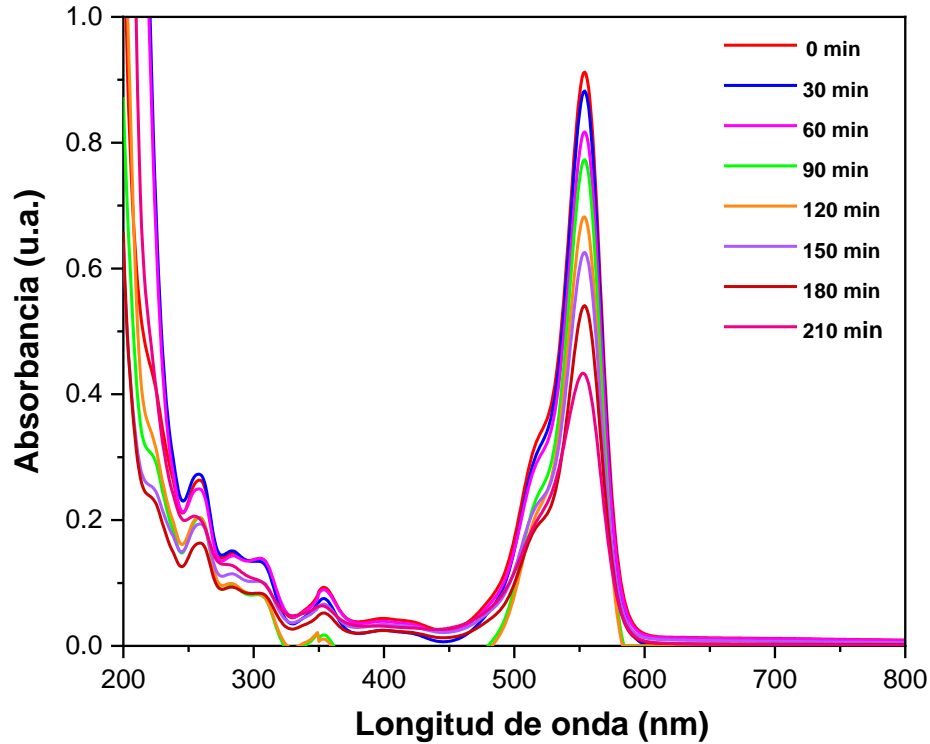


Figura. 56 Espectro UV-Vis del catalizador Bi₂OS₂ en la degradación de RhB (5 mg/L)

3.14.2 Pruebas de estabilidad Bi₂OS₂ (RhB 5 mg/L)

Con la finalidad de determinar la estabilidad del catalizador Bi₂OS₂, se realizaron pruebas de degradación, donde se recuperaba mediante centrifugación el catalizador utilizado y se volvía a probar manejando las mismas condiciones de reacción. En total se realizaron ciclos de tres pruebas. Los resultados se muestran en la Figura 63, donde se observa que se logró mantener una respuesta similar en el porcentaje de degradación entre cada uno de los tres ciclos que se llevaron a cabo. Con ello queda evidenciado que el catalizador no sufre ningún daño durante su uso, por lo que es probable que pueda ser considerado para emplearse de manera masiva en este tipo de sistemas fotoinducidos.

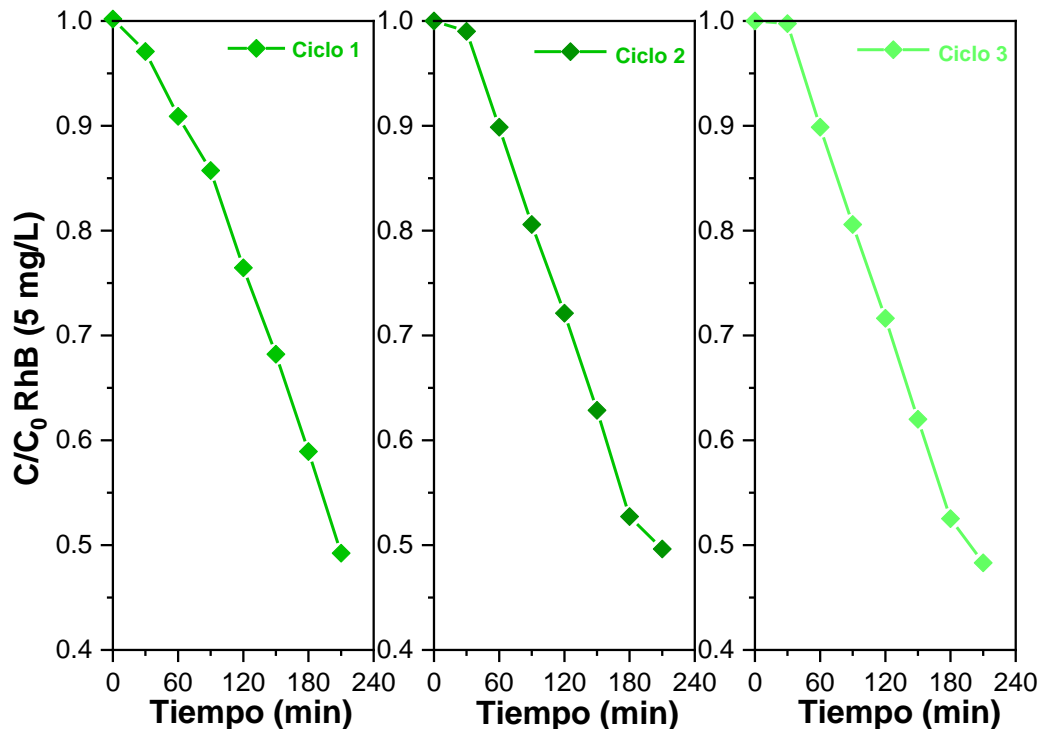


Figura. 57 Pruebas de estabilidad del catalizador Bi_2OS_2 en la degradación de RhB (5 mg/L)

3.14.3 Determinación de tiempo de vida media y constante de velocidad del fotocatalizador Bi_2OS_2 , en la degradación de rodamina B

Los datos cinéticos obtenidos fueron ajustados de acuerdo con una reacción de orden cero siguiendo el modelo de Langmuir-Hinshelwood. Aplicando este modelo, el gráfico de (C/C_0) Vs tiempo de reacción es una línea recta (Figura 64), donde la pendiente es la constante de velocidad de la reacción fotocatalítica de la rodamina B (5 mg/L). Asimismo, en la Tabla 19 se muestran los resultados de la constante de velocidad, el tiempo de vida media y el valor de R^2 de la cinética.

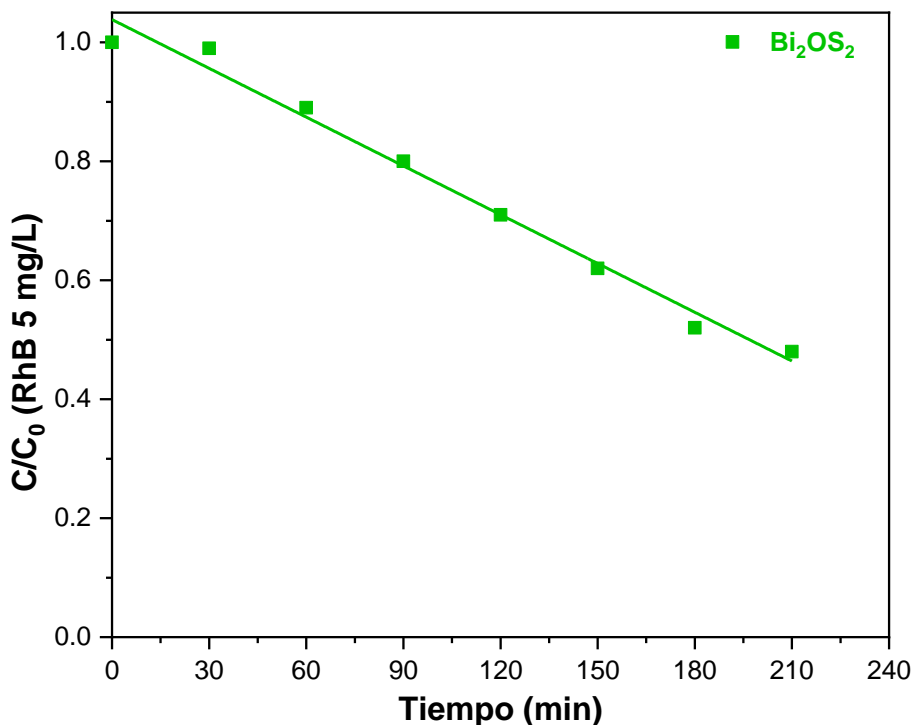


Figura. 58 Cinética de degradación de la RhB (mg/L) empleando el catalizador Bi₂OS₂

Tabla. 19 Parámetro de la cinética de degradación de la RhB (5 mg/L) empleando el catalizador Bi₂OS₂

R ²	k (mol.L ⁻¹ min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
0.9863	0.002734	189.9

3.14.4 Mecanismo de degradación RhB 5 mg/L (Bi₂OS₂)

Con el propósito de conocer las especies oxidantes involucradas en el proceso de degradación de la rodamina B, se realizaron pruebas utilizando especies secuestrantes. En la Figura 65 se presentan los resultados de las pruebas, donde se puede observar que, de todas las especies secuestrantes, al adicionar el isopropanol en la prueba de degradación el porcentaje de

degradación se disminuye, lo que sugiere que la especie que predomina en el proceso fotocatalítico son los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$). Con la información obtenida mediante estas pruebas, lo observado en el espectro de absorción de la rodamina B y con base en la información reportada en la bibliografía, se puede sugerir que el mecanismo de degradación que sigue la molécula es el siguiente: Mediante una de-etilación de los anillos aromáticos que están presente en la molécula de rodamina B, donde gradualmente se va perdiendo de manera gradual el color del colorante. en la Figura 66 se muestra el mecanismo de degradación de la rodamina B.

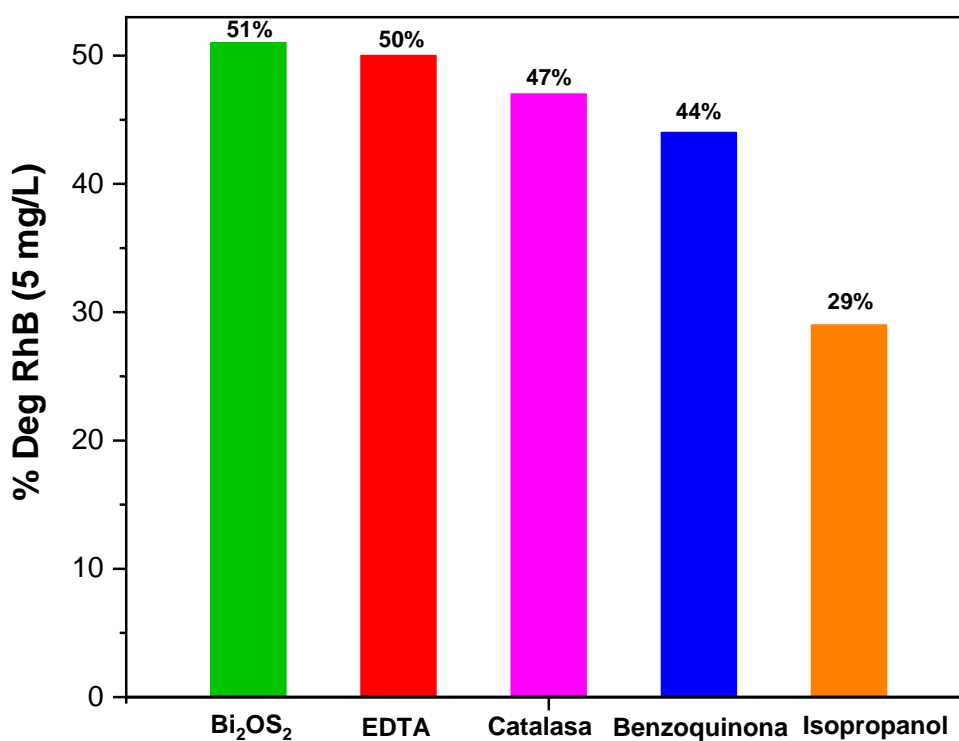


Figura. 59 Pruebas de estabilidad del catalizador Bi₂OS₂ en la degradación de RhB (5 mg/L)

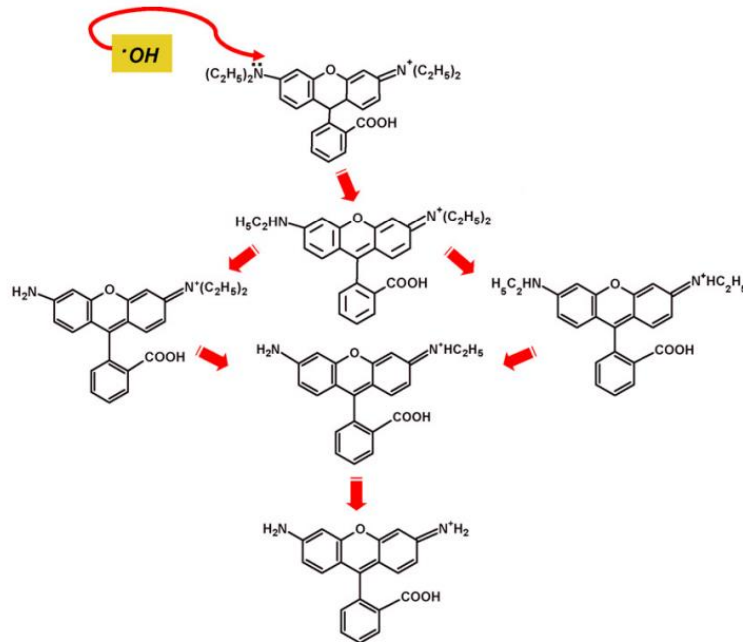


Figura. 60 Mecanismo de degradación de la Rodamina B [65]

3.14.5 Mineralización de la RhB 35 mg/L (Bi_2OS_2)

Con la finalidad de cuantificar la mineralización de la degradación de la rodamina B (35 mg/L), empleando el catalizador Bi_2OS_2 , se realizó la determinación del Carbono orgánico total (TOC). Como se observar en la Figura 67 el grado de mineralización de la rodamina B, después de 24 horas, fue del 21%. Lo anterior indica que el catalizador es capaz de mineralizar la molécula orgánica, así como la presencia de intermediarios no mineralizados de la molécula.

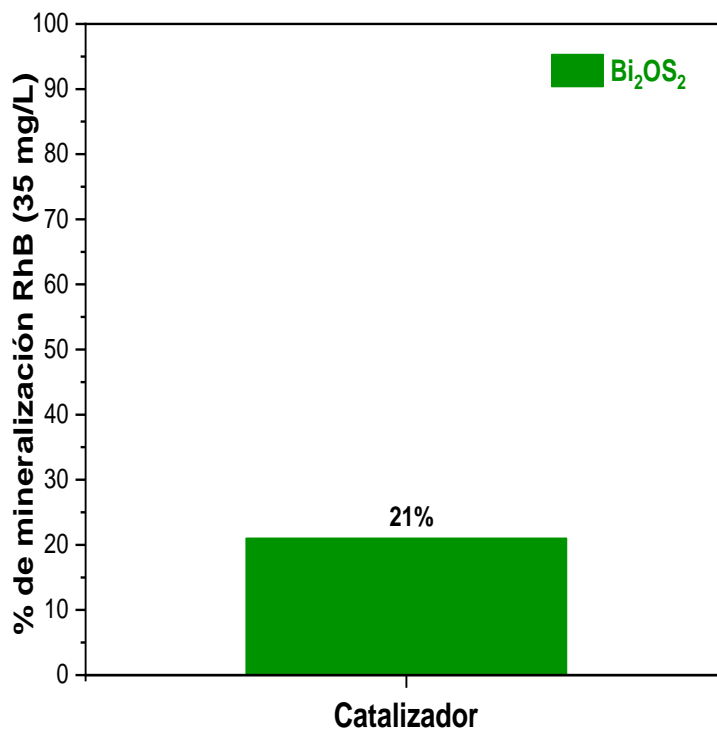


Figura. 61 Mineralización de rodamina B en presencia de Bi₂O₃

3.14.6 Degradación fotocatalítica de acetaminofén (5 mg/L)

En la Figura 68 se muestran las curvas obtenidas del cambio de concentración de acetaminofén en disolución acuosa a 5 mg/L, en función del tiempo, después de ser irradiadas durante 180 min, donde se utilizó como fuente de radiación una lámpara de xenón de 35 W. Lo primero que se puede observar es que el acetaminofén, en ausencia del catalizador y en presencia de luz (fotólisis), presenta una alta estabilidad, debido a que por sí sólo el contaminante no es capaz de degradarse con la presencia de la luz. Lo segundo es que el catalizador, al estar en contacto con el acetaminofén y en ausencia de luz (adsorción), es capaz de adsorber más del 15% de la concentración de acetaminofén en los primeros 30 min de la reacción. Posterior a ese tiempo ya no se observó algún cambio en la prueba de adsorción, lo que sugiere que el catalizador junto con la solución de acetaminofén, debe dejarse en oscuridad 30 min para alcanzar el equilibrio de

adsorción-desorción. En cuanto a la prueba fotocatalítica, el catalizador fue capaz de degradar en un 40.2% el acetaminofén en 180 min de reacción.

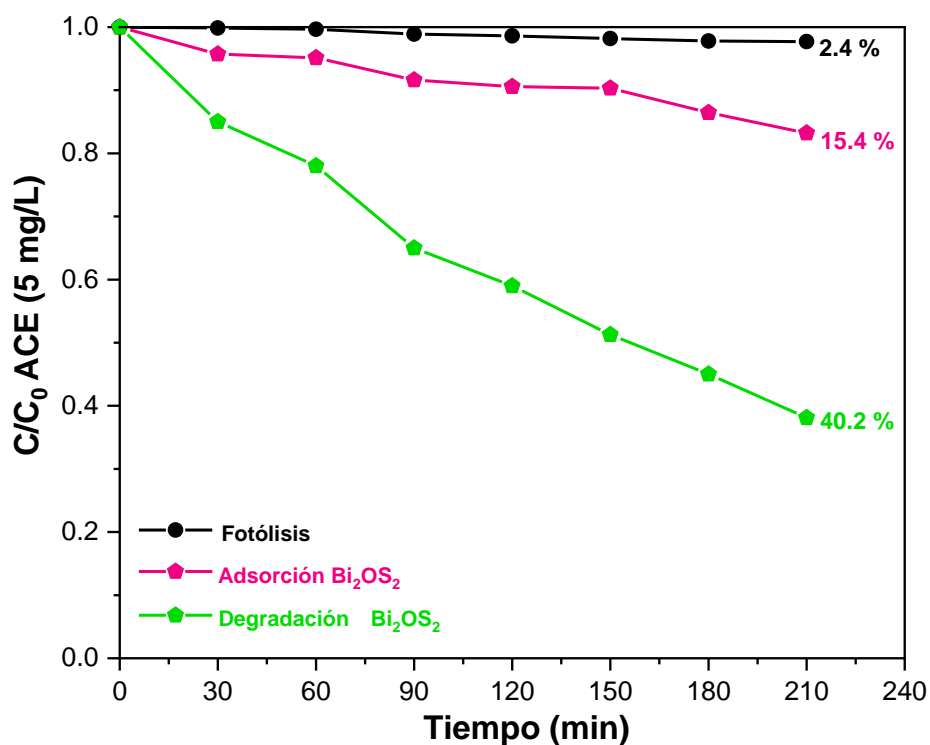


Figura. 62 Prueba de degradación de ACE (5 mg/L) con el catalizador Bi₂OS₂

En la Figura 69 se muestra el espectro de absorción de UV-Vis del acetaminofén utilizando como catalizador el Bi₂OS₂. En el espectro se muestra una banda, a una longitud de onda máxima en 243 nm, atribuida a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ y a 208 nm atribuida a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$. Conforme transcurre el tiempo en la reacción, se puede observar una disminución en la intensidad de las señales de absorción del contaminante; también que a partir de los 120 min se empieza a observar otra banda alrededor de los 320 nm, que se asocia con la formación de uno de los intermediarios del acetaminofén, el p-nitrofenol [67].

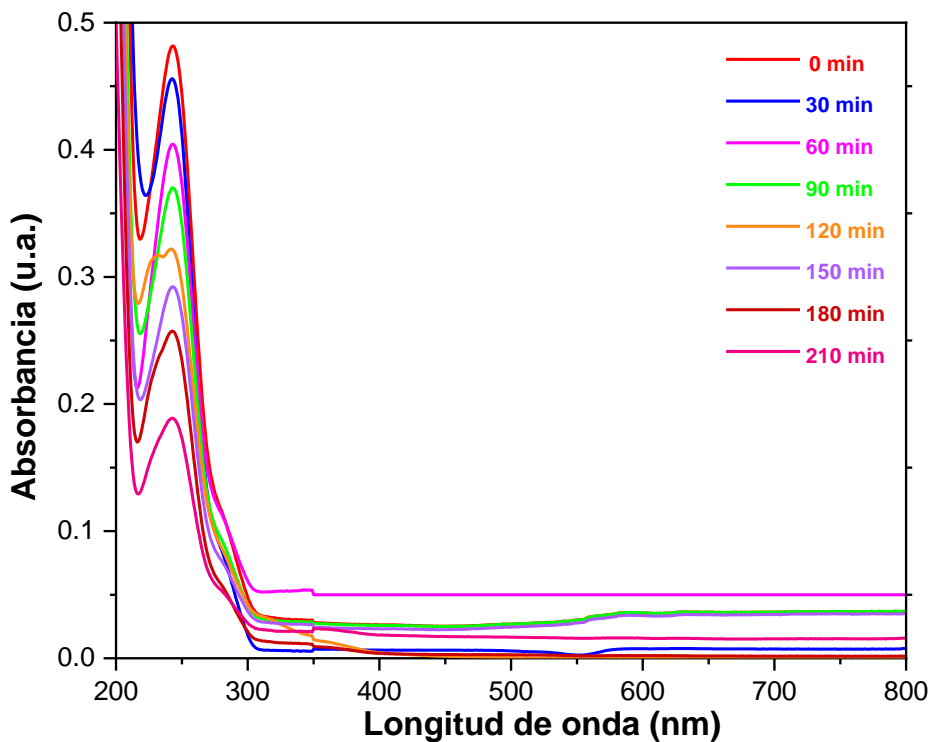


Figura. 63 Espectro UV-Vis del catalizador Bi_2OS_2 en la degradación de ACE (5 mg/L)

3.14.7 Pruebas de estabilidad Bi_2OS_2 (ACE 5 mg/L)

Con la finalidad de determinar la estabilidad del catalizador Bi_2OS_2 , se realizaron pruebas de degradación, donde se recuperaba mediante centrifugación el catalizador utilizado y se volvía a probar manejando las mismas condiciones de reacción. En total se realizaron ciclos de tres pruebas. Los resultados se muestran en la Figura 70, donde se observa que se logró mantener una respuesta similar en el porcentaje de degradación entre cada uno de los tres ciclos que se llevaron a cabo.

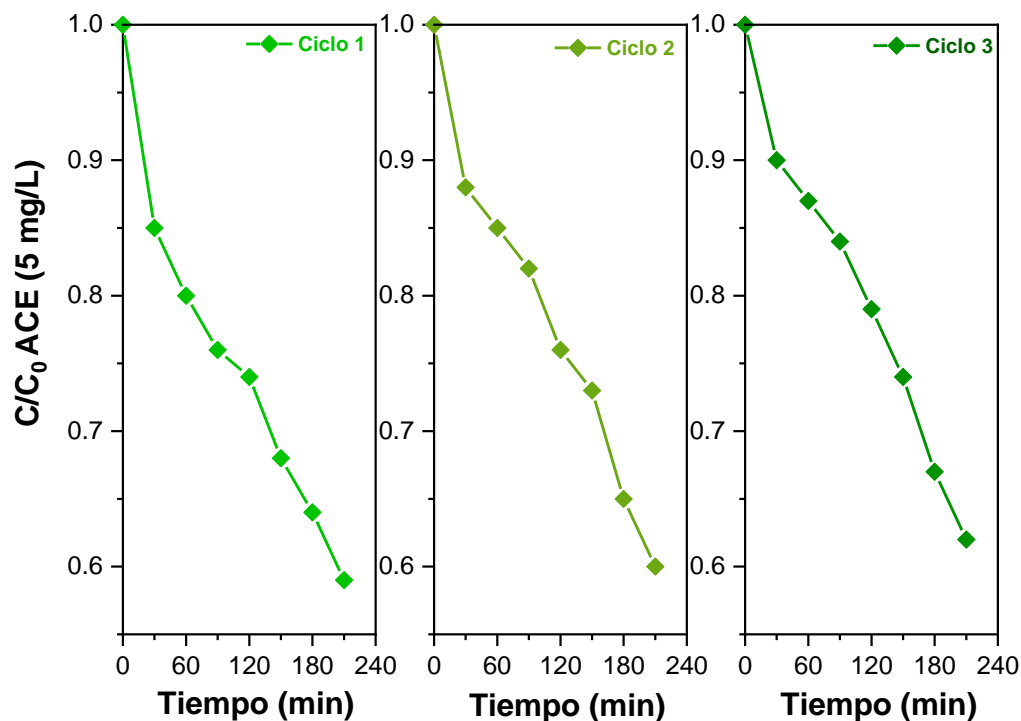


Figura. 64 Pruebas de estabilidad del catalizador Bi_2OS_2 en la degradación de ACE (5 mg/L)

3.14.8 Determinación de tiempo de vida media y constante de velocidad del fotocatalizador Bi_2OS_2 en la degradación de acetaminofén

Los datos cinéticos obtenidos fueron ajustados de acuerdo con una reacción de orden cero, siguiendo el modelo de Langmuir-Hinshelwood. Aplicando este modelo, el gráfico de (C/C_0) Vs tiempo de reacción es una línea recta (Figura 71), donde la pendiente es la constante de velocidad de la reacción fotocatalítica del acetaminofén (5 mg/L). Asimismo, en la Tabla 20 se muestran los resultados de la constante de velocidad, el tiempo de vida media y el valor de R^2 de la cinética.

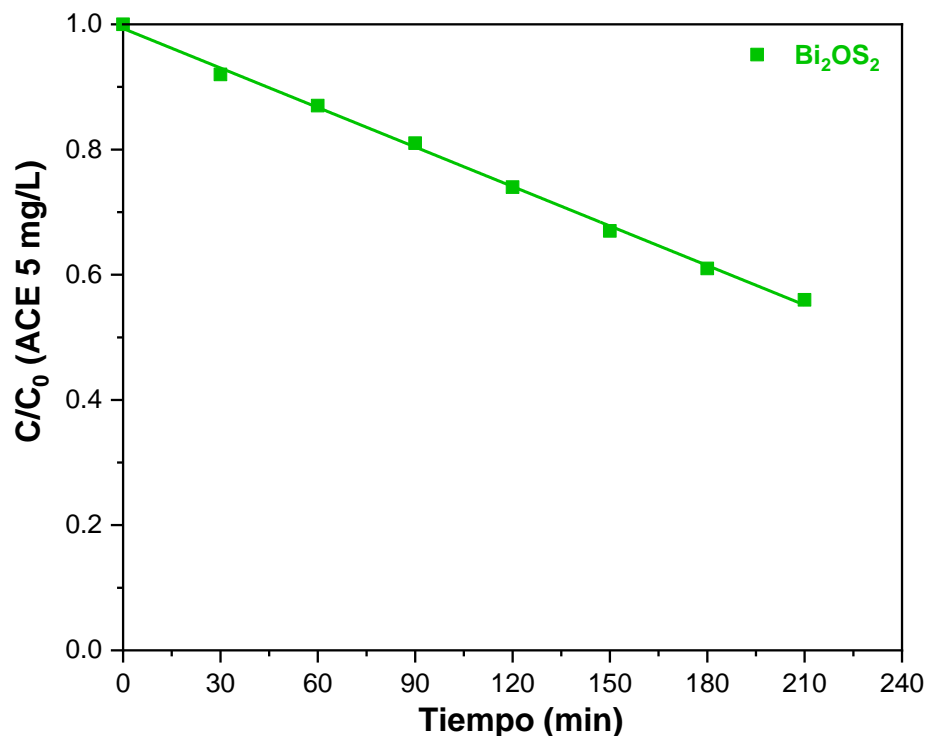


Figura. 65 Cinética de degradación de la ACE (mg/L) empleando el catalizador Bi_2OS_2

Tabla. 20 Parámetro de la cinética de degradación de la ACE (5 mg/L) empleando el catalizador Bi_2OS_2

R^2	k ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{min}^{-1}$)	$t_{1/2}$ (min)
0.9979	0.002103	233.2

3.14.9 Mecanismo de degradación ACE 5 mg/L (Bi_2OS_2)

Con el propósito de conocer las especies oxidantes involucradas en el proceso de degradación del acetaminofén, se realizaron pruebas utilizando especies secuestrantes. En la Figura 72 se presentan los resultados de las pruebas, donde se puede observar que, después de evaluar cada uno de los agentes secuestrantes, se encontró que, al adicionar el isopropanol en la prueba de

degradación, el porcentaje de degradación se disminuye, lo que sugiere que la especie que predomina en el proceso fotocatalítico son los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$). Con la información obtenida mediante estas pruebas, lo observado en el espectro de absorción del acetaminofén, y con base a lo reportado en la bibliografía, se puede sugerir que el mecanismo de degradación que sigue la molécula es el mostrado en la Figura 73.

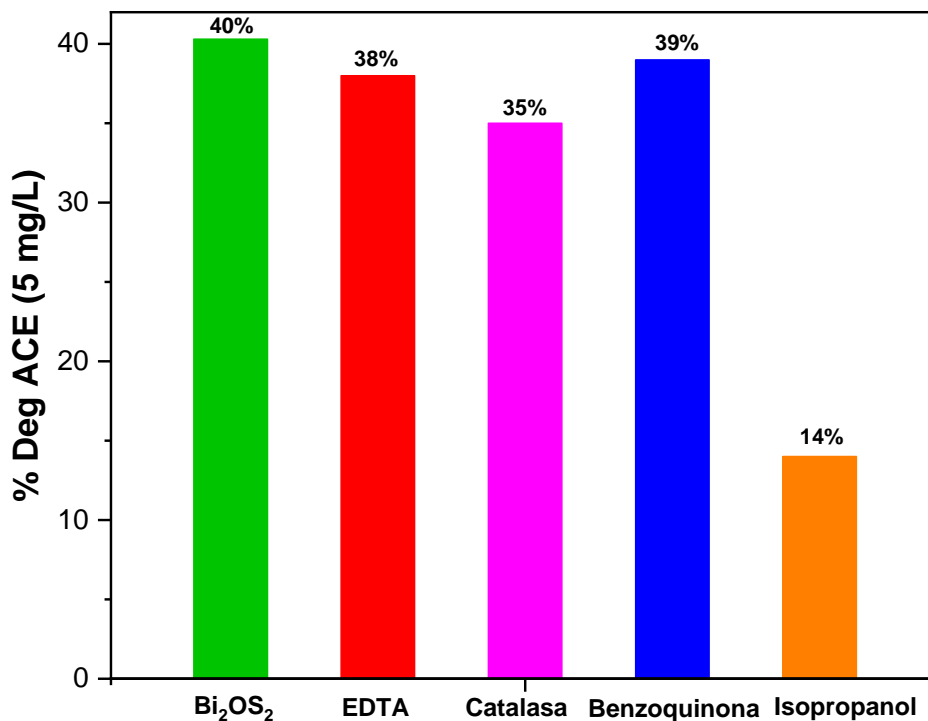


Figura. 66 Pruebas de estabilidad del catalizador Bi₂OS₂ en la degradación de ACE (5 mg/L)

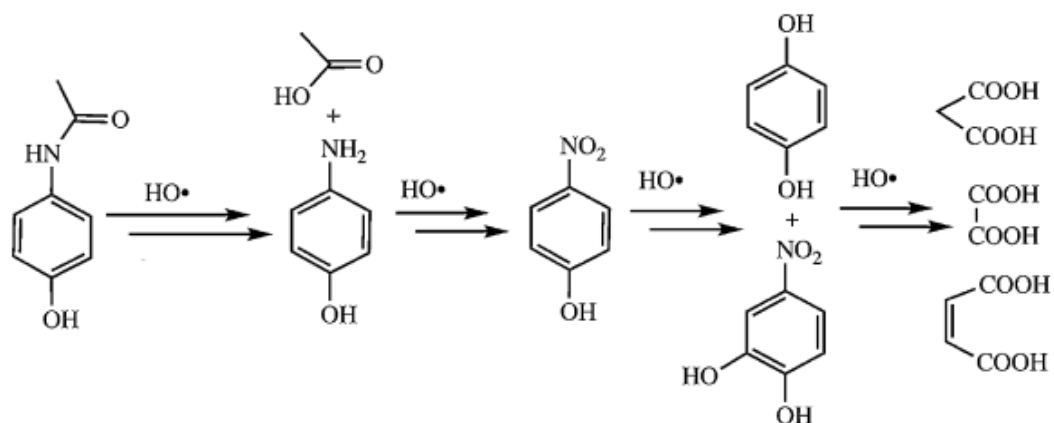


Figura. 67 Mecanismo de degradación de acetaminofén [67]

3.14.10 Mineralización de la ACE 35 mg/L (Bi_2OS_2)

Con la finalidad de cuantificar la mineralización de la degradación de acetaminofén (35 mg/L), empleando el catalizador Bi_2OS_2 , se realizó la determinación del Carbono orgánico total (TOC). Como se observa en la Figura 74 el grado de mineralización de acetaminofén después de 24 horas fue del 15%. Lo anterior indica que el catalizador es capaz de mineralizar la molécula orgánica, así como la presencia de intermediarios no mineralizados de la molécula. En este caso, aunque la mineralización de la molécula es menor que la presentada con los otros oxisulfuros, es de resaltarse el hecho de que también este catalizador es activo en este tipo de sistemas fotoinducidos.

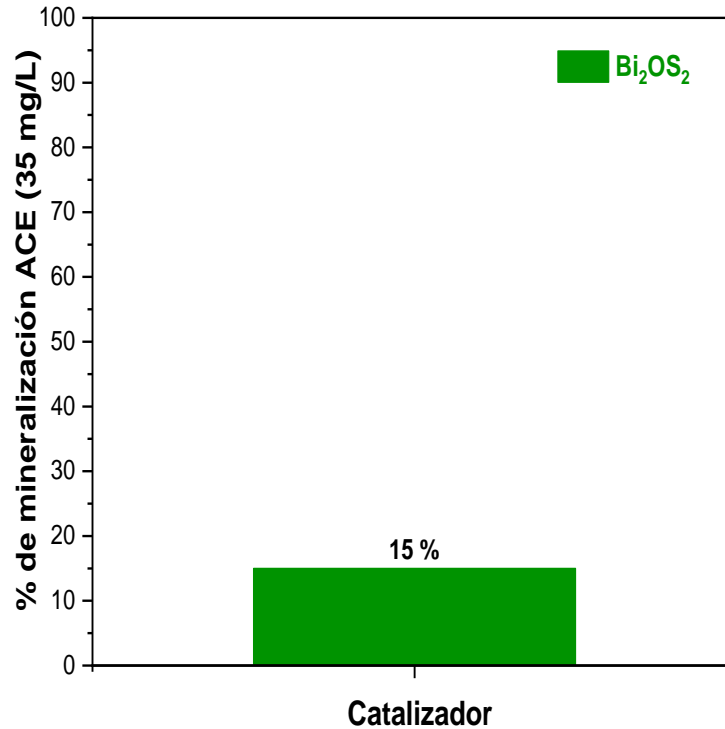


Figura. 68 Mineralización de acetaminofén en presencia de Bi₂OS₂

3.15 Degradación fotocatalítica del catalizador ZnOS

Para el estudio de la actividad fotocatalítica del catalizador ZnOS se realizaron pruebas de degradación de dos contaminantes rodamina B y acetaminofén (RhB y ACE), con una concentración de 5 mg/L. Asimismo, se realizaron pruebas de scavengers, con la finalidad de determinar los mecanismos de degradación de los compuestos orgánicos.

3.15.1 Degradación fotocatalítica de rodamina B (5 mg/L)

En la Figura 75 se muestran las curvas obtenidas del cambio de concentración de la RhB en disolución acuosa a 5 mg/L, en función del tiempo, con un tiempo de irradiación de 180 min, donde se utilizó como fuente de radiación una lámpara de xenón de 35 W. Lo primero que se puede observar es que la RhB, en ausencia del catalizador y presencia de luz (fotólisis), presenta una alta estabilidad, debido a que por sí sólo el contaminante no es capaz de degradarse, sin la presencia de la luz. Lo segundo es que el catalizador, al estar en contacto con la RhB en ausencia de luz (adsorción), es capaz de

adsorber el 6.8% de la concentración de la RhB en los primeros 30 min de la reacción. Posterior a ese tiempo, ya no se observó algún cambio en la prueba de adsorción, lo que sugiere que el catalizador, junto con la solución de RhB debe dejarse en oscuridad 30 min, para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. En cuanto a la prueba fotocatalítica, el catalizador fue capaz de degradar en un 100% la RhB, en 180 min de reacción.

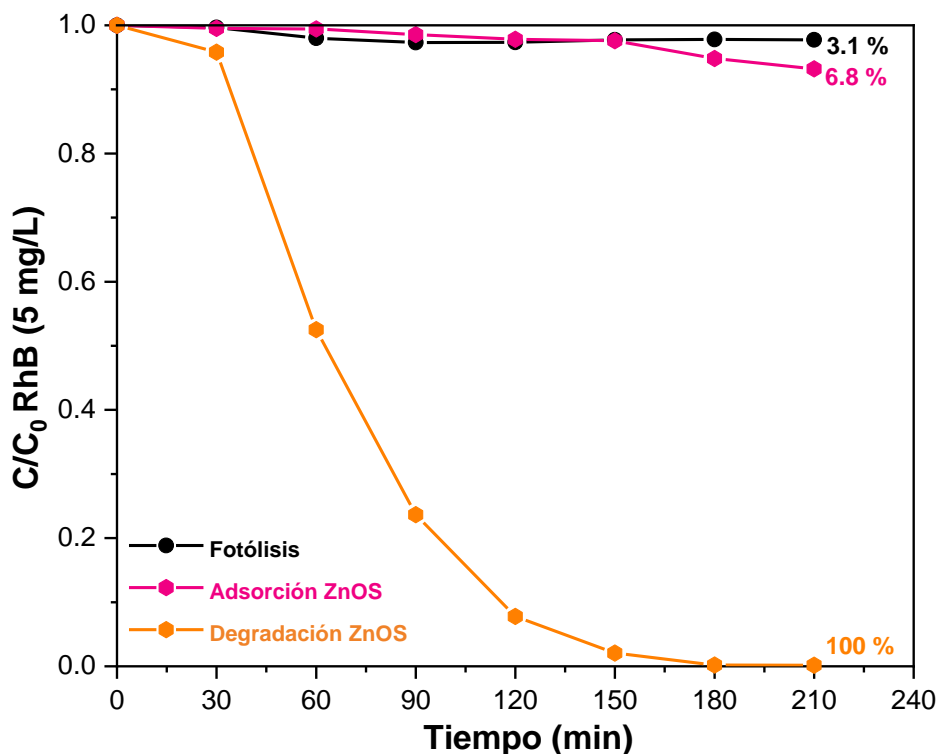


Figura. 69 Prueba de degradación de RhB (5 mg/L) con el catalizador ZnOS

Asimismo, en la Figura 76 se muestran las curvas obtenidas de la reacción de degradación de la RhB en disolución acuosa a 5 mg/L, donde se utilizaron dos tipos de fuentes de irradiación: una lámpara de xenón de 35 W y una lámpara de halógeno de 365 nm. Esto con el fin de determinar si es posible que esté ocurriendo el fenómeno de fotosensibilización, por lo cual se utilizó una lámpara de luz ultravioleta, para determinar dicho efecto. Se puede observar que, en ambos casos, se tiene un comportamiento similar en el proceso de degradación; sin embargo, la curva donde se utilizó la lámpara de xenón obtuvo un porcentaje de degradación mayor. Esto puede deberse a que la

lámpara de xenón proporciona la suficiente energía para que ocurra el proceso de fotosensibilización, lo cual favorece el proceso de degradación [65].

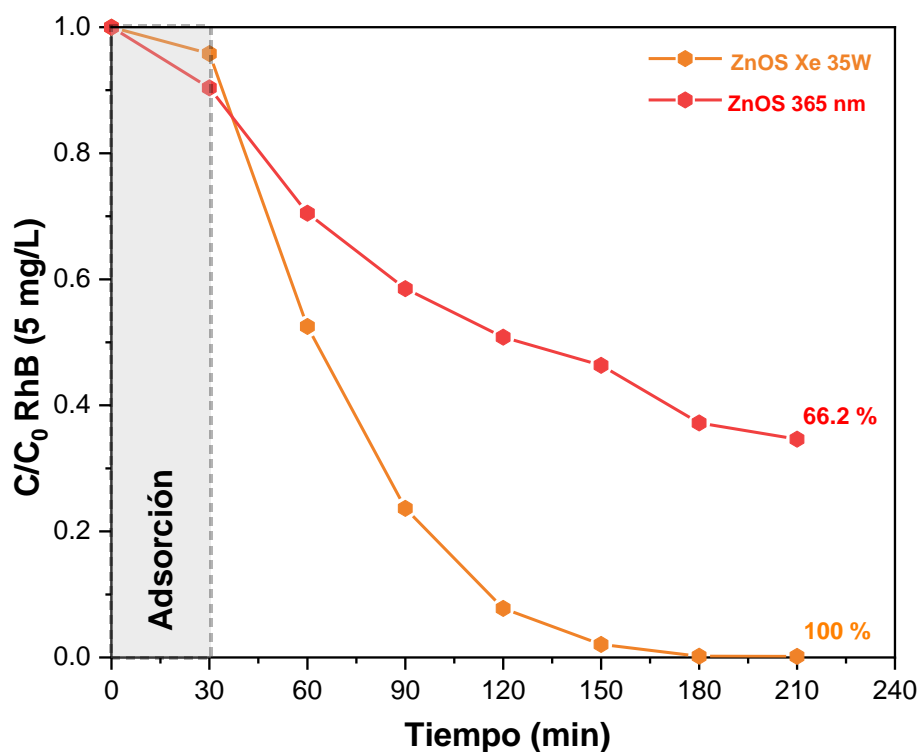


Figura. 70 Prueba de degradación de RhB (5 mg/L) con el catalizador ZnOS con lámpara de xenón de 35 W y una lámpara de halógeno de 365 nm

En la Figura 77 se muestra el espectro obtenido del seguimiento de la degradación de RhB utilizando como catalizador ZnOS, en donde se puede observar una banda intensa a los 554 nm, esta señal es característica de la RhB. Asimismo, se muestra que, conforme va transcurriendo el tiempo de reacción, la banda a 554 nm va disminuyendo en intensidad, además de que, a partir de los 60 min, se muestra un corrimiento hipsocrómico, que corresponde a la formación de una serie de intermediarios N-des-etilados [66].

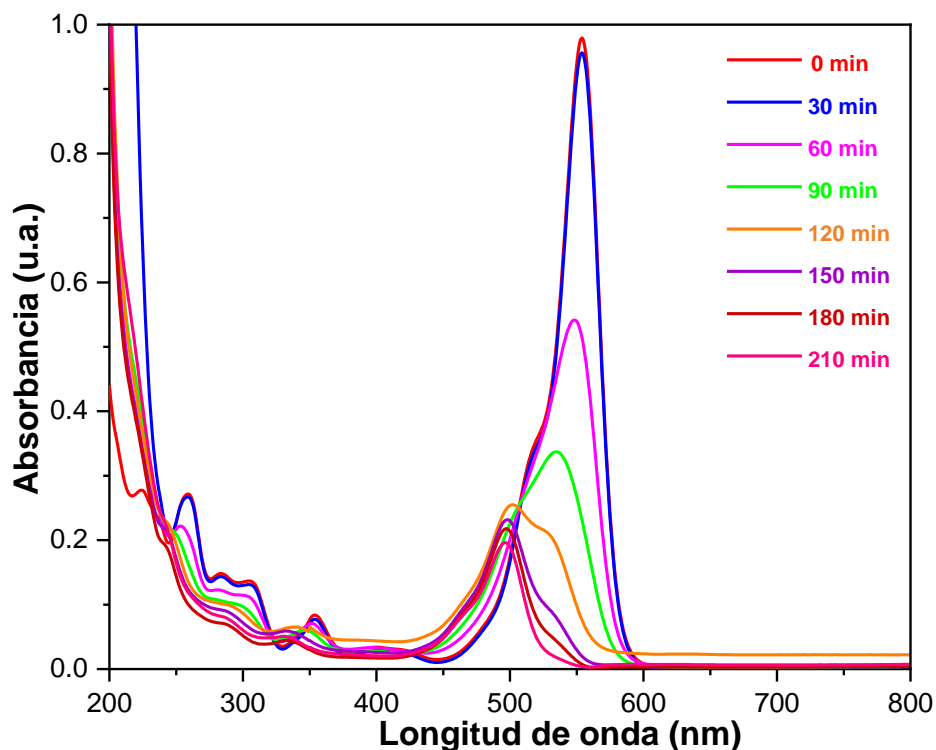


Figura. 71 Espectro UV-Vis del catalizador ZnOS en la degradación de RhB (5 mg/L)

3.15.2 Pruebas de estabilidad ZnOS (RhB 5 mg/L)

Con la finalidad de determinar la estabilidad del catalizador ZnOS, se realizaron pruebas de degradación donde se recuperaba mediante centrifugación el catalizador utilizado y se volvía a probar manejando las mismas condiciones de reacción. En total se realizaron ciclos de tres pruebas. Los resultados se muestran en la Figura 78, donde se observa que se logró mantener una respuesta similar en el porcentaje de degradación entre cada uno de los tres ciclos que se llevaron a cabo. Mediante esta prueba fue posible corroborar la efectividad del catalizador: el cual, después de 3 ciclos de operación, no sufrió ningún daño; lo cual es favorable para su posible aplicación en este tipo de sistemas fotocatalíticos.

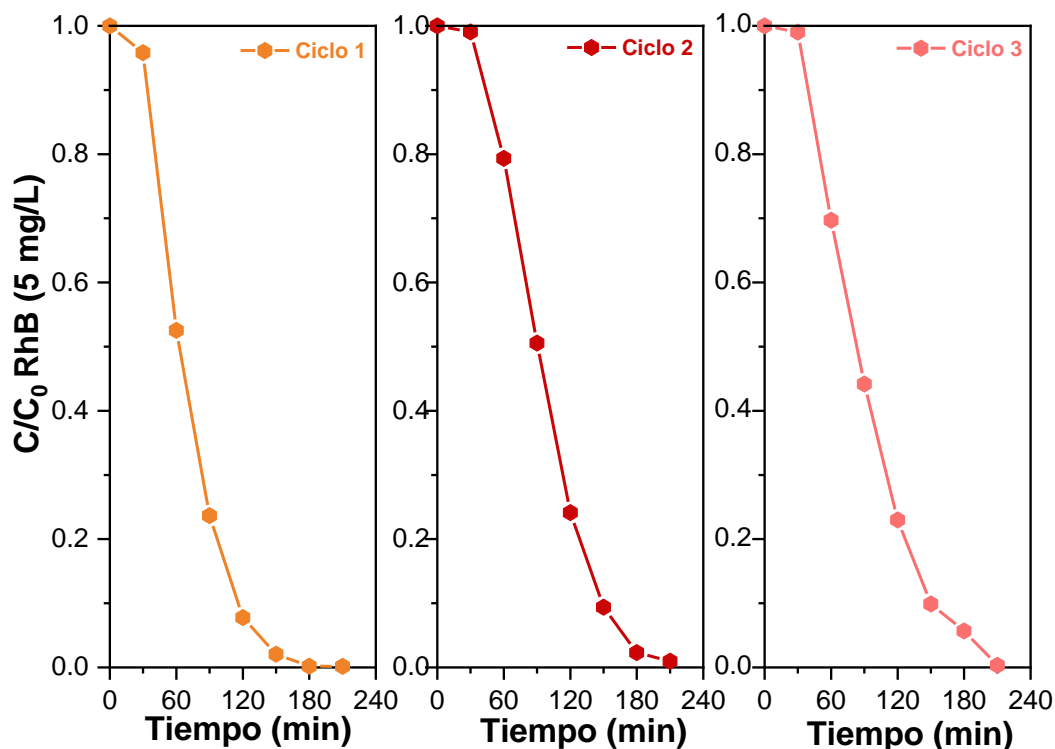


Figura. 72 Pruebas de estabilidad del catalizador ZnOS en la degradación de RhB (5 mg/L)

3.15.3 Determinación de tiempo de vida media y constante de velocidad del fotocatalizador ZnOS en la degradación de la rodamina B

Los datos cinéticos obtenidos fueron ajustados de acuerdo con una reacción de orden uno, siguiendo el modelo de Langmuir-Hinshelwood. Aplicando este modelo, el gráfico de $-\ln(C/C_0)$ Vs tiempo de reacción es una línea recta (Figura 79), donde la pendiente es la constante de velocidad de la reacción fotocatalítica de la rodamina B (5 mg/L). Asimismo, en la Tabla 21 se muestran los resultados de la constante de velocidad, el tiempo de vida media y el valor de R^2 de la cinética.

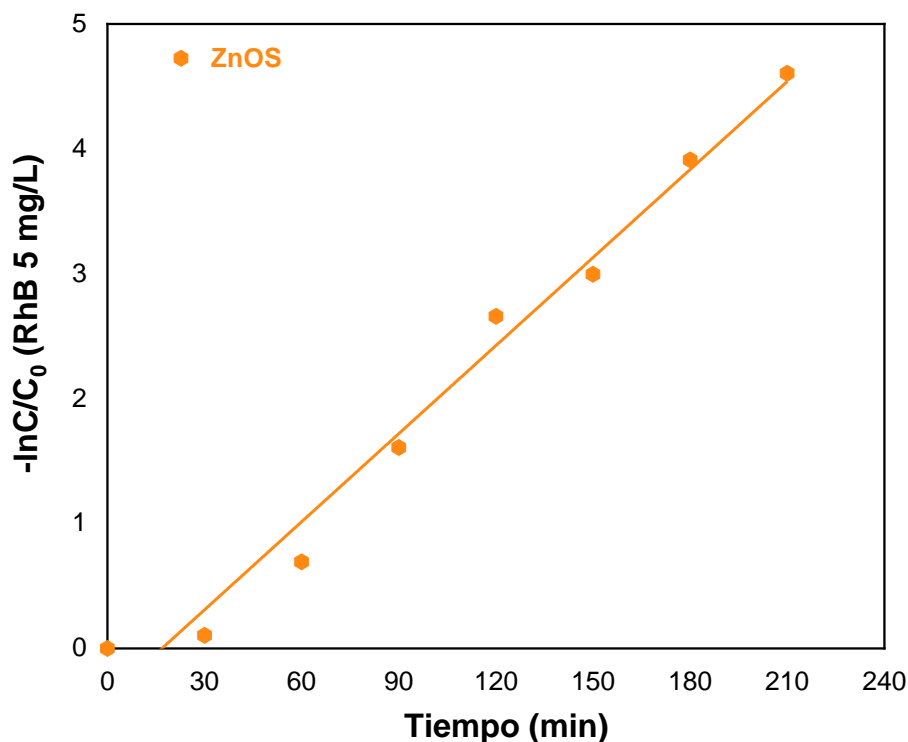


Figura. 73 Cinética de degradación de la RhB (mg/L) empleando el catalizador ZnOS

Tabla. 21 Parámetro de la cinética de degradación de la RhB (5 mg/L) empleando el catalizador ZnOS

R^2	$k(\text{min}^{-1})$	$t_{1/2}$
0.98135	0.0235	29.48

3.15.4 Mecanismo de degradación RhB 5 mg/L (ZnOS)

Con el propósito de conocer las especies oxidantes involucradas en el proceso de degradación de la rodamina B, se realizaron pruebas utilizando especies secuestrantes. En la Figura 80 se presentan los resultados de las pruebas, donde se puede observar que, después de evaluar los agentes secuestrantes, en particular, al adicionar el isopropanol y EDTA en la prueba de degradación, el porcentaje de degradación se disminuye considerablemente, lo que sugiere

que las especies que predominan en el proceso fotocatalítico son los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) y los huecos (h^+). Con la información obtenida mediante estas pruebas, lo observado en el espectro de absorción de la rodamina B y con base en lo reportado en la bibliografía, se puede sugerir que el mecanismo de degradación que sigue la molécula es el siguiente: mediante un de-etilación de los anillos aromáticos que están presente en la molécula de rodamina B, donde gradualmente se va perdiendo el color del colorante. En la Figura 81 se muestra el mecanismo de degradación de la rodamina B.

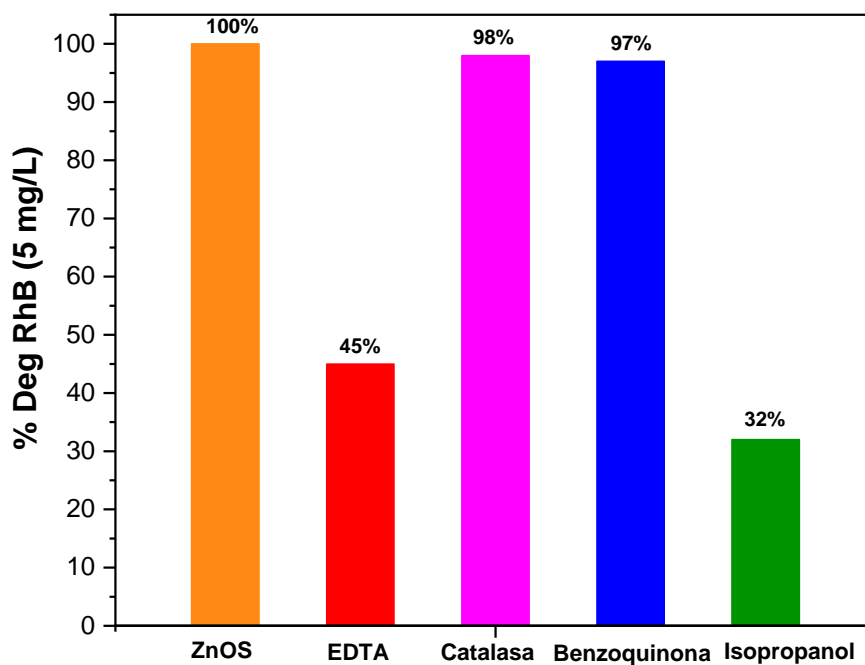


Figura. 74 Pruebas de estabilidad del catalizador ZnOS en la degradación de RhB (5 mg/L)

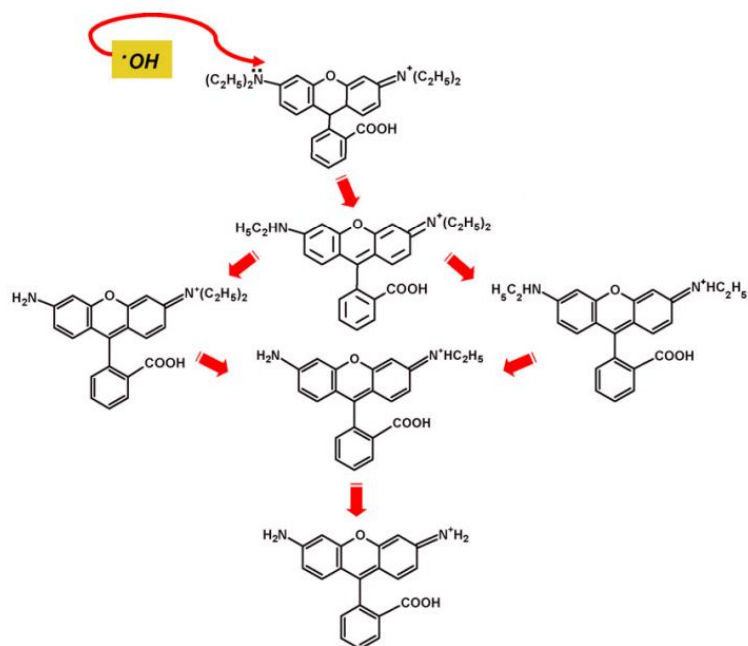


Figura. 75 Mecanismo de degradación de la Rodamina B [65]

3.15.5 Mineralización de la RhB 35 mg/L (ZnOS)

Con la finalidad de cuantificar la mineralización de la degradación de la rodamina B (35 mg/L) empleando el catalizador ZnOS, se realizó la determinación del Carbono orgánico total (TOC). Como se observa en la Figura 82 el grado de mineralización de la rodamina B, después de 24 horas, fue del 57%. Lo anterior indica que el catalizador es capaz de mineralizar la molécula orgánica, así como la presencia de intermediarios no mineralizados de la molécula. En este caso, se aprecia un alto grado de mineralización, lo que indica que este material es muy efectivo para los procesos de degradación de compuestos orgánicos.

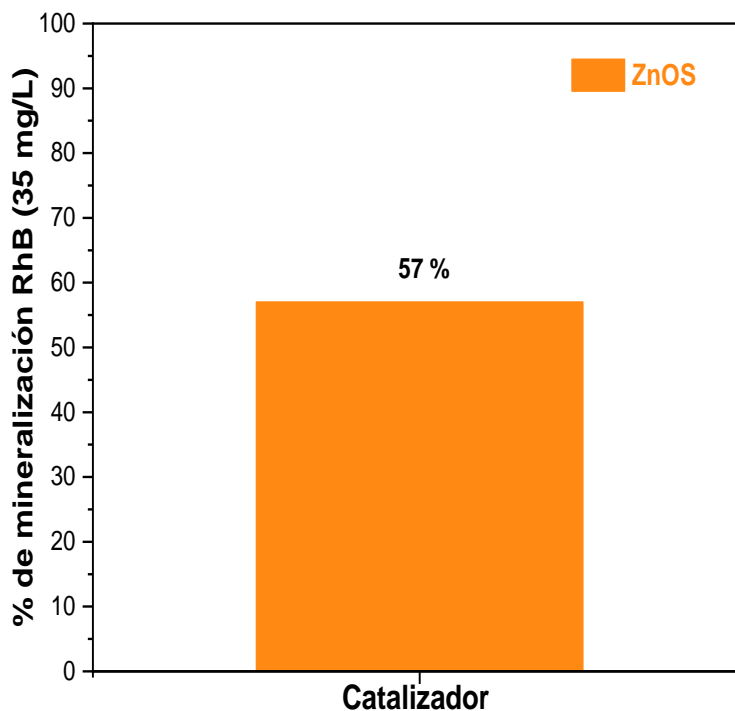


Figura. 76 Mineralización de rodamina B en presencia de ZnOS

3.15.6 Degradación fotocatalítica de acetaminofén (5 mg/L)

En la Figura 83 se muestran las curvas obtenidas del cambio de concentración de acetaminofén, en una disolución acuosa, a 5 mg/L, en función del tiempo, después de 180 min de irradiación, donde se utilizó como fuente de radiación una lámpara de xenón de 35 W. Lo primero que se puede observar es que el acetaminofén en ausencia del catalizador y la presencia de luz (fotólisis) presenta una alta estabilidad debido a que por sí sólo el contaminante no es capaz de degradarse, en presencia de la luz. Lo segundo es que el catalizador al estar en contacto con el acetaminofén en ausencia de luz (adsorción) es capaz de adsorber más del 12% de la concentración de acetaminofén en los primeros 30 min de la reacción. Posterior a ese tiempo ya no se observó algún cambio en la prueba de adsorción, lo que sugiere que el catalizador junto con la solución de acetaminofén, debe dejarse en oscuridad 30 min, para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. En cuanto a la prueba fotocatalítica, el

catalizador fue capaz de degradar en un 58% el acetaminofén en 180 min de reacción.

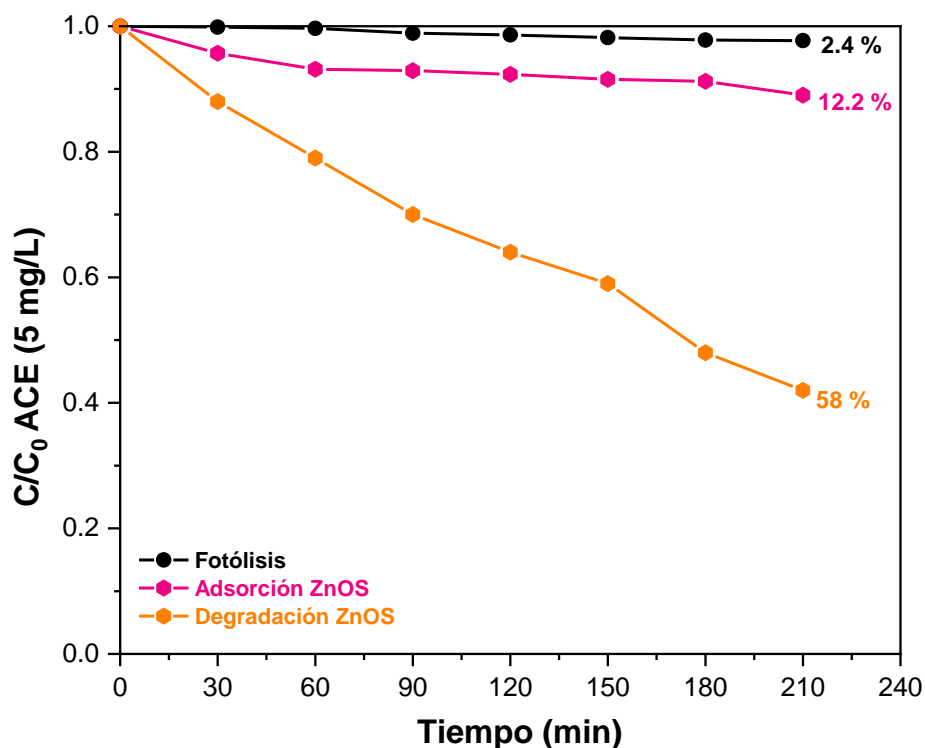


Figura. 77 Prueba de degradación de ACE (5 mg/L) con el catalizador ZnOS

En la Figura 84 se muestra el espectro de absorción de UV-Vis del acetaminofén, utilizando como catalizador el ZnOS. En el espectro se muestra una banda a una longitud de onda máxima en 243 nm, atribuida a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ y a 208 nm atribuida a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$. Conforme transcurre el tiempo, en la reacción se puede observar una disminución en la intensidad de las señales de absorción del contaminante y también que, a partir de los 120 min, se empieza a observar otra banda alrededor de los 320 nm, que se asocia con la formación de uno de los intermediarios del acetaminofén, el p-nitrofenol [67].

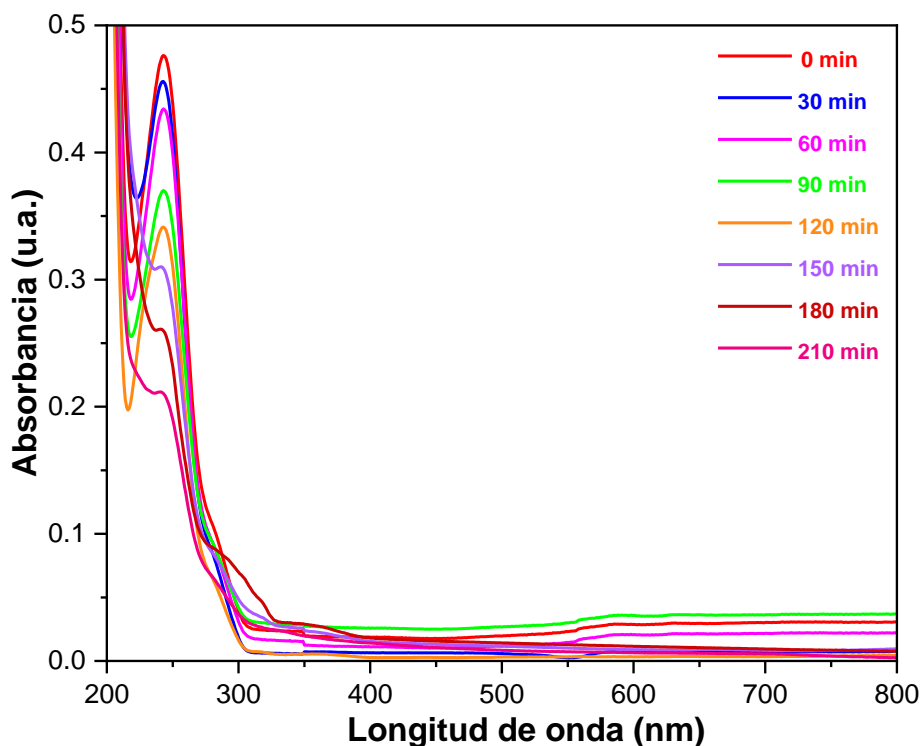


Figura. 78 Espectro UV-Vis del catalizador ZnOS en la degradación de ACE (5mg/L)

3.15.7 Pruebas de estabilidad ZnOS (ACE 5 mg/L)

Con la finalidad de determinar la estabilidad del catalizador ZnOS, se realizaron pruebas de degradación, donde se recuperaba mediante centrifugación el catalizador utilizado y se volvía a probar manejando las mismas condiciones de reacción. En total se realizaron ciclos de tres pruebas. Los resultados se muestran en la Figura 85, donde se observa que se logró mantener una respuesta similar en el porcentaje de degradación, entre cada uno de los tres ciclos que se llevaron a cabo.

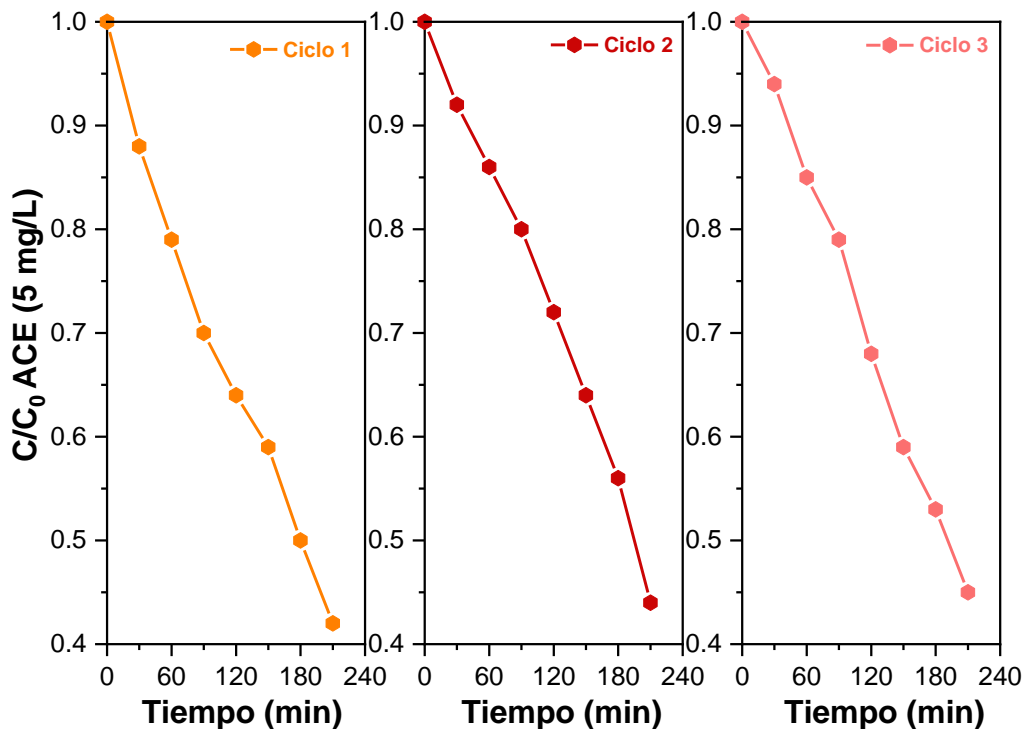


Figura. 79 Pruebas de estabilidad del catalizador ZnOS en la degradación de ACE (5 mg/L)

3.15.8 Determinación de tiempo de vida media y constante de velocidad del fotocatalizador ZnOS en la degradación de acetaminofén

Los datos cinéticos obtenidos fueron ajustados de acuerdo con una reacción de orden cero, siguiendo el modelo de Langmuir-Hinshelwood. Aplicando este modelo, el gráfico de (C/C_0) Vs tiempo de reacción es una línea recta (Figura 86), donde la pendiente es la constante de velocidad de la reacción fotocatalítica del acetaminofén (5 mg/L). Asimismo, en la Tabla 22 se muestran los resultados de la constante de velocidad, el tiempo de vida media y el valor de R^2 de la cinética.

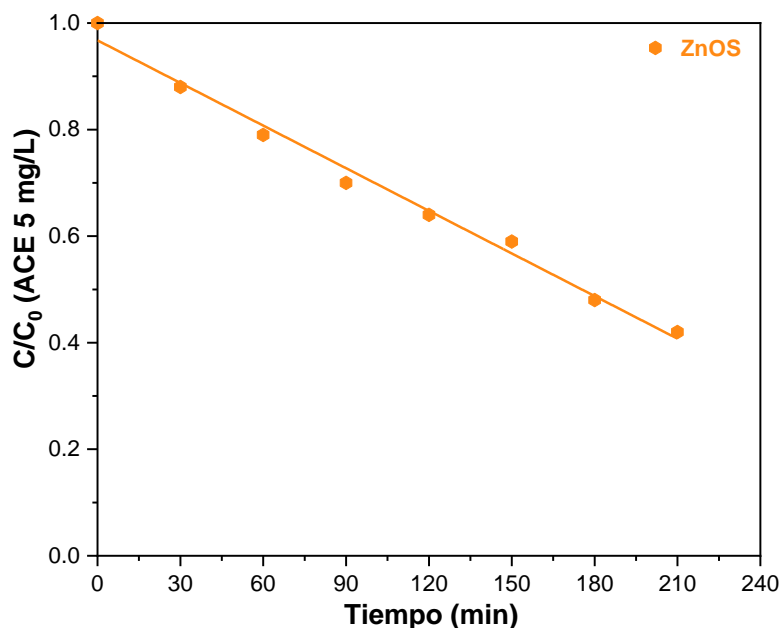


Figura. 80 Cinética de degradación de la ACE (mg/L) empleando el catalizador ZnOS

Tabla. 22 Parámetro de la cinética de degradación de la ACE (5 mg/L) empleando el catalizador ZnOS

R^2	k ($\text{mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$)	$t_{1/2}$ (min)
0.9891	0.002667	181.38

3.15.9 Mecanismo de degradación ACE 5 mg/L (ZnOS)

Con el propósito de conocer las especies oxidantes involucradas en el proceso de degradación del acetaminofén, se realizaron pruebas utilizando especies secuestrantes. En la Figura 87 se presentan los resultados de las pruebas, donde se puede observar que, al adicionar el isopropanol y EDTA en la prueba de degradación, el porcentaje de degradación se disminuye, lo que sugiere que las especies que predominan en el proceso fotocatalítico son los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) y los huecos (h^+). Con la información obtenida mediante estas

pruebas, lo observado en el espectro de absorción del acetaminofén y en lo reportado en la bibliografía, se puede sugerir que el mecanismo de degradación que sigue la molécula es el mostrado en la Figura 88.

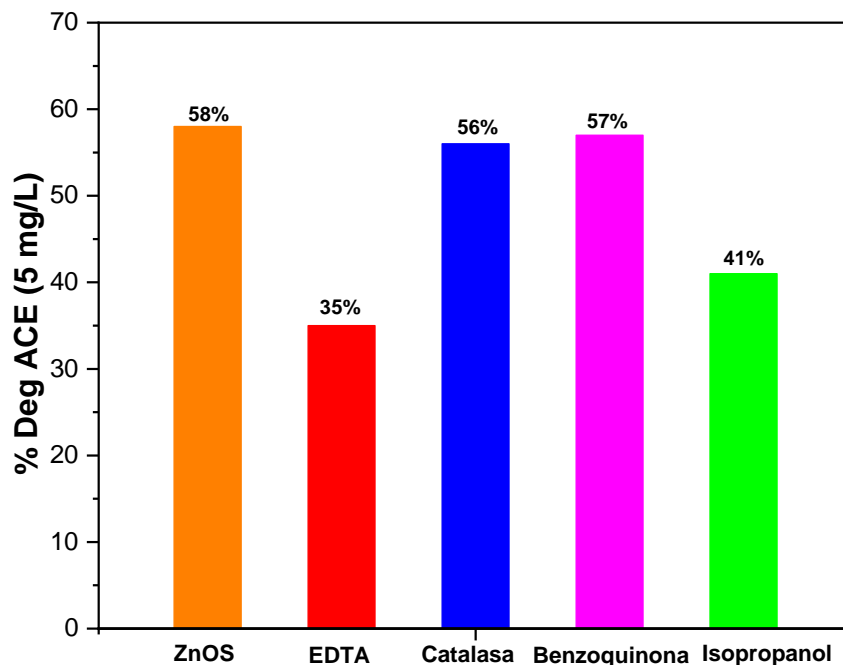


Figura. 81 Pruebas de estabilidad del catalizador ZnOS en la degradación de ACE (5 mg/L)

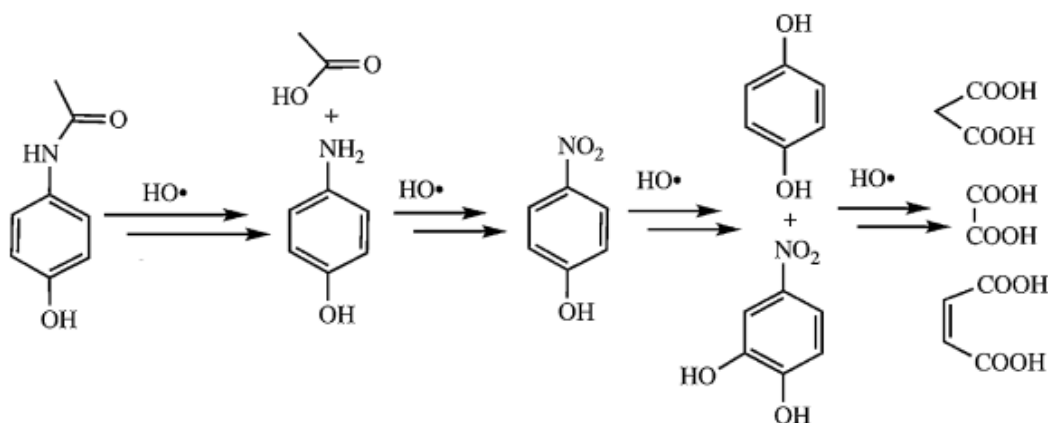


Figura. 82 Mecanismo de degradación de acetaminofén [67]

3.15.10 Mineralización de la ACE 35 mg/L (ZnOS)

Con la finalidad de cuantificar la mineralización de la degradación del acetaminofén (35 mg/L), empleando el catalizador ZnOS, se realizó la determinación del Carbono orgánico total (TOC). Como se observa en la Figura 89 el grado de mineralización de acetaminofén después de 24 horas fue del 28%. Lo anterior indica que el catalizador es capaz de mineralizar la molécula orgánica, así como la presencia de intermediarios no mineralizados de la molécula.

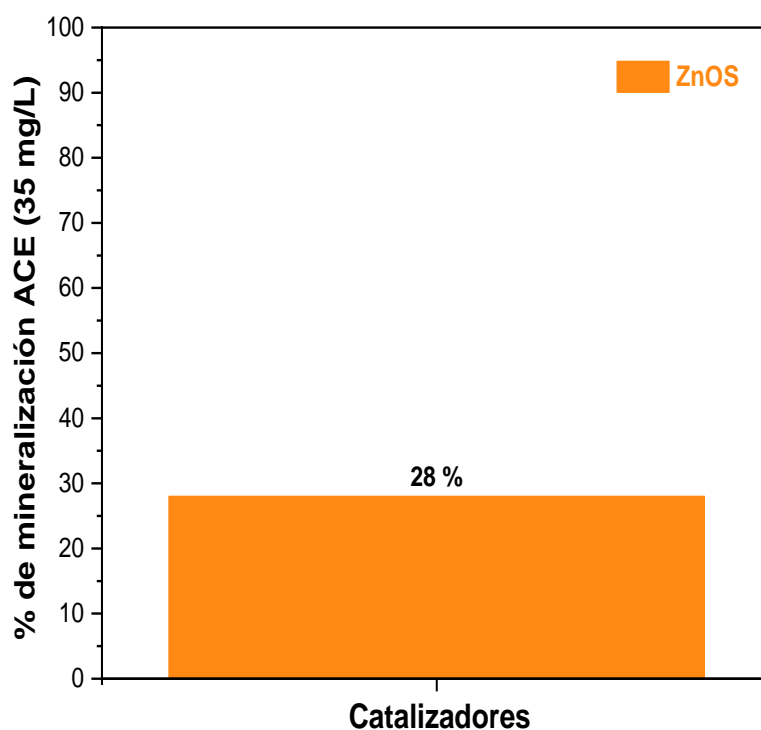


Figura. 83 Mineralización de acetaminofén en presencia de ZnOS

3.16 Degradación fotocatalítica del catalizador ZrOS

Para el estudio de la actividad fotocatalítica del catalizador ZrOS se realizaron pruebas de degradación de dos contaminantes; rodamina B y acetaminofén (RhB y ACE), con una concentración de 5 mg/L. Asimismo, se realizaron pruebas de scavengers, con la finalidad de determinar los mecanismos de degradación de los compuestos orgánicos.

3.16.1 Degradación fotocatalítica de rodamina B (5 mg/L)

En la Figura 90 se muestran las curvas obtenidas del cambio de concentración de la RhB en una disolución acuosa a 5 mg/L, en función del tiempo, con un tiempo de irradiación de 180 min, donde se utilizó como fuente de radiación una lámpara de xenón de 35 W. Lo primero que se puede observar es que la RhB, en ausencia del catalizador y en presencia de luz (fotólisis), presenta una alta estabilidad debido a que por sí sólo el contaminante no es capaz de degradarse, sólo con la presencia de la luz. Lo segundo es que el catalizador al estar en contacto con la RhB y en ausencia de luz (adsorción) es capaz de adsorber el 6.1% de la concentración de la RhB en los primeros 30 min de la reacción. Posterior a ese tiempo ya no se observó algún cambio en la prueba de adsorción, lo que sugiere que el catalizador, junto con la solución de RhB debe dejarse en oscuridad 30 min para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. En cuanto a la prueba fotocatalítica, el catalizador fue capaz de degradar en un 67.2% la RhB en 180 min de reacción.

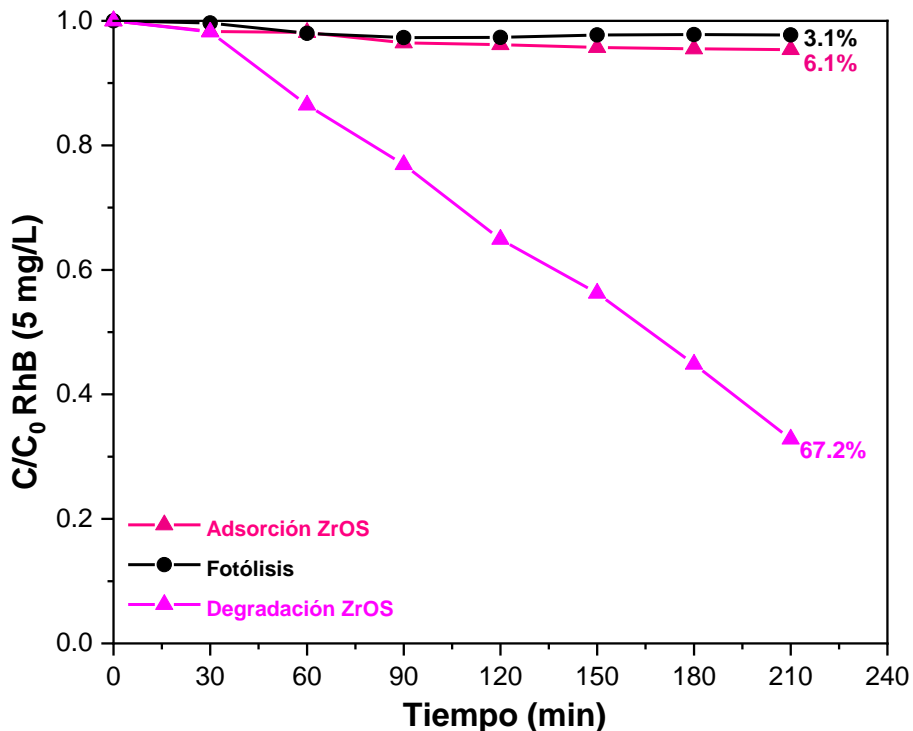


Figura. 84 Prueba de degradación de RhB (5 mg/L) con el catalizador ZrOS

Asimismo, en la Figura 91 se muestran las curvas obtenidas de la reacción de degradación de la RhB en disolución acuosa a 5 mg/L, donde se utilizaron dos tipos de fuentes de irradiación: una lámpara de xenón de 35 W y una lámpara de halógeno de 365 nm, esto con el fin de determinar si es posible que esté ocurriendo el fenómeno de fotosensibilización, por lo cual se utilizó una lámpara de luz ultravioleta para determinar dicho efecto. Se puede observar que en ambos casos se tiene un comportamiento similar en el proceso de degradación; sin embargo, la curva donde se utilizó la lámpara de xenón obtuvo un porcentaje de degradación mayor. Esto puede deberse a que la lámpara de xenón proporciona la suficiente energía para que ocurra el proceso de fotosensibilización, lo cual favorece el proceso de degradación [65].

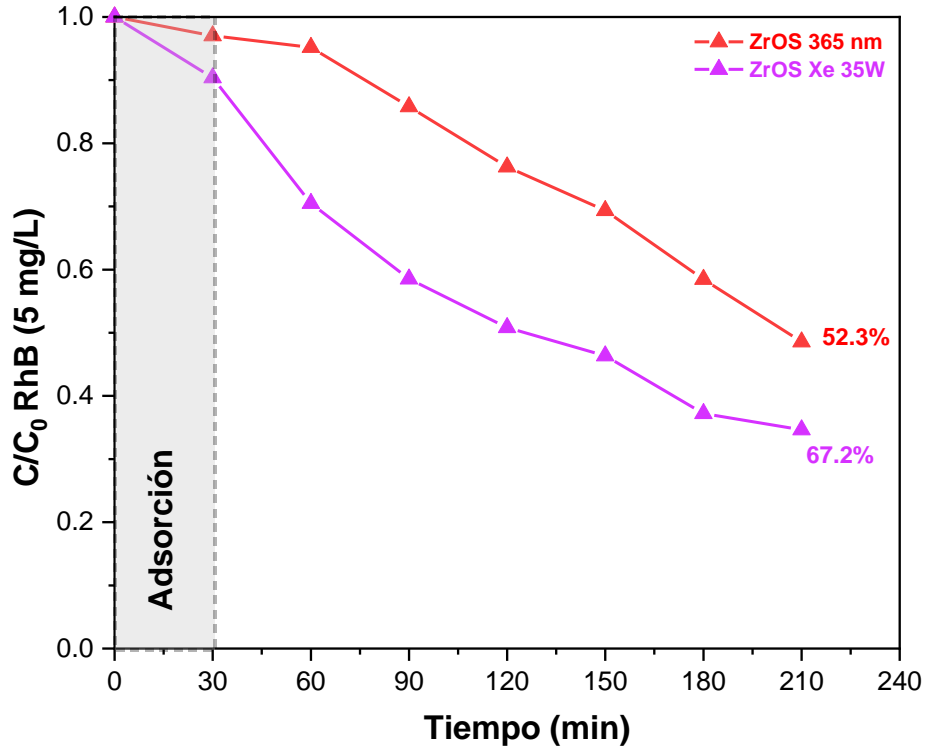


Figura. 85 Prueba de degradación de RhB (5 mg/L) con el catalizador ZrOS con lámpara de xenón de 35 W y una lámpara de halógeno de 365 nm

En la Figura 92 se muestra el espectro obtenido del seguimiento de la degradación de RhB utilizando como catalizador ZrOS, donde se puede observar una banda intensa a los 554 nm. Esta señal es característica de la RhB. Asimismo, se muestra que, conforme va transcurriendo el tiempo de reacción, el pico a 554 nm va disminuyendo en intensidad, además de que a partir de los 150 min se muestra un corrimiento hipsocrómico, que corresponde a la formación de una serie de intermediarios N-des-etilados [66].

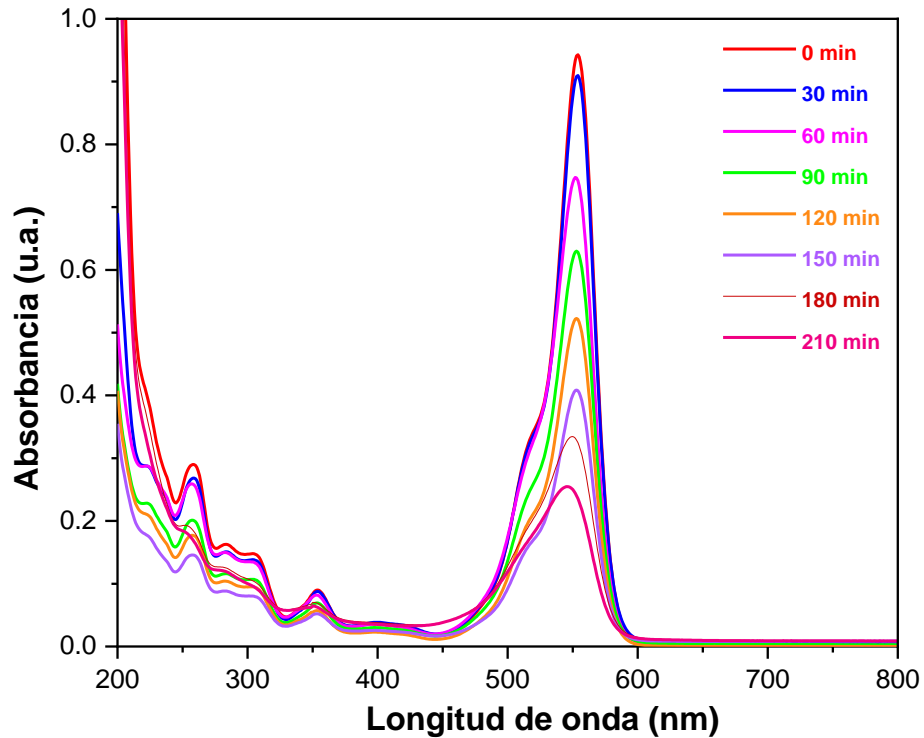


Figura. 86 Espectro UV-Vis del catalizador ZrOS en la degradación de RhB (5 mg/L)

3.16.2 Pruebas de estabilidad ZrOS (RhB 5 mg/L)

Con la finalidad de determinar la estabilidad del catalizador ZrOS, se realizaron pruebas de degradación, donde se recuperaba mediante centrifugación el catalizador utilizado y se volvía a probar manejando las mismas condiciones de reacción. En total se realizaron ciclos de tres pruebas. Los resultados se muestran en la Figura 93, donde se observa que se logró mantener una respuesta similar en el porcentaje de degradación entre cada uno de los tres ciclos que se llevaron a cabo. Este resultado indica que el catalizador no sufre ningún daño y que podría ser empleado de manera masiva en sistemas de degradación.

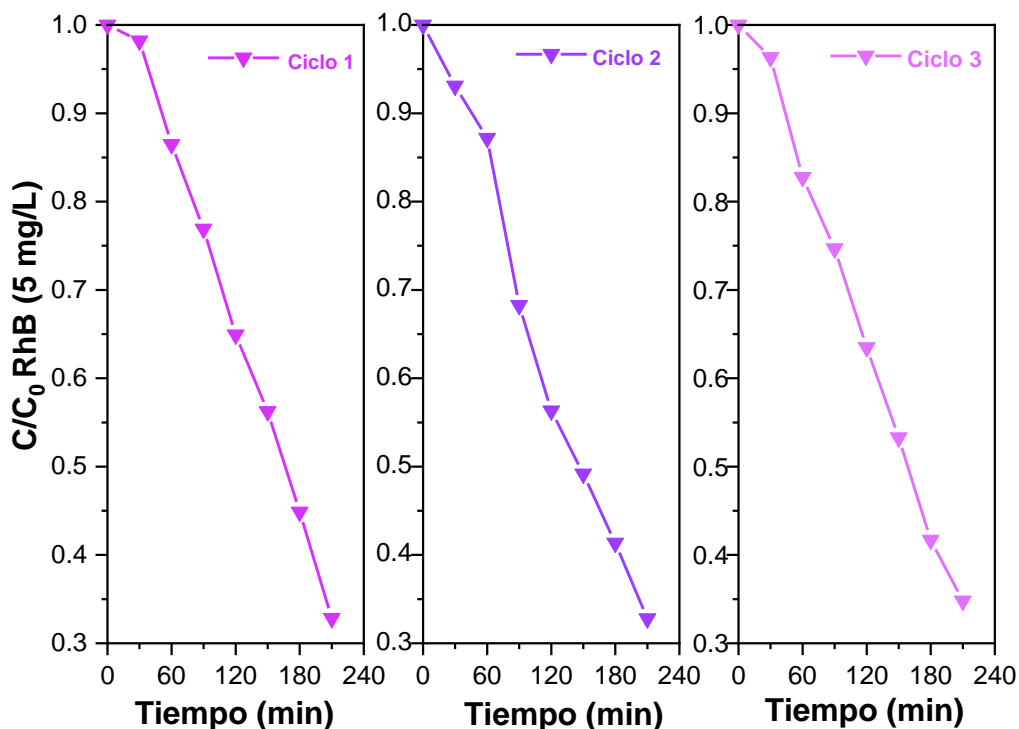


Figura. 87 Pruebas de estabilidad del catalizador ZrOS en la degradación de RhB (5 mg/L)

3.16.3 Determinación de tiempo de vida media y constante de velocidad del fotocatalizador ZrOS en la degradación de rodamina B

Los datos cinéticos obtenidos fueron ajustados de acuerdo con una reacción de orden uno, siguiendo el modelo de Langmuir-Hinshelwood. Aplicando este modelo, el gráfico de (C/C_0) Vs tiempo de reacción es una línea recta (Figura 94), donde la pendiente es la constante de velocidad de la reacción fotocatalítica de la rodamina B (5 mg/L). Asimismo, en la Tabla 23 se muestran los resultados de la constante de velocidad, el tiempo de vida media y el valor de R^2 de la cinética.

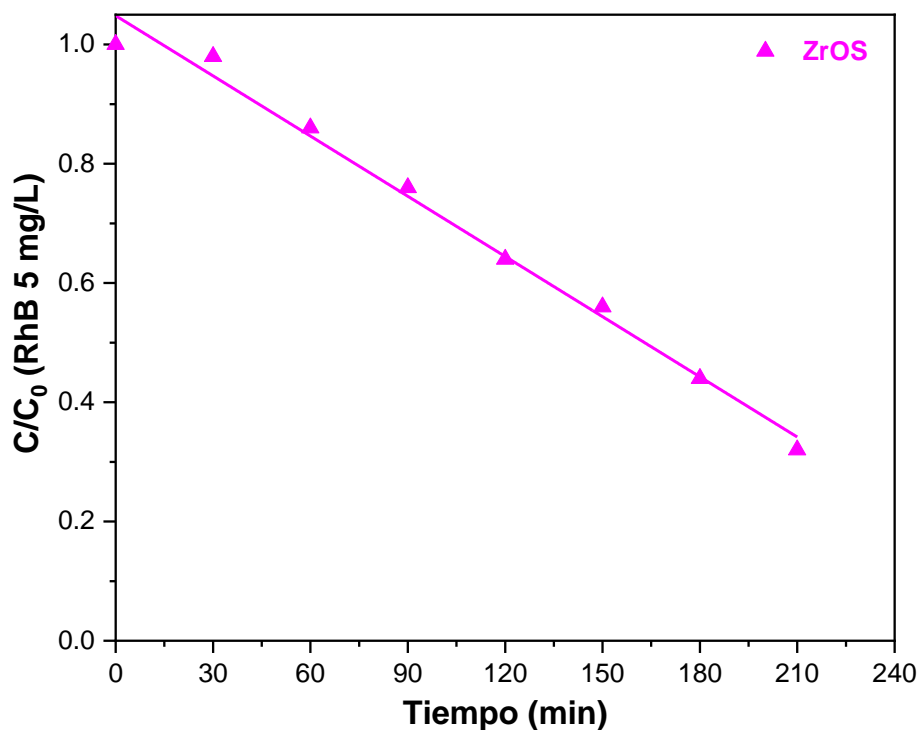


Figura. 88 Cinética de degradación de la RhB (mg/L) empleando el catalizador ZrOS

Tabla. 23 Parámetro de la cinética de degradación de la RhB (5 mg/L) empleando el catalizador ZrOS

R^2	k ($\text{mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$)	$t_{1/2}$ (min)
0.9894	0.003365	155.77

3.16.4 Mecanismo de degradación RhB 5 mg/L (ZrOS)

Con el propósito de conocer las especies oxidantes involucradas en el proceso de degradación de la rodamina B, se realizaron pruebas utilizando especies secuestrantes. En la Figura 95 se presentan los resultados de las pruebas, donde se puede observar que, después de evaluar las especies secuestrantes, al adicionar el isopropanol en la prueba de degradación el porcentaje de

degradación se disminuye, lo que sugiere que la especie que predomina en el proceso fotocatalítico son los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$). Con la información obtenida mediante estas pruebas, lo observado en el espectro de absorción de la rodamina B y con base en información reportada en la bibliografía se puede sugerir que el mecanismo de degradación que sigue la molécula es el siguiente: mediante una de-etilación de los anillos aromáticos que están presentes en la molécula de rodamina B, en donde gradualmente se va perdiendo el color del colorante, en la Figura 96 se muestra el mecanismo de degradación de la rodamina B.

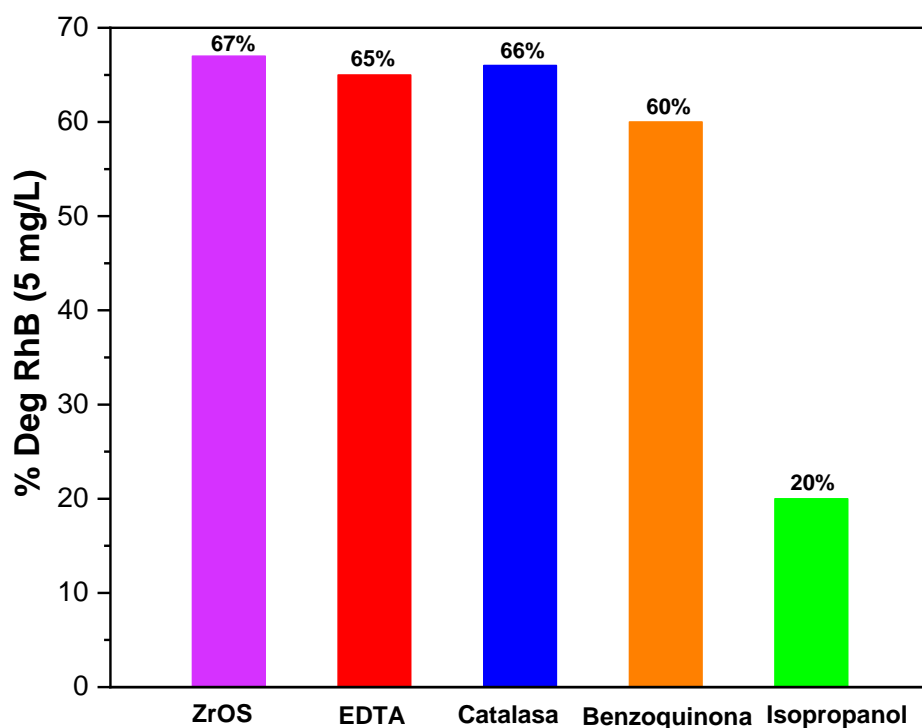


Figura. 89 Pruebas de estabilidad del catalizador ZrOS en la degradación de RhB (5mg/L)

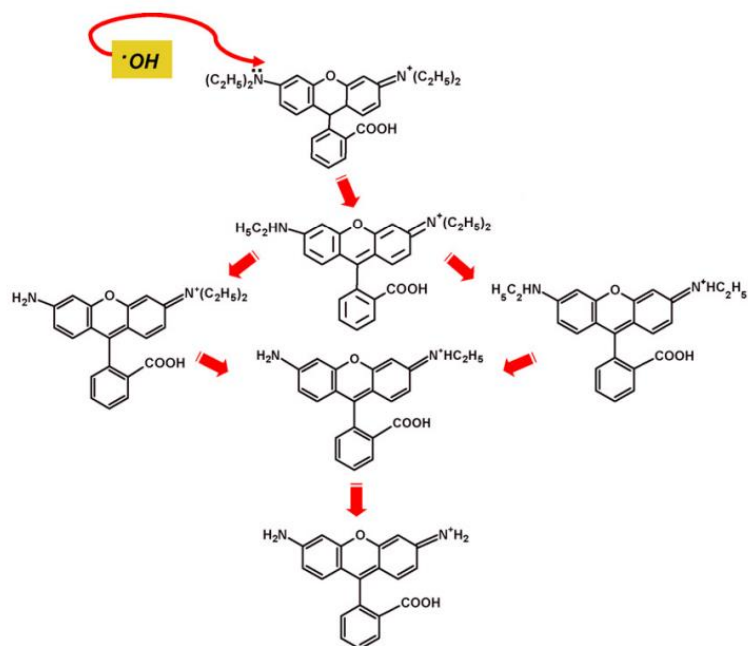


Figura. 90 Mecanismo de degradación de la Rodamina B [65]

3.16.5 Mineralización de la RhB 35 mg/L (ZrOS)

Con la finalidad de cuantificar la mineralización de la degradación de la rodamina B (35 mg/L) empleando el catalizador ZrOS, se realizó la determinación del Carbono orgánico total (TOC). Como se observa en la Figura 97, el grado de mineralización de la rodamina B después de 24 horas fue del 16%. Lo anterior indica que el catalizador es capaz de mineralizar la molécula orgánica, así como la presencia de intermediarios no mineralizados de la molécula.

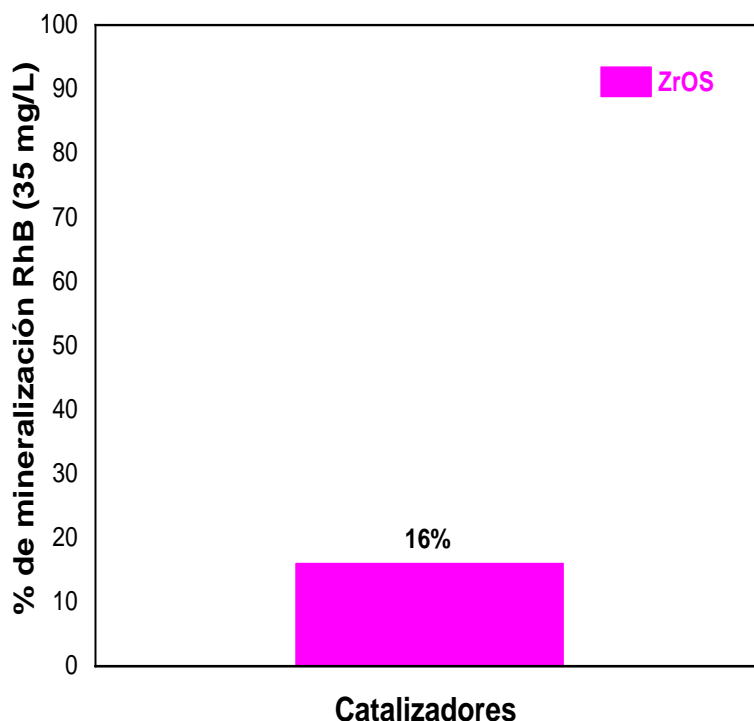


Figura. 91 Mineralización de rodamina B en presencia de ZrOS

3.16.6 Degradación fotocatalítica de acetaminofén (5 mg/L)

En la Figura 98 se muestran las curvas obtenidas del cambio de concentración de acetaminofén en disolución acuosa a 5 mg/L, en función del tiempo, con un tiempo de irradiación de 180 min, donde se utilizó como fuente de radiación una lámpara de xenón de 35 W. Lo primero que se puede observar es que el acetaminofén, en ausencia del catalizador y en presencia de luz (fotólisis) presenta una alta estabilidad debido a que por sí sólo el contaminante no es capaz de degradarse, sólo con la presencia de la luz. Lo segundo es que el catalizador al estar en contacto con el acetaminofén y en ausencia de luz (adsorción) es capaz de adsorber más del 5.2% de la concentración de acetaminofén en los primeros 30 min de la reacción. Posterior a ese tiempo ya no se observó algún cambio en la prueba de adsorción, lo que sugiere que el catalizador, junto con la solución de acetaminofén debe dejarse en oscuridad 30 min, para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. En cuanto a la

prueba fotocatalítica, el catalizador fue capaz de degradar en un 52.2% el acetaminofén en 180 min de reacción.

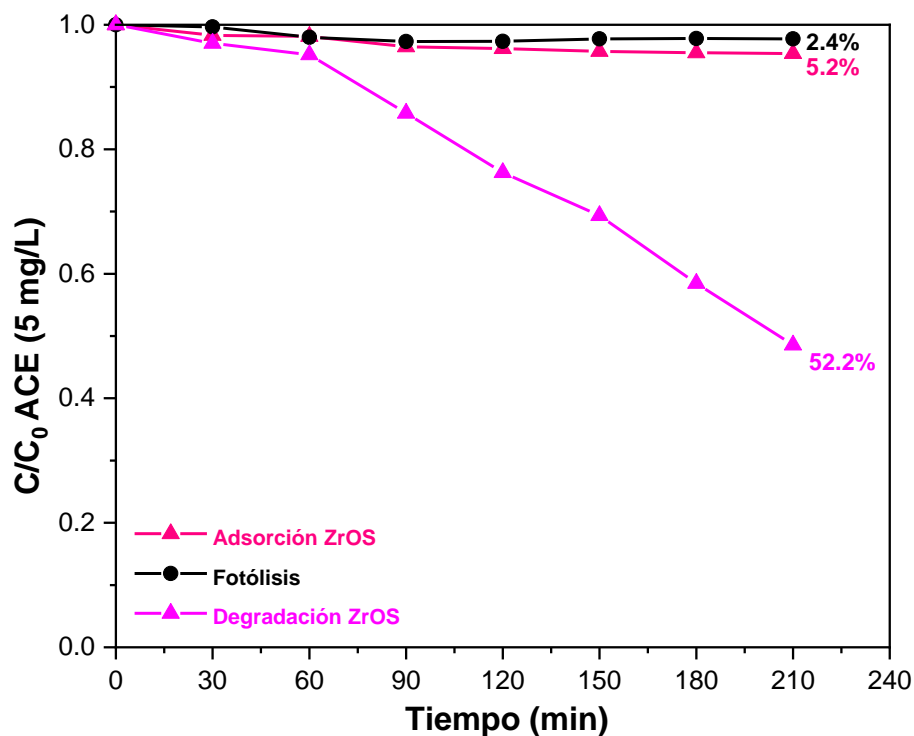


Figura. 92 Prueba de degradación de ACE (5 mg/L) con el catalizador ZrOS

En la Figura 99 se muestra el espectro de absorción de UV-Vis del acetaminofén, utilizando como catalizador el ZrOS. En el espectro se muestra una banda a una longitud de onda máxima en 243 nm atribuida a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ y a 208 nm atribuida a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$. Conforme transcurre el tiempo en la reacción, se puede observar una disminución en la intensidad de las señales de absorción del contaminante; también que a partir de los 120 min se empieza a observar otra banda alrededor de los 320 nm, que se asocia con la formación de uno de los intermediarios del acetaminofén, el p-nitrofenol [67].

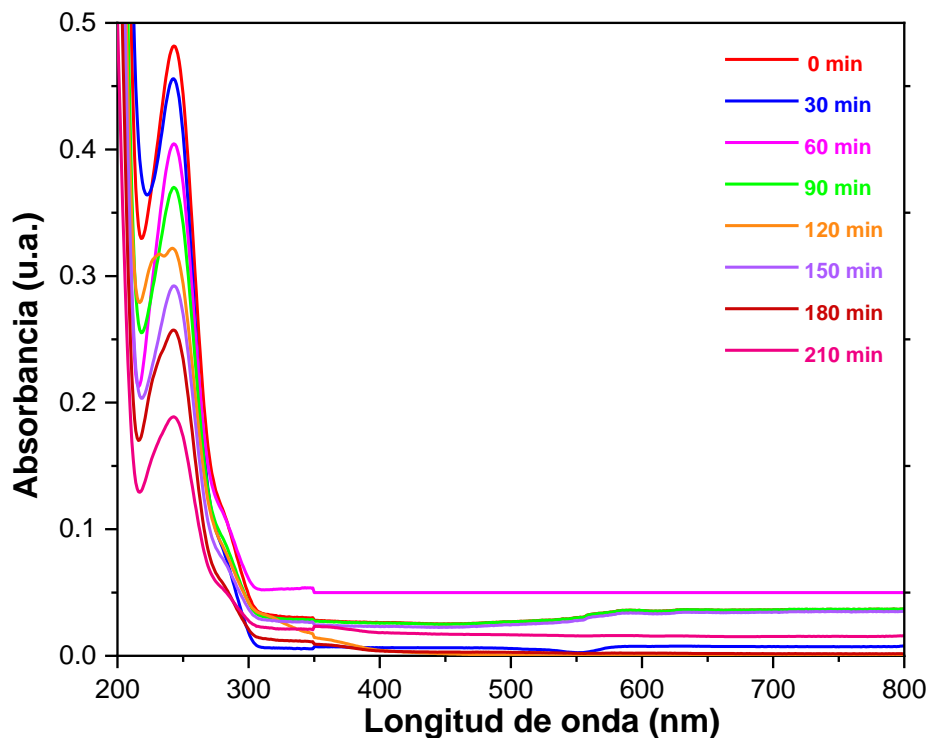


Figura. 93 Espectro UV-Vis del catalizador ZrOS en la degradación de ACE (5 mg/L)

3.16.7 Pruebas de estabilidad ZrOS (ACE 5 mg/L)

Con la finalidad de determinar la estabilidad del catalizador ZrOS, se realizaron pruebas de degradación, donde se recuperaba mediante centrifugación el catalizador utilizado y se volvía a probar manejando las mismas condiciones de reacción. En total se realizaron ciclos de tres pruebas. Los resultados se muestran en la Figura 100, donde se observa que se logró mantener una respuesta similar en el porcentaje de degradación entre cada uno de los tres ciclos que se llevaron a cabo.

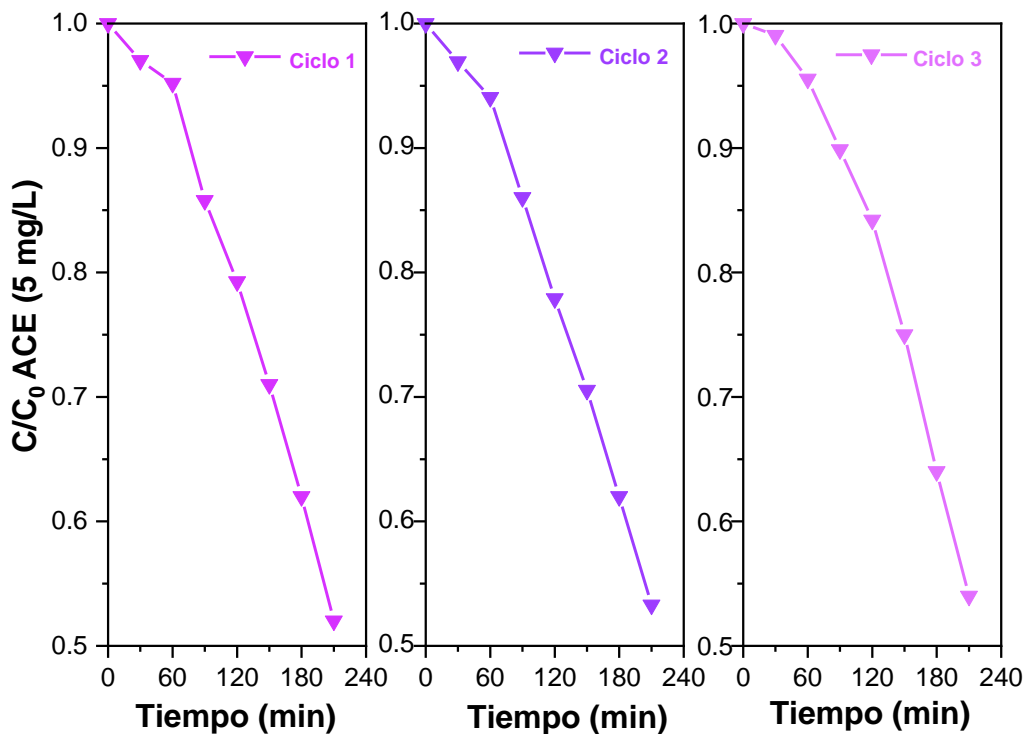


Figura. 94 Pruebas de estabilidad del catalizador ZrOS en la degradación de ACE (5 mg/L)

3.16.8 Determinación de tiempo de vida media y constante de velocidad del fotocatalizador ZrOS en la degradación de acetaminofén

Los datos cinéticos obtenidos fueron ajustados de acuerdo con una reacción de orden cero, siguiendo el modelo de Langmuir-Hinshelwood. Aplicando este modelo, el gráfico de (C/C_0) Vs tiempo de reacción es una línea recta (Figura 101), donde la pendiente es la constante de velocidad de la reacción fotocatalítica del acetaminofén (5 mg/L). Asimismo, en la Tabla 24 se muestran los resultados de la constante de velocidad, el tiempo de vida media y el valor de R^2 de la cinética.

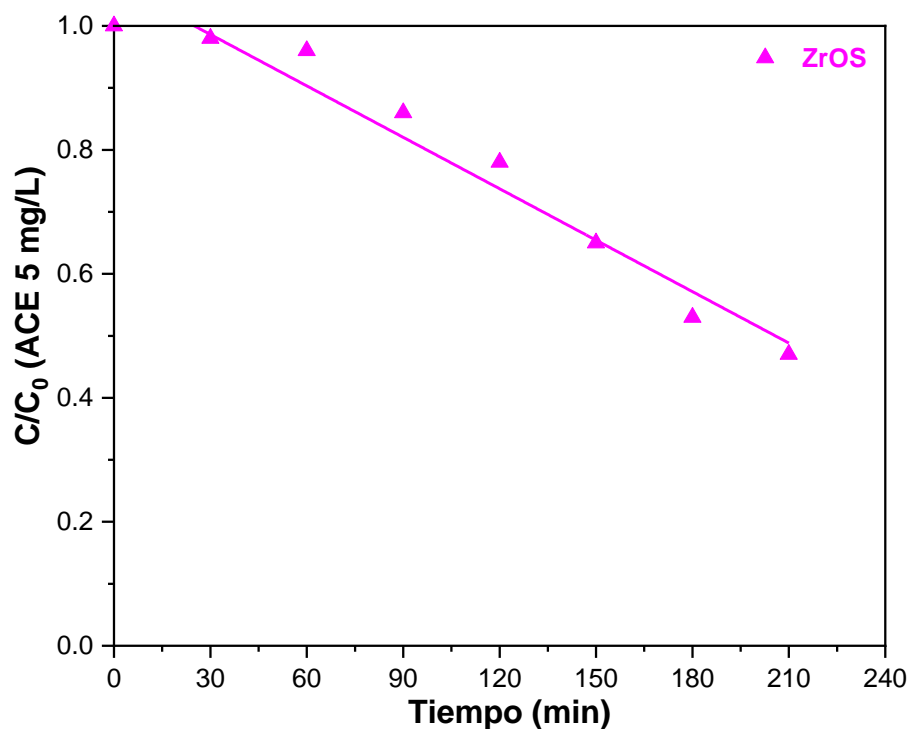


Figura. 95 Cinética de degradación de la ACE (mg/L) empleando el catalizador ZrOS

Tabla. 24 Parámetro de la cinética de degradación de la ACE (5 mg/L) empleando el catalizador ZrOS

R^2	k ($\text{mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$)	$t_{1/2}$ (min)
0.9553	0.002766	193.27

3.16.9 Mecanismo de degradación ACE 5 mg/L (ZrOS)

Con el propósito de conocer las especies oxidantes involucradas en el proceso de degradación del acetaminofén, se realizaron pruebas utilizando especies secuestrantes. En la Figura 102 se presentan los resultados de las pruebas donde se puede observar que, al adicionar el isopropanol en la prueba de degradación, el porcentaje de degradación se disminuye, lo que sugiere que

la especie que predomina en el proceso fotocatalítico son los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$). Con la información obtenida mediante estas pruebas, lo observado en el espectro de absorción del acetaminofén y en lo reportado en la bibliografía se puede sugerir que el mecanismo de degradación que sigue la molécula es el mostrado en la Figura 103.

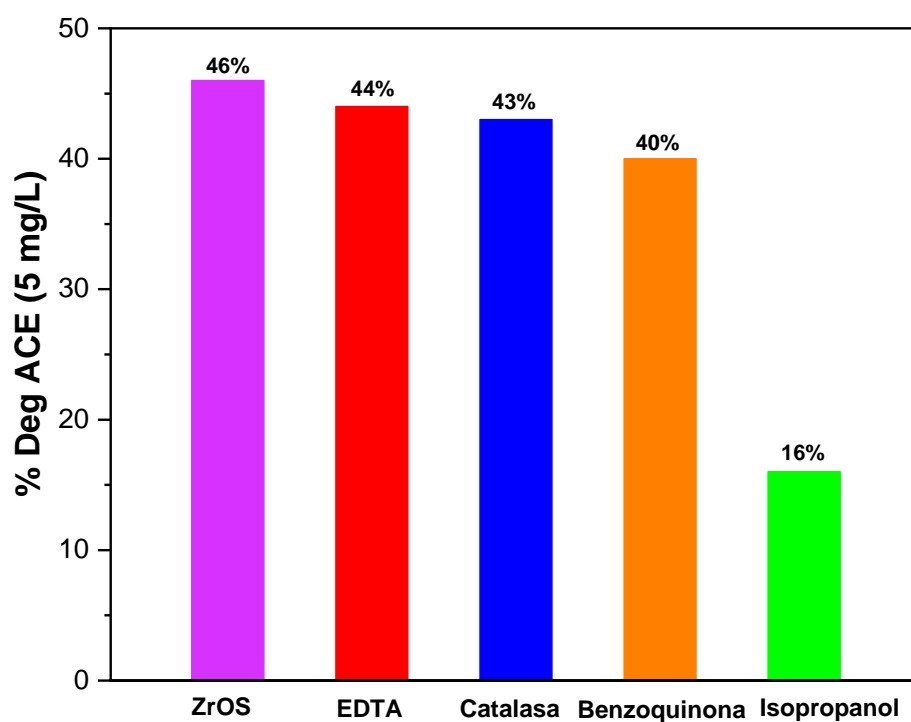


Figura. 96 Pruebas de estabilidad del catalizador ZrOS en la degradación de ACE (5 mg/L)

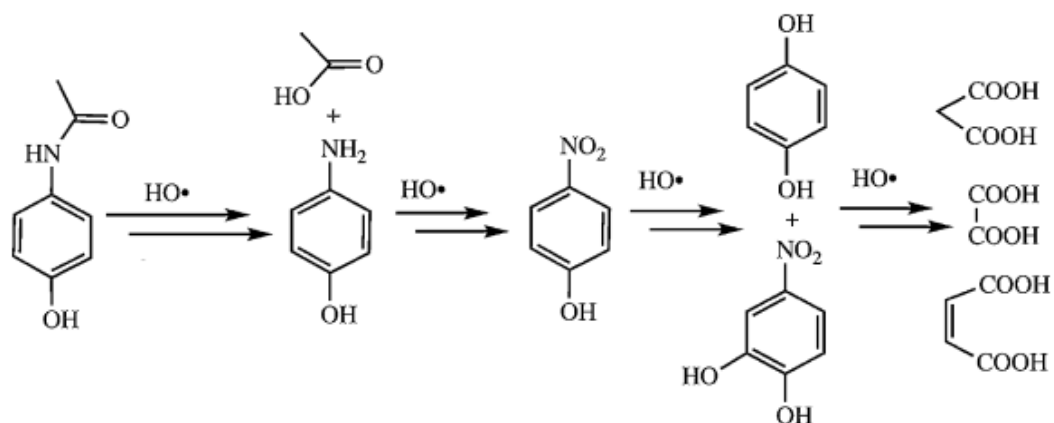


Figura. 97 Mecanismo de degradación de acetaminofén [67]

3.16.10 Mineralización de la ACE 35 mg/L (ZrOS)

Con la finalidad de cuantificar la mineralización de la degradación de acetaminofén (35 mg/L) empleando el catalizador ZrOS, se realizó la determinación del Carbono orgánico total (TOC). Como se observa en la Figura 104, el grado de mineralización de acetaminofén después de 24 horas fue del 8%. Lo anterior indica que el catalizador es capaz de mineralizar la molécula orgánica, así como la presencia de intermediarios no mineralizados de la molécula.

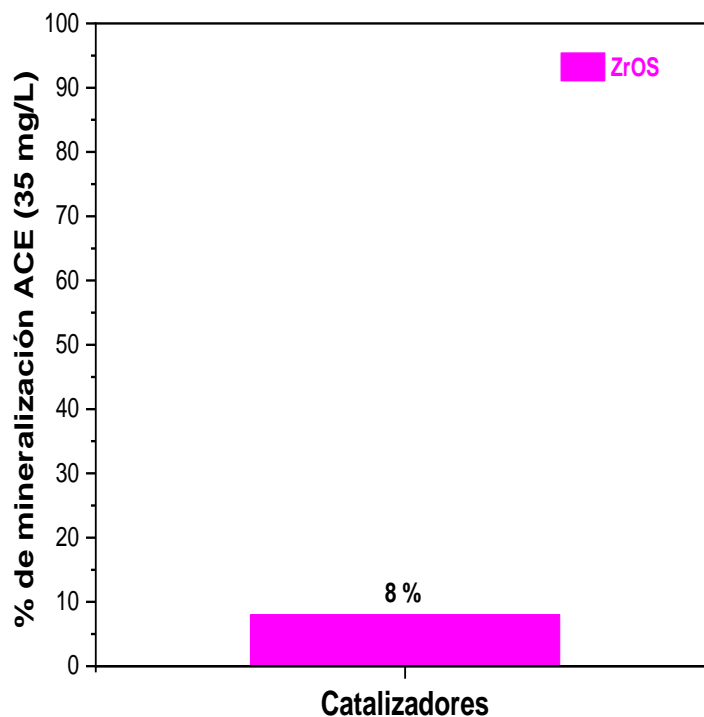


Figura. 98 Mineralización de acetaminofén en presencia de ZrOS

3.17 Actividad fotocatalítica de los oxisulfuros Sb_2OS_2 , Bi_2OS_2 , ZnOS y ZrOS en la producción de Hidrógeno

La evaluación en la producción de Hidrógeno de los catalizadores se realizó con ayuda de una lámpara de mercurio tipo pluma (254 nm de radiación y 440 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ de potencia). El fotocatalizador se colocó en un reactor de 200 ml de agua desionizada, con 200 mg del catalizador en una relación 1:1.

3.17.1 Producción de Hidrógeno Sb_2OS_2

En la Figura 105, se muestra la gráfica de la producción de Hidrógeno empelando el catalizador Sb_2OS_2 . El resultado indica que se obtuvo una producción de 37.9 μmol de Hidrógeno en 180 min de reacción. Este resultado puede ser atribuido a las propiedades físicas y químicas del catalizador, lo cual favorece la producción de Hidrógeno en un medio acuoso.

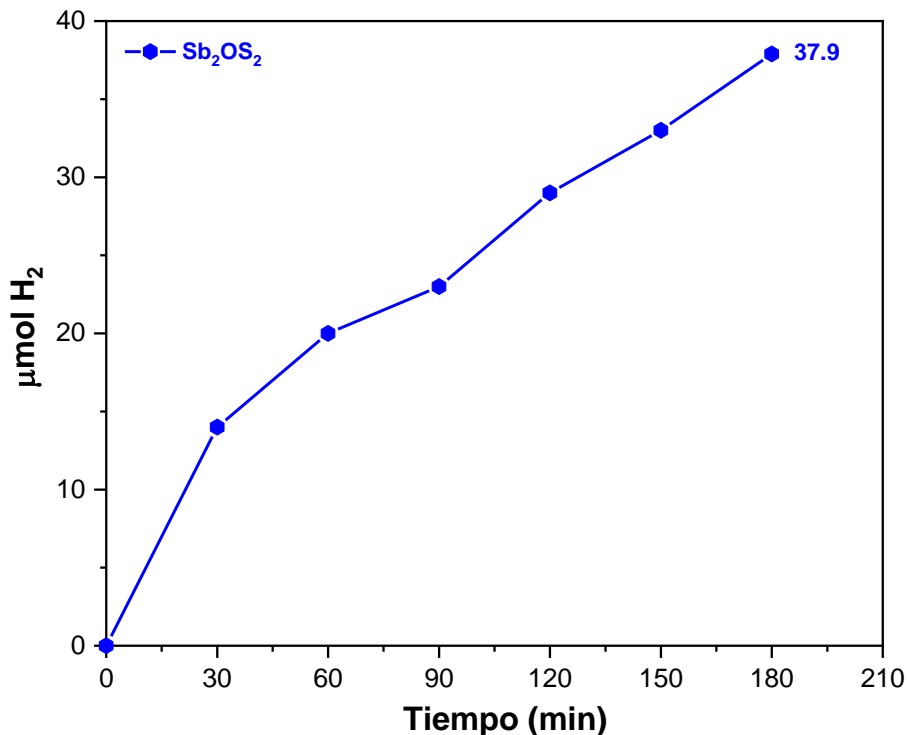


Figura. 99 Prueba de producción de Hidrógeno empelando el catalizador Sb_2OS_2

Asimismo, con la finalidad de determinar la estabilidad del catalizador Sb_2OS_2 , se realizaron pruebas por triplicado reutilizando el catalizador en cada una de ellas, y manteniendo las mismas condiciones de reacción utilizadas. Los resultados se muestran en la Figura 106, donde se observa que se logró mantener una respuesta similar en el porcentaje de degradación entre cada uno de los tres ciclos que se llevaron a cabo. Nuevamente se corrobora que este catalizador puede ser recuperado y empleado otra vez, sin que pierda su efectividad en la reacción fotocatalítica.

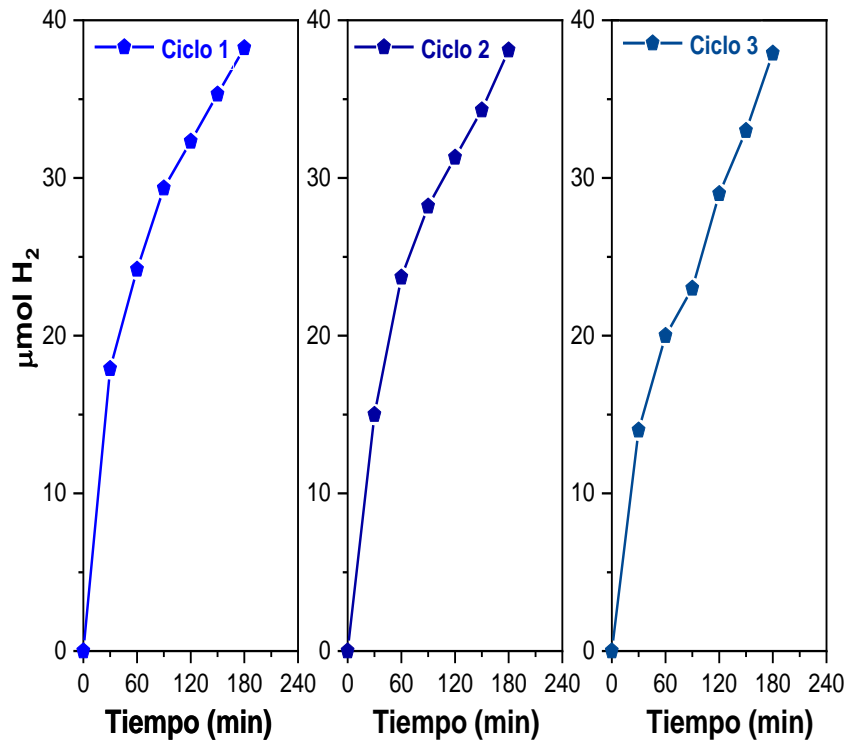


Figura. 100 Pruebas de estabilidad del catalizador Sb_2OS_2 en la producción de Hidrógeno

3.17.2 Producción de Hidrógeno Bi_2OS_2

Por otro lado, en la Figura 107, se muestra la gráfica de la producción de Hidrógeno empelando el catalizador Bi_2OS_2 . El resultado indica que se obtuvo una producción de 57.7 μmol de Hidrógeno en 180 min de reacción. Este resultado puede ser atribuido a las propiedades físicas y químicas del catalizador, lo cual favorece la producción de Hidrógeno en un medio acuoso. En este caso, la cantidad de Hidrógeno producida se puede atribuir a la presencia del Bismuto, ya que existen reportes que indican que los compuestos con Bismuto mejoran su actividad catalítica.

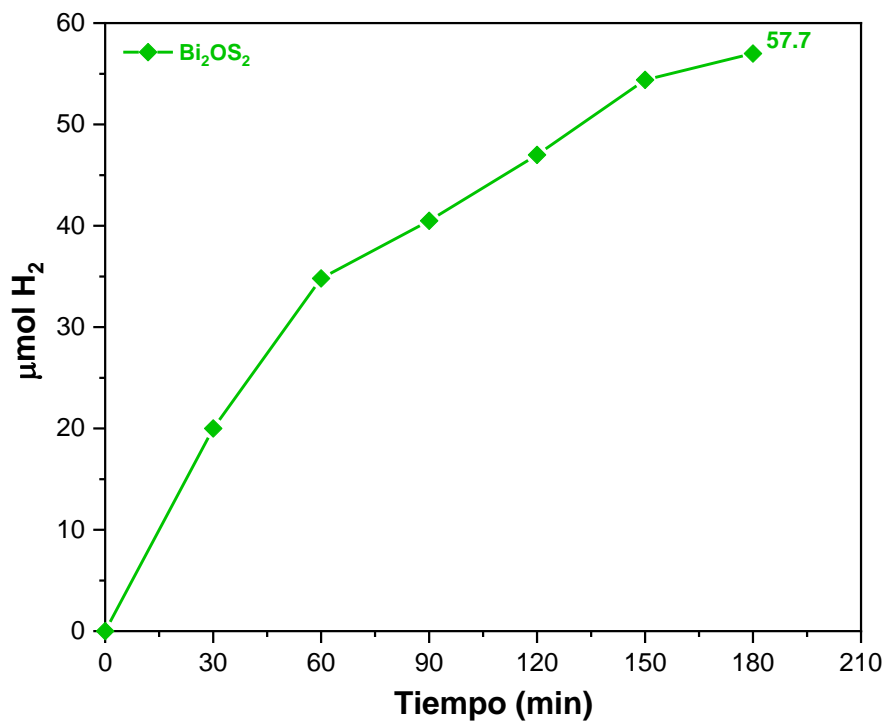


Figura. 101 Prueba de producción de Hidrógeno empelando el catalizador Bi_2OS_2

Asimismo, con la finalidad de determinar la estabilidad del catalizador Bi_2OS_2 , se realizaron pruebas por triplicado reutilizando el catalizador en cada una de ellas, manteniendo las mismas condiciones de reacción utilizadas. Los resultados se muestran en la Figura 108, donde se observa que se logró mantener una respuesta similar en el porcentaje de degradación entre cada uno de los tres ciclos que se llevaron a cabo. En este caso, la actividad fotocatalítica para producir Hidrógeno se mantuvo en todas las pruebas, evidenciando con ello la alta estabilidad de este catalizador.

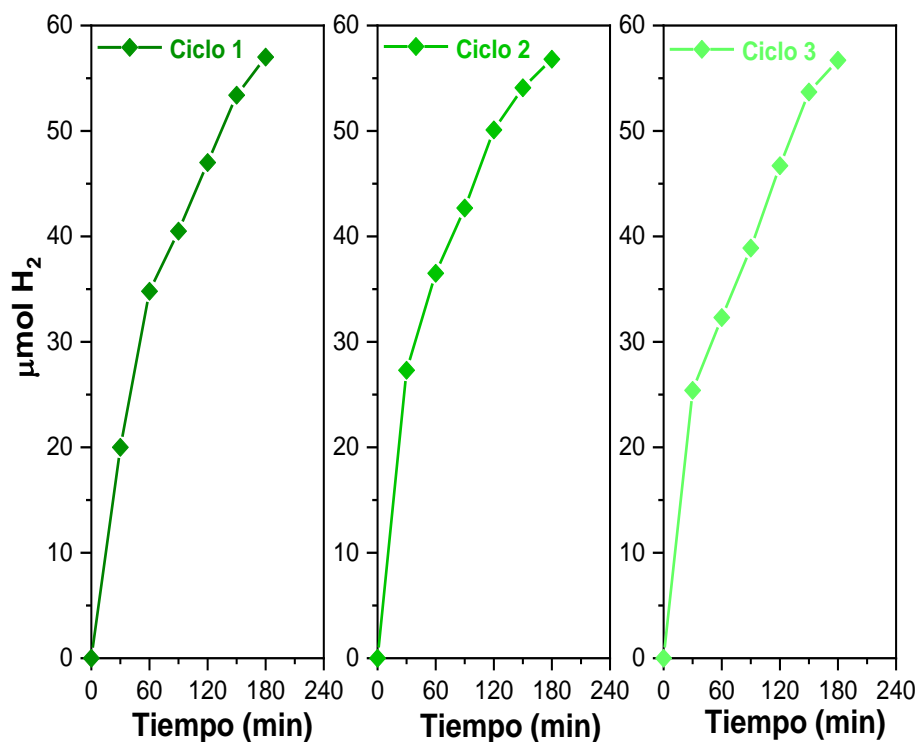


Figura. 102 Pruebas de estabilidad del catalizador Bi₂OS₂ en la producción de Hidrógeno

3.17.3 Producción de Hidrógeno ZnOS

Por su parte, en la Figura 109, se muestra la gráfica de la producción de Hidrógeno empelando el catalizador ZnOS. El resultado indica que se obtuvo una producción de 32.4 μmol de Hidrógeno en 180 min de reacción. Esta producción es menor que la obtenida por los compuéstos anteriores, pero puede ser debido a que como se mencionó anteriormente, se tiene la mezcla de fases de ZnO y ZnS. Además, esto concuerda con lo que se reportó previamente en el diagrama de bandas, debido a que el catalizador es capaz de llevar a cabo la reducción del agua para la producción de Hidrógeno.

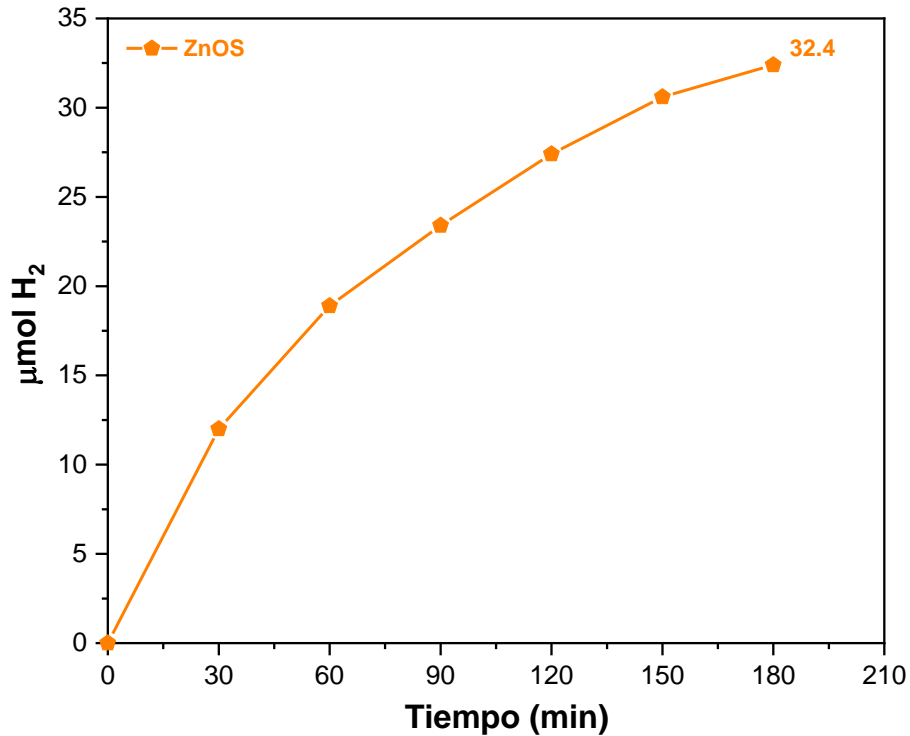


Figura. 103 Prueba de producción de Hidrógeno empelando el catalizador ZnOS

Asimismo, con la finalidad de determinar la estabilidad del catalizador ZnOS, se realizaron pruebas por triplicado, reutilizando el catalizador en cada una de ellas, y manteniendo las mismas condiciones de reacción utilizadas. Los resultados se muestran en la Figura 110, donde se observa que se logró mantener una respuesta similar en el porcentaje de degradación entre cada uno de los tres ciclos que se llevaron a cabo. De igual manera, se aprecia que no existe una disminución considerable en la actividad del catalizador después de 3 ciclos de operación, lo cual es favorable para su posible uso de manera masiva.

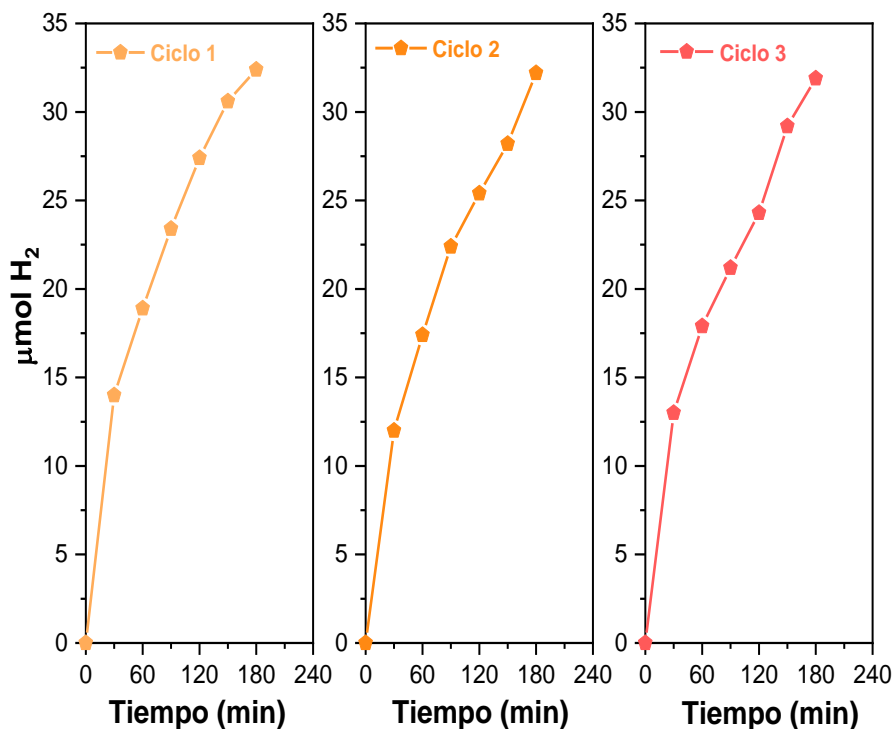


Figura. 104 Pruebas de estabilidad del catalizador ZnOS en la producción de Hidrógeno

3.17.4 Producción de Hidrógeno ZrOS

En la Figura 111, se muestra la gráfica de la producción de Hidrógeno empelando el catalizador ZrOS. El resultado indica que se obtuvo una producción de 54.3 μmol de Hidrógeno en 180 min de reacción. Esto concuerda con lo que se reportó previamente en el diagrama de bandas, debido a que el catalizador es capaz de llevar a cabo la reducción del agua para la producción de Hidrógeno.

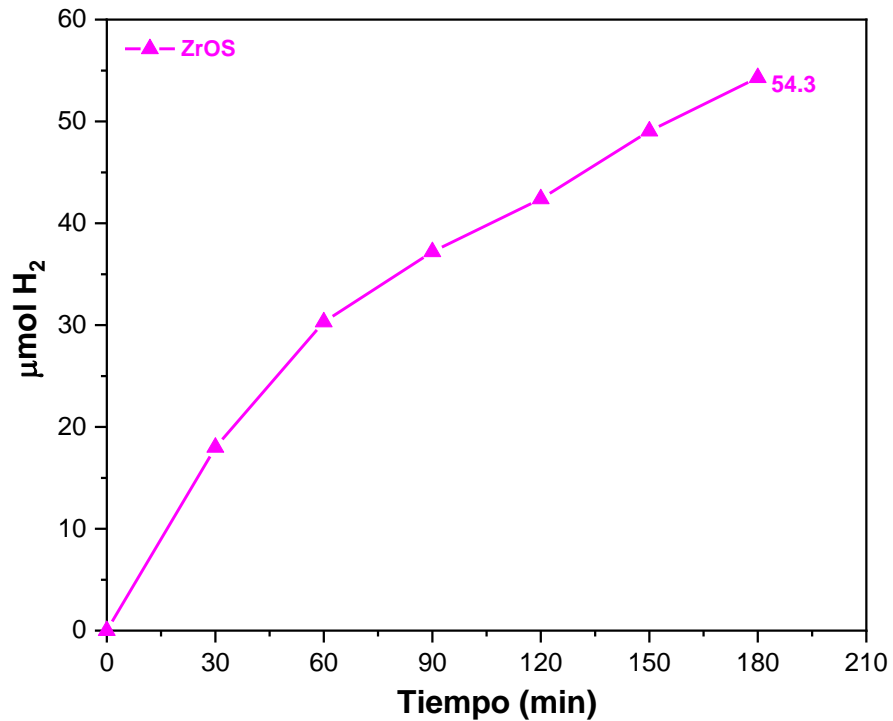


Figura. 105 Prueba de producción de Hidrógeno empelando el catalizador ZrOS

Asimismo, con la finalidad de determinar la estabilidad del catalizador ZrOS, se realizaron pruebas por triplicado, reutilizando el catalizador en cada una de ellas, y manteniendo las mismas condiciones de reacción utilizadas. Los resultados se muestran en la Figura 112, donde se observa que se logró mantener una respuesta similar en el porcentaje de degradación entre cada uno de los tres ciclos que se llevaron a cabo.

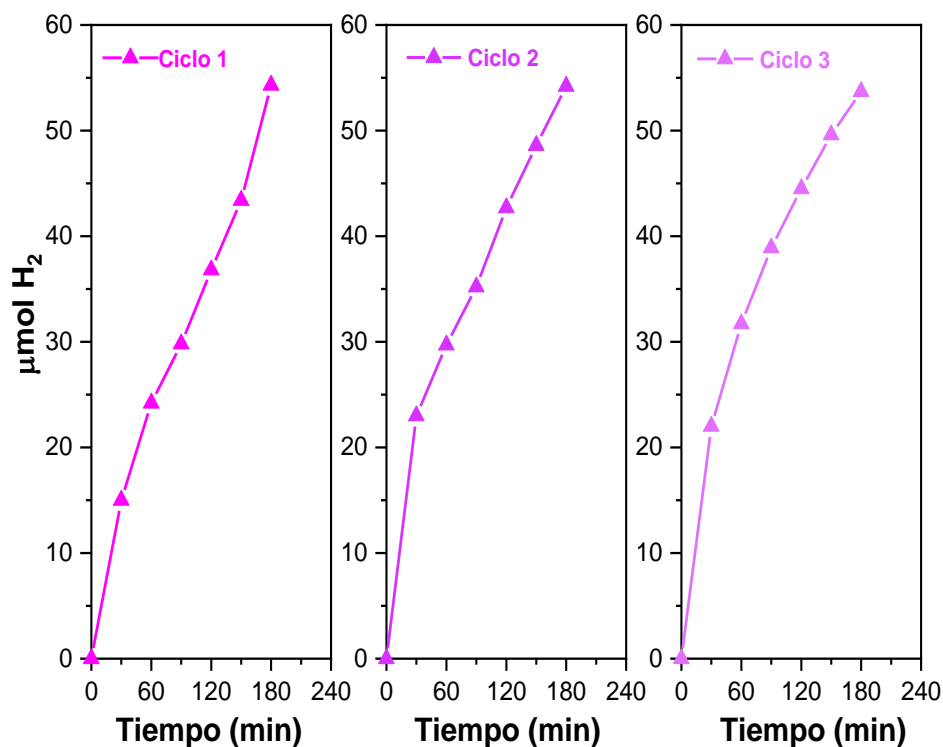


Figura. 106 Pruebas de estabilidad del catalizador ZrOS en la producción de Hidrógeno

Con base a los resultados obtenidos de las pruebas fotocatalíticas, tanto en la degradación de compuestos orgánicos como en la producción de Hidrógeno, se puede concluir que los oxisulfuros sintetizados son activos para llevar a cabo los procesos de oxidación-reducción de manera favorable para degradar rodamina B y acetaminofén, así como para producir Hidrógeno. Además, se encontró que éstos materiales son estables después de 3 ciclos de operación, lo cual es favorable para un posible uso masivo en este tipo de sistemas fotocatalíticos. Como es conocido, muchos materiales semiconductores tienen el problema de sufrir fotocorrosión durante su uso, sin embargo, en este caso, los oxisulfuros mostraron una alta estabilidad en éstos procesos.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con base a los resultados obtenidos y que se discutieron en capítulos anteriores se llegaron a las siguientes conclusiones:

1. **Sb₂OS₂**

Se logró la obtención del oxisulfuro de Antimonio (Sb₂OS₂) por el método de precipitación, aunque se detectaron también algunas impurezas atribuidas a las condiciones de la síntesis. Mediante análisis por SEM, se encontró que presenta una morfología de prismas y con un área superficial de 7.0 m²/g. Además, se determinó que el catalizador presentó un valor de E_g de 1.98 eV, lo cual indica que el material es activo en la región visible. Así mismo, la caracterización electroquímica del Sb₂OS₂ demostró que el catalizador es un fotoánodo y un semiconductor tipo *n*; es decir donador de electrones. Con base en los análisis de impedancia electroquímica, se lograron determinar las bandas de valencia y de conducción del catalizador, lo que permitió construir su diagrama de bandas. Finalmente, se encontró que el catalizador mostró actividad fotocatalítica en la degradación de la rodamina B y del acetaminofén, así como también en la producción de Hidrógeno. Incluso, se determinó que el catalizador no sufre ningún tipo de daño durante las pruebas, manteniendo la misma efectividad al menos durante 3 ciclos de uso, lo cual es favorable para su posible aplicación en este tipo de sistemas. También se encontró que se logra un alto grado de mineralización de las moléculas orgánicas.

2. **Bi₂OS₂**

Mediante el método de síntesis hidrotérmal se obtuvo la fase Bi₂OS₂ con la presencia de impurezas atribuidas a las condiciones de la síntesis. Se emplearon varias técnicas para la caracterización del catalizador, las cuales determinaron que el catalizador tiene una morfología de tipo placas con un área superficial de 4.0 m²/g. Por otro lado, el análisis de UV-Vis demostró que las transiciones del catalizador en la longitud de onda correspondiente concuerdan con el valor de E_g reportado de 1.5 eV. Las pruebas

electroquímicas del Bi_2OS_2 pudieron determinar que el catalizador es tipo n ; es decir, donador de electrones; por lo cual se favorecen los procesos de oxidación. Se encontró que el catalizador mostró actividad fotocatalítica en la degradación de la rodamina B y del acetaminofén, así como también en la producción de Hidrógeno. Se pudo comprobar la estabilidad del catalizador, debido a que, al someter el material a tres ciclos de pruebas, el porcentaje de degradación no presentó diferencias significativas y también logró la mineralización de la molécula orgánica.

3. ZnOS

Se logró obtener el catalizador ZnOS mediante la síntesis por precipitación. En la caracterización del catalizador se determinó que la morfología del ZnOS es esférica y con un área superficial de $13.0 \text{ m}^2/\text{g}$. Se determinó que el catalizador presentó un valor de E_g de 3.5 eV , lo cual indica que el material es activo en la región del ultravioleta. La caracterización electroquímica del ZnOS demostró que el catalizador es un fotocátodo y un semiconductor tipo p . Se encontró que el catalizador mostró actividad fotocatalítica en la degradación de la rodamina B y en el acetaminofén, se pudo comprobar la estabilidad del catalizador debido a que, tras 3 ciclos de medición, el porcentaje de degradación no tuvo una variación significativa, superando en el caso de la rodamina el 90% de degradación y el caso del acetaminofén el 50% señala la eficiencia del material en la descomposición de los compuestos orgánicos. El material también se probó en la producción de Hidrógeno, donde se confirmó que el ZnOS es capaz de llevar a cabo el proceso de reducción del agua.

4. ZrOS

Mediante el método de síntesis por precipitación se obtuvo la fase ZrOS con la presencia de impurezas atribuidas a las condiciones de la síntesis. Además, estas muestras presentan una morfología de placas y con un área superficial de $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$. Se determinó que el catalizador presentó un valor de E_g de 2.05 eV , lo cual indica que el material es activo en la región de lo visible. La caracterización electroquímica del ZrOS demostró que el catalizador es un fotoánodo y un semiconductor tipo n , es decir donador de electrones. Con base

en los análisis de impedancia electroquímica se logró determinar las bandas de valencia y conducción del catalizador y con base en éstos resultados se construyó su diagrama de bandas. Se encontró que el catalizador mostró actividad fotocatalítica en la degradación de la rodamina B y del acetaminofén, así como también en la producción de Hidrógeno. Incluso, se determinó que el catalizador no sufre ningún tipo de daño durante las pruebas, manteniendo la misma efectividad, al menos durante 3 ciclos de uso, lo cual es favorable para su posible aplicación en este tipo de sistemas. También, se encontró que se logra un alto grado de mineralización de las moléculas orgánicas.

Se pudo obtener la síntesis de los cuatro oxisulfuros, asimismo se demostró que los catalizadores son capaces de ser utilizados en los procesos fotocatalíticos en la degradación de compuestos orgánicos y en la producción de Hidrógeno, lo cual podría conducir a nuevas oportunidades de aplicaciones en sistemas más complejos.

Las recomendaciones para un futuro sería la exploración de nuevos métodos de síntesis que permitan la obtención de los catalizadores sin la presencia de impurezas o la modificación de la síntesis propuestas con el fin de lograr dicho objetivo, el catalizador Bi_2OS_2 podría ser utilizado como un dopante que permita aprovechar su bajo valor de banda prohibida y así obtener mejores resultados, otra área de oportunidad en el caso especial del ZnOS es el estudio de este catalizador en la reacción de reducción de CO_2 debido a sus particulares características vistas en la caracterización electroquímica.

PRODUCTOS ACADÉMICOS DE ESTA TESIS

- Participación en el concurso de poster “Síntesis del oxisulfuro de Antimonio Sb_2OS_2 en la aplicación fotocatalítica de la degradación de compuestos orgánicos” organizado por el Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua de la UAEMex. Día Mundial del Agua 2021: La valoración del Agua. (19 de marzo de 2021).
- Participación como exponente en formato de presentación virtual de “Synthesis of metallic oxysulfide Sb_2OS_2 and their photocatalytic activity and organic compounds degradation”, que se llevó a cabo en el XXIX International Materials Research Congress en agosto 2021. (16 de agosto de 2021).
- Participación en el congreso virtual en el formato de de poster organizado por el Encuentro de Química Virtual 2021 organizado por el CIDETEQ con el trabajo titulado “Degradación fotocatalítica de acetaminofén y rodamina B por el oxisulfuro de Antimonio (Sb_2OS_2). (4 de octubre de 2021).
- Participación en el 2° Encuentro de Ciencia y Tecnología e Ingeniería de Estudiantes de Posgrado organizado por la Facultad de Ingeniería Civil UANL en el formato de poster y presentación oral del trabajo “Degradación fotocatalítica de acetaminofén y rodamina B por el oxisulfuro de Antimonio (Sb_2OS_2)”. (12 de octubre de 2021).
- Participación en el congreso virtual en el formato de poster organizado por la Royal Society of Chemistry con el trabajo titulado “Synthesis of metallic oxysulfide Sb_2OS_2 and their photocatalytic activity and organic compounds degradation”. (1 de marzo de 2022).
- Participación en la modalidad de presentación en los Seminarios de Investigación organizados por la Facultad de Ingeniería Civil UANL con el trabajo titulado “Síntesis y caracterización de oxisulfuros M_2OS_2 (M = Bi y Sb) y MOS (M = Zn y Zr) con aplicación en procesos fotocatalíticos y fotoelectroquímicos, para la degradación de contaminantes orgánicos y la generación de fuentes alternas de energía” (3 de marzo del 2022).

- Participación en el formato de poster en el evento “Día de los Procesos Sustentables” organizado por la Facultad de Ciencias Químicas, con el trabajo titulado “Síntesis de oxisulfuros metálicos MOS (M= Zn y Zr) y su aplicación en los procesos fotocatalíticos”. (26 de mayo de 2022).
- Participación en el formato de poster en el evento E-Sensol 2022 (International E-Symposium on Sustainable Energy: Advances and Developments) organizado por la Facultad de Ciencias Químicas UANL, con el trabajo titulado “Síntesis de oxisulfuros metálicos M_2OS_2 (M= Bi y Sb) y su aplicación en los procesos H_2 ”. (6 de julio de 2022).
- Participación en el 3° Encuentro de Ciencia y Tecnología e Ingeniería de Estudiantes de Posgrado organizado por la Facultad de Ingeniería Civil UANL en el formato de presentación oral del trabajo “Estudio de las especies oxidantes en la reacción de degradación de rodamina b empleando oxisulfuro de Zinc como catalizador”. (10 de octubre de 2022).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. M. S. Dawoud, V. Pavitra, P. Ahmad, A. Syed, and G. Nagaraju, "Photocatalytic degradation of an organic dye using Ag doped ZrO₂ nanoparticles: Milk powder facilitated eco-friendly synthesis," *J King Saud Univ Sci*, vol. 32, no. 3, pp. 1872–1878, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jksus.2020.01.040.
- [2] United Nations Environment Programme INFORME ANUAL DEL PNUMA 2007 Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. 2007.
- [3] F. I. Arreguín-Cortés, M. López-Pérez, and C. E. Cervantes-Jaimes, "Water challenges in Mexico," *Tecnología y Ciencias del Agua*, vol. 11, no. 2, pp. 341–371, Apr. 2020, doi: 10.24850/j-tyca-2020-02-10.
- [4] C. Nacional and D. A. México, "Estadísticas DEL AGUA EN," 2017. [Online]. Available: www.gob.mx/conagua
- [5] M. Petrovic, E. Eljarrat, M. J. Lopez De Alda, and D. Barceló, "Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: A survey on new monitoring strategies and occurrence data," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 378, no. 3, pp. 549–562, Feb. 2004. doi: 10.1007/s00216-003-2184-7.
- [6] Grimes, C., Varghese, O., Ranjan, S., "Light, Water, Hydrogen The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis." 2008.
- [7] W. H. Glaze, J. W. Kang, and D. H. Chapin, "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation," *Ozone Sci Eng*, vol. 9, no. 4, pp. 335–352, Sep. 1987, doi: 10.1080/01919518708552148.

- [8] J. T. Schneider, D. S. Firak, R. R. Ribeiro, and P. Peralta-Zamora, "Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, no. 27, pp. 15723–15733, Jul. 2020, doi: 10.1039/d0cp02411b.
- [9] R. Palominos, J. Freer, M. A. Mondaca, and H. D. Mansilla, "Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 193, no. 2–3, pp. 139–145, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.jphotochem.2007.06.017.
- [10] S. A. Osseni *et al.*, "Gadolinium oxysulfide nanoparticles as multimodal imaging agents for T₂-weighted MR, X-ray tomography and photoluminescence," *Nanoscale*, vol. 6, no. 1, pp. 555–564, Jan. 2014, doi: 10.1039/c3nr03982j.
- [11] M. Guittard *et al.*, "Oxysulfides and Oxyselenides in Sheets, Formed by a Rare Earth Element and a Second Metal," 1984.
- [12] J. Thirumalai, R. Chandramohan, R. Divakar, E. Mohandas, M. Sekar, and P. Parameswaran, "Eu³⁺ doped gadolinium oxysulfide (Gd₂O₂S) nanostructures - Synthesis and optical and electronic properties," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 39, Oct. 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/39/395703.
- [13] C. R. Rajamathi *et al.*, "Photochemical Water Splitting by Bismuth Chalcogenide Topological Insulators," *ChemPhysChem*, vol. 18, no. 17, pp. 2322–2327, Sep. 2017, doi: 10.1002/cphc.201700344.
- [14] Becerril Bravo, J. "Contaminantes emergentes en el agua", *Revista Digital Universitaria*, 2009 vol. 10, pp. 1067-6079.
- [15] C. Gómez-Solís, I. Juárez-Ramírez, E. Moctezuma, and L. M. Torres-Martínez, "Photodegradation of indigo carmine and methylene blue dyes in aqueous solution by SiC-TiO₂ catalysts prepared by sol-gel," *J Hazard Mater*, vol. 217–218, pp. 194–199, May 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.03.019.

- [16] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, and P. Hartemann, "Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature," *Int J Hyg Environ Health*, vol. 214, no. 6, pp. 442–448, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.ijheh.2011.08.002.
- [17] R. Catherine and G. Jimenez, "cinética de degradación de colorantes textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de Agave tequilana Webber var. Azul."
- [18] M. Berradi *et al.*, "Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs," *Heliyon*, vol. 5, no. 11. Elsevier Ltd, Nov. 01, 2019. doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02711.
- [19] A. Gürses, K. Güneş, and E. Şahin, "Removal of dyes and pigments from industrial effluents," in *Green Chemistry and Water Remediation: Research and Applications*, Elsevier, 2020, pp. 135–187. doi: 10.1016/B978-0-12-817742-6.00005-0.
- [20] F. M. Drumond Chequer, G. A. R. de Oliveira, E. R. Anastacio Ferraz, J. Carvalho, M. V. Boldrin Zanoni, and D. P. de Oliveir, "Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact," in *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, InTech, 2013. doi: 10.5772/53659.
- [21] R. R. S. Coronado-Castañeda, M. L. Maya-Treviño, E. Garza-González, J. Peral, M. Villanueva-Rodríguez, and A. Hernández-Ramírez, "Photocatalytic degradation and toxicity reduction of isoniazid using β -Bi₂O₃ in real wastewater," *Catal Today*, vol. 341, pp. 82–89, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.01.028.
- [22] E. J. Rodrigues de Almeida, D. E. Christofolletti Mazzeo, L. R. Deroldo Sommaggio, M. A. Marin-Morales, A. Rodrigues de Andrade, and C. R. Corso, "Azo dyes degradation and mutagenicity evaluation with a combination of microbiological and oxidative discoloration treatments," *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 183, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.109484.
- [23] T. Ahmad, M. Rafatullah, A. Ghazali, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. Ahmad, "Removal of pesticides from water and wastewater by different adsorbents: A

review,” *Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews*, vol. 28, no. 4. pp. 231–271, Oct. 2010. doi: 10.1080/10590501.2010.525782.

- [24] Q. Li *et al.*, “Removal of Rhodamine B from wastewater by modified *Volvariella volvacea*: Batch and column study,” *RSC Adv*, vol. 5, no. 32, pp. 25337–25347, 2015, doi: 10.1039/c4ra17319h.
- [25] M. Danish and M. Muneer, “Facile synthesis of highly efficient Co@ZnSQDs/g-C₃N₄/MWCNT nanocomposites and their photocatalytic potential for the degradation of RhB dye: Efficiency, degradation kinetics, and mechanism pathway,” *Ceram Int*, vol. 47, no. 9, pp. 13043–13056, May 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.01.168.
- [26] C. Lops *et al.*, “Sonophotocatalytic degradation mechanisms of Rhodamine B dye via radicals generation by micro- and nano-particles of ZnO,” *Appl Catal B*, vol. 243, pp. 629–640, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.10.078.
- [27] X. Ding, L. Gutierrez, J. P. Croue, M. Li, L. Wang, and Y. Wang, “Hydroxyl and sulfate radical-based oxidation of RhB dye in UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: Kinetics, mechanisms, and comparison,” *Chemosphere*, vol. 253, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126655.
- [28] K. Fent, A. A. Weston, and D. Caminada, “Ecotoxicology of human pharmaceuticals,” *Aquatic Toxicology*, vol. 76, no. 2. Elsevier, pp. 122–159, Feb. 10, 2006. doi: 10.1016/j.aquatox.2005.09.009.
- [29] A. S. Miceli-Montesinos, M. N. Rojas Valencia, H. A. Nájera Aguilar, C. Orantes García, and L. I. Quintero López, “Revisión de Tecnologías para el tratamiento de aguas residuales incluyendo algunos fármacos,” *Revista Espacio I+D Innovación más Desarrollo*, vol. 3, no. 5, pp. 73–95, Jun. 2014, doi: 10.31644/IMASD.5.2014.a04.
- [30] Lesser Carillo, L., Lesser Illades J., Arellano Isalas, S., Gonzales Posadas, D., *et al.* “Balance hídrico y calidad del agua subterránea en el acuífero del valle

del mezquital, México central” *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, vol. 3. Pp. 323-336.

- [31] E. B. Estrada-Arriaga *et al.*, “Assessment of full-scale biological nutrient removal systems upgraded with physico-chemical processes for the removal of emerging pollutants present in wastewaters from Mexico,” *Science of the Total Environment*, vol. 571, pp. 1172–1182, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.07.118.
- [32] J. A. Rivera-Jaimes, C. Postigo, R. M. Melgoza-Alemán, J. Aceña, D. Barceló, and M. López de Alda, “Study of pharmaceuticals in surface and wastewater from Cuernavaca, Morelos, Mexico: Occurrence and environmental risk assessment,” *Science of the Total Environment*, vol. 613–614, pp. 1263–1274, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.134.
- [33] Pino Sandoval, D. (2018). Determinación de fármacos de agua residual hospitalaria y aplicación del proceso fotocatalisis heterogénea solar para su degradación. [Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León]. Repositorio UANL.
- [34] Cruz Esteban, S. (2013). Fármacos y disruptores endocrinos en cuerpos de agua superficial impactados por descargas de aguas residuales de Tapachula Chiapas, Mexico. [Tesis Maestría, El Colegio de la Frontera Sur].
- [35] L. I. Castro-Pastrana, M. Cerro-López, M. L. Toledo-Wall, L. M. Gómez-Oliván, and M. D. Saldívar-Santiago, “Análisis de fármacos en aguas residuales de tres hospitales de la ciudad de Puebla, México,” *Ingeniería del agua*, vol. 25, no. 1, p. 59, Jan. 2021, doi: 10.4995/ia.2021.13660.
- [36] C. G. Olvera-Néstor, E. Morales-Avila, L. M. Gómez-Olivan, M. Galár-Martínez, S. García-Medina, and N. Neri-Cruz, “Biomarkers of Cytotoxic, Genotoxic and Apoptotic Effects in *Cyprinus carpio* Exposed to Complex Mixture of Contaminants from Hospital Effluents,” *Bull Environ Contam Toxicol*, vol. 96, no. 3, pp. 326–332, Mar. 2016, doi: 10.1007/s00128-015-1721-3.

- [37] A. D. Coelho, C. Sans, A. Agüera, M. J. Gómez, S. Esplugas, and M. Dezotti, "Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: Intermediates, biodegradability and toxicity assessment," *Science of the Total Environment*, vol. 407, no. 11, pp. 3572–3578, May 2009, doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.01.013.
- [38] L. Chen, S. Fan, P. Xiong, J. Song, and Q. Dai, "Catalytic ozonation of antipyrine with a magnetic core/shell cocatalyst: Kinetics and mechanism," *Desalination Water Treat*, vol. 212, pp. 444–451, Feb. 2021, doi: 10.5004/dwt.2021.26723.
- [39] J. K. Im *et al.*, "Ultrasonic degradation of acetaminophen and naproxen in the presence of single-walled carbon nanotubes," *J Hazard Mater*, vol. 254–255, no. 1, pp. 284–292, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.04.001.
- [40] B. de Gussemme, L. Vanhaecke, W. Verstraete, and N. Boon, "Degradation of acetaminophen by *Delftia tsuruhatensis* and *Pseudomonas aeruginosa* in a membrane bioreactor," *Water Res*, vol. 45, no. 4, pp. 1829–1837, 2011, doi: 10.1016/j.watres.2010.11.040.
- [41] C. v. Srikanth, A. K. Chakraborti, and A. K. Bachhawat, "Acetaminophen toxicity and resistance in the yeast *Saccharomyces cerevisiae*," *Microbiology (N Y)*, vol. 151, no. 1, pp. 99–111, Jan. 2005, doi: 10.1099/mic.0.27374-0.
- [42] "Annual Report on World Progress in Hydrogen A Report by the Partnership for Advancing the Transition to Hydrogen." [Online]. Available: www.hpath.org/WorldReport.asp
- [43] Z. Zhao, Z. Wang, and J. Bao, "Nanomaterials for hydrogen generation from solar water splitting," in *NanoScience and Technology*, Springer Verlag, 2016, pp. 445–470. doi: 10.1007/978-3-319-32023-6_12.
- [44] E. R. Carraway, A. J. Hoffman, and M. R. Hoffmann, "Photocatalytic Oxidation of Organic Acids on Quantum-Sized Semiconductor Colloids," 1994.
- [45] D. Jing and L. Guo, "A novel method for the preparation of a highly stable and active CdS photocatalyst with a special surface nanostructure," *Journal of*

Physical Chemistry B, vol. 110, no. 23, pp. 11139–11145, Jun. 2006, doi: 10.1021/jp060905k.

- [46] C. Y. Tecnológica, A. Posgrado, I. Dalia Verónica Sánchez Rodríguez, V. Alonso Escobar Barrios, D. Ma Del Rosario Enríquez Rosado, and D. de Rodamina B Y Fenol, "INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN 'Título de la tesis' "EVALUACIÓN DE OXICLORUROS DE BISMUTO COMO FOTOCATALIZADORES EN LA."
- [47] C. Larquet and S. Carencó, "Metal Oxysulfides: From Bulk Compounds to Nanomaterials," *Frontiers in Chemistry*, vol. 8. Frontiers Media S.A., Mar. 31, 2020. doi: 10.3389/fchem.2020.00179.
- [48] L. Jiang, J. Li, Y. Li, X. Wu, and G. Zhang, "Promoted charge separation from nickel intervening in $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ layers of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}$ crystals for enhanced photocatalytic CO_2 conversion," *Appl Catal B*, vol. 294, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120249.
- [49] K. Wang, H. Qiao, J. Li, and X. Qi, "A robust photoelectrochemical photodetectors based on the self-healing properties of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}$ nanoplates," *Appl Surf Sci*, vol. 565, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150444.
- [50] A. L. Pacquette, H. Hagiwara, T. Ishihara, and A. A. Gewirth, "Fabrication of an oxysulfide of bismuth $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}$ and its photocatalytic activity in a $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}/\text{In}_2\text{O}_3$ composite," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 277, pp. 27–36, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.jphotochem.2013.12.007.
- [51] H. Uppal, S. Chawla, A. G. Joshi, D. Haranath, N. Vijayan, and N. Singh, "Facile chemical synthesis and novel application of Zinc oxysulfide nanomaterial for instant and superior adsorption of arsenic from water," *J Clean Prod*, vol. 208, pp. 458–469, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.10.023.
- [52] C. Kim, S. J. Doh, S. G. Lee, S. J. Lee, and H. Y. Kim, "Visible-light absorptivity of a Zincoxysulfide ($\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$) composite semiconductor and its photocatalytic activities for degradation of organic pollutants under visible-light

- irradiation," *Appl Catal A Gen*, vol. 330, no. 1–2, pp. 127–133, Oct. 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.07.016.
- [53] H. Abdullah, N. Susanto Gultom, and D. H. Kuo, "Synthesis and characterization of La-doped Zn(O,S) photocatalyst for green chemical detoxification of 4-nitrophenol," *J Hazard Mater*, vol. 363, pp. 109–118, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.030.
- [54] U. C. Uduh *et al.*, "Sol-gel synthesis, optical and structural characterization of ZrOS nanopowder," *J Solgel Sci Technol*, vol. 71, no. 1, pp. 79–85, 2014, doi: 10.1007/s10971-014-3331-7.
- [55] M. Haj Lakhdar, T. Larbi, B. Ouni, and M. Amlouk, "Optical and structural investigations on Sb₂S₂O new kermesite alloy for optoelectronic applications," *J Alloys Compd*, vol. 579, pp. 198–204, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.06.052.
- [56] X. Zhang, Y. Liu, G. Zhang, Y. Wang, H. Zhang, and F. Huang, "Thermal decomposition of bismuth oxysulfide from photoelectric Bi₂O₂S to superconducting Bi₄O₄S₃," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 7, no. 7, pp. 4442–4448, Feb. 2015, doi: 10.1021/am5092159.
- [57] H. Abdullah, D. H. Kuo, and X. Chen, "High efficient noble metal free Zn(O,S) nanoparticles for hydrogen evolution," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 9, pp. 5638–5648, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.137.
- [58] J. Renau-Piqueras and M. Faura, "Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido 1.-Introducción," 1994.
- [59] Vázquez Velázquez R.G., (2016). Degradación de contaminantes emergentes, empleando materiales s)semiconductores del tipo MFeO₃ (M=La, Bi): evaluación de la actividad fotocatalítica y estudio de secuestradores de especies. [Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León]. Repositorio UANL.

- [60] H. Shuwanto, N. S. Gultom, H. Abdullah, and D. H. Kuo, "Environmentally Benign Photoreactions for Hydrogen Production and Cleavage of N=N bond in Azobenzene over Co-Doped Zn(O,S) Nanocatalyst: The Role of in Situ Generated H⁺," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 3, no. 12, pp. 12692–12702, Dec. 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c02668.
- [61] F. Ordóñez, F. Chejne, E. Pabón, and K. Cacua, "Synthesis of ZrO₂ nanoparticles and effect of surfactant on dispersion and stability," *Ceram Int*, vol. 46, no. 8, pp. 11970–11977, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.01.236.
- [62] Ramirez Hernandez, A., Medina Ramirez, L. "Photocatalytic Semiconductors Synthesis, Characterization, and Environmental Applications",
- [63] K. Wang *et al.*, "Synthesis and photovoltaic effect of vertically aligned ZnO/ZnS core/shellnanowire arrays," *Appl Phys Lett*, vol. 96, no. 12, 2010, doi: 10.1063/1.3367706.
- [64] P. Devaraji, M. Mapa, H. M. A. Hakkeem, V. Sudhakar, K. Krishnamoorthy, and C. S. Gopinath, "ZnO-ZnS heterojunctions: A potential candidate for optoelectronics applications and mineralization of endocrine disruptors in direct sunlight," *ACS Omega*, vol. 2, no. 10, pp. 6768–6781, Oct. 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b01172.
- [65] A. Martínez-de la Cruz and U. M. G. Pérez, "Photocatalytic properties of BiVO₄ prepared by the co-precipitation method: Degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible irradiation," *Mater Res Bull*, vol. 45, no. 2, pp. 135–141, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.materresbull.2009.09.029.
- [66] C. Chen, W. Zhao, P. Lei, J. Zhao, and N. Serpone, "Photosensitized Degradation of Dyes in Polyoxometalate Solutions Versus TiO₂ Dispersions under Visible-Light Irradiation: Mechanistic Implications," *Chemistry - A European Journal*, vol. 10, no. 8, pp. 1956–1965, Apr. 2004, doi: 10.1002/chem.200305453.

- [67] E. Moctezuma, E. Leyva, C. A. Aguilar, R. A. Luna, and C. Montalvo, "Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism," *J Hazard Mater*, vol. 243, pp. 130–138, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.10.010.
- [68] Vázquez Dimas, A. (2011). Diseño de nanoestructuras mediante deposición electroforética [Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Nuevo León]. Repositorio UANL.
- [69] Y. Wang, G. Ouyang, L. L. Wang, L. M. Tang, D. S. Tang, and C. Q. Sun, "Size- and composition-induced band-gap change of nanostructured compound of II-VI semiconductors," *Chem Phys Lett*, vol. 463, no. 4–6, pp. 383–386, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.cplett.2008.08.083.
- [70] W. Shi, S. Song, and H. Zhang, "Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures," *Chem Soc Rev*, vol. 42, no. 13, pp. 5714–5743, Jun. 2013, doi: 10.1039/c3cs60012b.
- [71] H. Abdullah, N. S. Gultom, and D. H. Kuo, "A simple one-pot synthesis of a Zn(O,S)/Ga₂O₃ nanocomposite photocatalyst for hydrogen production and 4-nitrophenol reduction," *New Journal of Chemistry*, vol. 41, no. 21, pp. 12397–12406, 2017, doi: 10.1039/c7nj02505j.

ANEXOS

ANEXO 1. Fotocatálisis heterogénea

El proceso de fotocatálisis heterogénea se basa en la excitación de un semiconductor por radiación ultravioleta o visible de mayor o igual energía que la banda de energía prohibida (E_g) del catalizador en la cual un electrón de la banda valencia (BV) del semiconductor es promovido a la banda de conducción (BC) con la generación simultánea de un hueco en la BV (fotoexcitación).

Los huecos formados en la banda de valencia son capaces de oxidar a las moléculas de agua y formar radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), cuyo poder oxidante permite la destrucción de contaminantes adsorbidos en la superficie del catalizador. Por otra parte, los electrones en exceso que se encuentran en la banda de conducción reaccionan con el Oxígeno molecular presente en el medio y generan radicales superóxido que a su vez generan más radicales hidroxilo [Hernández *et.al.* 2012].

Para que se pueda llevar a cabo el proceso de FH es necesario que se involucren cuatro componentes; la fuente de energía, el agente oxidante, el contaminante y el semiconductor [Sánchez *et.al.* 2015].

Fuente de energía: En la FH se requiere de una fuente de radiación que proporcione los fotones necesarios para la activación del semiconductor que se esté empleando y que de esta manera se pueden llevar a cabo las reacciones de óxido-reducción. Generalmente la fuente de radiación es proporcionada por lámparas policromáticas en el intervalo de la radiación electromagnética UV-Vis. Sin embargo, para que el proceso fotocatalítico se lleve a cabo es necesario trabajar con longitudes de onda que se traslapen con el espectro de absorción del semiconductor, con un origen correspondiente a la energía de la banda prohibida. Existen tres procesos por los cuales se puede degradar un contaminante orgánico, el primero es que por la sola acción de la radiación el contaminante se degrade (fotólisis) sin la necesidad de utilizar un catalizador, el segundo es el proceso de la fotocatálisis

donde el catalizador es el encargado de las reacciones de óxido-reducción encargadas de la degradación de contaminantes orgánicos y el último en el cual el contaminante excitado cede electrones a la banda de conducción del semiconductor los cuales contribuyen en el proceso de degradación este proceso se llama fotosensibilización Chen *et.al* [66].

Agente oxidante: Cuando se generan los pares electrón-hueco en el semiconductor, los electrones que se encuentran en la banda de conducción son los responsables de las reacciones de reducción, mientras que los huecos en la banda de valencia están relacionados con las reacciones de oxidación, estas reacciones se llevan a cabo de manera simultánea en el caso de que el electrón en la banda de valencia no encuentre un agente oxidante y pueda llevarse a cabo el proceso de reducción este regresa a la banda de valencia generando el proceso conocido como recombinación. Los agentes que generalmente se produce en este tipo de reacciones son el Oxígeno y los -OH en donde el Oxígeno reacciona con los electrones reduciéndolo a los radicales ($O_2^{\cdot -}$) y los -OH en la banda de valencia reaccionan con los huecos produciendo los radicales (OH^{\cdot}) [Sánchez *et.al.* 2015].

Contaminante: las reacciones de degradación en el proceso de la FH se llevan a cabo en una interfase solución-catalizador por lo cual es necesario que el contaminante se encuentre adsorbido en la superficie del semiconductor. La FH cuenta con la ventaja de no ser selectiva por lo cual puede degradar una variedad de contaminantes orgánicos y metales presentes en concentraciones bajas, aunque va a depender de la naturaleza del contaminante el tipo de comportamiento que se verá en el proceso de la FH [Sánchez *et.al.* 2015].

Catalizador: El catalizador es un semiconductor sólido, el cual es excitado al hacerlo irradiar con energía se generan pares electrón-hueco responsables de las reacciones de óxido-reducción. Para que un semiconductor sea efectivo en su aplicación en la fotocatalisis heterogénea debe de contar con las siguientes características;

- ❖ El grado de cristalinidad del catalizador es de gran importancia para este tipo de tecnologías. Se debe de utilizar materiales con una estructura cristalina bien definida, ya que los defectos en la red cristalina actúan como centros de recombinaciones de los pares electrón-hueco.
- ❖ Tamaño de partícula pequeño, a menor tamaño de partícula las cargas fotogeneradas recorren una distancia menor desde el interior de la partícula hasta la superficie con lo que se disminuye la probabilidad de recombinación en la superficie del catalizador.
- ❖ Una alta área superficial ya que esto facilita la interacción del semiconductor con el medio.

ANEXO 2. Semiconductores

Los materiales se pueden clasificar dependiendo de su conductividad eléctrica pueden ser conductores, semiconductores y aislantes en la Figura 113 se muestra esquemáticamente la estructura de las bandas en éstos materiales. Vázquez [68] *et.al.* La diferencia entre los diferentes tipos de materiales está en la banda energética que existe entre la banda de conducción y la banda de valencia. En los materiales conductores las bandas de valencia y conducción se encuentran traslapadas por lo cual existe una transferencia inmediata de electrones entre una banda y otra. La brecha energética de los materiales aislantes entre la banda de conducción y de valencia es tan grande lo cual impide que los electrones puedan transferirse de un nivel energético a otro. Por otro lado, los materiales semiconductores, aunque la diferencia energética es alta para que el proceso se pueda llevar de manera espontánea cuando se le aplica radiación energética, el proceso de transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción puede llevarse a cabo. La diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción se conoce como banda prohibida.

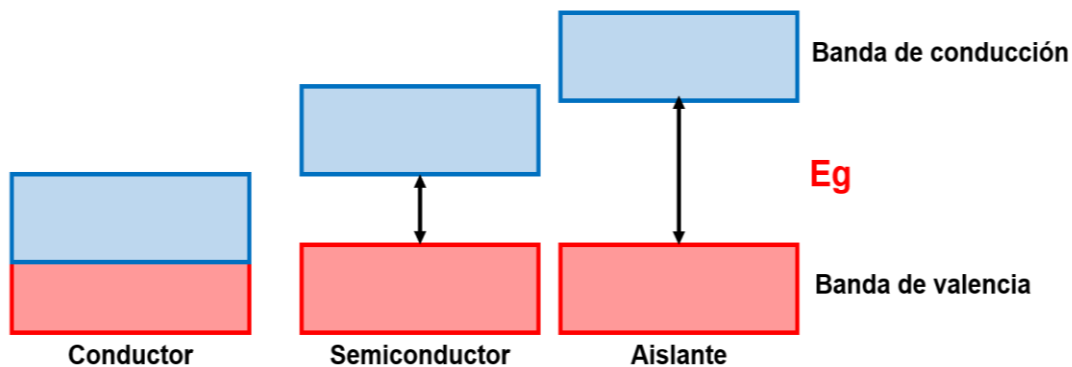


Figura. 107 Representación de la estructura de bandas para un material conductor, semiconductor y aislante

Cuando un electrón pasa de la banda de valencia a la banda de conducción a la banda de conducción deja un hueco en la banda de valencia que actúa como

una carga positiva y el electrón que se encuentra en la banda de conducción como una carga negativa, por lo tanto, en los semiconductores existen cargas positivas y negativas.

Los semiconductores se pueden calificar como semiconductores tipo n y p. Cuando un elemento con 5 electrones de valencia se añade a un semiconductor, cuatro electrones de los cinco electrones de valencia participan en enlaces covalentes con los átomos vecinos, el electrón restante es relativamente inestable y produce un nivel donante (E_d) cerca de la banda de conducción, debido a esto se requiere de una pequeña cantidad de energía para que el movimiento de electrones comience hacia la banda de conducción, este tipo de semiconductores en lo que se encuentra electrones libres se les conoce como semiconductores tipo n.

Cuando un elemento sólo tiene tres electrones de valencia que forman enlaces covalentes con los átomos vecinos y dejan una deficiencia de un electrón o hueco justo arriba de la banda de valencia. Los electrones de la banda de valencia tienen suficiente energía térmica a temperatura ambiente para llenar éstos niveles de impureza dejando huecos en la banda de valencia, a éstos semiconductores que en su banda de valencia donde existe una predominancia de los huecos se les conoce como semiconductores tipo p.

Aunque el valor de la banda de E_g depende de la naturaleza del semiconductor, se ha demostrado que éste puede verse afectado por el tamaño de partícula del material. Algunos reportes mencionan que al trabajar con materiales que tienen tamaños nanométricos, se presentan fenómenos de confinamiento cuántico, es decir los electrones se encuentran en espacios muy reducidos lo cual aumenta las interacciones que existen entre ellos. Esto provoca que la energía necesaria para llevar a cabo la transferencia de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción se incremente conforme se disminuye el tamaño de partícula [69].

ANEXO 3. Métodos de síntesis

Dentro de los factores que tienen una importante influencia en las propiedades de los semiconductores, están los métodos de síntesis entre los que se pueden mencionar los métodos de química suave los cuales son: el sol-gel, coprecipitación, hidrotermal etc. Éstos métodos de síntesis permiten obtener materiales con morfologías específicas, con altas áreas superficiales y tamaños de partícula bajos además de que se obtienen materiales a bajo costo y a temperaturas relativamente bajas.

Hidrotermal

La síntesis hidrotermal se define como un método para la formación y crecimiento de cristales por reacciones químicas y cambios en la solubilidad de los reactivos dentro de un reactor donde se controla la presión y la temperatura. Este método permite la obtención de materiales en tamaños nanométricos, con una alta cristalinidad, así como la obtención de materiales sin impurezas. El método de síntesis se lleva normalmente en reactores llamados autoclaves y en tubos de teflón donde se puede controlar la temperatura la presión en la síntesis. La temperatura puede ser elevada arriba del punto de ebullición, alcanzando la presión de saturación de vapor. La temperatura que se tiene dentro del reactor es la que determina la presión que se tiene dentro del autoclave [70].

Coprecipitación

El método de precipitación es un método de química suave donde se trabaja en temperaturas menores a 500 °C que fue establecida por los químicos Jacques Livage y Jean Rouxel en 1970. Es un proceso de cristalización rápida que está determinada por la sobresaturación que ocurre en la reacción química. La relación de la concentración inicial y la solubilidad del producto final determinan las características fisicoquímicas del material sintetizado. Las condiciones que son las responsables de la síntesis por precipitación son la concentración de los reactivos, el pH del sistema, la temperatura, la velocidad

de reacción y el crecimiento de la nucleación. Valores altos de k_{ps} son el resultado de compuestos altamente insolubles lo que permite una velocidad rápida de nucleación que generan materiales con una distribución de tamaño amplia y diferentes tipos de morfología [62].

ANEXO 4 Espectro de fotoluminiscencia

En la Figura 114 se presentan los espectros de fotoluminiscencia de los oxisulfuros sintetizados, en donde es posible observar que todos los materiales presentan una banda alrededor de los 420 nm, la cual varía dependiendo del catión del oxisulfuro. La diferencia de intensidad está relacionada con la recombinación de las cargas generadas en los procesos foto-inducidos; ya que de acuerdo con varios autores [53], [57], [71], a mayor intensidad en la emisión del pico existe una mayor recombinación de las cargas lo cual se puede relacionar con la disminución de la actividad fotocatalítica.

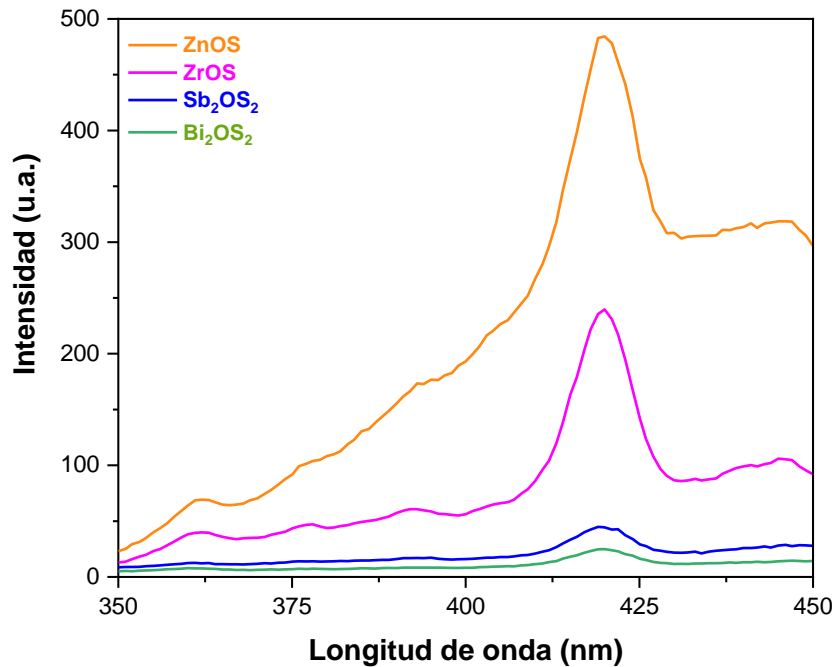


Figura. 108 Espectros de fotoluminiscencia de los catalizadores Sb₂OS₂, Bi₂OS₂, ZnOS y ZrOS

ANEXO 5. Análisis de propiedades ópticas UV-Vis

Los valores de E_g de los catalizadores Sb1, Sb2, Sb3 y Sb4 se obtuvieron mediante espectroscopía de absorción UV-Vis. En la Figura 115 podemos observar cuatro gráficos en el cual se obtuvieron diferentes valor de E_g para los catalizadores estas diferencias entre cada uno de los catalizadores puede deberse a las condiciones de síntesis empleadas para cada uno de los catalizadores. esto también se puede observar por la diferencia de color que presenta cada uno de los catalizadores en donde tenemos colores que van desde el naranja rojizo hasta el color café, lo que nos indica que las transiciones presentes en los catalizadores están dentro de la región del espectro visible.

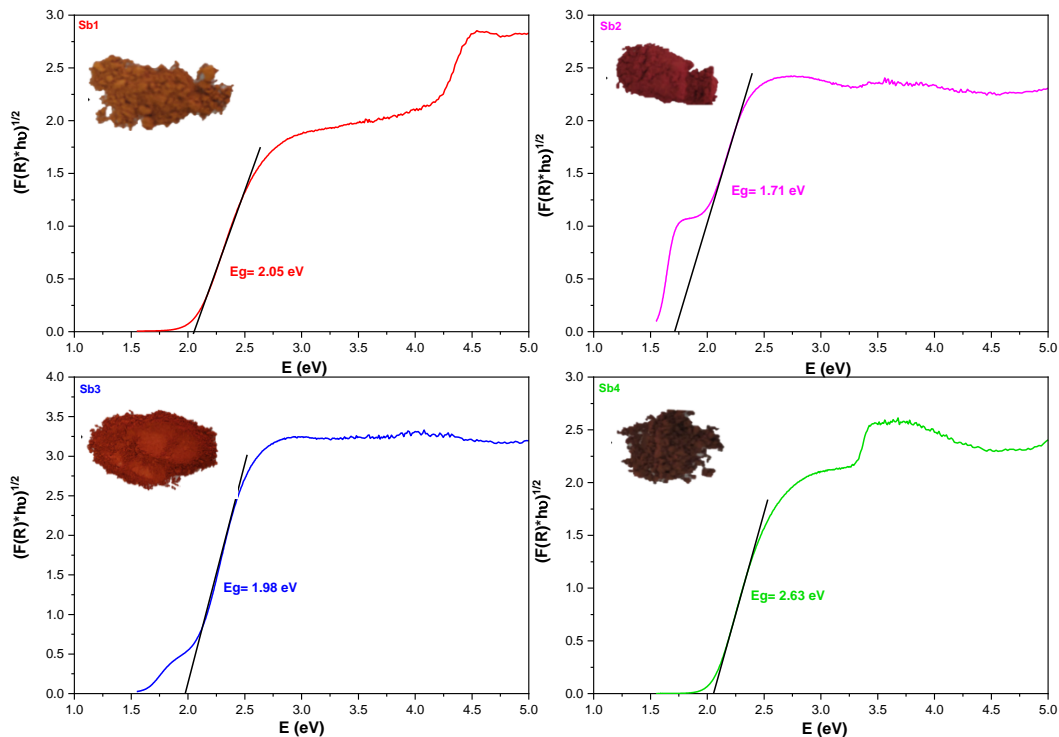


Figura. 109 Espectro UV-Vis (DRS) de los catalizadores Sb1, Sb2, Sb3 y Sb4

ANEXO 6. Difracción de rayos X Sb_2OS_2

En la Figura 116 se muestran los difractogramas obtenidos de las muestras Sb_2OS_2 , los cuales fueron preparados por el método de precipitación a diferentes condiciones. De acuerdo con los resultados observados, se detectó la presencia de varios picos correspondiente a diversas fases cristalinas en cada uno de los patrones de rayos X. Estas fases aparecieron como consecuencia de la modificación en las condiciones de la síntesis y revelaron la presencia de los precursores (Sb_2S_3 y Sb_2O_3) del oxisulfuro de Antimonio, el cual fue detectado en todos los difractogramas. Es importante resaltar que el material Sb3 es el que presenta la mayor coincidencia de reflexiones del Sb_2OS_2 cuando se compara con la tarjeta ICSD 01-080-0546. Por lo anterior, podemos concluir que el empleo de ácido acético (HOAc) y tioacetamida hidrolizada (TAA), permiten obtener el sulfuro de Antimonio como intermediario, el cual al ser acidificado se disocia, para posteriormente ser precipitado al reaccionar con tiosulfato de sodio en medio básico. Por otro lado, aun y cuando el análisis de rayos X del material Sb1 mostró la presencia del Sb_2OS_2 , las condiciones de síntesis ocasionaron también la presencia del Sb_2O_3 , lo cual se debe principalmente a que la tioacetamida no está hidrolizada, por lo que no se favorece su disociación y además por las condiciones básicas empleadas (pH 8). Asimismo, al analizar el material Sb2 se encontró la presencia de las fases Sb_2S_3 y Sb_2OS_2 , las cuales aparecieron a causa de las condiciones de síntesis utilizadas. En este caso la acidificación de la solución por la adición de HCl para disolver el cloruro de Antimonio provocó la formación del Sb_2S_3 al reaccionar con la tioacetamida hidrolizada. Sin embargo, durante la posterior reacción con el tiosulfato de sodio en medio ácido (pH 6) para formar el Sb_2OS_2 , no fue posible completar la reacción en su totalidad, lo que ocasionó que se tuviera como producto la mezcla de fases. Por último, al emplear como precursor el cloruro de Antimonio para la obtención del intermediario (Sb_2S_3), se encontró la presencia de (Sb_2O_3 y Sb_2OS_2), mediante el análisis de rayos X al material Sb4. Es decir, se formó un intermediario distinto el cual al disolverse en ácido clorhídrico y reaccionar

con el tiosulfato de sodio bajo condiciones acidas provocó la obtención de la mezcla de fases. A manera de resumen, en la Tabla 25 se presentan las fases detectadas en cada uno de los patrones de difracción de rayos X de las muestras analizadas. Asimismo, se muestran los valores obtenidos del cálculo de tamaño de cristalito de los materiales sintetizados, donde se puede observar que el material Sb3 presentó el menor tamaño de cristalito en comparación a los otros materiales. Coincidentemente, este material es el que presentó con mayor claridad la presencia del Sb_2OS_2 debido a las condiciones de síntesis empeladas.

Tabla. 25 Fases detectadas por rayos X y tamaño de cristalito

Material	Fase detectada por rayos X	Tamaño de cristalito (nm)
Sb1	Sb_2OS_2 , Sb_2O_3	56
Sb2	Sb_2OS_2 , Sb_2S_3	55
Sb3	Sb_2OS_2 , Sb_2S_3	25
Sb4	Sb_2OS_2 , Sb_2O_3	53

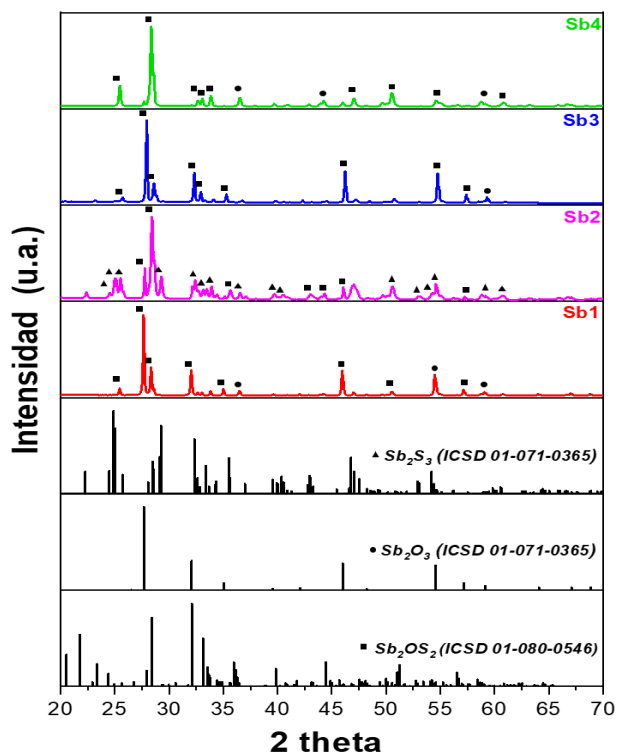


Figura. 110 Difractograma de los catalizadores Sb1, Sb2, Sb3 y Sb4

ANEXO 7. Pruebas fotocatalíticas Sb_2OS_2

En la Figura 117 se muestran las curvas obtenidas del cambio de concentración de la RhB en disolución acuosa a 5 mg/L, en función del tiempo, con un tiempo de irradiación de 180 min, en donde se utilizó como fuente de radiación una lámpara de xenón de 35W. Lo primero que se puede observar es que en los 30 min de adsorción el catalizador Sb3 logró adsorber más del 50% de la concentración inicial del colorante, seguido del catalizador Sb1, Sb4 y Sb2. En cuanto a la prueba de degradación el catalizador obtuvo el mayor porcentaje de degradación con el 98.2% seguido del catalizador Sb1 (81.4%), Sb4 (77.7%) y el Sb2 (68.2%), las diferencias en la respuesta en la prueba de degradación pueden deberse a la presencia de impurezas en los catalizadores las cuales pudieran modificar sus propiedades físicas y químicas.

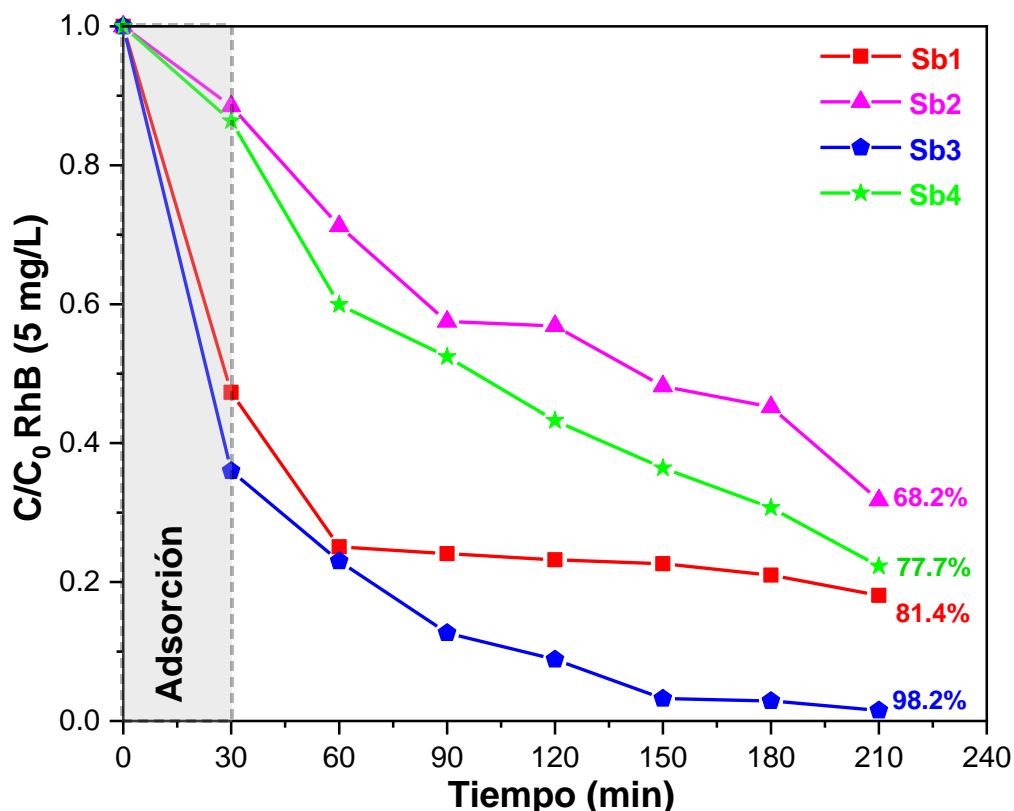


Figura. 111 Prueba de degradación RhB (5mg/L) Sb1, Sb2, Sb3 y Sb4

En la Figura 118 se muestran las curvas obtenidas del cambio de concentración de la ACE en disolución acuosa a 5 mg/L, en función del tiempo, con un tiempo de irradiación de 180 min, en donde se utilizó como fuente de radiación una lámpara de xenón de 35W. Lo primero que se puede observar es que en los 30 min de adsorción el catalizador Sb3 logró adsorber el 17% de la concentración inicial del fármaco, seguido del catalizador Sb1, Sb2 y Sb4. En cuanto a la prueba de degradación el catalizador obtuvo el mayor porcentaje de degradación con el 61.2% seguido del catalizador Sb1 (58.7%), Sb2 (49.2%) y el Sb4 (35.5%), las diferencias en la respuesta en la prueba de degradación pueden deberse a la presencia de impurezas en los catalizadores las cuales pudieran modificar sus propiedades físicas y químicas.

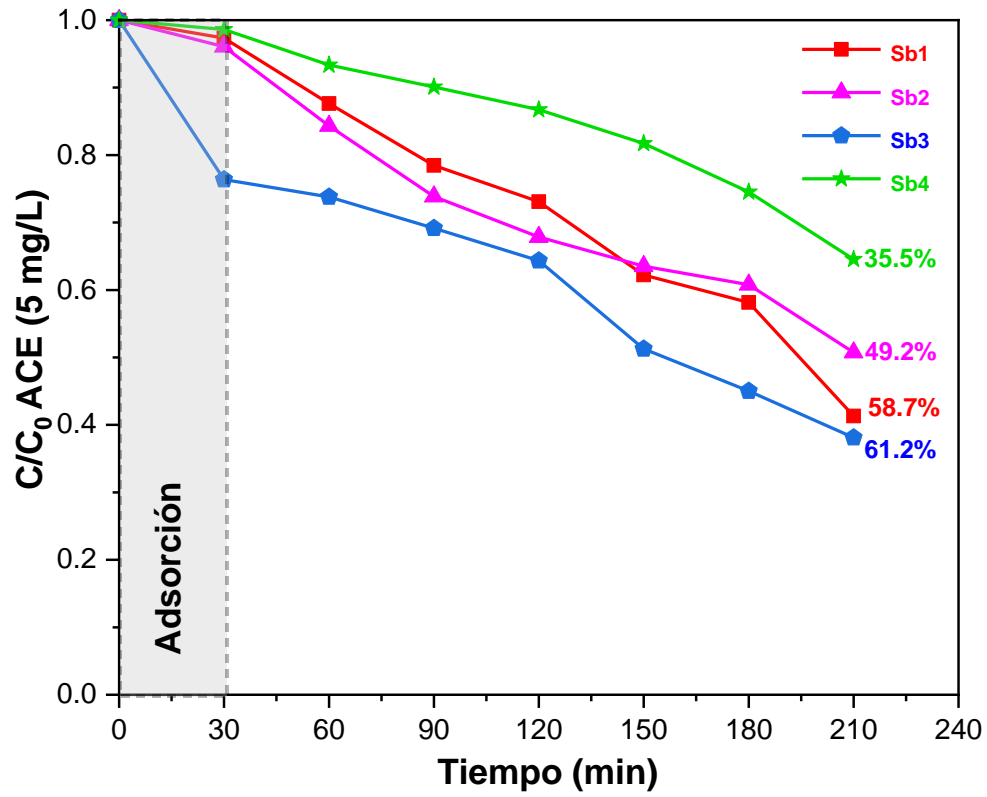


Figura. 112 Prueba de degradación ACE (5mg/L) Sb1, Sb2, Sb3 y Sb4