

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**“SÍNTESIS DEL SEMICONDUCTOR Sb_2S_3 POR
COPRECIPITACIÓN Y CARACTERIZACIÓN FOTOCATALÍTICA
PARA LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUA”**

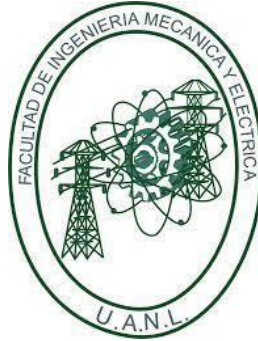
POR

M.C. MIGUEL ANGEL GARCÉS LARA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

ABRIL 2026

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**“SÍNTESIS DEL SEMICONDUCTOR Sb_2S_3 POR
COPRECIPITACIÓN Y CARACTERIZACIÓN FOTOCATALÍTICA
PARA LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUA”**

POR

M.C. MIGUEL ANGEL GARCÉS LARA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

ABRIL 2026

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la tesis "Síntesis del semiconductor Sb_2S_3 por coprecipitación y caracterización fotocatalítica para la remoción de contaminantes en agua", realizada por el estudiante Miguel Ángel Garcés Lara, con número de matrícula 1440896, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctorado en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dr. Azael Martínez de la Cruz
Director

Dr. Enrique Manuel López Cuellar
Revisor

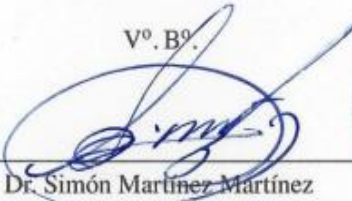
Dr. Alejandro Torres Castro
Revisor

Dr. Rodolfo Morales Ibarra
Revisor

Dr. Sergio Alberto Obregón Alfaro
Revisor

Dra. Magaly Yajaira Nava Núñez
Revisora

Vº. Bº.



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



Institución 190001

Programa 122608

Acta núm. 376

Dedicatoria

A Dios agradecido al cual le doy la gloria por todos los logros.

Que, si confesares con tu boca que Jesús es el Señor, y creyeres en tu corazón que Dios le levantó de los muertos, serás salvo. Romanos 10:9

<https://www.youtube.com/watch?v=jNwozjbbtoA>

<https://youtu.be/OSkob3hMVQ0>

Y

Con especial cariño a mi padre, Ing. Miguel Ángel Garcés Contreras y madre Maestra Sonia Guadalupe Lara de Garcés, a mi hermana M.B. Sonia Cecilia Garcés Lara y mi hermano Ing. Jonatán Garcés Lara.

Agradecimientos

- Toda la gloria al Dios viviente, por ayudarme y permitirme estudiar el doctorado.
- Al Dios, hijo de carne y hueso, que padeció y sufrió en la cruz, reflejando amor por odio, Jesucristo Rey y Señor. Isaías 53:4. Y que por su gracia hay esperanza para todos, Romanos 10:9-10, además por ser mi mediador, Apocalipsis 21:8.
- Agradezco a mis padres por su infinito amor, por su apoyo y paciencia, sin su apoyo no sería posible concluir este estudio.
- A mi asesor de tesis Dr. Azael Martínez de la Cruz por su paciencia y apoyo en todo momento de mi estancia en el programa del doctorado, muy agradecido por darme la oportunidad de pertenecer a este gran grupo de trabajo, gracias por sus enseñanzas, ya que fueron un pilar importante para culminar esta investigación. De igual manera al Dr. Alejandro Torres y Dr. Sergio Obregón por su paciencia y tiempo durante las revisiones semestrales del proyecto las cuales aportaron enormemente en la comprensión del tema y para mejorar este proyecto de tesis.
- A mis compañeros, doctores, y personal administrativo de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica que muy amablemente me apoyaron cuando tuve alguna duda en algún trámite o cuando tenía alguna duda en clase, así como su paciencia para conmigo, especialmente a M.C. Javier Garza por el apoyo técnico en la realización de este proyecto, además a mis excompañeros de trabajo de Whirlpool donde laboré 12 años , 1 año en el Centro de Tecnología en Evansville Indiana, y 11 años en el Centro de Tecnología en el Departamento de Materiales en Apodaca Nuevo León, en donde surgió el interés por la Tecnología de Ingeniería en Materiales.
- A la Universidad Autónoma de Nuevo León por hacer posible mi sueño de estudiar el doctorado, a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) además de los centros de investigación en donde realice trabajos de caracterización y síntesis del semiconductor Sb_2S_3 : CIIDIT y CIIA, a la Facultad de Ingeniería Civil, a la Facultad de Ciencias Químicas, por el apoyo en caracterización de los semiconductores y a CONAHCYT, CVU 1143257, solicitud 2021-000018-02NACF por el apoyo

Índice

Resumen	1
CAPÍTULO 1	2
1.0 INTRODUCCIÓN.....	2
1.2 Calcogenuros.....	7
1.3 Propiedades del sulfuro de antimonio Sb_2S_3 y aplicaciones.	8
1.4 Los colorantes y sus aplicaciones.....	
1.5 Planteamiento del problema.....	11
1.6 Hipótesis	12
1.7 Objetivo general	12
1.8 Objetivos específicos.....	12
1.9 Antecedentes	13
CAPÍTULO 2. EXPERIMENTAL	16
2.1 Método de síntesis de Sb_2S_3	17
2.2 Caracterización estructural de Sb_2S_3 por difracción de rayos-X en polvo	20
2.3 Análisis morfológico de Sb_2S_3 por microscopía electrónico de barrido con espectroscopia de energía dispersa.....	21
2.4 Análisis de Sb_2S_3 por microscopía electrónica de transmisión.....	22
2.5 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) para el cálculo de la energía de banda prohibida.....	23
2.6. Evaluación por espectroscopía foto electrónica por rayos X (XPS)	24
2.7 Análisis del área superficial (BET)	25
2.8 Evaluación de la actividad fotocatalítica	26
2.9 Mediciones fotocatalíticas	27
2.10. Determinación de especies participantes en la oxidación de las moléculas orgánicas.....	29
2.11. Estabilidad del fotocatalizador Sb_2S_3	30
2.12 Análisis del contenido de carbón orgánico total (TOC).	30
2.13 Planteamiento del diseño de experimentos.....	31

CAPÍTULO 3. RESULTADOS	33
3.1 Método de síntesis de Sb_2S_3	33
3.2 Caracterización estructural de Sb_2S_3 por difracción de rayos-X en polvo	33
3.3 Análisis morfológico de Sb_2S_3	37
3.4. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).....	41
3.5 Evaluación por espectroscopía fotónica por rayos-X (XPS)	46
3.6 Evaluación de la actividad fotocatalítica	49
3.7 Planteamiento del diseño de experimentos	55
3.7.1 Caracterización del diseño de experimentos para corroboración de la fase Sb_2S_3 por difracción de rayos-X	55
3.7.2 Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido	58
NA= No aplica	63
3.7.3 Análisis por microscopía electrónica de transmisión	64
3.7.5 Análisis de propiedades ópticas	70
3.7.6 Evaluación por Espectroscopia fotoelectrónica por rayos-X (XPS)	73
3.7.7 Experimentos fotocatalíticos.....	78
3.8. Uso de agentes químicos secuestrantes de radicales libres.....	90
3.9. Estabilidad de Sb_2S_3	92
3.10 Análisis de fotocorrosión del semiconductor Sb_2S_3	95
3.11. Análisis del diseño de experimentos.....	102
4. CONCLUSIONES.....	107
5. BIBLIOGRAFÍA.....	110
APENDICE A	117

Índice de Tablas

Tabla 1. Potencial de oxidación de algunas especies químicas.....	4
Tabla 2. Semiconductores y anchos de banda.	6
Tabla 3. Estado del arte de la síntesis del semiconductor Sb_2S_3 por el método hidrotermal y coprecipitación.....	13-15
Tabla 4. Reactivos utilizados para la síntesis de Sb_2S_3 con sus respectivas especificaciones.	18
Tabla 5. Listado de experimentos para la síntesis de Sb_2S_3 con sus respectivas especificaciones de acuerdo con el diseño experimental.	32
Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas de muestras de Sb_2S_3	40
Tabla 7. Constante de velocidad de reacción k , tiempo de vida media en una reacción de primer orden para el colorante índigo carmín y el semiconductor Sb_2S_3	53
Tabla 8. Propiedades físicas de muestras de Sb_2S_3 preparadas a través del diseño de experimento.	63
Tabla 9. Mediciones de tamaño de partícula realizadas por STEM en las muestras N1, N2, N3 y N10 de Sb_2S_3	67
Tabla 10. Valores de energía de banda prohibida (E_g) de muestras de Sb_2S_3 obtenidas siguiendo el diseño de experimentos.	72
Tabla 11. Valores de energía de las líneas espectroscópicas del orbital de las muestras N2, N3, N6 y N8 para determinar el estado del azufre S^{-2}	72
Tabla 12. Constante de velocidad k , tiempo de vida media en una reacción de primer orden para el colorante índigo carmín y el semiconductor Sb_2S_3 para el diseño de experimentos	83
Tabla 13. Propiedades fisicoquímicas de las muestras Sb_2S_3 sintetizadas mediante el diseño de experimentos ..	89

Índice de Figuras

Figura 1. Ciclo del agua 100% renovable y sin tratamiento no renovable.....	2
Figura 2. Esquema representativo del mecanismo general de la activación de un semiconductor para procesos fotocatalíticos.....	5
Figura 3. Estructura cristalina ortorrómbica y representación poliedral de la celda unitaria de Sb_2S_3	8
Figura 4. Estructura molecular del colorante índigo carmín.....	9
Figura 5. Estructura molecular del colorante naranja metilo	10
Figura 6. Esquema global del proyecto.....	15
Figura 7. Esquema del método de síntesis del sulfuro de antimonio Sb_2S_3 por oprecipitación	17
Figura 8. Difractómetro de rayos-X marca Panalytical Empyrean	19
Figura 9. Microscopio electrónico de barrido marca Hitachi SU8020	20
Figura 10. Microscopio electrónico de transmisión Titan Fei	21
Figura 11. Espectrofotómetro de UV-Vis Agilent Cary 4500 series.....	22
Figura 12. Espectrofotómetro de rayos X Thermo Scientific K-Alpha Surface	23
Figura 13. Analizador de área superficial Micromeritics Tri Star 11 (a) y el desgasificador (b) Micromeritics Vac Prep.....	24
Figura 14. Aspecto de soluciones acuosas de índigo carmín a concentraciones de 30, 25, 20, 15, 10 y ppm.....	25
Figura 15. Aspecto de soluciones acuosas de naranja de metilo a concentraciones desde 5 hasta 30 ppm.....	25
Figura 16. Espectro de la lámpara de Xenón.....	26
Figura 17. a) Etapa de adsorción con el colorante orgánico y semiconductor Sb_2S_3 , b) Etapa de irradiación con la lámpara de xenón.....	27
Figura 18. Analizador de carbón orgánico total Shimadzu Modelo TNM-L TOC.....	30
Figura 19. Representación esquemática de los experimentos a realizar de acuerdo con el diseño experimental con variables experimentales de temperatura y tiempo.....	31
Figura 20. Patrón de difracción de rayos-X en polvo de muestras de Sb_2S_3 sintetizadas a $105^\circ C$ con tiempos de reacción de 4, 8, 12 y 16 h.....	33
Figura 21. Patrón de difracción de rayos-X en polvo de muestras de Sb_2S_3 sintetizadas a $85^\circ C$ con tiempos de reacción de 48 y 98 h.....	35

Figura 22. Patrón de difracción de rayos-X en polvo de muestras de Sb_2S_3 sintetizadas a $120^\circ C$ con tiempo de reacción de 0.5 y 2 h.....	36
Figura 23. Imágenes de SEM de microbarras de Sb_2S_3 con magnificación de 4,000X sintetizadas a $T105^\circ C$ por a) t 4h, b) t 8h, c) t 12h y d) t 16h.	38.
Figura 24. Imágenes de SEM de microbarras de Sb_2S_3 con magnificación de 4,000X sintetizadas a $85^\circ C$ por a) t 48h y b) t 98h.....	38
Figura 25. Imágenes de SEM de microbarras de Sb_2S_3 con magnificación de 4,000X sintetizadas a $120^\circ C$ por a) t 0.5h y b) t 2h.	39
Figura 26. Absorción de las muestras de Sb_2S_3 sintetizadas a diferentes condiciones experimentales expresada a través de la función Kubelka-Munk.	41
Figura 27. Intercepto en el eje de energía (eV) de la función de Kubelka Munk para muestras sintetizadas Sb_2S_3 con el mayor tiempo de reacción para los regímenes de temperatura de 85, 105 y $120^\circ C$	42
Figura 28. Intercepto en el eje de energía (eV) de la función de Kubelka Munk para muestras sintetizadas Sb_2S_3 con cloración naranja, a) considerando una transición indirecta, b) considerando una transición directa.....	43
Figura 29. Aspectos físicos de muestras de Sb_2S_3 obtenidas a $105^\circ C$ por a) 4 h, b) 8 h, c) 12 h, y d) 16 h.....	45
Figura 30. Análisis por XPS de una muestra de Sb_2S_3 ($105^\circ C$, 4h).....	46
Figura 31. Análisis por XPS de una muestra de Sb_2S_3 ($105^\circ C$, 16 h).	47
Figura 32. Análisis por XPS de la muestra Sb_2S_3 ($105^\circ C$, 4h) correspondiente a la región de las líneas 3d del antimonio.	47
Figura 33. Análisis por XPS de la muestra Sb_2S_3 ($105^\circ C$, 16h) correspondiente a la región de las líneas 3d del antimonio	48
Figura 34. Análisis por XPS de la muestra Sb_2S_3 ($105^\circ C$, 4 h) en la región vecina a las líneas 2p del azufre.	48
Figura 35. Análisis por XPS de la muestra Sb_2S_3 ($105^\circ C$, 16 h) en la región vecina a las líneas 2p del azufre.	49
Figura 36. Correlación lineal de la concentración de soluciones acuosas de índigo carmín en relación con su absorbancia.	50
Figura 37. Correlación lineal de la concentración de soluciones acuosas de naranja de metilo en relación con su absorbancia	50
Figura 38. (a) Evolución de concentración de la solución acuosa de índigo carmín con respecto al tiempo de irradiación con lampara de Xenon y 0.25 gr de Sb_2S_3 , (b) Regresión lineal para una reacción de primer orden para las muestras N1-N11	52-53
Figura 39. Patrón de difracción de rayos-X en polvo de las muestras de Sb_2S_3 sintetizadas de acuerdo al diseño de experimentos.	56

Figura 40. Apariencia física de las muestras de Sb_2S_3 del diseño de experimentos N1-N11.	57
Figura 41. Imágenes representativas de SEM de muestras de Sb_2S_3 preparadas de acuerdo con el diseño de experimentos a una magnificación de 4,000 X.....	59
Figura 42. Imágenes representativas de SEM de muestras de Sb_2S_3 preparadas de acuerdo con el diseño de experimentos a una magnificación de 8,000 X.....	61
Figura 43. Esquema de la formación del Sb_2S_3 por coprecipitación a) Material 0D, b)Material 1D [23]	62
Figura 44. Imágenes por TEM para la muestra N2 en campo claro (a-e), patrón de difracción (e)..	64
Figura 45. Imágenes por TEM para la muestra N3 en campo claro a-c, d corresponde al patrón de difracción.	65
Figura 46. Imágenes por TEM para la muestra N1 en campo claro a, b, c y d.	66
Figura 47. Imágenes por TEM para la muestra N10 en campo claro a,b, c y d	67
Figura 48. Isoterma de adsorción-desorción para las muestras N2 y N4.....	69
Figura 49. Isoterma de adsorción-desorción para las muestras N3 y N6.....	69
Figura 50. Absorción de las muestras de Sb_2S_3 (N1-N11) sintetizadas a diferentes condiciones experimentales expresada a través de la función de Kubelka-Munk	70
Figura 51. Cálculo de la energía de banda prohibida (E_g) para muestras de Sb_2S_3 preparadas de acuerdo con el diseño experimental utilizando la ecuación de Kubelka-Munk cuando $n=1/2$ para un semiconductor indirecto.....	71
Figura 52. Cálculo de la energía de banda prohibida (E_g) para muestras de Sb_2S_3 preparadas de acuerdo al diseño experimental utilizando la ecuación de Kubelka Munk cuando $n= 2$ para un semiconductor directo	72
Figura 53. Espectro de XPS de las muestras de Sb_2S_3 N2, N3, N6 y N8.....	73
Figura 54. Análisis elemental de la superficie de muestras de Sb_2S_3 N2, N3, N6 y N8.....	74
Figura 55. Curvas gaussianas correspondientes al nivel 3d del Sb con las líneas espectroscópicas $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ para las muestras N2, N3, N6 y N8 de Sb_2S_3	75
Figura 56. Curvas gaussianas correspondientes al nivel 2p del azufre S con las líneas espectroscópicas $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ para las muestras N2, N3, N6 y N8 del Sb_2S_3	76
Figura 57. Variación en la concentración de una solución de índigo carmín de 30 mg/L expuesta a la radiación de la lámpara en ausencia de fotocatalizador y en contacto con el fotocatalizador en ausencia de radiación.....	78
Figura 58. Variación en la concentración de una solución de naranja de metilo de 30 mg/L expuesta a la radiación de la lámpara en ausencia de fotocatalizador y en contacto con el fotocatalizador en ausencia de radiación.....	79
Figura 59. (a) Evolución de la concentración de la solución de índigo carmín de	

concentración inicial 30 mg/L en función del tiempo de irradiación utilizando las muestras N1-N11 de Sb_2S_3 como fotocatalizador (b) regresión lineal para una reacción de primer orden para las muestras N1-N11 de Sb_2S_3	80
Figura 60. Evolución de la concentración de la solución de naranja de metilo de concentración inicial 30 mg/L en función del tiempo de irradiación utilizando las muestras N1-N11 de Sb_2S_3 como fotocatalizador.....	82
Figura 61. Evolución de la apariencia física de la solución de naranja de metilo a medida que transcurre la reacción de su degradación fotocatalítica cuando fueron probadas 11 muestras de Sb_2S_3 como fotocatalizador.....	84
Figura 62. Evolución de la absorbancia del índigo carmín conforme la reacción fotocatalítica avanza con la muestra N3.....	91
Figura 63. Evolución de la apariencia física de la solución de naranja de metilo a medida que transcurre la reacción de su degradación fotocatalítica con la muestra Sb_2S_3 N3.....	91
Figura 64. Mecanismos de degradación del índigo carmín: a) ataque directo al enlace C=C	91
Figura 65. Mecanismo de reacción del naranja de metilo MO usando Sb_2S_3 en polvo	91
Figura 66. Efecto de agentes químicos secuestrantes de radicales libres en la degradación fotocatalítica de índigo carmín en la columna de la izquierda y la derecha naranja de metilo en presencia de Sb_2S_3 , (N2, N3 y N4), como fotocatalizador.....	91
Figura 67. Ciclos fotocatalíticos reutilizando el fotocatalizador Sb_2S_3 (N2) en la degradación fotocatalítica de naranja de metilo.....	92
Figura 68. Ciclos fotocatalíticos reutilizando el fotocatalizador Sb_2S_3 (N3) en la degradación fotocatalítica de naranja de metilo.....	93
Figura 69. Ciclos fotocatalíticos reutilizando el fotocatalizador Sb_2S_3 (N2) en la degradación fotocatalítica de índigo carmín.	94
Figura 70. Evolución del aspecto físico de muestras de Sb_2S_3 empleadas como fotocatalizador en la degradación fotocatalítica de índigo carmín y naranja de metilo a 24 h y 96 h.....	96
Figura 71. Análisis por EDS de muestra de Sb_2S_3 (N2) utilizada como fotocatalizador en la degradación de índigo carmín y naranja de metilo a 24 h y 96 h.....	97
Figura 72. Análisis por EDS de muestra de Sb_2S_3 (N3) utilizada como fotocatalizador en la degradación de índigo carmín y naranja de metilo a 24 h y 96 h.....	97
Figure 73. Patrón de difracción de rayos-X de una muestra de Sb_2S_3 (N2) antes y después de ser utilizada como fotocatalizador en la degradación de índigo carmín.....	99
Figura 74. Patrón de difracción de rayos-X de una muestra de Sb_2S_3 (N2) antes y después de	

ser utilizada como fotocatalizador en la degradación de naranja de metilo.....	99
Figura 75. Patrón de difracción de rayos-X de una muestra de Sb_2S_3 (N3) antes y después de ser utilizada como fotocatalizador en la degradación de índigo carmín.....	100
Figura 76. Patrón de difracción de rayos-X de una muestra de Sb_2S_3 (N3) antes y después de ser utilizada como fotocatalizador en la degradación de naranja de metilo.....	100
Figura 77. Análisis de diseño de experimentos N1-N11.....	103
Figura 78. Optimización de valores de p y P del diseño de experimentos N1-N11.....	104
Figura 79. Graficas para la superficie de respuesta para el colorante índigo carmín a la izquierda y naranja de metilo a la derecha para las 11 muestras de Sb_2S_3 (N1-N11).....	105
Figura 80. Obtención de coeficientes del polinomio del diseño de experimentos para la degradación de índigo carmín.....	106

Resumen

En el presente trabajo se sintetizó Sb_2S_3 por el método de coprecipitación a partir de los reactivos Sb_2Cl_3 y Na_2S con relación 1:1.6, utilizando etilenglicol como solvente y controlando las variables de temperatura y tiempo. Se evaluó la actividad fotocatalítica del semiconductor Sb_2S_3 en la degradación de índigo carmín (IC) como etapa preliminar. En una segunda etapa se realizó un diseño de experimento con arreglo estrella, con variables controladas de temperatura y tiempo, para optimizar el desempeño fotocatalítico en Índigo Carmín (IC) y naranja de metilo (NM) en disolución acuosa.

Las muestras sintetizadas Sb_2S_3 se caracterizaron por espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) para evaluar las propiedades optoelectrónicas, calcular su ancho de banda prohibida y el rango de absorción del semiconductor. Se observó que las muestras amorfas de color naranja presentaron un valor de ancho de banda de energía prohibida de 2.2 eV mientras que las muestras de coloración oscura presentaron un valor de ancho de banda prohibida de 1.5 eV con absorción en 380 nm a 780 nm. El análisis de la morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) reveló que las muestras amorfas y de color naranja presentaron formas cuasi esféricas con dimensión nanométrica y las muestras oscuras con morfología de tipo microbarras de ancho 0.8-6.4 μm y largo 1.6-9.4 μm . Además, se realizó el análisis por microscopía electrónica de transmisión (STEM) para obtener el tamaño de partícula para las muestras amorfas o cuasi-esféricas se observó tamaño nanométrico de ancho de 20-60 nm, y ancho 20 nm-60 nm. Para obtener la composición química se realizó el análisis por espectroscopia de energía dispersa (SEM-EDS), observándose una menor relación de azufre en las muestras de coloración oscura. Para corroborar la fase cristalina obtenida de Sb_2S_3 se realizó el análisis por difracción de rayos-X (DRX) observando una menor cristalinidad en las muestras de color naranja. Se realizó la medición del estado de oxidación de las muestras de Sb_2S_3 por espectroscopia de fotones por rayos-X. La determinación del área superficial se llevó a cabo mediante la técnica BET las muestras presentaron mayor área superficial en las muestras color naranja en comparación con las de color oscuro. Finalmente, la muestra que presentó mayor degradación de los colorantes índigo carmín y naranja de metilo fue sintetizada a una temperatura de 95°C y 16 horas, está muestra que presentó la mayor área superficial con una estructura amorfa cuasi esférica.

CAPÍTULO 1

1.0 INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso fundamental para los seres humanos. Aunque tres cuartas partes de la superficie del planeta están cubiertas de este vital líquido, solo el 1% está disponible para el consumo humano y su actividad industrial. Por lo tanto, la remediación del agua utilizada en sectores industriales y domésticos es un tema que demanda una especial atención por parte de la sociedad. Se estima que una cuarta parte de la población global no tiene acceso a agua limpia [1] y que aproximadamente 1,5 millones de personas mueren anualmente por uso de agua contaminada, véase la Figura 1 [2]. Específicamente, la industria textil contribuye significativamente a la liberación de colorantes tóxicos, cancerígenos y no biodegradables a los efluentes acuíferos, afectando consecuentemente la flora y fauna presente. La producción anual de la industria de los colorantes alcanzó los 555.9 millones de toneladas en el año 2022, de las cuales el 67% se utilizó en la industria textil [3]. Se estima que el consumo anual de agua usada en una planta textil de tamaño medio es de 1,000 m³ diarios y se ha calculado que hasta el 30% de esta agua utilizada en el teñido se descarga en los efluentes vecinos sin recibir tratamiento [4].

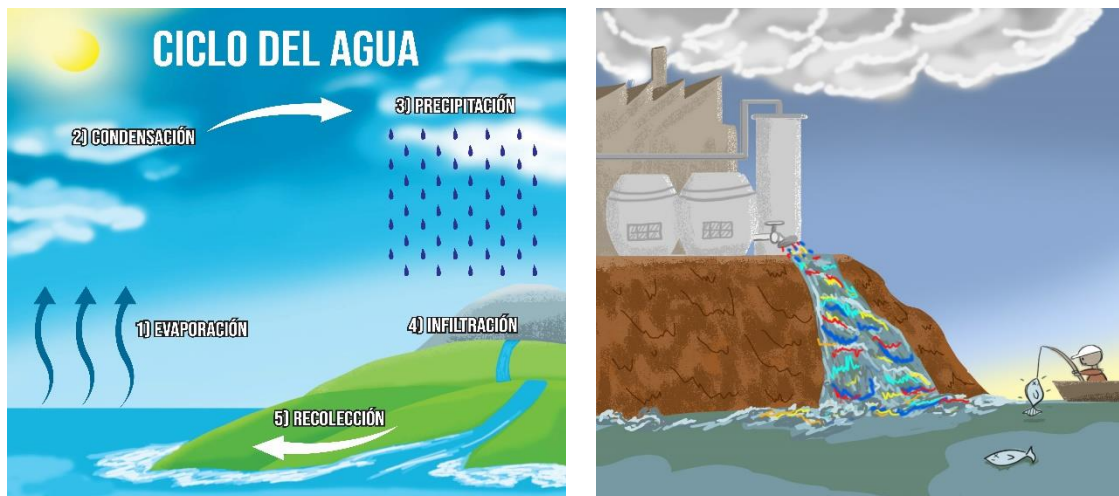


Figura 1. Ciclo del agua 100% renovable y sin tratamiento no renovable.

Actualmente existen algunos métodos para remediar agua proveniente de la industria, los cuales se basan en procesos químicos, físicos y biológicos. Entre estos, los procesos de oxidación química resultan particular interés debido a su relativa facilidad de aplicación. Diversos agentes químicos han sido utilizados para este propósito, como por ejemplo el peróxido de hidrógeno H_2O_2 y el ozono O_3 , gracias a su alto potencial de oxidación. Sin embargo, algunos de estos métodos convencionales generan lodos como subproductos o subproductos tóxicos, así como altos costos y la limitación de que no pueden ser reutilizados [5].

Los métodos físicos utilizados para el tratamiento de aguas residuales normalmente se basan en el fenómeno de adsorción para la remoción de contaminantes. El proceso de adsorción está influenciado por diversos factores físicos, como la interacción que tiene el contaminante con el material adsorbente, el área superficial del material, tamaño de partícula, la temperatura, el pH y el tiempo de contacto. En el caso específico del tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria del teñido textil, la decoloración es el resultado de la acción combinada de dos mecanismos que involucran adsorción y el intercambio de iones. Algunos de estos métodos incluyen la adsorción utilizando materiales como carbón activado, sílica gel, trozos de madera, membrana de filtración, intercambio de iones y coagulación electrocinética. Aunque la adsorción física se ha utilizado ampliamente en el tema de tratamiento de aguas residuales, esta técnica presenta desventajas como tiempos de ejecución muy largos, altos costos y concentración de subproductos en forma de lodos [5].

Por otra parte, los tratamientos biológicos utilizan bacterias anaeróbicas que descomponen moléculas complejas como la de los colorantes, en un periodo de hasta 24 horas. Estos métodos se basan en el uso de bacterias que metabolizan los colorantes azocompuestos, sin embargo, este proceso conduce a la formación de subproductos de la molécula original del colorante orgánico, los cuales contienen aminas incoloras las cuales pueden ser tóxicas, mutagénicas y cancerígenas para la vida acuática [5].

Dentro de los procesos clasificados como de oxidación avanzada, la fotocatalisis heterogénea es considerada una de las tecnologías multifuncionales más prometedoras, ya que puede contribuir en la reducción de la contaminación ambiental mediante la purificación de aire y agua [6]. La fotocatalisis heterogénea presenta varias ventajas notables como la

eficiencia de remediación elevada con niveles de descomposición del contaminante de partes por millón (ppm), no produce lodos o reacciones alternas, no requiere gran consumo de energía y presenta tiempos de eliminación de contaminantes cortos. Para que la fotocatalisis se lleve a cabo es necesario contar con la presencia de un semiconductor que actúe como fotocatalizador. Este semiconductor debe ser irradiado con una fuente externa de radiación cuya energía sea mayor a la de su banda prohibida. Las ventajas adicionales de la fotocatalisis heterogénea radican en la posibilidad de reutilizar el fotocatalizador en ciclos continuos de procesos de descomposición de contaminantes. Además del aprovechamiento de la energía solar para activar el semiconductor, lo que lo convierte en una opción sustentable [7].

En la Tabla 1 se muestra un listado de los potenciales de oxidación de diferentes especies químicas en medio ácido. En esta tabla se puede observar el elevado poder oxidante de los radicales hidroxilos, especies típicamente generadas en los procesos fotocatalíticos, con respecto a otros agentes oxidantes [8].

Tabla 1. Potencial de oxidación de algunas especies químicas.

Agentes oxidantes	E° (V, 25°C)
Flúor	3.06
Radical hidroxilo (OH*)	2.80
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	0.77
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Oxígeno	1.23
Bromo	1.09
Yodo	0.54
Radical superóxido (O ₂ ⁻)	-0.33

En este sentido, la fotocatalisis heterogénea se ha posicionado como una tecnología limpia para eliminar contaminantes del aire y agua. Esto se debe a su capacidad de reducir y oxidar compuestos de forma rápida y no selectiva, principalmente por la formación de los citados radicales hidroxilo en el curso del proceso fotocatalítico [9-11].

El proceso de descomposición fotocatalítica de contaminantes orgánicos usualmente involucra 4 pasos.

- (1) Activación: Inicia con la absorción de un fotón con una energía igual o mayor a la de la banda prohibida del semiconductor utilizado como fotocatalizador.
- (2) Generación: Involucra la generación y separación del par hueco-electrón fotogenerado en el seno del semiconductor.
- (3) Migración: Se basa en la transferencia del electrón y del hueco generado a la superficie del fotocatalizador.
- (4) Reacción combinación participación de los huecos y electrones en la superficie del fotocatalizador en reacciones de oxidación-reducción véase la Figura 2. En el proceso es frecuente que los pares hueco-electrón se recombinen liberando la energía absorbida en forma de calor o de emisión de radiación, haciendo así menos eficiente la actividad fotocatalítica del semiconductor [12-26].

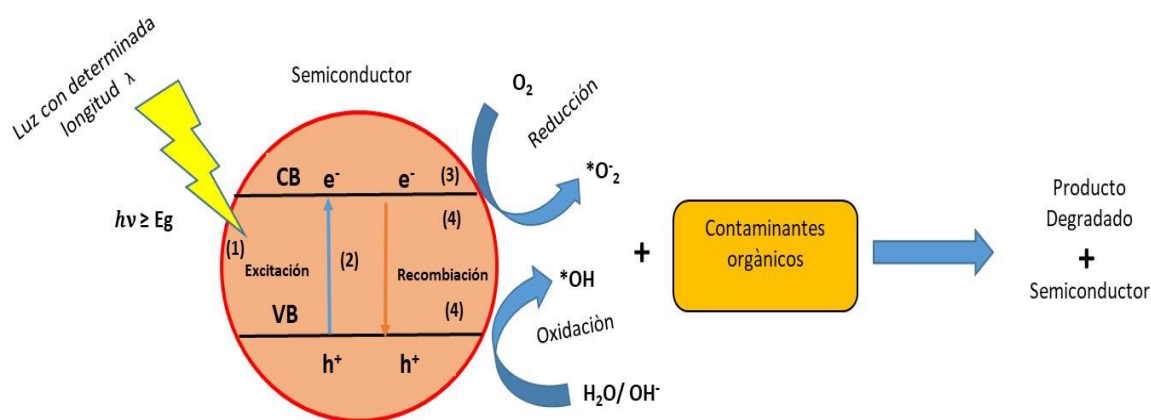


Figura 2. Esquema representativo del mecanismo general de la activación de un semiconductor para procesos fotocatalíticos.

Algunos de los semiconductores más utilizados como fotocatalizadores en la degradación de colorantes orgánicos son los óxidos TiO_2 , Fe_3O_4 , ZnO , MnO_2 , WO_3 [14] y los sulfuros CdS , MoS_2 , ZnS , y CuS , entre otros, los cuales se han utilizado para la reducción de metales como $Cr(VI)$, $Cd(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$, $Mn(II)$, $Ni(II)$, $Pb(II)$, $U(VI)$ y Hg con eficiencia elevada utilizando radiación visible [24]. Sin embargo, los óxidos metálicos tienen la desventaja crítica de tener una energía de banda prohibida amplia, además de presentar una recombinación rápida del par electrón-hueco, estas características reducen la eficiencia, bajo

irradiación solar o visible. La Tabla 2 muestra los valores de banda prohibida de algunos semiconductores empleados en aplicaciones fotocatalíticas.

Tabla 2. Semiconductores y sus valores de ancho de banda prohibida [15].

Fotocatalizador	Ancho de banda prohibida (eV)	Longitud de onda (nm)
TiO ₂	3.2	387
ZnO	3.4	365
Bi ₂ O ₃	2.9	427
V ₂ O ₃	2.6	477
CdSe	1.7	730
Fe ₂ O ₃	2.2	565

Entre los materiales presentados, el dióxido de titanio TiO₂ en su forma cristalina de anatasa, o bien en combinación con la forma cristalina de rutilo, es el semiconductor más utilizado como fotocatalizador. El TiO₂ ha mostrado resultados favorables en fotocátalisis para la degradación oxidativa de compuestos orgánicos bajo irradiación ultravioleta (UV), $\lambda < 387$ nm, debido a que presenta una energía de banda prohibida de 3.2 eV. Este aspecto es una desventaja ya que solo el 4% de la radiación solar corresponde a radiación UV. Debido a lo anterior, la atención de la investigación se ha enfocado en desarrollar fotocatalizadores que se activen con luz visible, la cual representa el 44% de la radiación solar. En este contexto, contexto, el semiconductor Sb₂S₃ surge como un material prometedor con activación en la región de luz visible. El Sb₂S₃ presenta una absorción que se extiende desde los 400 nm hasta los 800 nm, la cual corresponde a la región del espectro solar de la región Ultravioleta y Visible, con una energía de banda prohibida promedio de 1.55 eV. Este semiconductor Sb₂S₃ pertenece a la familia química de los calcogenuros, la cual se describirá a continuación junto con sus aplicaciones más importantes [19].

1.2 Calcogenuros

Un calcogenuro es un compuesto químico que contiene uno o más aniones de calcógenos del grupo VI de la tabla periódica como azufre (S), selenio (Se) y Telurio (Te), junto con uno o más elementos electropositivos del grupo III, IV y V como Ga, As, Zn, Cu, Sb, Si, P, entre otros. Algunos de los calcogenuros metálicos más comunes son ZnS, CdS, CdSe, CdTe, ZnSe, MoSe y WSe. Estos compuestos son semiconductores con uniones covalentes entre sus átomos con un rango amplio de energía de banda prohibida de 1 a 3 eV, presentan transmisión infrarroja y un alto índice de reflectancia [27-32]. Los calcogenuros son sensibles a la luz visible y ultravioleta, presentando respuesta a estímulos ópticos, eléctricos, y térmicos. Debido a estas propiedades se utilizan en aplicaciones como fotocatalisis, almacenamiento de energía, baterías y generación eléctrica por paneles solares, y como sensores [27-33]. Los calcogenuros presentan una energía de banda prohibida más angosta que los compuestos óxidos, lo que favorece la absorción de una mayor proporción de la luz visible del espectro electromagnético. La apariencia física de los calcogenuros es muy variable, pueden ser incoloros o bien presentar tonalidades naranja, gris o marrón. Los calcogenuros como el telurio, el selenio y el polonio son tóxicos y bastante dañinos, a diferencia del azufre y el oxígeno que no son tóxicos y son esenciales para todo tipo de vida [28]. Algunos de estos calcogenuros presentan comportamiento optoelectrónico del tipo P, el cual se caracteriza por flujo de huecos (portador de carga mayoritario de cargas positivas), o del tipo N el cual se define por su exceso de electrones libres como portadores mayoritarios en la capa de valencia del semiconductor.

Esta familia de compuestos suele subdividirse en calcogenuros de metales alcalinos y alcalinotérreos y calcogenuros de metales de transición. Otra clasificación se establece en función del estado de oxidación del metal como por el ejemplo el azufre en monosulfuros (MS), bisulfuros (MS₂), sesquisulfuros (M₂S₃ o M₃S₄), o subsulfuros donde la proporción $S/M < 1$, siendo S el azufre y M un metal.

1.3 Propiedades del sulfuro de antimonio Sb_2S_3 y aplicaciones.

El semiconductor Sb_2S_3 es un calcogenuro binario del cual cuyas propiedades opto eléctricas han sido ampliamente estudiadas. Posee una estructura ortorrómbica con parámetros de red de $a = 11.31 \text{ \AA}$, $b = 3.84 \text{ \AA}$ y $c = 11.25 \text{ \AA}$. El Sb_2S_3 no tiene una estructura perfectamente octaédrica, que tiene una estructura de estibnita ortorrómbica en capas complejas que contienen enlaces de Sb-S. Esta estructura presenta dos números de coordinación, el SbS_3 , es piramidal, y otro con SbS_5 piramidal cuadrada. Estos poliedros se unen para formar láminas o cintas bidimensionales que luego se apilan y ayudan mediante enlaces más débiles, creando la estructura cristalina compleja, véase la Figura 3 [25]. Una de las propiedades significativas del Sb_2S_3 es elevado coeficiente de absorción de $1.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ a 450 nm y su conductividad eléctrica en un rango de 10^{-8} a $10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ lo que lo hace ideal para aplicaciones fotovoltaicas. Además, con una energía de banda prohibida de 1.5 a 2.2 eV por lo que tiene un amplio espectro de activación dentro de la región visible del espectro electromagnético [11].

La síntesis de Sb_2S_3 ha conducido a la formación de partículas con diversas morfologías como microbarras, nanobarras, puntos cuánticos y esferas. Dada la anisotropía presente en Sb_2S_3 , se han reportado polvos sintetizados de color café, marrón, gris o naranja. El calcogenuro Sb_2S_3 presenta conductividad tipo p y n , con transición directa e indirecta, según su color, morfología y composición química. Para la fase amorfa se considera transición indirecta con conductividad n , mientras que el Sb_2S_3 cristalino tiene una banda directa con conductividad tipo p . La estructura del Sb_2S_3 se forma por la unión de Sb^{3+} (metaloides) y S^{2-} (no metal) formando un enlace covalente. Una de las ventajas de los tricalcogenuros Sb_2S_3 sobre otros calcogenuros como CdTe, CuSe, InSe, GaSe, es que las materias primas para la formación de Sb_2S_3 son abundantes, de menor costo, sin embargo, se sospecha que el Sb_2S_3 puede causar cáncer cuando se expone a concentraciones elevadas [34].

Aunque el semiconductor Sb_2S_3 presenta estabilidad química, el efecto de la temperatura provoca pérdida de iones sulfuro lo que afecta sus propiedades finales. Dado que

la pérdida de iones sulfuro genera vacancias e imperfecciones en la superficie del material, generando sitios activos de recombinación del par electrón-hueco. Asimismo, al igual que el resto de los calcogenuros, al perder parte del anión en la red se presenta fotocorrosión lo que deriva en el deterioro del semiconductor y de sus propiedades en general. El azufre presenta la siguiente configuración de orbitales atómicos $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ y el antimonio $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^3$ por lo que la capa de valencia del azufre acepta 2 electrones en el orbital $3p$ provenientes del orbital $5p$. El orbital que mayormente contribuyen a que el electrón se excite de la capa de valencia a la de conducción es el orbital $S 3p$ y los que menos contribuyen son los del $Sb 5s$ y $5p$.

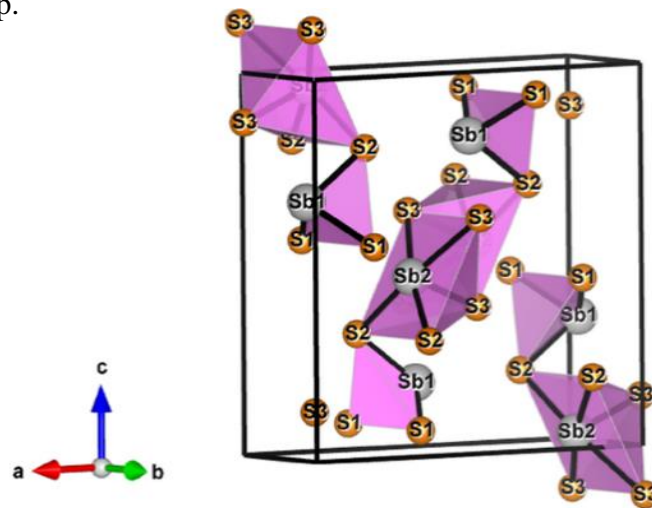


Figura 3. Estructura cristalina ortorrómbica y representación poliedral de la celda unitaria de Sb_2S_3 [35].

1.4 Los colorantes y sus aplicaciones

Existen más de 100, 000 colorantes orgánicos comerciales disponibles para diversas aplicaciones [36-37]. Los colorantes brillantes y ácidos son los más problemáticos, ya que los sistemas municipales comunes no pueden eliminarlos de los efluentes del alcantarillado por métodos aeróbicos. Algunos de estos colorantes son difíciles de descomponer debido a su compleja estructura que incluye varios anillos aromáticos, lo que los hace resistentes a la decoloración por envejecimiento por la luz, al agua y algunos agentes químicos [38]. La mayoría de los colorantes industriales poseen enlaces azo conectados a varios anillos aromáticos y algunos poseen una estructura polimérica conteniendo metales [39].

La FDA (Food and Drug Administration) de los Estados Unidos de Norteamérica establece que la mayoría de los colorantes son potencialmente venenosos, al punto que pueden causar muerte si se ingieren, y tienen propiedades mutagénicos y cancerígenos [40]. Una cantidad mayoritaria de estos son solubles al agua y tienen limitada biodegradabilidad [41].

El colorante índigo carmín es un colorante azul oscuro muy utilizado en la industria textil para el teñido de fibras poliéster y teñido de mezclillas [42]. Es considerado altamente tóxico, causa irritación por contacto con la piel y los ojos, también puede causar permanente daño a la córnea del ojo y conjuntivitis. Si se ingiere es cancerígeno, puede generar hipertensión, problemas respiratorios y puede causar tumores en donde éste se aplique [43-47]. La estructura molecular del colorante índigo carmín presenta una longitud de onda de máxima absorción a 610 nm, como se aprecia en la Figura 4.

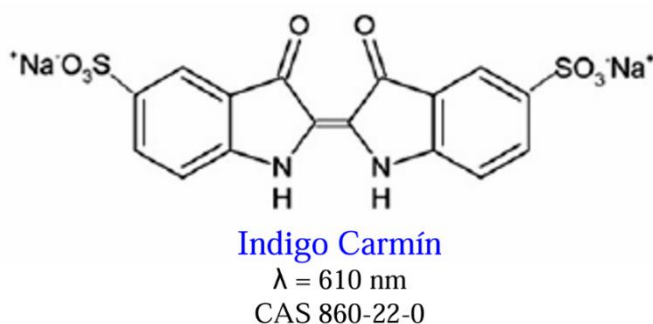


Figura 4. Estructura molecular del colorante índigo carmín [21].

Por otra parte, el naranja de metilo es un colorante azoico, una familia a la que pertenecen el 50% de los colorantes utilizados en la industria textil. En su estructura, el grupo azo (-N=N-) se une a dos anillos aromáticos o en algunos de los casos a un grupo funcional como una amina o hidroxilo [32, 48-49]. Es un colorante recalcitrante a la mayoría de los métodos de eliminación, y se considera altamente tóxico, cancerígeno y mutagénico. Además su exposición puede causar alergias, cáncer intestinal, hiper sensibilidad [21]. El naranja de metilo presenta una absorción máxima a 464 nm y la estructura molecular del colorante naranja de metilo se presenta en la Figura 5.

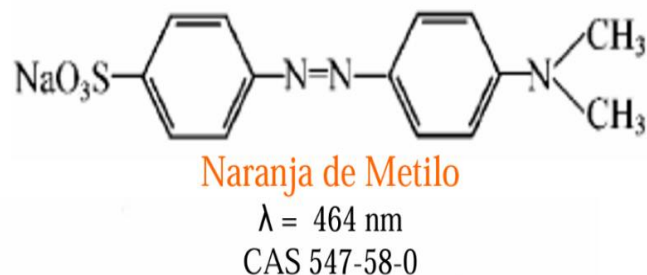


Figura 5. Estructura molecular del colorante naranja metilo [21].

1.5 Planteamiento del problema

Como ya ha sido mencionado, el semiconductor más utilizado en reacciones de fotocatalisis heterogénea es el TiO_2 en su forma de anatasa. Sin embargo, su uso requiere solventar algunos problemas, lo que ha motivado la búsqueda de materiales alternativos a este polimorfo del dióxido de titanio. En este contexto se propone sintetizar el calcogenuro Sb_2S_3 por métodos sencillos y solventes que permitan controlar su morfología para potencializar su actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos en medio acuoso. El Sb_2S_3 presenta estructura ortorrómbica con banda de energía prohibida en el rango de 2.2 a 1.42 eV [48-50], su capacidad como fotocatalizador ha sido previamente explorada de acuerdo con lo reportado en la literatura [9, 51-55]. La ventaja de Sb_2S_3 sobre otros semiconductores como el TiO_2 radica en su límite de absorción de 800 nm lo que le permite absorber luz en la región visible del espectro solar ($\lambda > 400 \text{ nm}$), un factor significativo considerando que ésta región representa un 44% de la luz solar.

1.6 Hipótesis

Es factible sintetizar el calcogenuro Sb_2S_3 por el método de coprecipitación en etilenglicol, con la finalidad de que el material presente propiedades fisicoquímicas que mejoren positivamente su actividad fotocatalítica para la degradación de colorantes.

1.7 Objetivo general

Diseñar y optimizar una ruta de síntesis por el método de coprecipitación para la preparación del semiconductor Sb_2S_3 con el fin de mejorar sus propiedades fisicoquímicas y potenciar su actividad fotocatalítica bajo luz visible para la eliminación de contaminantes de colorantes orgánicos en medio acuoso.

1.8 Objetivos específicos

- Diseñar una ruta de síntesis de Sb_2S_3 por coprecipitación.
- Realizar un diseño de experimentos para optimizar las variables principales en la síntesis del sulfuro de antimonio Sb_2S_3 , que mejoren la actividad fotocatalítica.
- Caracterizar las muestras sintetizadas de Sb_2S_3 por difracción de rayos-X (DRX) en polvo para comprobar la obtención de la fase, por microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar la morfología de las muestras, por espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) para determinar las propiedades optoelectrónicas y ancho de banda prohibida, por espectroscopía de energía dispersa (EDS) para determinar la composición química de las muestras, por espectroscopía fotónica por rayos X (XPS) para determinar el estado de oxidación de las muestras, así la técnica BET para determinar el área superficial específica.

- Correlacionar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados con sus propiedades fisicoquímicas.
- Determinar la estabilidad de las muestras de Sb_2S_3 ante diferentes ciclos fotocatalíticos.
- Determinar el mecanismo de degradación fotocatalítica utilizando agentes químicos secuestrantes de radicales libres.
- Determinar los mecanismos de reacción de los agentes colorantes en medio acuoso.

1.9 Antecedentes

En los últimos años, el semiconductor Sb_2S_3 ha tomado gran relevancia dentro de la comunidad científica debido a sus propiedades optoelectrónicas, como su banda de energía prohibida de 1.7 eV y un gran coeficiente de absorción, que lo hace favorable para su aplicación en fotocatalisis y celdas solares. La Tabla 3 muestra antecedentes sobre las rutas de obtención de Sb_2S_3 , reactivos utilizados y los principales resultados de su caracterización.

Tabla 3. Estado del arte de la síntesis del semiconductor Sb_2S_3 por el método hidrotermal y coprecipitación.

Autores	Método	Reactivos	Condiciones	Resultados
Qiaofen Han et al. (2009), [56] Síntesis a bajas temperaturas del Sb_2S_3 en forma de nanobarras con actividad fotocatalítica en luz visible.	Mezclado-coprecipitación	* $SbCl_3$, *O-benzylthiocarbonate benzylxanthate (C_7H_7OCSSK) *Disulfuro de carbono (CS_2)	*0.40 mol (CS_2) en 0.20 mol de alcohol bencílico (C_7H_7OH) mezclados a temperatura ambiente por 1 hora, adición de 20 mL de KOH (40%) en forma de gotas y mezclado a $40^\circ C$ por 10 horas, se obtiene un producto naranja C_7H_7OCSSK , se filtra, se lava y se seca. * $SbCl_3$ (0.05 mol) en 50 mL de DMF + 6 mL de HCl al 36%, una vez realizada la mezcla se procede a mezclar con 0.16 mol de C_7H_7OCSSK previamente disuelto en DMF, la mezcla da un color café, la solución se mezcla por 24 horas a	*Formación de nano barras 2-30 nm de diámetro, y longitudes de 100-400 nm * Band gap de 1.54 eV * Foto degradación en luz visible del 72.6% del Naranja de Metilo (MO) en 1 hora.
		Solvente: benzylxanthate (C_7H_7OCSSK) KOH N,N,-Dimetilformamida (DMF) HCl (ácido clorhídrico) 36%		

			80°C, se lava con agua y etanol.	
Muhammad Muneeb et al. (2015) [9], <i>Fotodegradación de naranja de metilo con Sb₂S₃.</i>	Hidrotermal Etilenglicol	Tricloruro de antimonio SbCl ₃ Sulfito de sodio (Na ₂ S) Urea (NH ₂) ₂ CO Etilenglicol (C ₂ H ₆ O ₂)	*Se disuelve de manera separada: 0.5 M de SbCl ₃ , 0.346 gr en 3 ml de EG en otro recipiente se disuelve 1.5 M de Na ₂ S, 1.103 gr en 10 ml de agua destilada, las dos soluciones se mezclan, y después se agregan 30 ml de 1.5 M de Urea. Posteriormente la mezcla amarilla se colocó a diferentes temperaturas: 105°C, 150°C y 200°C con tiempos de :4, 6, 12 horas en un autoclave de teflón, posteriormente se lava la mezcla con agua destilada, para después secar por 3 horas a 37°C.	*El Sb ₂ S ₃ que presentó mayor área superficial fue a 105°C y 4 horas, 64 m ² /gr. *El Sb ₂ S ₃ presenta una estabilidad térmica de 25°C-1000°C. *Presenta un band gap de 1.54 eV. *Al evaluar la actividad fotocatalítica en Naranja de Metilo, con 0.10 gr se encontró: *1 mg/L MO--90% * 5 mg/L MO--81%
Jiang Zhu et al. (2018). [57] <i>Síntesis de S₂S₃ con propiedad de puntos cuánticos y su medición de propiedades fotoeléctricas</i>	Mezclado coprecipitación en agua	*Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) *Dodecil sulfato de sodio (SDS) * Alkanol amide (DEA) * Ácido etilendiamintetracético (EDTA) * Acetatro de antimonio * Tioacetamida (TTA)	*SDS (0.05 mmol, 99.5%), CTAB (0.05 mmol, 99.5%), EDTA (0.2 mmol, 99.5%), DEA (4 ml, 99%),se mezclan en 100 mL anhydrous 2-methoxyethanol, se disuelve la mezcla magnéticamente después de 20 minutos a 120°C en un baño de aceite. Después se disuelve 0.5 mmol de thioacetamide (TAA), en la solución original se le inyecta 2 mL de acetato de antimonio-solución de ácido acético (0.25 M),el producto final se centrifuga a 15000 rpm por 10 minutos y después se lava con isopropanol por lo menos tres veces .	*La reacción se realiza y el EDTA forma iones metálicos-EDTA, reduciendo la cantidad de iones metálicos, debido a que se acompleja con el EDTA, se obtienen puntos cuánticos de Sb ₂ S ₃ en forma esférica con band gap de 1.42 y 1.09 eV. Por EDS se obtiene la relación de 1.68 S/Sb. Después de exponerse a temperatura de 250°C, el valor de la banda prohibida cambia de 1.82 eV a 1.42 eV.
Paulosutty A. et al. (2023) [32] <i>Películas delgadas de Sb₂S₃:</i>	Mezclado coprecipitación en acetona	* SbCl ₃ * Acetona * C ₂ H ₅ NS	*En un vaso de precipitado se agregó 60 ml de acetona y se agregó el cloruro de antimonio 0.017 M, y 0.07 M de C ₂ H ₅ NS, se realizó la mezcla por 20 minutos en pH de 3.	*Por EDS (Sb/S)= 0.64, 2:3, con valores de banda prohibida tienen los valores T 200°C con valores de 1.62 eV, a T 350°C con 1.59 eV, T 400°C con valores de 1.58 eV.

<p>Y. Rodríguez Lazcano. et. al. (2023) [58]. <i>Propiedades físicas del nanocompuesto Sb₂S₃eCu Películas delgadas sintetizadas por deposición en baño químico y ablación láser de sólidos en líquidos</i></p>	<p>Deposición por baño</p>	<p>* SbCl₃ * Acetona C₃H₆O * Na₂O₃S₂</p>	<p>*Una solución que contienen 650 mg de SbCl₃, en 2.5 mL de acetona (C₃H₆O), se le agrega 25 mL de 1 M tiosulfato Na₂O₃S₂ y suficiente agua para tener un volumen final de 100 mL a temperatura de 10°C por 2 horas</p>	<p>*Mediante la combinación de la técnica de deposición por baño químico y la ablación por láser se puede obtener Sb₂-S₃-Cu nano compuestos con los siguientes valores: 0 mL de Cu Sb₂S₃ - 2.24 eV 0.5 mL de Cu Sb₂S₃- 2.18 eV 1 ml de Cu Sb₂S₃ - 2-04 eV</p>
<p>Jyotam Suthar et. al. (2024) [59] <i>Microestructura del semiconductor Sb₂S₃ mediante giro asistido por surfactante Recubrimiento y su ventaja en propiedades optoelectrónicas.</i></p>	<p>Deposición por baño</p>	<p>* SbCl₃ * Acetona C₃H₆O * Na₂O₃S₂ * 2-Methoxyethanol * Tritón X-100 como solvente</p>	<p>*0.5 M de SbCl₃ fue diluida en 10 mL de 2-Methoxyethanol en agitación por 30 min a 200 RPM. Entonces se agrega 0.5 M de TU a la solución del SbCl₃ y se mezcla por agitación magnética a 200 RPM a temperatura ambiente por 30 min. Una vez terminado el tiempo, se agregó el TX100 en relación de 5% en peso y se agita por 30 min y 200 RPM.</p>	<p>*Se obtuvieron películas delgadas de S₂S₃ con valores propiedades opto eléctricas de</p>

CAPÍTULO 2. EXPERIMENTAL

El proyecto de tesis a desarrollar se divide en 2 etapas como se esquematiza en la Figura 6, las cuales incluyen la síntesis del Sb_2S_3 y la optimización del proceso de síntesis, ambas con su respectiva caracterización.

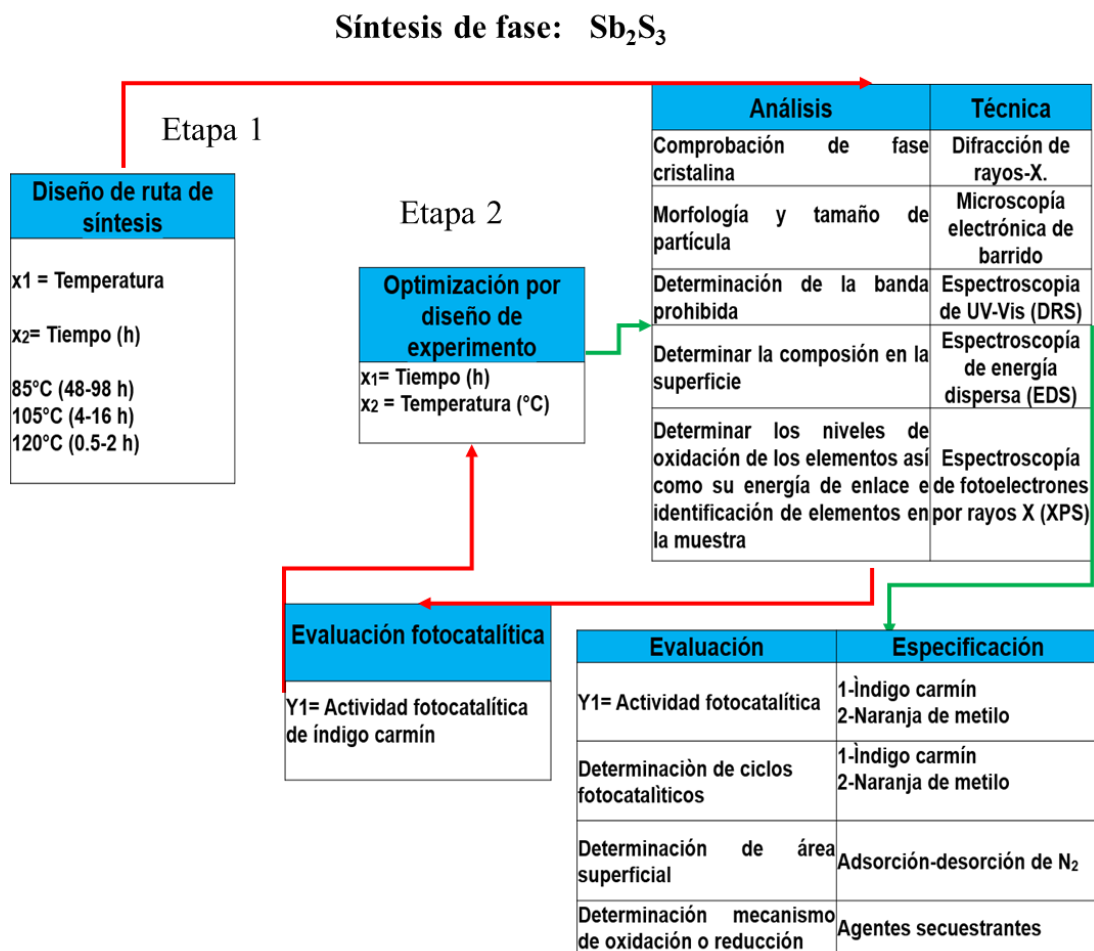


Figura 6. Esquema global del proyecto.

2.1 Método de síntesis de Sb_2S_3

La síntesis del material semiconductor Sb_2S_3 se realizó por el método de coprecipitación utilizando como solvente etilenglicol ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$, Desarrollo de Especialidades Químicas, S. A. de C.V.). Los reactivos precursores SbCl_3 (Sigma-Aldrich) y Na_2S (Desarrollo de Especialidades Químicas, S.A. de C.V.) fueron utilizados en soluciones 0.008 M en etilenglicol en relación con estequiometría 1:1.6. La Tabla 4 muestra el listado de reactivos y solventes utilizados para la síntesis de Sb_2S_3 , además de las sustancias químicas utilizadas en el desarrollo de la investigación.

Las sales precursoras de los elementos metálicos se disolvieron por separado en 30 mL de etilenglicol con agitación magnética. Posteriormente se mezclaron en un vaso de precipitado con agitación constante de 350 rpm y la solución resultante fue calentada hasta alcanzar la temperatura de 105°C por periodos de 4, 6, 8 y 12 horas de reacción, en una primera etapa exploratoria de síntesis como lo muestra la Figura 6. El precipitado obtenido se lavó tres veces con agua destilada y una vez con alcohol isopropílico (IPA). El material se secó en un horno eléctrico por 72 h a una temperatura de 70°C . Finalmente, la muestra se homogenizó por molienda física en mortero de ágata, se pesó y almacenó para su posterior caracterización, véase la Figura 7 para la ilustración del proceso.

Tabla 4. Reactivos utilizados para la síntesis de Sb_2S_3 con sus respectivas especificaciones.

Compuesto químico	Formula química	Función	Proveedor	C. A. S
Cloruro de antimonio	SbCl_3	Precursor de antimonio	Sigma-Aldrich	10025-91-9
Sulfuro de sodio	$\text{Na}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$	Precursor de azufre	Desarrollo de Especialidades Químicas S. A. de C. V.	1313-82-2
Etilenglicol	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	Solvente de reacción	Desarrollo de Especialidades Químicas S. A. de C. V.	67-66-3
Índigo carmín	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$	Colorante para determinar actividad fotocatalítica	Sigma- Aldrich	860-22-0
Naranja de metilo	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$	Colorante para determinar actividad fotocatalítica	Desarrollo de Especialidades Químicas S. A. de C. V.	547-58-0
Rodamina B	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$	Colorante para determinar actividad fotocatalítica	Sigma- Aldrich	81-88-9
p-Benzoquinona	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	Agente secuestrante de (*O_2^-)	Sigma-Aldrich	106-51-4
Yoduro de potasio	KI	Agente secuestrante de (h^+)	Desarrollo de Especialidades Químicas S. A. de C. V.	7681-11-0
2-Propanol anhidro	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Agente secuestrante de (*OH)	Sigma-Aldrich	67-63-0

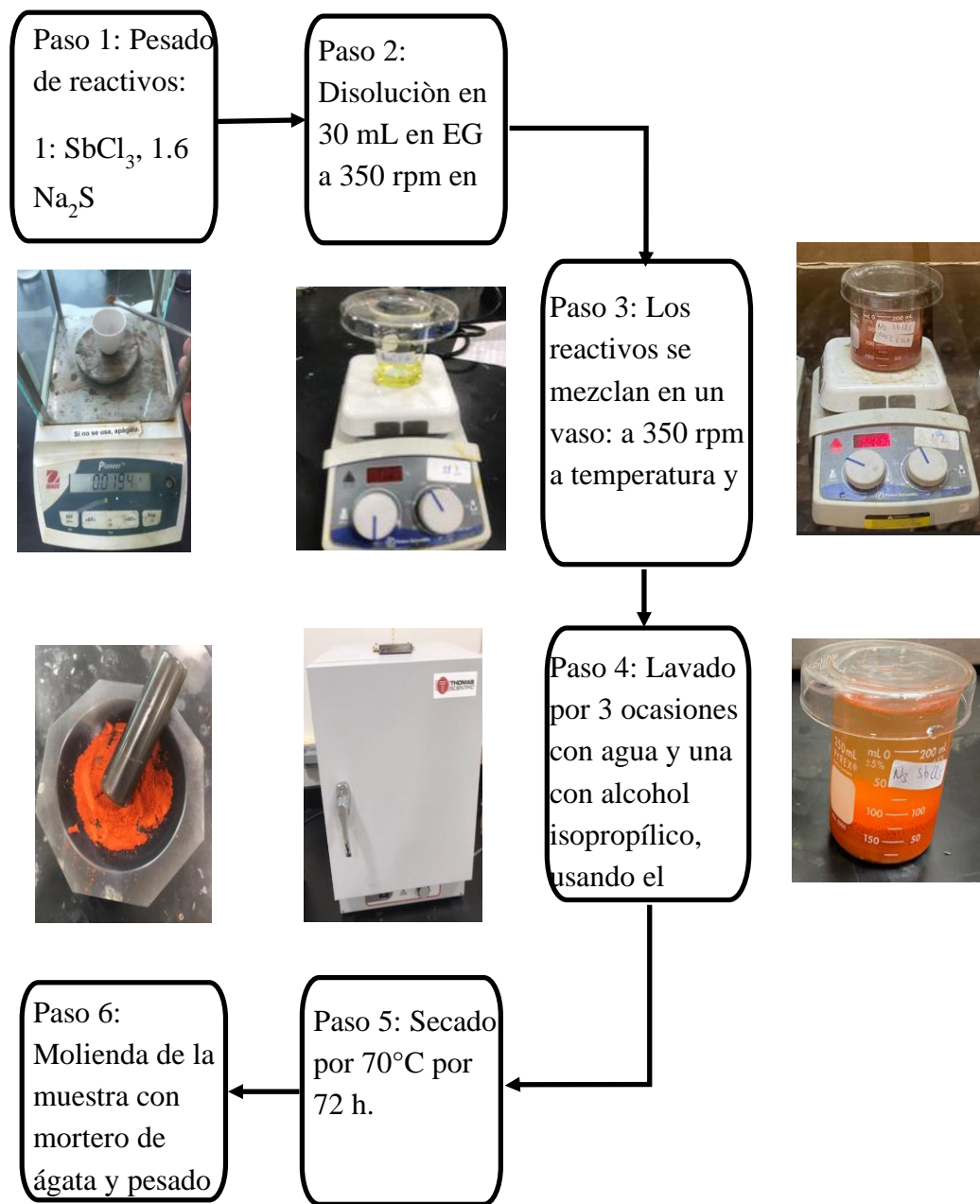


Figura 7. Esquema del método de síntesis del sulfuro de antimonio Sb_2S_3 por coprecipitación.

2.2 Caracterización estructural de Sb_2S_3 por difracción de rayos-X en polvo

La estructura cristalina de las muestras sintetizadas fue investigada mediante difracción de rayos-X (DRX) en polvo utilizando un difractómetro Panalytical Empyrean, el cual se muestra en la Figura 8. Se empleó una radiación $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=0.154$ nm) y condiciones de operación del difractómetro de 40 kV y 40 mA. Las mediciones fueron realizadas en un barrido de ángulo $2\theta = 5^\circ$ a 90° , con incrementos de tamaño de paso de 0.013° y un tiempo de adquisición de un segundo por paso. Las líneas de difracción detectadas a determinados ángulos se compararon con la tarjeta ICSD 15236 de Sb_2S_3 . Mediante este análisis, se pudo corroborar la formación de la fase y los planos cristalinos asociados a las líneas de difracción más intensas presentes en el difractograma.



Figura 8. Difractómetro de rayos-X marca Panalytical Empyrean.

2.3 Análisis morfológico de Sb_2S_3 por microscopía electrónico de barrido con espectroscopia de energía dispersa.

La morfología de las muestras sintetizadas de Sb_2S_3 fue analizada con un microscopio electrónico de barrido Hitachi SU8020, el cual se muestra en la Figura 9. El equipo fue operado a una potencia de 5 y 10 kV. La muestra a analizar fue adherida a una cinta de grafito, se introdujo en el porta muestras del equipo y se hizo alto vacío en la cámara del microscopio. La morfología de las muestras se observó típicamente a magnificaciones de 4,000x y 8,000x. Para realizar la medición de composición química sobre las muestras de Sb_2S_3 se utilizó un detector de electrones retro dispersados mediante la técnica de espectroscopía de energía dispersa (EDS). Se aumentó el voltaje del haz de electrones a 10 kV, se seleccionó una distancia estándar de 10 mm de altura entre el porta muestras y el detector, y se realizó la medición de composición química con el programa de cómputo EDAX APEX.



Figura 9. Microscopio electrónico de barrido marca Hitachi SU8020.

2.4 Análisis de Sb_2S_3 por microscopía electrónica de transmisión.

Para estudiar muestras selectas de Sb_2S_3 , se utilizó el microscopio electrónico de transmisión (TEM) con el fin de conocer más detalles de la estructura cristalina (véase Figura 10). Se obtuvieron imágenes con resolución atómica mediante microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM). Para realizar una interpretación adecuada de las micrografías TEM, las imágenes se analizaron con el programa de cómputo Gatan. La distancia interplanar (d-spacing) se obtuvo mediante la obtención del valor de D en la micrografía al sustituir dicho valor en la ecuación $d(hkl) = 2/D$. Para su análisis, la muestra fue dispersada en alcohol isopropílico y posteriormente depositada en forma de gotas sobre una rejilla de muestra lacey carbon con características de O.D.= 3.05 mm, espesor del film = 40 nm.



Figura 10. Microscopio electrónico de transmisión Titan Fei.

2.5 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) para el cálculo de la energía de banda prohibida.

El valor de la energía de banda prohibida (E_g) de los materiales sintetizados se obtuvo mediante espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 4500 Series, mostrado en la Figura 11. La medición fue realizada a través de un barrido de 200 a 900 nm para obtener el porcentaje de reflectancia y después calcular la absorbancia. Esto se realizó con la finalidad de determinar la región del espectro donde el material presenta su borde de absorción.

Las muestras en polvo fueron colocadas en una bolsa de polietileno para la medición. Con los valores obtenidos de reflectancia difusa (R), se aplicó la función de Kubelka-Munk (Ecuación 1) para calcular la energía del fotón.

$$\text{KUBELKA MUNK FKM} = F(R_\infty) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{ECUACIÓN 1}$$



Figura 11. Espectrofotómetro de UV-Vis Agilent Cary 4500 Series.

Posteriormente, se obtuvo el gráfico Tauc de la Ecuación 2 versus la energía del fotón, donde A es una constante y el valor de E_g se determinó al extrapolar la pendiente del gráfico generado. Cuando es un semiconductor directo el valor de $n = 2$ y cuando es indirecto es $n=1/2$, las muestras obtenidas Sb_2S_3 presentaron los dos comportamientos, se utilizaron ambas ecuaciones según la muestra obtenida de Sb_2S_3 .

$$[F(R_{\infty})h\nu]^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{ECUACIÓN 2}$$

2.6. Evaluación por espectroscopía foto electrónica por rayos X (XPS)

Para conocer la composición química elemental de la superficie y los estados de oxidación de la muestra, se realizaron mediciones mediante la técnica de espectroscopia electrónica de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Los estados de oxidación del antimonio en la muestra fueron determinados utilizando un espectrofotómetro de Rayos X Thermo Scientific K Alpha Surface, mostrado en la Figura 12. Para la preparación, se utilizó cinta de cobre en el porta muestras y se tomó una pequeña cantidad de muestra para ingresarla a la cámara y aplicar vacío, con condiciones de tiempo de adquisición total de 2.5 min, número de escaneos 10, operando el equipo con un ánodo Al $K\alpha$ y aplicando un tamaño de barrido $400 \mu\text{m}$, con lente estándar en modo de analizador, con una energía de paso 50.0 eV .



Figura 12. Espectrofotómetro de rayos X Thermo Scientific K-Alpha Surface.

2.7 Análisis del área superficial (BET)

El área superficial de las muestras se evaluó mediante la técnica de BET (Brunauer, Emmett y Teller) la cual está basada en la medición de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno en la superficie de la muestra. El equipo utilizado fue un analizador Micromeritics Tri Star 11 Plus, Figura 13 (a). Las muestras fueron sumergidas en baño de nitrógeno a su temperatura de ebullición de 77.3 K con una presión de operación del nitrógeno en el equipo de 0.01 atm a 1 atm con incrementos de 0.05 atm, para un tiempo de prueba aproximado de 3 horas. Previo a la medición del área superficial, las muestras se desgasificaron con el equipo Micromeritics Vac Prep 061, como lo mostrado en la Figura 13 (b). Para este propósito, se colocaron aproximadamente 0.1 g de muestra en la celda de cuarzo, se pesó la celda, para después desgasificar la muestra por 6 horas a 90°C en condiciones de vacío a 50 mTorr. Al término de la desgasificación se pesó la celda y se procedió a realizar la medición con las condiciones anteriormente mencionadas.

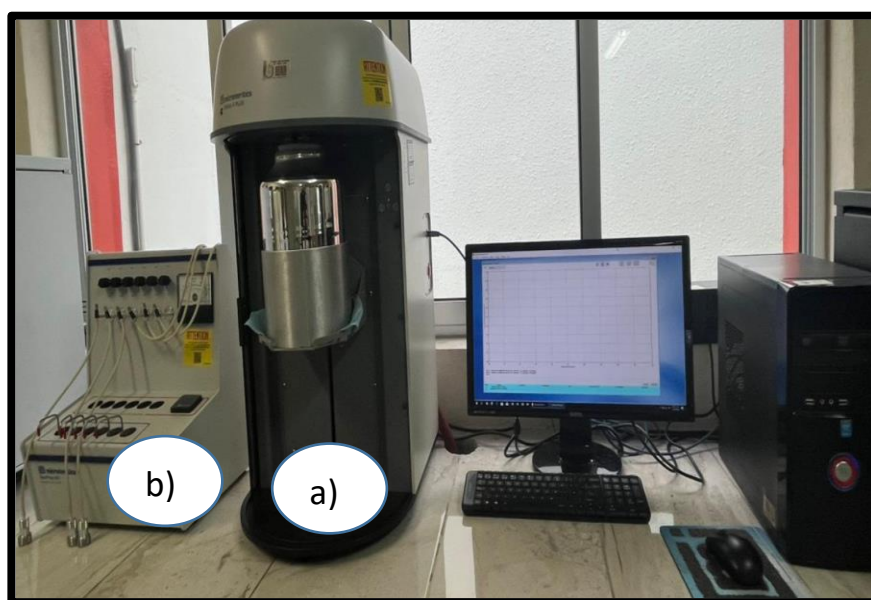


Figura 13. Analizador de área superficial Micromeritics Tri Star 11 (a) y el desgasificador (b) Micromeritics Vac Prep 061.

2.8 Evaluación de la actividad fotocatalítica

Para el seguimiento de la evolución de la concentración del colorante en medio acuoso durante el proceso de su degradación fotocatalítica, fue necesario realizar previamente una curva de calibración de concentración versus absorbancia de la solución. Esta curva se midió a la longitud de onda de máxima absorción de cada colorante. La elección de la concentración inicial de cada colorante fue tomada sobre la base del intervalo de concentración donde se cumple la ley de Lambert-Beer. Con base en esto se establecieron concentraciones iniciales para los colorantes índigo carmín y naranja de metilo. La Figura 14 muestra el aspecto visual de soluciones de índigo carmín a diferentes concentraciones, en un rango de 30 hasta 5 ppm con dirección como lo muestra la flecha. Para el naranja de metilo se preparó el rango de 5 a 30 ppm con dirección como lo muestra la flecha en Figura 15.

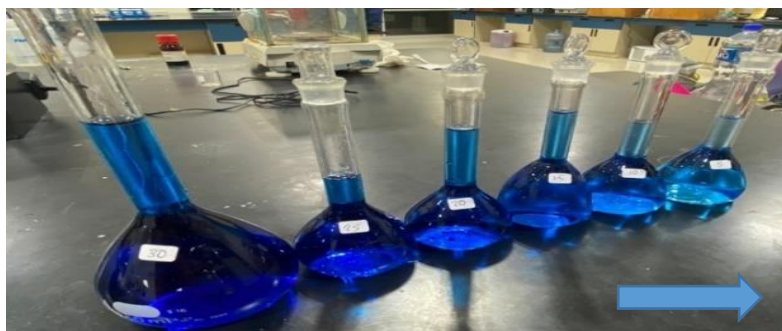


Figura 14. Aspecto de soluciones acuosas de índigo carmín a concentraciones de 30, 25, 20, 15, 10 y 5 ppm.



Figura 15. Aspecto de soluciones acuosas de naranja de metilo a concentraciones desde 5 hasta 30 ppm.

Para poder realizar el proceso fotocatalítico representado en la Figura 17 se utilizó un se utilizó una lámpara de Xenón cuyo espectro de emisión se muestra en la Figura 16.

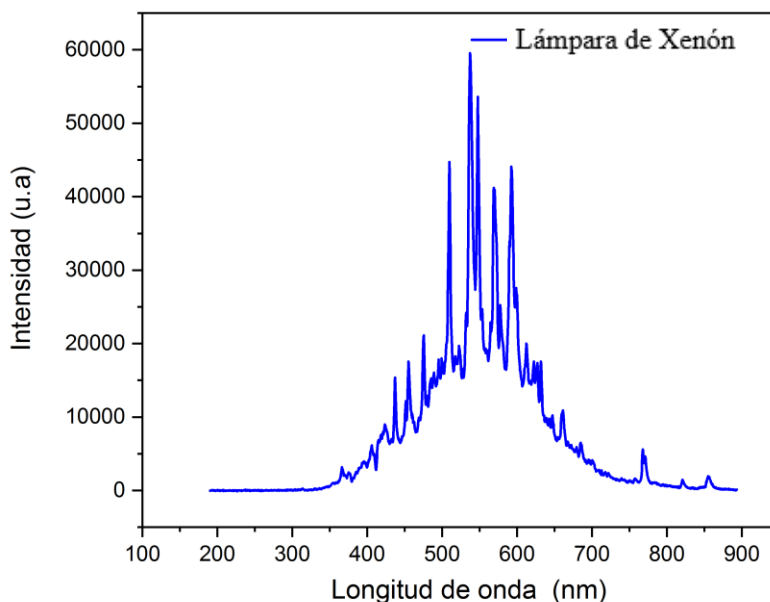


Figura 16. Espectro de la lámpara de Xenón.

2.9 Mediciones fotocatalíticas

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica de Sb_2S_3 , se introdujeron 250 mL de la solución correspondiente del colorante orgánico en un reactor fotocatalítico como lo muestra la Figura 17a. Posteriormente se pesaron y agregaron 0.25 g de Sb_2S_3 al reactor, manteniendo el polvo del material en suspensión con agitación magnética a 700 rpm por un periodo de una hora, en ausencia de luz ver Figura 17b. Este paso se realizó para llevar a cabo el equilibrio de adsorción-desorción de la molécula del colorante orgánico sobre la superficie de Sb_2S_3 .

Una vez concluido el período de oscuridad, se irradió la muestra con una lámpara de Xenón de 300 Watts, véase Figura 17 (c) y el avance de la reacción de la degradación

fotocatalítica fue determinado mediante la decoloración de la solución del colorante orgánico tomando alícuotas cada 10 minutos. La condición de temperatura en el reactor se mantuvo constante durante todo el proceso a 24.5°C mediante un controlador de baño de temperatura Fisher Scientific Isotherm 3006D. Para la separación del sólido de la solución del colorante, las alícuotas tomadas se centrifugaron a 3,000 rpm por 10 minutos y se realizó la medición de absorbancia de la solución en un espectrofotómetro UV-Visible Agilent Cary 4500 Series, seleccionando la longitud máxima de absorción para cada colorante, 610 nm para índigo carmín, 460 nm para naranja de metilo.

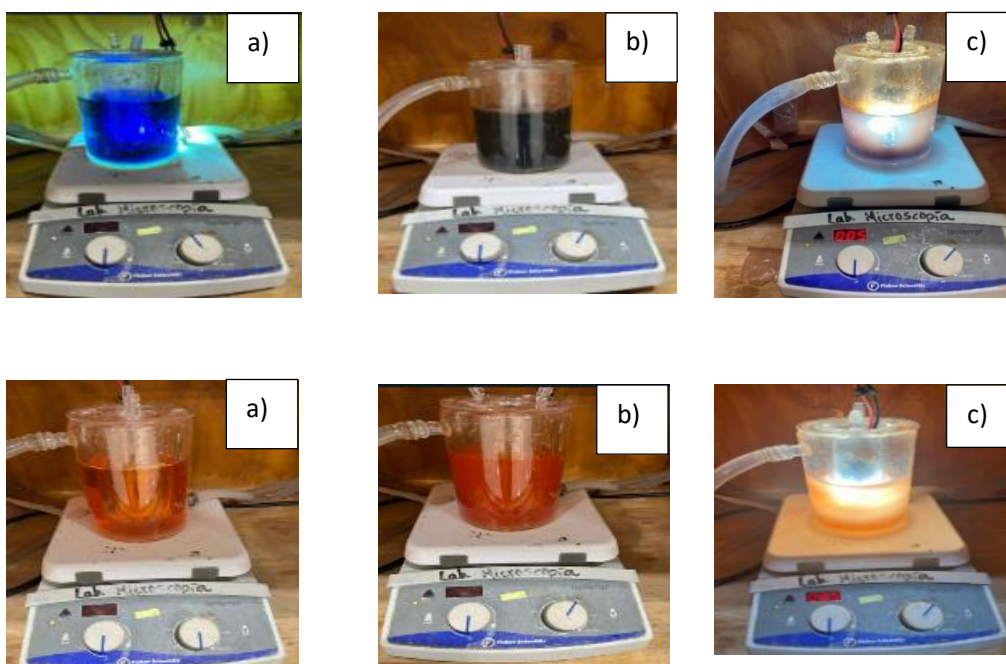


Figura 17. a) Solución de 250 ml de colorante con concentración de 30 ppm. b) Etapa de adsorción/desorción con el colorante orgánico y semiconductor Sb_2S_3 , c) Etapa de irradiación con la lámpara de Xenón.

Una vez obtenido el valor de absorbancia, ésta se correlacionó con el valor de la concentración de acuerdo con el ajuste de datos en base a la ley de Lambert-Beer. El porcentaje de degradación (% degradación) se calculó con la ecuación $\frac{C_t}{C_0} \times 100\%$, en donde C_0 es la concentración inicial y C_t es la concentración temporal.

Para calcular la constante de velocidad de reacción se aplicó el modelo de Langmuir-Hinshelwood, para una reacción de primer orden por lo que se utilizó la Ecuación 3:

$$-\frac{d(C)}{dt} = kC \quad \text{Ecuación 3}$$

En donde C es la concentración a un tiempo t , k es la constante de velocidad de reacción de la degradación del colorante de primer orden y t es el tiempo, si se integra la ecuación 3 se obtiene:

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad \text{Ecuación 4}$$

C_0 es la concentración inicial, dado que es una ecuación tipo $y = mx + b$, se obtendrá una línea recta con una pendiente negativa “ m ” cuyo valor absoluto corresponde a la constante de velocidad de reacción k . Una vez obtenida la constante de velocidad de reacción (k) se obtuvo el tiempo de vida media con la ecuación 5 el cual se refiere al tiempo que necesita el fotocatalizador para degradar el 50% del contaminante.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k} \quad \text{Ecuación 5}$$

2.10. Determinación de especies participantes en la oxidación de las moléculas orgánicas.

Se ha reportado que las principales especies que participan durante la reacción fotocatalítica son los huecos (h^+), el radical hidroxilo (OH^\bullet) y el radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$). De dichos resultados surge la cuestión de cómo poder aislar o atrapar estas especies, por lo que, con base en más investigaciones, se han propuesto varias sustancias nombradas como “secuestradores” de especies para poder identificar las especies que dominan el mecanismo se emplearon sustancias más utilizadas como secuestradoras de especies son el yoduro de potasio (KI), encargado de secuestrar o aislar los huecos; el isopropanol (C_3H_8O), para el radical hidroxilo y la benzoquinona ($C_6H_4O_2$), para atrapar al radical superóxido. Para este propósito, se utilizaron 0.247 g de benzoquinona, 1.75 mL de 2-propanol anhídrido y 0.38 g de KI, utilizando una concentración de colorante de 30 mg/L de índigo carmín y naranja de

metilo con 0.25 g de semiconductor Sb_2S_3 . El procedimiento para estos análisis fue igual al realizado en las pruebas fotocatalíticas.

2.11. Estabilidad del fotocatalizador Sb_2S_3 .

La estabilidad de los materiales utilizados como fotocatalizadores fue evaluada mediante ciclos sucesivos de radiación. Se midió la actividad fotocatalítica del Sb_2S_3 de acuerdo con el procedimiento descrito en la Sección 2.8. Una vez que concluyó el experimento, se separó el líquido contenido en los tubos de ensayo por decantación y se recuperó el material sólido sedimentado. Asimismo, el líquido que se quedó en el reactor se mantuvo en reposo por alrededor de 2 horas para la precipitación del sólido disperso. El sólido fue recuperado y combinado con el sólido separado de las alícuotas para realizar un segundo experimento de evaluación fotocatalítica con una solución del colorante recién preparada, manteniendo la concentración inicial de 30 ppm. Este proceso fue repetido hasta completar 5 ciclos fotocatalíticos.

2.12 Análisis del contenido de carbón orgánico total (TOC).

Se analizó el contenido de carbón orgánico total (TOC) en alícuotas a distintos tiempos de irradiación para determinar el grado de mineralización de la molécula del colorante orgánico. Para este estudio se utilizó un analizador marca Shimadzu modelo TNM-L, ver Figura 18. Para este análisis se varió el periodo de tiempo de la reacción y se tomaron alícuotas de aproximadamente 20 mL en los tiempos de 0, 4 y 24 horas. Las condiciones de operación del analizador de carbón orgánico fueron con un flujo de entrada de aire de 150 mL/min, una presión interna de 200 kPa y un volumen de muestra de aproximadamente 20 mL. Se encendió el equipo y se abrió la válvula de aire comprimido. Se observó que la presión estaba en el valor requerido. Antes de analizar cualquiera de las muestras, se hicieron lavados con agua desionizada y una solución de ácido nítrico (HNO_3) y ácido fosfórico (H_3PO_4) para obtener la concentración de carbono.

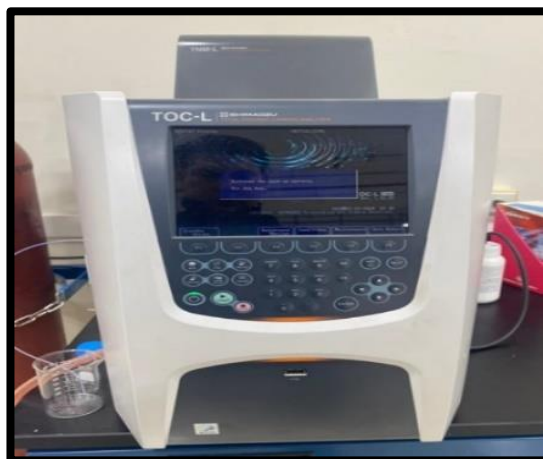


Figura 18. Analizador de carbón orgánico total Shimadzu Modelo TNM-L TOC.

2.13 Planteamiento del diseño de experimentos.

Para optimizar el proceso de síntesis del semiconductor con respecto a sus propiedades fisicoquímicas, en base al estudio preliminar de síntesis realizado, mencionado como etapa 1 en Figura 6, se eligieron las variables experimentales de temperatura y tiempo en intervalos de 95-105°C y 4-16 h, de acuerdo el diagrama de flujo de la etapa 2 de la Figura 2. Inicialmente se estableció un diseño de experimentos 2^k ($k=2$ es el número de factores o variables controlables), obteniéndose como resultado 4 corridas N1-N4 en donde la variable respuesta es el porcentaje de degradación del colorante índigo carmín y naranja de metilo. No obstante, al seleccionar el análisis respuesta de superficie (RSM) en el programa de cómputo MODDE, nos generó un total de 11 corridas de manera aleatoria, que incluyen el análisis, las 4 corridas factoriales anteriormente mencionadas (N1-N4), más 3 corridas centrales (N9-N11) y 4 corridas del arreglo estrella (N5-N8), con una distancia estrella de 1.414. Apartir de esto se obtuvo la Tabla 5 de diseño de experimentos la cual se complementara al alimentar los resultados con el porcentaje final de fotodegradación del colorante orgánico después de 155 min de irradiación con la lámpara. Para representar el área de trabajo del diseño de experimentos se graficó la Figura 19.

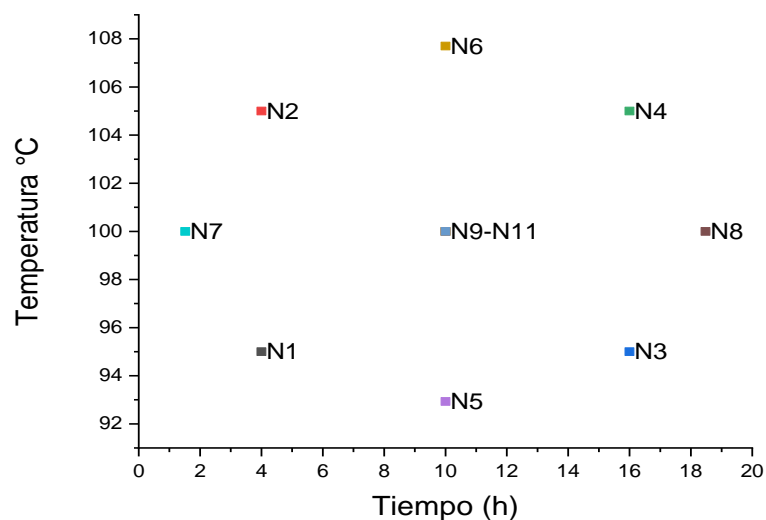


Figura 19. Representación esquemática de los experimentos a realizar de acuerdo con el diseño experimental con variables experimentales de temperatura y tiempo.

Tabla 5. Listado de experimentos para la síntesis de Sb_2S_3 con sus respectivas especificaciones de acuerdo con el diseño experimental.

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Orden de Síntesis
N1	95	4	4
N2	105	4	2
N3	95	16	11
N4	100	16	5
N5	93	10	10
N6	107.7	10	7
N7	100	1.5	3
N8	100	19	8
N9	100	10	1
N10	100	10	6
N11	100	10	9

CAÍTULO 3. RESULTADOS

3.1 Método de síntesis de Sb_2S_3

Un estudio preliminar fue llevado a cabo para determinar las condiciones en la que es posible sintetizar Sb_2S_3 por coprecipitación, utilizando los precursores indicados en la parte experimental. Para esto se establecieron temperaturas de 85, 105 y 120°C con tiempos de síntesis de 0.5, 2, 4, 8, 12, 16, 48 y 98 horas, toda vez que fuera de estos intervalos no se consiguió la precipitación de algún sólido o bien el precipitado obtenido no corresponde con la formación de Sb_2S_3 . Las muestras presentaron una coloración rojiza o bien una coloración gris oscura, dependiendo de las condiciones experimentales de síntesis utilizadas.

3.2 Caracterización estructural de Sb_2S_3 por difracción de rayos-X en polvo

La Figura 20 muestra los patrones de difracción de rayos-X en polvo de muestras preparadas a una temperatura de 105°C y con tiempos de reacción de 4, 8, 12 y 16 horas. La muestra preparada con el menor tiempo de reacción (4 h) presentó un difractograma con líneas de difracción de baja intensidad para los planos cristalinos (100), (020), (120), (220), (101), (130), (111), (021), (230), (211), (221), (301), (311), (240), (321), (041), (141), (421), (440), (501), (511), (610), (212), (531), los cuales fueron asignados a los correspondientes de la estructura ortorrómbica de Sb_2S_3 (ICDD N° 15236). Conforme se aumentó el tiempo de reacción, en general, las líneas de difracción incrementaron su intensidad, lo cual es indicativo de una mayor cristalinidad. Este mismo efecto de incremento de la cristalinidad del Sb_2S_3 por efecto de la temperatura fue observado por Paulosutty *et al.* [32]. A través del seguimiento de los patrones de difracción de rayos X de las muestras preparadas se observó un crecimiento en la intensidad del plano cristalino (130) indicando una orientación de crecimiento preferencial de los cristales en esta dirección. Finalmente, es importante mencionar que se presentó una línea de difracción para el ángulo $2\theta=19^\circ$ representado por (X), el cual se le puede asignar al Sb_2S_5 de acuerdo con la ICDD 98-000-0742.

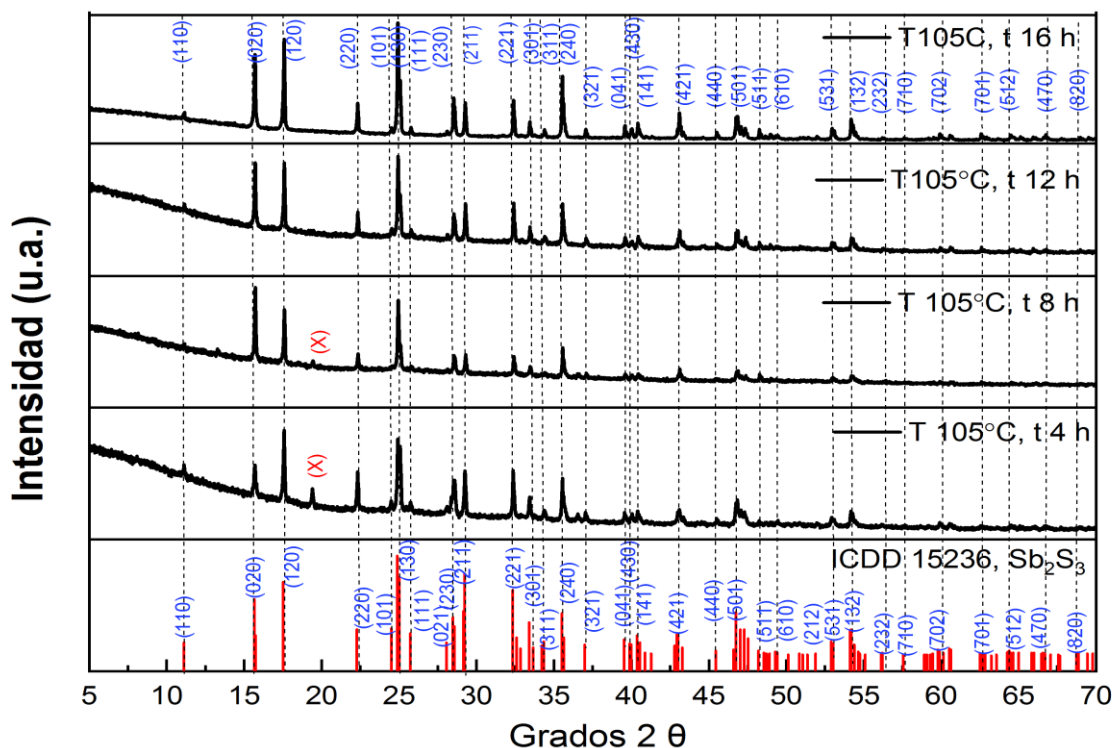


Figura 20. Patrón de difracción de rayos-X en polvo de muestras de Sb_2S_3 sintetizadas a 105°C con tiempos de reacción de 4, 8, 12 y 16 h.

Explorando la incidencia de las variables tiempo y temperatura de reacción en el curso de la formación de Sb_2S_3 , la Figura 21 muestra los patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras preparadas a una temperatura de 85°C y con tiempos de reacción de 48 y 98 horas. Cabe mencionar que el empleo de tiempos de reacción menores a 48 horas a una temperatura de 85°C no condujo a la formación de ningún precipitado. El patrón de difracción de rayos-X de la muestra sintetizada a 48 horas presentó baja intensidad en la mayoría de sus líneas de difracción, sin embargo, la muestra preparada con 98 horas de tiempo de reacción presentó líneas de difracción más altas y definidas asociadas a los planos cristalinos, correspondientes de la estructura ortorrómbica de Sb_2S_3 según la tarjeta ICDD N° 15236.

Conforme se aumentó el tiempo de reacción, las líneas de difracción incrementaron su intensidad, indicativo de una mayor cristalinidad. En comparativa con las 4 muestras sintetizadas a 105°C y distintos tiempos de reacción, se observó una clara relación del tiempo a esta temperatura para la formación de la fase cristalina de Sb_2S_3 . Mediante los patrones de difracción se observó que, para la temperatura de 85°C fue necesario hasta 98 horas para el crecimiento de las principales líneas de difracción que confirman la formación de la fase ortorrómbica de Sb_2S_3 .

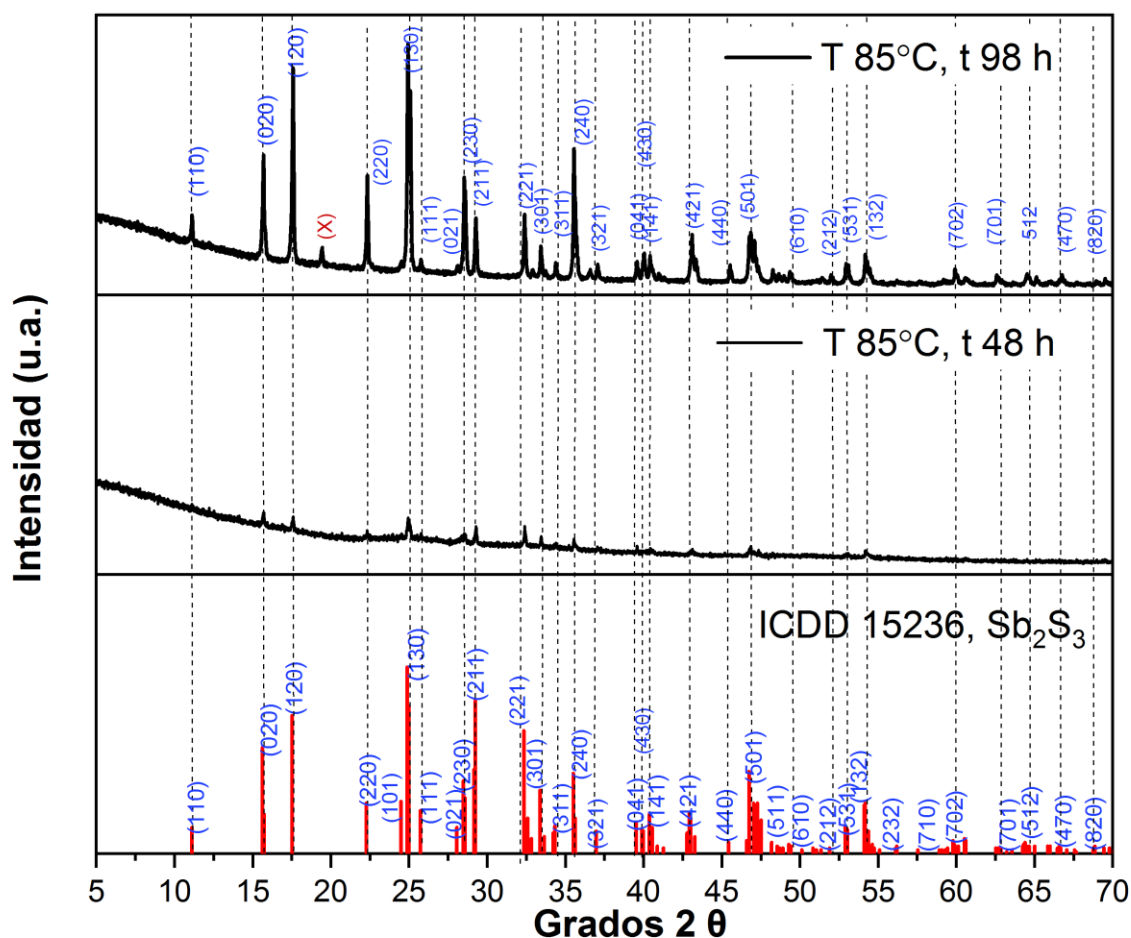


Figura 21. Patrón de difracción de rayos X en polvo de muestras de Sb_2S_3 sintetizadas a 85°C con tiempos reacción de 48 y 98 horas.

En la Figura 22 se muestran los patrones de difracción de rayos-X en polvo de las muestras preparadas con tiempos cortos de reacción de 0.5 y 2 horas a la temperatura de 120°C. El patrón de difracción de la muestra preparada a 0.5 h de reacción presentó baja intensidad en la mayoría de sus líneas de difracción, lo que evidenció el efecto del tiempo de reacción, el cual fue insuficiente para conseguir un material con cristalinidad aún a la temperatura de 120°C. Por su parte, en el difractograma de la muestra preparada con 2 h de reacción se observaron las líneas correspondientes a la estructura ortorrómbica de Sb_2S_3 (ICDD N° 15236). Conforme se aumentó el tiempo de reacción, las líneas de difracción incrementaron su intensidad, como una característica repetitiva del sistema que se ha descrito previamente.

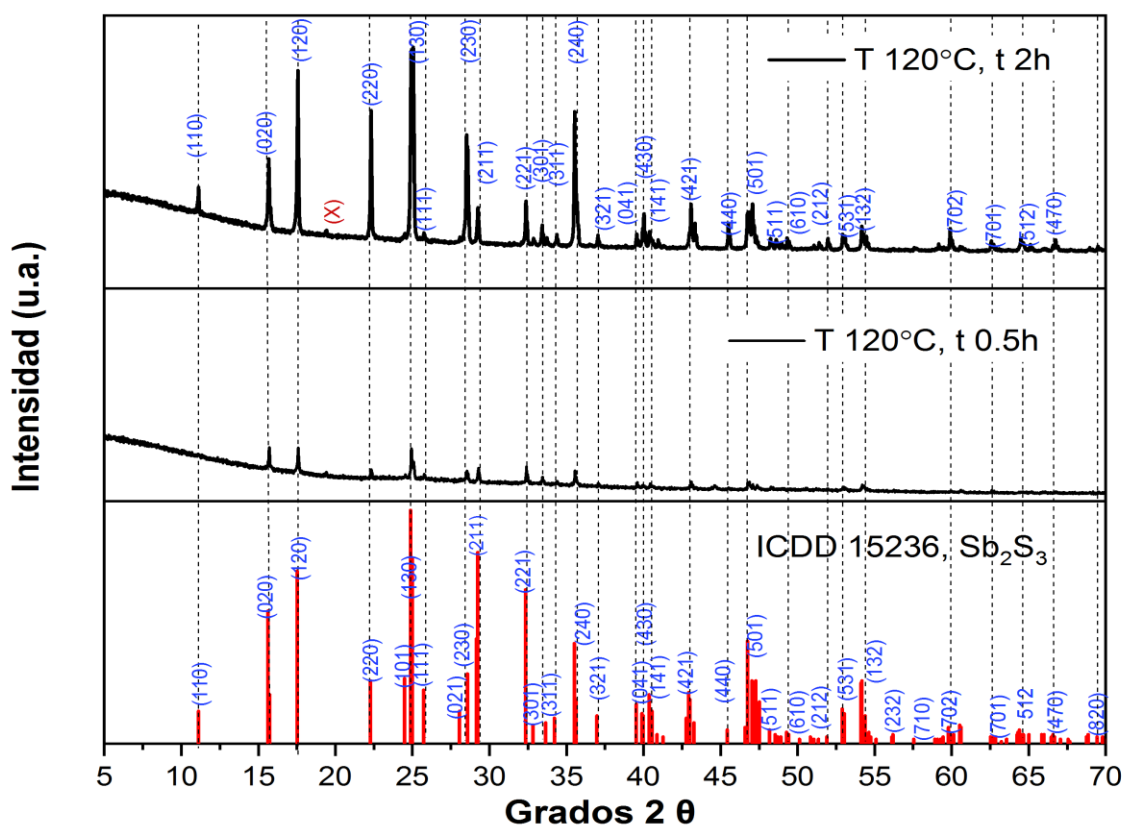
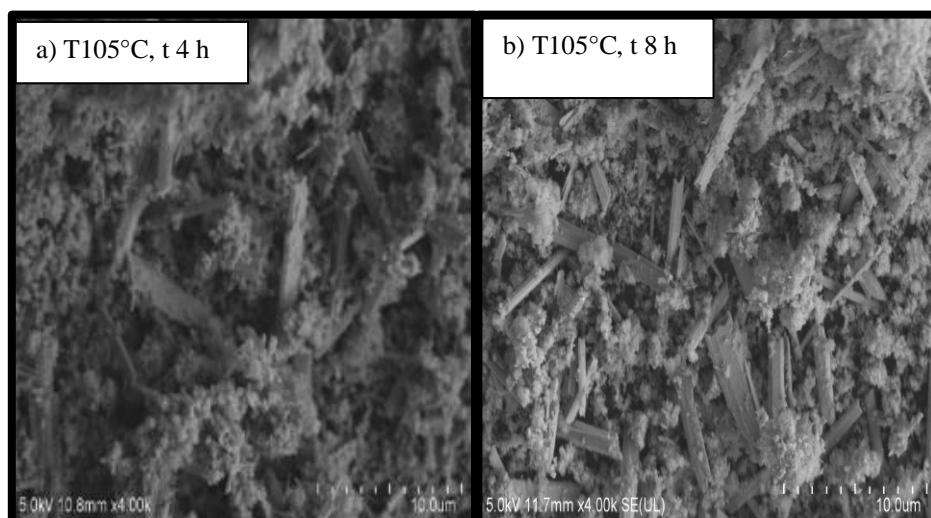


Figura 22. Patrón de difracción de rayos-X en polvo de muestras de Sb_2S_3 sintetizadas a 120°C con tiempo de reacción de 0.5 y 2 h.

Realizando el análisis de las líneas de difracción de la totalidad de las muestras obtenidas, se observa que, en términos generales, al aumentar el tiempo de síntesis se obtuvo una mayor cristalinidad. Esto fue corroborado por el incremento en la intensidad de las líneas de difracción de los planos cristalinos de Sb_2S_3 a las temperaturas de estudio de 85, 105 y 120°C. Asimismo, el incremento en la cristalinidad de las muestras se vio favorecido por el aumento del tiempo de reacción, manteniendo la temperatura constante. De igual manera, se destaca que cuando se observó la aparición de la línea de difracción asociada al plano cristalino (110), se correlacionó con el cambio de coloración de las muestras a un tono gris oscuro cuando se emplearon tiempos largos de síntesis, a diferencia del color rojizo exhibido en el resto de las muestras.

3.3 Análisis morfológico de Sb_2S_3

Se analizaron las muestras por microscopía electrónica de barrido (MEB) con sensor de espectroscopia de energía dispersa (EDS), obteniéndose imágenes representativas a 4,000 magnificaciones. La morfología tipo del Sb_2S_3 es mostrada en la Figura 23a-d. En estas micrografías se observa la formación de microbarras con longitudes promedio en el intervalo de 7-10 μm para Sb_2S_3 obtenido a distintos tiempos de reacción con el perfil de temperatura de 105°C. Se apreció que, a tiempos de síntesis de 4, 8 y 12 horas a temperatura de 105°C se observó material amorfo y a tiempos de reacción más largos de 16 horas se obtiene solamente microbarras más definidas sin material amorfo.



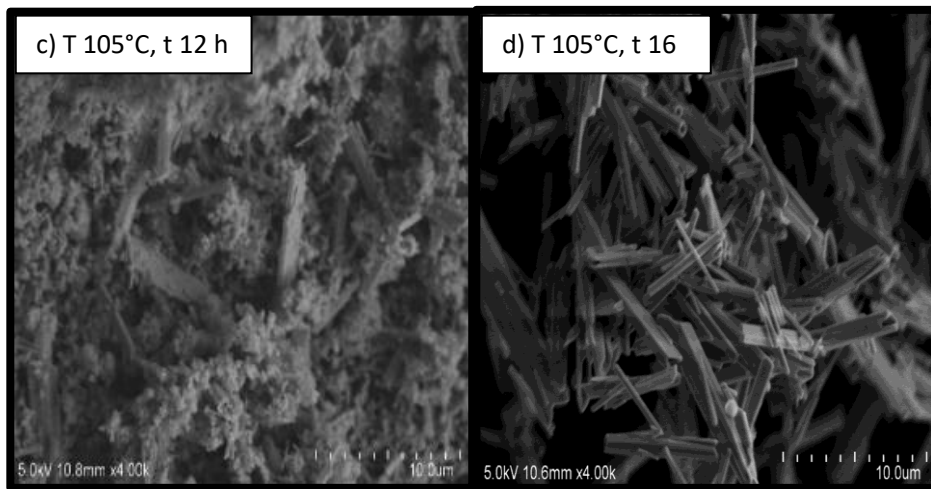


Figura 23. Imágenes de SEM de microbarras de Sb_2S_3 con magnificación de 4,000X sintetizadas a 105°C por a) t 4h, b) t 8h, c) t 12h y d) t 16h.

La morfología de las muestras sintetizadas de Sb_2S_3 a 85°C fue igualmente analizada mediante microscopía electrónica de barrido, obteniéndose imágenes representativas a 4,000 magnificaciones como se muestran en la Figura 24 para (a) t=48 h y (b) t=98h. En esta comparativa de tiempos de reacción de 48 horas se aprecia que la muestra exhibe principalmente material amorfo y solo se aprecian unas pocas microbarras visibles que emergen del material amorfo o poco cristalino. Esto se corrobora a la baja cristalinidad en los análisis de DRX, lo que podría indicar que este tiempo de reacción es insuficiente para completar la cristalinización a esta temperatura de 85°C. Por otra parte a 98 hr no se aprecia material amorfo, pero sí de manera notoria una tendencia del sistema hacia una morfología de barras cuando el tiempo de síntesis aumentó.

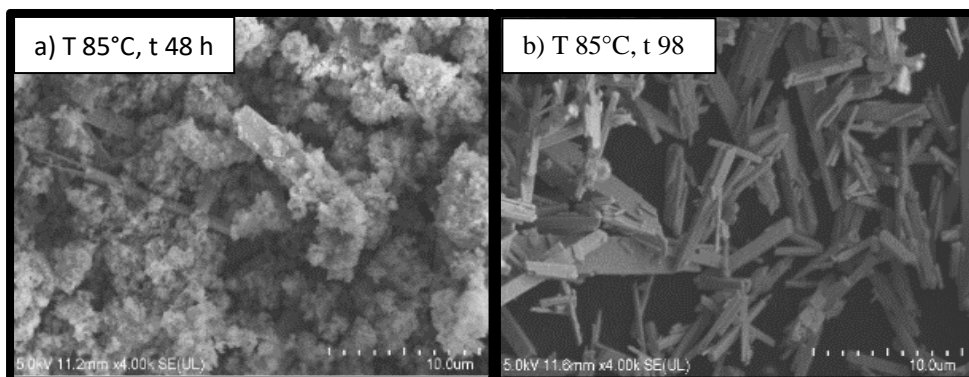


Figura 24. Imágenes de SEM de microbarras de Sb_2S_3 con magnificación de 4,000X sintetizadas a 85°C por a) t 48h y b) t 98h.

La morfología de las muestras sintetizadas de Sb_2S_3 al perfil de temperatura de 120°C se observa en imágenes representativas a 4,000 magnificaciones en la Figura 25 para (a) $t=0.5$ h y (b) $t=2$ h. Al igual que lo observado a 85°C , el análisis realizado a 120°C presentó de manera notoria una tendencia del sistema hacia una morfología de barras cuando el tiempo de síntesis se aumentó. Para el perfil de temperatura de 120°C se pudo notar la formación de microbarras a tiempos cortos de 0.5 horas por lo que al incrementar de 85°C a 120°C ayuda a acelerar drásticamente la nucleación y el crecimiento inicial de las partículas. Para el perfil de 120°C y 2 horas se obtienen microbarras en comparación con las de tiempo de 0.5 horas con temperatura de 120°C en la que se observó material amorfo.

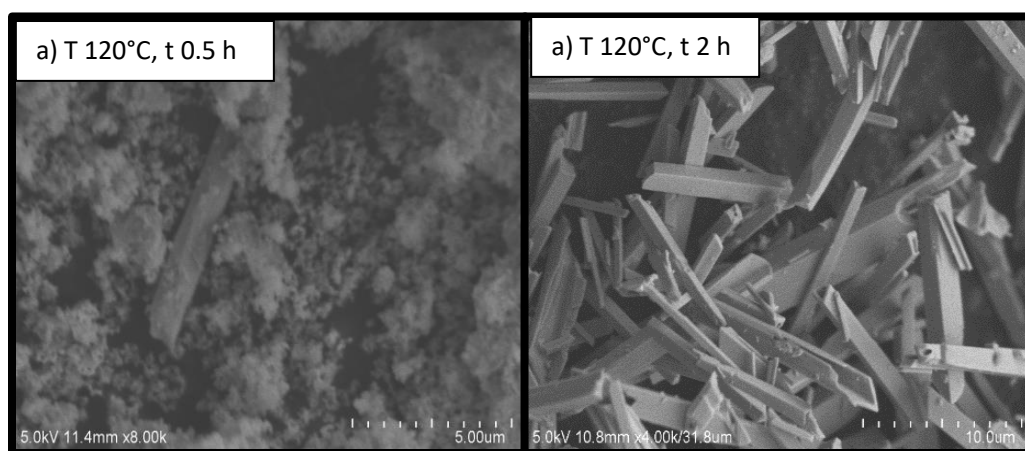


Figura 25. Imágenes de SEM de microbarras de Sb_2S_3 con magnificación de 4,000X sintetizadas a 120°C por a) $t=0.5$ h y b) $t=2$ h.

Se realizó un análisis químico por espectroscopía de energía dispersa (EDS) en distintas zonas de muestras selectas de Sb_2S_3 para determinar la relación atómica (S/Sb). Por su parte, mediante el uso del programa de cómputo Scan Pro se calculó la longitud y el ancho promedio de las partículas. La Tabla 6 se presenta un resumen de propiedades fisicoquímicas de las sintetizadas de Sb_2S_3 . En esta tabla se puede observar que, a tiempos cortos de síntesis para los perfiles de temperatura de 85°C , 105°C y 120°C , se obtiene mayor contenido de azufre en la red y conforme el tiempo de síntesis se incrementó se observó pérdida del azufre. Estos resultados son consistentes con el comportamiento para los calcogenuros en general, los cuales tienden a perder el halógeno en la red, con el consecuente cambio en sus

propiedades físicas. Adicionalmente, este análisis concluye que, a tiempos cortos de síntesis, se obtiene un tamaño de partícula más pequeño, lo cual es un indicativo de que se esperaría una mayor área superficial del Sb_2S_3 .

TABLA 6. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE MUESTRAS DE Sb_2S_3 .

Muestra	Color de muestra	Energía de banda prohibida (eV)	Longitud promedio de barras (μm)	Ancho de las barras (μm)	Relación molar	Desempeño fotocatalítico a 90 min
					(S/Sb)	(C/Co) %
T 105°C t 4h	Naranja	2.1	7.3	1.0	1.35	89
T 105°C t 8h	Naranja oscuro	2.2	7.4	1.3	1.30	89
T 105°C t 12h	Entre naranja y café	2.1	7.6	1.4	1.25	80
T 105°C t 16h	Gris	1.6	9.4	1.6	1.25	76
T 85°C t 48 h	Naranja	2.1	8.0	0.8	1.14	88
T 85°C t 98h	Gris	1.59	6.4	1.0	0.82	38
T 120°C t 0.5h	Naranja	2.1	7.6	0.8	1.35	84
T 120°C t 2h	Gris	1.57	9.9	1.9	1.03	64

3.4. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)

Se analizaron las propiedades ópticas de las muestras de Sb_2S_3 por la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) para calcular la energía de banda prohibida de los materiales sintetizados. El semiconductor Sb_2S_3 presenta un rango amplio de energía de banda prohibida entre 1.5 - 2.2 eV, y esto puede ser debido a la variación en la relación molar S/Sb que se pueda tener, así como por su morfología por lo cual algunos autores reportan que, dependiendo de estos parámetros, el Sb_2S_3 presenta transición directa e indirecta [32, 33,50]. Así, estos trabajos han reportado una transición indirecta para el Sb_2S_3 amorfo, con características de un semiconductor tipo n y una transición directa para el Sb_2S_3 cristalino con propiedades de semiconductor tipo p, por lo que en este trabajo el cálculo de la energía de banda prohibida fue basado en esta característica de los materiales sintetizados.

La figura 26 (a) corresponde a la gráfica de absorción de la función de Kubelka Munk $\text{FKM} = F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$ vs longitud de onda, observándose que las muestras analizadas de Sb_2S_3 presentaron una mayor absorción en la región de visible del espectro electromagnético. A partir de este análisis, las muestras de que presentaron material amorfo de perfil de temperatura de 105°C (4, 8, 12) horas, 85°C (48 horas), y 120°C a 0.5 horas, presentaron un máximo de absorción alrededor de 400 nm, mientras que para las muestras cristalinas; con temperatura de síntesis de 85°C a 98 horas, 105°C a 16 horas de síntesis y temperatura de 120°C a 2 horas, presentaron el máximo de absorción fue alrededor de 650 nm.

En las muestras amorfas se calculó un límite de absorción alrededor de 620 nm, como se puede ubicar al trazar una línea punteada en la Figura 26 (a), además las muestras presentaron una cierta absorción en el rango de 650-750 nm lo que muestra que este material presenta cierta cristalinidad, mismo que se observa en los resultados de difracción de rayos-X y SEM, para las muestras grises se presentó un límite de absorción cercano a los 760 nm.

Las muestras Sb_2S_3 presentaron un comportamiento de semiconductor directo e indirecto como se muestra en la Figura 26 (b) y (c). Ya que para los materiales cristalinos se puede confirmar que el valor de $E_g = h\nu$ en donde $h\nu$, para los materiales amorfos $h\nu = E_g + h\Omega$ en donde $h\Omega$ son fonones [51].

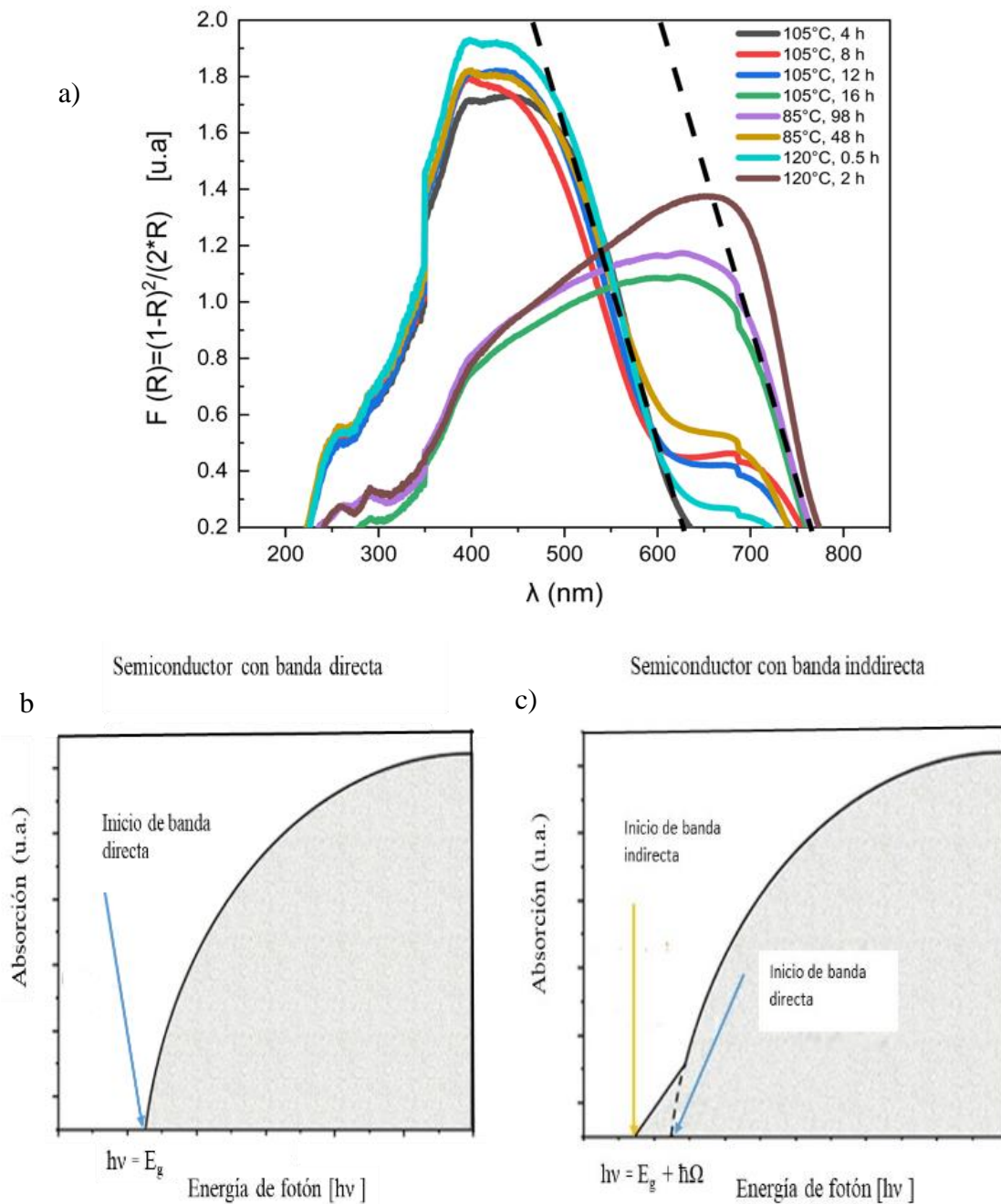


Figura 26. a) Absorción de las muestras de Sb_2S_3 sintetizadas a diferentes condiciones experimentales expresada a través de la función de Kubelka-Munk. b) Semiconductor directo, c) Semiconductor indirecto [51].

Los semiconductores de Sb_2S_3 amorfo de color naranja al ser transición indirecta presentan cambios en el vector de onda del electrón ($k \rightarrow$), como se muestra en la Figura 27

a.), para el semiconductor directo de color gris, no se tiene cambio de vector de onda cabe mencionar que las transiciones directas e indirectas se caracterizan por la diferencia de momento en la zona de Brillouin entre el estado de mínima energía en la capa de valencia (CB) y el estado de máxima energía en la banda de valencia (VB) [51].

Las muestras de color gris fueron consideradas como semiconductores con transición directa con un valor de $n=2$, ver Figura 27 b). Para las muestras que presentaron una coloración naranja se realizó el cálculo de energía de banda prohibida considerando, tomando el valor de $n=1/2$ para las muestras amorfas que es para una transición indirecta ver Figura 28 a), pero también se realizó el cálculo cuando $n=2$ ver Figura 28 b), para ver si existe un gran cambio de valores, se realizó una extrapolación, la línea punteada lo muestra, esta se extiende al eje en la sección recta de la curva se realizó el cálculo de energía de banda prohibida, ver Figura 28 a y b. Los valores calculados de energía de banda prohibida para transición directa e indirecta en cada caso se muestran en la Tabla 6.

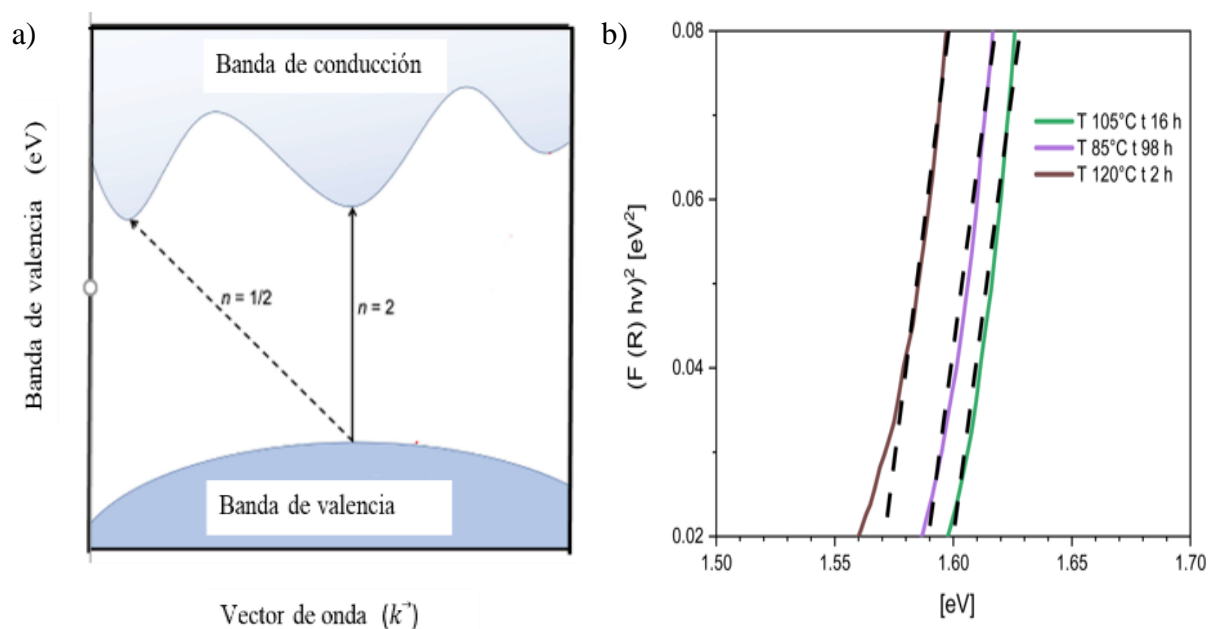


Figura 27. a) Representación de semiconductor directo sin cambio de vector del electrón de onda cuando $n=2$, y con cambio cuando $n=1/2$ [51], b) Intercepto en el eje de energía (eV) de la función de Kubelka-Munk para muestras sintetizadas Sb_2S_3 de color gris, considerando $n=2$, como semiconductor con el mayor tiempo de reacción para los regímenes de 85°C , 105°C y 120°C

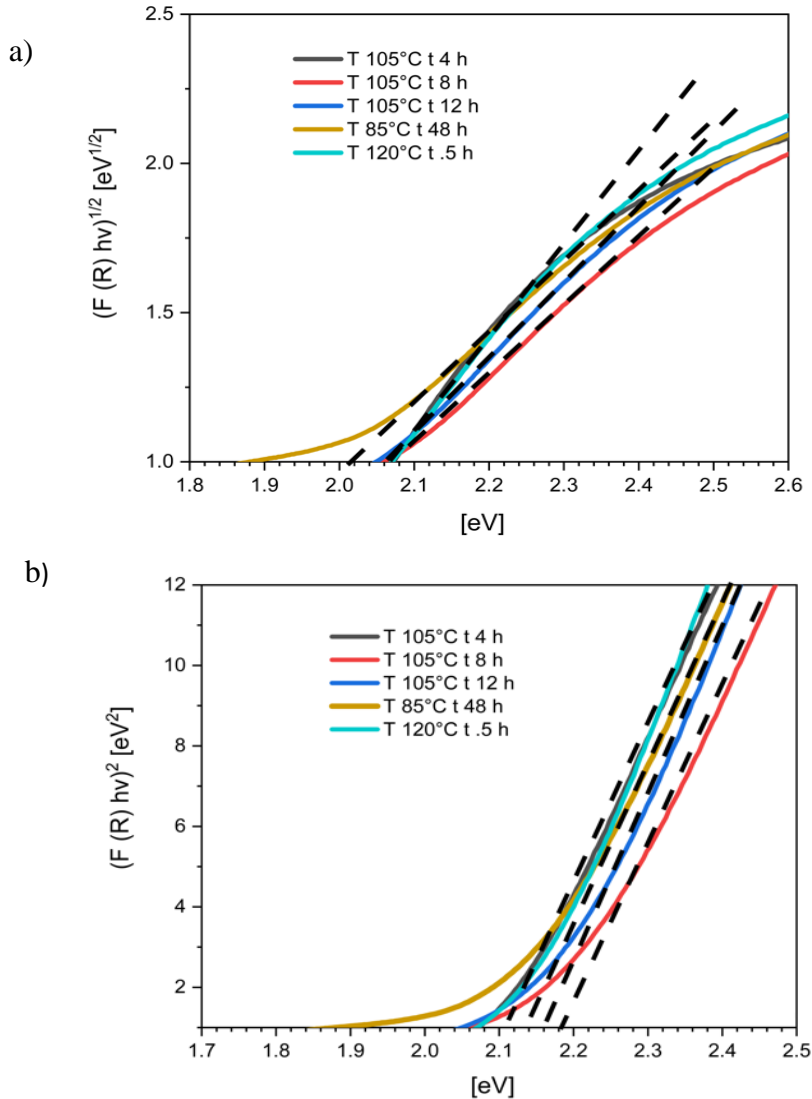


Figura 28. Intercepto en el eje de energía (eV) de la función de Kubelka-Munk para muestras sintetizadas Sb_2S_3 con cloración naranja, a) considerando una transición indirecta
b) considerando una transición directa

De acuerdo con lo observado de este análisis de propiedades ópticas, las muestras sintetizadas a 105°C con tiempos de reacción de 4, 8 y 12 h, a 85°C con tiempo de reacción de 48 h y a 120°C con tiempo de 0.5 h, de color naranja, presentaron una mayor absorción a menor longitud de onda, con un máximo absorción alrededor de 400 nm, el cual está en la región visible y está asociado con las transiciones $\pi-\pi^*$ y la oscilación de plasmones dentro del semiconductor [9]. Por su parte, el conjunto de muestras sintetizadas en cada régimen de temperatura con el mayor tiempo de reacción (85°C, 98 h; 105°C, 16 h y 120°C, 2 h)

presentaron absorción a una mayor longitud de onda, presentando un color gris oscuro, con un máximo de absorción alrededor de los 650 nm. Este comportamiento se presentó igualmente al incrementar la temperatura de síntesis de 200° a 400°, observándose un valor de energía de banda prohibida de 1.62 a 1.58 eV [32].

Las muestras obtenidas con mayor cristalinidad, de color gris oscuro, presentaron una curva de absorción similar a las obtenida cuando se sintetizó Sb_2S_3 [54], en la cual se presentó un límite de absorción a los 800 nm y una energía de banda prohibida de 1.55 eV, observándose un descenso en el valor del borde de absorción con el incremento en la cristalinidad [33].

Los valores obtenidos de energía de banda prohibida (E_g) para las muestras amorfas de color naranja presentan valores similares considerando un semiconductor directo o indirecto. En el diseño de experimentos que se presenta más adelante se puede diferenciar más el comportamiento de una muestra Sb_2S_3 de carácter amorfo.

En la Figura 29 se presenta la apariencia física de las muestras de Sb_2S_3 obtenidas para el perfil de temperatura de 105°C, donde se destacó que de acuerdo con el tiempo de síntesis la muestra exhibió un notable cambio de color, situación que fue igualmente observada en los perfiles de temperatura de 85 y 120°C. El mismo comportamiento fue reportado cuando se sintetizó Sb_2S_3 , donde se detectó un cambio en el color de la muestra atribuido al aumento en su cristalinidad, desarrollando para este caso un color gris y un color naranja en muestras de baja cristalinidad [32].

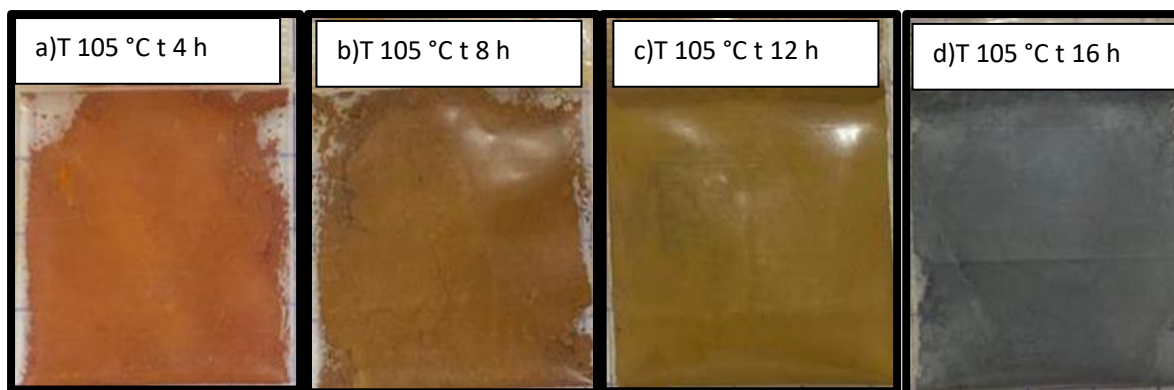


Figura 29. Aspecto físico de muestras obtenidas de Sb_2S_3 a 105°C por a) 4 h, b) 8 h, c) 12 h y d) 16 h.

3.5 Evaluación por espectroscopía fotónica por rayos-X (XPS)

Para confirmar el estado de oxidación de los elementos superficiales presentes en las muestras obtenidas de Sb_2S_3 se realizó análisis de XPS en muestras que presentaron coloración naranja (105°C , 4 h) y color gris (105°C , 16 h). Las Figuras 30 y 31 muestran los espectros de XPS correspondientes para la identificación de los elementos presentes en la superficie de la muestra. El análisis de ambas muestras reveló la presencia de líneas espectroscópicas asociadas a los diferentes niveles de energía del antimonio para la muestra Sb 3p y Sb 3d (energía de enlace 539.17 y 529.90 eV) con energía de enlace así como las líneas S 2s y S 2p (energía de enlace de 162.69 eV), del azufre.

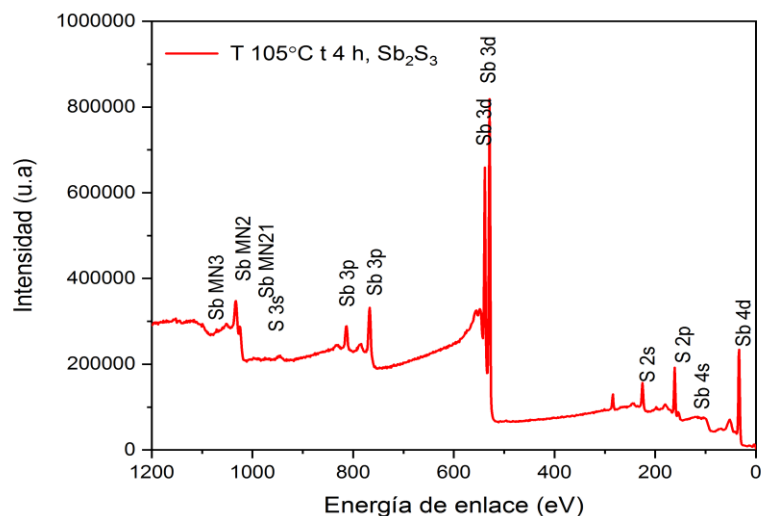


Figura 30. Análisis por XPS de una muestra de Sb_2S_3 (105°C , 4 h)

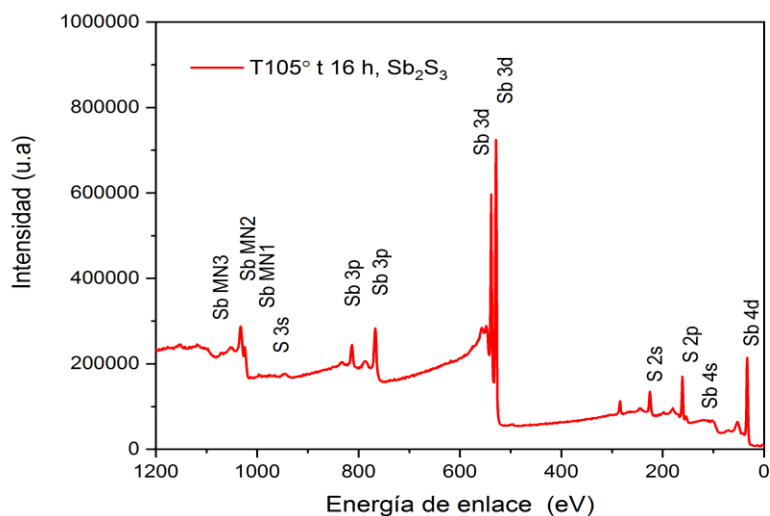


Figura 31. Análisis por XPS de una muestra de Sb_2S_3 (105°C , 16 h)

Las Figuras 32 y 33 muestran los picos correspondientes a las líneas espectroscópicas $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ espaciados por una diferencia de energía ($\Delta E=9.39$ eV); la muestra T 105°C, t 4 h presenta un valor de 529.67 eV $3d_{5/2}$ y para $3d_{3/2}$ una energía de enlace de 538.97, para la muestra T 105°C, t 16 h valores respectivamente de 529.40 eV $3d_{5/2}$ y para $3d_{3/2}$ una energía de enlace de 538.78 La diferencia entre estas dos magnitudes para T 105°C, t 4 h es de ΔE 9.30 eV, para T 105°C t 16 h ΔE 9.38, ambas corresponden al estado de oxidación +3 del antimonio (Sb^{+3}) en el Sb_2S_3 . [45], Ambos espectros presentan similitud en la intensidad de picos.

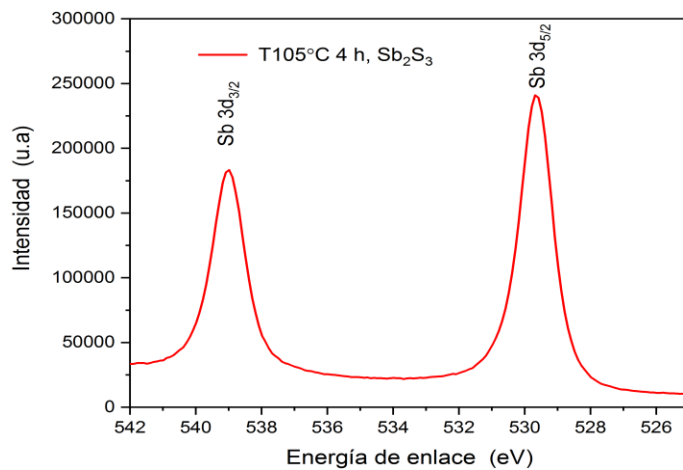


Figura 32. Análisis por XPS de la muestra Sb_2S_3 (105°C, 4h) en la región correspondiente a las líneas 3d del antimonio.

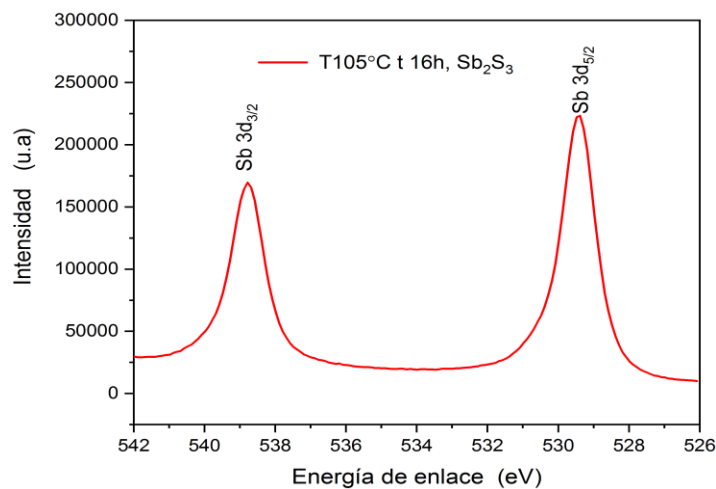


Figura 33. Análisis por XPS de la muestra Sb_2S_3 (105°C, 16h) en la región vecina a las líneas 3d del antimonio.

Por su parte, el estado de oxidación del azufre en las muestras analizadas fue determinado por las líneas espectroscópicas del orbital $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ espaciados por una diferencia de energía ($\Delta E=1.16$ eV), La Figura 34 presenta la muestra sintetizada a $T105^{\circ}\text{C}$ y tiempo de 4 horas. Como se aprecia en la imagen, las curvas gaussianas se deconvolucionaron y se obtuvieron las energías del enlace de $2p_{1/2}$ en 162.66 eV y $2p_{3/2}$ en 161.51 eV obteniendo la diferencia $\Delta E= 1.15$ eV que corresponde al valor característico del ion S^{-2} [45] en el Sb_2S_3 .

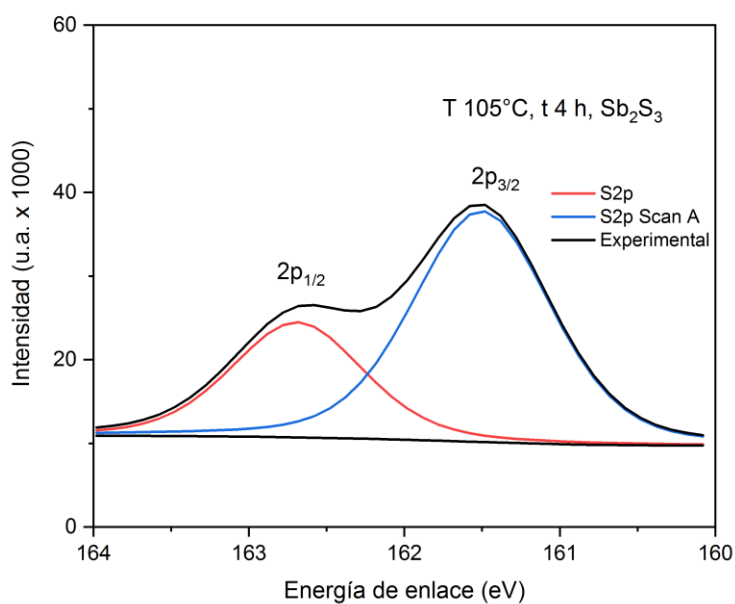


Figura 34. Análisis por XPS de la muestra Sb_2S_3 (105°C , 4 h) en la región vecina a las líneas 2p del azufre.

La Figura 35 presenta la muestra sintetizada a T105°C y tiempo de 16 horas, las energías del enlace de $2p_{1/2}$ es 162.44 eV y $2p_{3/2}$ en 161.27 eV obteniendo la diferencia $\Delta E = 1.17$ eV que corresponde al valor característico del ion S^{-2} [45] en el Sb_2S_3 .

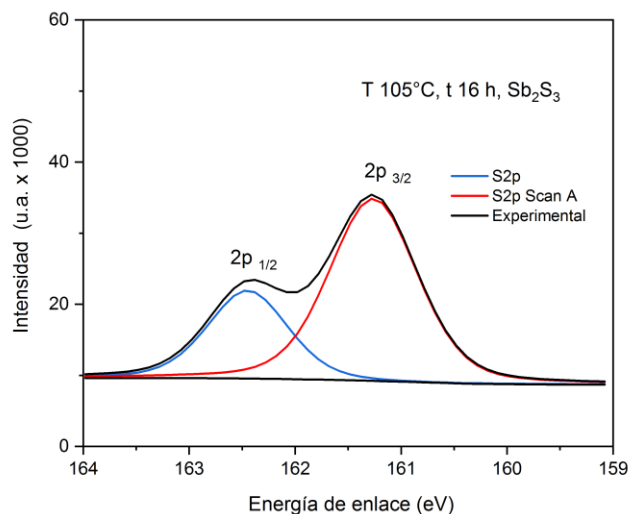


Figura 35. Análisis por XPS de la muestra Sb_2S_3 (105°C, 16 h) en la región vecina a las líneas 2p del azufre.

Mediante el análisis de superficie de acuerdo con las Figuras 30 y 31 no se presentó ninguna línea asociada a los niveles energéticos s, p, d, f (0-1350 eV) relacionado a otro elemento que no fuera S o Sb, por lo que se concluye la pureza del material semiconductor. Además se observó un ligero decremento de valores de energía de las líneas espectroscópicas de los orbitales del antimonio $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ y para el azufre los orbitales correspondientes $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ para las muestras con condiciones de T 105°C, t 16 h, en comparación con las muestras de T 105°C, t 4 h.

3.6 Evaluación de la actividad fotocatalítica

Para dar seguimiento de la fotodegradación fotocatalítica se realizó la preparación de soluciones de los colorantes orgánicos utilizados como modelo, índigo carmín y naranja de

metilo, fue realizado en primera instancia a través de la decoloración de soluciones de concentración inicial conocida. Por ello, fue necesario realizar previamente las respectivas curvas de calibración de concentración vs. absorbancia de la solución, en cada caso la longitud de onda de máxima absorción de cada colorante. La Figura 36 muestra la relación lineal entre la concentración de índigo carmín en solución y su absorbancia en el intervalo de concentración de 0 a 30 ppm.

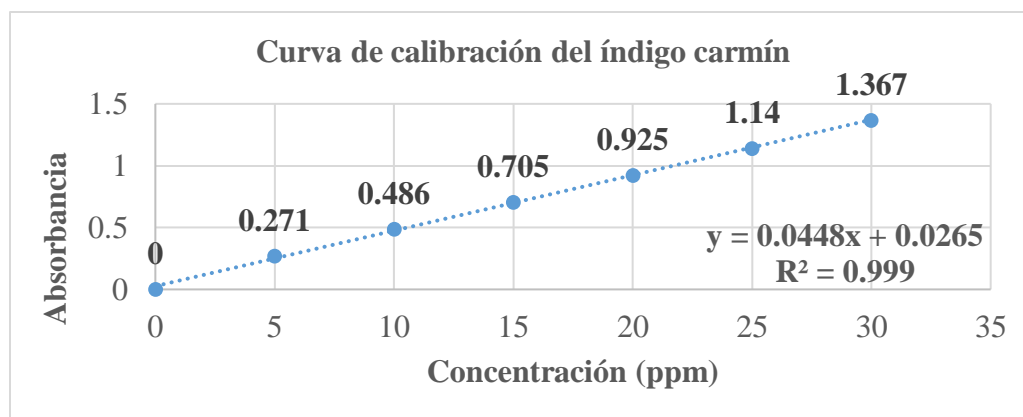


Figura 36. Correlación lineal de la concentración de soluciones acuosas de índigo carmín en relación con su absorbancia.

Por su parte, la Figura 37 muestra el gráfico de la relación lineal establecida para la concentración en solución del colorante naranja de metilo y su absorbancia, en el intervalo de concentración de 0 a 30 ppm.

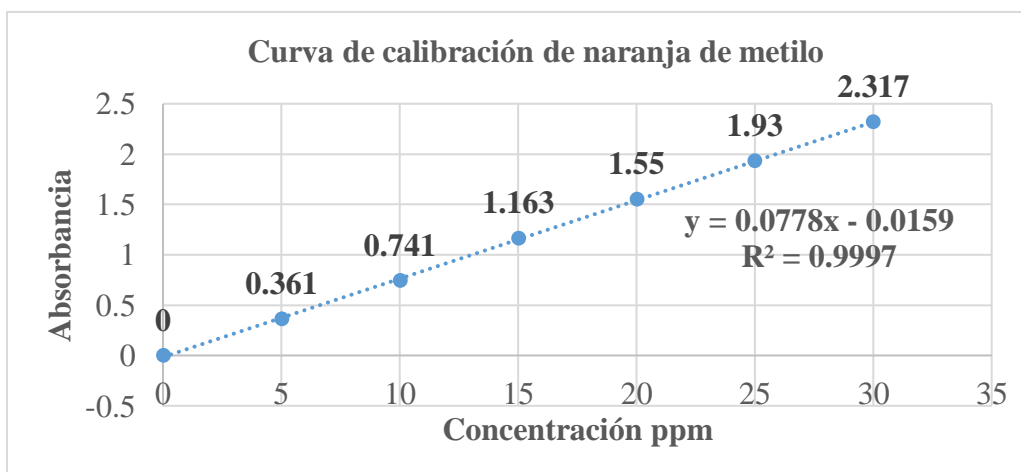


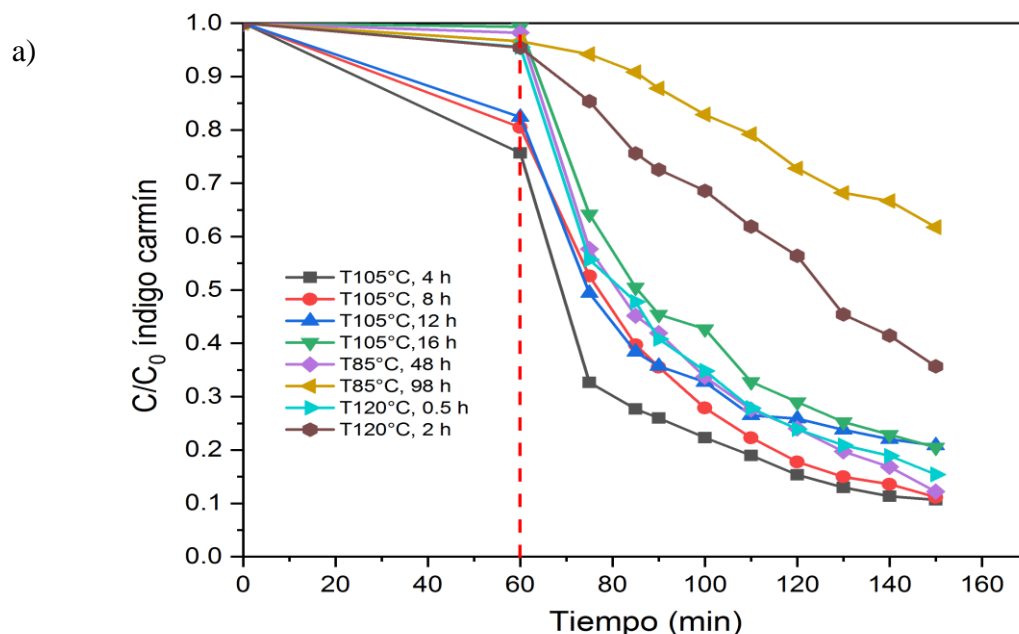
Figura 37. Correlación lineal de la concentración de soluciones acuosas de naranja de metilo en relación con su absorbancia.

Se realizó la evaluación de la actividad fotocatalítica del Sb_2S_3 preparado a distintas condiciones experimentales en la reacción de degradación de índigo carmín en fase acuosa a una concentración inicial de 30 ppm. Se colocó en el reactor fotocatalítico 250 ml de la solución de índigo carmín con concentración de 30 ppm, además de introdujo al reactor 250 mg de Sb_2S_3 , se colocó en agitación la solución a 700 rpm con el semiconductor por 60 min en oscuridad con la finalidad de obtener el equilibrio de adsorción/desorción la que es delimitada por la línea punteada roja como se muestra en la Figura 38 (a), posteriormente se encendió la lámpara de Xenón de 300 watts durante un periodo de 90 min. Para los tres perfiles de temperatura de síntesis de 85°C, 105°C y 120°C, el tiempo de síntesis tuvo impacto significativo en el grado de degradación del colorante, conforme el tiempo de síntesis se incrementa, la actividad fotocatalítica disminuyó. La tabla 6 muestra la relación de porcentajes de fotodegradación de las muestras sintetizadas, la muestra que mejor tuvo desempeño fotocatalítico fue con a condiciones de síntesis de 105°C y 4 horas, de color naranja con energía de banda prohibida de 2.1 eV, tamaño promedio de microbarras de longitud de barra de 7.3 μm y ancho 1.0 μm , además contiene material amorfo y $\text{S}/\text{Sb}= 1.35$, presentó un 89% de actividad fotocatalítica. Figura 38 (a) que muestra la relación de concentración (C/C_0) en función del tiempo. La muestra que presentó menor desempeño fotocatalítico fue la sintetizada con condiciones de temperatura de 85°C y 98 horas, de color gris con energía de banda prohibida de 1.7 eV, tamaño promedio de microbarras de longitud de barra de 6.4 μm y ancho 1.0 μm , sin material amorfo y $\text{S}/\text{Sb}= 0.82$ eV, presentó un 38% de actividad fotocatalítica.

Las muestras grises sintetizadas con perfil de temperatura de 85°C, 105°C y 120°C a mayor tiempo de síntesis que las muestras naranjas obtenidas en con el mismo perfil de temperatura, presentaron disminución en la relación de S/Sb con valores respectivamente de 0.82, 1.25 y 1.03 con porcentajes de degradación de 38%, 76% y 64% como se muestra en la Tabla 6. Esta disminución de actividad fotocatalítica puede ser asociado a su relación de S/Sb , ya que la pérdida del azufre durante la síntesis por efecto de la temperatura genera defectos en la superficie del Sb_2S_3 , tales como vacancias del azufre, estas deficiencias pueden inducir defectos que pueden actuar como centro de recombinación de cargas [33, 61-62], evitando que se generen los radicales promotores del proceso fotocatalítico. Las muestras grises a los perfiles anteriormente mencionado presentaron energía de banda prohibida de 1.7

eV considerados como semiconductor directo los cuales tienen una probabilidad elevada de recombinación rápida del par electrón hueco disminuyendo la actividad fotocatalítica lo opuesto a lo que sucede con las muestras naranjas con material amorfo con banda prohibida de 2.1 eV considerado como material de banda prohibida indirecta, estos materiales presentan una disminución en la probabilidad de recombinación debido al cambio de momento en la zona de Brillouin entre la capa de valencia y de conducción del semiconductor.

Se realizó el cálculo de la constante de velocidad de reacción para una reacción de primer orden ya que la de orden cero no mostro que se ajustara correctamente a la ecuación predicha obteniéndose valores de coeficiente de determinación R^2 muy bajos, si este tiene un valor cercano a 1, significa que el modelo matemático de la recta presenta menor variación entre el modelo predicho y el valor obtenido experimentalmente. la Tabla 7 muestra los valores de la constante de reacción k obtenidos para una reacción de primer orden en donde se encontró valores de k de mayor valor para las muestras con tiempo de síntesis menor y Temperatura menor, la Figura 38 (b) muestra la regresión lineal para una reacción de primer orden, con los valores de k se obtuvo el valor de tiempo de vida media del colorante índigo carmín, en donde se observó un tiempo de vida media menor para las muestras sintetizadas a tiempos cortos y bajas temperaturas para la muestra N2 la $k=0.01942 \text{ min}^{-1}$, y tiempo de vida media de 36 min.



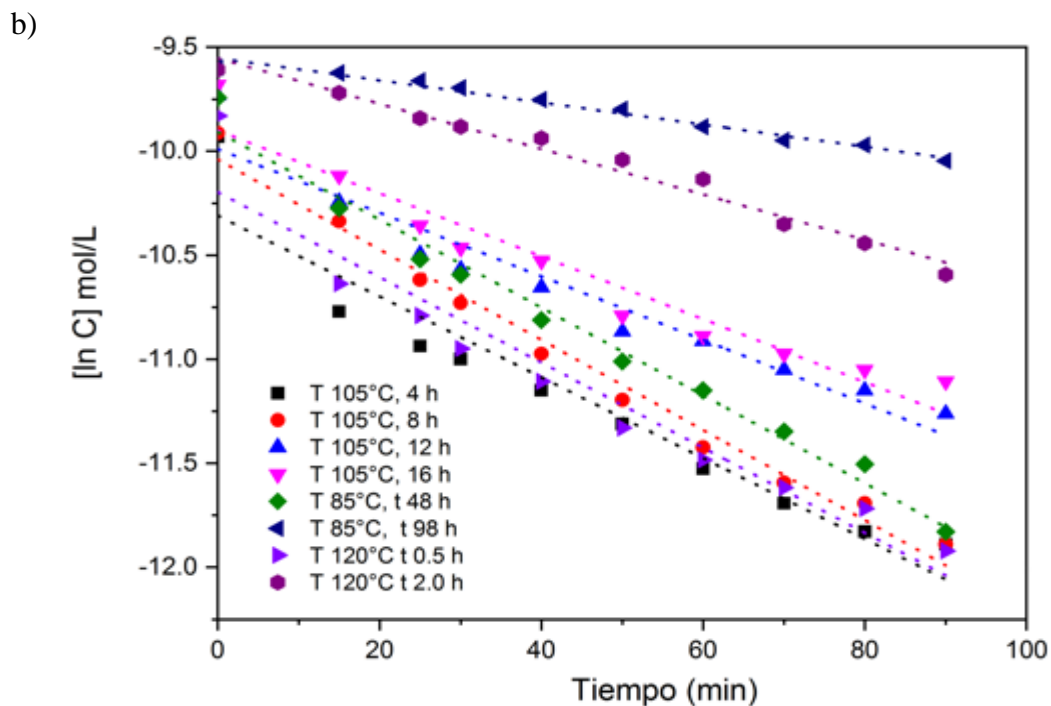


Figura 38. a) Evolución de concentración de la solución acuosa de índigo carmín con respecto al tiempo de irradiación con lámpara de Xenón y 0.25 gr de Sb_2S_3 , (b), regresión lineal para una reacción de primer orden para las muestras N1-N11.

Tabla 7. Constante de velocidad de reacción k , tiempo de vida media en una reacción de primer orden para el colorante índigo carmín y el semiconductor Sb_2S_3 .

Condiciones	Ecuación lineal	R^2	Tiempo de vida media (min) $\ln(2)/k$
	$C = -k \cdot t + B$ $k = \text{min}^{-1}$		
T 85°C, 48 h	$y = -0.0211x - 9.9078$	0.983	33
T 85°C, 98 h	$y = -0.0053x - 9.5537$	0.979	131
T 105°C, 04 h	$y = -0.01942x - 10.31$	0.913	36
T 105°C, 08 h	$y = -0.02167x - 10.04$	0.985	32
T 105°C, 12 h	$y = -0.0167x - 9.8625$	0.966	51
T 105°C, 16 h	$y = -0.0137x - 10.029$	0.888	51
T 120°C, 0.5 h	$y = -0.0205x - 10.197$	0.933	34
T 120°C, 2 h	$y = -0.0109x - 9.5543$	0.979	64

En la etapa de adsorción/desorción (etapa de oscuridad) delimitada por la línea roja punteada, se observó un cambio significativo es la disminución de la concentración del colorante para la muestra con perfil de temperatura de 105°C a diferentes tiempos de síntesis

(4, 8, 12 y 16 horas), se observó que la muestra sintetizada a 4 horas presenta mayor disminución de concentración del colorante, que las muestras sintetizadas con mayor tiempo de reacción. En una primera conclusión, y sobre la base del análisis por SEM, un menor tamaño de las partículas en forma de barra promovió una mayor actividad fotocatalítica, además de que se observó que este grupo de muestras presentó una menor cristalinidad. La Tabla 6 muestra los resultados del porcentaje de degradación de índigo carmín, donde se puede observar que las muestras de color naranja son las que presentan un mejor desempeño fotocatalítico.

Anteriormente, en la Tabla 6 se concentró la información de la caracterización de las muestras de Sb_2S_3 que incluyó la relación molar S/Sb, su aspecto físico basado en el color, la energía de banda prohibida, morfología y tamaño de partícula. En trabajos previos, se ha estudiado la relación molar de S/Sb en películas delgadas de Sb_2S_3 donde se reportó que la relación molar de S/Sb = 1.45 conduce a un valor de energía de banda prohibida de $E_g = 2.2$ eV obteniéndose un material isotrópico, es decir, una morfología amorfa. Para una relación molar de 0.95 en S/Sb, se obtuvo un valor de energía de banda prohibida de $E_g = 1.5$ eV con morfología de las partículas esféricas y tamaños de 10 micras [50]. Además, al realizar el estudio estructural por Raman y propiedades ópticas, se observó que el Sb_2S_3 amorfo tiene una mayor resistencia al esfuerzo de Peierls que un Sb_2S_3 cristalino donde los ángulos de enlace se desvían ligeramente de 90° . Como se mencionó anteriormente el Sb_2S_3 presenta dos números de coordinación el de SbS_3 con geometría piramidal con un par de electrones libres del antimonio y el SbS_5 con estructura piramidal cuadrada en donde la base tiene ángulo de 90° en la base, el cual tiene 5 átomos de azufre unidos al antimonio y forma unión con otros dos átomos de azufre distantes formados enlaces débiles. Estos enlaces débiles presentes en la red y el par de electrones libres presentes en la estructura piramidal afectan directamente la distorsión de Peierls, en específico para el Sb_2S_3 amorfo los centros del calcógeno en los enlaces de azufre S se desplazan en un ángulo mayor de 94.11° , mientras que los centros del antimonio el ángulo disminuye a 88.81° [50]. Debido a esta distorsión estructural se ha explicado el hecho de que el Sb_2S_3 amorfo presenta una banda más gruesa que el Sb_2S_3 cristalino. [50].

3.7 Planteamiento del diseño de experimentos

Dadas las condiciones experimentales encontradas en el estudio preliminar para la síntesis de Sb_2S_3 , se eligió el intervalo de temperatura entre 95-105°C y tiempo de reacción de 4-16 h para realizar un diseño de experimentos para la optimización de la síntesis de Sb_2S_3 teniendo como variable respuesta el porcentaje de degradación de índigo carmín en las condiciones descritas en la sección de metodología. El programa de cómputo utilizado para realizar el diseño experimental fue el MODE. Los intervalos de temperatura y tiempo de reacción seleccionados están dentro de las condiciones en donde fue formada la fase cristalina de Sb_2S_3 . Con la información alimentada, el programa de cómputo desplegó la secuencia del diseño de experimentos y el número de muestras a realizar como lo muestra la Tabla 5.

3.7.1 Caracterización del diseño de experimentos para corroboración de la fase Sb_2S_3 por difracción de rayos-X

Las 11 muestras sintetizadas siguiendo el diseño de experimentos se analizaron por difracción de rayos-X en polvo y sus difractogramas correspondientes se muestran en la Figura 39. Cada uno de los difractogramas fue comparado con la tarjeta de Sb_2S_3 de estructura ortorrómbica (ICDD N°15326). Las muestras N4, N6 y N8 (de coloración gris) presentaron un patrón de difracción similar con intensidades de los planos difractados en concordancia con lo reportado en la tarjeta ICCD de Sb_2S_3 . Con respecto a las muestras de color naranja, N1 y N2 mostraron baja cristalinidad, con presencia de algunas líneas de difracción de Sb_2S_3 a ángulos mayores. Concretamente, la muestra N1 presentó una línea de difracción correspondiente al plano (440) y la muestra N2 presentó líneas de difracción correspondientes a los planos (221) y (440) de Sb_2S_3 . La muestra N3 por su parte presentó líneas de difracción en varias zonas correspondientes a los planos (120), (130), (221), (321) y (440) de Sb_2S_3 , aunque la mayor parte de las líneas de difracción fueron de baja intensidad, lo cual puede deberse a que la temperatura de síntesis fue baja (95°C). Las muestras N9, N10 y N11 presentan zonas amorfas del ángulo $2\theta=10$ al 43, con una sola línea de difracción correspondiente al plano (440) de Sb_2S_3 , es importante mencionar que se presentó una línea

de difracción para el ángulo $2\theta=19^\circ$, el cual se le puede asignar al Sb_2S_5 de acuerdo con la ICDD 98-000-0742.

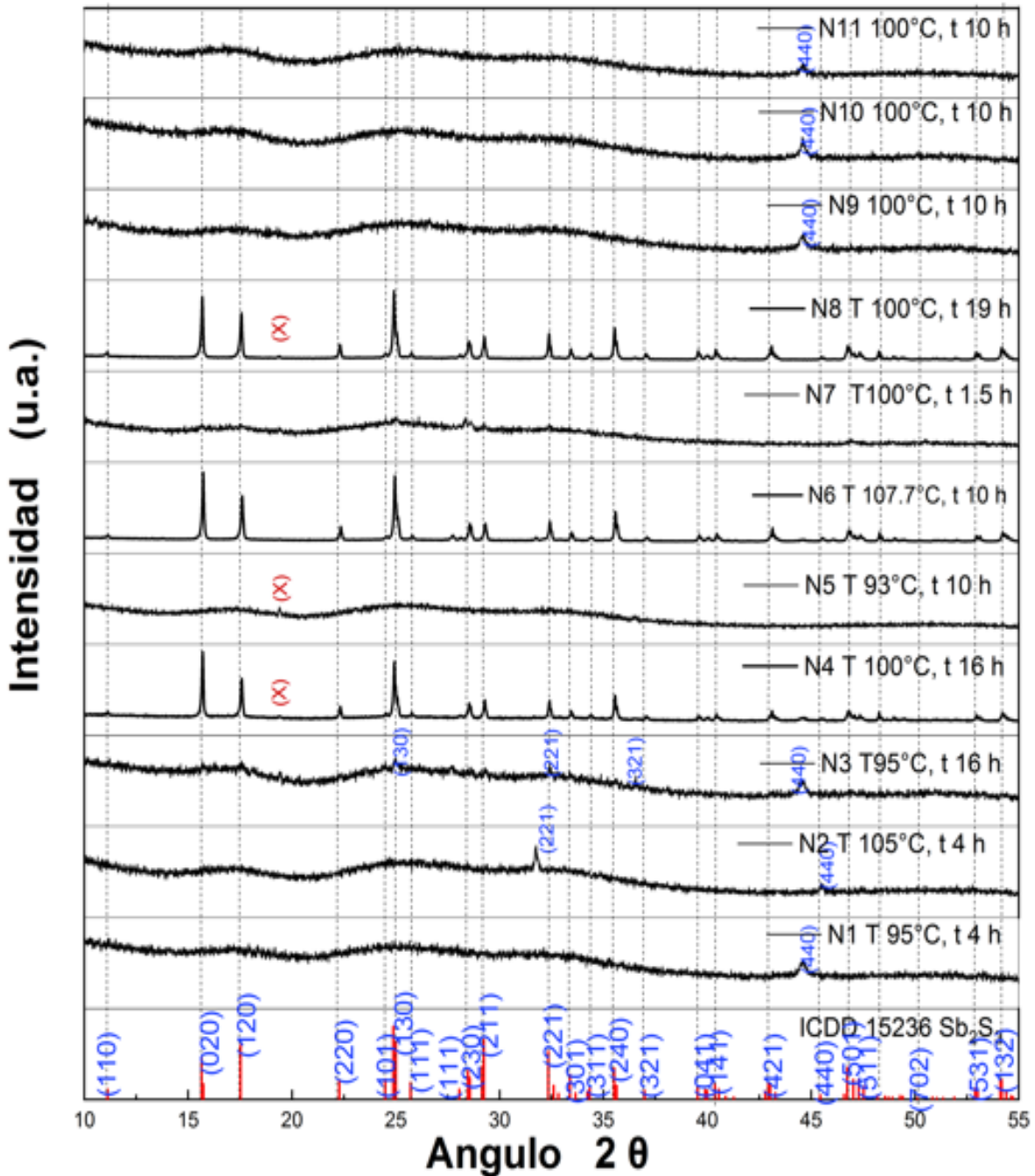


Figura 39. Patrón de difracción de rayos-X en polvo de las muestras de Sb_2S_3 sintetizadas de acuerdo el diseño de experimentos.

En resumen, una baja cristalinidad fue observada en las muestras cuando se utilizaron condiciones de síntesis cerca de alguno de los límites inferiores de temperatura y tiempo de reacción cortos, conduciendo a materiales amorfos cuando las dos variables fueron utilizadas simultáneamente en esa condición, como en el caso de N5 y N7. La formación de la fase con mayor cristalinidad en las condiciones experimentales de las muestras N4, N6 y N8 fue asociado al hecho o bien de tiempos de reacción mayores o bien temperaturas superiores. Por último se constató que las muestras de color oscuro son las que presentaron mayor cristalinidad, como lo muestra su aspecto físico en la Figura 40

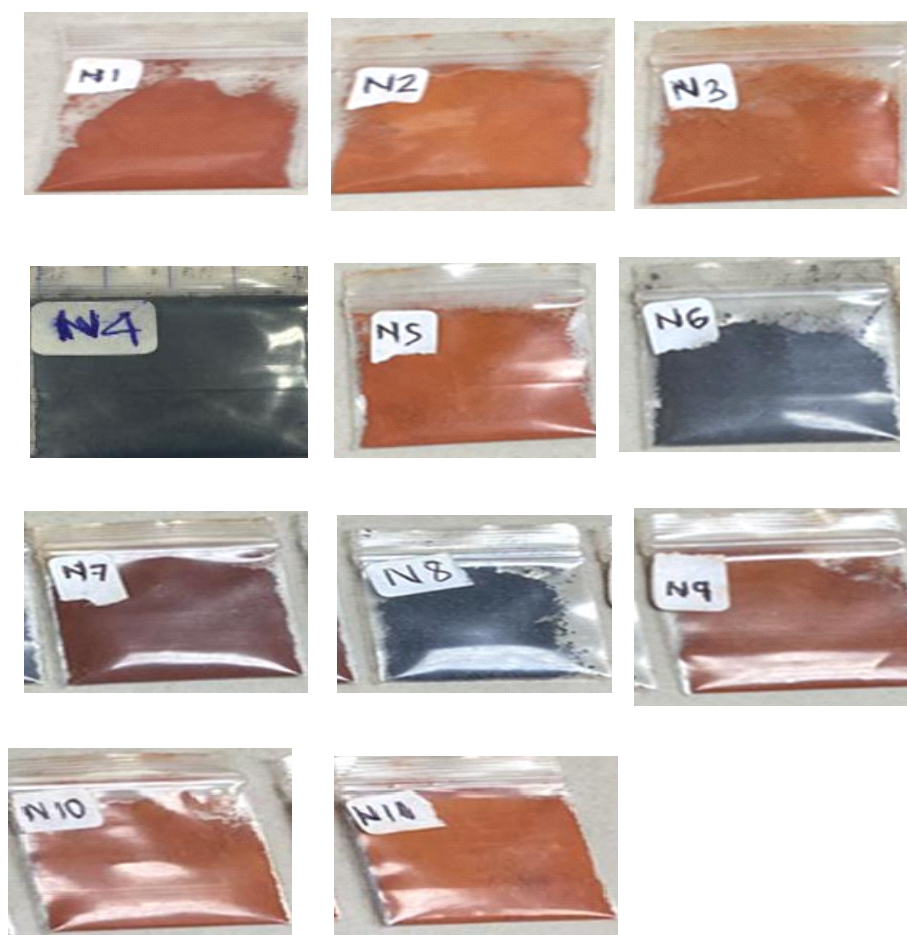
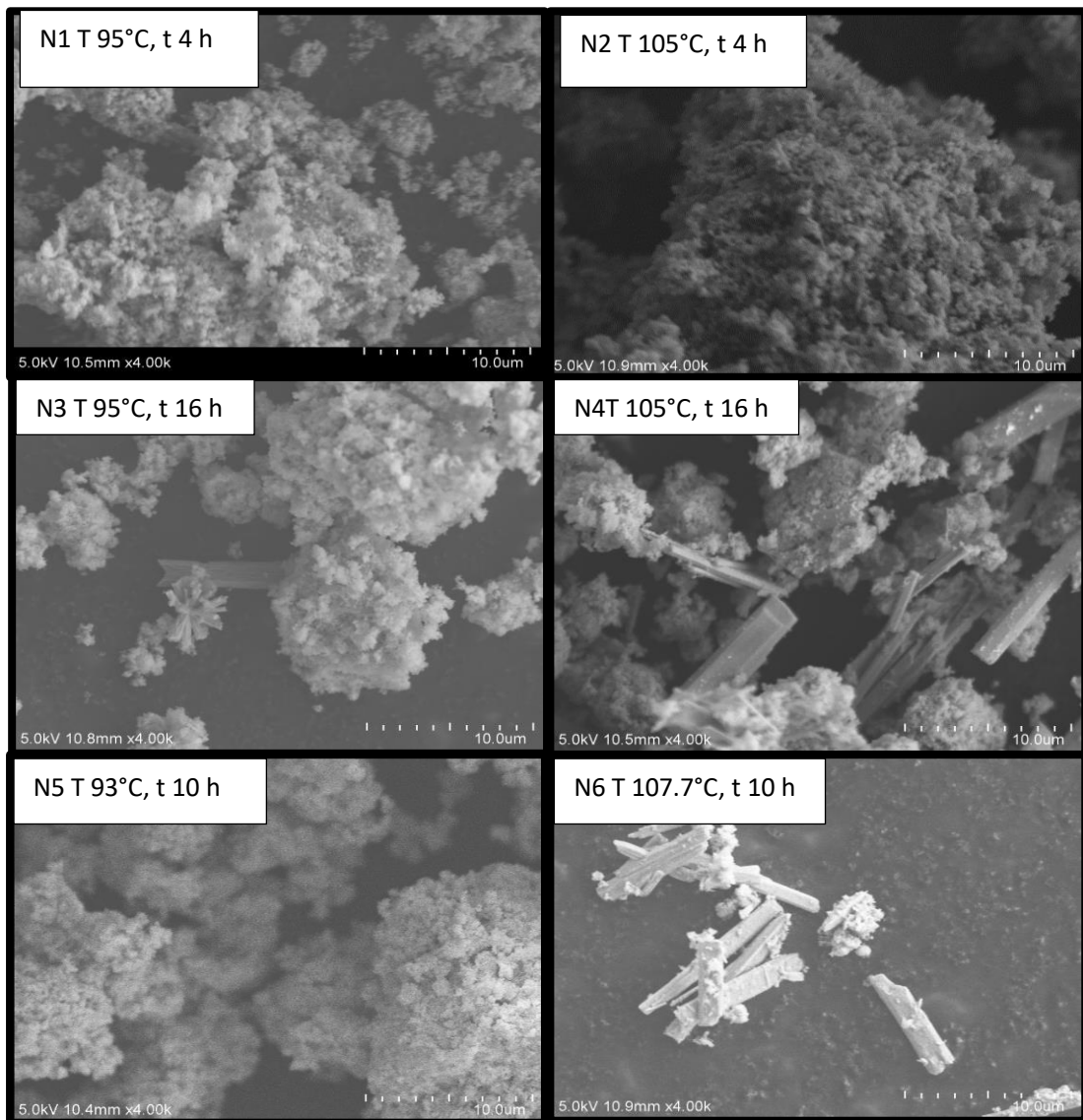


Figura 40. Apariencia física de las muestras de Sb_2S_3 del diseño de experimentos N1-N11

3.7.2 Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido

De manera representativa, en las Figura 41 y 42 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras N1-N11 a magnificaciones de 4,000x y 8,000x. Los resultados mostraron 3 diferentes tipos de morfología principal. Partículas con forma cuasi esférica para las muestras N1, N2, N5, N7, N9, N10 y N11, estas muestras presentaron poca difracción por rayos X, por SEM se corroboró muestras amorfas cuasi esféricas, otra morfología que se obtuvo fue de mezcla de partículas cuasi esféricas con formación de barras N3 y partículas en forma de barras de mayor dimensión en N4, N6 y N8, estas últimas muestras presentaron mayor difracción por DRX que las anteriormente mencionadas.



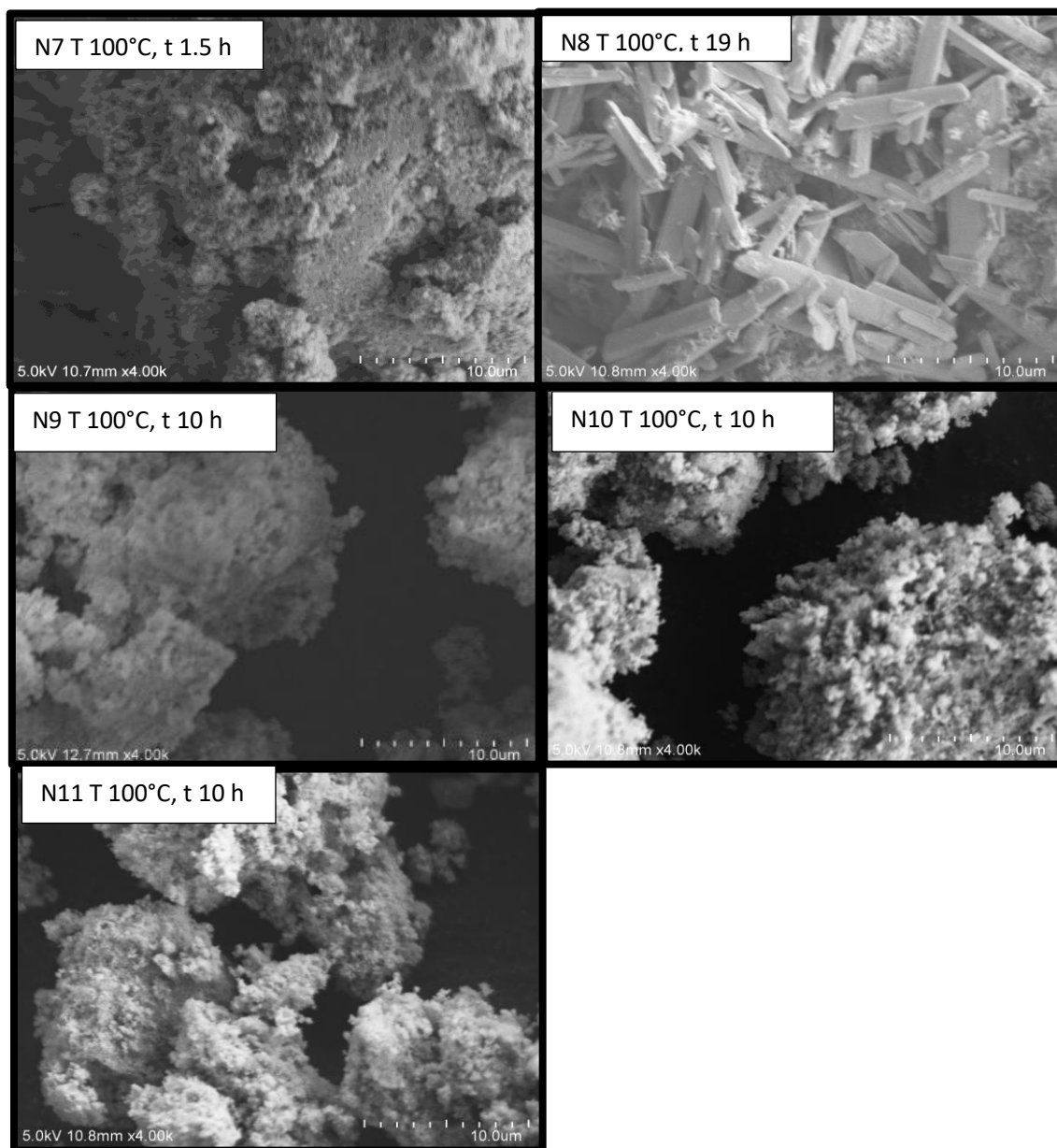
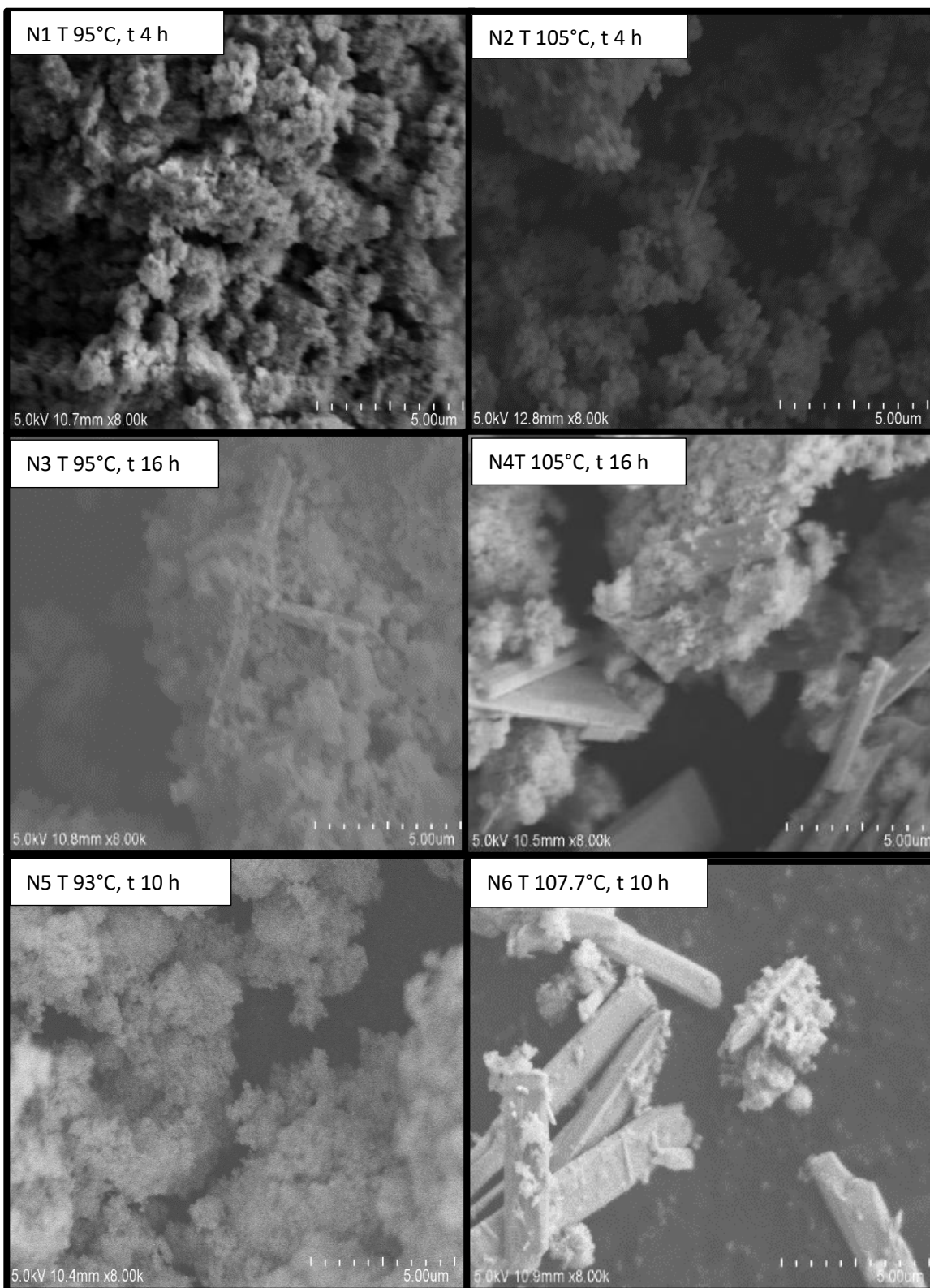


Figura 41. Imágenes representativas de SEM de muestras de Sb_2S_3 preparadas de acuerdo con el diseño de experimentos a una magnificación de 4,000X.



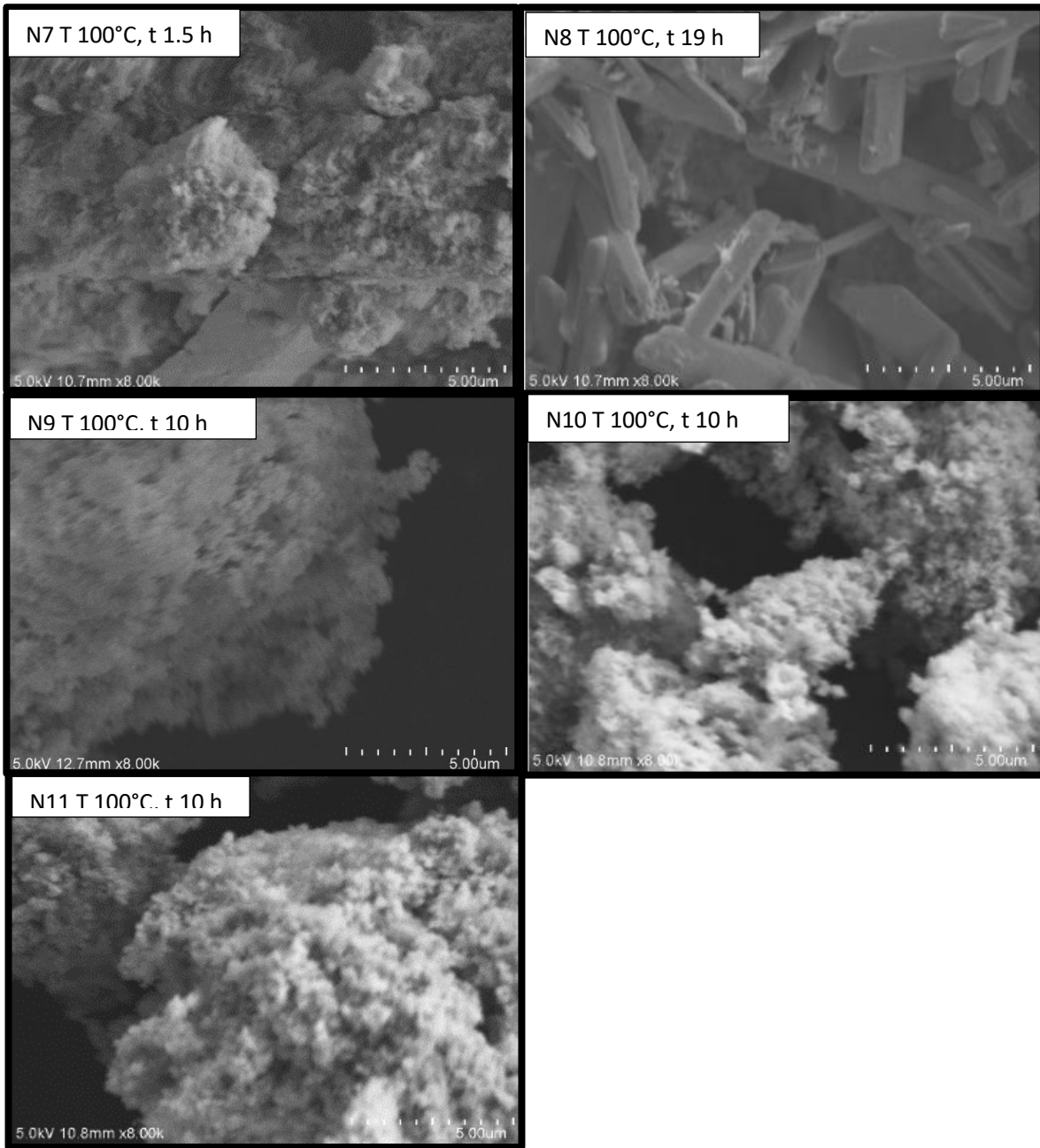


Figura 42. Imágenes representativas de SEM de muestras de Sb_2S_3 preparadas de acuerdo con el diseño de experimentos a una magnificación de 8,000X.

La Figura 43 a) plantea la representación esquemática de la formación de las partículas de Sb_2S_3 durante la síntesis por el método de coprecipitación. La síntesis de Sb_2S_3 se realiza de manera rápida mediante la nucleación al entrar en contacto SbCl_3 y Na_2S , la temperatura ayuda a formar la fase y a que se produzca un precipitado (color naranja) a tiempo de síntesis y temperatura cortos obteniéndose una material con característica 0D, se confirmó la conclusión por los resultados de SEM y TEM, ver figura 43 inciso b, posteriormente al tener mayor tiempo de síntesis y temperatura se obtiene un material cristalino con una morfología de partículas en forma de barras (color gris), los resultados de SEM confirmaron la característica de material 1D como se muestra en la figura 43 inciso c) [22].

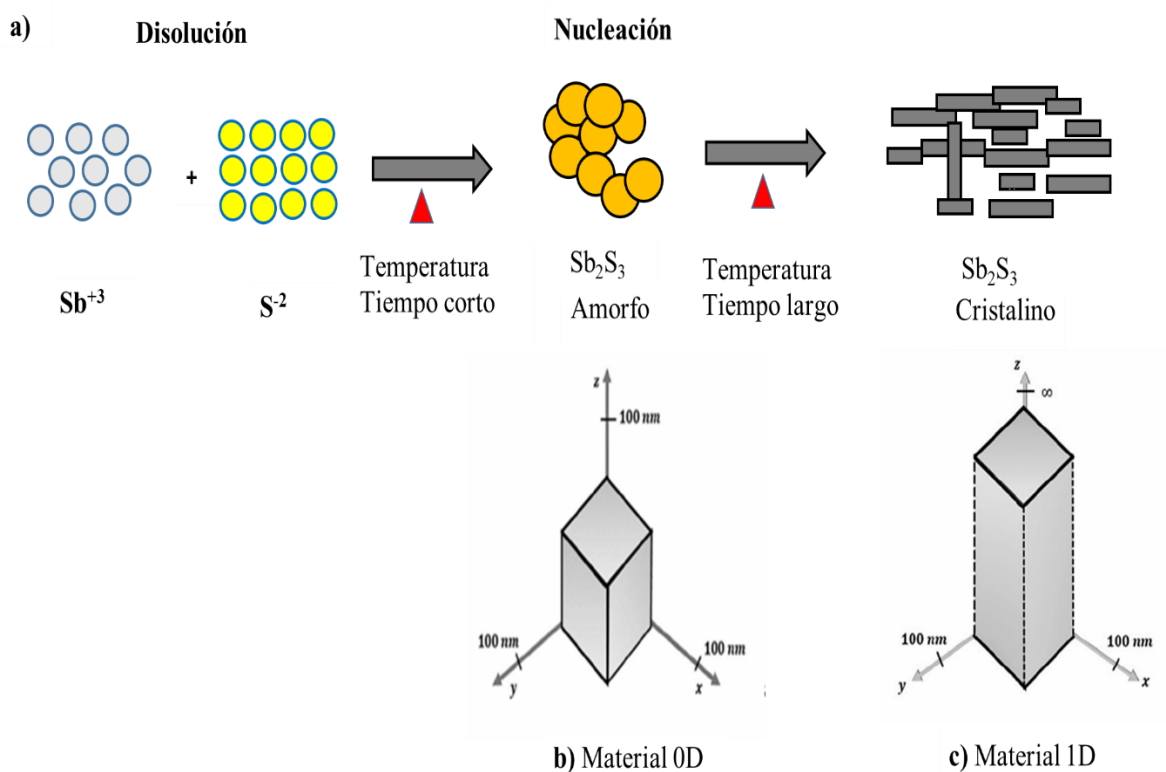


Figura 43. a) Esquema de la formación del Sb_2S_3 por coprecipitación, b) Material 0D, c) Material 1D [23].

Por medio del análisis por EDS se cuantificó la concentración de antimonio y azufre de las muestras. Para la medición del tamaño de partícula de la muestra se utilizó el programa de cómputo Sigma Scan Pro. En la Tabla 8 se encuentran listados los valores y se puede mostrar que, a diferentes perfiles de temperatura de síntesis, a menor tiempo se obtuvo mayor contenido de azufre en Sb_2S_3 , con excepción de la muestra N6, ya que se sintetizó a mayor temperatura por lo que se observó una pérdida significativa en el contenido de azufre.

Tabla 8. Propiedades físicas de muestras de Sb_2S_3 preparadas a través del diseño de experimentos

Muestra	Temperatura °C	Tiempo (h)	Tamaño de partícula		Relación atómica S/Sb
			Longitud μm	Ancho Mm	
N1	95	4	NA	NA	1.32
N2	105	4	1.0	0.5	1.37
N3	95	16	2.2	0.6	1.30
N4	100	16	7.9	1.6	1.34
N5	93	10	NA	NA	1.28
N6	107.7	10	9.3	1.9	1.22
N7	100	1,5	NA	NA	1.34
N8	100	19	3.3	0.7	1.32
N9	100	10	NA	NA	1.38
N10	100	10	NA	NA	1.39
N11	100	10	NA	NA	1.38

NA= No aplica

3.7.3 Análisis por microscopía electrónica de transmisión

Para realizar un análisis más exhaustivo de la morfología y estructura de Sb_2S_3 se seleccionaron algunas muestras para su análisis por la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las muestras fueron seleccionadas en base a su desempeño fotocatalítico que se describirá más adelante y comprendieron N1, N2, N3 y N10, mismas que presentan color naranja. La Figura 44 muestra las imágenes correspondientes a la muestra identificada como N2 (105°C , 4 h) donde se observa la formación de partículas de geometría cuasi esférica con tamaño promedio de 60 nm. Por su parte, la Figura 44 c, se observó que la muestra no presenta un orden o planos que sugieran cristalinidad, lo que se puede constatar al obtener la difracción de esa zona y que se muestra en la Figura 44 (e). Los halos muy tenues en la difracción indican que la zona no es cristalina. situación que para la muestra N2 está en concordancia con la observación realizada por difracción de rayos-X, ahora también corroborada a nivel puntual.

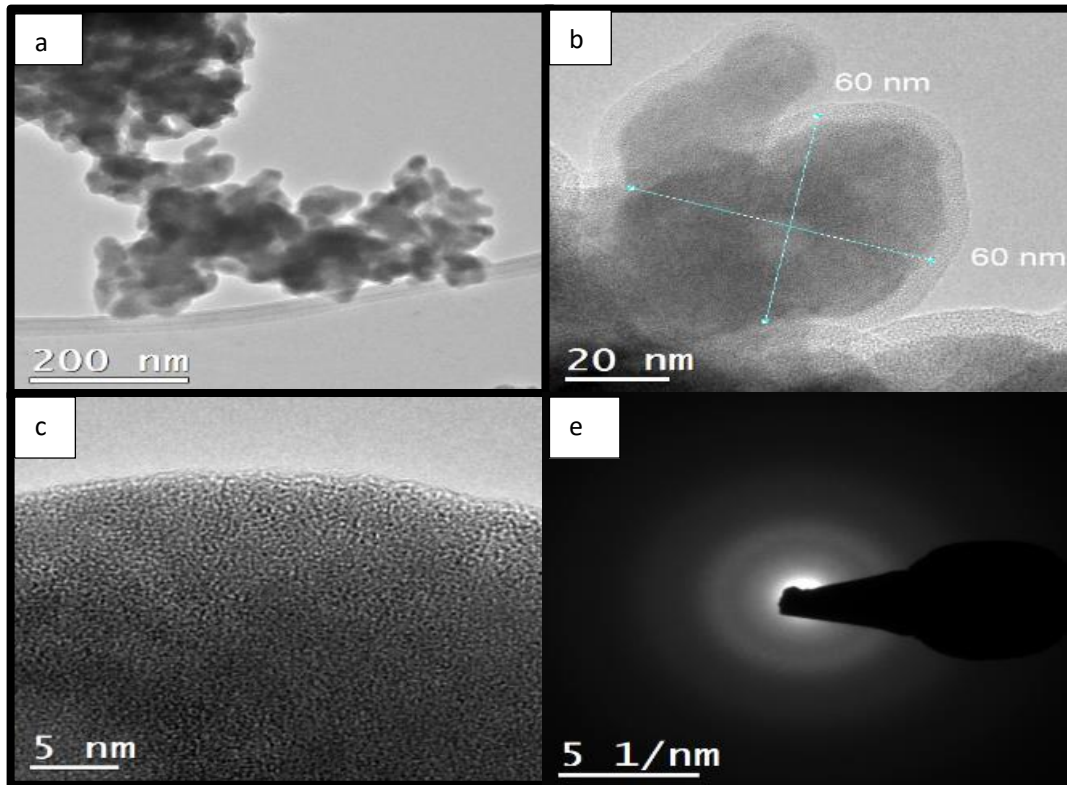


Figura 44. Imágenes por TEM para la muestra N2 en campo claro (a-e), patrón de difracción (e).

La Figura 45 presenta las imágenes obtenidas por la técnica TEM para la muestra N3 (95°C, 16 h) en modo campo claro, a-d, donde nuevamente se observa la formación de partículas de geometría cuasi esférica con un tamaño promedio de 30 nm. A diferencia de lo observado en N2, la muestra N3 presentó un arreglo periódico ver Figura 45 c, la figura Figura 45 (d), confirmó un patrón de difracción, con la detección de planos cristalinicos con una distancia interplanar de 0.25 nm, el cual está asociado al plano cristalino (320) de Sb_2S_3 de acuerdo con la base de datos ICDD 15326, así como de los planos (411) con distancia interplanar de 8.91 Å, (060) y (460) con distancias interplanares de 10.61 Å y 12.06 Å, respectivamente.

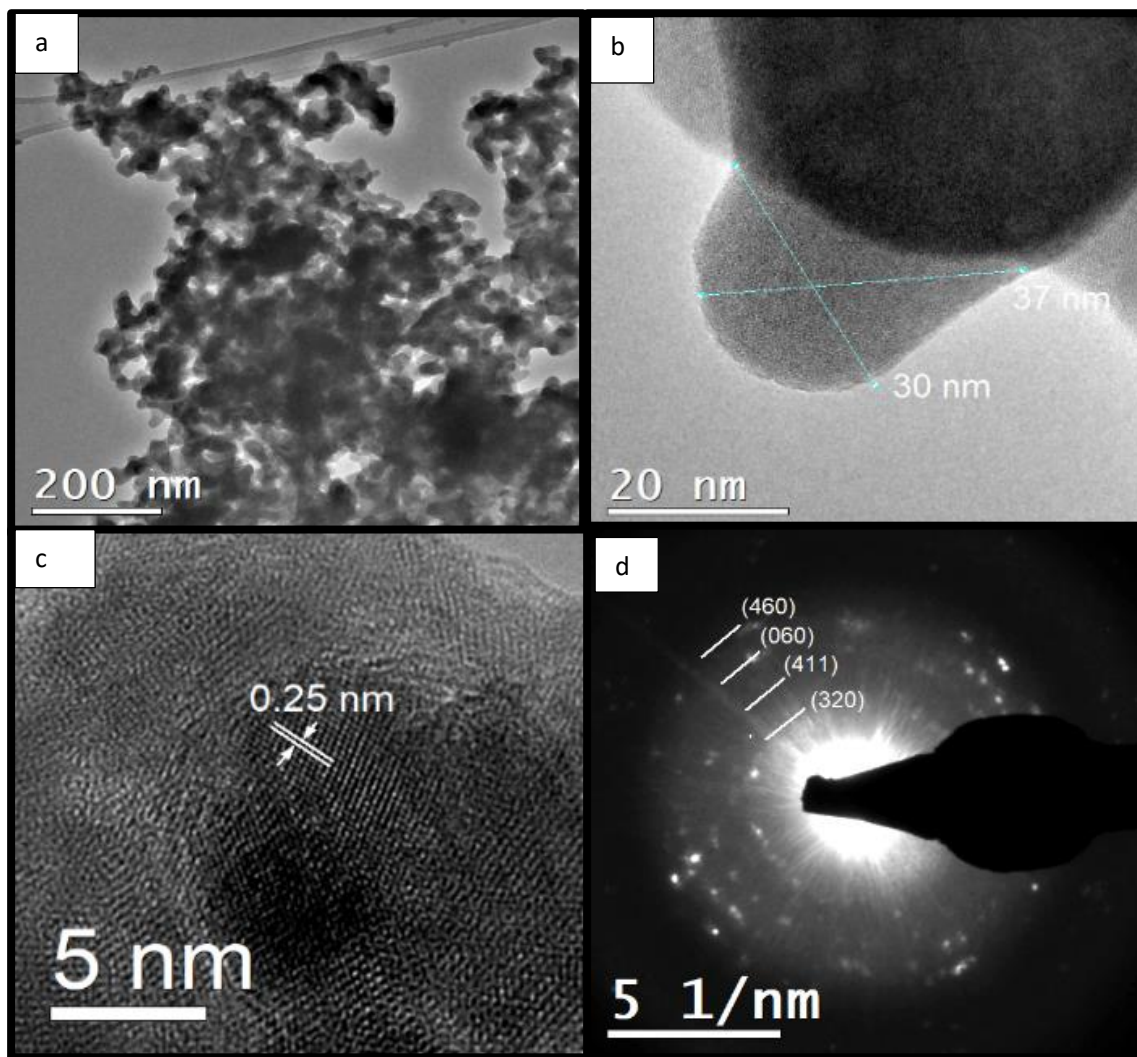


Figura 45. Imágenes por TEM para la muestra N3 en campo claro a-c, d corresponde al patrón de difracción.

Las imágenes de TEM de las muestras N1 (95°C, 4 h) y N10 (100°C, 10 h) son mostradas en las Figuras 46 y 47, estas muestras se caracterizaron por presentar igualmente partículas con geometría cuasi esférica, aunque con un tamaño menor, en este caso, de alrededor de 20 nm, como se aprecia en la Tabla 9. Ambas muestras, en concordancia con los datos de difracción de rayos-X, incluso a escala local no se observó un arreglo atómico cristalino.

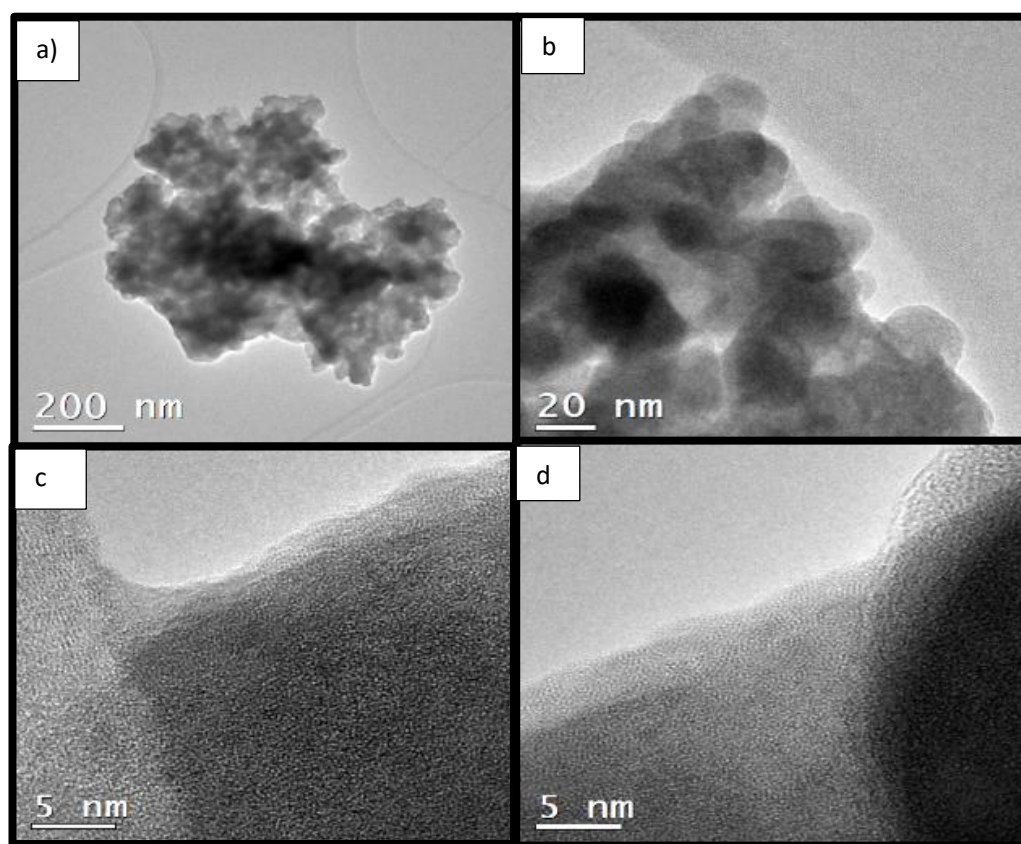


Figura 46. Imágenes por TEM para la muestra N1 en campo claro a, b, c y d.

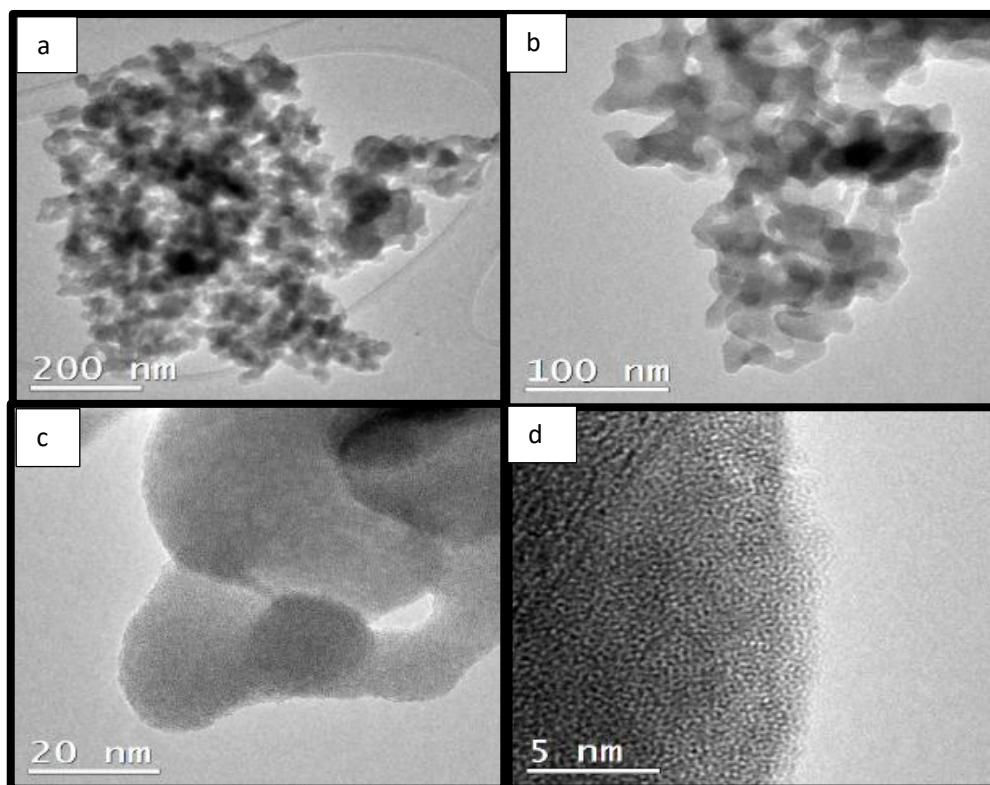


Figura 47. Imágenes por TEM para la muestra N10 en campo claro a, b, c y d

Tabla 9. Mediciones de tamaño de partícula realizadas por STEM en las muestras N1, N2, N3 y N10 de Sb_2S_3 .

Muestra	Temperatura °C	Tiempo h	Forma	Tamaño de partícula	
				Longitud nm	Ancho nm
N1	95	4	Cuasi esféricas	20	20
N2	105	4	Cuasi esféricas	60	60
N3	95	16	Cuasi esféricas	20	20
N10	100	10	Cuasi esféricas	20	20

3.7.4 Determinación de área superficial por BET

Se realizó la evaluación del área superficial BET en muestras seleccionadas debido a su mayor y menor actividad fotocatalítica en la degradación de la molécula de naranja de metilo. Las Figuras 48 y 49 muestran las isothermas de adsorción-desorción de N_2 para las muestras del sistema con mayor (N2, N3), y menor (N4, N6) actividad fotocatalítica. El perfil de las curvas fue similar en las 4 muestras analizadas, el cual correspondió con el de un material microporoso, con poros menores a 2 nm y macroporoso con tamaños mayores a 50 nm [63], por lo que en general los Sb_2S_3 obtenidos presentan la característica de ser mesoporoso. El área superficial BET fue calculada para N2 (39.74 m^2/g), N3 (55.23 m^2/g), N4 (1.74 m^2/g) y N6 (1.81 m^2/g), al correlacionar los resultados de DRX se observó que las muestras N2 y N3 presentaron baja cristalinidad y por análisis de STEM se observó tamaños de partícula de 20 nm para la muestra N2 y para la muestra N3 tamaño de partícula de 60 nm por lo que se puede concluir que a menor tamaño de partícula se obtiene mayor área superficial, los resultados de STEM muestra difracción con los planos indexados (460), (060), (411), (320), por lo que se confirmó tener un ordenamiento de átomos en escala nanométrica, lo cual puede favorecer a tener mayor área superficial, la muestra N2 no presento difracción o ordenamiento. Por el contrario las muestras grises N4 y N6 presentaron difracción de planos indexados por la técnica de difracción de rayos X, por lo que se confirma que sean materiales cristalinos, y mediante SEM morfología de barras con tamaños de partícula de para la muestra N4 tamaño de barra de ancho de 1.6 μm y longitud de 7.9 μm , para la muestra N6 presentaron tamaño de barra de ancho de 1.9 μm y longitud de 1.9 μm por qué se puede concluir que a mayor tamaño de partícula los materiales se obtiene una menor energía superficial. Uno de los factores principales para tener un mejor desempeño fotocatalítico es que el material presente una buena superficie de contacto por lo que a mayor área superficial la molécula contaminante de agua está en contacto con el semiconductor y se puede tener una mejor degradación al irradiar la solución.

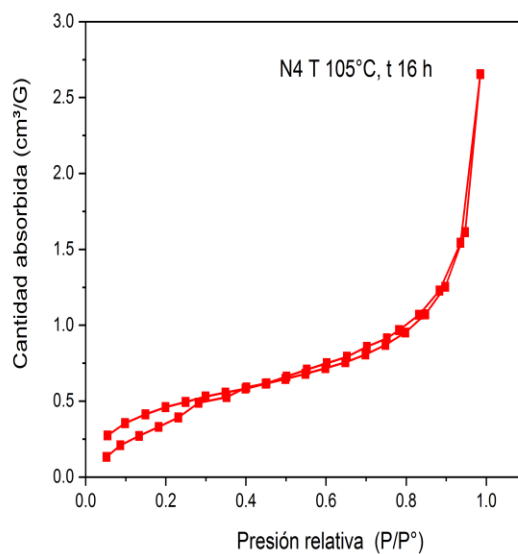
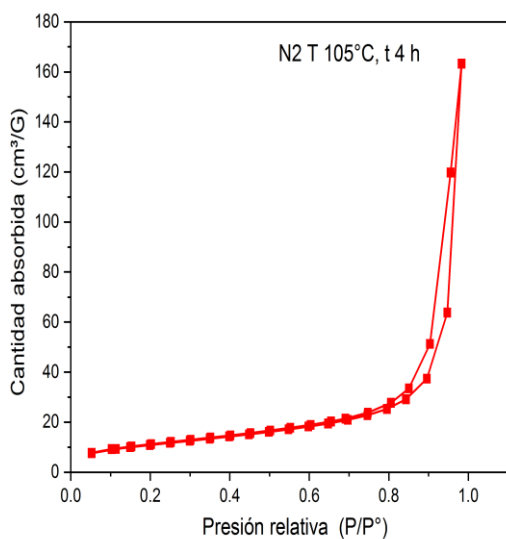


Figura 48. Isotherma de adsorción-desorción para las muestras N2 y N4.

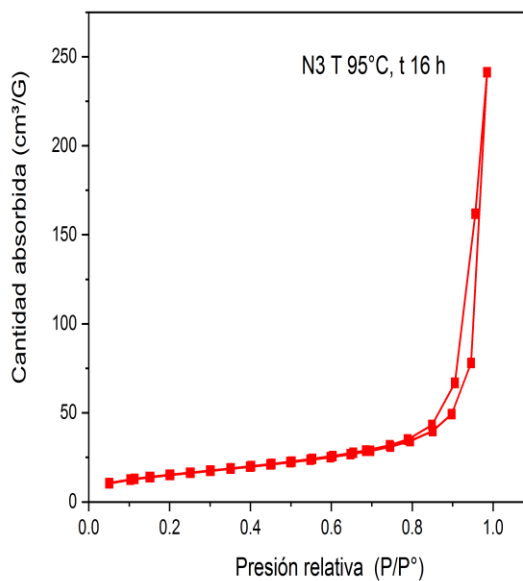
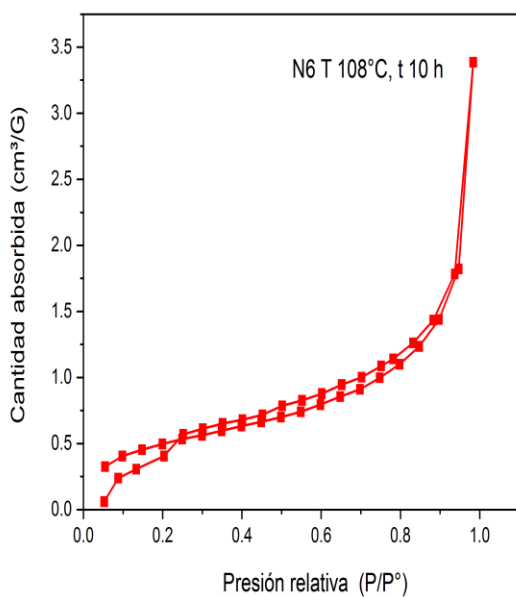


Figura 49. Isotherma de adsorción-desorción para las muestras N3 y N6.

3.7.5 Análisis de propiedades ópticas

Como se indicó anteriormente, el semiconductor S_2Sb_3 presenta un comportamiento de transición directa e indirecta [8, 32, 33, 50]. La medición de la energía de banda prohibida (E_g) de las muestras sintetizadas fue realizada a través de la técnica de espectroscopia UV-Vis en modo de reflectancia difusa como fue descrito anteriormente. La Figura 50 corresponde a la gráfica de absorción de la función de Kubelka Munk FKM vs longitud de onda, donde se observa dos tipos de comportamiento en las muestras analizadas, uno asociado con transición indirecta con límites de absorción de 650 nm y un segundo tipo de comportamiento asociado a una transición directa con límite de absorción de 800 nm [59].

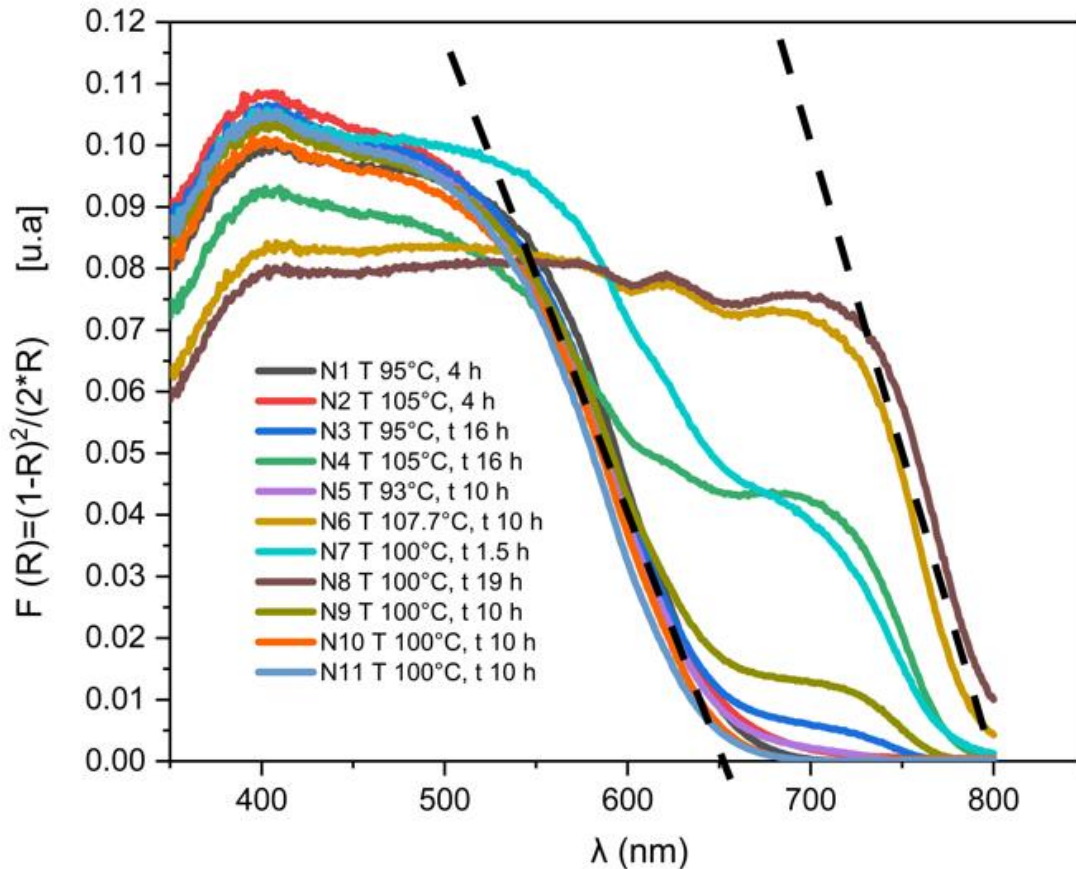


Figura 50. Absorción de las muestras de Sb_2S_3 (N1-N11) sintetizadas a diferentes condiciones experimentales expresada a través de la función de Kubelka-Munk.

Las muestras que presentaron una absorción mayor a 400 nm, son las muestras de color naranja y amorfas, estas también se caracterizaron porque presentan un tamaño de partícula menor. Las partículas más pequeñas absorben eficientemente las ondas electromagnéticas de menor tamaño. Además, se confirma que se obtiene un material anisotrópico Sb_2S_3 , es decir las propiedades de reflexión tiene diferente valor cuando la dirección cristalográfica cambia, se observó en el análisis de DRX que las muestras cristalinas tenían el plano [110], y esto se debe al espaciamiento atómico de los planos cristalográficos difractados como lo muestran los resultados de STEM ver Figuras 40-43.

Para las muestras de naturaleza amorfa N1, N2, N3, N4, N5, N10 y N11 se consideró el valor de $n=1/2$, característico de un semiconductor indirecto. Al extender la línea punteada en la sección recta de la curva de la función de Kubelka-Munk vs energía, se puede calcular la energía de banda prohibida.

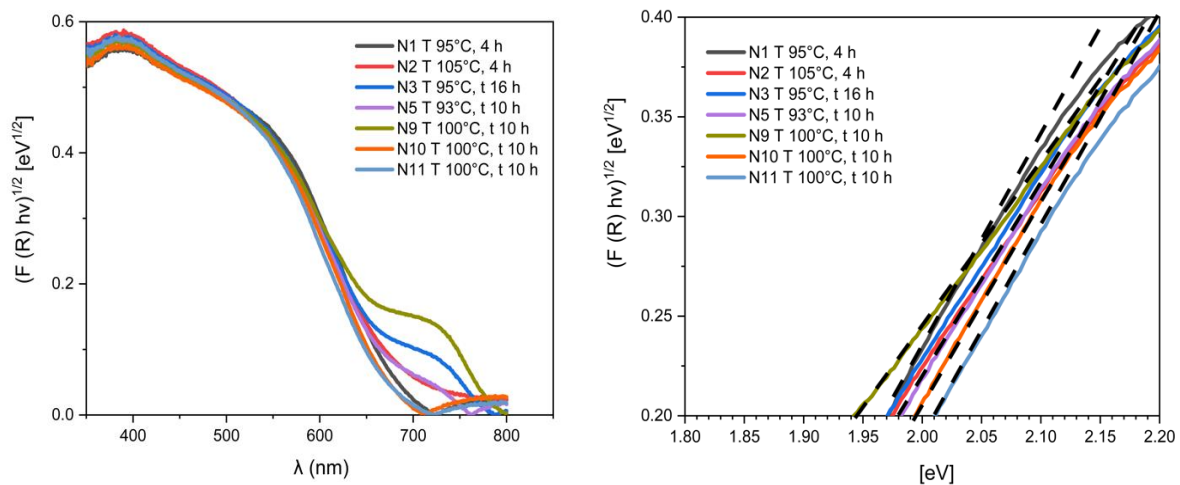


Figura 51. Cálculo de la energía de banda prohibida (E_g) para muestras de Sb_2S_3 preparadas de acuerdo con el diseño experimental utilizando la ecuación de Kubelka Munk cuando $n=1/2$ para un semiconductor indirecto.

Para las muestras N4, N6, N7 y N8 se realizó el cálculo de energía de banda prohibida considerando una transición directa, aplicando un valor $n=2$, obteniendo del intercepto con el eje de energía el valor correspondiente de E_g , como se muestra en la Figura 52.

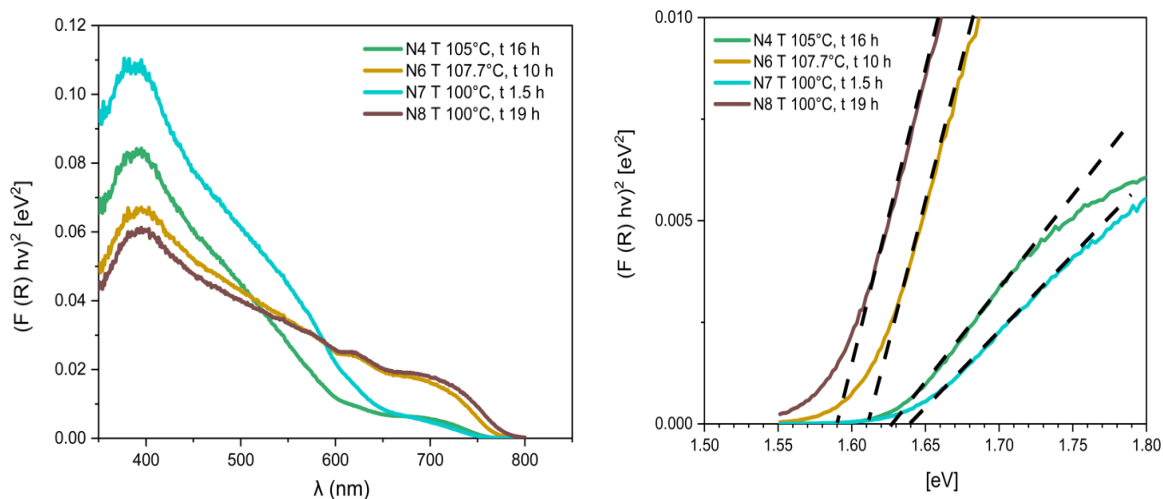


Figura 52. Cálculo de la energía de banda prohibida (E_g) para muestras de Sb_2S_3 preparadas de acuerdo con el diseño experimental utilizando la ecuación de Kubelka Munk cuando $n= 2$ para un semiconductor directo.

Tabla 10. Valores de energía de banda prohibida (E_g) de muestras de Sb_2S_3 obtenidas siguiendo el diseño de experimentos.

Muestra	Color	Energía de banda prohibida E_g
N1	roja	1.98
N2	naranja oscuro	1.96
N3	naranja oscuro	1.94
N4	gris	1.64
N5	naranja oscuro	1.96
N6	gris	1.61
N7	roja	2.01
N8	negra gris	1.56
N9	naranja oscuro	2
N10	naranja oscuro	1.99
N11	naranja oscuro	2.01

3.7.6 Evaluación por Espectroscopia fotoelectrónica por rayos-X (XPS)

Para confirmar el estado de oxidación de los elementos involucrados en la superficie de muestra de Sb_2S_3 se realizó el análisis por XPS de manera representativa en las muestras identificadas como N2, N3, N6 y N8. La selección de las muestras se basó en aquellas con mayor y menor desempeño fotocatalítico, como se discutirá más adelante. En la Figura 53 se muestra la identificación de las líneas espectroscópicas asociadas a los diferentes niveles de energía correspondiente a la superficie del material, donde para las muestras analizadas N2, N3 y N6 se detectaron las correspondientes señales al antimonio 3p y 3d, así como las líneas del azufre 2s y 2p, presentando así líneas de energía similares en su superficie. Por su parte, en la muestra N8, que es color gris, se detectó la línea 1s correspondiente al oxígeno cercano a los 530 eV.

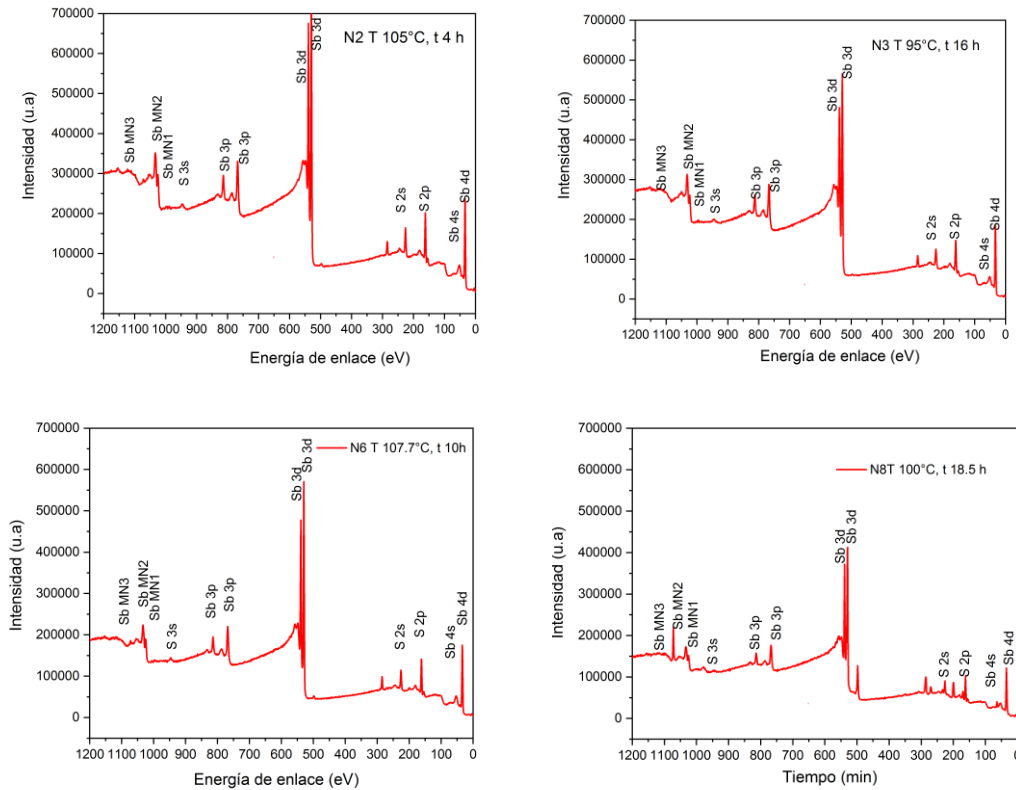


Figura 53. Espectro de XPS de las muestras de Sb_2S_3 N2, N3, N6 y N8.

Se realizó el cálculo de la composición de azufre en la superficie de las muestras, observando que N2 y N3 presentaron una relación molar similar de composición de

antimonio y azufre. Por su parte, para la muestra N8 se obtuvo una composición de oxígeno en porcentaje del 33.4%, véanse los datos en la Figura 54. En base a lo anterior, se puede inferir la presencia de óxido de antimonio en la muestra N8.

N2 T 105°C t 4h.

Name	Peak BE	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %
C1s	284.66	2.33	16955.66	0
Sb3d5	529.87	2.04	310884.98	41.24
S2p3 Scan A	161.44	1.62	36467.06	58.76
S2p1 Scan A	162.5	1.13	11733.46	0

N3 T 95°C t 16 h

Name	Peak BE	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %
C1s	284.56	3.24	14349.46	0
Sb3d5	529.45	3.17	266097.7	41.74
S2p3 Scan A	161.02	2.26	30585.48	58.26
S2p1 Scan A	162.28	2.25	15674.05	0

N8 T 100 °C t 18.5h

Name	Peak BE	FWHM eV	Area (P) CPS .eV	Atomic %
C1s	285.36	2.47	19974.99	0
Sb3d5	529.64	1.13	140296.17	24.49
S2p3 Scan A	161.83	1.09	15040.85	31.9
S2p1 Scan A	162.94	1.09	7701.29	0
S2p3 Scan B	169.71	1.42	4792.91	10.2
S2p1 Scan B	170.88	1.42	2438.66	0
O1s	532.58	1.87	34137.43	33.4

N6 T 107.7°C t 10h

Name	Peak BE	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %
C1s	284.69	1.71	12886.99	0
Sb3d	529.81	1.64	210547.19	30.9
S2p3 Scan A	161.33	1.14	22906.09	69.1
S2p1 Scan A	162.5	1.13	11733.46	0

Figura 54. Análisis elemental superficial de muestras de Sb₂S₃ N2, N3, N6 y N8.

En los análisis de XPS de las muestras N3, N4, N6 y N8 se realizó la corrección de huella de carbono debido a posibles gases de carbono en la atmósfera, por lo que es normal que en la gráfica aparezca el pico de energía del carbono por el CO₂, debido a esto se estandariza el pico de energía de enlace a 284.6 eV, una vez se hizo esta corrección se determina la energía de enlace y se observó que para el orbital d del antimonio se tiene la curva gaussiana correspondientes a las líneas espectroscópicas 3d_{3/2} y 3 d_{5/2} con valores de 538.79 y 529.4 eV para todas las muestras sintetizadas a temperatura de 105°C y tiempo de síntesis 4 y 16 h, la diferencia entre estas dos magnitudes es 9.39 eV, lo cual corresponde al estado Sb⁺³ del Sb₂S₃, véase la Figura 55.

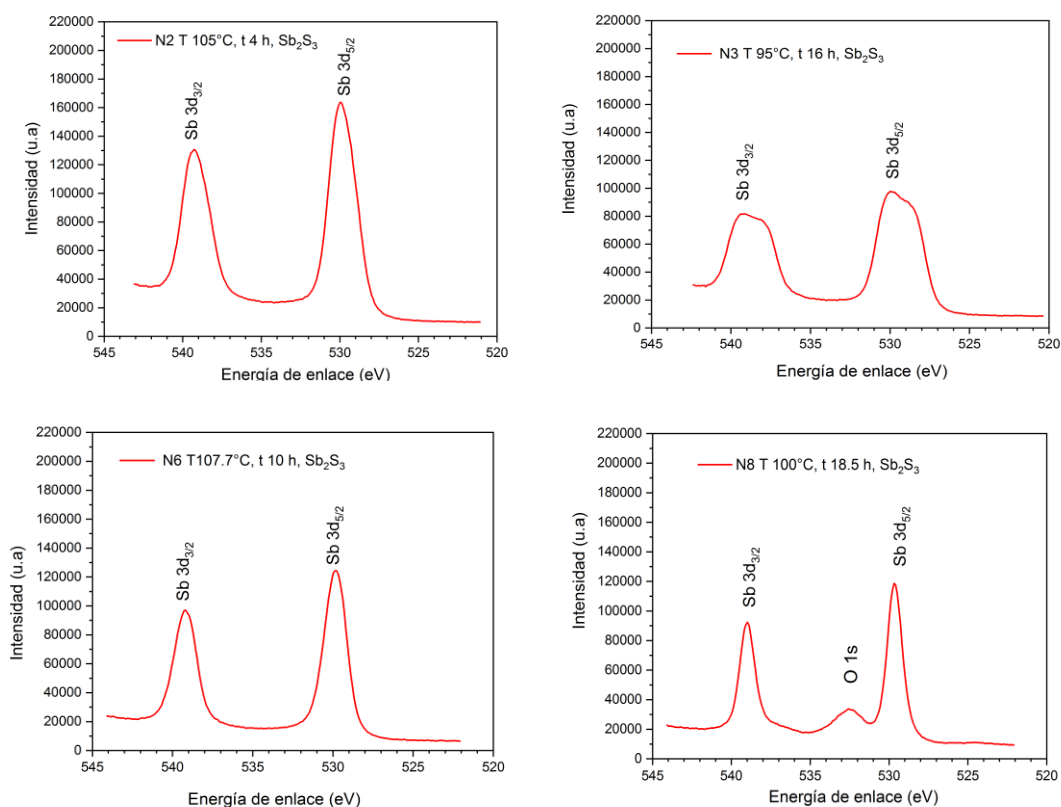


Figura 55. Curvas gaussianas correspondientes al nivel 3d del Sb con las líneas espectroscópicas 3d_{3/2} y 3d_{5/2} de las muestras N2, N3, N6 y N8 de Sb₂S₃.

Por su parte, el estado de oxidación del azufre en las muestras analizadas fue determinado por las líneas espectroscópicas del orbital $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$, las curvas gaussianas se deconvolucionaron para las muestras N2, N3, N6 y N8, ver Figura 56, obteniéndose la energía del enlace de $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ en valores correspondientes al estado de S^{-2} para las 4 muestras analizadas de Sb_2S_3 , con valores de ΔE de los orbitales $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ correspondientes al azufre, se muestran en la Tabla 11.

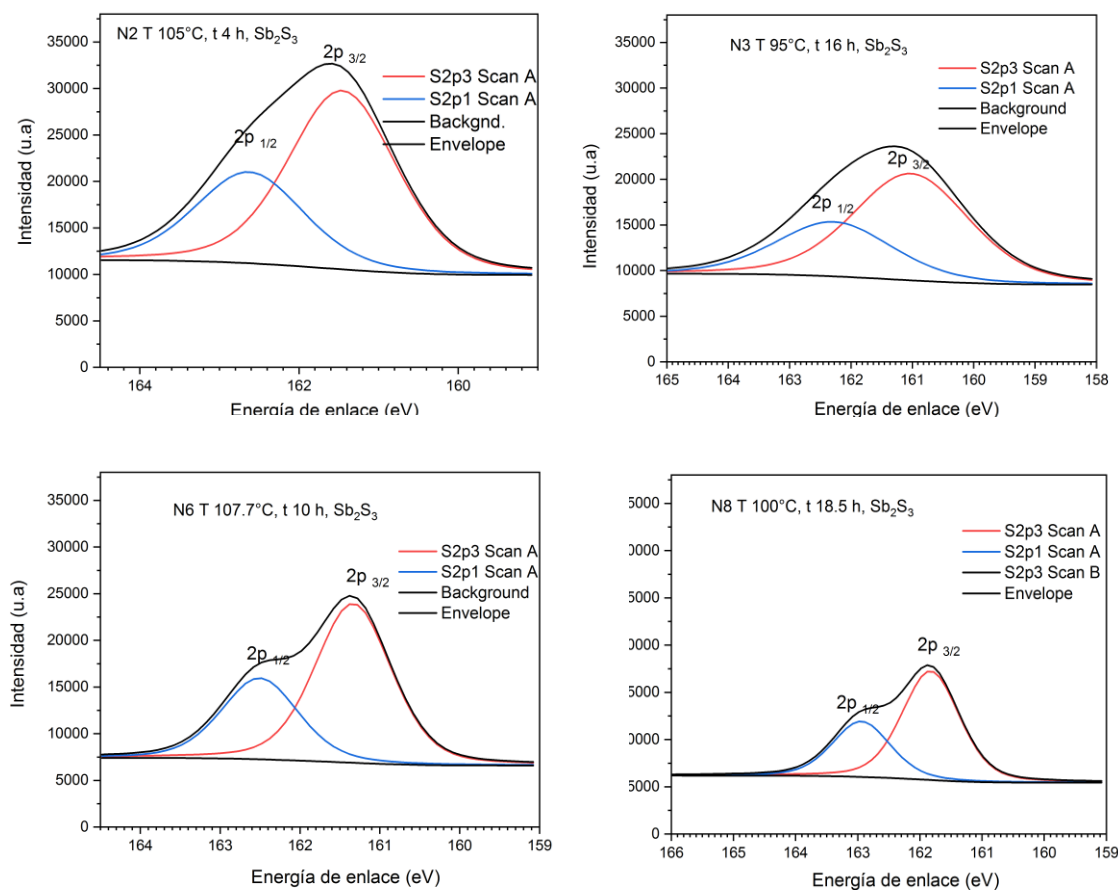


Figura 56. Curvas gaussianas correspondientes al nivel 2p del azufre S con los picos espectroscópicas $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ para las muestras N2, N3, N6 y N8 del Sb_2S_3 .

Tabla 11. Valores de energía de las líneas espectroscópicas del orbital de las muestras N2, N3, N6 y N8 para determinar el estado del azufre S⁻²

Líneas espectroscópicas del orbital			
Muestra	2p _{1/2}	2p _{3/2}	ΔE
N2	162.66	161.45	1.21
N3	162.33	161.038	1.29
N6	162.59	161.34	1.25
N8	162.96	161.84	1.12

Mediante el análisis de superficie de acuerdo a la Figura 50 con análisis de 0 a 1200 eV se identificó los niveles de energético s, p, d, f (0-1350 eV) relacionados al Sb, S para las muestras N2, N3, N6 por lo que se puede concluir que no se tiene otro contaminante en la muestra, sin embargo se presentó en la muestra N8 la línea de 1s correspondiente al oxígeno cercano a los 500 eV, arrojando una relación atómica de 33% de oxígeno en la muestra N8, como lo muestran los resultados en la Figura 51. Para el análisis de las gráficas de antimonio Figura 52, las cuatro muestras presentaron un pico de la curva gaussiana con valores cercanos al de energía de enlace correspondientes al antimonio en el estado presente del Sb₂S₃ es de 530.1 eV, ese pico correspondiente al orbital d, nivel 3, y 5/2 es el número cuántico angular, Sb 3d_{5/2}. Los picos de energía de enlace correspondientes a Sb 3d_{3/2} y 3d_{5/2} correspondientes al antimonio son casi simétricos y presentan valores cercanos de separación entre estos orbitales spin ΔE=9.39 eV. Por su parte, también se presentó en la muestra una línea correspondiente al C=0 con valor 533 eV.

Los resultados de los espectros en la Figura 53, correspondientes al azufre, presentan anisotropía y un orbital spin cercano, con una diferencia de energía S2p de ΔE=1.16 eV. La diferencia que se notó es que las muestras N2 y N3 obtienen unos picos más anchos que los de las muestras N6 y N8.

3.7.7 Experimentos fotocatalíticos

Se realizaron pruebas preliminares de adsorción física del colorante en la superficie del semiconductor Sb_2S_3 para confirmar el porcentaje de colorante removido de la solución por efecto de este fenómeno al estar en contacto directo con el fotocatalizador. Para este efecto, se realizó un experimento dispersando el fotocatalizador en una solución de índigo carmín a concentración inicial de 30 mg/L, tomándose muestras de la solución a distintos tiempos sin presencia de irradiación por parte de la lámpara. En los primeros 60 min se puede apreciar un descenso en la concentración de índigo carmín de un 10%, y después de 155 min llegó a una estabilización de 20%, como se observa en la Figura 57. Asimismo, para evaluar una posible fotólisis de la molécula de índigo carmín por acción de la lámpara utilizada, se expuso la solución del colorante orgánico a la fuente de irradiación por 155 min sin observar, en este caso, una variación en la concentración del índigo carmín, lo cual es indicativo de ausencia de fotólisis, véase Figura 57.

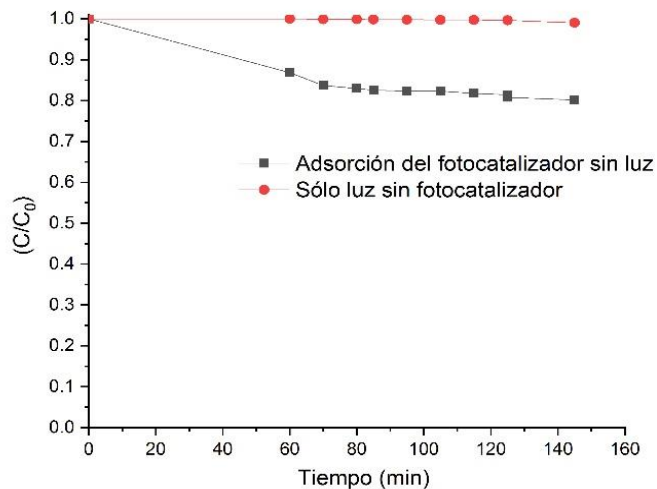


Figura 57. Variación en la concentración de una solución de índigo carmín de 30 mg/L expuesta a la radiación de la lámpara en ausencia de fotocatalizador y en contacto con el fotocatalizador en ausencia de radiación.

Un estudio similar fue realizado con el colorante naranja de metilo con una concentración inicial de 30 mg/L. En el experimento para determinar el grado de adsorción de la molécula orgánica sobre la superficie del material, en ausencia de irradiación de la lámpara, se encontró que la concentración en solución del colorante alcanzó un valor constante luego de 120 min, con decrecimiento del 20% con respecto a su valor de inicio. En el caso del experimento en ausencia de fotocatalizador y presencia de irradiación con la lámpara, no se observó el efecto de fotólisis luego de 155 min de irradiación, Véase Figura 58.

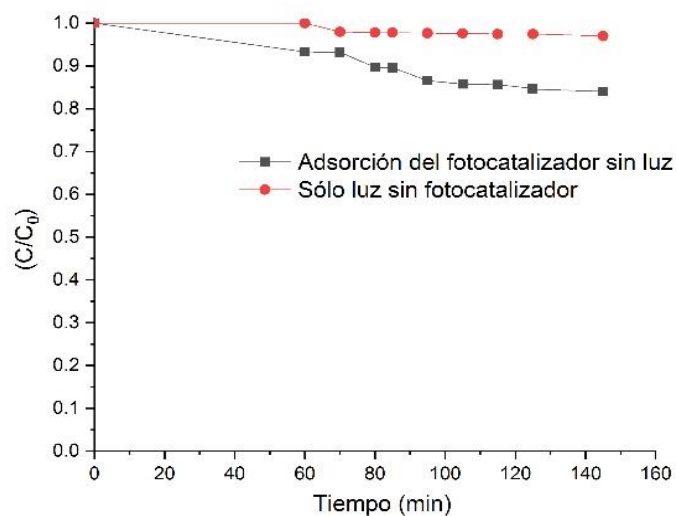


Figura 58. Variación en la concentración de una solución de naranja de metilo de 30 mg/L expuesta a la radiación de la lámpara en ausencia de fotocatalizador y en contacto con el fotocatalizador en ausencia de radiación.

En la Figura 59 (a) se observa la evolución de la concentración de índigo carmín en función del tiempo de irradiación cuando fueron probadas las 11 muestras de Sb_2S_3 obtenidas del diseño experimental. La etapa de adsorción-desorción se realizó durante los primeros 60 minutos en ausencia de irradiación de lámpara de Xenón, la cual es representada por la línea punteada en color rojo, posteriormente la lámpara fue encendida. la Figura 38 (b) muestra la regresión lineal para una reacción de primer orden, en donde se calculó la constante de velocidad de reacción para una reacción de primer orden, para obtener los tiempos de vida media el colorante índigo carmín con concentración inicial de 30 mg/L, la muestra N3 fue la que presentó menor valor de tiempo de vida media de 38.3 min y $k=0.01811 \text{ min}^{-1}$, la Tabla 12 muestra los valores obtenidos de k y tiempo de vida media para N1-N11.

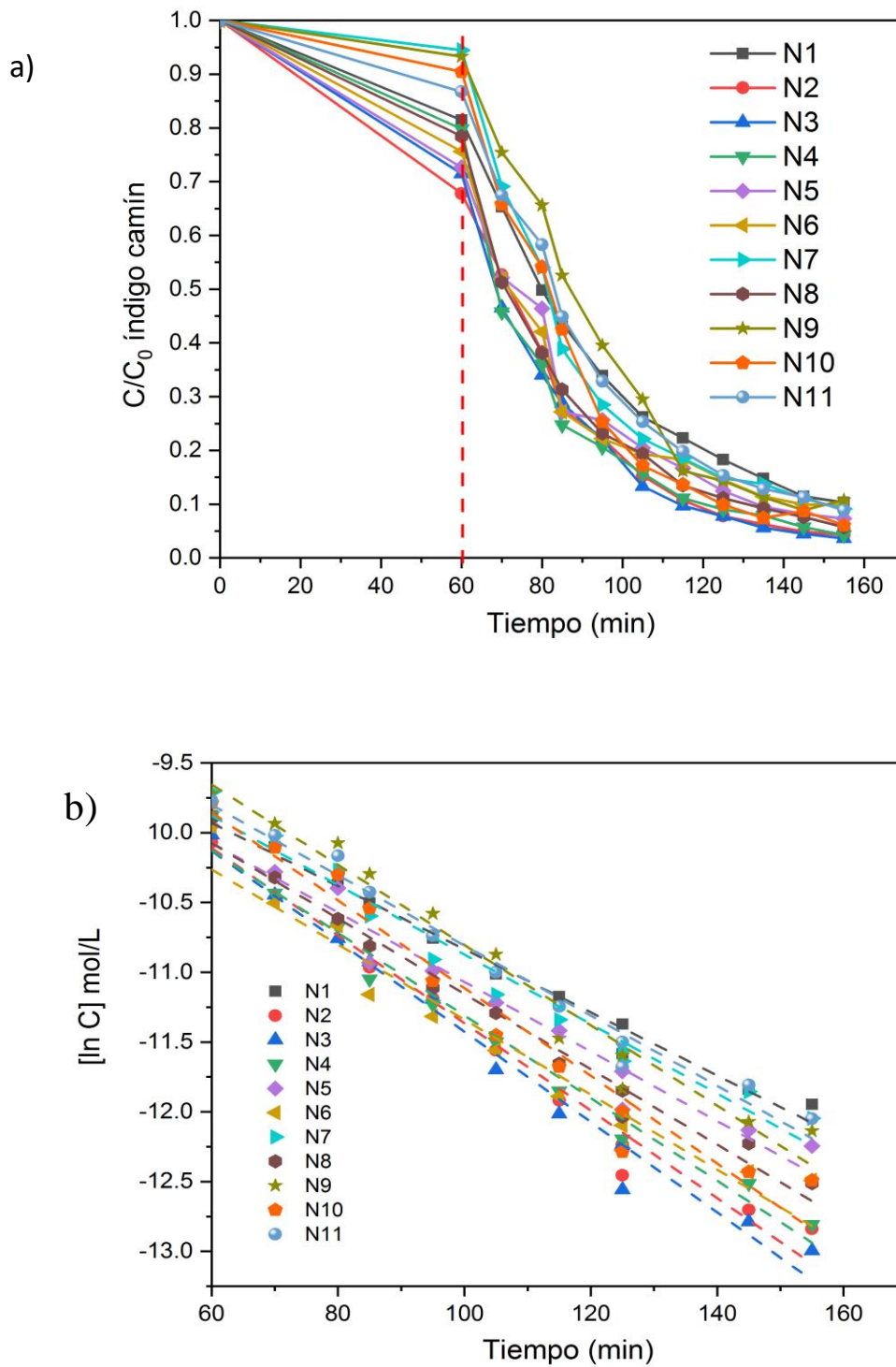


Figura 59. (a) Evolución de la concentración de la solución de índigo carmín de concentración inicial 30 mg/L en función del tiempo de irradiación utilizando las muestras N1-N11 de Sb_2S_3 como fotocatalizador, (b) regresión lineal para una reacción de primer orden para las muestras N1-N11 de Sb_2S_3 .

En ausencia de irradiación de la lámpara, delimitada por la línea punteada en rojo, los primeros 60 min, se observó un descenso en la concentración del colorante producto del fenómeno de adsorción antes discutido, la cual fue variable dependiendo de las condiciones experimentales de la síntesis de cada muestra, encontrándose valores de adsorción de entre un 10 hasta un 40% del valor inicial de concentración de índigo carmín. Una vez que se encendió la lámpara de Xenón por un periodo de 85 min, se observó una disminución de la concentración en la solución del colorante debido al proceso fotocatalítico, siendo las muestras identificadas como N2 y N3 las que presentaron un mayor porcentaje de remoción de índigo carmín. De manera resumida, la Tabla 13 muestra los resultados de la actividad fotocatalítica de las 11 muestras de Sb_2S_3 preparadas a través del diseño experimental para los colorantes índigo carmín y naranja de metilo.

Para el colorante índigo carmín cabe resaltar que no se observó una diferencia significativa entre la muestra de Sb_2S_3 con mayor actividad fotocatalítica (N2, N3; 93%) y la de menor actividad (N1; 87%), indicativo de la alta actividad fotocatalítica del material, pero a su vez, debe considerarse la relativa facilidad para descomponer la molécula de índigo carmín. Además, que no se percibe un cambio significativo en la decoloración para las muestras grises con banda de energía directa con morfología de microbarras o de color naranja con banda de energía indirecta con morfología cuasiesférica. Para descartar que esto último sea lo que prevalece, se optó por utilizar una molécula de un colorante naranja de grupo funcional azo, por ser éstos de naturaleza recalcitrante debido a la estabilidad del enlace N=N.

La Figura 60 (a) muestra la evolución de la concentración de naranja de metilo con concentración inicial de 30 mg/L, en función del tiempo de irradiación con la lámpara cuando se utilizaron 0.25 gramos como fotocatalizador las muestras N1-N11 de Sb_2S_3 . Nuevamente, durante el proceso de adsorción que abarcó los primeros 60 minutos del experimento en la oscuridad, las muestras exhibieron diferentes grados de adsorción entre valores de 10 y 30% de la concentración inicial del colorante orgánico, la Figura 60 (b) muestra la regresión lineal para una reacción de primer orden, la Tabla 12 muestra los valores de la constante de velocidad de reacción de las muestras N1-N11 y el tiempo de vida media, para el colorante

aranja de Metilo, la muestra que presento menor tiempo de vida media fue la N3 con $t_{1/2}$ de 7.7 min y k de 0.1033 min^{-1} .

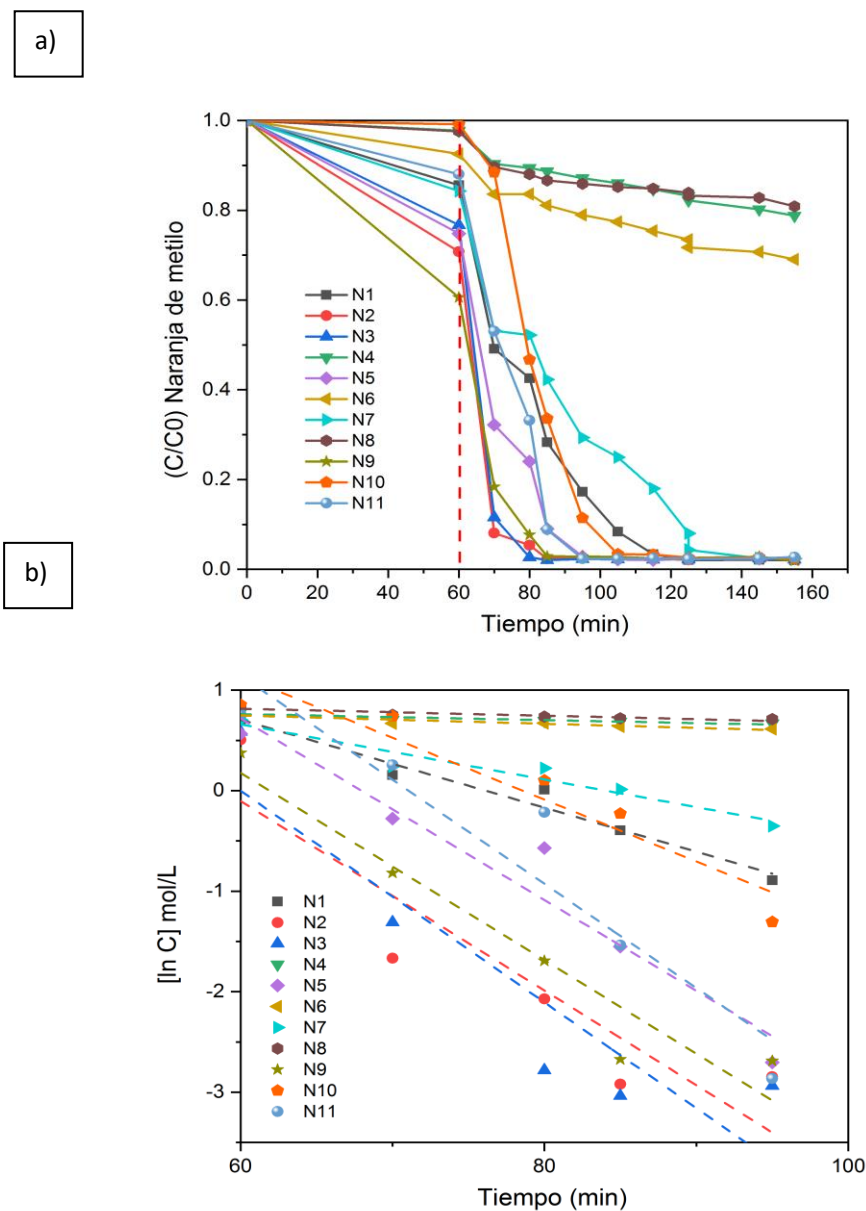


Figura 60. (a) Evolución de la concentración de la solución de naranja de metilo de concentración inicial 30 mg/L en función del tiempo de irradiación utilizando las muestras N1-N11 de Sb_2S_3 como fotocatalizador, (b) regresión lineal para una reacción de primer orden para las muestras N1-N11 de Sb_2S_3 .

Tabla 12. Constante de velocidad de reacción k , tiempo de vida media en una reacción de primer orden para el colorante índigo carmín y el semiconductor Sb_2S_3 , para el diseño de experimentos con N1-N11.

Índigo Carmín				Naranja de Metilo			
Muestra	k (min^{-1})	R^2	Tiempo de vida media a 96 min de lampara encendida $\ln(2)/k$ =(min)	Muestra	k (min^{-1})	R^2	Tiempo de vida media a 45 min de lampara encendida. $\ln(2)/k$ =(min)
N1	0.01265	0.961	54.8	N1	0.09314	0.964	7.4
N2	0.01758	0.959	39.4	N2	0.09417	0.914	7.4
N3	0.01811	0.957	38.3	N3	0.1033	0.916	6.7
N4	0.01638	0.947	42.3	N4	0.10216	0.96	6.8
N5	0.01399	0.952	49.5	N5	0.09027	0.97	7.7
N6	0.01478	0.923	46.9	N6	0.00413	0.927	167.8
N7	0.01366	0.933	50.7	N7	0.02742	0.964	25.3
N8	0.01503	0.953	46.1	N8	0.00346	0.913	200.3
N9	0.01618	0.956	42.8	N9	0.09314	0.965	7.4
N10	0.01755	0.945	39.5	N10	0.06151	0.953	11.3
N11	0.01411	0.959	49.1	N11	0.10359	0.951	6.7

A diferencia de lo observado en los experimentos de degradación fotocatalítica con índigo carmín, las muestras de Sb_2S_3 mostraron una importante diferencia en su actividad fotocatalítica para degradar la molécula de naranja de metilo, como se aprecia visiblemente en la Figura 61. Todas las muestras presentaron un desempeño bueno de degradación de naranja de metilo, que en promedio fue del 97%, con excepción de las muestras N4, N6 y N8. Lo anterior puede ser asociado en primera instancia con el área superficial de la muestra, la cual como fue detallado anteriormente fue para N2 $A_{BET}=39.74 \text{ m}^2/\text{g}$ para N3 $A_{BET}=55.23 \text{ m}^2/\text{g}$. y a estas muestras se consideró con banda indirecta. Esta correlación se hace más evidente observando que las muestras con actividad fotocatalítica notablemente, por ejemplo, N4 y N6 presentaron valores de área superficial apenas de $A_{BET}=1.74 \text{ m}^2/\text{g}$ para y $A_{BET}=1.81$

m²/g |y presentaron un comportamiento de un material cristalino con banda con energía de banda directa.



Figura 61. Evolución de la apariencia física de la solución de naranja de metilo a medida que transcurre la reacción de su degradación fotocatalítica cuando fueron probadas 11 muestras de Sb₂S₃ como fotocatalizador.

En base a los resultados obtenidos de caracterización del Sb_2S_3 con los resultados fotocatalíticos obtenidos en la degradación de los colorantes índigo carmín y naranja de metilo se hizo un estudio de degradación con el semiconductor N3 Sb_2S_3 el cual presentó un mejor desempeño fotocatalítico para ver el comportamiento de la molécula de los colorantes índigo carmín con grupos funcionales carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) y dos grupos amina N-H y para el naranja de metilo $\text{N}=\text{N}$, al graficar la curva de absorbancia & longitud de onda nm.

La Figura 62 muestra el perfil de absorbancia de la molécula de índigo carmín a concentración inicial de 30 mg/l con el semiconductor N3 0.25 gr, se realizó la reacción fotocatalítica como se mencionó anteriormente y mediante el equipo de U-Vis se midió la absorbancia, observándose una disminución gradual cuando el tiempo fotocatalítica avanzó, es decir que hubo cambio de absorbancia con la muestra inicial de 30 mg/l y la muestra después del equilibrio de absorción/desorción, también se constató que se rompe el grupo cromóforo gradualmente sin formar otros compuestos coloridos.

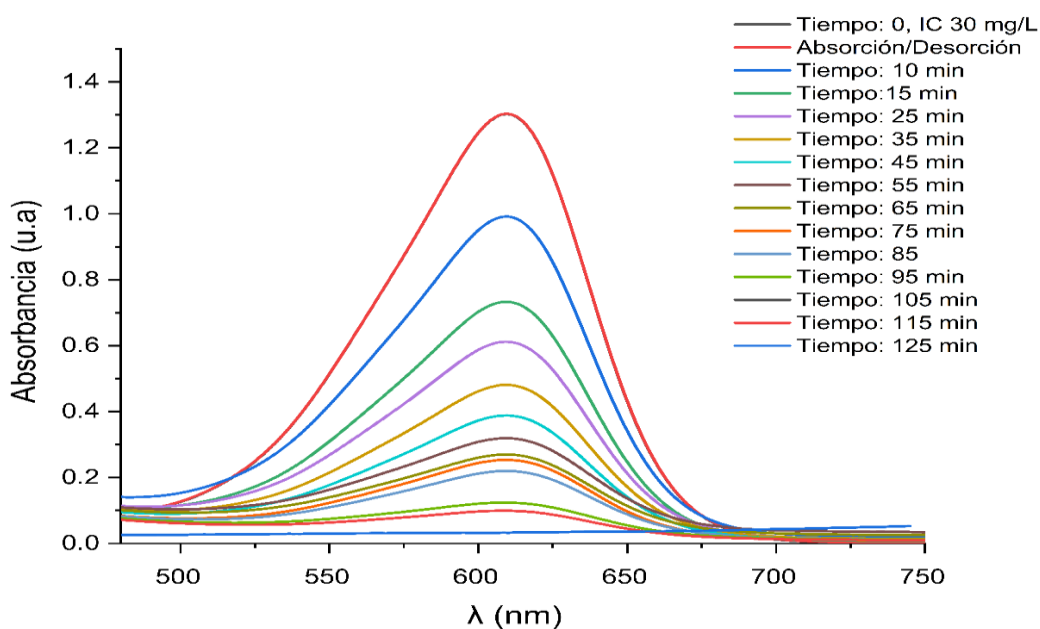


Figura 62. Evolución de la absorbancia del índigo carmín conforme la reacción fotocatalítica avanza con la muestra N3.

La Figura 63 muestra la evolución de absorción de la molécula de naranja de metilo con el semiconductor N3 0.25 gr, realizando la reacción fotocatalítica como se mencionó anteriormente y mediante UV-vis se realizó la medición de la absorbancia, con concentración inicial de 30 mg/l, se ve una disminución de absorbancia para la etapa de absorción-desorción realizado por 60 min, para el minuto 15 después de haber encendido la lámpara a 15 minutos se observó una disminución casi total de la absorbancia, para el minuto 25 la absorbancia es nula, no sugiere la formación de otro compuesto colorido, debido al rompimiento del grupo cromóforo.

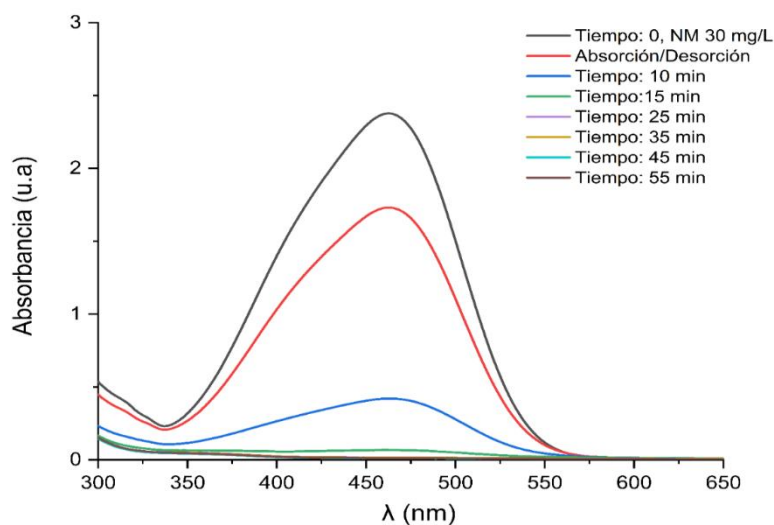


Figura 63. Evolución de la apariencia física de la solución de naranja de metilo a medida que transcurre la reacción de su degradación fotocatalítica con la muestra Sb_2S_3 N3.

Conforme a lo observado en la Figura 62 y 63 se aprecia claramente que el colorante naranja de metilo presenta una degradación mucha más rápida para el colorante índigo carmín, también se observó la obtención de producto de la degradación compuestos incoloros como es el caso del naranja de metilo que forma aminas aromáticas incoloras, en la Figura 63 Se observó que el naranja de metilo se degrada más rápido, esto se debe que el material en medio ácido se protoniza, en la Figura 61 se observó que para materiales Sb_2S_3 con banda directa se disminuye la degradación significativamente esto se debe a que la solución esta protonizada y Sb_2S_3 se encuentra cargado con cargas positiva, que es el caso de las grises, al presentar una disminución estequiométrica de S/Sb, ver Tabla 13, lo contrario de las muestras

naranjas, la cual presenta cargas negativas en la superficie al tener la relación S/Sb mayor lo que promueve una mayor interacción entre la molécula protonizada de naranja de metilo. En la figura 62 se observó una degradación mucho más lenta para el índigo carmín, debido a que la estructura es más compleja y estable al presentar enlaces C-C que son más resistentes a la degradación rápida, se observó en la figura 59 tanto el Sb₂S₃ cristalino con banda directa y el que presenta morfología cuasi esférica con banda directa, ambos degradan la molécula similarmente y de manera lenta a pesar de sus diferencias tan marcadas. Por lo que se puede concluir que para el caso del colorante índigo carmín el Sb₂S₃ amorfo y cristalino, respectivamente con comportamiento indirecto y directo presentan la propiedad de formación de radicales hidroxilos mediante la generación par electrón hueco como se muestra en la Figura 2, o la molécula de naranja de metilo es más sensible al encontrarse protonizado ya que para la solución de 250 ml de naranja de metilo y 30 mg/lit el valor de pH= 6 y para el índigo carmín es de pH=7.

Con base en lo anterior, se proponen los siguientes mecanismos de reacción:

a) Mediante un ataque directo a la molécula del índigo carmín rompiendo su enlace C=C, lo cual conduce a la formación del ácido 5-sulfónico como el principal producto aromático, esto conduce a la ruptura de la molécula y con ello la degradación del colorante, en esta ruta sólo se presenta un decremento en absorbancia considerable, sin embargo lo que se observó es que se obtiene una degradación lenta, lo que se tiene otro mecanismo en el cual se ataca al grupo sulfónico mediante los radicales *OH generados, este mecanismo es un poco más lento, por lo que es más probable que se tenga este mecanismo, ver Figura 64.

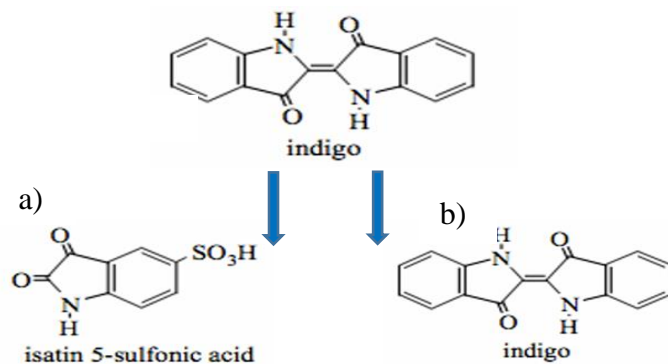


Figura 64. Mecanismos de degradación del índigo carmín: a) ataque directo al enlace C=C y b) oxidación de los dos grupos sulfónicos (NaSO₃).

b) Se observa una disminución rápida de la absorbancia, esto se debe a que se protoniza la molécula de naranja de metilo ya que se encuentra la solución como se mencionó a pH por lo que al final queda un enlace sencillo –N-N- y este se rompe mediante los radicales *OH, realizando la descomposición de la molécula de naranja de metilo mediante el radical hidroxilo, ver Figura 65.

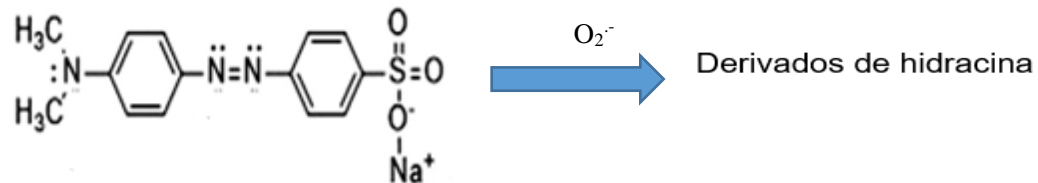


Figura 65. Mecanismo de reacción del naranja de metilo MO usando Sb_2S_3 en polvo.

La Tabla 13 correlaciona las propiedades optoelectrónicas, morfológicas, químicas y fotocatalíticas que presentaron los semiconductores Sb_2S_3 N1-N11, se realizó, en donde se muestra su tamaño de partícula, color, valor de banda prohibida, y porcentajes de degradación para los colorantes orgánicos; índigo carmín y naranja de metilo, para los semiconductores Sb_2S_3 N1-N1, en la cual se observó que las muestras que presentaron un mejor desempeño a la degradación tanto para el índigo carmín y naranja de metilo fueron las muestras N2 y N3. Además se puede observar que las muestras que presentaron mejor desempeño fotocatalítico son las muestras con banda prohibida 1,6 Ev, es decir más angosta que la banda prohibida de las otras muestras con banda prohibida de 2.0 Ev, esto impactando directamente en la degradación del colorante ya que se conoce que Sb_2S_3 con banda prohibida de 1.6 puede tener presente sitios de recombinación, el par de electron hueco, debido a que presenta sitios activos de reconfiguración, y además presenta mayor deformación en la superficie ya que al perder azufre deja espacios vacíos.

Tabla 13. Propiedades fisicoquímicas de las muestras de Sb_2S_3 sintetizadas mediante el diseño experimental.

Muestra	Tamaño de partícula (micras)		Color	Energía de banda prohibida E_g	Relación atómica S/Sb	% Degradación Naranja de metilo a 95 min	% Degradación Índigo carmín a 95 min
N1	NA	NA	roja	1.98	1.32	97	87
N2	1.6	0.21	naranja oscuro	1.96	1.37	98	93
N3	2.2	0.6	naranja oscuro	1.94	1.3	97	93
N4	6.8	1.0	gris	1.64	1.25	21	90
N5	NA	NA	naranja oscuro	1.96	1.00	97	90
N6	9.3	1.85	gris	1.61	1.22	31	91
N7	NA	NA	roja	2.01	1.34	97	88
N8	3.26	0.66	negra gris	1.56	1.28	14	92
N9	NA	NA	naranja oscuro	2.00	1.38	97	92
N10	NA	NA	naranja oscuro	1.99	1.39	97	92
N11	NA	NA	naranja oscuro	2.01	1.38	97	92

NA= No aplica

En términos generales, aparte de lo observado en el área superficial de las muestras, una disminución en la actividad fotocatalítica para la degradación de naranja de metilo fue más marcada para las muestras N4, N6 y N8 (de color gris) con energía de energía de banda prohibida alrededor de 1.6 eV, lo cual representa una energía de banda más angosta que las muestras de color naranja ubicada en un intervalo 1.95-2.0 eV. Asimismo, las muestras de coloración gris también presentaron una relación más baja S/Sb con respecto a las de color naranja. La pérdida de azufre en estas muestras se puede asociar por la temperatura de síntesis, lo que genera defectos en la superficie del Sb_2S_3 , tales como vacancias de azufre. Estas deficiencias pueden inducir defectos profundos, debido a que los defectos actúan como

centro de recombinación de cargas [33, 64-65], con la consecuente supresión del proceso fotocatalítico.

3.8. Uso de agentes químicos secuestrantes de radicales libres

De manera representativa se eligieron las muestras de Sb_2S_3 identificadas como N2, N3 y N4 para utilizarlas como fotocatalizador en la degradación de índigo carmín y naranja de metilo en presencia de especies químicas que actúan como secuestrantes de radicales libres, lo anterior para saber hasta cierto punto el mecanismo de reacción si se está realizando la degradación de los colorantes mediante la oxidación y reducción por los huecos o electrones presentes en el sistema del semiconductor. La Figura 66 muestra la evolución de la concentración del colorante orgánico en función del tiempo de irradiación con la lámpara en presencia de KI secuestrante de huecos (h^+), *p*-benzoquinona de radicales superóxido (O_2^-) y 2-propanol de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), en cada caso. Como se observa en la Figura 66, el efecto de la adición al medio de reacción de *p*-benzoquinona condujo a una reducción considerable de la degradación del colorante naranja de metilo, lo que manifiesta el hecho de que el mecanismo de degradación fotocatalítica ocurre preponderantemente por la acción del radical superóxido.

Un comportamiento similar fue observado cuando se realizaron experimentos de degradación fotocatalítica de índigo carmín. La Figura 66 muestra el comportamiento de la evolución de su degradación fotocatalítica con un notable decaimiento de la actividad de Sb_2S_3 en presencia del agente secuestrante de los radicales superóxido, característico de los semiconductores tipo n. Aunque existen diferencias observadas en las propiedades estructurales y ópticas entre las muestras de Sb_2S_3 sintetizado mediante el diseño de experimentos, el efecto de la adición de los agentes secuestrantes reveló en todos los casos la participación preponderante del radical superóxido.

Una mayor participación de los huecos generados fue observada en los experimentos de la muestra N4, lo que se pudo detectar a partir de los resultados de los experimentos

realizados con KI en el colorante índigo carmín, en donde el KI es secuestrante de h^+ , característico de un semiconductor tipo p, lo cual podría asociarse al distinto tipo de comportamiento del semiconductor como fue descrito.

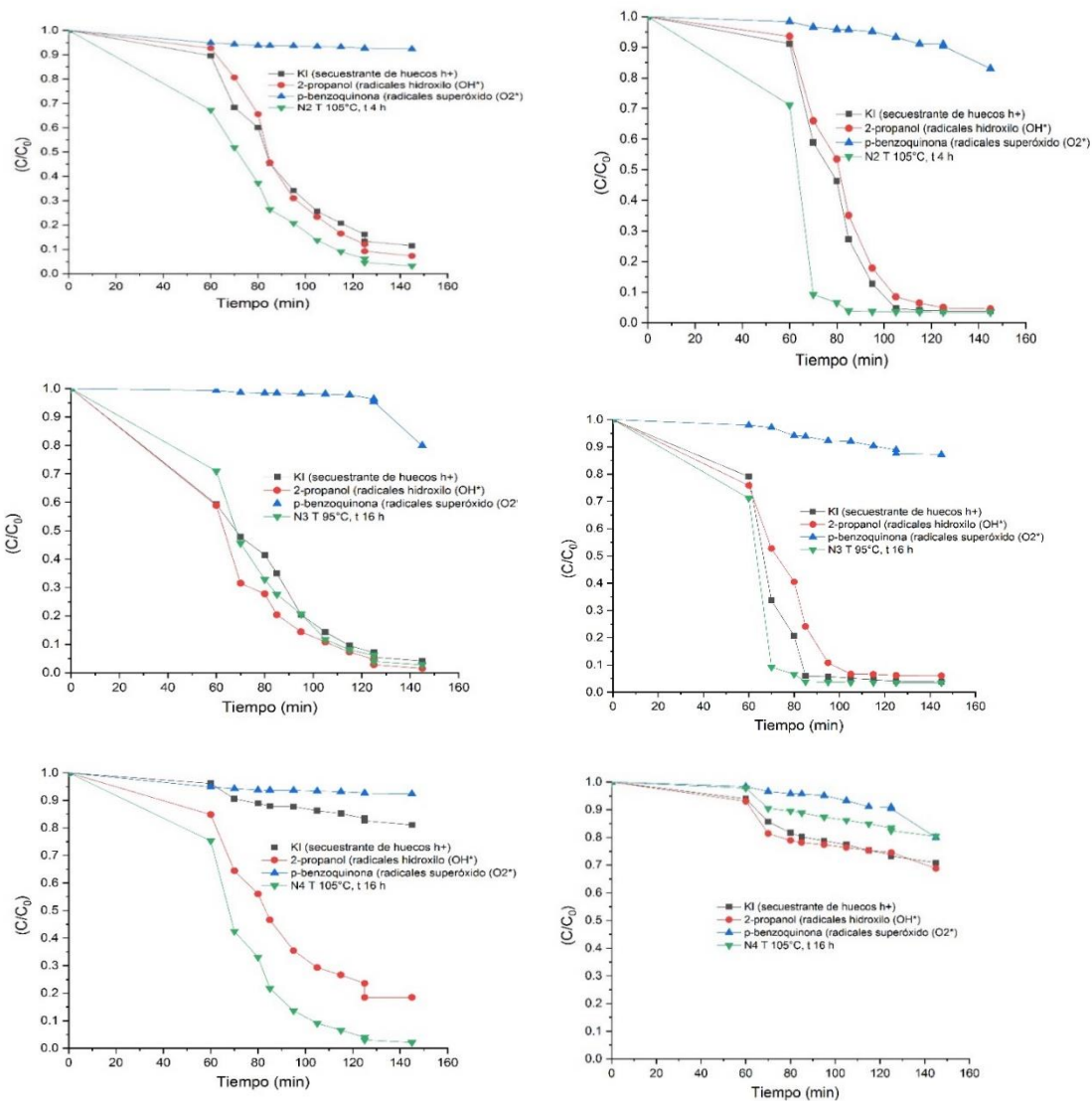


Figura 66. Efecto de agentes químicos secuestrantes de radicales libres en la degradación fotocatalítica de índigo carmín en la columna de la izquierda y la derecha naranja de metilo en presencia de Sb_2S_3 , (N2, N3 y N4), como fotocatalizador.

3.9. Estabilidad de Sb_2S_3

La estabilidad del semiconductor Sb_2S_3 ante procesos de fotocorrosión fue evaluada mediante 5 ciclos fotocatalíticos sucesivos en la degradación de naranja de metilo para las muestras N2 y N3. Como se observa en las Figuras 67 y 68, existe una disminución en la actividad fotocatalítica del material en su segundo uso, situación que se manifiesta de manera más importante para sus subsecuentes usos. Esto se debe a que el material presenta fotocorrosión, de hecho, la literatura hace mención de que los calcogenuros presentan migración del grupo halógeno, en este caso es el azufre, hasta llegar a oxidarse [43].

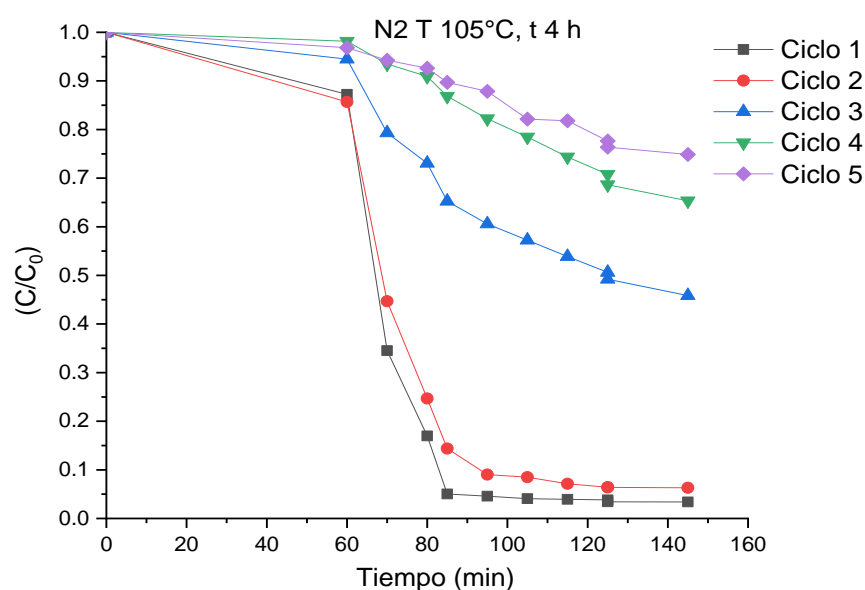


Figura 67. Ciclos fotocatalíticos reutilizando el fotocatalizador Sb_2S_3 (N2) en la degradación fotocatalítica de naranja de metilo.

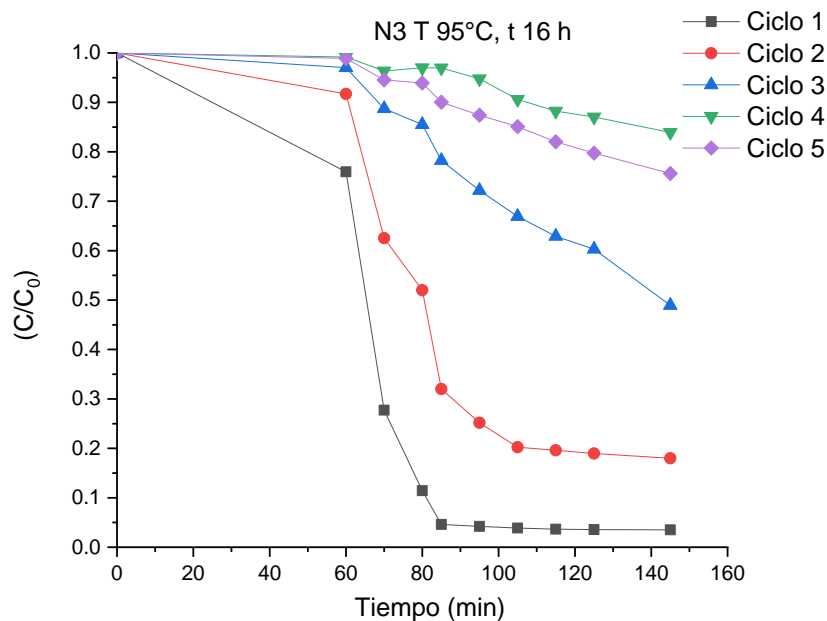


Figura 68. Ciclos fotocatalíticos reutilizando el fotocatalizador Sb_2S_3 (N3) en la degradación fotocatalítica de naranja de metilo

La estabilidad del semiconductor Sb_2S_3 fue igualmente revisada en la degradación de índigo carmín. Se realizaron 5 ciclos fotocatalíticos reutilizando el material fotocatalizador con la muestra identificada como N2. Como se observa en la Figura 69, para el caso del colorante índigo carmín el material no presentó fotocorrosión excesiva como sucedió con el naranja de metilo.

Para la muestra N2 se ve afectado de manera significativa después del segundo ciclo para realizar el tercer ciclo en donde se reduce el porcentaje de degradación en la etapa de equilibrio de adsorción/desorción para el colorante índigo carmín y naranja de metilo, observándose mayor afectación para el naranja de metilo, esto puede deberse a que el naranja de metilo se degrada más rápido que el índigo carmín como se comentaba anteriormente ya que la solución de pH del naranja de metilo a 30 mg/L es de $pH=6$ y para el índigo carmín es de $pH=7$. Un estudio posterior se realizó la medición de elementos químicos en la

superficie después de estar expuesta la muestra N2 en el colorante naranja de metilo se observó un incremento de contenido de carbono en la superficie el semiconductor ver Figura 71. Por lo que se deduce que se incrusta la molécula del colorante en el semiconductor, lo que puede estar afectando la superficie activa para realizar la degradación, además, después de estar expuesto hasta el ciclo 5 se obtiene una fotocorrosión del semiconductor. Cabe mencionar que ambos colorantes son considerados colorantes aniónicos, con peso molecular de naranja de metilo 327.34 g/mol y para el índigo carmín 466.36 g/mol.

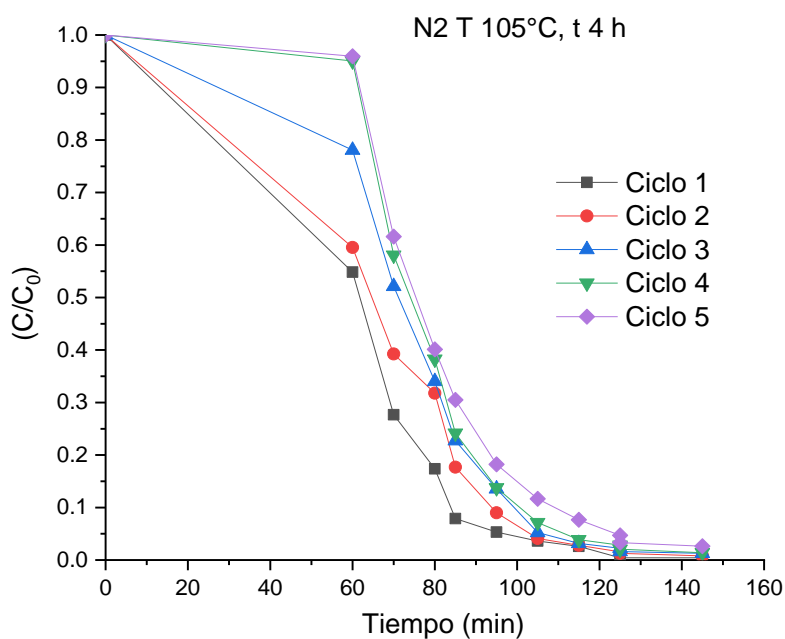


Figura 69. Ciclos fotocatalíticos reutilizando el fotocatalizador Sb_2S_3 (N_2) en la degradación fotocatalítica de índigo carmín.

3.10 Análisis de fotocorrosión del semiconductor Sb_2S_3

Para revisar a detalle el descenso en la actividad fotocatalítica Sb_2S_3 ante sucesivos ciclos de uso, se realizaron experimentos con ambos colorantes orgánicos de naranja de metilo e índigo carmín con concentración inicial de 100 mg/L y con un largo tiempo de reacción de 96 h utilizando las muestras N2 y N3 y 0.25 mg de fotocatalizador en cada caso. Del seguimiento de la reacción se observó que la muestra N2 cambió de color naranja a blanco luego de 24 h, este mismo fenómeno se observó en la muestra N3 en 48 h en la reacción de degradación de índigo carmín.

De la misma forma se observó algo similar con el colorante naranja de metilo, las muestras N2 y N3 de Sb_2S_3 fueron utilizadas como fotocatalizador durante largos tiempos de reacción en la degradación de naranja de metilo, el cambio de coloración del semiconductor de naranja a blanco ocurrió luego de 48 h.

Una situación similar fue observada en el análisis de la muestra N3 luego del proceso de degradación fotocatalítica de naranja de metilo a 24 y 96 h. Como se observa en la Figura 69, tiempos largos de reacción contribuyeron a una mayor cantidad de oxígeno en la superficie del fotocatalizador y la desaparición de azufre, esto se confirmó mediante un estudio mediante EDS en la superficie para la muestra N2 y N3 como se muestra en la Figura 71 y 72 se observó una disminución de la concentración de azufre después la degradación de los colorantes índigo carmín y naranja de metilo. La concentración de oxígeno aumentó para las muestra N3 ver Figura 73 al estar el Sb_2S_3 en degradación del índigo carmín y naranja de metilo.

Apariencia física del precipitado del semiconductor Sb_2S_3 , N2, N3, durante la evolución para el colorante índigo carmín

Apariencia física del precipitado del semiconductor Sb_2S_3 , N2, N3, durante la evolución para el colorante naranja de metilo.

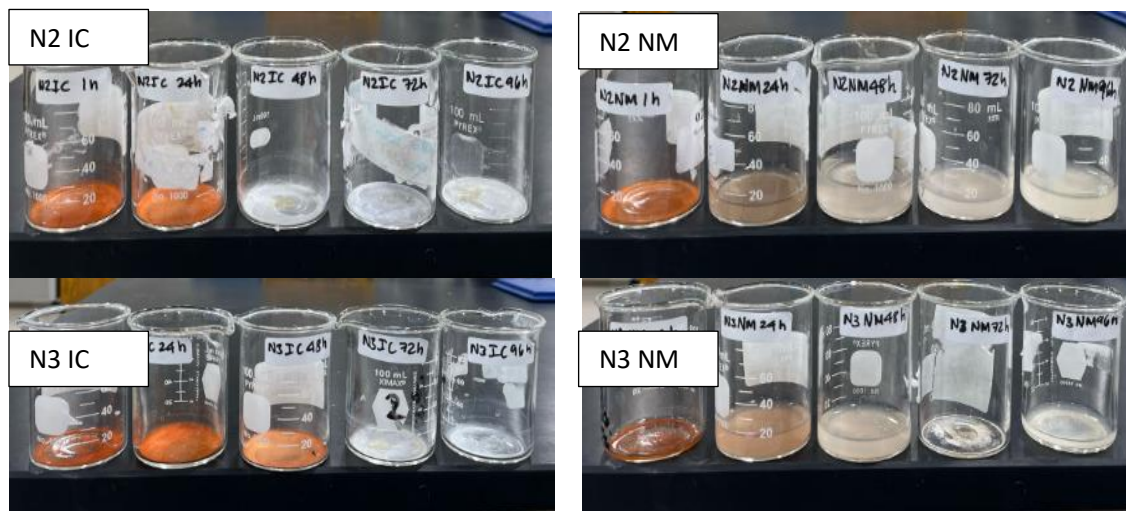


Figura 70. Evolución del aspecto físico de muestras de Sb_2S_3 empleadas como fotocatalizador en la degradación fotocatalítica de índigo carmín y naranja de metilo a 24 h y 96 h.

Las muestras utilizadas como fotocatalizador con tiempos de reacción de 24 y 96 h fueron analizadas por EDS transcurridos estos tiempos de reacción. Para la muestra N2, en la degradación de índigo carmín, se detectó la presencia de oxígeno luego de 24 h, y además se observó un incremento a 96 h, lo contrario sucede con la cantidad de azufre, la cual disminuyó, como se muestra en la Figura 71. Para el caso de la muestra N2, pero ahora en la reacción de degradación de naranja de metilo, se presentó un comportamiento similar al del colorante índigo carmín, también se observó un incremento en la cantidad de carbono para 24 h a 96 h, lo que muestra que se tiene una incrustación de la molécula del colorante, el porcentaje de antimonio en la muestra N2 exhibió una baja concentración.

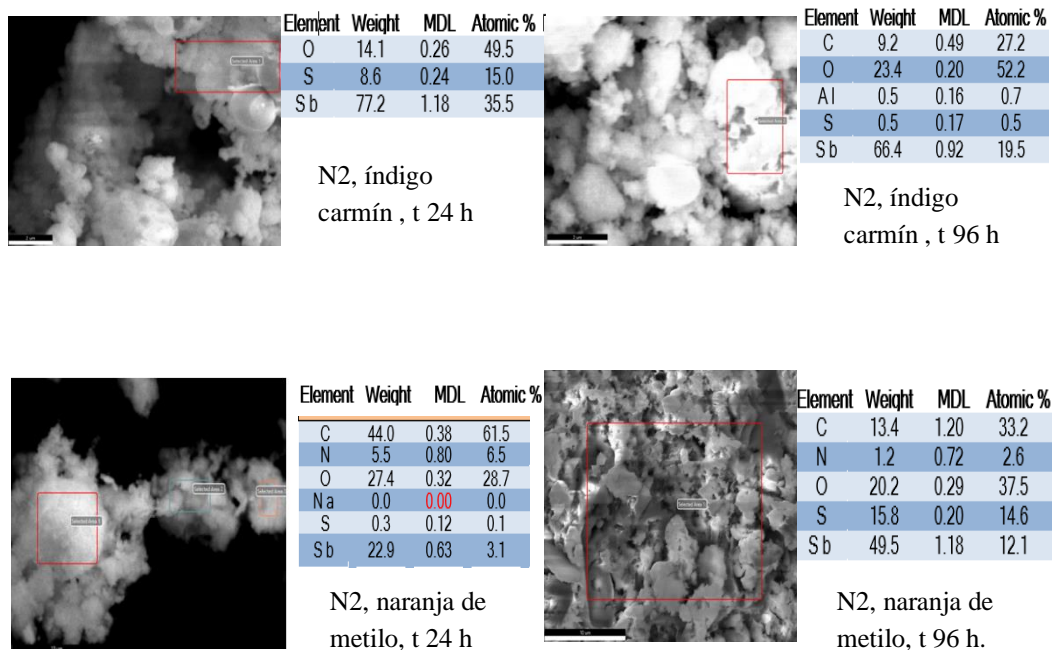


Figura 71. Análisis por EDS de muestra de Sb_2S_3 (N2) utilizada como fotocatalizador en la degradación de índigo carmín y naranja de metilo a 24 h y 96 h.

Para la muestra N3, en la degradación de índigo carmín, se detectó la presencia de oxígeno luego de 24 h, y además se observó un incremento en este a 96 h, lo contrario sucede con la cantidad de azufre, el cual disminuye y también para la concentración de antimonio, como se muestra en la Figura 72. Para el caso de la muestra N3 pero ahora en la reacción de degradación de naranja de metilo, se presentó un comportamiento similar al del colorante índigo carmín pero no se observó un aumento significativo en la concentración de carbono, y la concentración de antimonio fue muy similar a 24 h y 96 h.

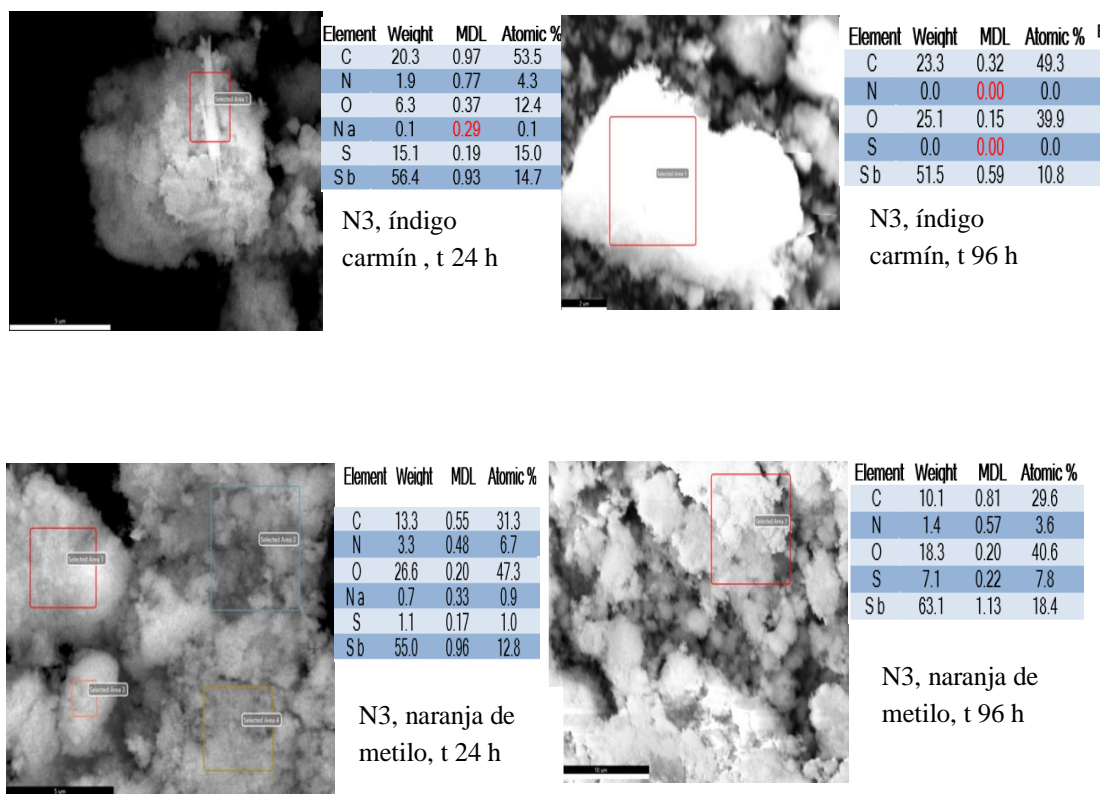


Figura 72. Análisis por EDS de muestra de Sb_2S_3 (N3) utilizada como fotocatalizador en la degradación de índigo carmín y naranja de metilo a 24 h y 96 h.

Para validar la posible formación de alguna fase cristalina por oxidación de Sb_2S_3 , se realizó difracción de rayos-X para las muestras N2 y N3 después de haber sido utilizadas como fotocatalizador por 96 h en la reacción de degradación de índigo carmín y naranja de metilo. La Figura 73 muestra el patrón de difracción de rayos-X para la muestra N2 después de 96 h de reacción en la degradación de índigo carmín. De acuerdo con la base de datos ICDD, se detectaron picos de difracción asociados al Sb_2O_3 (ICDD N° 5-534) asociados a los planos cristalinos (111), (222), (400) y (731). Los resultados de la muestra N2 utilizada en la degradación de naranja de metilo también evidenciaron la formación de Sb_2O_3 como se muestra en la Figura 74, identificándose la presencia de los picos de difracción de los planos (111), (222), (331), (711). Estos resultados corroboran lo observado mediante EDS donde se detectó pérdida de azufre.

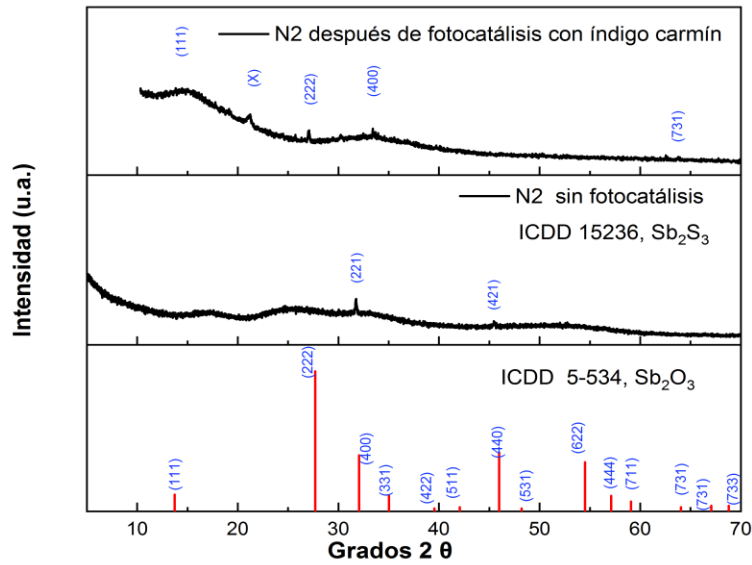


Figura 73. Patrón de difracción de rayos-X de una muestra de Sb_2S_3 (N2) antes y después de ser utilizada como fotocatalizador en la degradación de índigo carmín.

a

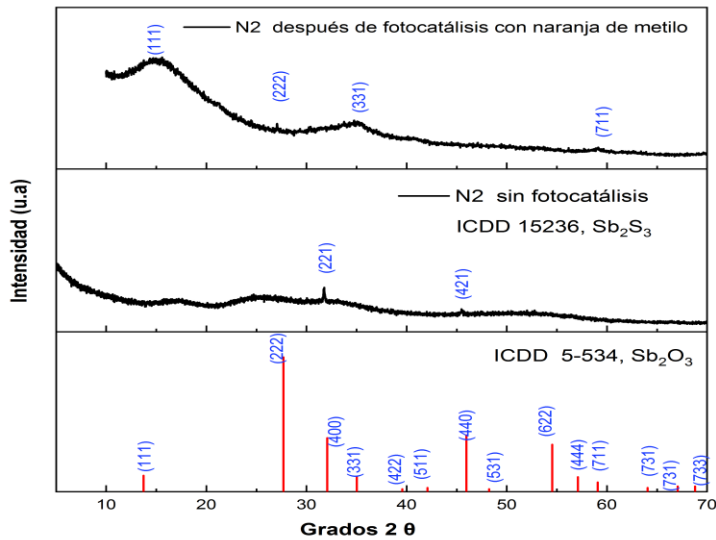


Figura 74. Patrón de difracción de rayos-X de una muestra de Sb_2S_3 (N2) antes y después de ser utilizada como fotocatalizador en la degradación de naranja de metilo.

La Figura 75 muestra el patrón de difracción de rayos-X para las muestras N3 después de 96 h de reacción en la degradación de índigo carmín, en el cual se observa igualmente la formación de la fase Sb_2O_3 de acuerdo con las líneas de difracción reportadas (ICDD N° 5-534) asociadas a los planos (222), (400) y (444).

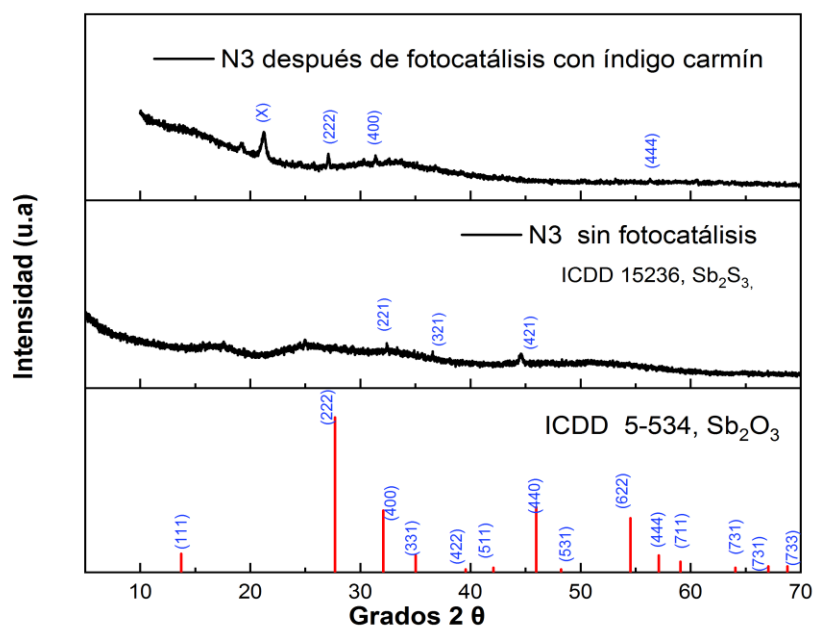


Figura 75. Patrón de difracción de rayos-X de una muestra de Sb_2S_3 (N3) antes y después de ser utilizada como fotocatalizador en la degradación de índigo carmín.

Una situación similar fue observada también a partir del análisis de difracción de rayos-X de la muestra N3 luego de ser utilizada como fotocatalizador en la degradación de naranja de metilo luego de 96 h. La formación de Sb_2O_3 fue determinada a través de los picos de difracción asociados a los planos cristalinos (111), (222), (331) y (711) del óxido de antimonio, ver Figura 76.

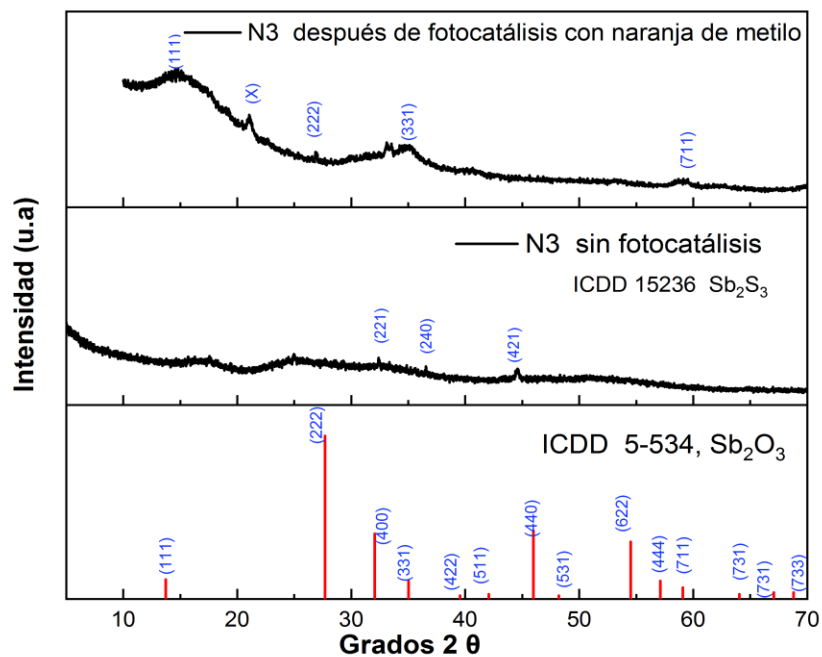


Figura 76. Patrón de difracción de rayos-X de una muestra de Sb_2S_3 (N3) antes y después de ser utilizada como fotocatalizador en la degradación de naranja de metilo.

3.11. Análisis del diseño de experimentos

Se realizó el análisis del diseño de experimentos con los resultados obtenidos de la actividad fotocatalítica de índigo carmín y naranja de metilo como lo muestra la Figura 78. Los datos obtenidos se analizaron haciendo una regresión para el ajuste de los valores al modelo, obteniéndose valores de coeficiente de correlación $R^2 = 0.9747$ para los experimentos con índigo carmín y de $R^2 = 0.936$ para naranja de metilo. Se hizo el análisis de varianza (ANOVA) con el programa MODDE, revisando el primer criterio comparación de varianzas y desviación estándar para confirmar si los valores se ajustan al modelo calculado, uno de los criterios es que el valor de $p < 0.05$ y el segundo criterio P se considera aceptable cuando el valor es arriba de 0.05. en dado caso que alguno de estos criterios no se cumplan, se hace lo que se muestra continuación. Los valores obtenidos para los experimentos con índigo carmín fueron de $p = 0.001$ y $P = 0.024$, no cumpliendo el criterio anterior mencionado, mientras que para el naranja de metilo $p = 0.005$ y $P = 0.0$, no cumpliendo con el criterio, ver Figura 78.

Para mejorar los valores de los índices de ajuste del modelo P, se realizó la exclusión de puntos más lejanos de la recta de acuerdo con la Figura 79. Para el índigo carmín se excluyeron las corridas N6 y N7, para el naranja de metilo las N4 y N8, y se realizó el análisis de coeficiente de correlación R, en donde se observó una mejora con valores de $R = 0.99$ para índigo carmín y 0.96 para los experimentos con naranja de metilo. Se llevó a cabo el análisis ANOVA de nuevo y se observó una mejora en los resultados obtenidos de p y P para cumplir con los criterios en los experimentos con índigo carmín de $p = 0$ y $P = 0.715$, sin embargo, para el caso del naranja de metilo no se alcanzó el criterio ya que el valor de p = es de 0 y el valor de $P = 0.0$, ver Figura 79.

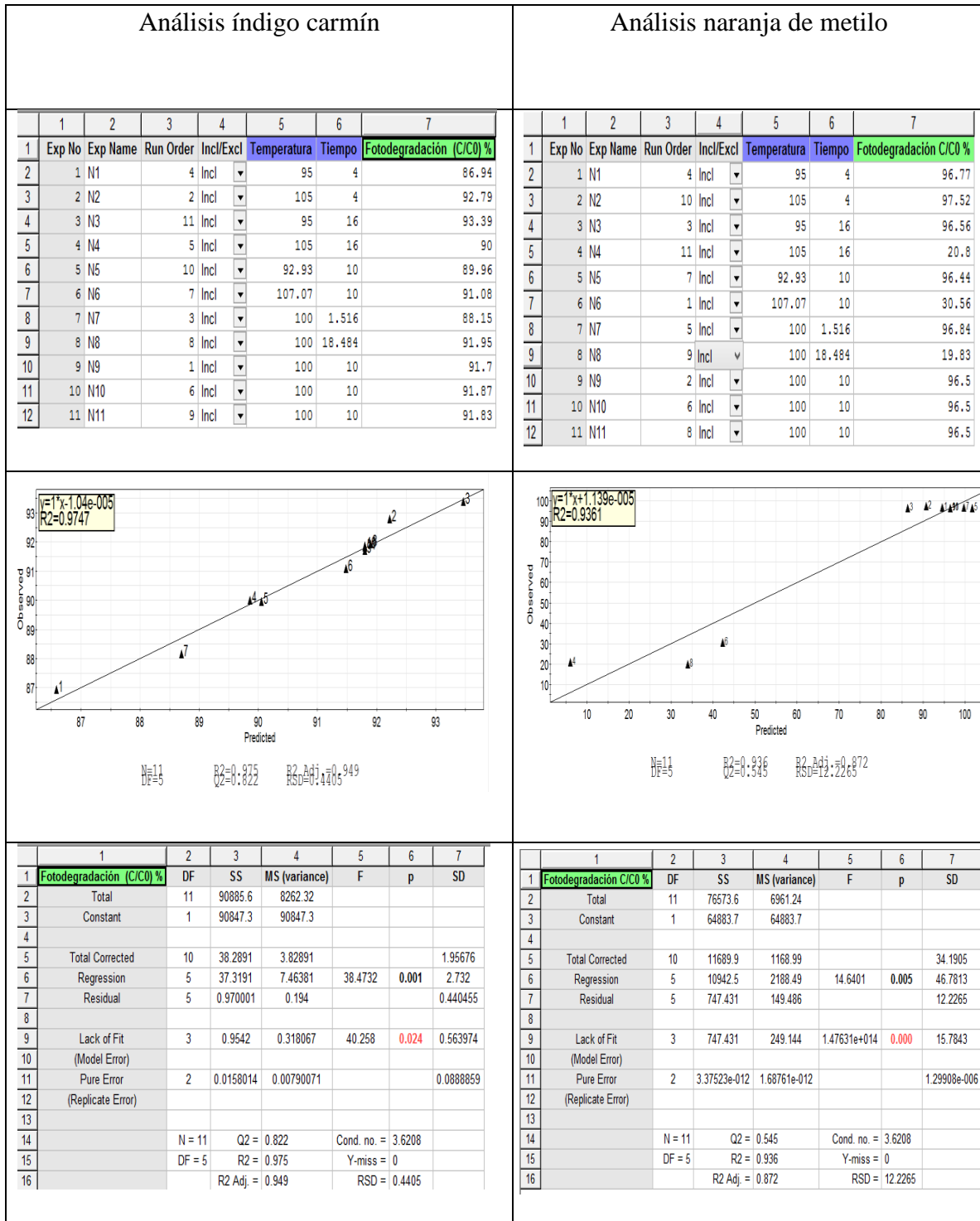


Figura 77. Análisis de diseño de experimentos N1-N11.

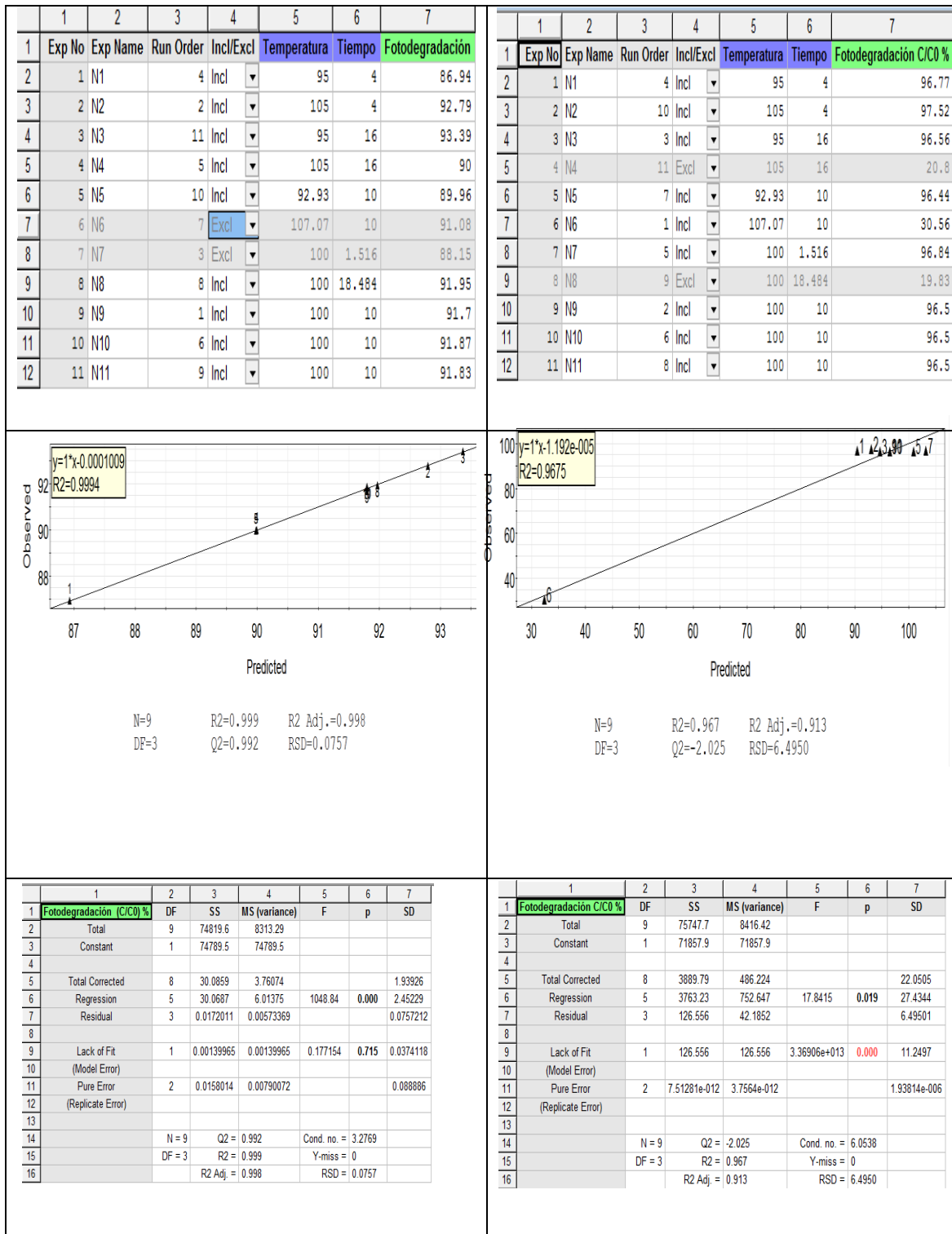


Figura 78. Optimización de valores de p y P del diseño de experimentos N1-N11.

La superficie respuesta para el diseño de experimentos en la degradación de ambos colorantes es mostrada en la Figura 80. Se observó que se obtiene mayor fotodegradación para el índigo carmín con los parámetros de síntesis de Sb_2S_3 con temperatura en el rango de 95-98°C y tiempo de 14-16 horas, y con el rango de temperatura de 104°-105°C y tiempo de síntesis de 4-5 horas para el naranja de metilo. Para el caso del naranja de metilo se observa una zona roja de mayor tamaño con rango amplio de temperatura y tiempo de síntesis para obtener un mayor efecto de decoloración del naranja de metilo. La gráficas de iteración se realizaron para observar donde se obtiene la intersección el cual en los casos observados la intersección en donde se obtiene un porcentaje de 91% de decoloración del índigo carmín a temperatura de 102°C con tiempo largo y tiempo corto y para el naranja de metilo se obtiene el 95% de decoloración a temperatura de 95°C para tiempo largo y corto.

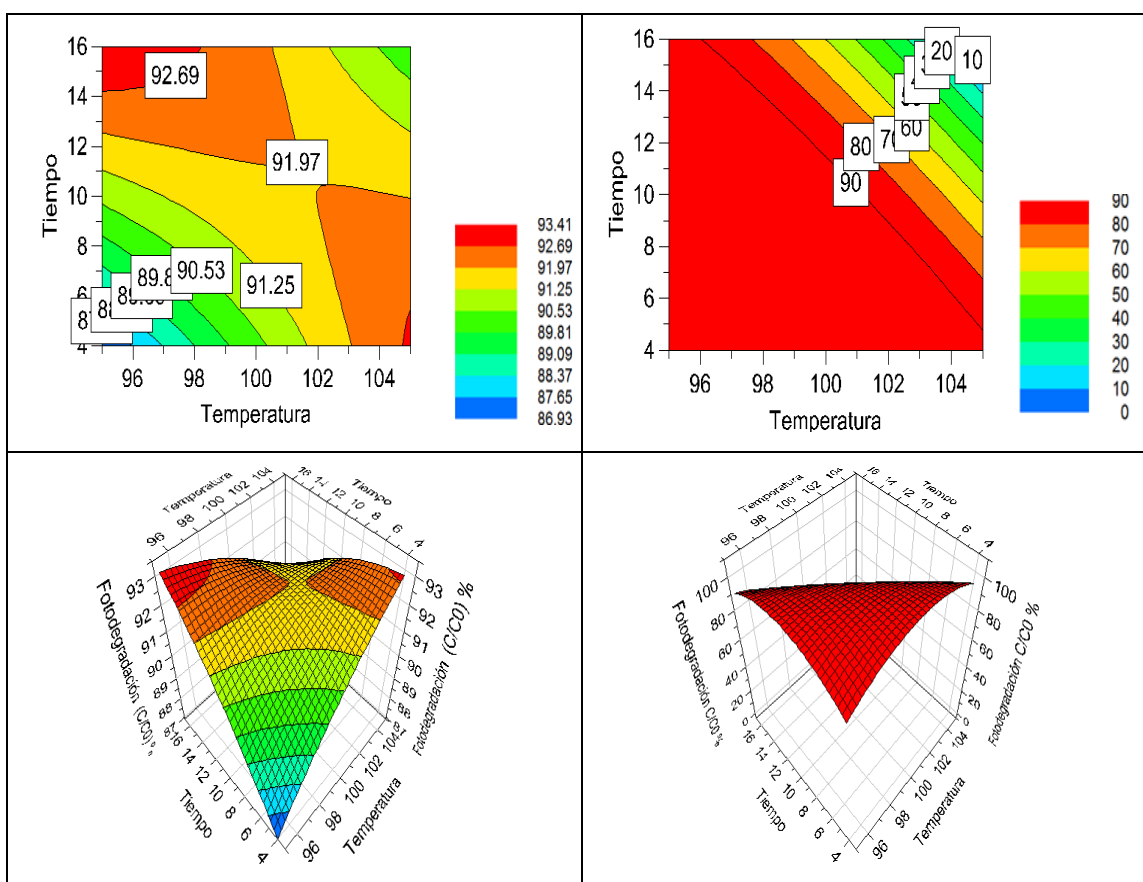


Figura 79. Gráficas para la superficie de respuesta para el colorante índigo carmín a la izquierda y naranja de metilo a la derecha para las 11 muestras de Sb_2S_3 (N1-N11).

Para obtener el polinomio del diseño de experimento se obtuvieron los valores de los coeficientes que se observan en la Figura 81. Para determinar si algún coeficiente se puede evitar las gráficas con rango deben pasar o cruzar por el eje x en origen, es decir, con valor en el eje y de 0. En el caso del índigo carmín no se puede eliminar ningún coeficiente, pero para el naranja de metilo el coeficiente de la iteración tiempo, tiempo se puede eliminar. Con los valores anteriores se obtuvo el polinomio para el índigo carmín:

$$Y = 91.8 + 0.6216 (\text{temperatura}) + 0.90(\text{tiempo}) - 0.4713 (\text{temperatura} * \text{temperatura}) - 0.558 (\text{tiempo} * \text{tiempo}) - 2.31 (\text{temperatura} * \text{tiempo}),$$

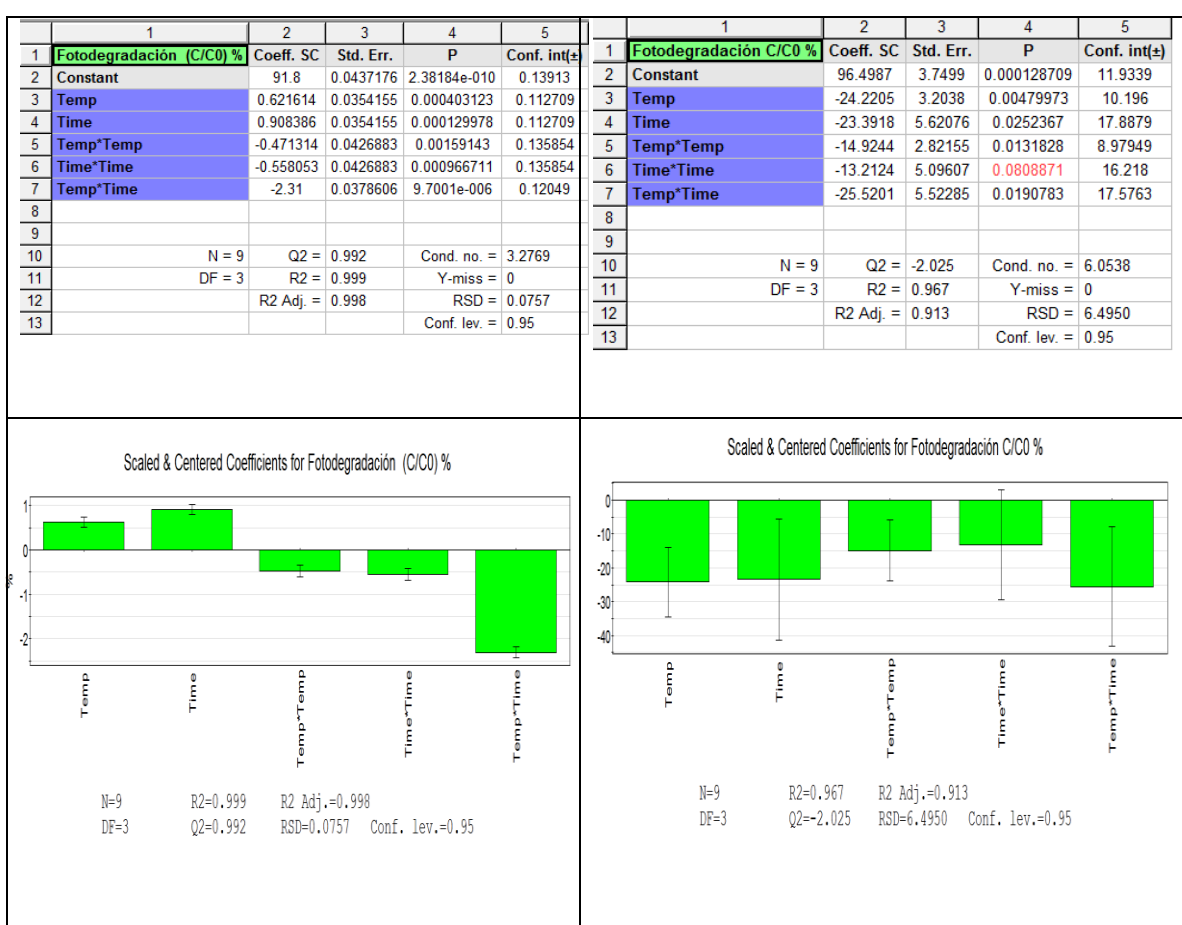


Figura 80. Obtención de coeficientes del polinomio del diseño de experimentos para la degradación de índigo carmín.

4. Conclusiones

Se diseñó una ruta de síntesis para obtener el semiconductor Sb_2S_3 por coprecipitación. Se utilizaron como precursores de partida el Sb_2Cl_3 y Na_2S utilizando etilenglicol como medio de reacción. El análisis de las variables experimentales para la síntesis del semiconductor estableció el efecto de la temperatura y del tiempo de reacción para determinar las propiedades físicas de Sb_2S_3 . El material fue probado como fotocatalizador en la reacción de degradación de índigo carmín y naranja de metilo en medio acuoso.

Para las muestras de Sb_2S_3 sintetizadas a condiciones descritas en la etapa 1 de la Figura 6, se observó que las muestras sintetizadas a menor tiempo y temperatura de color naranja presentaron un mejor desempeño en la degradación de la molécula de índigo carmín de 86% en comparación de las muestras grises con 57 %, ambas familias de muestras presentaron cierta textura cristalográfica, mediante difracción de rayos X se observó que las muestras naranjas presentaban baja cristalinidad y en algunas zonas del espectro de difracción áreas sin difracción, mientras que las muestras grises presentaron mayor difracción y una orientación de plano preferencial (110), el cual presenta la mayor distancia interplanar en la celda cristalina de Sb_2S_3 con distancia de 1.94 nm, mediante análisis de SEM se determinó el tamaño de partícula de micro barras, las muestras naranjas presentaron menor tamaño de con longitud promedio de 7.6 μm y ancho 1.6 μm con material cuasi esférico, mientras que las muestras grises presentaron mayor tamaño de partícula de microbarras con rango de longitud promedio de 8.5 y ancho de 1.5 μm sin presencia de material cuasi esférico, mediante EDS y XPS se obtuvo valores de relación atómica observándose que las muestras grises presentan relación atómica promedio más bajas S/Sb 1.033, que las muestras naranjas 1.28, esta disminución es causada debido a que el azufre se desprende de la red por las condiciones de síntesis de mayor temperatura y mayor tiempo de síntesis, afecta la relación atómica, al tener una menor relación se concluye que se tiene mayor número de cargas positivas en la superficie el semiconductor, mediante DRS se obtuvo el límite de absorción, para las muestras naranjas se presentó un límite de absorción de 650 nm, con banda prohibida de 2.2 eV, el cual corresponde al comportamiento de un semiconductor indirecto amorfo o isotrópico, las muestras grises presentaron límite de absorción de 800 nm, con energía de

banda prohibida de 1.7 eV, con un comportamiento de semiconductor de banda prohibida directa con cristalinidad definida, lo que genera sitios de recombinación, afectando los electrones generados en la banda de valencia, evitando que los electrones pasen de la banda de valencia a la de conducción, esto hace que disminuya la actividad fotocatalítica, afectando la velocidad de degradación del colorante índigo carmín, la muestra que prento desempeño fotocatalítico fue a condiciones de T 105°C y 4 horas con 89% de degradación.

Los resultados fotocatalíticos de las muestras Sb_2S_3 sintetizadas en el diseño de experimentos N1-N11, muestran que las muestras naranjas (N1, N2, N3, N5, N7, N9, N10, N11) presentaron mayor degradación para los colorantes índigo carmín y naranja de metilo con valores de 92 % y 97% respectivamente, las muestras grises presentaron (N4, N6 y N8) 91% y 22%. La muestra que presento mejor desempeño fue la muestra N3 con condiciones de síntesis de T 95°C, tiempos de 16 horas, con índigo carmín presento 93% de degradación y para el naranja de metilo de 97%, está presento una mayor área superficial la cual se obtuvo mediante BET con valor de 55.23 m²/gr que la muestras naranja N2 (39.74 m²/g) o las muestras grises N4 (1.74 m²/gr) y N6 (1.81 m²/gr) por lo que a menor tamaño de partícula se obtiene mayor área superficial y con esto una mejor área de contando. Los resultados de DRS de las as muestras naranjas presentaron límite de absorción de 625 nm, con característica amorfa, para las muestras grises presentaron un límite de absorción a 760 nm con características a los materiales cristalinos, algo similar a los de la etapa 1 pero más marcado los límites de absorción para las muestras amorfas naranjas, esto se confirmó mediante SEM al ver la morfología de la muestras naranjas presentar material cuasi esférico, sin obtención de microbarras, además de que por difracción de rayos X estas presentaron una casi nula difracción, mismo que se confirmó mediante STEM que las muestras naranja N2, N1 y N10 no presentaban ordenamiento atómico por lo que se realizó la medición de XPS en la muestra N2, la cual se confirmó que el antimonio presentaba un estado de oxidación de Sb^{+3} correspondiente al sulfuro de antimonio Sb_2S_3 , por lo que se pudo deducir que la muestra N2 naranja es completamente amorfa, pertenece al sulfuro de antimonio y presenta actividad fotocatalítica similar a la muestra N3 con difracción en los planos: (320), (411), (060) y (460) mediante STEM y mediante DRX los planos (130) (321) y (440). Las muestras grises presentaron desempeño bajo ante el colorante naranja de metilo, mismo comportamiento a las muestras grises descritos en la Tabla 8.

Los resultados de las gráficas para la superficie de respuesta para el análisis de diseño de experimentos mediante el programa Modde, muestran que el rango óptimo para obtener un mayor porcentaje de degradación de la molécula índigo carmín a un rango de temperatura de 95-98°C grados a 16 horas de síntesis se obtiene el mayor desempeño de degradación y a la Temperatura de 105°C un rango de tiempo de 4-6 horas. Para el caso del naranja de metilo el rango es más amplio para la temperatura de 105° h, hasta el tiempo de 7 horas, a 100°C hasta el tiempo de 10 horas, básicamente todo el material amorfo tendrá una elevada degradación.

Una de las ventajas de utilizar fotocatalisis heterogénea es por la factibilidad de usar varias veces el semiconductor lo cual no sucede con los métodos químicos, sin embargo, se observó que el semiconductor Sb_2S_3 N2 presenta estabilidad hasta el segundo ciclo con la molécula índigo carmín y para molécula de naranja de metilo también, con concentraciones iniciales de 30 mg/L, a concentraciones de 100 mg/L se presenta fotocorrosión el Sb_2S_3 formándose el óxido de antimonio Sb_2O_3 .

Mediante agentes secuestrantes se confirmó que el mecanismo predominante de las muestras naranjas y oscuras es por formación de iones O_2^- , lo cual le da un carácter de semiconductor tipo n.

No se obtuvo un modelo matemático preciso para la descomposición del índigo carmín debido a que las propiedades optoelectrónicas y fotocatalíticas cambian drásticamente con las variables controladas de tiempo y temperatura porque el material se considera que tiene textura cristalográfica.

Recomendaciones de trabajo futuro:

- Utilizar solventes orgánicos para la síntesis como aceite de oliva o coco.
- Realizar la síntesis por medio de hidrotermal controlando la presión.
- Sintetizar por coprecipitación el $SbSe_3$ o Sb_2S_2Se .

5.- Bibliografía

- [1] F. Wibaux. Riesgo Inminente de una crisis mundial del agua (UNESCO/ONU Agua). . (2023).
- [2] WHO, 1 in 3 People Globally Do Not Have Access to Safe Drinking Water– UNICEF, WHO, World Health Organization, <https://www.who.int/news/item/18-06-2019-1-in-3-people-globally-do-not-have-access-to-safe-drinking-water-unicef-who>. (2019)
- [3] Grand View Research, (rep.). Dyes and pigments industry data book, Retrieved May 2024, from, <https://www.grandviewresearch.com/sector-report/dyes-pigments-industry-data-book>, (2023).
- [4] Beydill MI, Matthews RD, Pavlostathis SG. Decolorization of a reactive copper phthalocyanine dye under methanogenic conditions. *Water Sci Technol.* (2001). Vol. 43. 333-340.
- [5] T. Robinson. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative Bioresource Technology. (2001). Vol. 77. 247-255.
- [6] EPA. Enviroments and Contaminants-Drinking Water Contaminants [.https://www.epa.gov/americaschildrenenvironment/environments-and-contaminants-drinking-water-contaminants](https://www.epa.gov/americaschildrenenvironment/environments-and-contaminants-drinking-water-contaminants). (2023).
- [7] D. Hernández. Tesis de maestría (UANL) Síntesis y caracterización de nanopartículas de $PbMoO_4$ para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos bajo irradiación UV. (2013). 14.
- [8] D. Sánchez. Tesis de maestría (UANL) Síntesis y caracterización de nanopartículas de WO_3 para la evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos por acción de luz visible. <http://cdigital.dgb.uanl.mx/te/1080177635.PDF>. (2010). 10.

- [9] M. Muneeb y Col. Water treatment by photodegradation on orthorhombic antimony sulfide powder and effect of key operational parameters using methyl orange as a model pollutant. *Arabian Journal of Chemistry*. (2018). 1117-1125.
- [10] A. O. Ibadon, P. Fitzpatrick. Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. *Catalyst*. (2013). Vol. 3. 1.189-218.
- [11] J. Angelo, L. Andrade, L. M. Madeira, A. Mendes. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. *J. Environ. Manage.* (2013). Vol. 129. 522–539.
- [12] S. Ahmed, M. G., Brown, R. Hashib, M. A, Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*. (2011). 92 (3).
- [13] Z. Kuspanov, B. Bakbolat, A. Baimenov, A. Issadykov, A. Yeleuov, M., & Daulbayev, C., Photocatalysts for a sustainable future: Innovations in large-scale environmental and energy applications. *Science of The Total Environment*, (2023). Vol. 885. 163914.
- [14] M. Tefera Yifira. Cellulose-based photocatalytic membranes for dye degradation. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* (2004). Vol. 8. 100589.
- [15] C.E. Rodriguez, C.E. Solis, T. Klimova. L. Alarcón. *Omnia Science*. Nanomateriales con aplicaciones en fotocatalisis. *Materiales avanzados y Nanomateriales, aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente*. (2022). 169-200.
- [16] V. Parman, A. V. Emilene. Glossary of terms in photocatalysis and Radiocatalysis. A preliminary Version of IUPAC'S. (2004). Vol. 0. -036-1.
- [17] Callister, William D; Wiley, John. *Materials Science and Engineering*, 7^o Edition, G4-G14. ISBN-10: 0006970117.
- [18] Askeland, D. R., & Wright, W. J. *Ciencia e Ingeniería de Materiales (Séptima edición)*. (2017). Cengage Learning. ISBN 978-607-322-735-3.

- [19] M. Sun, D. Li, W. Li, Y. Chen. New Photocatalyst, Sb_2S_3 , for degradation of methyl orange under visible-light irradiation. *J. Phys. Chem. C*. 2008, 112. 18076-18081.
- [20] A. Martínez de la Cruz, D. Sánchez Martínez. Synthesis and characterization of WO_3 nanoparticles prepared by the precipitation method: Evaluation of photocatalytic activity under vis-irradiation. *Solid State Sciences* 2010, 12. 88–94.
- [21] C. Sánchez Trinidad, A. Martínez-de la Cruz, E. López Cuéllar. Photocatalytic degradation of indigo carmine by hydrothermally synthesized Bi_2MoO_6 in presence of EDTA. *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2015). Vol. 22. 792-799.
- [22] J.M. Montoya Zamora, A. Martínez-de la Cruz, E. López Cuéllar. Enhanced photocatalytic activity of BiOI synthesized in presence of EDTA. *Journal Of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* (2017). Vol. 5. 07-316.
- [23] C.E. Rodriguez, C.E. Solis, T. Klimova. L. Alarcón. *Omnia Science. Nanomateriales con aplicaciones en fotocátalisis. Materiales avanzados y Nanomateriales, aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente.* (2022). 169-200.
- [24] M. Tasviri, Z. Sajadi. SbSI nanowires and CNTs encapsulated with SbSI as photocatalysts with high visible-light driven photoactivity. *Molecular Catalysis.* (2017). Vol. 436. 174-181.
- [25] M.Y. Nava Nuñez, P. R.Soto Alvarez, A. Martinez de la Cruz. Remoción del contaminante Bisfenol A en fase acuosa utilizando Bi_2WO_6 como fotocatalizador. (2022). Vol.28. 98.
- [26] A. Martinez de la Cruz, J.M. Montoya Zamora, S. Obregón Alfaro, E. López Cuellar. Effect of temperature and EDTA.Na complexing agent on the synthesis of BiOCl for photocatalytic NO_x removal. *J Master Sci: Master Electron.* (2026). 37;67.

- [27] M. Madkour. Uso de nanomateriales basados en calcogenuros para la reducción fotocatalítica de metales pesados y la eliminación de iones. Nanomateriales basados en calcogenuro como fotocatalizador 2021. ISBN:978-0-12-820498-6.
- [28] M. Mansoob. Chalcogenide Based Nanomaterials as photocatalysts. Micro and Nano Technologies. Chemical Sciences, Faculty of Science, University Brunei Darussalam, Brunei Darussalam. (2021). ISBN 978-0-12-820498-6.
- [29] G. Venkata y col. Basic principles, fundamentals, and mechanisms of chalcogenide-based nanomaterials in photocatalytic reactions. Elsevier. Photocatalyst Micro and Nano Technologies. (2021). Vol. 4. 77-103.
- [30] J. Garza. Síntesis de los semiconductores SbSI y $S_4Cl_2O_5$ por coprecipitación para el uso de fotocatalizadores. (2023). DOI:10.13140/RG.2.2.29066.44483.
- [31] A. Salehabadi Chalcogenides for sensing. G. Venkata y colaboradores. Principios, básicos fundamentos y mecanismos de los nanomateriales basados en calcogenuro en reacciones fotocatalíticas. Metal Chalcogenide Biosensors. (2023), 31-58.
- [32] R. Sahoo, R. Naik. A review on the linear/nonlinear optical properties of Se doped chalcogenide thin films as potential optoelectronic applications. Metal Chalcogenide Biosensors. Scienza Direct. (2022)- Vol- 597, 121934.
- [33] M. Aliyar y Col. Recent advances and new research trends in Sb_2S_3 thin film based solar cells. Journal of Science: Advanced Materials and Device. (2023). Vol. 8. 100533.
- [34] T. Fisher Scientific. Ficha de Datos de seguridad del Sb_2S_3 con número de CAS 1345-04-6. (2023). No CE 215-713-4. REV 7.
- [35] A. Paulosutty, S. Shaji, D. Avellaneda, J. Amilcar, B. Krishnan. Sb_2S_3 thin films: From first particles to in situ crystalline thin film growth by ultrasonic spray pyrolysis. Materials Science in Semiconductor Processing. (2023). Vol. 156. 107269.

- [36] T. Robinson. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Elsevier. *Bioresource Technology*. (2001). Vol. 77. 247-255.
- [37] U. Meyer. Biodegradation of synthetic organic colorants. Microbial degradation of xenobiotic and recalcitrant compounds. In: Leisinger, T., Cook, A.M., Hunter, R., Nuesch, J. (Eds.), *FEMS Symposium 12*, Academic Press, London. (1981). pp. 371-385.
- [38] N. Willmott, J. Guthrie, G. Nelson. The biotechnology approach to colour removal from textile effluents. (1998), Vol. 114, 38-41
- [39] P. Blanquez. Mechanism of textile metal dye biotransformation by *Trametes versicolor*. *Water Research*. (2004). Vol. 38. 2166-2172.
- [40] R. Gusain, K. Gupta, P. Joshi, OP. Khatri. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Adv Colloid Interface Sci*. (2019). Vol. 272. 102009.
- [41] K. Ramaprabha. Effective photocatalytic degradation and kinetic modelling of azo dyes by zinc oxide nanoparticles from *Brevibacterium casai*. *Desalination and Water Treatment*. (2025). Vol. 321. 100936.
- [42] M. Secuela, I. Cretescu, and S. Petrescu. An experimental study of indigo, carmine removal from aqueous solution by electrocoagulation. (2011). Vol. 277. 227-235.
- [43] C.L. Jenkins, Textile dyes are potential hazards. *Arch. Environ. Health*. (1978). 40 (5).7-12.
- [44] O. Yoshida, T. Harada, M. Miyagawa, T. Kato, Bladder cancer in workers of the dyeing industry. *Igaku No. Ayumi*. (1971). Vol. 79. 421-422.
- [45] D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf, Severe hypertensive reaction to indigo carmine, *Urology*. (1977). Vol. 9 (2). 180-181.
- [46] W.F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T.J. Akamatsu, J.J. Bonica, Cardiovascular and respiratory effects of indigo carmine. *J. Urol*. (1968). Vol. 100. 775-778
- [47] N. Barka. Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO₂ coated non-woven fibres. *Journal of Hazardous Materials*. (2008). Vol. 152, 1054-1059.
- [48] A.E. Ali, Z.Z. Chowdhury, R. Devnath, Md M. Ahmed, Md M. Rahman, K. Khalid, Y.A. Wahab, I.A. Badruddin, S. Kamangar, M. Hussien, K.H. Pallan, A. Mitra,

- Removal of azo dyes from aqueous effluent using bio-based activated carbons: toxicity aspects and environmental impact, *Separations*. (2023). Vol. 10 (9) 506.
- [49] S. Benkhaya, S. M' Rabet, A. El Harfi, A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes, *Inorg. Chem. Commun.* (2020). Vol. 115. 107891.
- [50] Y. Gutierrez. Interlaboratory Study on Sb₂S₃ interplay between structure, dielectric function and amorphous- to – crystalline phase change for photonics. *Science*. (2022). Vol. 25. 104377.
- [51] R. Vázquez, Degradación de contaminantes emergentes, empleando materiales semiconductores del tipo MFeO₃ (M=La; Bi): evaluación de la actividad fotocatalítica y estudio de secuestradores de especies (2016).
- [52] J. Zhu y Col. Synthesis of water-soluble antimony sulfide quantum dots and their photoelectric properties. (2018). DOI10.1186/s 11671-017-2421.
- [53] M. Aliyar y Col. Recent advances and new research trends in Sb₂S₃ thin film based solar cells. *Journal of Science. Advance Materials and Devices*. (2023). Vol. 100. 533.
- [54] K. Qiang y Col. Pristine narrow-band gap Sb₂S₃ as high efficiency visible light responsive photocatalyst *Science direct*. (2008). Vol. 58. 834-837.
- [55] Q. Han y Col. Low-temperature synthesis of uniform Sb₂S₃ nanorods and its visible-light driven photocatalytic activities. *Material Science and Engineering*. (2010). Vol. 166. 118-121.
- [56] S.Meng, Li. Danzhen y Col. New Photocatalyst Sb₂S₃ for degradation of methyl orange under visible light irradiation. *J. Phys. Chem.* (2008). Vol. 112. 18076-1881.
- [57] H. Qiaofeng y Col. Low-temperature synthesis of uniform Sb₂S₃ nanorods and its visible-light-driven photocatalytic activities. *Material Science*. (2010). Vol.166. 118-121.
- [58] J. Zhu y Col. Synthesis of water-soluble antimony sulfide quantum dots and their photoelectric properties. (2018). DOI10.1186/s 11671-017-2421.

- [59] Y. Rodriguez y Col. Physical properties of Sb_2S_3 -Cu nanocomposite thin films synthesized by chemical bath deposition and laser ablation of solids in liquids. *JMRTEC*. (2023). Vol. 7220. 6604-6613.
- [60] S. Jyotam S. y Col. Fractal microestructura de semiconductor Sb_2S_3 asistida por surfactantes para aplicar en recubrimiento por spin y sus ventajas en propiedades optoelectricas. (2024). *Optics* 14(69), 100588.
- [61] T. Fukumoto, T. Moehl, Y. Niwa, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel, L. Etgar, Effect of interfacial engineering in solid-state nanostructured Sb_2S_3 heterojunction solar cells, *Adv. Energy Mater.* (2013). Vol. 3 DOI: 10.1002.
- [62] Y. Xu, W. Chen, X. Ding, X. Pan, L. Hu, S. Yang, J. Zhu, S. Dai, An ultrathin SiO_2 blocking layer to suppress interfacial recombination for efficient Sb_2S_3 sensitized solar cells, *Inorg. Chem.* (2018). Vol 6. 1370-1377.
- [63] P. H.M. Andrade y col. Band gap analysis in MOF materials: Distinguishing direct and indirect transitions using UV-vis Spectroscopy. *Applied Materials Today*. Elsevier. (2024).102094.
- [64] J.A. Christians, P.V. Kamat, Trap and transfer. Two-step hole injection across the $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CuSCN}$ interface in solid-state solar cells, *ACS Nano* 7. (2013). 7967-7974.
- [65] M. Kamruzzaman, L. Chaoping, F. Yishu, A.F.U. Islam, J. Zapien, Atmospheric annealing effect on $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}$ heterojunction hybrid solar cell performance. *RSC*. (2016). Vol. 6. 99282-99290.

APENDICE A

El artículo con título Synthesis and characterization of Sb_2S_3 for photocatalytic application, fue aceptado por la revista Journal of Applied Research and Technology del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Participación en Congresos

- Participación en el Congreso de Procesos Sustentables organizado por la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León el día 25 de mayo de 2023 exponiendo el póster titulado “Síntesis y caracterización del semiconductor Sb_2S_3 , con aplicación en fotocatalisis”, en la explanada de los laboratorios de la Facultad de ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Participación en Congreso Internacional de Materiales realizado en Cancún por la Sociedad Mexicana de Materiales A.C los días 13 al 18 de agosto de 2023, donde se expuso la presentación en el foro de semiconductores: titulada “Síntesis y Caracterización del Semiconductor Sb_2S_3 con aplicación de fotocatalisis en contaminantes orgánicos de naranja de metilo e índigo carmín”.
- Participación en Congreso de Microscopía realizado en la instalación de CIIDIT de la Universidad Autónoma de Nuevo León los días 23 al 27 de septiembre 2024, al exponer cartel con tema “Síntesis y caracterización de semiconductor Sb_2S_3 en la aplicación foto catalítica en la foto degradación del naranja de metilo e índigo carmín”.
- Participación en VIII Congreso Internacional e Ingeniería Verde, realizado por la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, en Cintermex los días 2 y 3 de octubre del 2025 en la Ciudad de Monterrey Nuevo León, con la participación del poster titulado “Efecto morfológico del semiconductor Sb_2S_3 en las propiedades fotocatalíticas, ópticas y como obtener un mejor desempeño de amabas”.