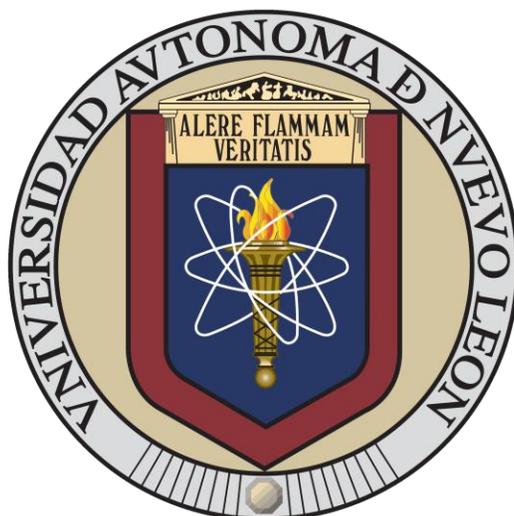


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



PREPARACIÓN DE LA HETEROUNIÓN $\text{BiVO}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ CON BiVO_4 OBTENIDO POR SOL-GEL Y SU EFECTO EN LA CONVERSIÓN FOTOCATALÍTICA DE CO_2 Y EN LA DEGRADACIÓN DE ACETAMINOFÉN

POR:

MILTON RONALDO PEREZ MAGDALENO

DIRECTORA DE TESIS:

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL

JULIO, 2025

**PREPARACIÓN DE LA HETEROUNIÓN $\text{BiVO}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ CON BiVO_4 OBTENIDO
POR SOL-GEL Y SU EFECTO EN LA CONVERSIÓN FOTOCATALÍTICA DE
 CO_2 Y EN LA DEGRADACIÓN DE ACETAMINOFÉN**

Aprobación de la tesis:

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez

Presidente

Dr. Edgar Jocsan Ruíz Ruíz

Secretario

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez

Vocal

Dr. Juan Manuel Hernández López

Suplente

Dra. María Elena Cantú Cárdenas

Subdirectora de estudios de posgrado

**PREPARACIÓN DE LA HETEROUNIÓN $\text{BiVO}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ CON BiVO_4 OBTENIDO
POR SOL-GEL Y SU EFECTO EN LA CONVERSIÓN FOTOCATALÍTICA DE
 CO_2 Y EN LA DEGRADACIÓN DE ACETAMINOFÉN**

Comité de tesis

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez

Directora de tesis

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar

Codirector de tesis

Dr. Juan Camilo Murillo Sierra

Codirector externo de tesis

Dr. Edgar Jocsan Ruíz Ruíz

Tutor 1

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez

Tutor 2

Dr. Juan Manuel Hernández López

Tutor 3

Dra. María Elena Cantú Cárdenas

Subdirectora de estudios de posgrado

DEDICATORIA

A mis padres, Armando y Virginia. Por ser el motor de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

A la secretaría de Ciencias, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por el financiamiento de la beca nacional para mis estudios con número 1387839.

A los Dres. Aracely Hernández Ramírez, Jorge Luis Guzmán Mar y Juan Camilo Murillo Sierra, por su guía y enseñanza en estos dos años de maestría.

Al Comité tutorial por sus sugerencias y aportaciones que ayudaron en la mejora de este trabajo.

Al Dr. David Contreras Perez y al Dr. Francisco Gracia Caroca, por permitirme realizar mi estancia con mucho aprendizaje en sus instituciones.

A todo el personal del Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental (LAFEAM).

A mis padres, Virginia y Armando, así como a mis hermanos, Karol, Samuel y Diego, por apoyarme en todo momento durante la maestría.

A mi novia Patricia, por hacer mis días más llevaderos y apoyarme en todo momento durante los días más pesados de la maestría.

A mis compañeros Guillermo, Abigail, Valeria y Derian, por hacer las tardes en el laboratorio más amenas.

A Andrea, por apoyarme con síntesis y experimentos del proyecto de investigación.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, por brindarme las instalaciones para poder realizar mi trabajo de investigación.

RESUMEN

Milton Ronaldo Perez Magdaleno

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: **PREPARACIÓN DE LA HETEROUNIÓN $\text{BiVO}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ CON BiVO_4 OBTENIDO POR SOL-GEL Y SU EFECTO EN LA CONVERSIÓN FOTOCATALÍTICA DE CO_2 Y EN LA DEGRADACIÓN DE ACETAMINOFÉN**

Número de páginas:

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Química y Tecnología Ambiental

Área de Estudio:

Química y tecnología ambiental.

Propósito y Método del Estudio: El propósito de este proyecto fue estudiar el efecto del método de síntesis del BiVO_4 (BVO) en las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento fotocatalítico de la heterounión $\text{BiVO}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ (BVO/ In_2O_3) en la reducción fotocatalítica de CO_2 en fase gaseosa y en la degradación del fármaco acetaminofén en fase acuosa. El semiconductor individual BiVO_4 se sintetizó por los métodos hidrotérmico (HT) y sol-gel (SG) mientras que el In_2O_3 se obtuvo por el método solvotérmico. Para la preparación de la heterounión se incorporaron distintas cantidades de BiVO_4 , previamente obtenido por uno u otro método durante la síntesis del In_2O_3 (5, 10 y 15% m/m). Los materiales sintetizados se caracterizaron por diversas técnicas, como difracción de rayos X, espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, fisisorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de fotoluminiscencia, resonancia paramagnética de electrón, desorción a temperatura programada y dispersión de luz electroforética. Así mismo, se evaluó la respuesta de fotocorriente e impedancia electroquímica de cada uno de los catalizadores. Para los experimentos de reducción de CO_2 se empleó un reactor de flujo continuo alimentado con una mezcla de CO_2/He 10% (v/v), el cual fue conectado en línea a un cromatógrafo de gases equipado con detectores de ionización de flama y conductividad térmica. Los

experimentos fotocatalíticos se llevaron a cabo iluminado el reactor con lámpara de Xe de 300 W que simula la radiación solar.

En el caso de los experimentos de degradación en medio acuoso, se degradó acetaminofén (ACP) en un reactor tipo batch usando un simulador solar. La variación de la concentración del fármaco a lo largo de 3 h de reacción se monitoreó mediante cromatografía de líquidos de alta resolución con arreglo de diodos.

Contribuciones y Conclusiones: la contribución del presente trabajo fue la síntesis del catalizador $\text{BiVO}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ para la conversión de CO_2 hacia productos de valor agregado y su aplicación en la degradación fotocatalítica de fármacos ya que dicho composito solo ha sido reportado para la degradación de colorantes, en donde la proporción de BiVO_4 en el composito varió entre 60% y 98% m/m. En relación con la conversión fotocatalítica de CO_2 , se obtuvo monóxido de carbono (CO) como producto principal. Se demostró que la incorporación de BiVO_4 (HT o SG) en el In_2O_3 para formar la heterounión incrementó el porcentaje de conversión de CO_2 comparado con los semiconductores individuales. Sin embargo, la heterounión con 15% BiVO_4 sol-gel, además de generar CO como producto principal, también generó C_3H_6 . Esto se atribuyó principalmente a la formación de la heterounión tipo esquema Z entre ambos semiconductores, lo que favoreció la separación y transferencia de portadores de carga.

En cuanto a la degradación de ACP, aunque los compositos presentaron potenciales de banda de valencia adecuados para la generación de radicales hidroxilo (2.41 V), estos se vieron limitados por las condiciones experimentales empleadas. Además, la estructura molecular de este fármaco presentó gran resistencia al ataque de las especies oxidantes debido a la estabilidad del anillo aromático. Adicionalmente, con los compositos $\text{BiVO}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ con 15% BiVO_4 SG y HT, se realizó una prueba exploratoria de degradación de tetraciclina (TCA), cuya estructura presenta anillos cíclicos más susceptibles a la ruptura de enlaces, lo que permitió la degradación completa de dicho fármaco.

El fotocatalizador $\text{BiVO}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 15% SG se considera como un material viable para la disminución de emisiones de CO_2 , utilizando la radiación solar como fuente de energía para transformar dicho gas hacia productos de valor agregado, fomentando la economía circular en la industria. Además, el composito posee propiedades que le permiten degradar fármacos, dependiendo de su estructura molecular y las condiciones de operación del proceso.

Contenido

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO 1 | 14 |
| 1 INTRODUCCIÓN | 14 |
| 1.1 MARCO TEÓRICO | 18 |
| 1.1.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA | 18 |
| 1.1.2 REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE CO ₂ | 19 |
| 1.1.3 HETEROUNIONES..... | 21 |
| 1.1.4 MÉTODOS DE SÍNTESIS | 24 |
| 1.1.5 Técnicas de caracterización..... | 25 |
| 1.2 ANTECEDENTES | 33 |
| 1.2.1 APLICACIONES DE LA HETEROUNIÓN BiVO ₄ /In ₂ O ₃ | 33 |
| 1.2.2 Otras heterouniones con el BiVO ₄ en la conversión de CO ₂ | 34 |
| 1.2.3 Heterouniones con In ₂ O ₃ en la conversión de CO ₂ | 35 |
| 1.2.4 Heterouniones con In ₂ O ₃ o BiVO ₄ en la degradación de fármacos | 36 |
| 1.3 ANÁLISIS CRÍTICO | 38 |
| 1.4 APORTACIÓN CIENTÍFICA | 39 |
| 1.5 HIPÓTESIS | 39 |
| 1.6 OBJETIVO GENERAL..... | 39 |
| 1.7 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 39 |
| Capítulo 2..... | 41 |
| 2 MATERIALES Y MÉTODOS | 41 |
| 2.1 REACTIVOS..... | 41 |
| 2.2 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES | 42 |
| 2.2.1 Síntesis hidrotérmica del BiVO ₄ | 42 |
| 2.2.2 Síntesis sol-gel del BiVO ₄ | 42 |
| 2.2.3 Síntesis de compositos BiVO ₄ /In ₂ O ₃ | 43 |
| 2.3 Preparación de los catalizadores soportados en portamuestra para la evaluación del comportamiento fotocatalítico en la reducción de CO ₂ | 43 |
| 2.4 Experimentos de reducción fotocatalítica CO ₂ | 44 |
| 2.5 Degradación fotocatalítica de acetaminofén..... | 45 |
| 2.6 Caracterización de los fotocatalizadores sintetizados..... | 46 |
| 2.6.1 Difracción de rayos X..... | 46 |
| 2.6.2 Fisisorción de nitrógeno | 46 |
| 2.6.3 Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa | 46 |

| | | |
|------------|--|----|
| 2.6.4 | Determinación de especies radicales por resonancia paramagnética electrónica | 46 |
| 2.6.5 | Microscopía electrónica de barrido – EDX | 47 |
| 2.6.6 | Desorción a temperatura programada acoplado a masas | 47 |
| 2.6.7 | Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X | 48 |
| 2.6.8 | Determinación del punto isoelectrico | 48 |
| 2.6.9 | Espectroscopía de fotoluminiscencia..... | 49 |
| 2.7 | Estudios electroquímicos | 49 |
| 2.7.1 | Respuesta de fotocorriente | 50 |
| 2.7.2 | Espectroscopía de impedancia electroquímica | 50 |
| Capítulo 3 | | 51 |
| 3 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 51 |
| 3.1 | Caracterización de los materiales | 51 |
| 3.1.1 | Difracción de rayos X..... | 51 |
| 3.1.2 | Espectroscopía UV-Vis/DRS | 55 |
| 3.1.3 | Fisisorción de nitrógeno | 56 |
| 3.1.4 | Microscopía electrónica de barrido | 58 |
| 3.1.5 | Espectroscopía de fotoemisión de rayos X..... | 60 |
| 3.1.6 | Análisis de los catalizadores por EPR..... | 67 |
| 3.1.7 | Espectroscopía de fotoluminiscencia..... | 68 |
| 3.1.8 | Caracterización electroquímica | 68 |
| 3.1.9 | Estudios de reducción fotocatalítica de CO ₂ | 77 |
| 3.1.10 | Degradación fotocatalítica de acetaminofén | 85 |
| 3.1.11 | Determinación de radicales HO• y O ₂ *- mediante EPR..... | 86 |
| 3.1.12 | Determinación del punto isoelectrico..... | 89 |
| 3.1.13 | Prueba exploratoria: degradación de tetraciclina | 91 |
| CAPÍTULO 4 | | 94 |
| 4.1 | Conclusiones..... | 94 |
| 4.2 | Recomendaciones | 95 |
| 4.3 | BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA | 96 |

Lista de tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Reactivos empleados durante el desarrollo experimental | 41 |
| Tabla 2. Tamaño de cristalito y valores de E_g de los fotocatalizadores sintetizados..... | 54 |
| Tabla 4. Resultados obtenidos a partir de los gráficos de Mott-Schottky. | 74 |
| Tabla 4. Resultados obtenidos de la tasa de producción y conversión de CO_2 de los fotocatalizadores sintetizados..... | 79 |
| Tabla 5. Punto isoelectrónico de los materiales sintetizados. | 91 |

Lista de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. Estructura química de a) acetaminofén y b) tetraciclina..... | 15 |
| Figura 2. Esquema general de la fotocatalisis heterogénea en fase acuosa..... | 19 |
| Figura 3. Ilustración esquemática de las posibles configuraciones de la molécula de CO ₂ en la superficie del fotocatalizador. La línea punteada en las moléculas indica la distorsión de su geometría lineal..... | 20 |
| Figura 4. Diagrama del movimiento de cargas en los distintos tipos de heterounión tipo a) I, b) II, c) III y d) esquema Z..... | 23 |
| Figura 5. Ilustración esquemática de la heterounión tipo esquema-Z entre BiVO ₄ e In ₂ O ₃ | 24 |
| Figura 6. Representación esquemática de la difracción de rayos X en una estructura atómica con arreglo periódico..... | 26 |
| Figura 7. Estructura química de los atrapadores de espín a) DMPO y b) POBN..... | 28 |
| Figura 6. Portamuestras donde el catalizador a estudiar es depositado..... | 44 |
| Figura 7. Reactor de flujo continuo CEL-GPRT100..... | 45 |
| Figura 10. a) Celda cilíndrica donde se coloca la muestra y b) aditamento donde se colocan las soluciones ajustadoras de pH..... | 49 |
| Figura 11. Patrones de DRX de los fotocatalizadores individuales y de los compositos modificados con BVO a) HT y b) SG..... | 52 |
| Figura 12. Estructuras cristalinas de c) BiVO ₄ monoclínico, d) In ₂ O ₃ cúbico y e) In ₂ O ₃ hexagonal | 53 |
| Figura 13. Espectros de absorción del In ₂ O ₃ y los compositos modificados con BiVO ₄ sintetizado vía a) hidrotérmica y b) sol-gel..... | 55 |
| Figura 14. Gráfico de Tauc de los fotocatalizadores incorporando a) BVO HT y b) BVO SG..... | 56 |
| Figura 15. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los fotocatalizadores incorporando a) BVO HT y b) BVO SG..... | 57 |
| Figura 16. Diagrama de distribución de poro de los fotocatalizadores incorporando a) BVO HT y b) BVO SG..... | 58 |
| Figura 17. Micrografías de los fotocatalizadores individuales a) BVO HT, b) BVO SG y c) In ₂ O ₃ . | 59 |
| Figura 18. Micrografías de los fotocatalizadores acoplados con a) 5%, b) 10% y c) 15% BVO HT y d) 5%, e) 10% y f) 15% BVO SG..... | 60 |
| Figura 19. Espectros de XPS generales de a) BVO HT, b) BVO SG, c) InO, d) BVO/InO 10% HT, e) BVO/InO 10% SG, f) BVO/InO 15% HT y g) BVO/InO 15% SG..... | 62 |
| Figura 20. Espectros de alta resolución de a) Bi 4f, b) V 2p y c) O 1s correspondientes a BVO..... | 63 |
| Figura 21. Espectros de alta resolución de a) In 3d y b) O 1s del InO..... | 64 |
| Figura 22. Espectros de alta resolución de a) In 3d, Bi 4f y V 2p correspondientes a los compositos acoplados con BVO HT y b) Bi 4f y V 2p asociados a los materiales con BVO SG. La línea punteada indica el valor de energía de enlace que corresponde al semiconductor individual..... | 65 |
| Figura 23. Espectros de alta resolución de la señal O 1s correspondiente a los compositos sintetizados..... | 66 |
| Figura 24. Espectros EPR de los fotocatalizadores sintetizados..... | 67 |
| Figura 25. Espectros de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores incorporando a) BVO HT y b) BVO SG..... | 68 |
| Figura 26. Respuesta de fotocorriente de los compositos con a) BVO SG y b) BVO HT..... | 70 |
| Figura 27. Gráficos de Nyquist de los fotocatalizadores acoplados con a) BVO SG y b) BVO HT. | 71 |
| Figura 28. Gráficos de Mott-Schottky de los fotocatalizadores a) individuales b) acoplados con BVO HT y c) acoplados con BVO SG..... | 73 |

| | |
|---|----|
| Figura 29. Diagrama de bandas de los fotocatalizadores individuales antes y después de la formación de la heterounión y mecanismo de transferencia de cargas en el composito BVO/InO 15% SG. | 76 |
| Figura 30. Evolución de la generación de CO a lo largo de 3 h de reacción de los fotocatalizadores acoplados con a) BVO HT y b) BVO SG. | 77 |
| Figura 31. Tasa de producción de CO de los fotocatalizadores acoplados con a) BVO HT y b) BVO SG y c) tasa de producción de C ₃ H ₆ | 78 |
| Figura 32. Espectro EPR de los catalizadores para la detección de radicales centrados en carbono empleando NaHCO ₃ como fuente de CO ₂ | 82 |
| Figura 33. Comparación del espectro EPR obtenido experimentalmente con el espectro simulado de PBN-CO ₂ | 83 |
| Figura 34. Perfiles de CO ₂ -TPD de los fotocatalizadores individuales y acoplados con a) BVO HT y b) BVO SG..... | 85 |
| Figura 35. Curvas de degradación de ACP empleando los fotocatalizadores sintetizados. | 86 |
| Figura 36. Espectros EPR de las especies radicalarias generadas en a) H ₂ O y b) MeOH..... | 87 |
| Figura 37. Comparación de los espectros EPR obtenidos experimentalmente con los espectros simulados de a) DMPO-OH con el composito 15% SG y b) DMPO-CH ₂ OH con el catalizador InO. | 89 |
| Figura 38. Potencial Z de los fotocatalizadores individuales sintetizados, así como los compositos con a) BVO HT y b) BVO SG. | 90 |
| Figura 39. Degradación de TC seguida por a) HPLC y b) UV-Vis. | 92 |
| Figura 40. Ilustración esquemática de la heterounión esquema Z formada entre BiVO ₄ SG e In ₂ O ₃ | 93 |

Abreviaturas y nomenclatura

ACP – Acetaminofén

BC – Banda de conducción

BV – Banda de valencia

BVO – vanadato de bismuto

BVO/InO – vanadato de bismuto/óxido de indio

CE – Contaminantes emergentes

CG – cromatógrafo de gases

DRX – difracción de rayos X

Eg – energía de banda prohibida

EDS – espectroscopía de rayos X de dispersión de energía

EPR – resonancia paramagnética electrónica

FH – fotocátalisis heterogénea

FID – detector de ionización por flama

GEI – gases de efecto invernadero

HT - hidrotérmico

HPLC-DAD – cromatógrafo de líquidos de alta resolución con arreglo de diodos

IEP – punto isoelectrico

InO – óxido de indio

MS – Mott-Schottky

PAO – procesos avanzados de oxidación

SC – semiconductor

SG – sol-gel

SEM – microscopía electrónica de barrido

TPD – desorción a temperatura programada

TCD – detector de conductividad térmica

TCA - tetraciclina

UV-Vis DRS – Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa

XPS – espectroscopia de fotoemisión de rayos X

CAPÍTULO 1

1 INTRODUCCIÓN

La creciente modernización de los países alrededor del mundo trajo como consecuencia la generación de diferentes residuos como emisiones de gases tóxicos y aguas residuales. La prolongada exposición de la sociedad a estos contaminantes ha provocado la aparición de distintas enfermedades que aquejan el bienestar del ser humano, así como el impacto a los diversos ecosistemas (1,2).

En otro contexto, cuando el planeta tierra recibe radiación solar, la superficie de éste se calienta. La radiación incidida es reemitida, sin embargo, gases como el CO₂, CH₄, NO_x o vapor de agua (también conocidos como gases de efecto invernadero, abreviados como GEI), absorben la radiación infrarroja, reteniendo el calor y aumentando la temperatura global. A este fenómeno natural se le conoce como efecto invernadero, y sin él, la temperatura que se experimenta pasaría de 14 °C a 21 °C bajo cero (3,4). Sin embargo, desde la revolución industrial, el fenómeno del efecto invernadero se ha intensificado debido a que la sociedad ha dependido principalmente de los combustibles fósiles, lo que ha provocado que el CO₂ sea el principal GEI presente en la atmósfera (5). Debido a lo anterior, el Panel Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) reportó en 2021 que la concentración de CO₂ en la atmósfera fue de 410 ppm, siendo esto un aumento del 45% comparado con la concentración reportada en la década de los 80's. La propia organización estimó que, para finales del presente siglo, de seguir la tendencia en el aumento de las emisiones de CO₂, se experimentará un incremento en la temperatura global de hasta 1.9 °C, lo que llevaría a un desbalance climático severo (6,7).

Por otro lado, la contaminación del recurso hídrico es causada por los residuos generados por los sectores industrial, doméstico, agrícola y sanitario. Dichos residuos, de carácter orgánico, inorgánico y biológico, tienen el potencial de atentar contra la salud y bienestar de la sociedad al provocar enfermedades como el cáncer (arsénico o cromo) o las ocasionadas por virus y bacterias (8,9). En los últimos años, gracias a la constante monitorización de distintos cuerpos de agua y efluentes de aguas

residuales, se han detectado diferentes contaminantes orgánicos en rangos de concentraciones de ng/L a µg/L, los cuales han sido denominados contaminantes emergentes (CE) (10,11). Dentro de las aguas residuales hospitalarias, se ha reportado la presencia de diversos contaminantes persistentes como fármacos, desinfectantes, pesticidas, entre otros (12). Dentro del grupo de los fármacos, los analgésicos no esteroideos como el acetaminofén (ACP) y los antibióticos, como la tetraciclina (TCA) son medicamentos comúnmente detectados en aguas residuales provenientes de hospitales. Por ejemplo, el acetaminofén, también conocido como paracetamol (Figura 1a), es uno de los medicamentos de venta libre más consumidos a nivel mundial debido a sus propiedades antipiréticas y antiinflamatorias. Cuando este es consumido, solo el 15% del acetaminofén es absorbido por el cuerpo humano, mientras que el remanente es excretado a través de la orina (13). Por otra parte, la TCA es uno de los antibióticos más empleados en la acuicultura y en la medicina. Al igual que el ACP, la TCA es muy poco absorbida por el organismo, por lo que gran parte del fármaco es expulsado también a través de la orina (14). Debido a la poca absorción de ambos fármacos, el ACP y la TCA son dos de los medicamentos más comúnmente detectados en aguas residuales provenientes de hospitales (15).

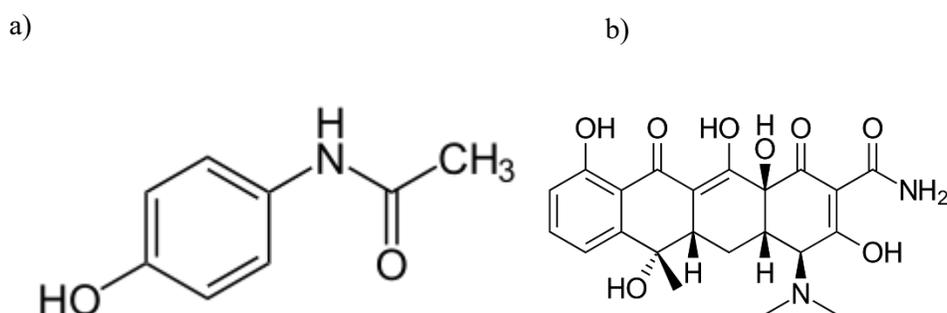


Figura 1. Estructura química de a) acetaminofén y b) tetraciclina.

Con el fin de disminuir la presencia de contaminantes emergentes en agua y el exceso de CO₂ en el aire, se han planteado diversas estrategias, como la captura y almacenamiento de CO₂, así como el

uso de materiales adsorbentes. Sin embargo, en la mayoría de los casos es alto el costo de inversión en infraestructura, reactivos y tiempo (16–18). Debido a lo anterior, en los últimos años los procesos avanzados de oxidación (PAO) comenzaron a ganar notoriedad en el abatimiento de contaminantes gracias a su alta efectividad comparada con métodos convencionales (19).

Los PAO se caracterizan por la generación *in situ* de especies altamente oxidantes como los radicales hidroxilo (HO[•]) en condiciones ambientales (temperatura ambiente y presión atmosférica), lo que permite que puedan ser aplicados para la eliminación de contaminantes presentes en suelo, agua y aire (20–22). Dentro de la amplia gama de procesos que comprenden los PAO, la fotocatalisis heterogénea (FH) destaca por emplear radiación solar como principal fuente de energía y condiciones ambientales, así como la posibilidad de remover contaminantes en fase gaseosa y acuosa (23). Adicionalmente, la FH tiene la ventaja de que entre todos los PAO es el único que además de generar especies oxidantes también puede llevar a cabo procesos reductivos (24,25).

La FH es un proceso que requiere un material semiconductor (fotocatalizador) para llevar a cabo los procesos redox bajo radiación artificial o natural. La excitación de dicho material provoca que los electrones presentes en la banda de valencia (BV), migren hacia la banda de conducción (BC), a través de una región conocida como energía de banda prohibida (E_g), generando huecos (h^+) y electrones (e^-), permitiendo producir las reacciones de oxidación y de reducción en la superficie de dicho material (26,27). No obstante, el fenómeno de recombinación de los pares e^-/h^+ afecta negativamente la eficiencia de los procesos fotocatalíticos, por lo que se ha buscado desarrollar distintas alternativas con la finalidad de suprimir dicho fenómeno, siendo la formación de heterouniones entre dos semiconductores diferentes una de las vías más efectivas (28).

En la actualidad, han sido estudiados diferentes semiconductores para los procesos ya mencionados, en donde el In_2O_3 (InO) y el BiVO_4 (BVO) destacan por sus propiedades ópticas, eléctricas, así como su estabilidad (29,30). Por otro lado, se ha reportado en la literatura que el BiVO_4 posee un potencial de 2.56 V contra el electrodo normal de hidrógeno (vs ENH) en la BV adecuado para la generación

de radicales HO[•] (H₂O/ HO[•], 2.28 V vs ENH a pH 7), sin embargo, su potencial de BC (0.21 V vs ENH) no favorece la conversión fotocatalítica de CO₂, pues se requiere de un potencial negativo para lograr reducirlo (CO₂/CO, -0.53 V vs ENH) (31,32). En cuanto al In₂O₃, se ha reportado que exhibe un potencial de BC idóneo para la reducción fotocatalítica de CO₂ (-0.82 V vs ENH), sin embargo, su potencial de BV (2.08 V) no favorece a la generación de radicales HO[•] (33). No obstante, el acoplamiento de ambos semiconductores puede superar estas y otras limitantes para su aplicación en procesos fotocatalíticos más eficientes.

Otro parámetro que influye notablemente en las propiedades de los fotocatalizadores es el método de síntesis. El método hidrotérmico ha sido ampliamente usado para la producción de materiales cristalinos empleando un recipiente cerrado y condiciones de reacción extremas (presión y temperatura) (34). Por otro lado, el método sol-gel emplea condiciones de reacción suaves formando productos a través de reacciones de hidrolisis y policondensación de los reactivos precursores, favoreciendo propiedades como la cristalinidad, área superficial y morfologías bien definidas (35).

Como se mencionó anteriormente, el BiVO₄ y el In₂O₃, de manera individual, generalmente no exhiben una buena actividad fotocatalítica para ambos procesos (oxidativo y reductivo), en parte debido al fenómeno de recombinación. Por lo anterior, el propósito del presente estudio se centró en sintetizar una heterounión acoplando los semiconductores anteriormente mencionados (BVO/InO) con la finalidad de mejorar la separación y transferencia de los portadores de carga. La preparación de la heterounión se llevó a cabo incorporando durante la síntesis del In₂O₃, tres distintas proporciones de BVO sintetizado vía sol-gel (5, 10 y 15% m/m) para posteriormente estudiar el comportamiento fotocatalítico de los compositos en la conversión de CO₂ en fase gas y en la degradación de ACP en medio acuoso. Para evaluar la influencia del método de síntesis del BiVO₄ en el comportamiento de la heterounión, se realizó también la síntesis del BiVO₄ por el método hidrotérmico con el cual se prepararon los mismos tres compositos de BVO/InO.

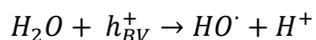
1.1 MARCO TEÓRICO

1.1.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA

La FH puede describirse como la aceleración de una fotorreacción en presencia de un catalizador. Esta se ha usado ampliamente en el “water splitting” para la generación de H₂ (hidrógeno) y en la purificación de aire y agua. No obstante, en los últimos años, el uso de semiconductores como fotocatalizadores en la FH aumentó considerablemente para la eliminación de contaminantes orgánicos o inorgánicos presentes en el medio ambiente (23). En general, el mecanismo de la FH puede ser descrito por la capacidad de un fotocatalizador para generar portadores de carga mientras es irradiado con luz, lo que da lugar a la producción de especies reactivas, necesarias para la remoción de contaminantes. La FH destaca sobre otras PAO debido a que es posible llevarla a cabo a condiciones ambientales, empleando luz solar como fuente de energía y por la posibilidad de degradar CO₂ y contaminantes orgánicos (36).

El proceso de la FH (Figura 2) implica la absorción de la radiación que incide en el fotocatalizador con una energía igual o mayor a su E_g, provocando que los electrones (e⁻) presentes en la BV se exciten y migren hacia la BC, dejando atrás deficiencias llamadas huecos (h⁺, ecuación 1). Este movimiento de cargas produce los pares electrón-hueco (e⁻/h⁺), los cuales posteriormente desencadenarán las reacciones de oxidación y reducción en la superficie del fotocatalizador (37). Cuando la fotocatalisis se realiza en medio acuoso, los e⁻ de la BC reducen, si su potencial lo permite, especies presentes en el agua como el oxígeno para formar radicales superóxido (O₂⁻, ecuación 2), mientras que los h⁺ en la BV oxidan el agua, generando los radicales HO[•], los cuales son altamente oxidantes (H₂O/HO[•], 2.28 V a pH = 7, ecuación 3) por lo que degradan contaminantes orgánicos recalcitrantes (38).





Ecuación 3

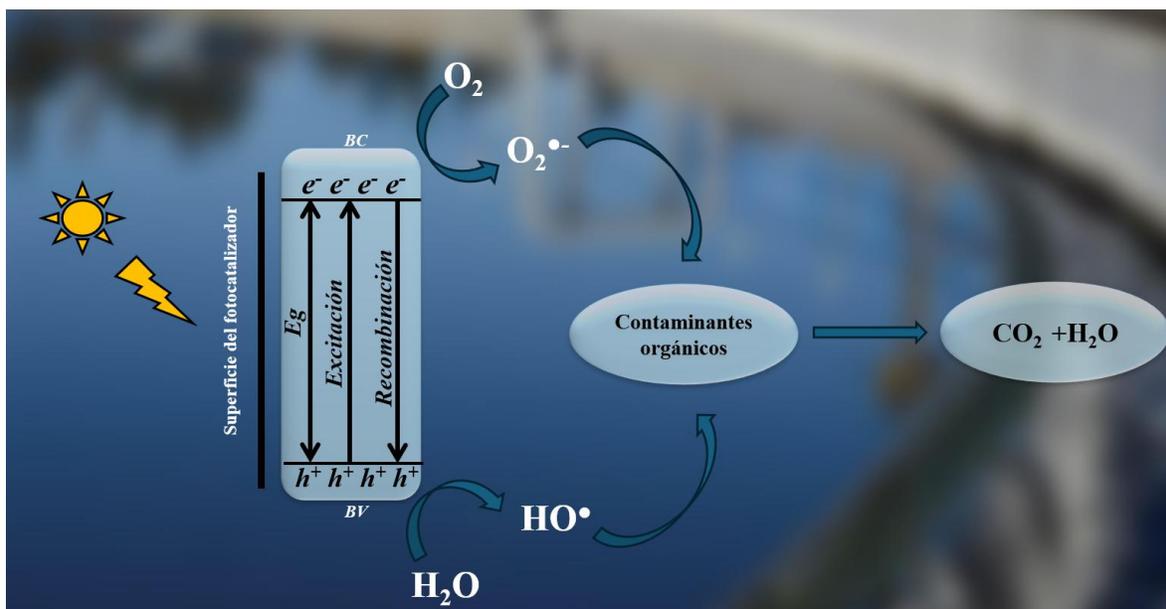


Figura 2. Esquema general de la fotocatalisis heterogenea en fase acuosa.

1.1.2 REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE CO₂

En la actualidad, los procesos como la captura y reuso de CO₂, así como su conversión a productos de valor agregado mediante reducción electroquímica o hidrogenación son muy costosos debido a las condiciones operacionales requeridas (elevada presión y temperatura, moderado consumo de energía y empleo de catalizadores activos) para transformar el CO₂ en otros productos.

La molécula de CO₂ es altamente estable debido a que se requiere una energía considerable de 750 kJ/mol para romper los dobles enlaces entre el átomo de carbono y el átomo de oxígeno en su estructura (18,39,40). Esta estabilidad implica que su captura o conversión demande procesos con elevados requerimientos energéticos. En este sentido, Koytsoumpa y colaboradores (41) analizaron diversas metodologías comerciales para la captura y almacenamiento de CO₂, donde figuran métodos patentados como el proceso KM-CDR de Mitsubishi con un gasto energético de 2.44 MJ/kg CO₂ o la captura directa de CO₂ en el aire, con un gasto promedio de 8 a 10 MJ/kg CO₂. Por otro lado, Konstantinos y colaboradores (42) remarcaron que la principal desventaja de la hidrogenación es la hidrólisis del agua para obtención de H₂, en donde una típica central térmica generadora de 300 MW

requeriría un consumo aproximado de 1.77 GW para la generación del hidrógeno necesario para convertir en otros productos el CO₂ emitido por la planta.

Las limitaciones de los métodos anteriormente mencionados pueden ser superadas aplicando la fotocatalisis heterogénea para la reducción de CO₂, perfilándose como una de las más eficientes para la disminución de emisiones de CO₂ (5). En los últimos años, la conversión fotocatalítica de CO₂ ha destacado sobre los métodos convencionales debido a que, por medio de la adsorción en la superficie del fotocatalizador, la molécula se desestabiliza mediante un cambio de su geometría lineal a una geometría similar a la de la molécula de H₂O (Figura 3) (43).

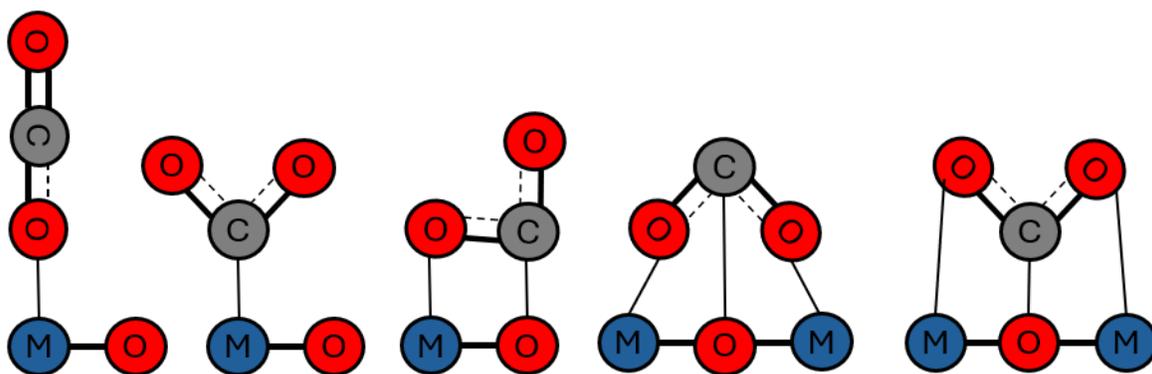
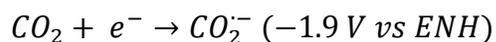


Figura 3. Ilustración esquemática de las posibles configuraciones de la molécula de CO₂ adsorbida en la superficie del fotocatalizador. La línea punteada en las moléculas indica la distorsión de su geometría lineal.

Una vez que la molécula de CO₂ se adsorbe en la superficie del catalizador, ocurre la transferencia de electrones provenientes de la BC hacia la molécula, produciendo así el radical CO₂^{•-} (ecuación 4) y desencadenando reacciones subsecuentes para generar distintos productos. Sin embargo, la generación de dicho radical no es favorable debido al elevado potencial negativo que se requiere para su formación (CO₂/ CO₂^{•-}, -1.90 V vs ENH). No obstante, la reducción de CO₂ multielectrónica asistida por protones es más favorable debido a que se requieren potenciales redox menos negativos para generar distintos productos (ecuación 5 y 6), siendo más viable desarrollar fotocatalizadores con los potenciales de BC adecuados para llevar a cabo dicha reacción (5,44).



Ecuación 4



Debido a lo anterior, es fundamental tomar en cuenta las propiedades de los fotocatalizadores para aplicarlo en la reducción fotocatalítica de CO_2 , ya que características como la morfología, tamaño de partícula, el área superficial, los potenciales de BC y BV, así como la fase cristalina, son de vital importancia para asegurar una óptima interacción de la superficie del semiconductor con la molécula de CO_2 (45).

Sin embargo, la deficiente separación espacial de los portadores de carga de los semiconductores individuales imposibilita en gran medida la transferencia multielectrónica desde la BC hasta su superficie, debido al fenómeno de recombinación de los pares e^-/h^+ . Como se mencionó anteriormente, los pares e^-/h^+ migran a la superficie del catalizador y producen las reacciones de reducción y oxidación, sin embargo, estos también pueden recombinarse y perder la energía obtenida en forma de calor, inhibiendo el proceso fotocatalítico.

Con la finalidad de aumentar la eficiencia de los catalizadores en los procesos fotocatalíticos, en los últimos años diversas alternativas han sido propuestas, como el dopaje, el diseño textural adecuado o la formación de heterouniones entre diferentes semiconductores. Entre estos, la formación de heterouniones ha destacado como la más conveniente debido a la efectividad que presenta al mejorar notablemente la actividad fotocatalítica (28).

1.1.3 HETEROUNIONES

En general, una heterounión se define como una interacción a nivel atómico entre dos semiconductores con energía de Fermi (E_F) diferentes y distintos potenciales de BC y BV. Cuando los semiconductores se encuentran en contacto, se produce una interfase debido a la difusión de los electrones desde el semiconductor con la E_F más alta a la del semiconductor con la E_F menor, provocando la formación de un campo eléctrico (46).

Por otro lado, dependiendo de la alineación de la BC y BV de los semiconductores, se pueden formar distintos tipos de heterouniones, como la tipo I, II, III o esquema Z (Figura 4). En la heterounión tipo I (Figura 4a), el SC I cuenta con una BC más negativa y una BV más positiva que la BV y la BC del SC II. En este tipo de heterounión, la acumulación de cargas ocurre en el mismo semiconductor (SC II), el cual tiene los menores potenciales redox, provocando una disminución notable en la capacidad óxido-reducción y que el fenómeno de recombinación no sea suprimido de manera adecuada. En cuanto a la heterounión tipo II (Figura 4b), la BC del SC I es más negativa que la BC del SC II, mientras que la BV del SC I es menos positiva que la BV del SC II. En esta heterounión, la acumulación de los portadores de carga ocurre en semiconductores diferentes, favoreciendo su separación espacial y suprimiendo la recombinación de los pares e^-/h^+ . Sin embargo, la habilidad redox de la heterounión se ve comprometida debido a que la acumulación de electrones ocurre en la BC menos negativa, mientras que los huecos se acumulan en la BV menos positiva. Por otra parte, en la heterounión tipo III (Figura 4c), las bandas de ambos semiconductores se encuentran tan separadas, que la transferencia de los portadores de carga entre los semiconductores es muy difícil. De las heterouniones antes mencionadas, la heterounión tipo II mejora la separación espacial de los portadores de carga, sin embargo, la capacidad reductiva se puede ver afectada (47).

Por otra parte, dependiendo de la dirección del campo eléctrico se puede formar otro tipo de heterounión llamada esquema-Z. La formación de dicha heterounión es similar a la heterounión tipo II, pero el mecanismo de migración de los portadores de carga difiere, ya que el movimiento de las cargas se asemeja a la letra “Z” (Figura 4d). Cuando los pares e^-/h^+ se producen a través de la excitación de la luz, los electrones de la BV del SC II migran hacia la BC, generando h^+ . Después, los e^- de la BC del SC II se recombinan con los h^+ del SC I, provocando que los e^- fotogenerados del SC I se acumulen en su BC evitando la recombinación. En este sentido, la acumulación de e^- ocurre en la BC con el potencial más negativo, mientras que los h^+ se acumulan en la BV con el potencial

más positivo, minimizando notablemente el fenómeno de recombinación y mejorando la capacidad óxido-reductiva de la heterounión (47,48).

Sin embargo, la dirección del campo eléctrico que se forma en la interfaz de los semiconductores acoplados que forman una heterounión define finalmente la capacidad y el mecanismo de los portadores de carga (46).

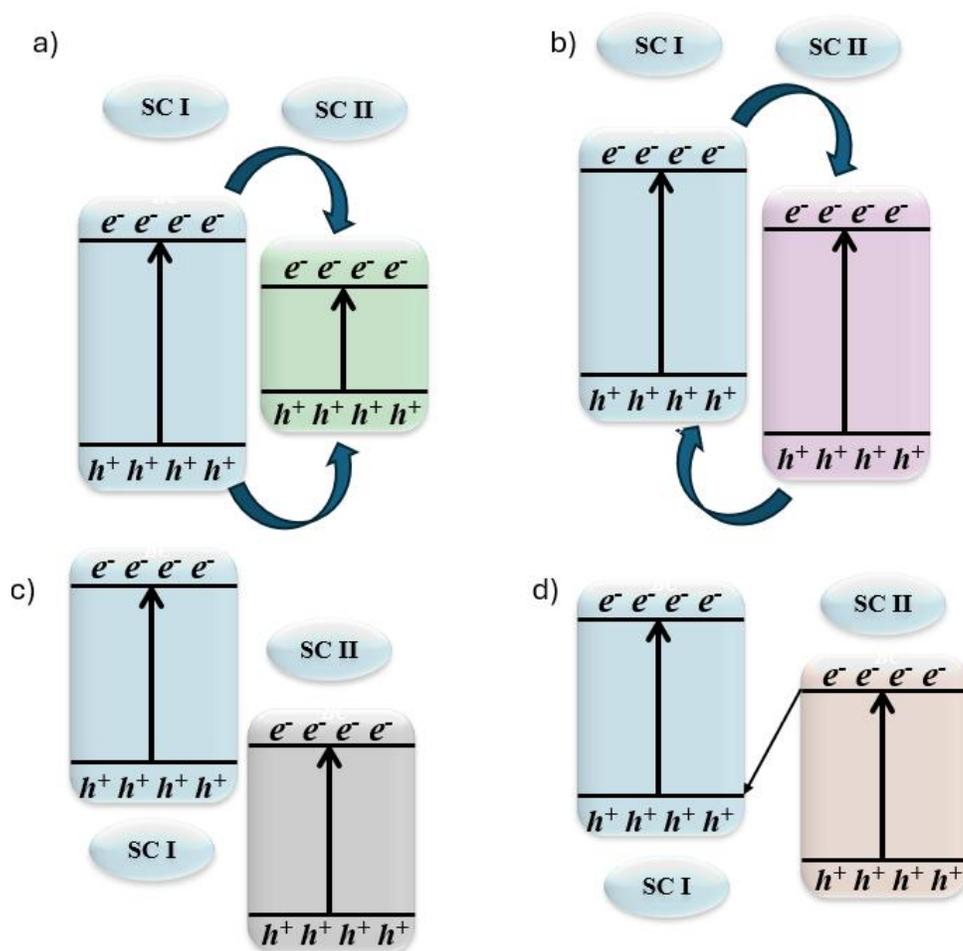


Figura 4. Diagrama del movimiento de cargas en los distintos tipos de heterounión tipo a) I, b) II, c) III y d) esquema Z.

En este contexto, el BiVO_4 que cristaliza en tres distintas fases: tetragonal, ortorrómbica y monoclinica ha sido utilizado como fotocatalizador, sin embargo, la fase monoclinica ha demostrado mejor actividad en la región visible del espectro debido a su E_g de 2.4 eV (29). Por otro lado, el In_2O_3 cristaliza en la fase cúbica y hexagonal, siendo esta última la más eficiente en procesos fotocatalíticos

en la región visible (30). De acuerdo con los valores de E_{BC} , E_{BV} y E_g teóricos de estos dos semiconductores, la combinación de éstos podría dar lugar a una heterounión de tipo II o tipo esquema Z, como se muestra en la Figura 5. De este modo, se podrían aprovechar las características de este tipo de heterouniones y favorecer las reacciones de reducción de CO_2 , así como las de oxidación de contaminantes emergentes.

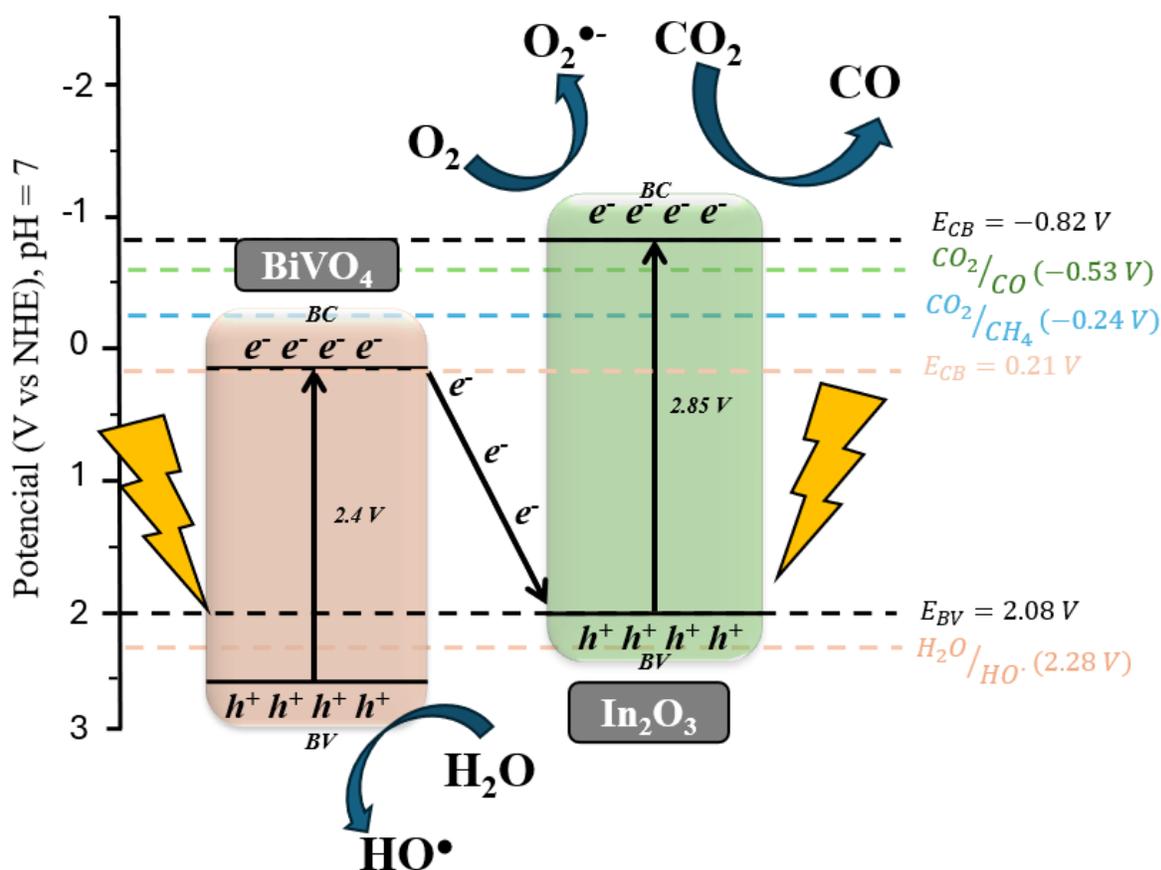


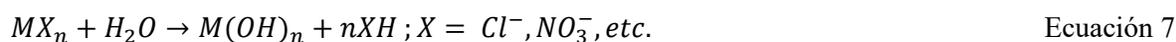
Figura 5. Ilustración esquemática de la heterounión tipo esquema-Z entre BiVO_4 e In_2O_3 .

1.1.4 MÉTODOS DE SÍNTESIS

En las últimas décadas, la metodología de síntesis de los fotocatalizadores ha sido fundamental para producir materiales con mejores propiedades para sus aplicaciones en la eliminación de los contaminantes en el medio ambiente. Los fotocatalizadores pueden ser sintetizados mediante distintos métodos, como el proceso sol-gel (SG), el hidrotérmico (HT), solvotérmico o mediante microondas, entre otros (49). Específicamente, los métodos hidrotérmicos y sol-gel, son aquellos que destacan como los más empleados para la producción de dichos materiales, esto por la sencillez que presentan

para llevarlas a cabo, así como la generación de productos que exhiben buenas propiedades físicas y químicas. En general, la síntesis hidrotérmica o solvotérmica se lleva a cabo en un reactor autoclave, en el cual los reactivos precursores son sometidos a condiciones de temperatura y presión elevadas en medio acuoso (hidrotérmico) o no acuoso (solvotérmico) (50). Este método de síntesis permite la obtención de materiales de alta cristalinidad, buena distribución de tamaño de partícula y alta pureza, modificando parámetros experimentales como la temperatura, tiempo de reacción, pH, entre otros (51).

Por otra parte, la síntesis de materiales vía sol-gel ha destacado sobre otras metodologías por su capacidad de producir materiales de alta pureza con buenas propiedades texturales y morfológicas al modificar parámetros como la concentración y naturaleza de los reactivos, pH, temperatura o solventes. En general, este proceso de síntesis implica la formación de los productos finales a través de distintas reacciones químicas irreversibles (35). Este proceso implica la formación de un sol (partículas suspendidas en solución) a través de la hidrólisis y posterior policondensación de los precursores (ecuaciones 7 y 8), los cuales pueden ser alcóxidos o sales metálicas. Estas reacciones dan como resultado un aumento en la viscosidad del medio de reacción, dando como resultado la formación de una estructura porosa donde el agua se encuentra ocluida, denominada gel (52). Obtenido el gel, el producto se seca, se lava y se calcina para obtener un sólido fino puro.



1.1.5 Técnicas de caracterización

1.1.5.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización de materiales ampliamente utilizada para la determinación de estructura cristalina de éstos y su fundamento se basa en la interacción de la radiación con la materia. Cuando un haz de rayos X interactúa con una estructura de átomos ordenada

en el espacio, ocurre la dispersión de una parte del haz hacia una dirección diferente a la inicial, produciendo el fenómeno de difracción. El ángulo de incidencia del haz con respecto a la estructura cristalina que da como resultado dicho fenómeno se conoce como ángulo θ (Figura 6).

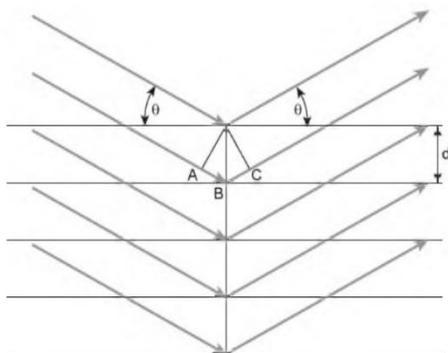


Figura 6. Representación esquemática de la difracción de rayos X en una estructura atómica con arreglo periódico.

Bragg dio una interpretación geométrica a la difracción de rayos X (interferencias constructivas) a través de la estructura atómica ordenada periódicamente a través de una ecuación (ecuación 10):

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Ecuación 9

Donde:

n = es el orden de difracción

λ = es la longitud de onda del haz incidente (nm)

d = es la distancia entre los planos reticulares de la red (nm)

θ = es el ángulo del haz difractado

Para la caracterización cristaloquímica de los materiales sintetizados, se empleó el difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D2-phaser con un ánodo de Cu ($\text{Cu } K\alpha \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) como fuente de radiación, en un rango de 2θ de 5° a 90° (53).

1.1.5.2 Fisisorción de nitrógeno

Para el estudio de las propiedades texturales de los materiales, como el área superficial y la porosidad, se emplea la técnica de fisisorción de nitrógeno. Esta se basa en la adsorción física y posterior desorción de un gas inerte (nitrógeno) en las cavidades de la superficie de un material poroso, en donde las principales fuerzas intermoleculares que actúan entre el gas y el sólido son las fuerzas de Van der Waals o las interacciones dipolo-dipolo. La adsorción del gas da lugar a diferentes tipos de isothermas, generadas a partir de la cantidad de adsorbato (gas que se adsorbe) en el adsorbente (material sólido en el que el gas se adsorbe) en función de la presión parcial a temperatura constante (54). A partir de las isothermas se realiza el cálculo del área superficial mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), así como el análisis de la porosidad empleando el método Barret-Joyner-Halenda (BJH). Asimismo, la IUPAC estableció una clasificación en donde, de acuerdo con el rango de tamaño, los poros pueden clasificarse como microporoso (menor a 2 nm), mesoporoso (entre 2 a 50 nm) y macroporoso (mayor a 50 nm) (55).

1.1.5.3 Espectroscopía de reflectancia difusa

La espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa es una técnica que permite estudiar la absorción de la luz incidente por un material. Cuando la radiación electromagnética incide sobre un sólido, ocurren diversos fenómenos, como la absorción, la reflexión o la dispersión. Cuando la luz es reflejada en el mismo ángulo, pero en sentido opuesto, se denomina reflectancia especular. Por otro lado, cuando la luz es dispersada en todas direcciones, se conoce como reflectancia difusa. Este último fenómeno permite obtener un espectro en función del porcentaje de reflectancia a diferentes longitudes de onda (53,56). Adicionalmente, empleando la función de Kubelka-Munk $((F(R_{\infty})/hv)^{\frac{1}{n}})$ a partir de un gráfico de Tauc es posible determinar el valor de E_g de materiales semiconductores (57).

1.1.5.4 Determinación de especies radicales por resonancia paramagnética de electrón

La resonancia paramagnética electrónica (EPR) se basa en la resonancia del espín provocado por la interacción de frecuencias de microondas de 9.5 GHz con una muestra que contiene centros

paramagnéticos en presencia de un campo magnético (58,59), generando un espectro en donde la intensidad de la señal obtenida dependerá de la cantidad de los centros paramagnéticos que contenga la muestra (60). En fotocatalisis, el uso de EPR es fundamental debido a que es capaz de evaluar la presencia de vacancias o defectos en los sólidos debido a que éstos permiten la formación de especies con electrones desapareados, permite analizar la transferencia de electrones antes y después de iluminar un fotocatalizador mediante la disminución de los electrones desapareados (61). Asimismo, permite la detección de especies radicalarias centrados en carbono, oxígeno y azufre, como los radicales HO^\bullet y O_2^\bullet , empleando especies denominadas “atrapadores de espín”, como el 5,5-dimetil-1-pirrolina N-óxido (Figura 7a, abreviado como DMPO) o el α -(4-piridil-1-óxido)-N-tert-butilnitrona (Figura 7b, POBN), los cuales forman especies estables con los radicales anteriormente mencionados con mayor tiempo de vida media (aducto) (62).

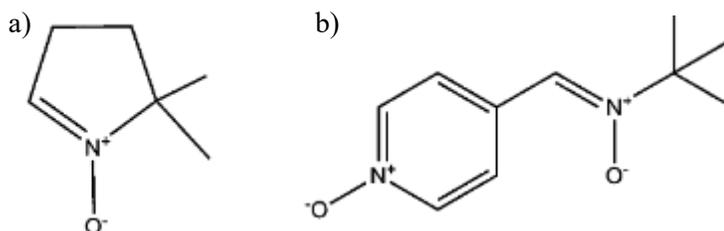


Figura 7. Estructura química de los atrapadores de espín a) DMPO y b) POBN.

1.1.5.5 Microscopía electrónica de barrido – EDX

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite realizar análisis morfológico superficial. Para la formación de imágenes, se emplea un haz de electrones, el cual, al interactuar con la superficie de la muestra, se producen diferentes tipos de señales que dan como resultado la información topográfica del sólido (63). Si el microscopio está acoplado a un detector de espectroscopía de energía dispersiva (EDX), permite la determinación semicuantitativa de la composición química de la muestra el cual detecta los fotones de rayos X emitidos por la interacción del haz de electrones con la superficie del sólido. La cuantificación de un átomo en específico dependerá de la intensidad con la que el fotón de rayos X sea emitido desde su superficie (64).

1.1.5.6 Desorción a temperatura programada acoplado a espectrometría de masas

La desorción a temperatura programada (TPD) es una técnica que permite medir la capacidad de adsorción de un sólido con un determinado gas, así como los parámetros cinéticos y termodinámicos de dicho proceso. Esta técnica consiste en la saturación de la superficie del sólido haciendo pasar un flujo del gas a analizar a determinada temperatura por un periodo de tiempo. Posteriormente, el espectrómetro de masas comienza a detectar los productos desorbidos de la superficie de la muestra en función de su relación masa/carga (m/z) a medida que la temperatura va incrementando (53,65).

1.1.5.7 Espectroscopía de fotoemisión de rayos X

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) es una técnica que permite obtener información acerca del ambiente químico (como los estados de oxidación o átomos colindantes) de los elementos presentes en una muestra de manera superficial. El fundamento del XPS se basa en el efecto fotoeléctrico, en donde, en general, cuando el fotón proveniente de la fuente de rayos X interacciona con un electrón de un orbital atómico, éste le cede toda su energía y provoca la emisión de un fotoelectrón. El fotoelectrón abandona la superficie con una energía cinética equivalente a la diferencia entre el fotón y la energía de enlace. Dicho fenómeno se conoce como la fotoemisión, y para que ocurra, los fotones deben de tener una energía mayor a la energía de enlace de los electrones de un átomo (66). Por ejemplo, las energías de enlace en un átomo aumentan a medida que el estado de oxidación incrementa, mientras que, si un átomo se reduce, la energía de enlace disminuye. Debido a lo anterior, la técnica de XPS es parte fundamental de la caracterización de diversos materiales, pues provee información acerca de la composición superficial de la muestra y los ambientes químicos de los átomos que la componen (67). Cuando se analiza una muestra por XPS, se mide la energía cinética de los electrones fotoemitidos y se asocia con la energía de

enlace de los electrones, generando así un espectro con la energía de enlace en la abscisa. La posición exacta de un estado electrónico de un átomo dependerá de su ambiente químico (68).

1.1.5.8 Determinación del punto isoeléctrico

La dispersión de luz electroforética es una técnica que permite la medición del potencial Z el cual describe el comportamiento de las cargas en la interfase de un sistema sólido-líquido en función de la variación del pH. El comportamiento de las cargas en la interfase sólido-líquido se explica mediante la doble capa eléctrica, en donde la superficie de un sólido adquiere una carga cuando está en contacto con una solución acuosa. La variación de la carga superficial del sólido ocurre mientras el pH de la solución acuosa aumenta o disminuye, sin embargo, cada sólido tiene un determinado valor de pH en el que la carga superficial es igual a 0. Dicho valor es conocido como el punto isoeléctrico, en donde, a valores de pH mayores a este punto, prevalecen en la superficie del sólido cargas negativas, mientras que a valores de pH menores a dicho punto prevalecen las positivas. Este valor es fundamental para relacionar la degradación fotocatalítica de especies orgánicas en agua empleando el diagrama de especiación química de determinado contaminante, ya que la interacción depende de su pKa y el punto isoeléctrico del fotocatalizador (69).

1.1.5.9 Espectroscopía de fotoluminiscencia

La espectroscopía de luminiscencia es una técnica de caracterización de materiales que se basa en la excitación de un sólido cuando este es expuesto a la radiación electromagnética. Cuando a la muestra se le incide una fuente de energía de cierta longitud de onda, los electrones llegan al estado excitado, los cuales solo son estables por un tiempo en el orden de nanosegundos. Como consecuencia, los átomos que componen la muestra vuelven a su estado fundamental emitiendo la energía obtenida como emisión de fotones (53).

En fotocatalisis, esta técnica permite obtener información acerca de la velocidad (o tasa) de recombinación de los pares e^-/h^+ en los materiales semiconductores, ya que la intensidad del pico en el espectro de fotoluminiscencia se asocia a la recombinación de los pares fotogenerados, en donde la intensidad del pico es proporcional a la tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ (55).

1.1.5.10 Estudios electroquímicos

1.1.5.10.1 Respuesta de fotocorriente

Los valores de respuesta de fotocorriente obtenidos durante las mediciones cronoamperométricas generalmente son empleados para estudiar el grado de separación de los portadores de carga de los fotocatalizadores aplicando un potencial fijo con la finalidad de medir la intensidad de corriente en el sistema. Dicho experimento se realiza empleando una solución electrolítica y una lámpara que emite radiación UV-Vis con la energía suficiente para producir la generación de los pares electrón-hueco en el semiconductor a analizar (70).

1.1.5.10.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) consiste en la determinación de la impedancia total (Z) en la interfase entre el electrodo de trabajo y la solución electrolítica, en donde se aplica un voltaje (55). Las mediciones en EIS se realizan aplicando una pequeña perturbación eléctrica a un sistema electroquímico para posteriormente medir su respuesta eléctrica y así elucidar el circuito al que equivale. Dicho circuito se compone de distintas resistencias:

una resistencia R_{Ω} : proveniente de la disolución que se encuentra entre los electrodos.

Resistencia: R_{ct} correspondiente a la cinética de la transferencia de electrones.

Resistencia Z_w : adjudicada a la velocidad de transporte de masa.

Además, la doble capa eléctrica (DCE) actúa como un condensador C_d , donde las especies involucradas en las reacciones de oxidación y reducción transfieren electrones hacia el electrodo, produciendo una corriente, la cual equivale a las resistencias anteriormente mencionadas. La

medición de la impedancia permite la obtención de los valores de las resistencias ya comentadas, esto mediante el gráfico de Nyquist (53).

Por otro lado, además de proporcionar información acerca de los procesos de transferencia y resistencia de los portadores de carga, la impedancia electroquímica también permite generar la gráfica de Mott-Schottky (MS), a partir de las cuales se puede obtener valor del potencial de banda plana (V_{fb}) así como la densidad de portadores de carga a partir de la ecuación 10:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{eN_d\epsilon_0\epsilon A^2} \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde C corresponde a la capacitancia, e es a la carga elemental, ϵ indica la constante dieléctrica mientras que ϵ_0 es la permitividad eléctrica, k es la constante de Boltzmann, V es el voltaje aplicado, V_{fb} es el potencial de banda plana, el cual se obtiene a partir del intercepto de la pendiente en el eje X del gráfico que se construye a partir del inverso del cuadrado de la capacitancia (eje X) vs la ventana de potencial aplicado (eje Y). N_d es una variable que indica la densidad de los portadores de carga, la cual es inversamente proporcional a la pendiente obtenida (71–73). Asimismo, es posible determinar la naturaleza del semiconductor (tipo *n* o tipo *p*) dependiendo del signo de la variable N. Si es positiva, indica que el material es un semiconductor tipo *n*, en donde el nivel de Fermi se encuentra 0.1 V por debajo de la BC por lo cual predominan las cargas de los electrones, mientras que, si es negativa, corresponderá a un semiconductor tipo *p*, donde el nivel de Fermi se encuentra 0.1 V por encima de la BV, y, por lo tanto, los huecos son las cargas que predominan (74).

1.2 ANTECEDENTES

1.2.1 APLICACIONES DE LA HETEROUNIÓN $\text{BiVO}_4/\text{In}_2\text{O}_3$

Se han publicado pocos trabajos relacionados con la síntesis del catalizador $\text{BiVO}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ como el de Mohamed y colaboradores (75) en el cual sintetizaron por el método hidrotérmico nanoesferas de la heterounión $\text{Pt-In}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$ con una proporción de Pt y de In_2O_3 de 2%. Determinaron el valor de la E_g de la heterounión sin modificar y modificada con Pt, estimando valores 2.30 y 2.23 eV respectivamente. Además, evaluaron su actividad fotocatalítica en la degradación de verde malaquita variando la cantidad de fotocatalizador de 0.4 a 2.0 g/L. Se observó que usando 0.8 g/L se logró el 100% de degradación del colorante, mientras que con el BiVO_4 individual y el $\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$ sin la adición de Pt se obtuvieron porcentajes de degradación de 38 y 81% respectivamente empleando 1 g/L de catalizador. Sin embargo, en este trabajo no se evaluó la mineralización de la solución del contaminante.

Por otro lado, Helal y colaboradores (76) sintetizaron BiVO_4 mediante el método de precipitación, para formar la heterounión $\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$ por el método de impregnación variando la proporción de In_2O_3 (20, 40, 60 y 80% respecto al BVO) con la finalidad de evaluar su comportamiento en la degradación de azul de metileno. De acuerdo con las propiedades ópticas de las heterouniones sintetizadas, se obtuvieron valores de E_g de 2.30 a 2.39 eV mientras que para el BVO y el InO fueron 2.27 y 2.60 eV respectivamente. Por otro lado, mediante el gráfico de Mott-Schottky, se determinó que los semiconductores individuales son de tipo *n*. Además, se calcularon los potenciales de la BC y BV para ambos semiconductores, obteniéndose 0.40 V en la BC y de 2.67 V en la BV para el BVO, mientras que se obtuvieron valores de BC y BV de -0.53 V y 2.07 V respectivamente, para el InO. Estos valores de potencial permitieron un acomodo de niveles de energía que dieron lugar a una heterounión tipo II, la cual favoreció la separación espacial y la transferencia de los portadores de carga. Respecto al comportamiento fotocatalítico en la degradación de azul de metileno, se logró el

mayor porcentaje de degradación (89%) con la proporción de 40% m/m $\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$. Sin embargo, tampoco se evaluó el grado de mineralización del azul de metileno durante la reacción.

1.2.2 Otras heterouniones con el BiVO_4 en la conversión de CO_2

De acuerdo con la búsqueda realizada en la literatura actual, no se han encontrado reportes de la aplicación de la heterounión $\text{BiVO}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ en la conversión fotocatalítica de CO_2 , pero si se ha reportado para este fin el uso del BiVO_4 en la formación de heterouniones con otros semiconductores. Por ejemplo, Han y colaboradores (77), sintetizaron por el método hidrotérmico la heterounión $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{BiVO}_4$, variando la cantidad de ZnIn_2S_4 de 0.02, 0.1 y 0.3% (m/m) respecto al BVO. La formación de la heterounión mejoró notablemente la absorción de la luz visible y se observó un incremento del área superficial con respecto a los semiconductores individuales. En relación con la actividad fotocatalítica, las pruebas de reducción de CO_2 en fase gas se llevaron a cabo en un reactor de flujo continuo en presencia de H_2O como agente reductor bajo luz visible. El composito con 10% $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{BiVO}_4$ fue el que exhibió una mayor producción de CO y CH_4 , obteniendo $4.75 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ y $3.9 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, respectivamente. Sin embargo, el BiVO_4 individual no fue capaz de reducir al CO_2 debido a que el potencial de su BC fue de 0.00 V, mientras que el ZnIn_2S_4 aunque tiene el potencial de la BC de -0.98 V, presentó una pobre conversión de CO_2 debido al fenómeno de recombinación de los pares e^-/h^+ , obteniendo $0.53 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de CO .

También se reportó el uso del BiVO_4 en una heterounión sintetizada por Lu y colaboradores (78). Los autores sintetizaron por el método hidrotermal el composito $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ a proporciones de 40, 50 y 60% (m/m) de $\text{g-C}_3\text{N}_4$. En cuanto a las propiedades ópticas, se obtuvieron valores de E_g de los semiconductores individuales de 2.76 eV para el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y 2.48 eV para el BVO. Por otra parte, los valores de E_g de los compositos sintetizados se encontraron dentro del intervalo de las E_g de los semiconductores individuales. Las pruebas de reducción de CO_2 se realizaron en un reactor de flujo continuo bajo luz visible. El catalizador con proporción 50% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ fue el que mostró mayor producción de CO y CH_4 , con rendimientos de $31 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ y $26 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, respectivamente. No

obstante, el BiVO_4 no fue capaz de convertir el CO_2 a otros productos debido a que su BC (-0.06 V) no es lo suficientemente negativa, mientras que el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ logró producir $7.14 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de CO y $5.76 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de CH_4 debido a que su potencial de BC es de -1.33 V. La baja producción comparada con la heterounión se debe principalmente al fenómeno de recombinación.

1.2.3 Heterouniones con In_2O_3 en la conversión de CO_2

En cuanto al In_2O_3 , se han reportado diversas aplicaciones de dicho semiconductor para la formación de heterouniones con otros semiconductores en la conversión de CO_2 . Chico-Vecino y colaboradores (79), sintetizaron por el método hidrotérmico la heterounión tipo esquema-Z $\text{WO}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ variando la proporción de WO_3 en 5, 10 y 15% (m/m). En relación con las propiedades ópticas de los compositos, se observó un incremento en el valor de la E_g cuando se acoplaron ambos semiconductores con respecto a los individuales, pasando el potencial del In_2O_3 de 2.85 eV a 2.99 eV en el composito $\text{WO}_3/\text{In}_2\text{O}_3$. Por otra parte, se determinó el potencial de la BC de los materiales sintetizados, obteniendo valores de -1.29 V para la BC del In_2O_3 individual, mientras que el composito $\text{WO}_{3(15\%)}/\text{In}_2\text{O}_3$ mostró el mayor potencial negativo de la BC con un valor de -1.43 V debido a la formación de la heterounión. La conversión de CO_2 se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo en presencia de luz visible. En este sentido, la heterounión $\text{WO}_{3(15\%)}/\text{In}_2\text{O}_3$ produjo $15.6 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ de C_3H_6 (propileno), $2.3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ de CH_4 y $37 \text{mmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ de CO, mientras que los semiconductores individuales no tuvieron la capacidad de reducir el CO_2 . Esto se adjudicó a la mejora de la separación de los portadores de carga debido a la formación de la heterounión, la cual mitigó el fenómeno de recombinación, permitiendo una mayor acumulación de electrones en la BC del In_2O_3 .

Por otro lado, Yan y colaboradores (80) sintetizaron mediante el método solvotermal heteroestructuras core-shell de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ variando las proporciones de In_2O_3 (0.6, 1.2, 1.8 y 2.4). De acuerdo con lo reportado, la E_g de todos los materiales varió entre 2.1 y 2.8 eV. Adicionalmente, se calcularon los valores de potencial de las BC y BV de los materiales sintetizados, obteniendo -0.62 V (BC) y 2.18 V (BV) para el In_2O_3 y -0.74 V (BC) y 1.26 V (BV) para el In_2S_3 . En cuanto a la

reducción de CO_2 , la cual se realizó en un reactor de flujo continuo bajo luz visible, el material con la proporción 1.2- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$, produjo una mayor cantidad de CO y CH_4 obteniendo $2.59 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ y $14.3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$, respectivamente. Sin embargo, no se comparó la generación de productos de valor agregado con los semiconductores individuales sin modificar.

1.2.4 Heterouniones con In_2O_3 o BiVO_4 en la degradación de fármacos

Thi Dieu Cam y colaboradores (81) sintetizaron la heterounión $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ por el método hidrotérmico, variando la proporción de MnFe_2O_4 en 25, 30 y 35%. De acuerdo con la caracterización de los materiales llevada a cabo, se reportó la E_g de los materiales individuales, siendo 1.86 y 2.46 eV para el MnFe_2O_4 y el BiVO_4 , respectivamente. Por otra parte, se realizaron los gráficos de Mott Schottky para obtener los valores de potencial de sus respectivas BC. El BiVO_4 presentó E_{BC} de 0.31 V, mientras que para el MnFe_2O_4 fue de -0.41 V. Con estos valores de potencial y la E_g obtenida de cada semiconductor, se obtuvieron los valores de E_{BV} , obteniendo 1.45 V para MnFe_2O_4 y 2.77 V para BiVO_4 . De acuerdo con los valores de potenciales, se propuso el mecanismo de la heterounión tipo esquema-Z. Para evaluar la actividad fotocatalítica de la heterounión, se degradó una solución 10 mg/L de tetraciclina (400 mL), empleando 0.1 g de catalizador. El material 30% (m/m) $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ degradó el 90% de tetraciclina, comparado con los semiconductores individuales, los cuales degradaron solo el 15% (MnFe_2O_4) y 30% (BiVO_4) en dos horas. Estos resultados indicaron la mejoría en la actividad fotocatalítica al formar una heterounión entre ambos semiconductores, ya que la recombinación de los pares e^-/h^+ disminuye notablemente debido al incremento de la separación espacial.

Por otro lado, Pan y colaboradores (82) sintetizaron la heterounión tipo esquema-Z $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Bi}_4\text{O}_7$ mediante el método de calcinación variando la proporción másica del Bi_4O_7 en la heterounión (10, 20 y 30%, m/m) y probaron su actividad fotocatalítica en la remoción de antibióticos (doxiciclina) bajo radiación visible. Se calculó la E_g de los semiconductores individuales, siendo 2.80 eV para el In_2O_3 y 1.90 eV para el Bi_4O_7 . Adicionalmente, a través de la caracterización realizada mediante la técnica

XPS, se logró obtener el valor de potencial de la BV del In_2O_3 y Bi_4O_7 , siendo estos 2.50 V y 0.80 V, respectivamente. Mediante el valor de la E_g y de la BV de ambos semiconductores, se calculó el potencial de la BC de los semiconductores, siendo -0.30 V para el In_2O_3 y -1.10 V para el Bi_4O_7 . En cuanto a las pruebas de degradación fotocatalítica de doxiciclina, la heterounión del 20% del Bi_4O_7 fue la que presentó mayor porcentaje de degradación de dicho fármaco comparado con los individuales, obteniendo una remoción del 92% en un tiempo de 2 h. Este comportamiento se atribuye a la mejora de la separación espacial de los portadores de carga debido a la formación de la heterounión tipo esquema-Z, permitiendo producir una mayor cantidad de radicales $\text{O}_2^{\cdot-}$ y HO^{\cdot} , fundamentales para la eliminación de contaminantes orgánicos.

Adicionalmente, Sun y colaboradores (83) sintetizaron por el método hidrotérmico la heterounión BiVO_4/RGO y evaluaron el efecto de la morfología del BiVO_4 (nanopartículas, nanoláminas y nanotubos) y la incorporación del óxido de grafeno reducido (RGO) en la degradación fotocatalítica de acetaminofén. El composito BiVO_4/RGO con morfología de nanoláminas presentó el mayor porcentaje de degradación del fármaco, alcanzando 92% en 140 min. La diferencia en la eficiencia de degradación se atribuyó al acomodo espacial de la lámina 2D del BiVO_4 y la delgada capa de RGO, las cuales, al estar en paralelo, mantienen una alta eficiencia en el transporte de fotoelectrones y se reduce el fenómeno de recombinación de pares e^-/h^+ . Esto se comprobó mediante fotoluminiscencia y respuesta de fotocorriente, donde el material BiVO_4/RGO nanolaminar exhibió la menor tasa de recombinación y la mayor facilidad de separación de portadores de carga.

1.2.5 INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL MATERIAL

Cano-Casanova y colaboradores (84) estudiaron el efecto del método de síntesis (HT y SG) en las propiedades del TiO_2 y su comportamiento en la oxidación fotocatalítica de propeno. En este sentido, ambos métodos de síntesis se realizaron empleando los mismos reactivos (isopropóxido de titanio, HCl y etanol). Adicionalmente, se realizaron dos síntesis añadiendo H_2O en lugar de HCl. Los

productos de ambos métodos de síntesis se calcinaron a 350 °C por 2 h empleando una rampa de temperatura de 5 °C/min. En cuanto a la caracterización, se determinó mediante difracción de rayos X la presencia de las fases cristalinas anatasa, brookita y rutilo en los catalizadores sintetizados. No obstante, en ausencia de HCl, solo se observó la presencia de la fase anatasa. Referente a las propiedades texturales, los catalizadores obtenidos mediante el proceso SG presentaron áreas superficiales ligeramente menores (34-120 m²/g) que los obtenidos mediante HT (100-134 m²/g). Sin embargo, estos últimos presentaron un mayor volumen de poro (0.20-0.29 cm³/g frente a 0.07-0.10 cm³/g). Posteriormente, se analizó la actividad fotocatalítica de los catalizadores en la oxidación de propeno, en donde las mayores áreas superficiales, mayor volumen de poro y menor cantidad de TiO₂ amorfo en los catalizadores sintetizados por el método HT permitieron obtener mayores porcentajes de conversión de propeno a CO₂ (58-78% HT frente a 20-45% SG).

Por otro lado, Uribe-López *et. al* (85) estudiaron las diferentes propiedades del ZnO sintetizado por los métodos de precipitación y SG empleando como precursores nitrato de zinc y acetilacetato de zinc, respectivamente. Ambos métodos de síntesis formaron la misma fase cristalina (hexagonal) con tamaños de cristalito similares (\approx 30 nm). Sin embargo, el ZnO obtenido por el método de precipitación presentó mayor área superficial (13 m²/g) y partículas con morfología esférica, mientras que el ZnO obtenido por SG presentó un área superficial de 5 m²/g y partículas similares a varillas hexagonales. Se procedió a evaluar la actividad fotocatalítica de los catalizadores sintetizados en la degradación de fenol (50 ppm), donde el ZnO obtenido por el método de precipitación degradó el 100% y mineralizó el 90% de la molécula, mientras que el ZnO obtenido por el método SG presentó un 80% y 48%, respectivamente. Esta diferencia en la mineralización se adjudicó a la mayor generación de radicales HO• por parte del ZnO sintetizado por precipitación.

1.3 ANÁLISIS CRÍTICO

De acuerdo a la revisión bibliográfica se ha reportado que la formación de la heterounión entre BiVO₄ y In₂O₃ mejora la actividad fotocatalítica con respecto a los semiconductores individuales, sin

embargo, sólo ha sido aplicada para la degradación de colorantes. También ha sido reportado que el BiVO_4 y el In_2O_3 formando heterouniones con otros semiconductores permiten la conversión de CO_2 a productos de valor agregado (CH_4 , CO y C_3H_6). Sin embargo, no se ha empleado la heterounión propuesta en la reducción fotocatalítica de CO_2 . Además, no se ha documentado la influencia del método de síntesis (hidrotérmico vs sol – gel) del BiVO_4 en las propiedades de la heterounión $\text{BiVO}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ para la degradación de fármacos y reducción de CO_2 .

1.4 APORTACIÓN CIENTÍFICA

El desarrollo de un catalizador para el abatimiento de contaminantes basado en la heterounión $\text{BiVO}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ que permita la conversión fotocatalítica de CO_2 a productos de valor agregado y la degradación de contaminantes emergentes como el acetaminofén en medio acuoso.

1.5 HIPÓTESIS

La formación de la heterounión $\text{BiVO}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ con el BiVO_4 obtenido por el método sol – gel mejora la actividad fotocatalítica de ésta respecto al sintetizado por el método hidrotérmico en la conversión de CO_2 a productos de valor agregado y en la degradación de acetaminofén en medio acuoso.

1.6 OBJETIVO GENERAL

Preparar la heterounión $\text{BiVO}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ con el BiVO_4 sintetizado por el proceso sol - gel y el sintetizado por el método hidrotérmico para su aplicación en la conversión fotocatalítica del CO_2 hacia productos de valor agregado y en la degradación y mineralización del acetaminofén en medio acuoso.

1.7 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar el BiVO_4 por el proceso sol - gel y por el método hidrotérmico
- Preparar las heterouniones $\text{BiVO}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ incorporando 5, 10 y 15% (m/m) del BiVO_4 obtenido durante la síntesis de In_2O_3 por el método hidrotérmico
- Caracterizar los materiales sintetizados empleando DRX, espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa, fisisorción de N_2 , PL, XPS y EPR.

- Evaluar la capacidad de separación y transferencia de los portadores de carga de los materiales mediante estudios electroquímicos de respuesta de fotocorriente y espectroscopía de impedancia electroquímica.
- Estudiar el comportamiento fotocatalítico de las heterouniones $\text{BiVO}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ en la conversión de CO_2 a productos de valor agregado en fase gaseosa y en la degradación de acetaminofén en medio acuoso.
- Evaluar el efecto del método de síntesis en las propiedades de la heterounión y su influencia en la conversión fotocatalítica de CO_2 y en la degradación de acetaminofén.

Capítulo 2

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 REACTIVOS

Los reactivos empleados para la síntesis de los compositos, así como las diferentes pruebas experimentales se encuentran listados en la Tabla 1.

Tabla 1. Reactivos empleados durante el desarrollo experimental.

| <i>Reactivo</i> | <i>Fórmula química</i> | <i>Grado de pureza</i> | <i>Marca</i> |
|--|---|------------------------|--------------------------------|
| <i>Nitrato de bismuto pentahidratado</i> | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 98% | Sigma Aldrich |
| <i>Metavanadato de amonio</i> | NH_4VO_3 | $\geq 99\%$ | Sigma Aldrich |
| <i>Ácido nítrico</i> | HNO_3 | $\geq 99\%$ | Sigma Aldrich |
| <i>Hidróxido de amonio</i> | NH_4OH | - | Sigma Aldrich |
| <i>Etanol</i> | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | 98% | Sigma Aldrich |
| <i>Ácido Acético</i> | CH_3COOH | 97% | Sigma Aldrich |
| <i>Nitrato de indio hidratado</i> | $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ | 99.2% | Sigma Aldrich |
| <i>Urea</i> | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ | 99.999% | Sigma Aldrich |
| <i>Dietilenglicol</i> | $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ | 98% | Sigma Aldrich |
| <i>Isopropanol</i> | $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ | 99.8% | CTR scientific Laboratorios |
| <i>Agua bidestilada</i> | H_2O | - | Monterrey, S.A. de C.V. |
| <i>Nafion</i> | $(\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5\text{SC}_2\text{F}_4)_x$ | - | Sigma Aldrich |

2.2 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

2.2.1 Síntesis hidrotérmica del BiVO₄

La síntesis hidrotérmica del BiVO₄ se llevó a cabo de acuerdo con la metodología reportada por Obregón y colaboradores (86). Como reactivos precursores, se emplearon 1.5 g de Bi(NO₃)₃·5H₂O disueltos en 30 mL de HNO₃ 0.2 M (solución A) y 0.362 g de NH₄VO₃ disueltos en 30 mL de agua bidestilada (solución B), las cuales se mantuvieron en agitación magnética por una hora. Luego de la agitación, la solución B se añadió gota a gota en la solución A bajo baño de ultrasonido. Después, se ajustó a pH 9 con NH₄OH conc. La mezcla resultante se dejó reposando 30 min. En seguida del reposo, la solución resultante se introdujo en un reactor de teflón que posteriormente se colocó en una autoclave. Una vez en la autoclave, la reacción se llevó a cabo en un horno de síntesis, empleando una rampa de 2 °C/min durante 40 min para alcanzar 100 °C, manteniéndose por 2 h. Concluida la reacción, el producto se dejó enfriar a temperatura ambiente y se lavó en repetidas ocasiones con agua bidestilada. A continuación, el producto se dejó secando en una estufa a 80 °C por 8 h y finalmente se calcinó a 400 °C por dos horas empleando una rampa de temperatura de 5 °C/min.

2.2.2 Síntesis sol-gel del BiVO₄

La síntesis del BiVO₄ por el método sol-gel se basó en la metodología propuesta por Zhang y colaboradores (87). Al igual que la síntesis hidrotérmica, se emplearon como reactivos precursores 1.5 g de Bi(NO₃)₃·5H₂O disueltos en 50 mL de HNO₃ 4M (solución A), mientras que 0.362 g de NH₄VO₃ fueron disueltos en 50 mL de NH₄OH (solución B) y estos se mantuvieron en agitación constante durante una hora. Posteriormente, la solución B se añadió gota por gota a la solución A bajo agitación lenta, obteniendo un precipitado amarillo durante la mezcla de ambos reactivos. A continuación, la temperatura de la mezcla se ajustó a 70 °C y se añadieron 100 mL de etanol en pequeñas cantidades, lo que generó la aparición de un sólido granulado suspendido en el medio, similar a un coloide (sol). En seguida se añadieron lentamente 50 mL de ácido acético y se mantuvo la mezcla en agitación lenta durante 30 min más. Una vez terminada la agitación, se observó un

incremento en la viscosidad del medio, lo que indicó la formación del gel. Finalmente, el producto se dejó reposar durante 24 h y después se retiró el exceso de líquido para realizar los respectivos lavados con agua destilada y se secó a 80 °C por 8 h. Finalmente, el producto se calcinó a 400 °C por dos horas empleando una rampa de temperatura de 5 °C/min.

2.2.3 Síntesis de compositos BiVO₄/In₂O₃

La síntesis de la heterounión se llevó a cabo mediante la metodología propuesta por Chico-Vecino y colaboradores (79). Se hicieron suspensiones con cantidades estequiométricas de BiVO₄ previamente sintetizado vía hidrotérmica o sol-gel en proporciones de 5, 10 y 15%. La suspensión fue llevada a ultrasonido por 20 min y posteriormente se añadió la cantidad correspondiente de In(NO₃)₃·H₂O y se mantuvo en agitación por 3 h. Después de la agitación, se añadieron 2.0 g de urea y se mantuvo en agitación por una hora más. En seguida la mezcla se depositó en el reactor de teflón y se colocó en la autoclave para llevar a cabo la reacción solvotérmica en un horno de síntesis a 200 °C por 18 h empleando una rampa de temperatura de 4 °C/min por 40 min. Finalizada la reacción, el producto se dejó enfriar a temperatura ambiente, se realizaron sus respectivos lavados con agua bidestilada y se dejó secando a 80 °C por 8 h. Por último, el producto se calcinó a 500 °C por 3 h. La síntesis del In₂O₃ se realizó de la misma manera, pero sin la adición del BiVO₄ durante la síntesis.

2.3 Preparación de los catalizadores soportados en portamuestra para la evaluación del comportamiento fotocatalítico en la reducción de CO₂

En relación con los experimentos de reducción fotocatalítica de CO₂, se emplearon 250 mg del catalizador a estudiar y se dispersó en 1 a 2 mL de isopropanol. La dispersión fue depositada de manera homogénea en un porta-muestras (Figura 8) y se secó a 80 °C por 30 min. Finalizado el experimento, el porta-muestras se sometió a baño de ultrasonido para remover el catalizador, y posteriormente se sumergió a una solución de HNO₃ 10% (v/v) por 24 h. Por último, se lavó con agua bidestilada y se secó a 80 °C por 24 h.



Figura 8. Portamuestras donde el catalizador a estudiar es depositado.

2.4 Experimentos de reducción fotocatalítica CO₂ en fase gaseosa

Los experimentos para la conversión fotocatalítica del CO₂ empleando los catalizadores obtenidos se realizaron en un reactor de flujo continuo CEL-GPRT100 (Figura 9), con 106 mm de diámetro x 78 mm de altura, el cual está conectado en línea a un cromatógrafo de gases Agilent 8890 GC system. Se empleó una lámpara de Xe de 300 W como fuente de radiación, la cual emite en el rango de 300 a 1100 nm. Para permitir el paso completo de los fotones emitidos por la lámpara, la parte superior del reactor se selló con un vidrio de cuarzo de 52 mm de diámetro. Previo a la realización de los experimentos fotocatalíticos, fue necesario llevar a cabo diversos procedimientos con la finalidad de llevar al cromatógrafo a las condiciones óptimas de operación. Primero, se realizó el acondicionamiento del equipo durante 2 h, el cual consiste en el encendido y estabilización de los detectores de ionización por flama y conductividad térmica, así como el aumento de la temperatura a 180 °C para un desempeño óptimo de éstos. Mientras el acondicionamiento del cromatógrafo se lleva a cabo, se colocó el porta-muestras con el catalizador soportado en el reactor y se cubrió la parte superior con el vidrio de cuarzo, esto con la finalidad de llevar a cabo la prueba de fugas. La prueba de fugas consistió en establecer un flujo de 30 mL/min de He y bloquear el paso del gas hacia el cromatógrafo, incrementando la presión del sistema hasta 0.1 MPa. En seguida, el flujo de He se disminuyó hasta a 0 mL/min y se midió el tiempo en el que la presión disminuyó a 0 MPa. El tiempo adecuado para la medición de caída de presión es de 30 min, indicando que las fugas son mínimas. Finalizada la prueba y el acondicionamiento del cromatógrafo, se inició la fase del pre-tratamiento,

en donde el flujo de gas se establece a 30 mL/min para remover posibles remanentes de reacciones anteriores y se elevó la temperatura del reactor 20 °C por encima de la temperatura de reacción por 30 min. Al terminar, se fijó un flujo de 30 mL/min de una mezcla de gases 10% (v/v) CO₂/He con la finalidad de inundar el reactor. Enseguida, el flujo de 30 mL/min se hizo pasar por el saturador para arrastrar vapor de agua al reactor. Inundado el reactor, la temperatura se volvió a fijar a 80 °C, se estableció la humedad relativa al 50% y se fijó un flujo de la mezcla de gases de 2 mL/min para posteriormente iniciar los experimentos de conversión de CO₂ bajo iluminación.

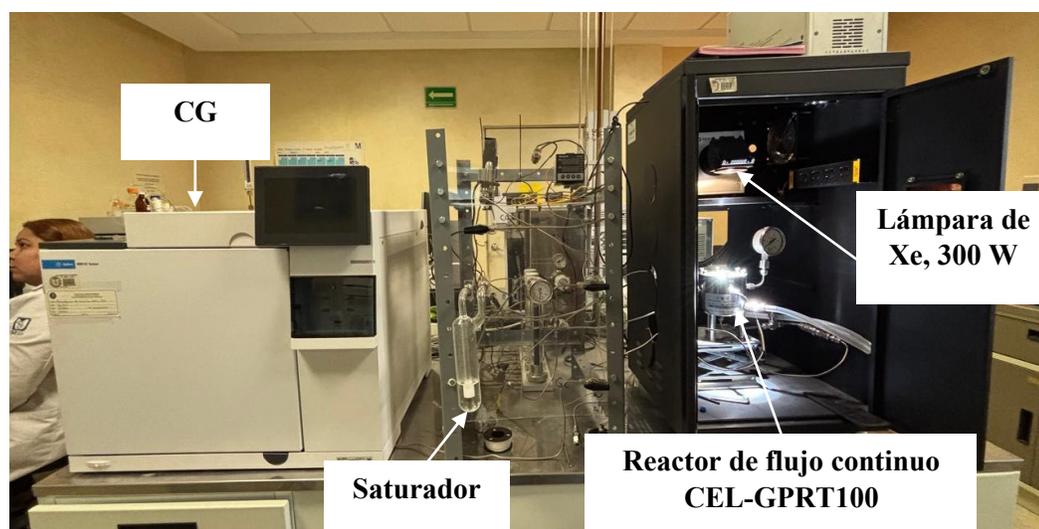


Figura 9. Sistema fotocatalítico para la conversión de CO₂ y monitoreo de los productos de reacción.

2.5 Degradación fotocatalítica de acetaminofén en fase acuosa

Los experimentos de degradación de acetaminofén (ACP) se llevaron a cabo en un reactor tipo batch bajo radiación solar simulada (lámpara Xe 300-800 nm. ATLAS/Suntest XLS+) con una intensidad de 30 W/m² durante 3 h. Se empleó un volumen de 250 mL de una solución con 15 mg/L de ACP a pH 7 y una dosis de catalizador de 1 g/L. Previo a comenzar la reacción, la suspensión se mantuvo en agitación constante y en oscuridad durante 30 min para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. Completado el tiempo, se procedió a encender el simulador solar y se tomó muestra cada 20 min. En

relación con la variación de la concentración del fármaco, se usó un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC, YL9100, Young Lin) en fase reversa empleando una columna C-18 y una fase móvil de agua/acetonitrilo (relación 70:30 v/v, isocrático) a un caudal de 1 mL min⁻¹ y una longitud de onda de máxima absorción a 242.6 nm. El grado de mineralización durante la reacción de degradación del fármaco se evaluó mediante la determinación de carbono orgánico total (COT) en un equipo TOC LCSH (Shimadzu).

2.6 Caracterización de los fotocatalizadores sintetizados

2.6.1 Difracción de rayos X

Para la caracterización cristalológica de los materiales sintetizados, se empleó el difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D2-phasex con un ánodo de Cu (Cu $k\alpha$ $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) como fuente de radiación, en un rango de 2θ de 5° a 90° (53).

2.6.2 Fisisorción de nitrógeno

La obtención del área superficial específica y la distribución de tamaño de poro se determinaron a partir de las isothermas de adsorción de N₂ empleando el equipo Micromeritics modelo TriStar II Plus. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 120 °C por 5 h.

2.6.3 Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa

Se determinó el valor de la E_g a partir de los espectros de reflectancia difusa registrados en el espectrofotómetro UV-Vis de la marca Nicolet, modelo Evolution 300, con el accesorio esfera de integración (Praying Mantis).

2.6.4 Determinación de especies radicales por resonancia paramagnética electrónica

Para la detección cualitativa de vacancias o defectos en los catalizadores sintetizados, se depositaron 20 mg de los materiales en un tubo EPR (ER 221TUB/4 mm I.D.) y se analizaron a temperatura ambiente en un espectrómetro EMX micro 6/1 Bruker, trabajando con la banda X (rango de

frecuencias está comprendido entre 8.2 y 12,4 GHz) y usando una cavidad resonadora Bruker Super High QE.

En cuanto al estudio de generación de especies radicalarias por cada uno de los materiales, se utilizaron sustancias atraparoras de espín, en donde se preparó una suspensión concentrada de 5 g/L de catalizador en un mL agua (para la determinación de radical HO[•]) y otra en un mL metanol (para la determinación del radical O₂^{•-}). En seguida se adicionó DMPO 50 mM y se sometió a la radiación solar simulada bajo agitación constante. Se tomaron 50 µL de muestra a los 30 s y a los 2 min de irradiación usando un capilar, el cual fue depositado en un tubo EPR para su posterior análisis. Adicionalmente, se realizó un experimento para la determinación del radical CO₂^{•-}, en donde se preparó una suspensión de 20 mg de catalizador con 10 µL de NaHCO₃ saturado y 1 mL de PBN 100 mM. Al igual que la metodología anteriormente mencionada, la suspensión se sometió a radiación solar simulada y se tomaron 50 µL de muestra a 30 s y a 2 min de exposición a la radiación solar con un capilar, el cual se colocó dentro del tubo de EPR para su medición.

2.6.5 Microscopía electrónica de barrido – EDX

El análisis se llevó a cabo empleando un microscopio electrónico de barrido SEM con aditamento de Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de Energía (EDX) marca JEOL JSM6510-LV (Alto y bajo vacío). Las imágenes se tomaron empleando un voltaje de aceleración de 8.0 kV y una magnificación de 20.000 y 50.000X.

2.6.6 Desorción a temperatura programada acoplado a masas

Este análisis inició con la limpieza de la superficie del catalizador, en donde se le hizo pasar un flujo de He de 40 mL/min a 80 °C, empleando una rampa de temperatura de 5 °C/min por una hora. Después se dejó enfriar a temperatura ambiente y enseguida se cerró el paso de He para saturar el catalizador con CO₂ empleando una mezcla de CO₂/He 10% (v/v) a 40 mL/min por una hora. Terminada la hora, se cerró el paso de CO₂ y se hicieron pasar 40 mL/min de He durante una hora

más para después elevar la temperatura a 500 °C empleando una rampa de 5 °C/min con la finalidad de estudiar la desorción. Las relaciones de masa/carga que se siguieron durante el análisis fueron $m/z = 44$, correspondiente al CO_2 , $m/z = 28$, asociado a CO y $m/z = 42$ para el C_3H_6 . El estudio se llevó a cabo empleando el modo de análisis SIM en un equipo TPD-MS marca PFEIFFER modelo OMNI Star.

2.6.7 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

Esta caracterización se realizó en un instrumento K-Alpha Surface Analysis (Thermo Fischer Scientific) usando una fuente de radiación de Al-K α con una energía de 1361 eV. Las energías de enlace se calibraron empleando el pico de carbono (C 1s) a 284 eV.

2.6.8 Determinación del punto isoelectrico

Este análisis se llevó a cabo en un analizador electrocinético de superficies Anton Paar SurPass 3. Para la determinación del punto isoelectrico, se empleó una solución de KCl 0.01 M como electrolito preparado con agua Milli-Q (ultrapura) para evitar que la dureza del agua interfiera con el análisis. Se emplearon aproximadamente 50 mg de catalizador colocados entre dos filtros dentro de un portamuestras para sólidos, el cual, a su vez, se colocó dentro de una celda cilíndrica (Figura 10a). En seguida se procedió con el lavado de la línea empleando agua pura para retirar remanentes de análisis anteriores. Posteriormente se rellenaron las unidades de titulación (Figura 10b), en donde se empleó ácido clorhídrico (HCl) e hidróxido de sodio (NaOH) ambos 0.05 M para analizar en todo el rango de pH. Primero se trabajó en pH básico, incrementando 0.3 de pH por cada análisis hasta llegar a 10. Obtenidos los datos de potencial Z, se procedió a iniciar el estudio del comportamiento de las cargas en pH ácido, disminuyendo 0.3 de pH por cada análisis hasta llegar a 2.



Figura 10. a) Celda cilíndrica donde se coloca la muestra y b) aditamento donde se colocan las soluciones ajustadoras de pH.

2.6.9 Espectroscopía de fotoluminiscencia

Este estudio se realizó empleando un espectrofotómetro de luminiscencia Perkin Elmer LS55 usando una longitud de excitación de 325 nm.

2.7 Estudios electroquímicos

Los electrodos de trabajo para llevar a cabo los estudios mencionados se prepararon en vidrio conductor FTO (óxido de estaño dopado con flúor) empleando 10 mg del catalizador a analizar suspendido en una mezcla de 1000 μL de etanol y 20 μL de Nafion. La suspensión se sometió a baño de ultrasonido durante una hora y posteriormente se depositó en el vidrio FTO. Se aplicaron 3 capas de la suspensión y se dejaron secar a temperatura ambiente.

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda de cuarzo de 100 mL con Na_2SO_4 0.5 M como electrolito usando el potenciostato marca $\mu\text{-i-stat-400}$ acoplado con un analizador de frecuencias marca Metrohm. Se empleó un electrodo de platino como contraelectrodo y Ag/AgCl como electrodo de referencia. Previo a la realización de la caracterización electroquímica, se realizó

el análisis de potencial de circuito abierto durante 20 a 30 min con la finalidad de estabilizar el sistema, tomando en cuenta que el sistema se encuentra estabilizado cuando la variación de potencial se mantiene en un rango de ± 10 mV. La determinación del área para la normalización de datos se realizó midiendo las dimensiones del vidrio FTO donde se depositó el catalizador a caracterizar.

2.7.1 Respuesta de fotocorriente

Las mediciones de respuesta de fotocorriente se llevaron a cabo a potencial de circuito abierto con la finalidad de obtener solo la corriente generada por la interacción del fotocatalizador en el electrodo con la radiación incidente. El sistema se dejó en oscuridad por 2 min, para posteriormente realizar ciclos de luz/oscuridad de 60 s hasta completar 12 min de análisis. Como fuente de radiación, se empleó la lámpara de Xe de 300 W (300-1100 nm).

2.7.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

2.7.2.1 Gráfico de Nyquist

Para las mediciones de impedancia electroquímica, se generó el gráfico de Nyquist empleando 100 puntos de medición de frecuencia en un rango de frecuencias de 0.01 y 100000 Hz con una amplitud de señal de excitación de 10 mV. Así mismo, se empleó un paso de frecuencia logarítmico.

2.7.2.2 Gráfico de Mott-Schottky

Para la generación de los gráficos de Mott-Schottky de los catalizadores sintetizados, se empleó una ventana de potencial de -1.4 V a 0.4 V en el caso del In_2O_3 individual, así como los compositos sintetizados. En cuanto al BiVO_4 obtenido por los métodos HT y SG, se empleó una ventana de potencial de -0.7 V a 0.1 V. Para el barrido de potencial, se emplearon 100 puntos de medición, cada uno por duplicado para una mayor precisión y con un tiempo de espera de 5 s entre cada punto para permitir la estabilización del sistema antes de repetir la medición a diferente potencial. Asimismo, los catalizadores se analizaron a una frecuencia de 1000 Hz.

Capítulo 3

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los materiales

Se obtuvieron polvos con colores característicos mediante los métodos de síntesis aplicados: entre 0.80 y 0.85 g de BiVO₄ HT y SG respectivamente (amarillo mostaza), 0.70 g de In₂O₃ (amarillo pálido) y entre 0.63 y 0.67 g de los compositos. Todos los materiales sintetizados fueron caracterizados, y sus resultados se discuten a continuación.

3.1.1 Difracción de rayos X

La Figura 11a corresponde a los difractogramas de los semiconductores individuales y los compositos con el BiVO₄ sintetizado por el método hidrotérmico. El difractograma correspondiente al BiVO₄ presenta picos característicos de la fase monoclinica a $2\theta = 28.7^\circ$, 30.5° , 46.7° y 47.4° , correspondientes a los planos cristalográficos (0 1 3), (0 0 4), (2 0 0) y (0 2 0), respectivamente (PDF 01-074-4894). Estos mismos picos se observan en el BiVO₄ obtenido vía sol-gel (Figura 11b), indicando que presenta la misma estructura cristalina. De acuerdo con la literatura, el BiVO₄ presenta 3 distintas fases cristalinas (tetragonal, ortorrómbica y monoclinica), de las cuales, ha sido reportado que la monoclinica (Figura 12a) presenta mayor actividad fotocatalítica debido a la distorsión de los enlaces Bi-O dentro de la celda, favoreciendo la separación de los portadores de carga y la deslocalización de los e⁻ y h⁺ (88,89). Por otro lado, el difractograma del In₂O₃ muestra señales en $2\theta = 30.7^\circ$, 35.5° y 51.1° asociadas a los planos (2 2 2), (4 0 0) y (4 4 0) de la fase cristalina cúbica (Figura 12b) (PDF 01-071-2194).

Por otro lado, los difractogramas de los composites mostraron un cambio notable en la estructura cristalina del In_2O_3 ya que éste presentó la fase hexagonal (PDF 00022-0336) en lugar de la cúbica con los picos característicos a $2\theta = 31^\circ, 32.6^\circ, 57.2^\circ$ y 58.2° , correspondientes a los planos (1 0 4), (1 1 0), (0 2 4) y (1 1 6) respectivamente.

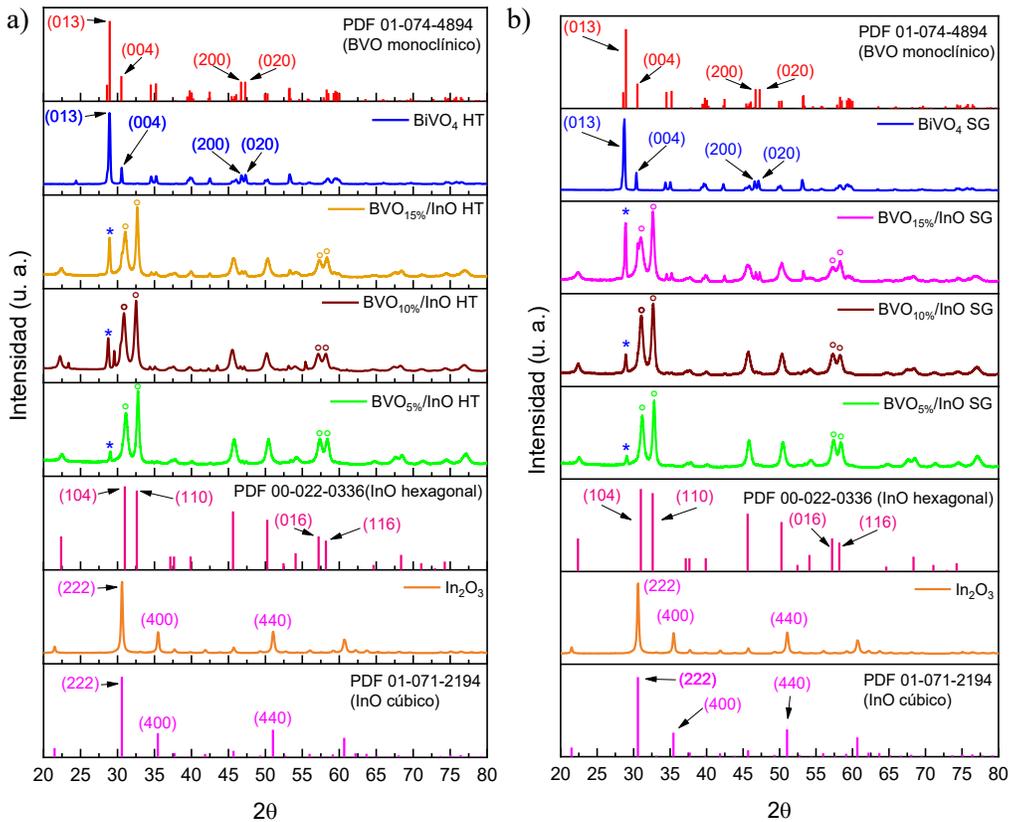


Figura 11. Patrones de DRX de los fotocatalizadores individuales y de los composites modificados con BVO a) HT y b) SG. El asterisco indica la presencia del plano (0 1 3) del BiVO_4 en los composites y los círculos los planos correspondientes a la fase hexagonal del In_2O_3 .

Se ha reportado que el cambio de la fase cúbica a hexagonal ocurre cuando átomos con un radio iónico menor que el que presenta el In^{3+} (0.91 \AA) (90) se introducen en la red cristalina del In_2O_3 (91). En este sentido, la incorporación del ion V^{5+} , cuyo radio iónico es menor (0.54 \AA), favorece el crecimiento del cristal en la orientación hexagonal (figura 12c) (92). Dicho cambio en la estructura cristalina del In_2O_3 ha sido reportado en heterouniones como $\text{WO}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ (79) o $\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$ (93). Asimismo, se ha comprobado que la fase hexagonal del In_2O_3 ha sido más eficiente que la cúbica para la producción fotocatalítica de H_2 y en la reducción fotocatalítica de CO_2 (94).

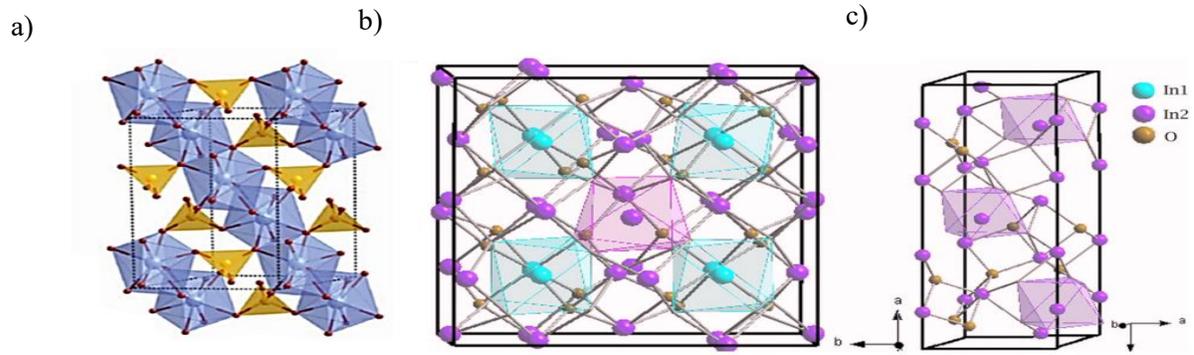


Figura 12. Estructuras cristalinas de c) BiVO_4 monoclinico, d) In_2O_3 cúbico y e) In_2O_3 hexagonal.

Por otra parte, empleando la ecuación de Debye-Scherrer (ecuación 11), se calculó el tamaño de cristalito de los fotocatalizadores sintetizados.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Ecuación 11

Donde:

D es el tamaño de cristalito

K es la constante de Scherrer

λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X

β es el ancho de la mitad de altura del pico de difracción que se analiza

θ es el ángulo de difracción de Bragg del pico que se analiza (95).

Los tamaños de cristalito calculados se reportan en la Tabla 2. En general, se observa una tendencia en la disminución del tamaño de cristalito del In_2O_3 cuando se adiciona el BiVO_4 a diferentes proporciones durante la síntesis de dicho material. Se ha reportado en la literatura que la disminución de esta propiedad influye en el incremento del área superficial de los materiales y en el aumento de la generación de productos de valor agregado durante la reducción fotocatalítica de CO_2 (96).

Tabla 2. Propiedades de los fotocatalizadores sintetizados.

| Fotocatalizador | Tamaño de cristalito (nm) | Eg (eV) | Área superficial (m²/g) | Tamaño de poro promedio (nm) | Volumen de poro (cm³/g) |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------|---|-------------------------------------|---|
| In ₂ O ₃ | 29.8 | 2.90 | 15.2 | 9.2 | 0.0452 |
| BiVO ₄ HT | 34.9 | 2.33 | 1.72 | - | - |
| BVO _(5%) /InO HT | 21.6 | 2.89 | 28.3 | 8.4 | 0.0804 |
| BVO _(10%) /InO HT | 18.1 | 2.85 | 27.6 | 17.2 | 0.129 |
| BVO _(15%) /InO HT | 23.2 | 2.85 | 21.9 | 7.2 | 0.0482 |
| BiVO ₄ SG | 35.5 | 2.40 | 2.00 | - | - |
| BVO _(5%) /InO SG | 21.3 | 2.93 | 26.7 | 9.8 | 0.0813 |
| BVO _(10%) /InO SG | 18.4 | 2.92 | 30.4 | 9.4 | 0.0834 |
| BVO _(15%) /InO SG | 21.5 | 2.86 | 41.8 | 7.4 | 0.0918 |

3.1.2 Espectroscopía UV-Vis/DRS

La Figura 13 muestra los espectros de absorción de los semiconductores individuales y de los compositos obtenidos. Comparados con los semiconductores individuales, se observa un aumento en la absorción de los fotones cuando estos se acoplan para formar los compositos. Por otro lado, el BiVO_4 individual sintetizado por los métodos hidrotérmico y sol-gel, exhibe el borde de absorción a longitud de onda de 532 y 516 nm, respectivamente, mientras que el In_2O_3 lo presenta a 427 nm. La diferencia en los valores de absorbancia entre ambos materiales de BiVO_4 podría estar influenciada por propiedades como el tamaño de partícula o área superficial, las cuales afectan la dispersión y absorción de la luz. En este sentido, se ha reportado que la reducción del tamaño de partícula de BiVO_4 mejora su interacción con la radiación incidente, favoreciendo la absorción de los fotones (97). Por lo tanto, el menor tamaño de partícula y mayor área superficial (resultados que se discuten más adelante) que presenta el BiVO_4 SG favorecen su interacción con los fotones. Por otro lado, al acoplar el In_2O_3 con el BiVO_4 HT (Figura 13a), se observa un ligero desplazamiento del borde a longitudes de onda mayores (es decir, hacia menor energía), respecto al In_2O_3 , a medida que se incrementa la proporción de BiVO_4 en la heterounión. Así mismo, la adición de BiVO_4 SG (Figura 13b) también provocó corrimiento hacia valores de menor energía, de modo que los compositos son activos en la región del espectro visible.

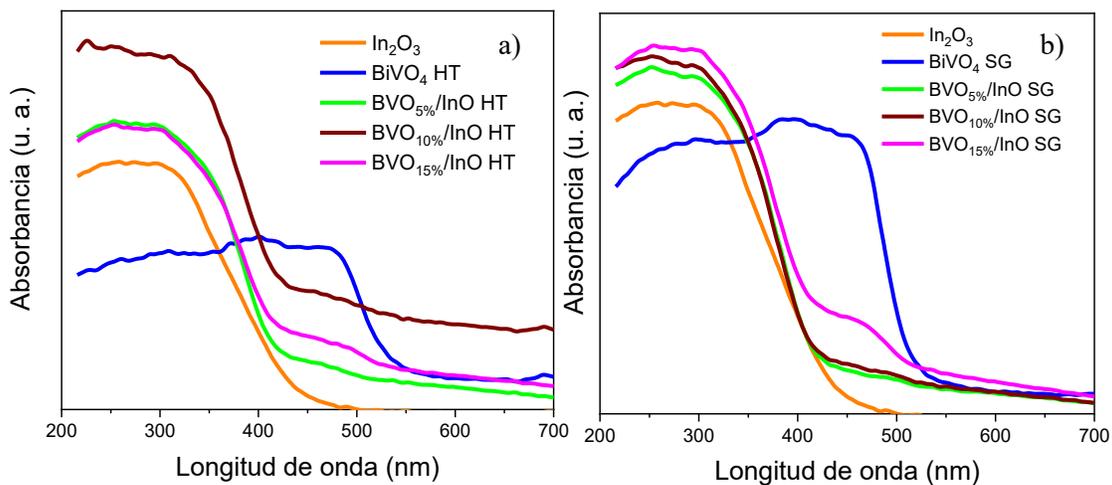


Figura 13. Espectros de absorción del In_2O_3 y los compositos modificados con BiVO_4 sintetizado vía a) hidrotérmica y b) sol-gel.

La Figura 14 presenta los gráficos de Tauc obtenidos a partir de la ecuación de Kubelka-Munk para el cálculo de los valores de E_g . En cuanto a los semiconductores individuales, el In_2O_3 presentó E_g de 2.90 eV, mientras que el BiVO_4 sintetizado por los métodos hidrotérmico y sol-gel presentaron valores de 2.33 y 2.40 eV respectivamente, los cuales son similares a los reportados en la literatura (79,98). Analizando los compositos modificados con BiVO_4 sintetizado por el método hidrotérmico o por el método sol-gel, se observa que no hubo un cambio notable en los valores de la E_g cuando la proporción de BiVO_4 en la heterounión aumentó, sin embargo, tanto los semiconductores individuales como los compositos, son activos en la región visible (Tabla 2).

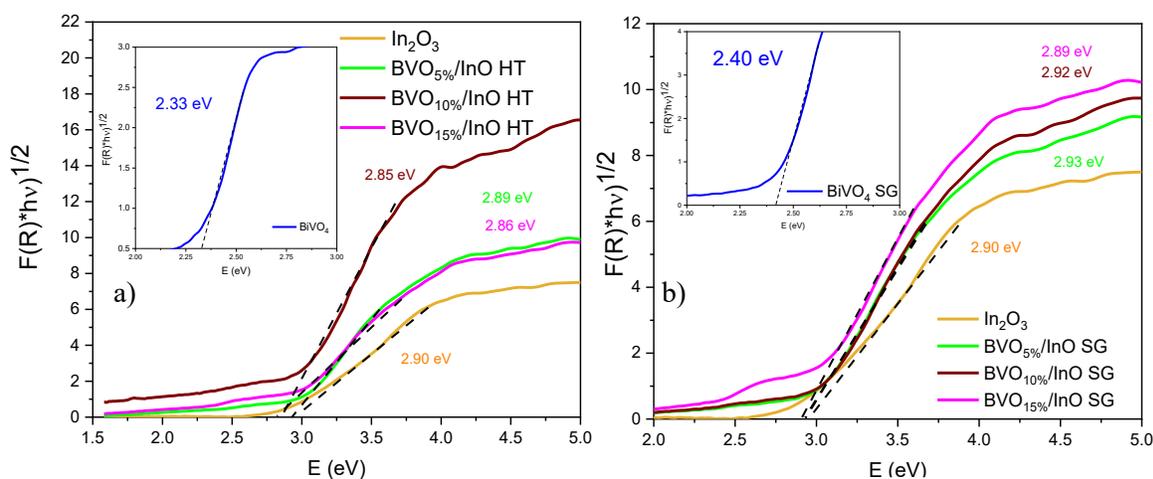


Figura 14. Gráfico de Tauc de los fotocatalizadores incorporando a) BVO HT y b) BVO SG.

3.1.3 Fisisorción de nitrógeno

La Figura 15 muestra las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los semiconductores individuales y de los compositos, donde, en general, el In_2O_3 y los compositos con BiVO_4 sintetizado por ambos métodos, exhiben isothermas de tipo IV, características de materiales mesoporosos, mientras que los materiales de BiVO_4 individuales muestran isothermas tipo I asociadas a sólidos no porosos, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (54). Individualmente, el In_2O_3 exhibió una mayor área superficial ($15.2 \text{ m}^2/\text{g}$) comparado con el BiVO_4 sintetizado por el método hidrotérmico ($1.7 \text{ m}^2/\text{g}$) y por el método sol-gel ($2.1 \text{ m}^2/\text{g}$), valores similares a los reportados en la literatura (79,99,100).

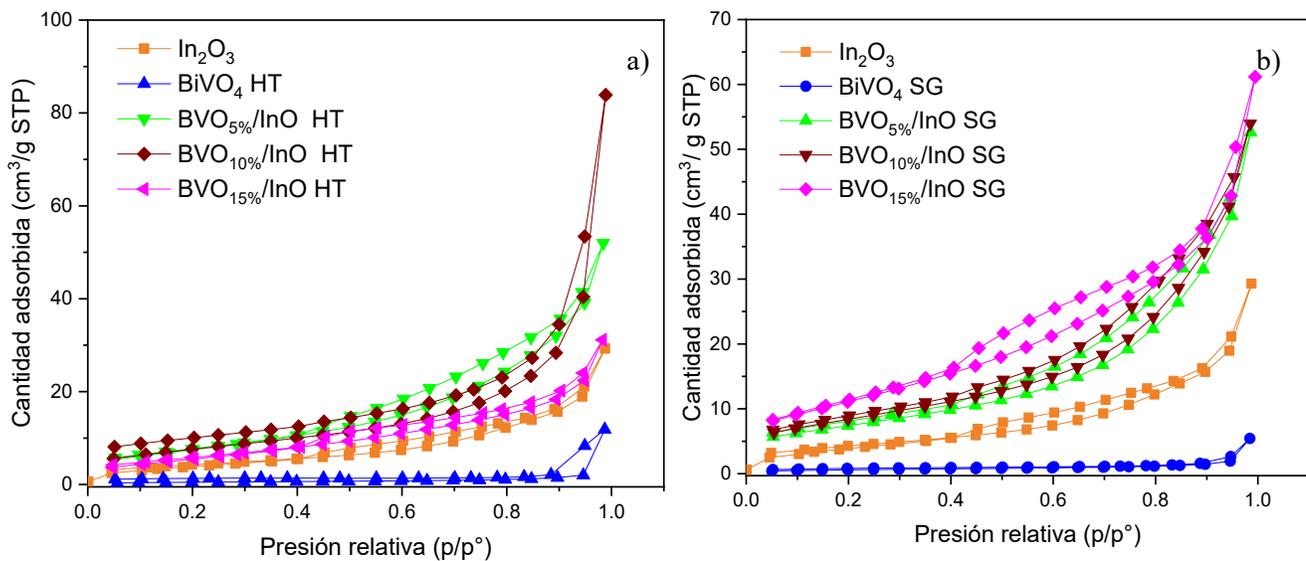


Figura 15. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los fotocatalizadores incorporando a) BVO HT y b) BVO SG.

Con la adición del BiVO_4 durante la síntesis del In_2O_3 , se observó un incremento en el área superficial de los compositos (Tabla 2) comparado con los semiconductores individuales, siendo la heterounión de 15% BVO SG la que exhibe la mayor área superficial ($41.8 \text{ m}^2/\text{g}$). De acuerdo con la literatura, el incremento del área superficial en los fotocatalizadores es beneficioso en la reducción fotocatalítica de CO_2 debido a que aumenta la probabilidad de tener mayor número de sitios activos. Esto a su vez, permitiría una mayor adsorción de CO_2 , lo que podría facilitar la reducción de CO_2 (44).

Adicionalmente, se analizó el tamaño promedio de poro y el volumen de poro de los catalizadores, ya que este último es un parámetro que puede mejorar la interacción entre el CO_2 y el catalizador, además de que aumenta la movilidad de los portadores de carga en el interior del material. De acuerdo con los valores de tamaño promedio de poro reportados en la tabla 2, los compositos con 15% BiVO_4 HT o SG exhibieron un tamaño promedio de poro (7.2 y 7.4 nm, respectivamente) menor al del In_2O_3 (9.2 nm). En la Figura 16 se muestra el volumen de distribución del tamaño de los poros de los materiales sintetizados. En general, los catalizadores obtenidos exhiben una amplia distribución de diámetros de poro. No obstante, la curva de los catalizadores de BiVO_4 individuales presentan menor volumen de poro ya que estos materiales presentan cavidades o intersticios entre partículas. Por lo tanto, comparado con los semiconductores individuales, los compositos presentan mayor porosidad.

El área superficial y la porosidad de los composites son parámetros fundamentales para la conversión de CO₂, ya que es en la superficie del catalizador donde ocurre la adsorción del gas y posterior difusión, su interacción con los pares fotogenerados y finalmente la desorción de los productos de valor agregado.

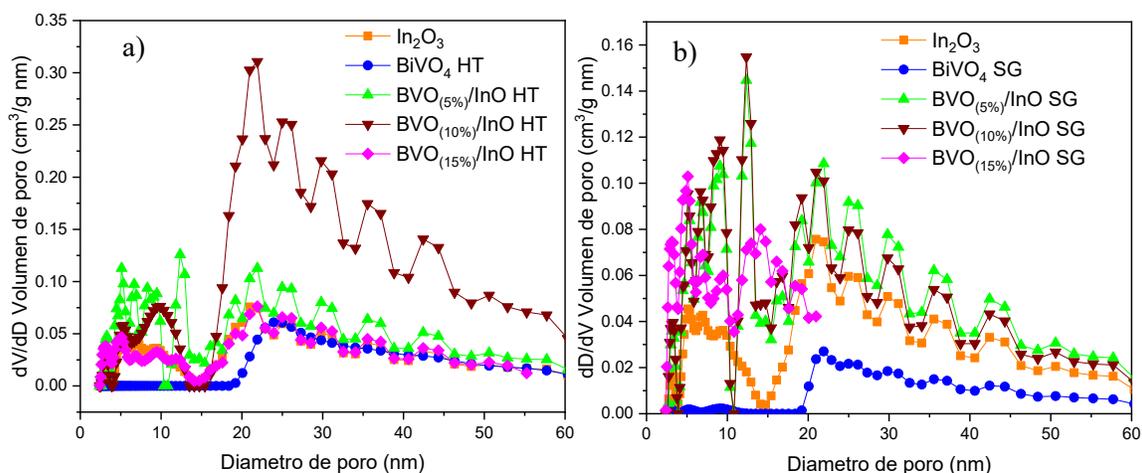


Figura 16. Diagrama de distribución de poro de los fotocatalizadores incorporando a) BVO HT y b) BVO SG.

3.1.4 Microscopía electrónica de barrido

La Figura 17 presenta las micrografías de los semiconductores individuales, en donde el BiVO₄ sintetizado por el método hidrotérmico presentó una distribución heterogénea de tamaño con partículas entre los 0.05 μm a 0.15 μm , con morfologías irregulares, así como aglomerados de forma esférica con diámetros aproximados de 1 μm . Cuando se preparó el BiVO₄ por el método sol-gel, la morfología de las partículas cambia a tipo dendrítica, con estructuras ramificadas similares a un árbol, con longitud aproximada de 3 μm que forman aglomerados de tamaños entre 0.18 μm y 0.8 μm . Por otro lado, las partículas del In₂O₃ (Figura 17c) exhiben morfologías similares a hojuelas, las cuales comprenden tamaños entre 0.52 μm a 1.4 μm .

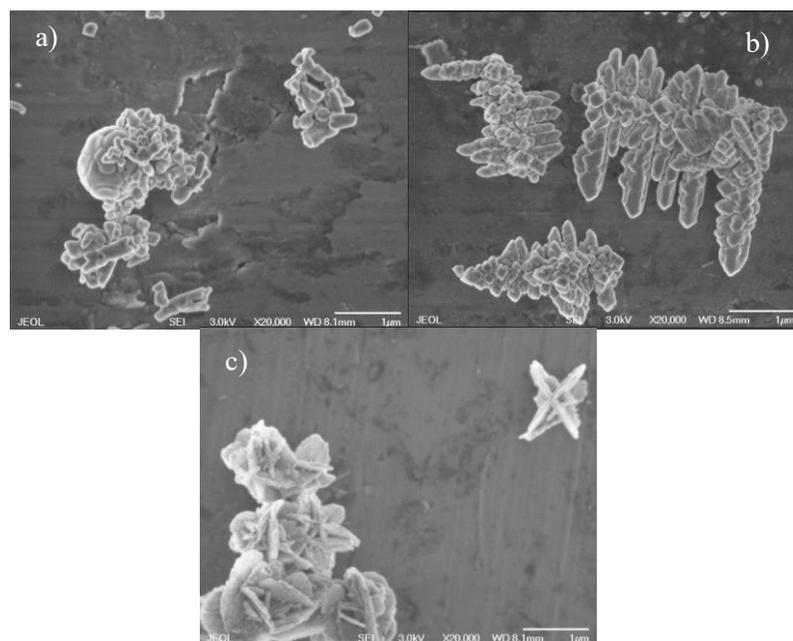


Figura 17. Micrografías de los fotocatalizadores individuales a) BiVO_4 HT, b) BiVO_4 SG y c) In_2O_3 .

Por otra parte, en la Figura 18 se observan las diferencias morfológicas que presentaron los compositos sintetizados a diferentes proporciones (5, 10 y 15%, m/m) de BiVO_4 hidrotérmico o sol-gel añadido. Las principales diferencias morfológicas se encontraron en los compositos con 5% BiVO_4 (Figura 18a y 18d), en donde se aprecia la formación de estructuras similares a láminas de BiVO_4 recubiertas con partículas de In_2O_3 . Por otro lado, con la incorporación de 10% de BiVO_4 se observaron estructuras esféricas de gran tamaño (del orden de μm), las cuales corresponden a BiVO_4 de acuerdo con el análisis composicional realizado por EDS, mientras que las pequeñas aglomeraciones sobre su superficie corresponden a In_2O_3 . El composito con 10% BiVO_4 HT (Figura 18b) partículas con un diámetro promedio de $5.27 \mu\text{m}$ presentó la superficie más lisa. La formación de este tipo de partículas ocurre cuando un material se expone a temperaturas elevadas, fusionando las partículas y produciendo una estructura más densa y con menor área superficial (sinterización). Por otro lado, en la Figura 18e se muestra la micrografía correspondiente al fotocatalizador acoplado con 10% BiVO_4 SG, el cual presentó tamaños de partícula aproximados de $4.9 \mu\text{m}$. Asimismo, se

observa que la esfera se compone de una gran cantidad de partículas de BiVO_4 , dando el aspecto de una superficie más rugosa. La formación de este tipo de superficies es beneficioso en procesos fotocatalíticos como la reducción de CO_2 al aumentar el área expuesta del catalizador, incrementando la cantidad de sitios de interacción (101). Los compositos del 15% con BiVO_4 por ambos métodos de síntesis (Figura 18c y 18f) también mostraron la formación de aglomeraciones esféricas con superficie rugosa con tamaños de partícula aproximados de $5.8 \mu\text{m}$ (HT) y $4.05 \mu\text{m}$ (SG). Dadas las características de los compositos con 5% BiVO_4 HT o SG, se realizaron pruebas fotocatalíticas exploratorias, en donde los resultados no fueron satisfactorios, por lo que se decidió continuar el estudio solamente con los materiales individuales y de los compositos con 10 y 15% BiVO_4 .

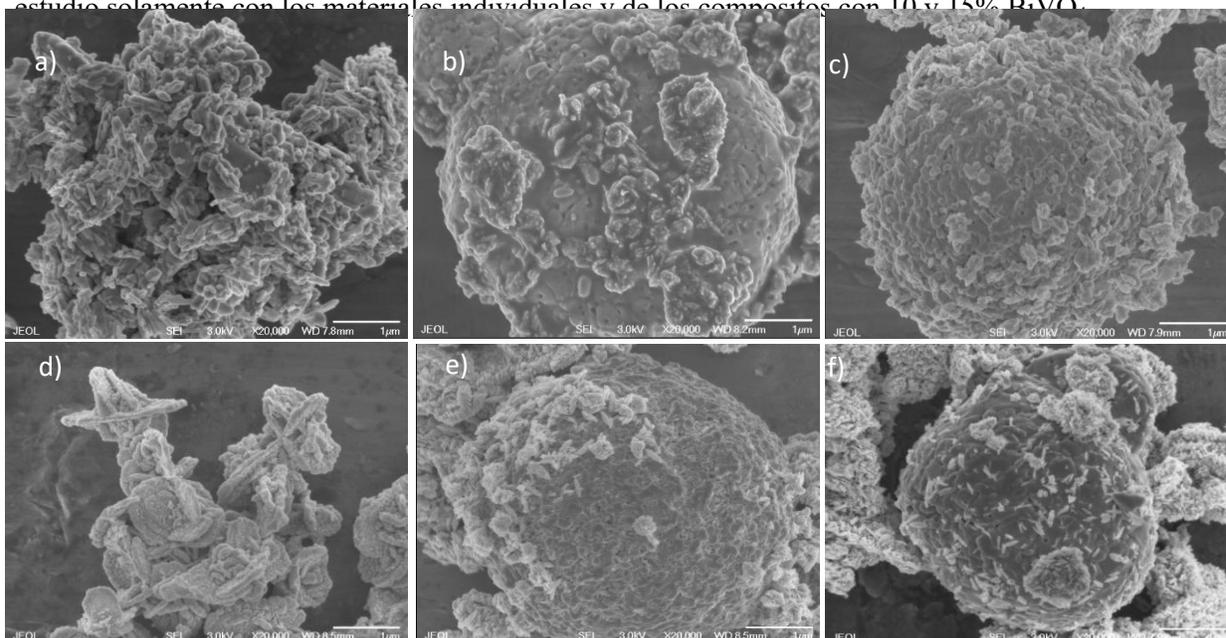


Figura 18. Micrografías de los fotocatalizadores acoplados con a) 5%, b) 10% y c) 15% BiVO_4 HT y d) 5%, e) 10% y f) 15% BiVO_4 SG.

3.1.5 Espectroscopía de fotoemisión de rayos X

En la Figura 19 se presentan los espectros XPS generales de los materiales, en donde los espectros correspondientes a los fotocatalizadores BiVO_4 HT y SG (Figura 19a y 19b), presentan señales debidas a los átomos Bi 4f, V 2p y O 1s (102). Por otro lado, el In_2O_3 (Figura 19c) exhibió las señales características de In 3d y O 1s (79). En contraste con el espectro del In_2O_3 , los espectros generales

del $\text{BVO}_{(10\%)/\text{InO}}$ HT y SG (Figura 19d y 19e) y $\text{BVO}_{(15\%)/\text{InO}}$ HT y SG (Figura 19f y 19g) presentaron las señales que corresponden a los átomos de Bi y V que corresponden al semiconductor BiVO_4 , indicando la incorporación exitosa de este en el In_2O_3 .

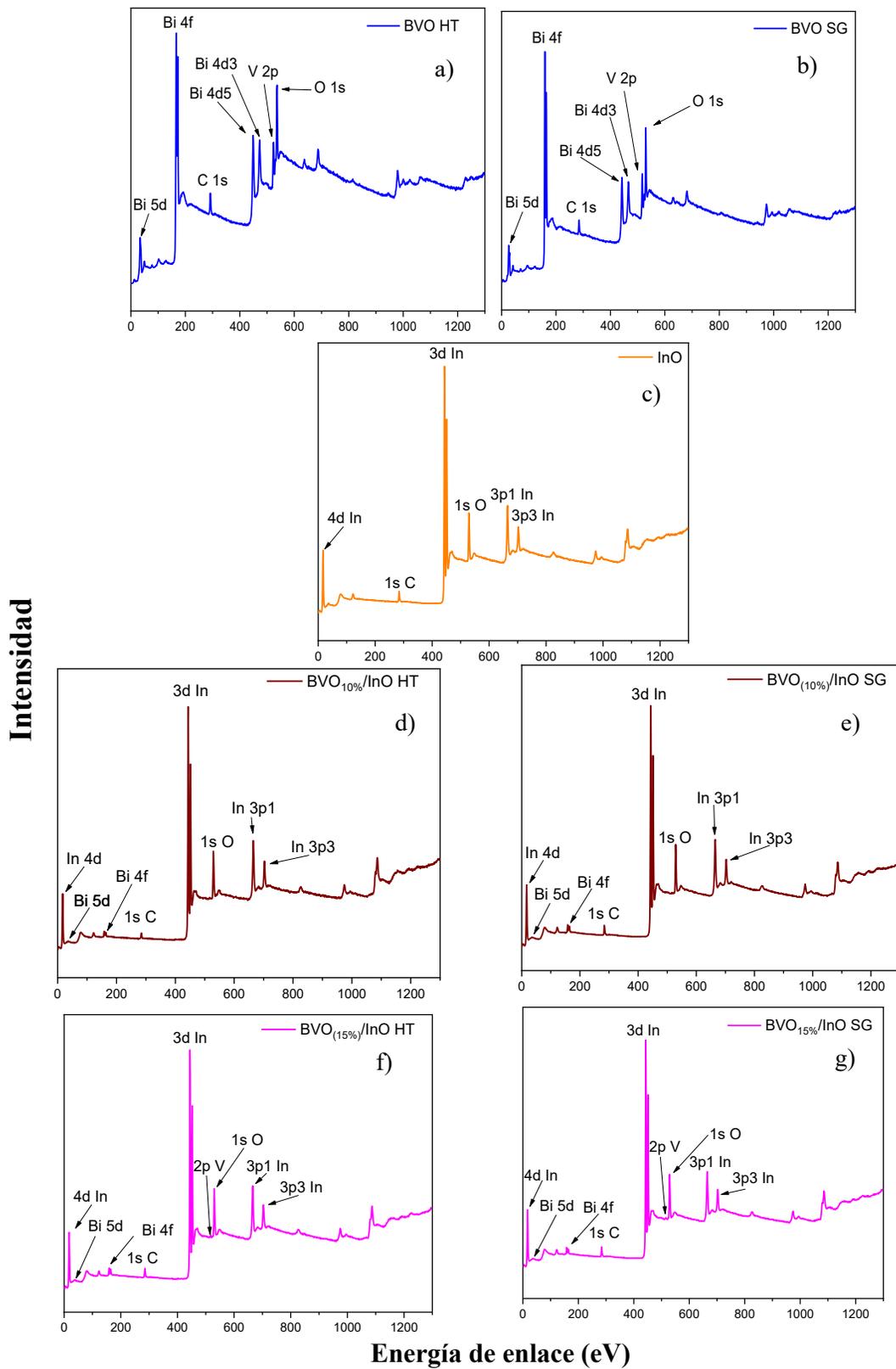


Figura 19. Espectros de XPS generales de a) BVO HT, b) BVO SG, c) InO, d) BVO/InO 10% HT, e) BVO/InO 10% SG, f) BVO/InO 15% HT y g) BVO/InO 15% SG.

Por otro lado, en la Figura 20 se presentan los espectros de alta resolución de las señales de Bi 4f, V 2p y O 1s correspondientes a los semiconductores BiVO₄ HT y BiVO₄ SG. En cuanto a la señal Bi 4f (Figura 16a), se observaron dos picos a 159.07 y 164.35 eV de energía de enlace correspondientes a los subniveles Bi_{7/2} 4f y Bi_{5/2} 4f, los cuales son característicos del Bi en estado de oxidación 3+ (97). Asimismo, la señal V 2p (Figura 20b) presentó dos picos asociados a los subniveles V 2p_{3/2} (516.57 eV) y V 2p_{1/2} (524.16 eV) para el BVO HT, las cuales se atribuyen a la presencia del V en estado de oxidación 5+ (103). No obstante, se observa un desplazamiento de 516.57 a 516.78 eV para la señal de V 2p_{3/2} y de 529.72 a 529.88 eV para V 2p_{1/2} en el BiVO₄ SG, el cual se debe a la variación de la composición superficial y a las diferencias morfológicas que ambas muestras de BiVO₄ presentaron (104). En relación con la señal del átomo O 1s (Figura 20c), se realizó la deconvolución observando dos picos en los espectros correspondientes a el BiVO₄ HT y SG, en donde el pico a 529.72 y 529.88 eV corresponden al átomo de O presente en el enlace [Bi₂O₂]²⁺ (105). Por otro lado, los picos de menor intensidad a 530.78 eV (BiVO₄ HT) y 531.07 eV (BiVO₄ SG) se asocian a la presencia de vacancias de oxígeno en la superficie de catalizador (97,106).

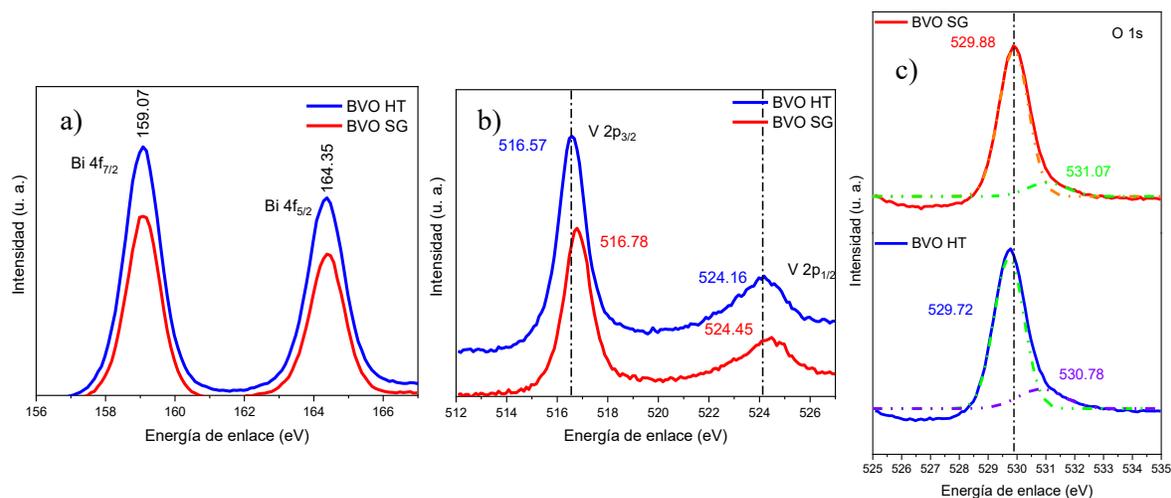


Figura 20. Espectros de alta resolución de a) Bi 4f, b) V 2p y c) O 1s correspondientes a BiVO₄.

En la Figura 21 se presentan los espectros de alta resolución de las señales 3d In y O 1s en el In_2O_3 individual. En cuanto al espectro del In 3d, éste presentó dos picos correspondientes a $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$, lo que indica la presencia de In^{3+} en el catalizador. Por otro lado, en el espectro del O 1s se realizó la deconvolución, obteniendo dos picos intensos. El pico de 529.38 eV se asocia al átomo de oxígeno presente en el enlace In-O-In, mientras que el pico de 531.04 eV se asocia a vacancias de oxígeno (107).

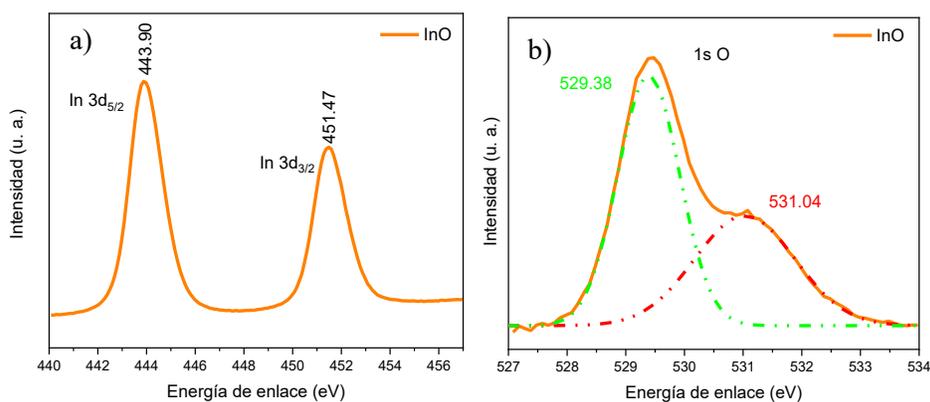


Figura 21. Espectros de alta resolución de a) In 3d y b) O 1s del InO.

En cuanto a los espectros de alta resolución de los composites, en la Figura 22 se observan los espectros que corresponden a las señales In 3d, Bi 4f y V 2p. En la Figura 22a se muestran los espectros de alta resolución de la señal In 3d, en donde en donde en general se observa un ligero desplazamiento hacia mayores energías de enlace comparado con el In_2O_3 individual. Por otro lado, en la figura 22b y 22c se observan las señales Bi 4f_{7/2} y Bi 4f_{5/2}, así como V 2p_{3/2} y V 2p_{1/2} correspondientes a la presencia de BiVO_4 HT y BiVO_4 SG en los composites sintetizados, en donde la diferencia de intensidad de las señales se debe a la cantidad incorporada de BiVO_4 en los composites. Asimismo, se observó un corrimiento hacia menores energías enlace para ambas señales, lo cual se atribuye a la interacción de ambos semiconductores individuales por la formación de una heterounión. Adicionalmente, el desplazamiento de las energías de enlace hacia valores mayores o menores indican que existe una interacción electrónica en la interfaz, siendo beneficioso para suprimir el fenómeno de recombinación de los pares e^-/h^+ (108).

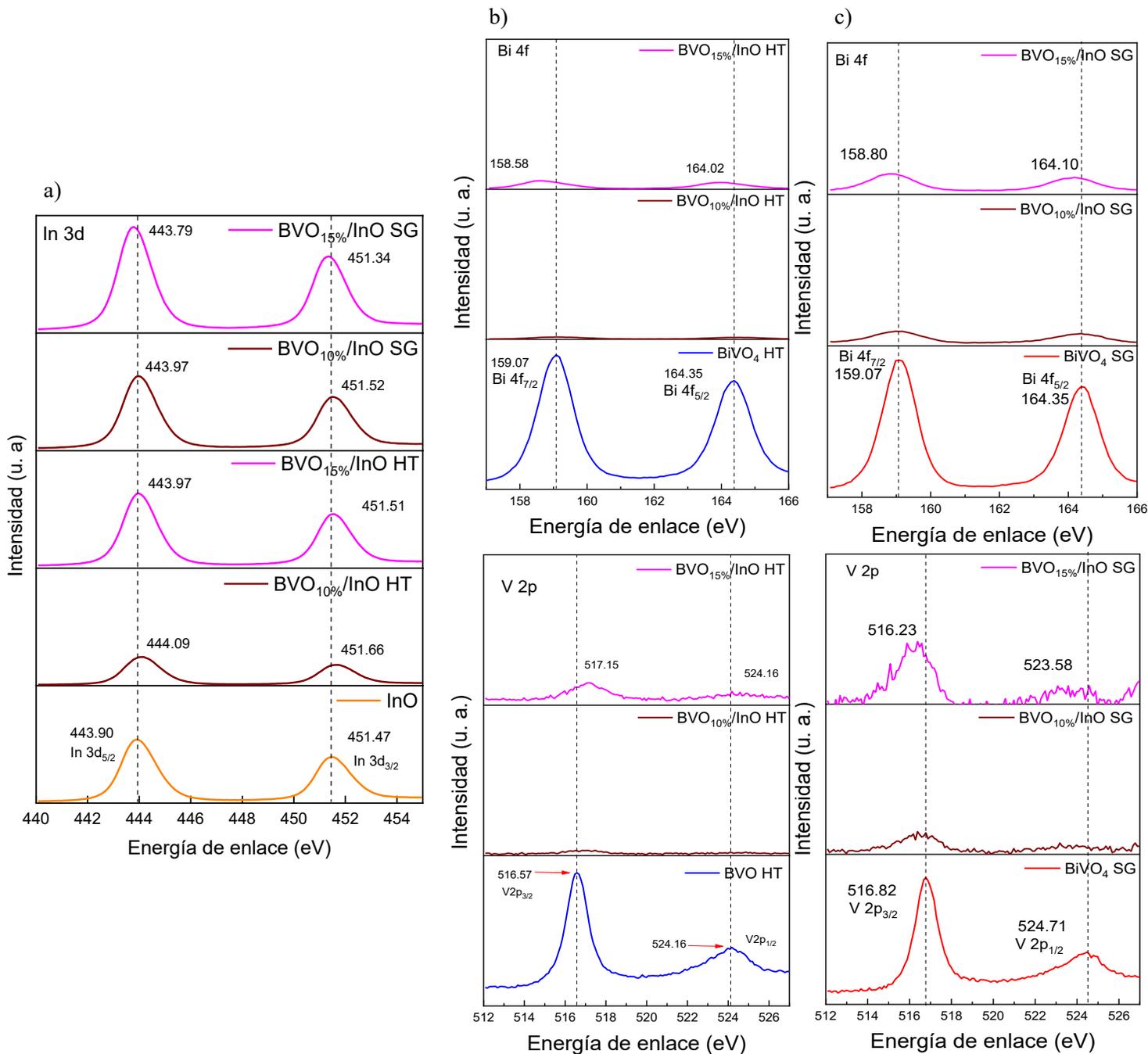


Figura 22. Espectros de alta resolución de a) In 3d, Bi 4f y V 2p correspondientes a los compositos con BiVO₄ HT y b) Bi 4f y V 2p asociados a los materiales con BiVO₄ SG. La línea punteada indica el valor de energía de enlace que corresponde al semiconductor individual.

Por otro lado, en cuanto a los espectros de alta resolución del átomo de O 1s (figura 23), se realizó la deconvolución de la señal a dos picos a 529.72 eV y a 530.78-531.08 eV, los cuales se asocian a la presencia del átomo de oxígeno presente en el enlace In-O-In y a la presencia de vacancias de oxígeno en la superficie del material.

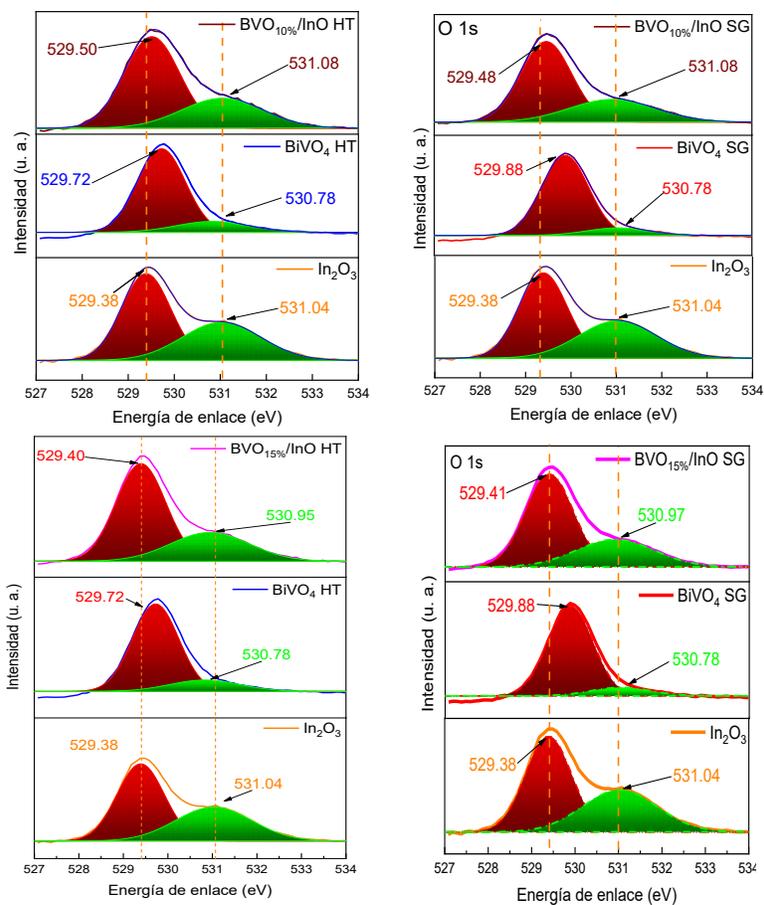


Figura 23. Espectros de alta resolución de la señal O 1s correspondiente a los materiales sintetizados.

3.1.6 Análisis de los catalizadores por EPR

Con la finalidad de confirmar la presencia de las vacancias de oxígeno detectadas mediante la técnica de XPS, se procedió a analizar los fotocatalizadores por espectroscopía de resonancia paramagnética de electrón. En relación con el BiVO_4 individual, dados los estados de oxidación del bismuto (Bi^{3+}) y vanadio (V^{5+}), no se esperaba observar señales en el espectro debido a que éste no presenta paramagnetismo. Sin embargo, a un valor de $g = 2.0074$ tanto en el espectro del BiVO_4 HT como en el del BiVO_4 SG se observó una señal intensa correspondiente a la presencia de iones V^{4+} . En la estructura cristalina, se espera que el vanadio se encuentre en la forma de V^{5+} , sin embargo, se ha reportado en la literatura que determinadas morfologías o partículas de gran tamaño, inducidas por las condiciones de síntesis, pueden provocar la reducción del V^{5+} a V^{4+} debido a las vacancias de oxígeno (109), lo cual concuerda con los resultados de XPS para el átomo O 1s (Figura 23). Por otro lado, en el espectro del In_2O_3 no se esperaba obtener una señal de EPR debido a la naturaleza diamagnética del In^{3+} , no obstante, se observó la señal de baja intensidad a $g = 2.0074$, atribuida a vacancias de oxígeno en la red cristalina (110,111). Así mismo, los fotocatalizadores acoplados presentaron dicha señal con baja intensidad debido a la poca cantidad de BiVO_4 en los compositos.

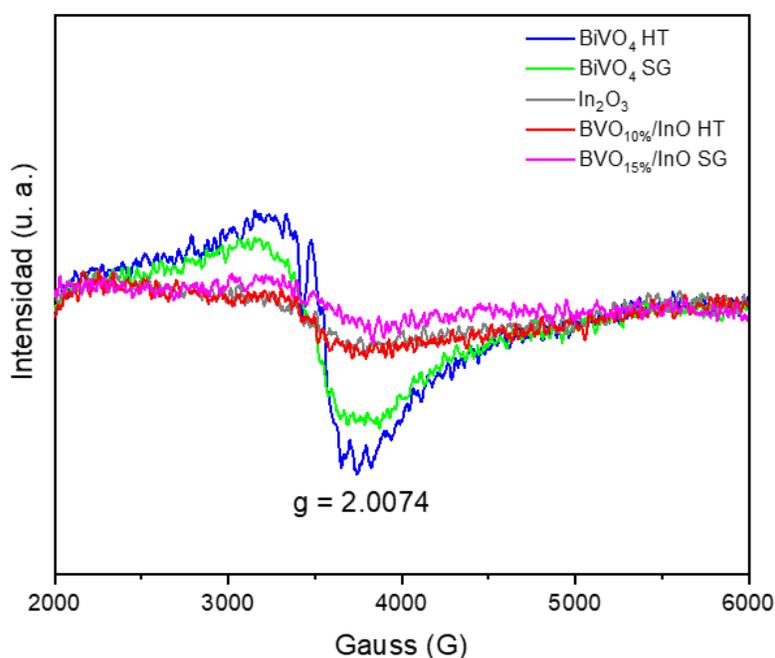


Figura 24. Espectros EPR de los fotocatalizadores sintetizados.

3.1.7 Espectroscopía de fotoluminiscencia

En la Figura 25 se presentan los espectros de fotoluminiscencia del In_2O_3 y de los composites con 10 y 15% BiVO_4 HT y SG empleando una longitud de onda de excitación 325 nm (79). En el espectro se aprecia a 480 nm un pico de emisión, asociada a la recombinación de los pares e^-/h^+ , siendo el espectro del In_2O_3 el que exhibe la señal más intensa, indicando la alta tasa de recombinación que presenta dicho material. Por otro lado, los composites, exhibieron picos de menor intensidad respecto al In_2O_3 debido a la incorporación de BiVO_4 , traduciéndose en una reducción de la tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ producto de la formación de la heterounión entre ambos semiconductores.

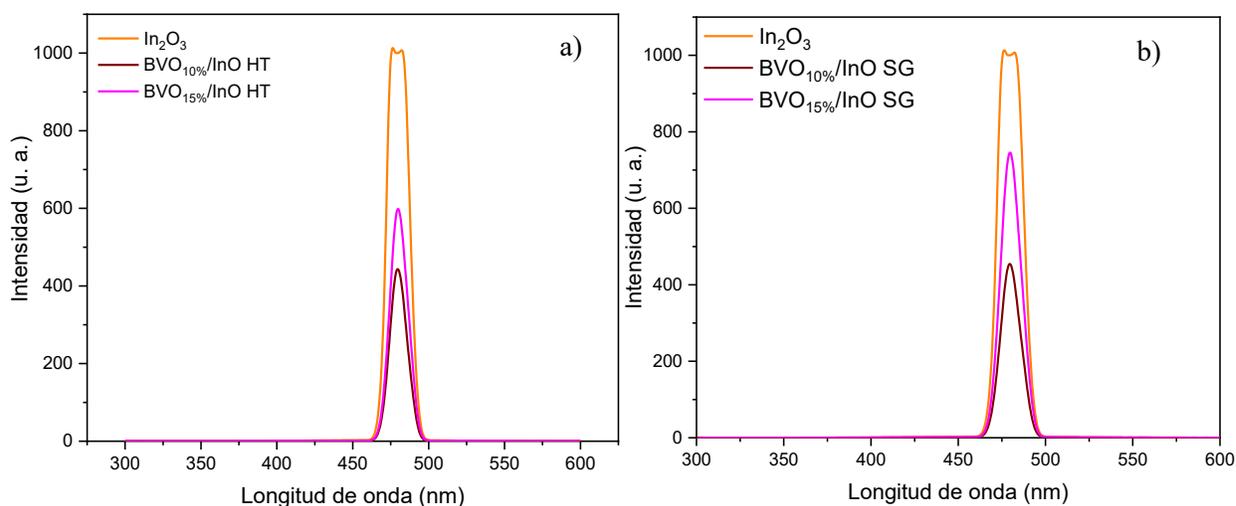


Figura 25. Espectros de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores In_2O_3 y de los composites incorporando 10 y 15% a) BiVO_4 HT y b) BiVO_4 SG.

3.1.8 Caracterización electroquímica

Se realizó la caracterización electroquímica de los fotocatalizadores sintetizados con la finalidad de estudiar la eficiencia en la separación y transferencia de los portadores de carga. Los resultados obtenidos se discuten a continuación.

3.1.8.1 Respuesta de fotocorriente transitoria

Se realizó el análisis de respuesta de fotocorriente para determinar el grado de separación de los portadores de carga, en donde la mayor intensidad de fotocorriente indica mayor eficiencia en la separación y transferencia de los pares e^-/h^+ (49).

En la Figura 26 se presentan los gráficos de respuesta de fotocorriente, en donde se aprecia que el BiVO_4 (HT y SG) presenta la menor densidad de fotocorriente, lo que indica una separación deficiente de los pares fotogenerados. Por otro lado, los compositos con BiVO_4 SG (Figura 26a) presentaron un aumento notable en la densidad de fotocorriente y por lo tanto una mejora en la separación de cargas, comparado con los semiconductores individuales. Los materiales $\text{BVO}_{10\%}/\text{InO}$ SG y $\text{BVO}_{15\%}/\text{InO}$ SG presentaron las mayores densidades de fotocorriente, indicando mayor eficiencia en la separación de pares e^-/h^+ . Durante el primer ciclo de encendido, se observa un pico de densidad muy intenso asociado a una rápida separación de portadores de carga, lo que indica que el proceso es eficiente dentro de los primeros segundos del ciclo. Sin embargo, se aprecia un decaimiento a medida que se realizan los ciclos del análisis. Esto podría deberse a la acumulación de cargas en la interfaz de la heterounión, formación de óxidos no conductores, cambios estructurales del catalizador soportado o efecto térmico de la fuente de radiación, afectando negativamente la eficiencia de separación de pares fotogenerados (112).

Asimismo, se ha reportado en la literatura que el tamaño de partícula influye directamente en la capacidad del fotocatalizador para separar y transportar los portadores de carga desde el bulk hasta la superficie del material. Tan y colaboradores (113) analizaron la influencia del tamaño de partícula del BiVO_4 en la reacción de evolución de oxígeno mediante fotocátalisis y fotoelectrocátalisis. Dentro del estudio se realizaron curvas de corriente vs potencial, donde se observó un incremento en la densidad de fotocorriente a medida que el tamaño de partícula del BiVO_4 disminuyó. Asimismo, el material exhibió saturación de fotocorriente al aplicar -0.30 V y esta continuó hasta potenciales positivos, indicando que con menores tamaños de partícula la separación y transporte de los

portadores de carga ocurre eficientemente. Por otro lado, Chen y colaboradores (114) reportaron que en la síntesis de fotocatalizadores con estructuras bidimensionales y delgadas se disminuye notablemente el tiempo de transferencia de los portadores de carga desde el bulk hasta la superficie del material, lo que produciría un aumento en la densidad de fotocorriente del material analizado. Por ejemplo, Liang y colaboradores (115) reportaron que Bi_2WO_6 con tamaño de partícula nanométrico fue superior en la reducción de CO_2 comparado con el obtenido con partículas del orden micrométrico, produciendo hasta 125 veces más metanol. Se concluyó que dicha diferencia en la generación de productos se debe a la mejora en la transferencia de los portadores de carga, atribuida al menor tamaño que presentó el Bi_2WO_6 . En este sentido, la diferencia en la separación de cargas de los composites BVO/InO HT o SG, radica en los distintos de tamaños de partícula que presentaron, en donde los composites con BiVO_4 SG exhibieron menor tamaño de partícula (entre 4.0 y 4.9 μm), que las heterouniones con BiVO_4 HT (5.2 y 5.8 μm). De este modo, la separación de cargas se vio beneficiada en los materiales acoplados con el BiVO_4 SG.

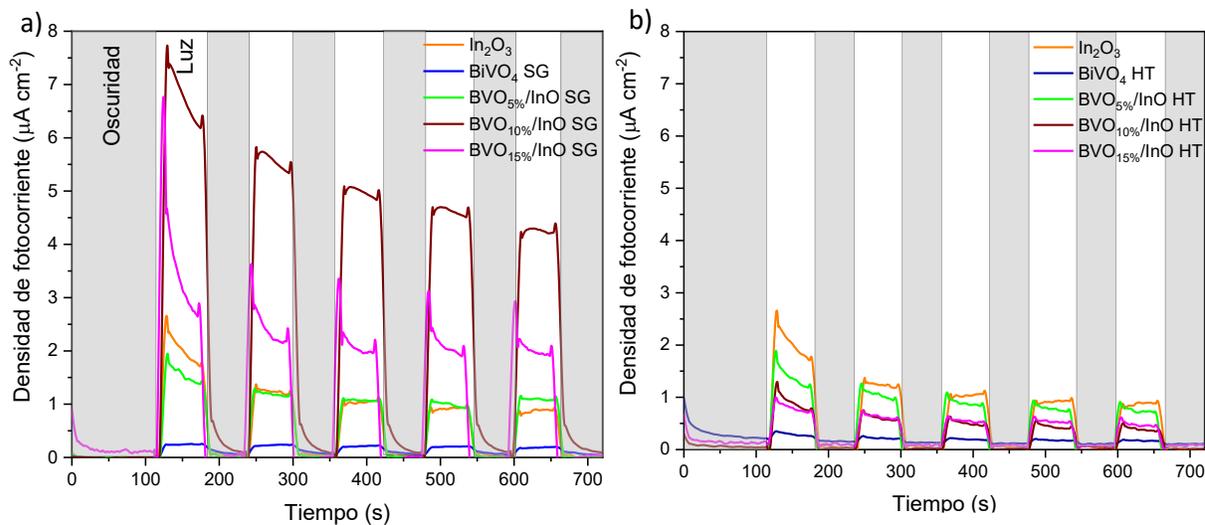


Figura 26. Respuesta de fotocorriente de los composites con a) BVO SG y b) BVO HT.

3.1.8.2 Gráficos de Nyquist

La espectroscopía de impedancia electroquímica generalmente se emplea para el estudio de la transferencia de los portadores de carga en los fotocatalizadores (116). Si se grafican los componentes de la impedancia (la real, Z_r , y la imaginaria, Z_i) se construye el gráfico de Nyquist, el cual brinda información sobre la resistencia a la transferencia de los portadores de carga del material (70,117). En la Figura 27 se presentan los gráficos de Nyquist de los materiales sintetizados. Observando el gráfico que corresponde a los materiales modificados con BiVO_4 SG (Figura 27a) se aprecia que los compositos presentan un menor radio del arco de semicírculo comparado con el In_2O_3 . En este gráfico el composito del 15% BiVO_4 SG es el que presenta el menor radio, indicando una menor resistencia a la transferencia de cargas, concordando con los altos valores de densidad obtenidos en las pruebas de fotocorriente. Resultados similares en los gráficos de nyquist se observaron en los compositos acoplados con BiVO_4 HT (figura 27b), sin embargo, los resultados de densidad de fotocorriente indicaron una separación de cargas deficiente. Es importante destacar que los compositos acoplados con BiVO_4 SG presentaron menor tamaño de partícula, lo cual, como ya se mencionó favorece la separación de cargas. Del mismo modo, Tan y colaboradores reportaron la disminución de la resistencia de los portadores de carga a medida que se reduce el tamaño de partícula (113).

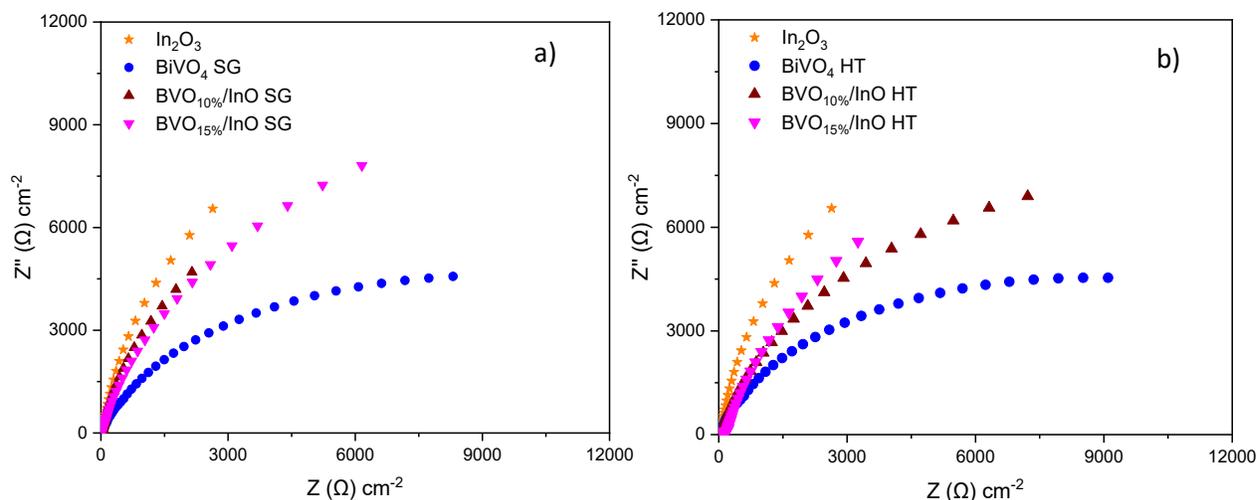


Figura 27. Gráficos de Nyquist de los fotocatalizadores acoplados con a) BVO SG y b) BVO HT.

3.1.8.3 Gráficos de Mott – Schottky

En la Figura 28 se presentan los gráficos de Mott-Schottky correspondientes a los fotocatalizadores sintetizados, los cuales exhiben una pendiente positiva, indicando así que los materiales son semiconductores tipo *n*. La información obtenida de estos gráficos, como lo es la magnitud de la pendiente, el V_{fb} y el E_{BC} se muestra en la Tabla 4. En general, se aprecia que la magnitud de la pendiente del In_2O_3 disminuye con la adición de 15% $BiVO_4$ HT y SG, indicando que presentan la mayor densidad de portadores de carga, de acuerdo con la ecuación 10. Los valores de V_{fb} (relacionados con el nivel de Fermi) se determinaron a partir de la intersección de la extrapolación de la línea tangente a la pendiente de la curva del gráfico de MS con en el eje X. En la Tabla 4 se presentan los valores obtenidos, en donde los fotocatalizadores $BiVO_4$ HT, $BiVO_4$ SG e In_2O_3 presentan V_{fb} de -0.49, -0.61 y -0.75 V, respectivamente. Con la adición de $BiVO_4$ en el In_2O_3 , se observa una tendencia en el desplazamiento del V_{fb} hacia potenciales más negativos, lo que se traduce en una mayor densidad de electrones en la BC (118). Los valores de potencial obtenidos fueron convertidos a potenciales de electrodo normal de hidrógeno (ENH) de acuerdo con la siguiente ecuación (72):

$$V_{ENH} = V_{\frac{Ag}{AgCl}} + 0.197 V$$

Ecuación 13

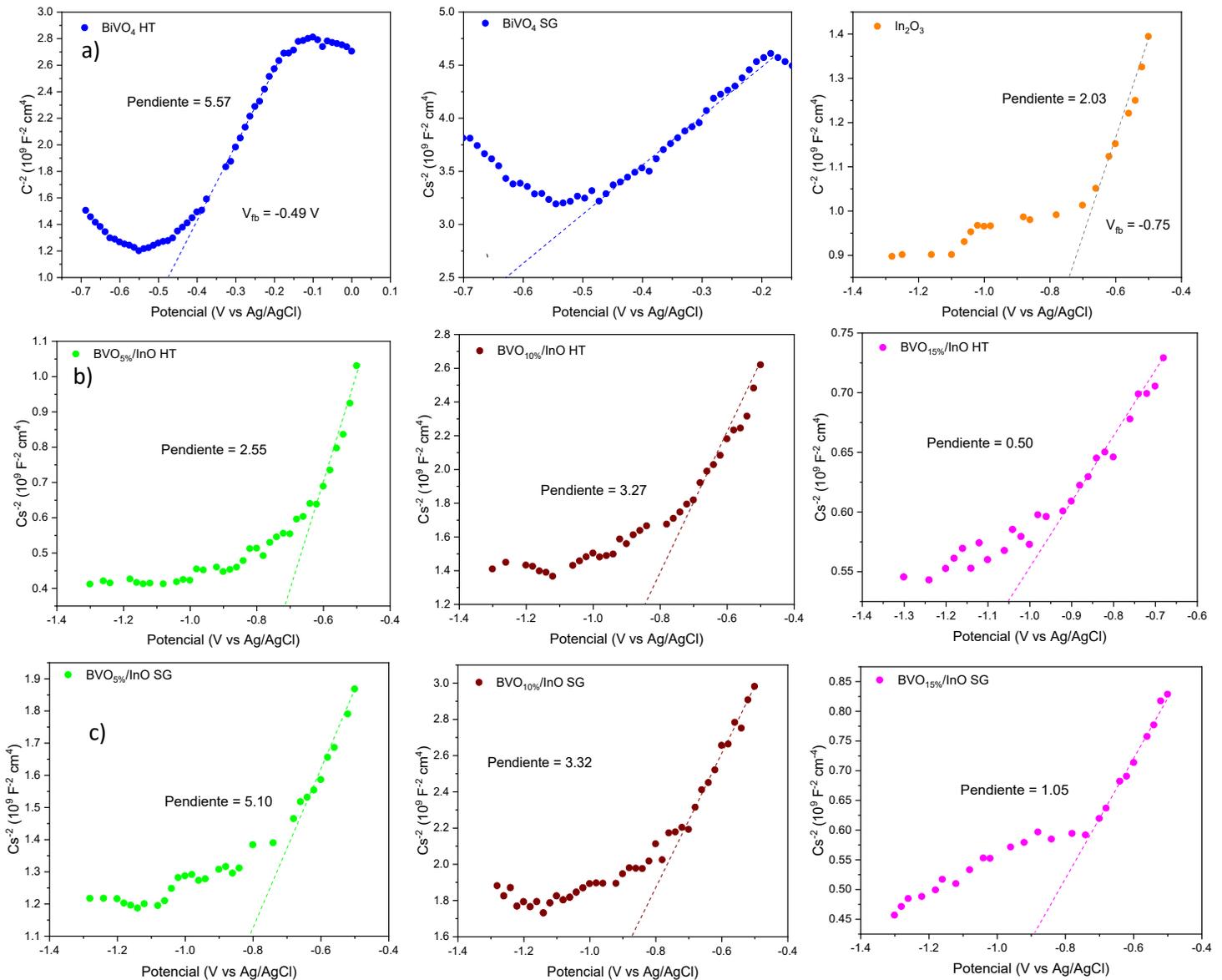


Figura 28. Gráficos de Mott-Schottky de los fotocatalizadores a) individuales b) acoplados con BiVO₄ HT y c) acoplados con BiVO₄ SG.

Adicionalmente, se ha reportado ampliamente que en los semiconductores tipo *n* el nivel de Fermi (E_f) se encuentra 0.1 V por debajo de la BC (49,55,79). Tomando en cuenta lo anterior, la Tabla 4 presenta los valores de E_{BC} obtenidos para cada material, donde se aprecia que la formación de los fotocatalizadores acoplados desplaza hacia valores más negativos el potencial de BC del In₂O₃, siendo los composites modificados con 15% BiVO₄ HT y SG los que presentan la BC más negativa, lo cual

favorecería la reducción del CO₂ para su conversión en productos como CO o hidrocarburos de cadena corta.

Tabla 3. Resultados obtenidos a partir de los gráficos de Mott-Schottky.

| Catalizador | Pendiente | V_{fb} (V vs Ag/AgCl) | Potencial (V vs ENH) | Potencial de BC (V vs ENH) | Potencial de BV (V vs ENH) |
|------------------------------------|-----------|-------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------------|
| BiVO₄ HT | 5.57 | -0.49 | -0.29 | -0.39 | 2.01 |
| In₂O₃ | 2.03 | -0.75 | -0.55 | -0.65 | 2.24 |
| BVO_(5%)/InO HT | 2.55 | -0.86 | -0.66 | -0.76 | - |
| BVO_(10%)/InO HT | 3.27 | -0.88 | -0.68 | -0.78 | - |
| BVO_(15%)/InO HT | 0.50 | -0.89 | -0.69 | -0.79 | - |
| BiVO₄ SG | - | -0.61 | -0.41 | -0.51 | 1.89 |
| BVO_(5%)/InO SG | 2.03 | -0.81 | -0.61 | -0.71 | - |
| BVO_(10%)/InO SG | 3.32 | -0.90 | -0.70 | -0.80 | - |
| BVO_(15%)/InO SG | 1.05 | -0.91 | -0.71 | -0.81 | - |

Como se mencionó anteriormente, mediante el intercepto en el eje X de la pendiente generada y la E_F , es posible estimar el valor de la E_{BC} del fotocatalizador analizado. Sin embargo, estos se obtienen en valores de potencial con respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl, por lo que se realizó la conversión a potencial del electrodo ENH empleando la ecuación 13. Para ejemplificar los cálculos, se tomará como dato el V_{fb} del In₂O₃ (ver tabla 4).

$$V_{ENH} = V_{\frac{Ag}{AgCl}} + 0.197 V$$

$$V_{ENH} = -0.75 V + 0.197 V = -0.55 V$$

Debido a que el nivel de energía de Fermi se encuentra 0.1 V por debajo de la BC, al potencial obtenido se le adiciona dicho valor, de modo que el potencial de la BC del In_2O_3 es de -0.65 V. Con relación al valor de la BV de los fotocatalizadores individuales, se empleó la siguiente ecuación:

$$E_{BC} - E_g = E_{BV}$$

Ecuación 14

Donde:

E_{BC} corresponde al valor del potencial de la banda de conducción del material analizado

E_g corresponde al valor de la energía de banda prohibida del material

E_{BV} al valor del potencial de la banda de valencia (119).

Empleando los datos obtenidos experimentalmente, se procedió a calcular el valor de la BV de los catalizadores individuales.

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante el análisis de Mott-Schottky, la incorporación del 15% BVO SG en el In_2O_3 provocó un desplazamiento en las BC y BV de ambos semiconductores de -0.16 V. Este desplazamiento de las bandas se puede explicar mediante el movimiento de los niveles de fermi (E_F) del BVO y del In_2O_3 , el cual provoca el movimiento de los electrones del semiconductor con la mayor E_F migran hacia el semiconductor con la menor E_F ($E_{F1} > E_{F2}$). Este proceso de difusión de electrones genera un campo eléctrico interno en la interfaz (E_D) y continúa hasta que los niveles de E_F de ambos semiconductores alcanzan el equilibrio termodinámico. Sin embargo, la formación del campo eléctrico en la interfaz y el comportamiento de los pares fotogenerados depende principalmente del tipo de semiconductor (tipo *n* o *p*), el nivel de Fermi y de los potenciales de BC y BV de ambos semiconductores. Por lo tanto, debido al proceso de transferencia de electrones,

producto del campo eléctrico (E_D), provoca que los niveles de E_F de ambos semiconductores alcancen el equilibrio.

Debido a lo anterior, en la Figura 29 se muestran los potenciales de las bandas antes y después de la formación de la heterounión entre los dos semiconductores tipo n . En este caso, de acuerdo con los valores de potencial y E_g obtenidos en los semiconductores individuales, se forma una heterounión en donde los bordes de BC/BV de ambos semiconductores se sitúan de manera escalonada. En este sentido, al incidir radiación igual o mayor a la E_g de los semiconductores, se produce la migración de los es^- desde la BV del In_2O_3 hacia la BC del mismo. Enseguida, éstos se transfieren a la BV del $BiVO_4$ para posteriormente migrar hacia la BC de éste. De acuerdo con lo reportado por Low (48), se espera se favorezca la separación de los portadores de carga y que los es^- fotogenerados se acumulen en la BC más negativa (BC del $BiVO_4$), mientras que los h^+ en la BV más positiva (BV del In_2O_3), de modo que se favorecería la conversión de CO_2 , así como la degradación de fármacos.

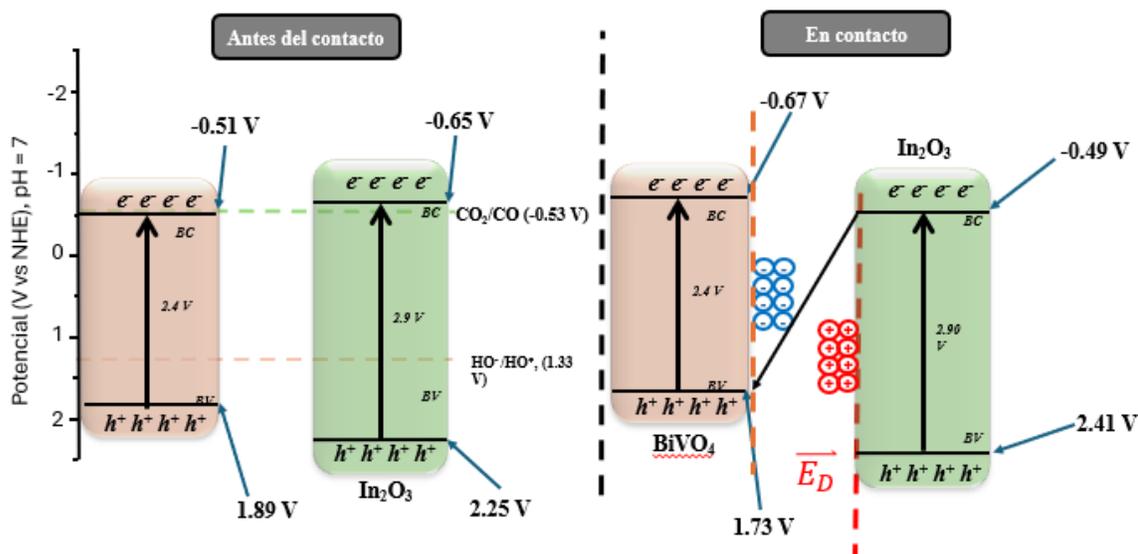


Figura 29. Diagrama de bandas de los fotocatalizadores individuales antes y después de la formación de la heterounión y mecanismo de transferencia de cargas en el compuesto BVO/InO 15% SG.

3.1.9 Estudios de reducción fotocatalítica de CO₂

En la Figura 30 se presenta la evolución de la reacción de reducción de CO₂ empleando los fotocatalizadores sintetizados, en donde la medición de los productos de la conversión fotocatalítica se realiza *in situ*. En general, el producto principal de la reacción fue el CO, en donde los semiconductores individuales presentaron una baja producción de CO durante las tres horas de reacción, lo cual se debe principalmente a los fenómenos de recombinación de los pares e^-/h^+ . Por otro lado, los fotocatalizadores acoplados con BiVO₄ HT (Figura 30a), generaron menor cantidad de CO durante la primera hora de reacción. Específicamente el composito con 10% BiVO₄ HT presentó la mayor generación de CO entre 110 y 120 min de reacción aproximadamente, la que posteriormente mostró un ligero decaimiento en la generación de dicho producto. Por otra parte, los fotocatalizadores acoplados con 10 y 15% BiVO₄ SG (Figura 30b) exhibieron mayor producción de CO dentro de la primera hora de reacción, de modo que el máximo de generación de CO ocurrió a los 80 y 100 min de reacción (143590 y 141215 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$, respectivamente), para posteriormente comenzar a decaer sobre todo con el composito 10% BiVO₄ SG. El decaimiento en la generación de CO mostrado por los compositos se atribuye a que los productos de reacción quedan adsorbidos en la superficie, causando probablemente la desactivación del fotocatalizador (44).

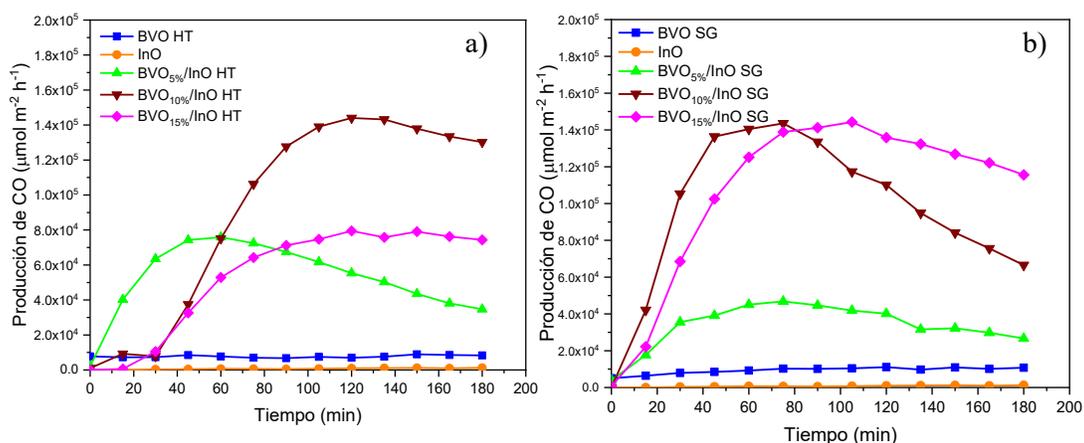


Figura 30. Evolución de la generación de CO a lo largo de 3 h de reacción de los fotocatalizadores acoplados con a) BiVO₄ HT y b) BiVO₄ SG.

En la Figura 31 se presentan las tasas promedio de generación de productos de valor agregado, en donde se muestra que se formó como producto principal el CO. Analizando las gráficas, se observa la producción limitada de CO por parte de los semiconductores individuales, lo que contrasta con las heterouniones, en donde al incorporar el BiVO₄ HT en el In₂O₃ incrementan notoriamente la generación de este producto (Figura 31a), sin embargo, con la incorporación de BiVO₄ SG, además de obtener las tasas promedio de producción más altas de CO (Figura 31b), el composito con 15% SG generó propileno (C₃H₆) como producto secundario (Figura 31c).

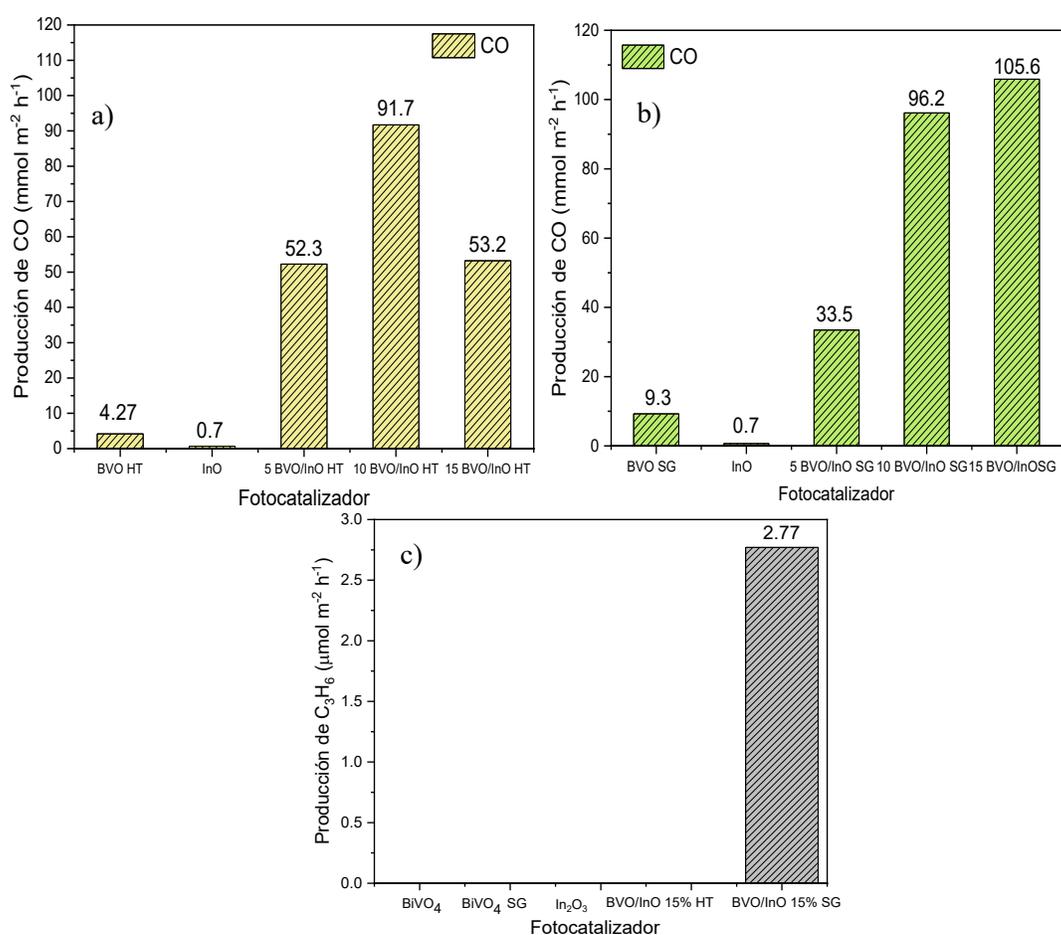


Figura 31. Tasa de producción de CO de los fotocatalizadores acoplados con a) BiVO₄ HT y b) BiVO₄ SG y c) tasa de producción de C₃H₆

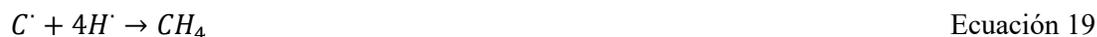
Estos resultados demuestran la efectividad de la formación de la heterounión en la reducción fotocatalítica de CO₂, donde se observó mayor eficiencia en la conversión de CO₂ hacia productos de valor agregado comparado con los semiconductores individuales. Aunque ambos semiconductores

individuales termodinámicamente pueden reducir el CO₂ (CO₂/CO, -0.53 V) por los potenciales negativos que presentan en la BC (ver Tabla 4), estos no son eficientes en la reacción debido a las características elucidadas, como la elevada tasa de recombinación de los pares e⁻/h⁺, menor área superficial y baja densidad de portadores de carga. En general, el acoplamiento de BiVO₄ SG con el In₂O₃ exhibió una tendencia de mayor generación de CO a medida que se incorpora mayor cantidad de dicho semiconductor, de modo que se aprecia una tendencia en el orden de BVO_(15%)/InO SG > BVO_(10%)/InO SG > BVO_(5%)/InO SG, mientras que, el acoplamiento de BiVO₄ HT mostró la tendencia de BVO_(10%)/InO HT > BVO_(15%)/InO HT > BVO_(5%)/InO HT. En la Tabla 4 se presentan las tasas de producción y conversión de los fotocatalizadores sintetizados.

Tabla 4. Resultados obtenidos de la tasa de producción de CO y C₃H₆ y porcentaje de conversión de CO₂ a productos de valor agregado de los fotocatalizadores sintetizados.

| Fotocatalizador | Tasa de producción (mmol m ⁻² h ⁻¹) | | Porcentaje de conversión de CO ₂ (%) |
|--------------------------------|--|-------------------------------|---|
| | CO | C ₃ H ₆ | |
| In ₂ O ₃ | 0.67 | - | 0.26 |
| BiVO ₄ HT | 4.30 | - | 1.40 |
| BVO _(5%) /InO HT | 52.30 | - | 19.98 |
| BVO _(10%) /InO HT | 91.70 | - | 35.07 |
| BVO _(15%) /InO HT | 53.20 | - | 20.34 |
| BiVO ₄ SG | 9.30 | - | 5.20 |
| BVO _(5%) /InO SG | 33.50 | - | 12.79 |
| BVO _(10%) /InO SG | 96.20 | - | 36.76 |
| BVO _(15%) /InO SG | 105.60 | 0.00277 | 40.48 |

De acuerdo con Karamian (120), la formación de hidrocarburos de cadena corta mediante la reducción fotocatalítica de CO₂ implica la transferencia de múltiples electrones y la formación de H⁺, los cuales se consumen para transformar el CO₂ en distintos productos. En este sentido, al irradiar al composito para generar los pares e⁻/h⁺, los electrones presentes en la BV del In₂O₃ migran hasta su BC. Estos posteriormente se recombinan con la BV del BiVO₄ y finalmente se transfieren a la BC de éste. En este sentido, los h⁺ en la BV del In₂O₃ oxidan directamente la molécula de H₂O (ecuación 15) al extraer un electrón del enlace H-OH, produciendo el ion H⁺ y el radical HO•. Estos productos reaccionan con otro electrón y una molécula de H₂O para finalmente formar el radical H• y O₂. Por otro lado, los e⁻ presentes en la BC del BiVO₄ interactúan con el CO₂ adsorbido en la superficie del catalizador, generando radicales CO₂^{•-} (ecuación 16). Este radical reacciona con el radical H• para formar CH₄, así como hidrocarburos de cadena corta (ecuación 17-19).



La ecuación 19 puede continuar mediante la reacción de más radicales CH₃•, H• y h⁺, de modo que la longitud de la cadena puede ir aumentando. Karamian y colaboradores (120) reportaron el posible mecanismo de generación de los distintos productos de la reducción fotocatalítica de CO₂. En la Figura 32 se muestra el mecanismo propuesto, en donde las flechas de color rojo indican la ruta de formación de CO y C₃H₆, productos obtenidos en los experimentos de reducción realizados en este proyecto. Como se mencionó anteriormente, la formación de C₃H₆ involucra diversos pasos en donde participan numerosos radicales que se generan durante la reducción de CO₂.

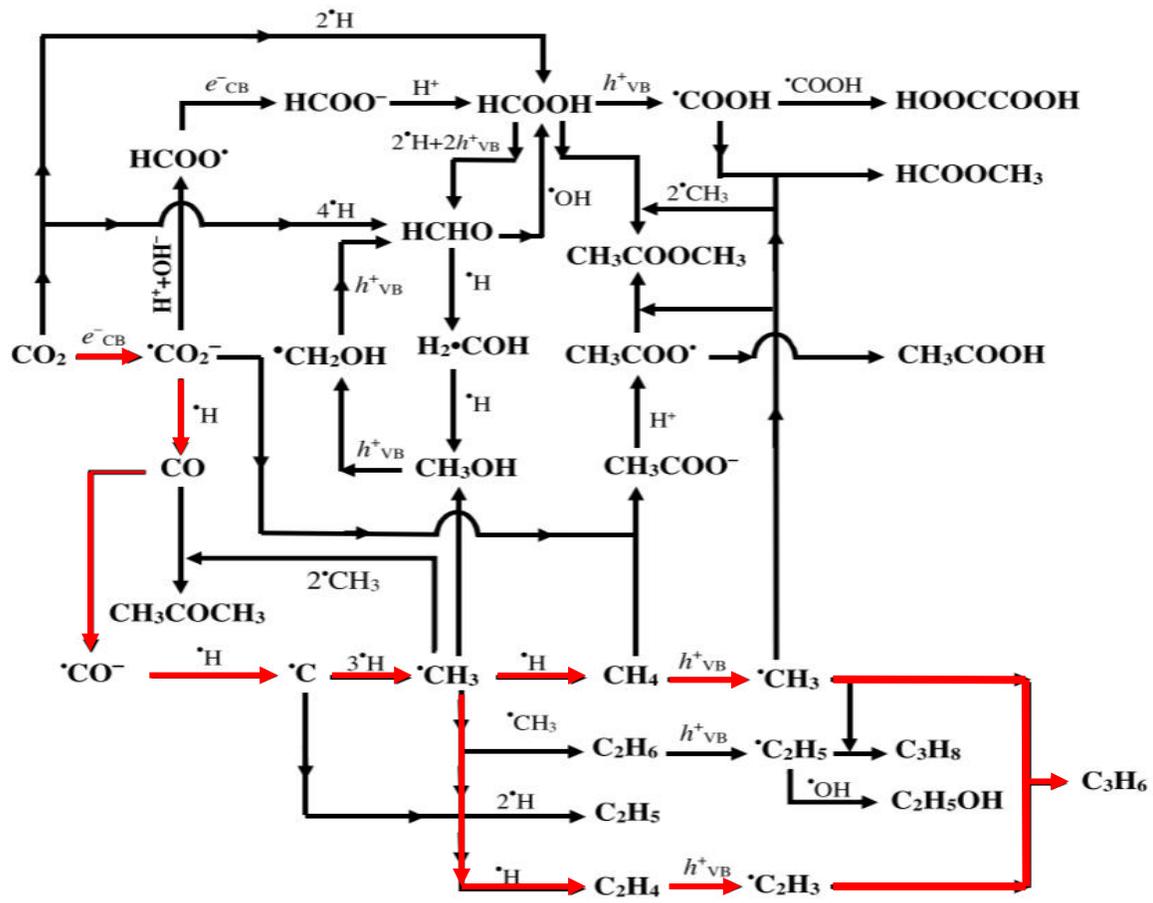


Figura 32. Mecanismo propuesto de la generación de C_3H_6 . Extraído de Karamian y colaboradores (120).

3.1.9.1 Detección del radical CO_2 mediante EPR

Con la finalidad de corroborar la eficiencia de los compositos en la reducción fotocatalítica de CO_2 , se procedió a realizar la detección del radical $\bullet\text{CO}_2$ empleando una suspensión de catalizador con NaHCO_3 saturado y PBN (N-tert-butil- α -fenilnitrona) como atrapador de espín. En la figura 33 se presentan los espectros EPR del PBN en presencia de CO_2 , en donde los compositos con 15% BiVO_4 SG y 10% BiVO_4 HT presentan las señales más intensas correspondientes al aducto PBN- CO_2 , indicando una mayor formación del radical $\text{CO}_2^{\bullet-}$ comparado con los semiconductores individuales. La formación de este radical indica que inicia el proceso de reducción de CO_2 ya que este es el paso crucial para la posterior formación de los productos de valor agregado por fotocatalisis heterogénea (ver Figura 32). Asimismo, corrobora la mejora en la actividad fotocatalítica de los compositos ya mencionados (79).

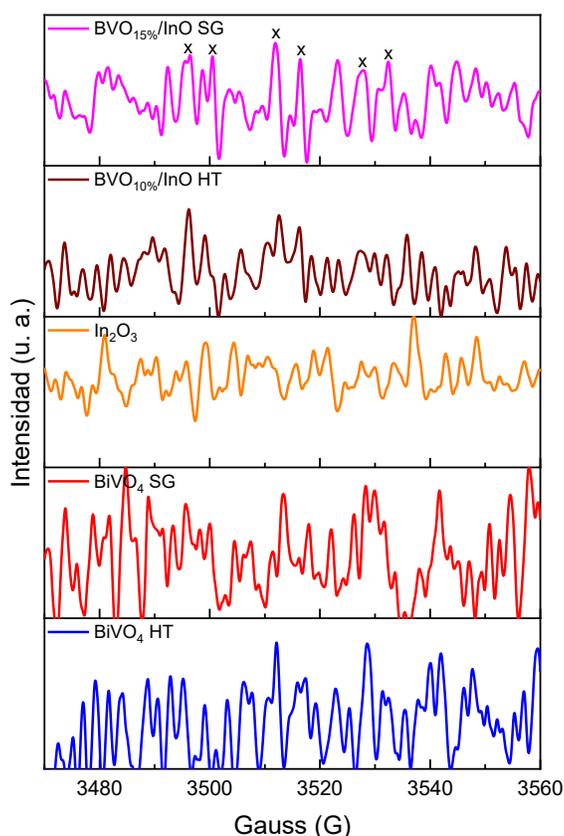


Figura 33. Espectro EPR de los catalizadores para la detección de radicales centrados en carbono empleando NaHCO_3 como fuente de CO_2 . Las "x" indican los picos de mayor intensidad asociados al radical $\bullet\text{CO}_2$.

Asimismo, con la finalidad de confirmar los espectros de EPR correspondientes a la detección del radical CO_2^{\bullet} , se procedió a comparar el espectro obtenido experimentalmente contra los obtenidos en una simulación (Figura 34). Para generar la simulación de los experimentos realizados, fue necesario extraer las constantes de acoplamiento de la literatura para compararlas con las obtenidas experimentalmente, en donde, en general, se observa que los resultados obtenidos coinciden con la simulación, corroborando la correcta formación de los radicales generados por los catalizadores sintetizados (121).

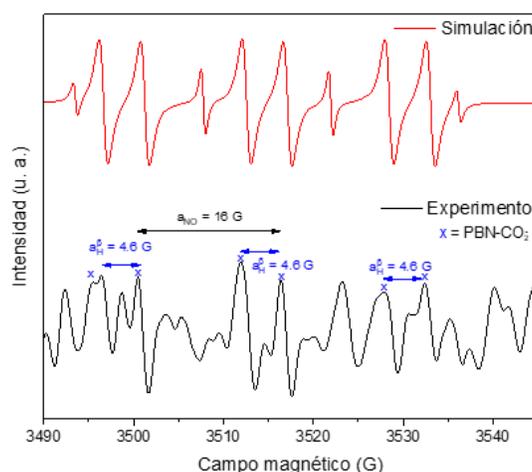


Figura 34. Comparación del espectro EPR obtenido experimentalmente con el espectro simulado de PBN- CO_2 .

3.1.9.2 Desorción a temperatura programada

Con el objetivo de estudiar la interacción del CO_2 en la superficie de los catalizadores que mostraron capacidad para reducir el CO_2 , se realizaron experimentos de desorción a temperatura programada (TPD) con dicho gas. Esta técnica permite caracterizar especies adsorbidas para determinar el carácter, en este caso básico, de la superficie de un fotocatalizador dada la naturaleza ácida del CO_2 . Se ha reportado en la literatura intervalos de temperatura que determinan el carácter básico de la superficie, en donde señales a temperaturas menores a $250\text{ }^\circ\text{C}$ indican adsorción física débil del CO_2 , entre 300 y $500\text{ }^\circ\text{C}$ sitios básicos de fuerza media y mayor a $500\text{ }^\circ\text{C}$ sitios básicos fuertes, siendo a temperaturas

mayores a 300 °C donde ya existe interacción química entre la superficie del catalizador y dicho gas (122).

En la Figura 35 se presentan los perfiles de CO₂-TPD de los materiales sintetizados, donde el In₂O₃ exhibe una señal de desorción de baja intensidad a 395 °C, evidenciando la presencia de algunos sitios básicos de fuerza media, así como la quimisorción de CO₂ (123). Por otro lado, el BiVO₄ sintetizado por ambos métodos mostró señales de desorción muy débiles a 365 °C, atribuidas a las características que presentan dichos materiales. Este resultado muestra la baja interacción del CO₂ con dicho material, lo cual concuerda con los resultados de reducción de CO₂ (poca generación de productos de valor agregado).

En la Figura 35a se muestran los perfiles de CO₂-TPD de los fotocatalizadores acoplados con BiVO₄ HT, en donde se aprecia que el composito de BVO_(10%)/InO HT presenta señales tan débiles como las del BVO individual a 380 °C y 470 °C asociadas a sitios básicos de fuerza media. Por otro lado, el material BVO_(15%)/InO HT no presentó señales de desorción, lo que explicaría el bajo porcentaje de conversión que presentó dicho material (Tabla 4). En contraste, se observa que los fotocatalizadores acoplados con BiVO₄ SG (figura 35b) presentan señales intensas de desorción de CO₂. En el caso del composito con 10% BiVO₄ SG, se observa un pico intenso de desorción de CO₂ a 370 °C, indicando la alta densidad de sitios básicos de fuerza media. Asimismo, la intensidad del pico es proporcional a la cantidad adsorbida, lo que permitiría una mayor cantidad de CO₂ adsorbida para la reacción fotocatalítica (124). En cuanto al composito con 15% BiVO₄ SG, se observa un corrimiento del pico de desorción de 370 a 390 °C aproximadamente, indicando mayor afinidad con el CO₂ en la superficie de dicho material, favoreciendo la interacción con este gas, lo cual concuerda con la generación de C₃H₆ y por lo tanto incrementando el porcentaje de conversión CO₂ (125).

La diferencia en la intensidad de las señales comparadas con los compositos con BiVO₄ HT se atribuye a la diferencia en el área superficial que presentaron los catalizadores con BiVO₄ SG (ver

Tabla 2), los cuales presentaron mayor área superficial, mejorando la interacción del catalizador con el CO₂ al incrementar la densidad de sitios básicos en la superficie de dichos materiales.

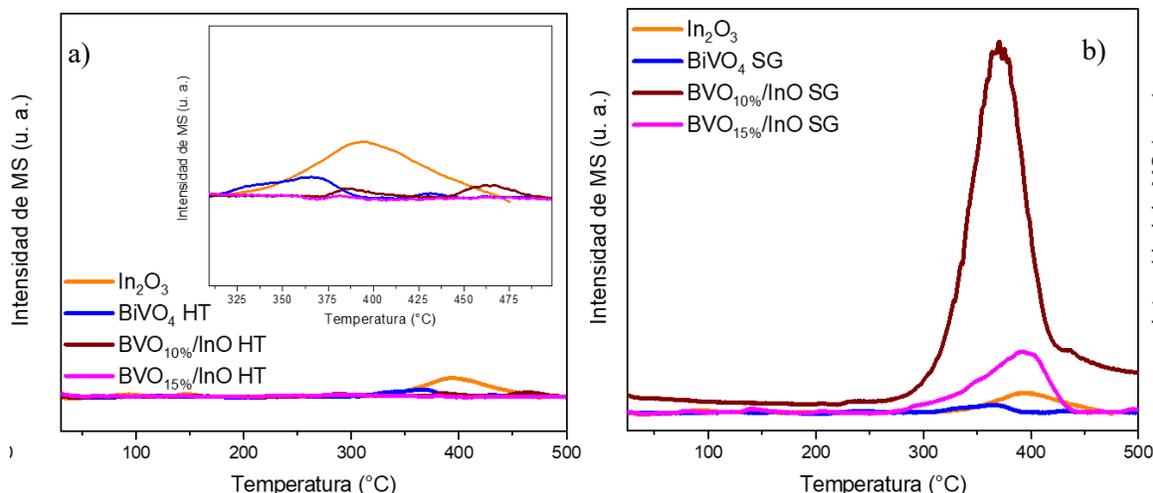


Figura 35. Perfiles de CO₂-TPD de los fotocatalizadores individuales y acoplados con a) BiVO₄ HT y b) BiVO₄ SG.

3.1.10 Degradación fotocatalítica de acetaminofén

Una vez terminados los experimentos de conversión de CO₂ en fase gaseosa, se procedió a estudiar la actividad fotocatalítica de los materiales en la degradación de fármacos en fase acuosa. En la Figura 36 se presentan los resultados obtenidos de la degradación de acetaminofén (ACP) empleando los fotocatalizadores sintetizados. Para estudiar la influencia de la radiación solar incidente en el fármaco, se realizó el experimento de fotólisis, en donde se observa que, en 3 horas de exposición a la radiación solar, solo se degradó un 15% del fármaco (Figura 36). En cuanto al comportamiento de los semiconductores individuales (Figura 36a y 36b), se aprecia que el In₂O₃ no degradó al ACP en 3 h de reacción. Por otro lado, empleando el BiVO₄ HT y SG, se alcanzaron porcentajes de degradación del 20 y 39%. En relación con los fotocatalizadores acoplados, los compositos de BVO_(10%)/InO HT, BVO_(15%)/InO HT y BVO_(10%)/InO SG presentaron porcentajes de degradación similares (20%), siendo ligeramente mayor el obtenido con el fotocatalizador 15% BiVO₄ SG (29%).

Diversos factores afectan la degradación fotocatalítica de contaminantes, como las características del fotocatalizador empleado, el área superficial, tamaño de partícula, etc., Así como también las

condiciones experimentales como el pH del medio, la dosis de catalizador, la concentración inicial del contaminante, entre otros (126). Específicamente, el tamaño de partícula es un factor que influye directamente en las reacciones que ocurren en la superficie del catalizador. Por ejemplo, Xu y colaboradores (127) reportaron la influencia del tamaño de partícula en la degradación de azul de metileno (MB) empleando TiO_2 , en donde se observó que a medida que el tamaño de partícula disminuyó, se incrementó la adsorción y por lo tanto la degradación. Por otro lado, Akpan y colaboradores estudiaron el efecto de parámetros como el pH de la solución, carga de catalizador, empleo de agentes oxidantes, entre otros. Específicamente, se determinó que el rango óptimo de cantidad de catalizador es entre 0.4 y 0.5 g/L, debido a que a mayor concentración de catalizador el porcentaje de degradación disminuye debido al efecto de apantallamiento, afectado negativamente la interacción de la radiación incidente con el fotocatalizador (128).

Debido a lo anterior, la baja eficiencia de los composites en la degradación de acetaminofén se atribuye al tamaño de partícula que presentan estos materiales (4.0-5.8 μm) y las condiciones experimentales empleadas.

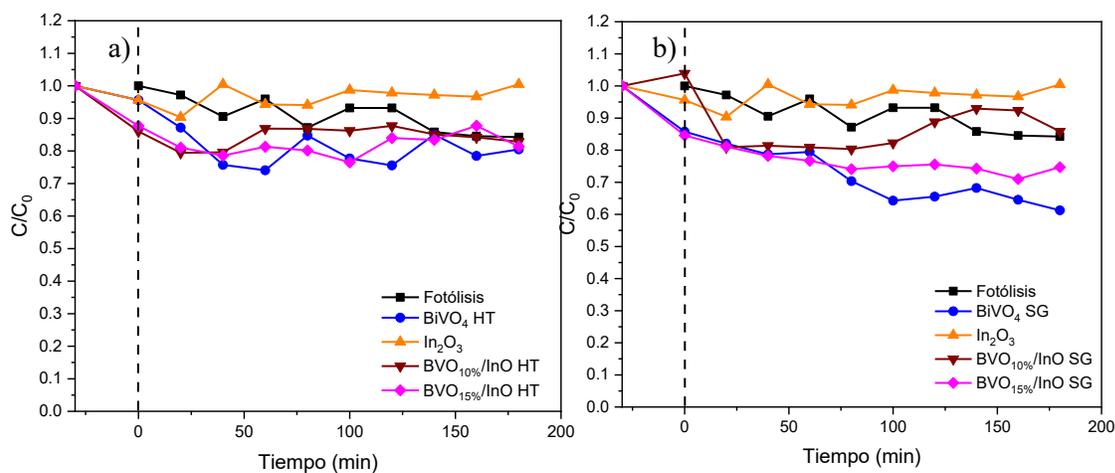


Figura 36. Curvas de degradación de ACP empleando los fotocatalizadores sintetizados.

3.1.11 Determinación de radicales HO^\bullet y $\text{O}_2^{\bullet-}$ mediante EPR

Para la determinación de los radicales podrían participar en la reacción de degradación, se prepararon suspensiones de catalizador en H_2O (para detectar el radical HO^\bullet) y en CH_3OH (para la detección del

radical $O_2^{\bullet-}$) empleando el atrapador de espín DMPO para la formación de los aductos DMPO-OH y DMPO- O_2 . En la Figura 37 se muestran los espectros EPR característicos de los aductos DMPO-HO (figura 37a) y DMPO- O_2 (Figura 37b), en donde se observa que el $BiVO_4$ sintetizado por ambos métodos no genera ningún radical individualmente. Por otro lado, se aprecia que el composito con 15% $BiVO_4$ SG presenta la señal más intensa característica del aducto DMPO-OH, seguido del fotocatalizador acoplado con 10% $BiVO_4$ HT la cual es proporcional a la concentración de especies reactivas generadas en este caso el radical HO^{\bullet} . Asimismo, aunque el In_2O_3 presenta la señal característica de DMPO-HO en baja intensidad, es el material que presenta la señal más intensa que corresponde al radical hidroximetilo (CH_2O^{\bullet} , Figura 37b), las cuales disminuyen en intensidad al acoplar el $BiVO_4$.

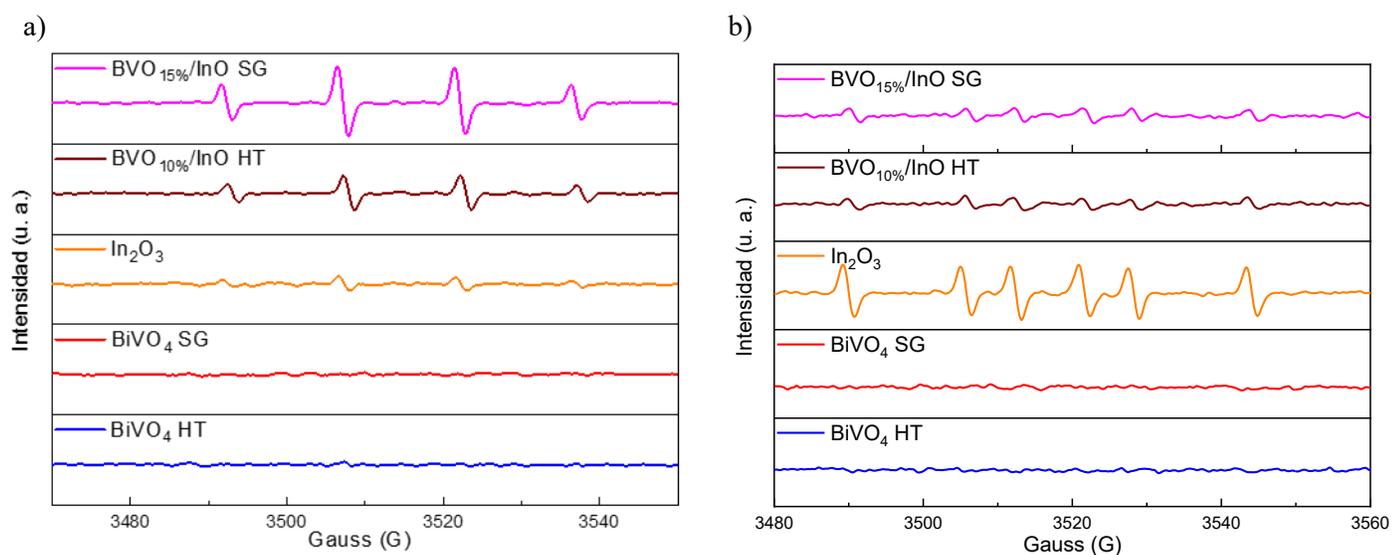
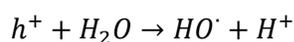


Figura 37. Espectros EPR de las especies radicalarias generadas en a) H_2O y b) $MeOH$.

Debido a lo anterior, la formación del radical HO^{\bullet} por parte de los compositos analizados, así como el In_2O_3 individual se debe a que dichos fotocatalizadores presentan un E_{BV} adecuada para la formación directa de HO^{\bullet} (H_2O/HO^{\bullet} , 2.28 V, ecuación 21).



Ecuación 20

En el caso de los experimentos llevados a cabo en metanol, la señal correspondiente al radical $\text{CH}_2\text{OH}^\cdot$ puede producirse mediante reacciones directa entre los huecos fotogenerados y el metanol, las cuales se ilustran en las ecuaciones (26 y 27):

- Reacción directa:



Sin embargo, la formación del radical $\text{CH}_2\text{OH}^\cdot$ también puede formarse mediante la participación de radicales O_2^\cdot y H^+ (ecuaciones 21-24) para la formación de radicales HO^\cdot y posterior reacción con metanol para la formación de $\text{CH}_2\text{OH}^\cdot$ (ecuación 28) (129):

- Reacción en presencia de radicales hidroxilo:



Con la finalidad de confirmar que los espectros EPR corresponden a la detección de radicales HO^\cdot y $\text{CH}_2\text{OH}^\cdot$, en la Figura 35 se compararon las constantes de acoplamiento hiperfino obtenidos experimentalmente contra los generados en una simulación. Para generar la simulación de los experimentos realizados, fue necesario extraer las constantes de acoplamiento de la literatura para compararlas con las obtenidas experimentalmente, en donde, en general, se observa que los resultados obtenidos coinciden con la simulación, corroborando la formación de los radicales generados por los catalizadores sintetizados (121).

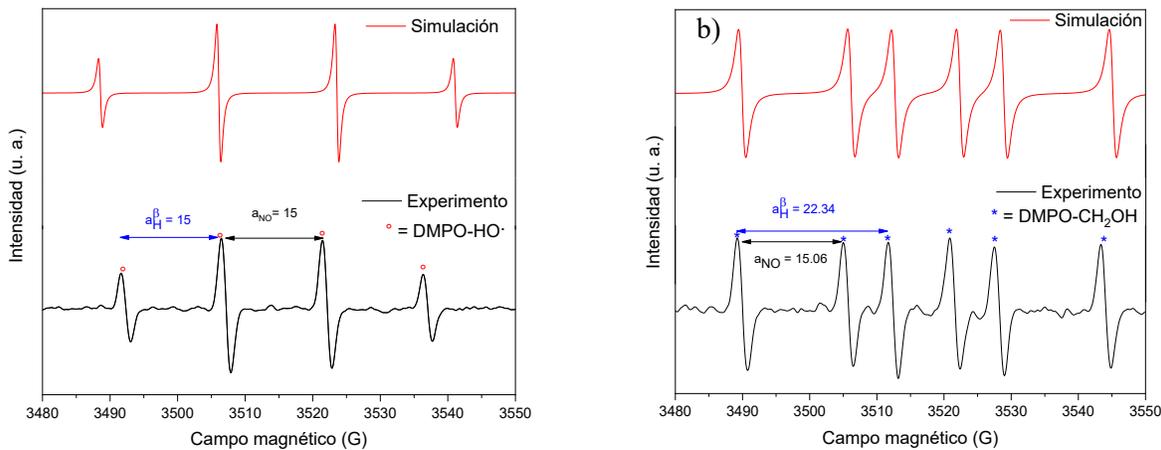


Figura 38. Comparación de los espectros EPR obtenidos experimentalmente con los espectros simulados de a) DMPO-OH con el compuesto 15% SG y b) DMPO-CH₂OH con el catalizador InO.

a)

3.1.12 Determinación del punto isoelectrónico

En el proceso de fotocatalisis para degradación de fármacos en medio acuoso, es de gran relevancia la determinación del PI de los catalizadores a utilizar ya que como se mencionó anteriormente, dependiendo de las cargas superficiales del sólido y del pKa del fármaco, se puede favorecer su interacción. En la Figura 38 se presentan los gráficos correspondientes al análisis del potencial Z de los materiales en un intervalo de pH de 2 a 10. En general, el BiVO₄ sintetizado por ambos métodos presenta valores de potencial Z negativos en un amplio rango de pH, indicando que predominan las cargas negativas en su superficie. Por otro lado, se aprecia que el In₂O₃ muestra valores de potencial Z positivos desde pH ácido a ligeramente ácido. Sin embargo, a partir de pH = 6 los valores de potencial Z se vuelven negativos, predominando las cargas negativas en la superficie de dicho material solo a pH neutro y básico. La adición del BiVO₄ durante la síntesis del In₂O₃ permitió que éste obtuviera una densidad de carga negativa a pH más bajos (Figura 38a y 38b), tal y como se observa en los composites del 10% HT, donde dicho efecto es más notorio (Figura 38a).

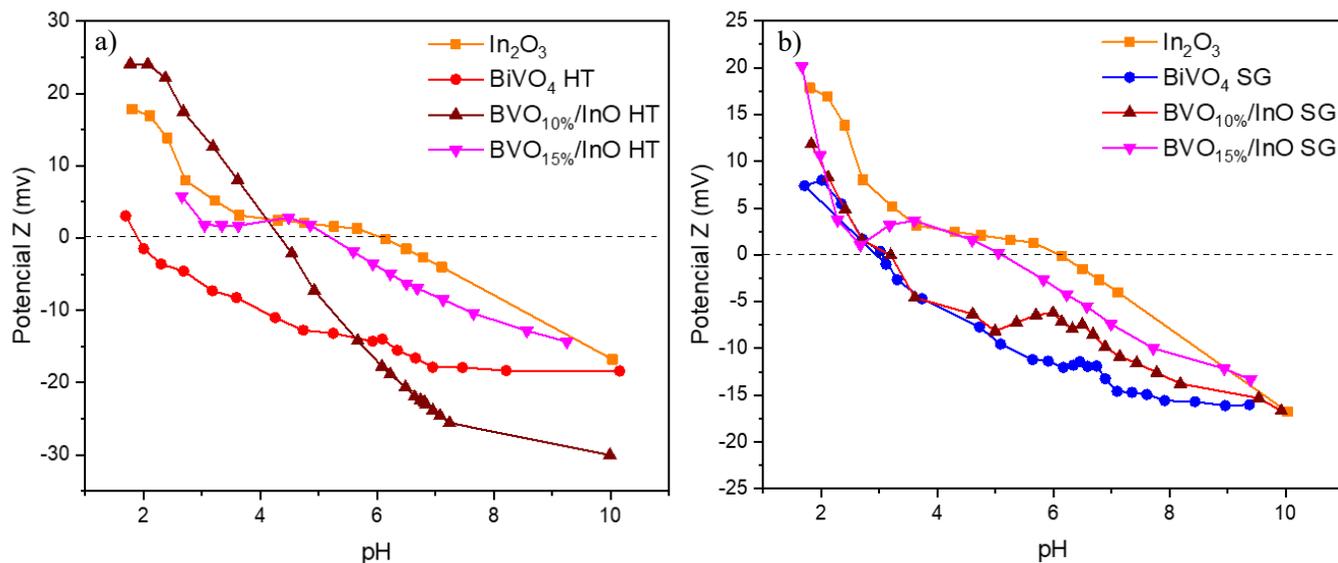


Figura 39. Potencial Z de los fotocatalizadores individuales sintetizados, así como los compositos con a) BVO HT y b) BVO SG.

Adicionalmente, en la Tabla 5 se presenta el valor del pH en el cual la carga superficial del catalizador es neutra. En el caso del BiVO_4 HT y SG, éstos presentaron un IEP de 2.0 y 3.0, respectivamente, similar al reportado en la literatura (130). Por otra parte, el In_2O_3 presentó IEP a $\text{pH} = 6.1$. En la bibliografía se han reportado diferentes valores de IEP para dicho semiconductor, sin embargo, éste ha sido sintetizado usando diferentes precursores, como el reportado por Tian y colaboradores (131) que determinaron el valor de IEP del In_2O_3 de 7.8 al sintetizarlo por el método hidrotérmico usando como precursor la sal InCl_3 (130 °C, 12 h). En este trabajo se formó un sólido con elevada área superficial ($87 \text{ m}^2/\text{g}$) y morfología semejante a microgranos de arroz, la cual podría favorecer la distribución de especies cargadas en la superficie del catalizador y causar el aumento del IEP.

En relación con los compositos, la adición del BiVO_4 durante la síntesis del In_2O_3 modificó notablemente el IEP de dichos materiales. En la Tabla 5 se muestran los valores de IEP de los compositos con 10 y 15% de BiVO_4 , en donde se observa que la adición del 10% de BiVO_4 cambió notablemente el IEP a 4.3 (BiVO_4 HT) y 3.2 (BiVO_4 SG). En el caso de la adición del 15% de BiVO_4 , se aprecia que el IEP descendió solamente una unidad de pH aproximadamente en relación con el In_2O_3 individual.

Tabla 5. Punto isoeléctrico de los materiales sintetizados.

| | Hidrotérmico | Sol-gel |
|---------------------------|---------------------------|----------------|
| Fotocatalizador | Punto isoeléctrico | |
| BVO | ≈ 2.0 | 3.0 |
| InO | 6.1 | |
| BVO _(10%) /InO | ≈ 4.3 | 3.2 |
| BVO _(15%) /InO | ≈ 5.1 | ≈ 5.0 |

Tomando en cuenta los valores de IEP determinados, el ajuste de pH de la solución del fármaco (pH = 7) y el pKa del acetaminofén (pKa = 9.2), las interacciones electrostáticas se ven favorecidas debido a que al emplear un pH superior al IEP de los catalizadores, las cargas negativas predominan en la superficie de estos, mientras que el ACP se mantiene protonado, favoreciendo la interacción entre ambos y la degradación de éste (132).

3.1.13 Prueba exploratoria: degradación de tetraciclina

De manera exploratoria, con la finalidad de evaluar el comportamiento de los compositos en la degradación de otro tipo de fármacos como los antibióticos, se realizó un experimento para la degradación fotocatalítica de tetraciclina (TC) empleando las dos heterouniones con 15% BiVO₄ (HT y SG).

Los experimentos se realizaron bajo radiación solar simulada, utilizando un volumen de solución de 250 mL de 10 mg/L de TC y con una cantidad de catalizador de 1 g/L. Al igual que en los experimentos de degradación de ACP, la variación de la concentración se monitoreó mediante HPLC-DAD en fase reversa, usando una columna C-18, fase móvil agua:acetonitrilo (75:25) y se ajustó la longitud de onda de detección a 357 nm.

En la Figura 40 se presentan los resultados de degradación de TC en presencia de los composites con 15% BiVO_4 ajustando el pH a 7 dado que el pK_a de ésta es 9.3 ± 0.3 (133). En relación con las curvas de degradación (Figura 40a), se aprecia que la heterounión con 15% BiVO_4 HT logró el 100% de degradación de la TC en dos horas de reacción, en contraste con el composite $\text{BVO}_{(15\%)/\text{InO}}$ SG, el cual degradó el 54% de la TC en el mismo periodo de tiempo. En la degradación del fármaco con este catalizador, se realizó el seguimiento por espectroscopía UV-Vis registrando los espectros a diferentes tiempos de reacción (Figura 40b). Se observó que el espectro inicial de la TC presenta dos picos característicos a 357 y 278 nm, los cuales corresponden a los sistemas electrónicos π de los anillos aromáticos y cíclicos (señalados con la flecha roja) y al sistema β -tricarbonil del anillo cíclico señalado con la flecha azul en la estructura molecular de la TC, respectivamente (134,135). De acuerdo con lo anterior, debido a la continua disminución de los picos señalados en el espectro, se sugiere que ocurrió el rompimiento de los enlaces C-C presentes en los anillos cíclicos, de modo que podrían formarse subproductos con estructuras más simples, como los ácidos oxámico, oxálico, fórmico y acético (136).

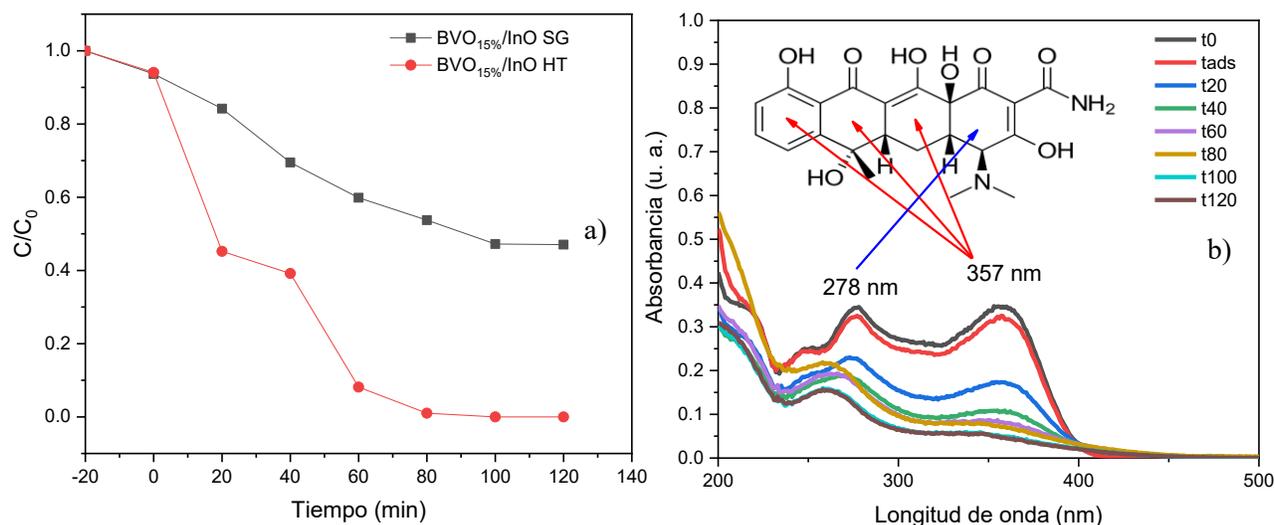


Figura 40. Degradación de TC seguida por a) HPLC y b) UV-Vis.

La diferencia en la degradación de TCA comparada con el ACP se debe principalmente a la estructura química del antibiótico. A diferencia del ACP, el cual, por la presencia del anillo aromático, así como

los sustituyentes, brindan una mayor estabilidad a la molécula, la estructura química de TCA presenta anillos cíclicos susceptibles al ataque de radicales generados (HO^\bullet), favoreciendo la ruptura de enlaces C-C.

Con los resultados obtenidos en la reducción fotocatalítica de CO_2 , así como en la degradación de ACP y TCA, en la figura 41 se propone el siguiente esquema de heterounión tomando en cuenta el desplazamiento de las BC observado en los gráficos de Mott-Schottky, así como el mecanismo de transferencia de portadores de carga propuesto en la figura 29. En este sentido, la acumulación de huecos ocurriría en la BV del In_2O_3 , siendo esta la más positiva (2.41 V) y permitiendo la formación de radicales HO^\bullet , lo que concuerda con los resultados obtenidos en EPR. Por otro lado, la acumulación de electrones ocurre en la BC del BiVO_4 (-0.67), siendo esta la más negativa y favoreciendo la formación del radical $^\bullet\text{CO}_2$.

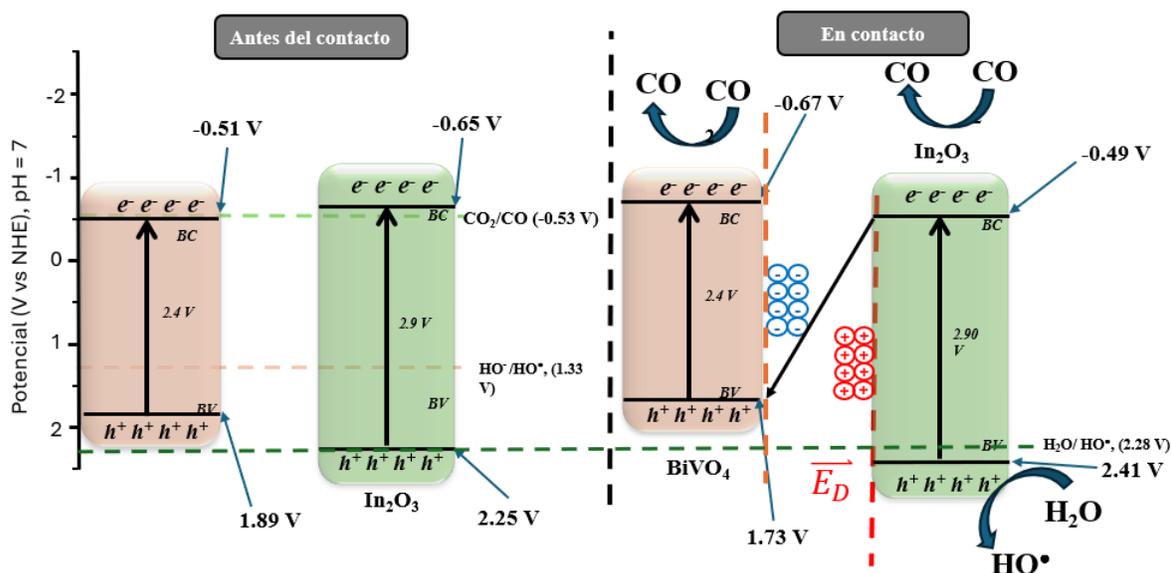


Figura 41. Ilustración esquemática de la heterounión esquema Z formada entre BiVO_4 SG e In_2O_3 .

CAPÍTULO 4

4.1 Conclusiones

- Durante la síntesis de los compositos, la incorporación del BiVO₄ en el In₂O₃ provocó el cambio en la fase cristalina de éste de cúbica a hexagonal.
- La heterounión BVO_{15%}/InO SG presentó la mayor área superficial, mayor densidad y separación de portadores de carga y baja tasa de recombinación de pares e^-/h^+ .
- Las especies radicalarias detectadas por EPR en suspensión fueron los radicales $\cdot\text{CO}_2$, HO \cdot producidos por el material BVO_{15%}/InO SG.
- En los materiales preparados con BiVO₄ SG predominan sitios básicos de fuerza media. Así mismo, la temperatura de desorción de estos compositos indica quimisorción de CO₂ en la superficie, contribuyendo a una mayor interacción con el gas.
- El producto principal generado por los compositos durante la reducción fotocatalítica de CO₂ fue el CO, sin embargo, la heterounión BVO_{15%}/InO SG generó C₃H₆ además del CO, presentando la mayor tasa de conversión.
- El BiVO₄ obtenido por SG mejoró la actividad fotocatalítica de la heterounión favoreciendo especialmente la conversión de CO₂ en fase gaseosa, mientras que, en la degradación de acetaminofén, se vio limitada dadas las condiciones experimentales a las que se llevó a cabo el proceso en medio acuoso.
- El fotocatalizador BVO_{15%}/InO SG se considera un material prometedor para el abatimiento de CO₂, permitiendo generar, además, productos de valor agregado.

4.2 Recomendaciones

Con el fin de confirmar la heterounión entre BiVO_4 (HT o SG) y el In_2O_3 , se sugiere emplear la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) para observar la formación de la interfaz entre los planos cristalinos de ambos semiconductores.

Asimismo, se recomienda llevar a cabo experimentos de reducción fotocatalítica de CO_2 empleando la técnica CG-MS con el objetivo de seguir los intermediarios formados y confirmar el mecanismo de formación de C_3H_6 .

4.3 BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

1. Briggs D. Environmental pollution and the global burden of disease. *Br Med Bull.* 2003; 68 (1): 1–24.
2. Landrigan PJ, Fuller R. Global health and environmental pollution. *Int J Public Health.* 2015; 60 (7): 761–762.
3. ¿Qué es el cambio climático? [En línea] Organización de las Naciones Unidas. [citado el 10 de septiembre de 2023]. URL disponible en: <https://www.un.org/es/climatechange/what-is-climate-change>
4. Anderson TR, Hawkins E, Jones PD. CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. *Endeavour.* 2016; 40 (3):178–187.
5. Lingampalli SR, Ayyub MM, Rao CNR. Recent progress in the photocatalytic reduction of carbon dioxide. *ACS Omega.* 2017; 2 (6): 2740–2748.
6. Intergovernmental Panel on Climate Change. *Climate Change 2021: the physical science basis. Summary of policymakers.* Masson-Delmotte V, Panmao Z, Pirani A, editores. 2021.
7. Abbass K, Qasim MZ, Song H, Murshed M, Mahmood H, Younis I. A review of the global climate change impacts, adaptation, and sustainable mitigation measures. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2022; 29 (28): 42539–42559.
8. Wang S, Pei J, Zhang K, Gong D, Rokpelnis K, Yang W, Yu X. Does individuals' perception of wastewater pollution decrease their self-rated health? Evidence from China. *Int J Environ Res Public Health.* 2022; 19 (12): 1-18.
9. Obotey Ezugbe E, Rathilal S. *Membrane technologies in wastewater treatment: A review.* Membranes (Basel). 2020;10 (5): 89.
10. Hernández-Tenorio R, Guzmán-Mar JL, Hinojosa-Reyes L, Ramos-Delgado N, Hernández-Ramírez A. Determination of pharmaceuticals discharged in wastewater from a public hospital using lc-ms/ms technique. *J Mex Chem Soc.* 2021; 65 (1): 94–108.
11. Arman NZ, Salmiati S, Aris A, Salim MR, Nazifa TH, Muhamad MS, Marpongahtun M. A review on emerging pollutants in the water environment: Existences, health effects and treatment processes. *Water (Basel).* 2021; 13 (22).
12. Carraro E, Bonetta S, Bonetta S. Hospital wastewater: Existing regulations and current trends in management. En: *The Handbook of Environmental Chemistry.* Cham: Springer International Publishing; 2017: 1–16.
13. Su C-C, Cada CA Jr, Dalida MLP, Lu M-C. Effect of UV light on acetaminophen degradation in the electro-Fenton process. *Sep Purif Technol.* 2013; 120: 43–51.

14. Wu J, Zhou XD. Catalytic conversion of CO₂ to value added fuels: Current status, challenges, and future directions. *Cuihua Xuebao/Chin J Catalysis*. 2016; 37 (7): 999–1015.
15. Santos L, Gros M, Rodriguez S, Delerue-Matos C, Pena A, Barceló D, Montenegro M. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *Sci Total Environ*. 2013; 461-462: 302-316.
16. Ye R-P, Ding J, Gong W, Argyle MD, Zhong Q, Wang Y, Russell C, Xu Z, Russell A, Li Q, Fan M, Yao Y. CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis. *Nat Commun*. 2019; 10 (5968): 1-15.
17. Wu J, Zhou XD. Catalytic conversion of CO₂ to value added fuels: Current status, challenges, and future directions. *Cuihua Xuebao/Chin J Catalysis*. 2016; 37 (7): 999–1015.
18. Duan X, Xu J, Wei Z, Ma J, Guo S, Wang S, Liu H, Dou S. Metal-free carbon materials for CO₂ electrochemical reduction. *Adv. Funct. Mater*. 2017; 29 (41): 1-20.
19. Doménech, X., Jardim, W., Litter, M. *Procesos Avanzados de Oxidación*. 2004; 1-24.
20. Oturan MA, Aaron J-J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. *Crit Rev Environ Sci Technol*. 2014; 44 (23): 2577–2641.
21. Miklos DB, Remy C, Jekel M, Linden KG, Drewes JE, Hübner U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Res*. 2018; 139: 118–131.
22. Dewil R, Mantzavinos D, Poulios I, Rodrigo MA. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *J Environ Manage*. 2017; 195: 93–99.
23. Ibhaddon A, Fitzpatrick P. Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. *Catalysts*. 2013; 3 (1): 189–218.
24. Levy IK, Mizrahi M, Ruano G, Zampieri G, Requejo FG, Litter MI. TiO₂-photocatalytic reduction of pentavalent and trivalent arsenic: production of elemental arsenic and arsine. *Environ Sci Technol*. 2012; 46 (4): 2299–2308.
25. Zhao Z, An H, Lin J, Feng M, Murugadoss V, Ding T, et al. Progress on the photocatalytic reduction removal of chromium contamination. *Chem Rec*. 2019; 19 (5): 873–882.
26. Muñoz-Batista MJ, Luque R. Heterogeneous photocatalysis. *ChemEngineering*. 2021; 5 (26): 1-3.
27. Wei Z, Liu J, Shangguan W. A review on photocatalysis in antibiotic wastewater: Pollutant degradation and hydrogen production. *Cuihua Xuebao/Chin J Catalysis*. 2020; 41 (10): 1440–1450.

28. Wang H, Zhang L, Chen Z, Hu J, Li S, Wang Z, Liu J, Wang X. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chem. Soc. Rev.* 2014; 43 (15): 5234–5244.
29. Monfort O PG. Bismuth vanadate-based semiconductor photocatalysts: a short critical review on the efficiency and the mechanism of photodegradation of organic pollutants. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2018; 25 (20): 19362–19379.
30. Chang P, Wang Y, Wang Y, Zhu Y. Current trends on In_2O_3 based heterojunction photocatalytic systems in photocatalytic application. *Chem Eng J.* 2022 (137804); 450: 1-21.
31. Li Y-L, Liu Y, Hao Y-J, Wang X-J, Liu R-H, Li F-T. Fabrication of core-shell $\text{BiVO}_4@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ heterojunctions for realizing photocatalytic hydrogen evolution via conduction band elevation. *Mater Des.* 2020; 187.
32. Trinh DTT, Khanitchaidecha W, Channei D, Nakaruk A. Synthesis, characterization and environmental applications of bismuth vanadate. *Res. Chem. Intermed.* 2019; 45: 5217–5259
33. Wan Z, Wang J, Wang K, Hu M, Wang X. Photocatalytic reduction of CO_2 with H_2O vapor into solar fuels over Ni modified porous In_2O_3 nanosheets. *Catal. Today.* 2021; 374: 44–52.
34. Yang G, Park S-J. Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review. *Materials (Basel).* 2019; 12 (7): 1–18
35. Bokov D, Turki Jalil A, Chupradit S, Suksatan W, Javed Ansari M, Shewael IH, Valiev G, Kianfar E. Nanomaterial by sol-gel method: Synthesis and application. *Adv Mater Sci Eng.* 2021; 1–21.
36. Ahmed SN, Haider W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. *Nanotechnology.* 2018; 29 (34).
37. Teoh WY, Scott JA, Amal R. Progress in heterogeneous photocatalysis: From classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors. *J Phys Chem Lett.* 2012; 3 (5): 629-639.
38. Hassaan MA, El-Nemr MA, Elkatory MR, Ragab S, Niculescu V-C, El Nemr A. Principles of photocatalysts and their different applications: A review. *Top Curr Chem (J).* 2023; 381 (6).
39. Paulista L, Albero J, Martins R, Boaventura R, Vilar V, Silva T, Garcia H. Turning carbon dioxide and ethane into ethanol by solar-driven heterogeneous photocatalysis over RuO_2 and NiO-co-doped SrTiO_3 . *Catalysts.* 2021; 11 (4).
40. Albero J, Peng Y, García H. Photocatalytic CO_2 Reduction to C_2+ Products. *ACS Catal.* 2020; 10 (10): 5734–5749
41. Koytsoumpa EI, Bergins C, Kakaras E. The CO_2 economy: Review of CO_2 capture and reuse technologies. *J Supercrit Fluids.* 2018; 132 :3-16.

42. Atsonios K, Panopoulos KD, Kakaras E. Investigation of technical and economic aspects for methanol production through CO₂. *Int J Hidrog Energy*. 41 (4): 2202-2214.
43. Tu W, Zhou Y, Zou Z. Photoconversion: Photocatalytic conversion of CO₂ into renewable hydrocarbon fuels: State-of-the-art accomplishment, challenges, and prospects (*adv. Mater.* 27/2014). *Adv Mater.* 2014;26 (27):4598-4598.
44. Li K, Peng B, Peng T. Recent advances in heterogeneous photocatalytic CO₂ conversion to solar fuels. *ACS Catal.* 2016; 6 (11): 7485–7527.
45. Ran J, Jaroniec M, Qiao S-Z. Cocatalysts in semiconductor-based photocatalytic CO₂ reduction: Achievements, challenges, and opportunities. *Adv Mater.* 2018; 30 (7).
46. Yang H. A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms. *Mater Res Bull.* 2021; 142.
47. Low J, Yu J, Jaroniec M, Wageh S, Al-Ghamdi AA. Heterojunction photocatalysts. *Adv Mater.* 2017; 29 (20):1–20.
48. Low J, Jiang C, Cheng B, Wageh S, Al-Ghamdi AA, Yu J. A review of direct Z-scheme photocatalysts. *Small Methods.* 2017; 1 (5).
49. Hernández Ramírez A, Ramírez Medina I. *Photocatalytic Semiconductors Synthesis, Characterization, and Environmental Applications.* Springer Cham; 2015.
50. Gupta T, Samriti, Cho J, Prakash J. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorods: formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic activities. *Mater Today Chem.* 2021; 20.
51. Mamaghani AH, Haghghat F, Lee C-S. Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO₂ for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance. *Chemosphere.* 2019; 219: 804-825.
52. Parashar M, Shukla VK, Singh R. Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications. *J Mater Sci: Mater Electron.* 2020; 31 (5): 3729-3749.
53. Faraldos M, Goberna C. *TECNICAS DE ANALISIS Y CARACTERIZACION DE MATERIALES. CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS;* 2011.

54. Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015; 87 (9–10):1051–1069.
55. Yurdakal S, Garlisi C, Özcan L, Bellardita M, Palmisano G. (Photo)catalyst characterization techniques: Adsorption isotherms and BET, SEM, FTIR, UV-Vis, photoluminescence, and electrochemical characterizations. In: *Heterogeneous Photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives*. Elsevier; 2019. p. 87–152.
56. Campins Falcó P, Querol Piñón FM. Aplicaciones del uso de la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa en química forense para la caracterización de autenticidad de sellos de correos en España. *Universidad de Valencia*; 2012.
57. Makuła P, Pacia M, Macyk W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra. *J Phys Chem Lett.* 2018; 9 (23): 6814-6817.
58. Polliotto V, Livraghi S, Giamello E. Electron magnetic resonance as a tool to monitor charge separation and reactivity in photocatalytic materials. *Res Chem Intermed.* 2018; 44 (7): 3905-3921.
59. Chiesa M, Giamello E, Che M. EPR characterization and reactivity of surface-localized inorganic radicals and radical ions. *Chem Rev.* 2010; 110 (3): 1320-1347.
60. Chiesa M, Giamello E, Livraghi S, Paganini MC, Polliotto V, Salvadori E. Electron magnetic resonance in heterogeneous photocatalysis research. *J Phys Condens Matter.* 2019; 31 (44).
61. Nosaka Y, Nishikawa M, Nosaka AY. Spectroscopic investigation of the mechanism of photocatalysis. *Molecules.* 2014; 19 (11): 18248-18267.
62. Wang Z, Ma W, Chen C, Ji H, Zhao J. Probing paramagnetic species in titania-based heterogeneous photocatalysis by electron spin resonance (ESR) spectroscopy—A mini review. *Chem Eng J.* 2011; 170 (2-3): 353-362.
63. Zhou W, Apkarian RP, Wang L, Joy Z. *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy*. Springer; 2006.
64. Mohammed A, Abdullah A. *SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW*. University of Sulanami. 2019.
65. Schroeder SLM, Gottfried M. *Temperature-Programmed Desorption (TPD) Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)*. 2002.
66. Moffitt C. Fundamental aspects of XPS and the development of XPS imaging. *Micros Today.* 2011; 19 (2): 16-21.

67. Sharma J, Beard BC. Fundamentals of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and its applications to explosives and propellants. En: Chemistry and Physics of Energetic Materials. Dordrecht: Springer Netherlands; 1990. 569-585.
68. Crouch, S., West, D. M., Holler, F., & Skoog, D. A. (2008). Principios de Analisis Instrumental (6.a ed.). Cengage Learning Editores S.A. de C.V.
69. Luxbacher T. The Zeta Guide: principles of the streaming potential technique. 2014. 74–78.
70. Zhang L, Ran J, Qiao S-Z, Jaroniec M. Characterization of semiconductor photocatalysts. Chem Soc Rev. 2019;48(20):5184–206.
71. Adán-Más A, Silva T, Demourgues L, Montemor F. Application of the Mott-Schottky model to select potentials for EIS studies on electrodes for electrochemical charge storage. Electrochimica. 2018; 289: 47-55.
72. Sivula K. Mott–Schottky analysis of photoelectrodes: Sanity checks are needed. ACS Energy Lett. 2021; 6 (7): 2549-2551.
73. Gelderman K, Lee L, Donne SW. Flat-band potential of a semiconductor: Using the Mott–Schottky equation. J Chem Educ. 2007; 84 (4).
74. Sellers M, Seebauer E. Measurement method for carrier concentration in TiO₂ via the Mott–Schottky approach. Thin Solid Films. 2011; 519 (7): 2103-2110.
75. Mohamed RM, Mkhallid IA, Shawky A. Facile synthesis of Pt–In₂O₃/BiVO₄ nanospheres with improved visible-light photocatalytic activity. J Alloys Compd. 2019; 775: 542–548.
76. Helal A, Yu J, Eid AI, El-Hakam SA, Samra SE, El-Sheikh SM. Influence of a hole inversion layer at the In₂O₃/BiVO₄ interface on the high-efficiency photocatalytic performance. Surf Interfaces. 2021; 25: 1–9.
77. Han Q, Li L, Gao W, Shen Y, Wang L, Zhang Y, et al. Elegant Construction of ZnIn₂S₄/BiVO₄ Hierarchical Heterostructures as Direct Z-Scheme Photocatalysts for Efficient CO₂ Photoreduction. ACS Appl Mater Interfaces. 2021; 13(13): 15092–15100.
78. Lu M, Li Q, Zhang C, Fan X, Li L, Dong Y, Chen G, Shi H. Remarkable photocatalytic activity enhancement of CO₂ conversion over 2D/2D g-C₃N₄/BiVO₄ Z-scheme heterojunction promoted by efficient interfacial charge transfer. Carbon N Y. 2020; 160: 342–352.

79. Chico-Vecino M, Murillo-Sierra JC, Pino-Sandoval DA, Hinojosa-Reyes L, Maya-Treviño ML, Contreras D, Hernández-Ramírez A. Preparation of $\text{WO}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ heterojunctions and their performance on the CO_2 photocatalytic conversion in a continuous flow reactor. *J Environ Chem Eng.* 2023;11 (5): 1-12.
80. Yan D, Wan Z, Wang K, Wang X. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ Heterostructures Derived from In-MOFs with Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance for CO_2 Reduction. *Chemistry Select.* 2021; 6 (10): 2508–2515.
81. Dieu Cam NT, Pham H-D, Pham T-D, Thu Phuong TT, Van Hoang C, Thanh Tung MH, et al. Novel photocatalytic performance of magnetically recoverable $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ for polluted antibiotics degradation. *Ceram Int.* 2021; 47 (2):1686-1692.
82. Pan Z, Qian L, Shen J, Huang J, Guo Y, Zhang Z. Construction and application of Z-scheme heterojunction $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Bi}_4\text{O}_7$ with effective removal of antibiotic under visible light. *Chem Eng J.* 2021; 426.
83. Sun J, Wang C, Shen T, Song H, Li D, Zhao R, Wang X. Engineering the dimensional interface of BiVO_4 -2D reduced graphene oxide (RGO) nanocomposite for enhanced visible light photocatalytic performance. *Nanomaterials (Basel).* 2019; 9 (907): 1-13.
84. Cano-Casanova L, Amorós-Pérez A, Lillo-Ródenas MÁ, Román-Martínez MDC. Effect of the preparation method (sol-gel or hydrothermal) and conditions on the TiO_2 properties and activity for propene oxidation. *Materials.* 2018; 11 (11): 1-18.
85. Uribe-López MC, Hidalgo-López MC, López-González R, Frías-Márquez DM, Núñez-Nogueira G, Hernández-Castillo D, et al. Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2021; 404 (112866).
86. Obregón S, Caballero A, Colón G. Hydrothermal synthesis of BiVO_4 : Structural and morphological influence on the photocatalytic activity. *Appl Catal.* 2012; 118: 59-66.
87. Zhang X, Chen T, Xu Y, Jiang W, Liu J, Xie Z. Synthesis and characterization of environmentally friendly BiVO_4 yellow pigment by non-hydrolytic sol-gel route. *J Solgel Sci Technol.* 2019; 91(1): 127–137.
88. Zhang L, Chen D, Jiao X. Monoclinic structured BiVO_4 nanosheets: hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties. *J Phys Chem B.* 2006; 110 (6): 2668-2673.
89. Tokunaga S, Kato H, Kudo A. Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO_4 with Scheelite structure and their photocatalytic properties. *Chem Mater.* 2001; 13 (12): 4624-4628.

90. Rao B, Rao K. Distribution of In^{3+} ions in indium-substituted Ni–Zn–Ti ferrites. *J Magn Magn Mater.* 2005; 292: 44-48.
91. Epifani M, Siciliano P, Gurlo A, Barsan N, Weimar U. Ambient pressure synthesis of corundum-type In_2O_3 . *J Am Chem Soc.* 2004; 126 (13).
92. Khan S, Singh K. Influence of Al^{3+} doping for V^{5+} on the structural, optical, thermal and electrical properties of $\text{V}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{5-\delta}$. *Ceramic Interna.* 47: 10724-10732.
93. Yin J, Huang S, Jian Z, Pan M, Zhang Y, Fei Z, Xu X. Enhancement of the visible light photocatalytic activity of heterojunction $\text{In}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$ composites. *Appl Phys A Mater Sci Process.* 2015; 120 (4): 1529-1535.
94. Han L, Jing F, Zhang J, Luo X-Z, Zhong Y-L, Wang K, Zang S, Teng D, Liu Y, Chen J, Yang C, Zhou Y. Environment friendly and remarkably efficient photocatalytic hydrogen evolution based on metal organic framework derived hexagonal/cubic In_2O_3 phase-junction. *Appl Catal B.* 2021; 282 (119602).
95. Bokuniaeva AO, Vorokh AS. Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO_2 powder. *J Phys Conf Ser.* 2019; 1410 (1).
96. Kočí K, Obalová L, Matějová L, Plachá D, Lacný Z, Jirkovský J, Šolcová O. Effect of TiO_2 particle size on the photocatalytic reduction of CO_2 . *Appl Catal B.* 2009; 89 (3-4): 494-502.
97. Jiang H, Dai H, Meng X, Zhang L, Deng J, Liu Y, Au C. Hydrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic properties of bismuth vanadate with multiple morphologies and/or porous structures for Methyl Orange degradation. *J Environ Sci.* 2012; 24 (3): 449–457.
98. Zhang L, Dai Z, Zheng G, Yao Z, Mu J. Superior visible light photocatalytic performance of reticular BiVO_4 synthesized: Via a modified sol-gel method. *RSC Adv.* 2018; 8 (19):10654–10664.
99. Wang M, Liu Q, Che Y, Zhang L, Zhang D. Characterization and photocatalytic properties of N-doped BiVO_4 synthesized via a sol-gel method. *J Alloys Compd.* 2013; 548: 70-76.
100. Yu J, Kudo A. Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized BiVO_4 . *Adv Funct Mater.* 2006; 16 (16): 2163–2169.
101. Low J, Cheng B, Yu J. Surface modification and enhanced photocatalytic CO_2 reduction performance of TiO_2 : a review. *Appl Surf Sci.* 2017; 392: 658-686.
102. Reddy CV, Nagar A, Shetti NP, Reddy IN, Basu S, Shim J, Kakarla R. Novel g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ heterostructured nanohybrids for high efficiency photocatalytic degradation of toxic chemical pollutants. *Chemosphere.* 2023; 322.

103. Wang G, Ling Y, Lu X, Qian F, Tong Y, Zhang J, Lordi V, Rocha-Leao C, Li Y. Computational and photoelectrochemical study of hydrogenated bismuth vanadate. *J. Phys. Chem. C*. 2013; 117 (21): 10957–10964.
104. Wu M, Jing Q, Feng X, Chen L. BiVO₄ microstructures with various morphologies: Synthesis and characterization. *Appl Surf Sci*. 2018; 427: 525–532.
105. Xu J, Bian Z, Xin X, Chen A, Wang H. Size dependence of nanosheet BiVO₄ with oxygen vacancies and exposed {0 0 1} facets on the photodegradation of oxytetracycline. *J. Chem. Eng*. 2018; 337: 684–696.
106. Wu L, Yue X, Chang Y, Wang K, Zhang J, Sun J, Wei Z, Kowalska E. Photocatalytic Degradation of Tetracycline under Visible Light Irradiation on BiVO₄ Microballs Modified with Noble Metals. *Catalysts*. 2022; 12 (11).
107. Gan J, Lu X, Wu J, Xie S, Zhai T, Yu M. Oxygen vacancies promoting photoelectrochemical performance of In₂O₃ nanocubes. *Sci Rep*. 2013; 3.
108. Liu Q, Liu Y, Gao B, Chen Y, Lin B. Hydrothermal synthesis of In₂O₃-loaded BiVO₄ with exposed {010} {110} facets for enhanced visible-light photocatalytic activity. *Mater Res Bull*. 2017; 87: 114–128.
109. Venkatesan R, Velumani S, Tabellout M, Errien N, Kassiba A. Dielectric behavior, conduction and EPR active centres in BiVO₄ nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2013; 74 (12): 1695–1702.
110. Reyes-Gil KR, Sun Y, Reyes-García E, Raftery D. Characterization of photoactive centers in n-doped In₂O₃ visible photocatalysts for water oxidation. *J. Phys. Chem. C*. 2009; 113 (28):12558–12570.
111. Wei W, Wei Z, Li R, Li Z, Shi R, Ouyang S, Qi Y, Philips D, Yuan H. Subsurface oxygen defects electronically interacting with active sites on In₂O₃ for enhanced photothermocatalytic CO₂ reduction. *Nat Commun*. 2022; 13 (1).
112. Liqiang J, Yichun Q, Baiqi W, Shudan L, Baojiang J, Libin Y, Wei F, Honggang F, Jiazhong S. Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2006; 90 (12): 1773–1787.
113. Tan HL, Amal R, Ng YH. Exploring the Different Roles of Particle Size in Photoelectrochemical and Photocatalytic Water Oxidation on BiVO₄. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016; 8 (42): 28607–28614.
114. Chen F, Ma T, Zhang T, Zhang Y, Huang H. Atomic-Level Charge Separation Strategies in Semiconductor-Based Photocatalysts. *Adv Mat*. 2021; 33 (10).
115. Liang L, Lei F, Gao S, Sun Y, Jiao X, Wu J. Single Unit Cell Bismuth Tungstate Layers Realizing Robust Solar CO₂ Reduction to Methanol. *Angewandte Chemie*. 2015; 127 (47): 14177-80.

116. Gamry Instruments. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy.
117. Huang J, Li Z, Liaw BY, Zhang J. Graphical analysis of electrochemical impedance spectroscopy data in Bode and Nyquist representations. *J Power Sources*. 201; 309: 82–98.
118. Nanda KK, Swain S, Satpati B, Besra L, Mishra B, Chaudhary Y. Enhanced photocatalytic activity and charge carrier dynamics of hetero-structured organic-inorganic nano-photocatalysts. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2015; 7 (15): 7970–7978.
119. Guang L, Fei W, Xuejun Z. Hydrothermal synthesis of m-BiVO₄ and m-BiVO₄/BiOBr with various facets and morphologies and their photocatalytic performance under visible light. *J Alloys Compd*. 2017; 697: 417-426.
120. Karamian E, Sharifnia S. On the general mechanism of photocatalytic reduction of CO₂. *J. CO₂ Util*. 2016; 16: 194–203.
121. Bueyrner GR. SPIN TRAPPING: ESR PARAMETERS OF SPIN ADDUCTS. *Free Radical Biology & Medicine*. 1987; 3: 259-303.
122. Azzouz A, Nistor D, Miron D, Ursu A V., Sajin T, Monette F, Niquette P, Hausler R. Assessment of acid-base strength distribution of ion-exchanged montmorillonites through NH₃ and CO₂-TPD measurements. *Thermochim Acta*. 2006; 449 (1–2): 27–34.
123. Gao F, Yang H, Nan C, Zhou W, Gao N, Jia Y, Zhang Y, Chen R. Efficient CO₂ reduction to formate using a Cu-doped BiVO₄ electrocathode in a WO₃ photoanode-assisted photoelectrocatalytic system. *J. Electroanal. Chem*. 2023; 930.
124. Ahmadi M, Alavi SM, Larimi A. Highly active platinum decorated BiVO₄ nanosheet/TiO₂ nanobelt heterojunction for photocatalytic CO₂ reduction. *Surfaces and Interfaces*. 2024; 1; 45.
125. Xu Y, Hou W, Huang K, Guo H, Wang Z, Lian C, Zhang J, Wu D, Lei Z, Liu Z, Wang L. Engineering Built-In Electric Field Microenvironment of CQDs/g-C₃N₄ Heterojunction for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction. *Adv Sci*. 2024; 11 (28).
126. Reza KM, Kurny A, Gulshan F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Appl. Water Sci*. 2017; 7: 1569–1578.
127. Xu N, Shi Z, Fan Y, Dong J, Shi J, Hu MZC. Effects of particle size of TiO₂ on photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions. *Ind Eng Chem Res*. 1999; 38 (2): 373–379.

128. Akpan UG, Hameed BH. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *J Hazard Mater.* 2009; 170 (2-3): 520-529.
129. Dvoranová D, Barbieriková Z, Brezová V. Radical intermediates in photoinduced reactions on TiO₂ (An EPR spin trapping study). *Molecules.* 2014; 19 (11): 17279–17304.
130. Obregón S, Colón G. On the different photocatalytic performance of BiVO₄ catalysts for Methylene Blue and Rhodamine B degradation. *J Mol Catal A Chem.* 2013; 376: 40–47.
131. Tian Y, Hong Y, Chen B, Zhang K, Hong D, Lin X, Shi J. Facile template-free fabrication of different micro/nanostructured In₂O₃ for photocatalytic H₂ production from glucose solution. *Int J Hydrogen Energy.* 2024; 51: 475–487.
132. Abdulrazziq Radad, Suad Omar, Marwa Abas. Spectrophotometric Determination of pKa of some Paracetamol Brands Collected from Pharmacies in Abidya City. *J. Appl. Med. Sci.* 2024; 58–61.
133. Daghrir R, Drogui P. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. *Environ Chem Lett.* 2013; 11 (3): 209-227.
134. Murillo-Sierra JC, Hernández-Ramírez A, Zhao ZY, Martínez-Hernández A, Gracia-Pinilla MA. Construction of direct Z-scheme WO₃/ZnS heterojunction to enhance the photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic. *J Environ Chem Eng.* 2021; 9 (2).
135. Safari GH, Hoseini M, Seyedsalehi M, Kamani H, Jaafari J, Mahvi AH. Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2015; 12 (2): 603–616.
136. He X, Kai T, Ding P. Heterojunction photocatalysts for degradation of the tetracycline antibiotic: a review. *Environ. Chem. Lett.* 2021; 19: 4563–4601.