

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**Síntesis de BiOBr por coprecipitación asistida con EDTA y
evaluación de su actividad fotocatalítica en medio acuoso**

por

Mayra Isabel Torres Lozano

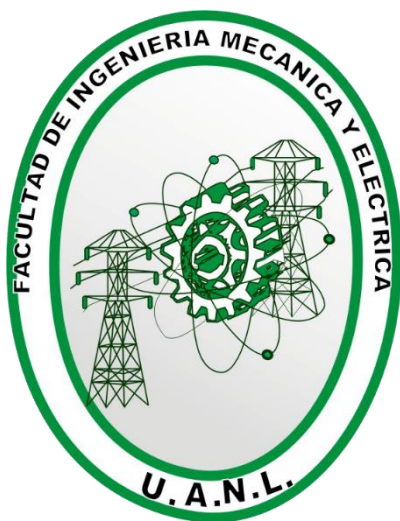
**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

FEBRERO 2026

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**Síntesis de BiOBr por coprecipitación asistida con EDTA y
evaluación de su actividad fotocatalítica en medio acuoso**

por

Mayra Isabel Torres Lozano

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

FEBRERO 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 de BiOBr por coprecipitación asistida con EDTA y evaluación de su actividad fotocatalítica en medio acuoso**”, realizada por la estudiante Mayra Isabel Torres Lozano, con número de matrícula 1798868, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dr. Azael Martínez de la Cruz
Director

Dr. Enrique Manuel López Cuellar
Revisor

Dra. Selene Sepulveda Guzmán
Revisor

Dr. Rodolfo Morales Ibarra
Revisor

Vo.Bo.


Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



Institución 190001

Programa 557546

Acta Núm. 4609

Ciudad Universitaria, a 20 de febrero de 2026

DEDICATORIA

A mis padres y a mis hermanos, quienes son y serán siempre el motor de mi vida, gracias por su amor incondicional, por sus palabras de aliento y por enseñarme a nunca rendirme.

A mis fieles compañeros de cuatro patas: Cookie, Bailey, Bella y Boris, por acompañarme en cada desvelo, por su compañía silenciosa que tantas veces reconfortó mi corazón.

A mi mejor amigo, Amiel Montoya, por cada llamada, cada consejo, cada risa y cada lágrima compartida. Gracias por escucharme siempre y recordarme mi fortaleza cuando más lo necesitaba.

A mi mejor amiga, Katerin Alanís, quien ha caminado a mi lado en cada paso de este camino, sin soltarme jamás. Gracias por tu lealtad y por ser un refugio en los días más oscuros.

A las mejores amigas que la maestría me regaló: Andrea, Devani, Jessica y Jazmín, porque sin su apoyo, sin sus palabras, su amistad y su compañía, esta etapa no habría sido posible.

Y a Dios, por darme la oportunidad de estar hoy aquí, después de tantas pruebas y momentos difíciles. Por fortalecerme y permitirme alcanzar este logro con quienes amo a mi lado.

Este logro es también de ustedes...

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Azael Martínez de la Cruz, por su invaluable guía, apoyo y confianza durante el desarrollo de este trabajo de tesis. Gracias por sus enseñanzas, por su paciencia y por brindarme la oportunidad de formar parte de su equipo de investigación.

Agradezco de manera especial al equipo de trabajo del grupo de Fotocatálisis, por acompañarme desde mis primeros días en el laboratorio, por su disposición para orientarme y aclarar cada duda, y por brindarme su apoyo en cada etapa de este proceso.

A todos los maestros que formaron parte de mi formación académica durante la maestría, gracias por compartir sus conocimientos y por contribuir a mi crecimiento profesional y personal.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) y, de manera especial, a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI), por el apoyo financiero otorgado para la realización de este proyecto de tesis.

A todos, gracias por ser parte de esta etapa tan significativa en mi vida.

Contenido

RESUMEN	10
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	11
1.1.- Introducción	12
1.2.- Fotocatálisis heterogénea	15
1.3.-Semiconductores fotocatalíticos	18
1.3.1- Dióxido de titanio (TiO₂) como fotocatalizador	20
1.3.2-Semiconductores emergentes para fotocatálisis con luz visible.....	21
1.4.- Haluros de bismuto (BiOX)	22
1.4.1.- BiOBr	23
1.4.2- Síntesis de BiOBr por coprecipitación	24
1.5.- Hipótesis	26
1.6.- Objetivos.....	26
1.6.1- Objetivo general.....	26
1.6.2- Objetivos específicos	26
CAPITULO 2. METODOLOGÍA.....	27
2.- Metodología	28
2.1 Preparación de reactivos y soluciones.....	28
2.2 Síntesis de BiOBr por coprecipitación asistida con EDTA.....	29
2.3 Optimización de las condiciones de síntesis.....	30
2.4 Caracterización del material BiOBr	31
2.4.1 Caracterización estructural de BiOBr por difracción de rayos-X en polvo (DRX).	31
2.4.2 Análisis de la estabilidad térmica por termogravimetría (TGA).....	31
2.4.3 Caracterización morfológica de BiOBr por microscopía electrónica de barrido (SEM).	32
2.4.4 Determinación de la energía de banda prohibida (Eg).....	33
2.4.5 Determinación del área superficial de BiOBr (BET).....	34
2.4.6 Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	35
2.4.7 Análisis de carbón orgánico total (TOC)	37
2.4.8 Evaluación de especies reactivas en el proceso fotocatalítico.....	38

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
3.1 Síntesis de BiOBr por coprecipitación asistida con EDTA.....	40
3.2 Caracterización del material BiOBr	42
3.2.2 Análisis de la estabilidad térmica por termogravimetría (TGA)	46
3.2.3 Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido (SEM)	48
3.2.4 Determinación de la energía de banda prohibida (Eg).....	52
3.2.5 Determinación del área superficial (BET).....	54
3.3.6 Evaluación de la actividad fotocatalítica	55
3.3.7 Evaluación de carbón orgánico total (TOC)	64
3.4 Determinación de especies reactivas en el proceso fotocatalítico	67
CAPITULO 4. CONCLUSIONES	69
5.- Referencias	72

Listado de Figuras

Figura 1. Principales contaminantes involucrados en algunos procesos de la industria textil del algodón.....	12
Figura 2. Ejemplo de algunos colorantes textiles y sus clases de cromóforos (en color rojo): (a) antraquinona (b) azo (c) triarilmetano (d) nitro y (e) índigo.	14
Figura 3. Ilustración de estados electrónicos en metales, semiconductores y aislantes.[6].....	16
Figura 4. Mecanismo simplificado para la activación de un semiconductor por radiación apropiada.	17
Figura 5. Visualización 3D de estructuras cristalinas de TiO₂.¡Error! Marcador no definido.	
Figura 6. Diagramas esquemáticos de la estructura cristalina laminar de BiOBr. (a) vista frontal, (b) vista lateral y (c) vista superior de las celdas unitarias del cristal de BiOBr (20)	23
Figura 7. Analizador Termogravimétrico (TGA-50, Shimadzu).	32
Figura 8. Microscopio electrónico de barrido por emisión de campo frío; Hitachi SU8000 In-line FE-SEM.....	33
Figura 9. Espectrofotómetro con esfera de integración UV-Vis-NIR Cary 5000 de Agilent.....	34
Figura 10. Analizador de área superficial, Micromeritics tristar II Plus.	35
Figura 11.a) Reactor fotocatalítico en funcionamiento durante la irradiación de la muestra. b) Reactores fotocatalíticos empleados para los ensayos de degradación.	36
Figura 12. Analizador de carbono orgánico total (TOC-L VSCN, Shimadzu) empleado para la determinación del contenido de carbono en las muestras.	37
Figura 13. Comparativa de los difractogramas de rayos X de los experimentos 1, 2 y 3.	43
Figura 14 . Comparativa de los difractogramas de rayos-X de los experimentos 6, 7, 8 y 9.	45
Figura 15 Curva de análisis termogravimétrico (TGA) BiOBr en el experimento 8. 47	

Figura 16. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) para los experimentos 1 (A1-A2), 2 (B1-B2) y 3 (C1-C2), sintetizados sin EDTA bajo distintas condiciones de temperatura y disolvente.....	49
Figura 17. Micrografías comparativas de los experimentos 6 (D1-D2) , 7 (E1-E2) , 8 (F1-F2) y 9 (G1-G2) , sintetizados con concentraciones de 20%, 40%, 60% y 80% de EDTA, respectivamente.	51
Figura 18 Determinación de la energía de banda prohibida (E_g) mediante el método Tauc para las muestras de BiOBr sintetizadas con EDTA (experimentos 3, 6, 7, 8 y 9).	¡Error! Marcador no definido.
Figura 19 Porcentaje de eliminación de naranja de metilo en los experimentos 1, 2 y 3, sintetizados sin EDTA.	57
Figura 20 Porcentaje de eliminación de naranja de metilo en los experimentos 6, 7 y 8, sintetizados con diferentes concentraciones de EDTA.....	58
Figura 21 Comparación de resultados entre los experimentos AD EXP 1-3 y EXP 1-3, utilizando naranja de metilo en el procedimiento experimental.....	59
Figura 22 Porcentaje de concentración de índigo carmín durante el tratamiento fotocatalítico con las muestras de los experimentos 1, 2 y 3, sintetizadas sin EDTA. ..	60
Figura 23 Porcentaje de concentración de índigo carmín durante el tratamiento fotocatalítico con las muestras de los experimentos 6, 7, 8 y 9.	62
Figura 24 Comparación de la degradación fotocatalítica de índigo carmín utilizando las muestras de BiOBr de los Experimentos 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9.	63
Figura 25 Evolución temporal del TOC durante el proceso de fotocatálisis con BiOBr/EDTA 60% para soluciones iniciales de índigo carmín a 50 ppm y 100 ppm..	66
Figura 26. Evaluación del mecanismo de degradación: Efecto de los secuestrantes de especies reactivas (IPA, KI, BQ) en la actividad del BiOBr.....	68

Listado de Tablas

Tabla 1 Comparación entre catálisis homogénea y heterogénea. (4).	15
Tabla 2 Comparación de tipos de semiconductores.	19
Tabla 3 Resumen de las condiciones experimentales empleadas en la síntesis de BiOBr y sus rendimientos de obtención.....	41
Tabla 4. Área superficial específica de las muestras de BiOBr sintetizadas con diferentes concentraciones de EDTA, determinada mediante análisis BET.....	55

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de oxibromuro de bismuto (BiOBr) mediante el método de coprecipitación asistida con EDTA, con el objetivo de evaluar su actividad fotocatalítica en medio acuoso. La incorporación de EDTA en el proceso de síntesis permitió regular la formación del material y actuar como agente quelante, favoreciendo la obtención de estructuras homogéneas y controladas.

El BiOBr sintetizado en forma de polvo policristalino se caracterizó por difracción de rayos-X en polvo (DRX) para identificar la fase cristalina y confirmar la ausencia de impurezas; microscopía electrónica de barrido (SEM) para analizar la morfología y tamaño de partícula; espectroscopía de infrarrojo (FTIR) para detectar residuos de EDTA en la estructura; espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) para analizar la composición química y los estados de oxidación de los elementos presentes; y mediciones de fisisorción de nitrógeno mediante el método BET para determinar el área superficial específica.

La evaluación de la actividad fotocatalítica de BiOBr se llevó a cabo en medio acuoso bajo irradiación de luz visible, utilizando índigo carmín y naranja de metilo como contaminantes modelos para analizar su eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos. Además, se realizaron análisis de carbono orgánico total (TOC) para cuantificar la mineralización del contaminante y experimentos con secuestradores de especies reactivas (scavengers) para identificar los principales radicales involucrados en el proceso fotocatalítico. A partir de los resultados obtenidos, se determinó la relación entre la estructura del material y su desempeño fotocatalítico, con el fin de comprender el efecto del EDTA en la mejora de sus propiedades funcionales.

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

"La duda es el principio de la ciencia"

- Denis Diderot

1.1.- Introducción

La contaminación de los mantos acuíferos ha afectado la flora y fauna del planeta desde hace años, la cual tiene su origen en el agua residual proveniente de las industrias como la textil, papelera, farmacéutica, entre otras; cuyos procesos generan un considerable volumen de agua contaminada (1). La industria textil es, después de la industria petrolera, la más contaminante del medio ambiente y de la que no se tiene una real conciencia, En 2015 la población mundial alcanzó los 7.400 millones de personas y el consumo textil per cápita llegó a los 13.1 kg/hab/año. La cantidad que se necesita de agua para fabricar esta cantidad de prendas puede variar de acuerdo con la fibra que se utilice y el colorante. Un par de pantalones de mezclilla de algodón con colorantes índigos necesita, por ejemplo, mínimo 42 litros de agua para su elaboración. Además del agua utilizada en la fabricación de las sustancias químicas, por ejemplo, en el proceso de teñido se generan gran cantidad de efluentes con colorantes orgánicos donde el 30% de estos compuestos se pierden debido a la deficiencia del proceso de teñido y son descargados a los efluentes. En la *Figura 1* se muestra parte del proceso que se lleva en la industria textil para el teñido de prendas (1).

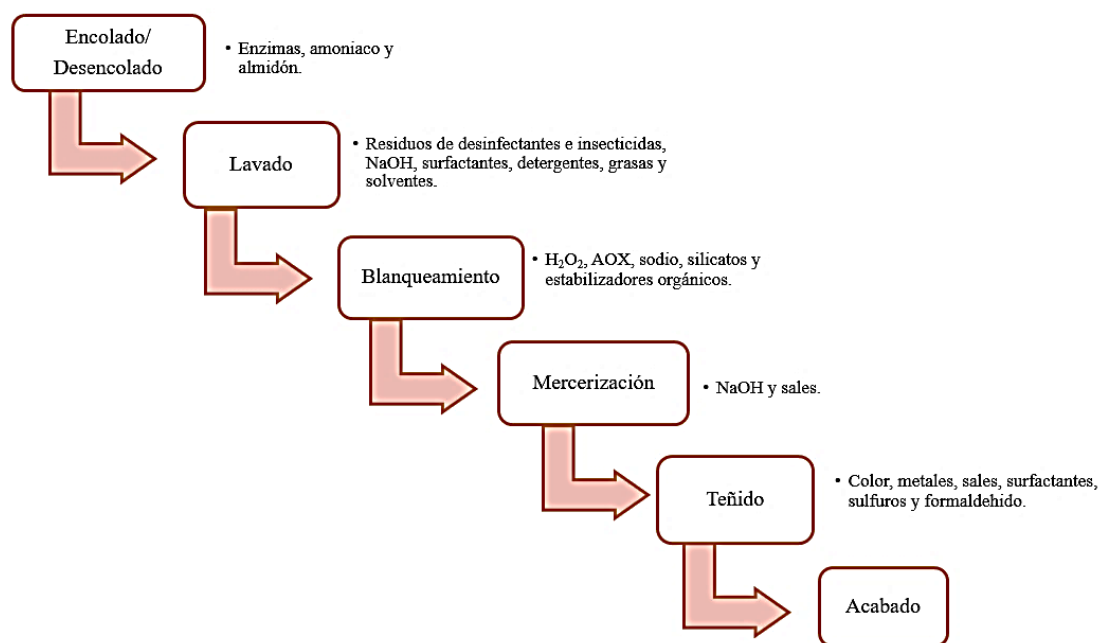


Figura 1. Principales contaminantes involucrados en algunos procesos de la industria textil del algodón

Se estima que del 2 al 50% de estos colorantes se desechan en aguas residuales y se consideran contaminantes persistentes que no se pueden remover con los métodos convencionales de tratamientos de aguas debido a su origen y las estructuras complejas que presentan. En la *Figura 2* se muestran las estructuras químicas de diversos colorantes que comúnmente se utilizan en la industria. Los colorantes están conformados por grupos de átomos responsables del color llamados cromóforos. En la *Figura 2* se ilustran algunas estructuras químicas representativas de colorantes textiles donde se han resaltado en rojo los grupos cromóforos responsables del color. Por ejemplo, el azul ácido 40 (a) presenta grupos carbonilo ($C=O$) como cromóforos principales; el naranja ácido 7 (b) contiene un grupo azo ($-N=N-$), ampliamente utilizado por su intensa coloración y alta estabilidad; el violeta básico 3 (c) incorpora grupos metilo ($-CH_3$) como cromóforos en su estructura triarilmetano; el ácido pícrico (d) contiene varios grupos nitro ($-NO_2$) que intensifican su coloración; y el azul ácido 74 (e) combina carbonilo ($C=O$) y grupos sulfonato ($-SO_3^-$) en su estructura. Estos compuestos no solo se clasifican por el tipo de cromóforo que contienen, sino también según su aplicación: como colorantes reactivos, ácidos, básicos o dispersos, entre otros (2) .

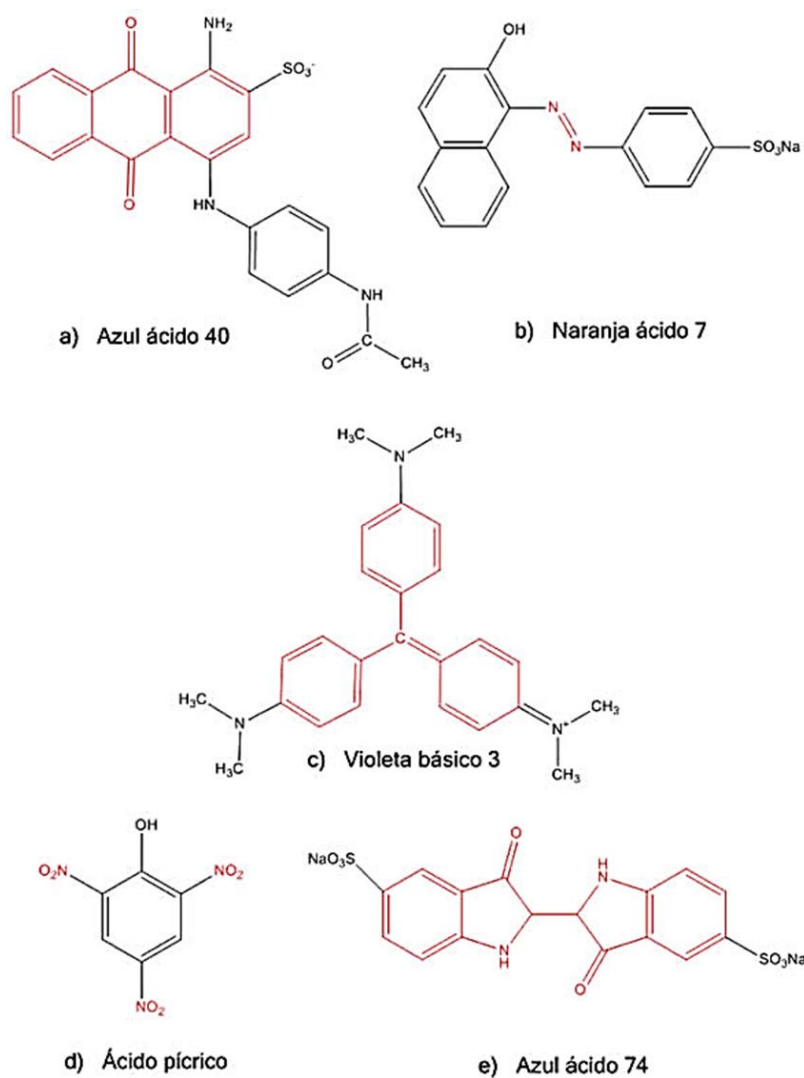


Figura 2. Estructura química de algunos colorantes textiles y sus clases de cromóforos (en color rojo):
(a) antraquinona (b) azo (c) triarilmetano (d) nitro y (e) índigo.

1.2.- Fotocatálisis heterogénea

La catálisis constituye un pilar fundamental de la química moderna, siendo un componente esencial en más del 80% de los procesos de síntesis orgánica. Su papel es crucial para la fabricación eficiente y sostenible de una vasta gama de productos, desde químicos básicos a gran escala hasta moléculas complejas de alto valor, como principios farmacéuticos activos (APIs) y agroquímicos. La elección del sistema catalítico es primordial, dividiéndose principalmente en dos categorías amplias y complementarias: la catálisis homogénea y la heterogénea (3).

En general, la catálisis homogénea ofrece una mayor actividad y selectividad en comparación con la catálisis heterogénea. No obstante, los catalizadores heterogéneos presentan la ventaja de ser fácilmente recuperables y reutilizables, como se muestra en la *Tabla 1*.

Tabla 1 Comparación entre catálisis homogénea y heterogénea. (4).

Característica	Catálisis homogénea	Catálisis heterogénea
Fase del catalizador	Se encuentra en la misma fase que los reactivos.	Se encuentra en una fase diferente a la de los reactivos.
Sitio de reacción	Ocurre en todo el volumen de la mezcla reactiva.	Se lleva a cabo en la superficie del catalizador.
Facilidad de recuperación	Generalmente compleja, ya que está mezclado con los productos.	Relativamente sencilla, debido a la diferencia de fases.
Selectividad	Alta, por su interacción directa con los reactivos.	Variable, depende de la naturaleza y área superficial del catalizador.
Velocidad de reacción	Controlable mediante concentración y condiciones de operación.	Depende de la disponibilidad de sitios activos en la superficie.

La fotocatálisis heterogénea es una forma de catálisis en la que un semiconductor sólido actúa como catalizador, promoviendo reacciones químicas cuando se expone a una fuente de energía apropiada (5). El proceso inicial en la fotocatálisis heterogénea consiste en la generación de un par electrón-hueco mediante la excitación de un electrón en el semiconductor por una absorción de energía de igual o mayor valor al de su energía de banda prohibida. Estos materiales presentan una banda prohibida o brecha de energía (E_g), es decir,

un intervalo de energías en el que no existen estados electrónicos disponibles. Por ello, los electrones solo pueden ocupar niveles (bandas) permitidos asociados a ciertos estados energéticos; cuando ocurre la fotoactivación, un electrón puede pasar de la banda de valencia a la de conducción, dejando un hueco, como se muestra en la *Figura 3*.(6).

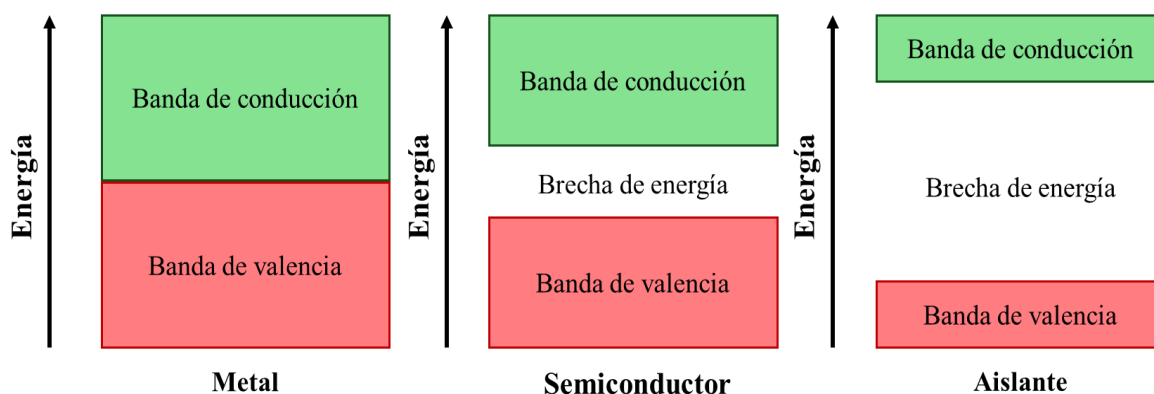


Figura 3. Ilustración de estados electrónicos en metales, semiconductores y aislantes.(6).

El mecanismo de fotogeneración de pares electrón-hueco es el primer paso de la oxidación de contaminantes orgánicos. Cuando la energía de la luz incidente es mayor o igual a la banda prohibida del semiconductor, se produce la promoción de electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, lo que origina huecos positivos en la banda de valencia. Estos huecos pueden migrar y actuar en la superficie del fotocatalizador como especies oxidantes al reaccionar con moléculas de agua (H_2O) adsorbidas, generando radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Por su parte, los electrones promovidos a la banda de conducción poseen un alto poder reductor y pueden reaccionar en la superficie del fotocatalizador con el oxígeno disuelto, formando el ion superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (7). Tanto el radical hidroxilo como el ion superóxido pueden oxidar directamente a las moléculas orgánicas, llevando a cabo su degradación y eventual mineralización. La *Figura 4* ilustra de manera esquemática los procesos clave que ocurren dentro de un material semiconductor al ser irradiado con luz de energía igual o superior a su banda prohibida (*band gap*).

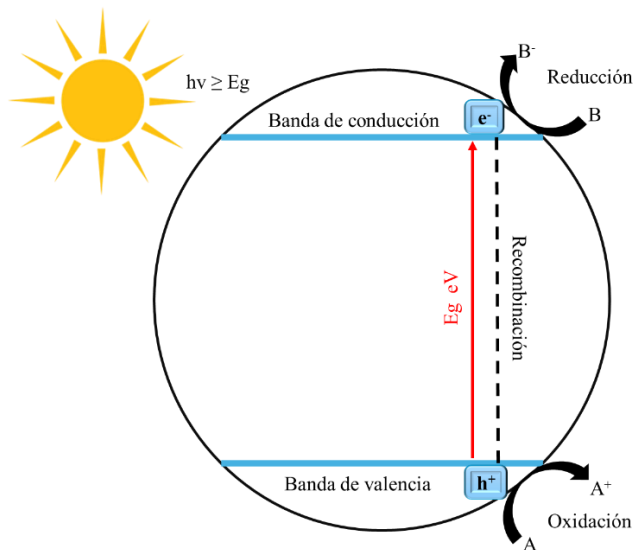


Figura 4. Mecanismo simplificado para la activación de un semiconductor por radiación apropiada.

Como se detalla en la Figura 4, la generación de los pares electrón-hueco (e^-/h^+) es solo el inicio de una serie de eventos competitivos que determinan la eficiencia global del proceso. Tras la excitación fotónica, los portadores de carga deben separarse y hacia la superficie del catalizador para participar en las reacciones redox antes de que ocurra el proceso de recombinación, el cual disipa la energía en forma de calor o luz y reduce significativamente la actividad fotocatalítica. La ruta de degradación de los contaminantes es, por lo tanto, compleja y multifacética. Además de la oxidación directa por los huecos (h^+) y la reducción del O_2 , las especies reactivas primarias como el anión superóxido ($O_2^{\bullet-}$) puede protonarse para formar peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el cual, a su vez, puede ser reducido por otro electrón para generar más radicales hidroxilos ($\bullet OH$) y aniones hidroxilo (OH^-), perpetuando así el ciclo oxidativo (8).

Cabe destacar que la mineralización completa de los contaminantes orgánicos (su conversión en CO_2 , H_2O y sales minerales) es el resultado de sucesivos ataques oxidativos por estas especies reactivas, que descomponen las grandes moléculas en intermediarios cada vez más simples hasta alcanzar dichos productos finales. La eficiencia de este proceso está sujeta a múltiples factores, incluyendo la estructura electrónica del semiconductor, su área superficial, la cristalinidad, y la presencia de co-catalizadores que favorezcan la separación de cargas (9).

1.3.-Semiconductores fotocatalíticos

En los últimos años, la fotocatálisis mediada por semiconductores ha tenido creciente interés gracias a su capacidad para aprovechar la energía solar en la degradación de contaminantes presentes en el medioambiente. Esta tecnología se basa en que estos materiales son capaces de absorber radiación generando pares electrón-hueco que pueden participar en reacciones redox. No obstante, factores como la rápida recombinación de cargas y la limitada absorción de energía en la zona visible del espectro electromagnético han impulsado el desarrollar nuevas estrategias para optimizar su actividad fotocatalítica (8). Los semiconductores pueden clasificarse de acuerdo con su composición química y estructura electrónica, entre los más comunes se encuentran los óxidos metálicos, sulfuros metálicos, oxihaluros y semiconductores compuestos (10). Cada uno de estos materiales presenta ventajas y limitaciones específicas en términos de estabilidad química, intervalo de energía de banda prohibida (band gap) y respuesta a distintas longitudes de onda, como se muestra en la *Tabla 2*.

Tabla 2 Comparación de tipos de semiconductores.

Tipo de semiconductor	Ejemplos	Energía de banda prohibida (eV)	Ventajas	Limitaciones
Óxidos metálicos (11)	TiO ₂ , ZnO, WO ₃	2.5 – 3.2	Alta estabilidad química y térmica, bajo costo.	Absorben principalmente en UV, rápida recombinación de pares electrón-hueco, poca respuesta en visible.
Sulfuros metálicos (12)	CdS, ZnS, MoS ₂	1.7 – 2.5	Buena absorción en visible, fácil modificación	Fotocorrosión, menor estabilidad, toxicidad en algunos casos (Cd).
Oxihaluros (13)	BiOBr, BiOI, BiOCl	1.8 – 3.4	Buena respuesta en visible, propiedades estructurales ajustables	Relativa sensibilidad a condiciones ácidas, posible solubilidad parcial.
Compuestos semiconductores (14)	g-C ₃ N ₄ , ZnFe ₂ O ₄ , Ag ₃ PO ₄	1.9 – 2.7	Alta actividad en visible, posibilidad de ajuste estructural	Baja estabilidad fototérmica en algunos casos, susceptibilidad a fotocorrosión.

1.3.1- Dióxido de titanio (TiO₂) como fotocatalizador

El dióxido de titanio ha sido estudiado ampliamente como fotocatalizador por su alta estabilidad química, bajo costo y eficiencia en aplicaciones ambientales, como degradación de contaminantes y generación de hidrógeno (HER) entre otras. Su actividad fotocatalítica está fuertemente influenciada por su morfología y estructura cristalina, ésta depende del tamaño de sus cristales y área superficial (15). El dióxido de titanio existe en tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita véase la *Figura 5*. La forma anatasa es la fase más activa en aplicaciones fotocatalíticas, ya que presenta una energía superficial más baja que las formas rutilo y brookita, aunque el rutilo es la fase más estable termodinámicamente. La formación de nanopartículas de TiO₂ está influenciada por condiciones experimentales, lo que dificulta la comparación directa de los mecanismos de formación y síntesis de sus diferentes fases.

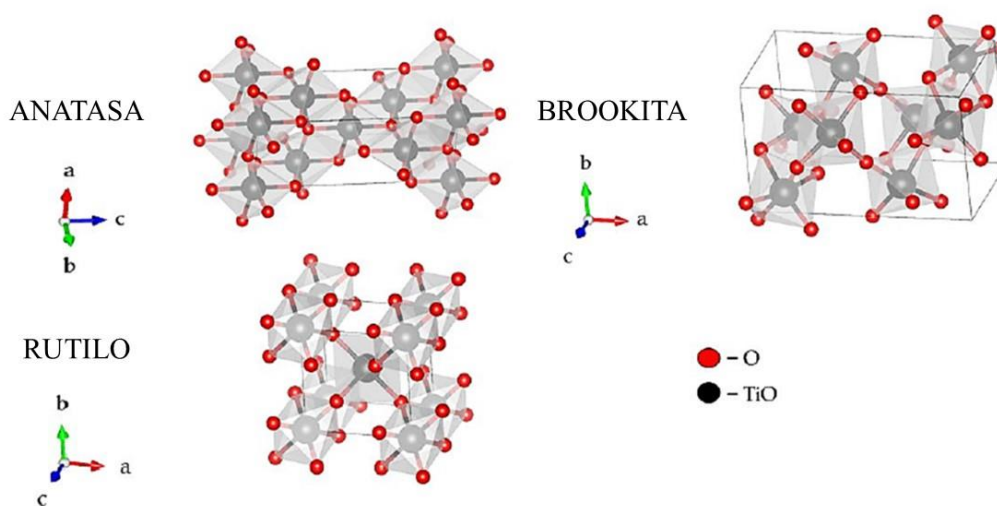


Figura 5 Visualización 3D de estructuras cristalinas de TiO₂.

A pesar de sus múltiples ventajas, el dióxido de titanio presenta limitaciones que afectan su actividad fotocatalítica, en especial en aplicaciones como la degradación de contaminantes en aguas producidas en campos petroleros (16). Una de las principales desventajas es su amplia energía de banda prohibida (~3.2 eV), lo que restringe su capacidad para absorber

radiación en el rango visible del espectro solar. Otro desafío crítico es la recombinación rápida de los pares electrón-hueco generados durante el proceso fotocatalítico, lo que afecta negativamente la actividad global como fotocatalizador. Esto ha impulsado la búsqueda y el desarrollo de nuevos materiales semiconductores capaces de aprovechar de manera más eficiente la radiación solar visible, ampliando así las posibilidades para procesos de fotocátalisis ambiental y energética.

1.3.2-Semiconductores emergentes para fotocátalisis con luz visible

La fotocátalisis inducida por radiación visible ha impulsado el desarrollo de nuevos semiconductores capaces de superar las limitaciones de materiales tradicionales como el dióxido de titanio. Entre los más estudiados se encuentran g-C₃N₄, perovskitas de haluro metálico, oxihaluros de bismuto y heterouniones tipo Z-scheme (17).

1.4.- Haluros de bismuto (BiOX)

Antes de profundizar en el material específico de este estudio, el BiOBr, es crucial contextualizar la familia de materiales a la que pertenece: los oxihaluros de bismuto, de fórmula general BiOX (donde X = F, Cl, Br, I). Esta familia ha emergido como una de las más prometedoras dentro de los fotocatalizadores avanzados debido a su arquitectura cristalina única y sus propiedades electrónicas modulables.

Los BiOX cristalizan en una estructura de tipo PbFCl (tetragonal, grupo espacial $*P4/nmm*$), que consiste en capas dobles de átomos de $[Bi_2O_2]^{2+}$ intercaladas entre dos láminas de halógenos (X^-) (18). Esta disposición da lugar a una estructura en capas o 2D, que facilita la formación de nanoplacas, nanohojas y microesferas jerárquicas con altas áreas superficiales específicas. Esta morfología es altamente beneficiosa para la fotocatálisis, ya que proporciona numerosos sitios activos y caminos cortos para la difusión de los reactivos y productos.

Una de las ventajas más significativas de los BiOX es la posibilidad de ajustar sus propiedades optoelectrónicas, específicamente la energía de su banda prohibida (E_g), simplemente variando el átomo de halógeno. El tamaño y la electronegatividad del halógeno influyen directamente en la posición de las bandas de valencia y conducción. La secuencia de energía de banda prohibida generalmente sigue el orden BiOF (~ 3.7 eV) > BiOCl (~ 3.2 eV) > BiOBr (~ 2.7 eV) > BiOI (~ 1.8 eV) (19). Esto permite seleccionar el material más adecuado para absorber la luz en diferentes regiones del espectro electromagnético, desde el UV (BiOCl, BiOF) hasta el visible (BiOBr, BiOI).

Gracias a estas propiedades, los BiOX han demostrado una excelente actividad fotocatalítica en una amplia gama de aplicaciones, que incluyen:

- Degradación de contaminantes orgánicos: Destrucción de colorantes, fármacos y compuestos orgánicos volátiles.
- Desinfección microbiana: Inactivación de bacterias y virus bajo irradiación.
- Reducción de CO₂: Conversión de dióxido de carbono en combustibles solares como metano o metanol.

- Producción de H_2 : División fotocatalítica de agua.
- Oxidación de NO_x : Remoción de óxidos de nitrógeno del aire.

1.4.1.- BiOBr

El oxibromuro de bismuto (BiOBr) es un material semiconductor que ha despertado un creciente interés en los últimos años debido a sus propiedades estructurales, ópticas y fotocatalíticas. Pertenece a la familia de los oxihaluros de bismuto ($BiOX$, donde $X = F, Cl, Br, I$), los cuales se caracterizan por su estructura laminar y su potencial en aplicaciones medioambientales, principalmente en la degradación de contaminantes orgánicos bajo irradiación de luz visible [14-15]. El BiOBr presenta una estructura cristalina tetragonal que pertenece al grupo espacial $P4/nmm$, caracterizada por una disposición laminar de capas alternadas. Esta estructura está conformada por láminas $[Bi_2O_2]^{2+}$ que se intercalan con capas de aniones bromuro (Br^-). Las capas $[Bi_2O_2]^{2+}$ consisten en bismuto coordinado con oxígeno, formando bicapas que se mantienen unidas entre sí a través de enlaces electrostáticos con los aniones bromuro situados en los planos interlaminares como se observa en la *Figura 6* (20).

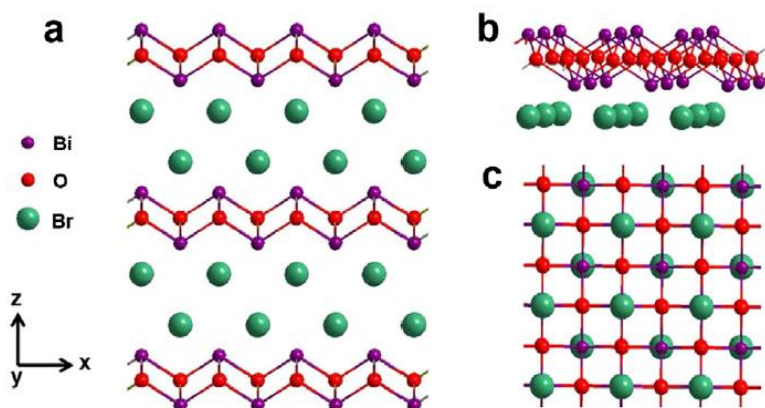


Figura 6. Diagramas esquemáticos de la estructura cristalina laminar de BiOBr. (a) vista frontal, (b) vista lateral y (c) vista superior de las celdas unitarias del cristal de BiOBr (20)

La disposición ordenada y periódica de estas láminas confiere al BiOBr propiedades anisotrópicas y una dirección preferencial para la migración de cargas fotoinducidas, lo cual

favorece su desempeño en procesos fotocatalíticos. Se ha reportado que, dependiendo del método de síntesis y las condiciones empleadas, este material puede presentar un área superficial superior a los 30 m²/g y una energía de banda prohibida cercana a 2.92 eV (21). Es importante señalar que estas propiedades físicas y estructurales son altamente dependientes de factores como el tipo de reactivos, el pH de síntesis, la temperatura y la presencia de agentes quelantes o surfactantes (22)

De manera particular, es el valor de la energía de banda prohibida el que determina la capacidad de absorción de radiación en determinadas regiones del espectro electromagnético, y no el área superficial. En el caso del BiOBr, una energía de banda prohibida en el rango de 2.7 a 2.9 eV permite la absorción de radiación en la región visible, generando pares electrón-hueco capaces de participar en reacciones de degradación de contaminantes. Por su parte, el área superficial elevada puede favorecer la adsorción de contaminantes sobre la superficie del material, lo que complementa una mayor actividad fotocatalítica al proporcionar más sitios activos de reacción (23). Gracias a estas características, el BiOBr ha demostrado una notable capacidad para degradar contaminantes orgánicos en fase acuosa bajo irradiación visible [15-17]. Además, se ha determinado que posee buena estabilidad y una actividad comparable a la de fotocatalizadores comerciales como TiO₂, con una capacidad no selectiva para actuar sobre distintos tipos de contaminantes, incluidos colorantes y compuestos naturales presentes en aguas residuales.

1.4.2- Síntesis de BiOBr por coprecipitación

El oxibromuro de bismuto (BiOBr) se ha sintetizado mediante diversas técnicas, tales como síntesis solvotermal, hidrotermal, por microemulsión, y métodos asistidos por ultrasonido, los cuales permiten obtener materiales con características morfológicas y estructurales bien definidas. Sin embargo, estas metodologías suelen requerir equipos especializados, altas temperaturas, largos tiempos de reacción o el uso de solventes orgánicos, lo que puede incrementar los costos y la complejidad del proceso(24).

En contraste, el método de coprecipitación representa una alternativa sencilla, económica y eficiente, que permite controlar parámetros como la concentración de reactivos, pH y temperatura sin necesidad de condiciones extremas ni equipamiento sofisticado. Además,

esta técnica ha demostrado ser eficaz para obtener diversos materiales semiconductores como dióxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO), óxido de tungsteno (WO_3) y oxihaluros de bismuto (BiOX), con fases puras [20] y una elevada actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible. Se ha reportado que estos materiales sintetizados mediante coprecipitación alcanzan eliminaciones de contaminantes orgánicos superiores al 85% en pocas horas de exposición, gracias a su estructura nanométrica y propiedades ópticas favorables, lo que resalta su potencial en aplicaciones ambientales (21).

En este trabajo, se propone la síntesis de oxibromuro de bismuto (BiOBr) mediante el método de coprecipitación asistida con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como agente quelante, con el objetivo de mejorar sus propiedades estructurales y fotocatalíticas en comparación con aquellas obtenidas por métodos tradicionales. La principal novedad de este enfoque radica en la incorporación del EDTA como agente para controlar de manera más precisa la morfología y el crecimiento del material, lo cual no ha sido ampliamente explorado en este tipo de semiconductores. Se busca evaluar cómo la presencia de EDTA influye en el tamaño de partícula, la pureza de fase, las propiedades ópticas y la actividad fotocatalítica de BiOBr bajo irradiación de luz visible, aportando así una estrategia accesible y eficiente para optimizar semiconductores aplicables en la degradación de contaminantes orgánicos en medios acuosos. Este trabajo contribuye al desarrollo de metodologías sostenibles para la obtención de materiales con alto desempeño en procesos de remediación ambiental.

1.5.- Hipótesis

El método de coprecipitación asistido con EDTA mejora significativamente las propiedades estructurales y fotocatalíticas de BiOBr en comparación con métodos de síntesis convencionales, resultando en un material con mayor uniformidad en la morfología, mejor dispersión de las nanopartículas, y una mayor actividad para la degradación de contaminantes bajo radiación visible.

1.6.- Objetivos

1.6.1- Objetivo general

- Desarrollar una metodología de síntesis por coprecipitación asistida con EDTA para la obtención de oxibromuro de bismuto (BiOBr) y potenciar su actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible.

1.6.2- Objetivos específicos

- Optimizar las condiciones de síntesis para obtener BiOBr con propiedades estructurales y morfológicas controladas mediante el uso de EDTA como agente quelante.
- Caracterizar el material sintetizado utilizando técnicas como difracción de rayos-X en polvos (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) y análisis de área superficial específica mediante la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno (BET).
- Evaluar la actividad fotocatalítica de BiOBr en la degradación de contaminantes orgánicos en un medio acuoso.
- Evaluar el impacto del EDTA en las propiedades fotocatalíticas de BiOBr, comparando su actividad fotocatalítica con materiales sintetizados sin la asistencia de EDTA.
- Determinar la durabilidad y estabilidad del BiOBr en ciclos repetidos de fotocatálisis para evaluar su potencial en aplicaciones prácticas.

CAPITULO 2. METODOLOGÍA

"La investigación es ver lo que todo el mundo ha visto y pensar lo que nadie más ha
pensado."

- Albert Szent-Györgyi

2.- Metodología

2.1 Preparación de reactivos y soluciones

Para la síntesis de oxibromuro de bismuto (BiOBr) mediante coprecipitación asistida con EDTA, se prepararon las siguientes soluciones:

- Solución 0.1 M de nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en etilenglicol.

El nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) fue utilizado como el precursor de bismuto. Para preparar la solución, se pesaron 4.85 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98%) y se disolvieron en 100 mL de etilenglicol bajo agitación constante. La mezcla se agitó durante 25 minutos para asegurar la disolución completa del nitrato de bismuto.

- Solución 0.1 M de bromuro de potasio (KBr) en agua desionizada.

El bromuro de potasio (KBr) fue utilizado como el precursor de bromo. Se pesaron 1.19 g de KBr (99.5%) y se disolvieron en 100 mL de agua desionizada. La disolución se llevó a cabo bajo agitación moderada para asegurar la disolución completa.

- Solución 0.1 M de la sal disódica del EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en agua desionizada.

Para preparar la solución, se pesaron 3.72 g de la sal disódica del EDTA y se disolvieron en 100 mL de agua desionizada. La mezcla fue agitada durante 15 minutos hasta que la sal de EDTA estuvo completamente disuelta.

2.2 Síntesis de BiOBr por coprecipitación asistida con EDTA

Las sales precursoras de los elementos necesarios para la síntesis de BiOBr fueron reactivos de grado analítico. En una preparación típica, se mezclaron 100 mL de una solución 0.1 M de nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98%) en etilenglicol, con una solución 0.1 M de la sal disódica de EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en agua desionizada. La mezcla fue agitada a 600 rpm durante 25 minutos y luego transferida a un vaso de precipitado de 400 mL. La síntesis de BiOBr se realizó con diferentes porcentajes de EDTA (20, 40, 60 y 80%) con respecto a la cantidad estequiométricamente necesaria para acomplejar todo el bismuto en solución.

A continuación, se añadió gota a gota una solución 0.1 M de bromuro de potasio (KBr, 99.5%) en agua desionizada a la mezcla anterior, manteniéndola en agitación continua. El proceso de agitación se prolongó durante 4 horas a temperatura ambiente, permitiendo la completa formación del precipitado. El precipitado formado fue separado mediante filtración y lavado varias veces utilizando agua desionizada y etanol para eliminar impurezas. Finalmente, el material obtenido fue secado en un horno eléctrico a 70°C durante 12 horas.

2.3 Optimización de las condiciones de síntesis

Se llevaron a cabo varios experimentos para optimizar las condiciones de síntesis de BiOBr, con el fin de mejorar sus propiedades fotocatalíticas.

Se evaluaron diferentes concentraciones de EDTA para observar su influencia en la morfología, tamaño de las partículas de BiOBr y el impacto que estas propiedades tienen en su actividad fotocatalítica. Se analizó la influencia de aumentar o reducir el tiempo de agitación en la formación del material. Se evaluaron tiempos de reacción de 2, 4 y 8 horas para determinar el tiempo óptimo que permitiera una distribución uniforme y formación completa de BiOBr.

2.4 Caracterización del material BiOBr

2.4.1 Caracterización estructural de BiOBr por difracción de rayos-X en polvo (DRX).

Las muestras sintetizadas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos-X en polvo utilizando un difractómetro Bruker Advance D8, equipado con un filamento de radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). El equipo operó bajo un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA, con un rango angular de 5 a 80°, con un incremento de 0.02° y un tiempo de paso de 0.5 s.

Los difractogramas obtenidos fueron comparados con la base de datos del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) para confirmar si el producto sintetizado correspondía a la fase cristalina deseada de BiOBr y para detectar la posible presencia de impurezas en el material.

2.4.2 Análisis de la estabilidad térmica por termogravimetría (TGA).

La estabilidad térmica y el contenido de especies volátiles del fotocatalizador BiOBr fueron analizados mediante Análisis Termogravimétrico (TGA). El experimento se realizó en un Analizador Termogravimétrico Shimadzu TGA-50 véase *Figura 7*, utilizando un flujo de gas de aire con un caudal de 50 mL/min. Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 400°C a una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min.

Las curvas de pérdida de peso (TGA) y su derivada (DTG) obtenidas permitieron determinar las temperaturas a las que ocurren las descomposiciones, así como cuantificar las pérdidas de masa asociadas a la eliminación de agua adsorbida y la combustión de cualquier residuo orgánico (como el EDTA utilizado en la síntesis) en atmósfera oxidante.



Figura 7. Analizador Termogravimétrico (TGA-50, Shimadzu).

2.4.3 Caracterización morfológica de BiOBr por microscopía electrónica de barrido (SEM).

La morfología de las muestras sintetizadas de BiOBr fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio Hitachi SU8000 In-line FE-SEM, véase la *Figura 8*. Este equipo es adecuado para observar la distribución y el tamaño de las partículas, así como la textura superficial del material, lo que es crucial para evaluar las propiedades morfológicas de BiOBr. Para preparar las muestras, se depositaron pequeñas cantidades del polvo en una cinta de doble cara de grafito, la cual fue adherida a un porta-muestras de aluminio. El SEM fue operado a 10 kV y las imágenes se obtuvieron con el detector de electrones secundarios.

Durante el análisis, se emplearon diferentes niveles de magnificación para obtener una visión completa de la morfología de las muestras. Las magnificaciones utilizadas fueron de 100,000x, 50,000x, 25,000x, 10,000x, 5,000x, 2,500x y 1,000x, lo que permitió observar desde detalles a nivel nanométrico hasta la morfología general del material. Este rango de magnificaciones facilitó realizar de manera más precisa la evaluación de la uniformidad de las partículas y la presencia de aglomerados, características que podrían influir en las propiedades fotocatalíticas del material.



Figura 8. Microscopio electrónico de barrido por emisión de campo frío; Hitachi SU8000 In-line FE-SEM.

2.4.4 Determinación de la energía de banda prohibida (E_g).

La determinación del valor de la energía de banda prohibida (E_g) del material sintetizado se realizó mediante espectroscopía de reflectancia difusa (DRS). Para ello, se empleó un espectrofotómetro Agilent Cary 5000 *Figura 9*, equipado con una esfera de integración para el rango UV-Vis-NIR. Las muestras en polvo se prepararon introduciéndolas en una bolsa de polietileno, utilizando una bolsa vacía como referencia (blanco). Los espectros de reflectancia (%R) se registraron en la región de 200 a 800 nm. Los datos de reflectancia absoluta (R_∞) obtenidos se transformaron aplicando la teoría de Kubelka-Munk, la cual permite relacionar la reflectancia con el coeficiente de absorción. Posteriormente, se construyó un diagrama de Tauc, graficando la función de Kubelka-Munk modificada en

función de la energía del fotón ($h\nu$) para determinar el valor de E_g a partir de la extrapolación de la región lineal.



Figura 9. Espectrofotómetro con esfera de integración UV-Vis-NIR Cary 5000 de Agilent.

2.4.5 Determinación del área superficial de BiOBr (BET).

La determinación del área superficial de BiOBr se llevó a cabo mediante el análisis de fisisorción de nitrógeno utilizando el método BET (Brunauer-Emmett-Teller). Este análisis se realizó en un analizador de área superficial, Micromeritics tristar II Plus véase *Figura 10*. Para ello, las muestras fueron previamente desgasificadas a 150°C durante 12 horas para eliminar las impurezas adsorbidas y asegurar que solo el nitrógeno fuera adsorbido en la superficie del material. Posteriormente, las muestras se sometieron a un proceso de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (temperatura de ebullición de nitrógeno). A partir de la isoterma obtenida, se determinó el área superficial específica del material, el volumen de poros y el tamaño de los poros, proporcionando información sobre la estructura porosa y la accesibilidad de la superficie de BiOBr.



Figura 10. Analizador de área superficial, Micromeritics tristar II Plus.

2.4.6 Evaluación de la actividad fotocatalítica.

La actividad fotocatalítica de BiOBr fue evaluada mediante la degradación de colorantes. Para ello, se utilizó una solución acuosa de los colorantes modelos siendo naranja de metilo e índigo carmín con una concentración inicial de 30 ppm en un volumen de 250 mL, colocada respectivamente en un reactor fotocatalítico. Se añadieron 0.250 g de fotocatalizador BiOBr a la solución, y la suspensión se sometió a un periodo de equilibrio en oscuridad de 1 hora bajo agitación constante, con la finalidad de alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción del colorante en la superficie del fotocatalizador.

Los ensayos se realizaron en reactores fotocatalíticos contruidos con cajas de madera cerradas, diseñadas para alojar las lámparas y evitar la fuga de radiación ultravioleta, lo que garantiza tanto la seguridad del operador como la estabilidad experimental. En la parte superior de cada reactor se conectaron fuentes de poder que alimentaron las lámparas, y en el interior se colocaron los vasos de reacción con las suspensiones de colorante y fotocatalizador. Bajo la mesa, se dispuso de un sistema de refrigeración criogénica, el cual

se mantuvo a 25°C, con el fin de controlar la temperatura de trabajo y evitar que el calentamiento afectara el proceso fotocatalítico, asegurando así que los resultados dependieran únicamente de la irradiación proveniente de la lámpara, véase *Figura 11b*.

Como fuente de luz se empleó una lámpara de xenón (Xe) de 300 W y temperatura de color de 6000 K, equipada con un filtro de corte de 420 nm para garantizar únicamente la irradiación de luz visible mostrada en la *Figura 11a*. El proceso fotocatalítico se llevó a cabo a temperatura ambiente, bajo agitación continua, y se tomaron alícuotas de 5 mL a intervalos de 5, 10, 20, 25 y 30 minutos de irradiación con la lámpara. En cada intervalo, las muestras se separaron del fotocatalizador mediante centrifugación a 4000 rpm durante 10 minutos para eliminar las partículas suspendidas. Posteriormente, se midió la concentración remanente del colorante en cada muestra utilizando espectrofotometría UV-Vis, monitorizando la disminución de la absorbancia máxima característica de cada colorante orgánico. Finalmente, el porcentaje de degradación se calculó con base en la relación entre la absorbancia inicial y la absorbancia a cada tiempo de reacción.

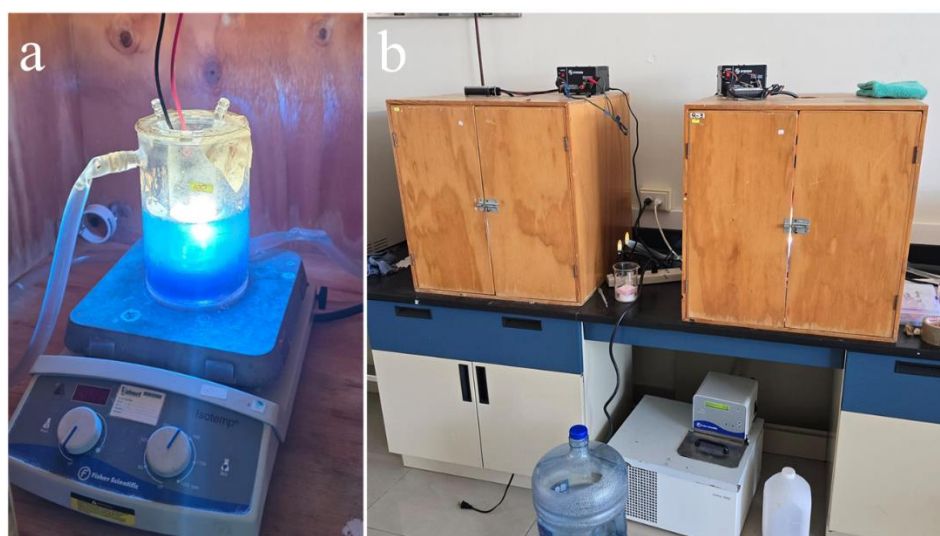


Figura 11.a) Reactor fotocatalítico en funcionamiento durante la irradiación de la muestra. b) Reactores fotocatalíticos empleados para los ensayos de degradación.

2.4.7 Análisis de carbón orgánico total (TOC)

El análisis de carbón orgánico total (TOC) se llevó a cabo utilizando el equipo TOC-L VSCN de Shimadzu, véase *Figura 12*.

El procedimiento comienza con la dispersión de BiOBr en la solución del colorante orgánico. Durante el análisis, los compuestos orgánicos presentes en las muestras tomadas a distintos tiempos de irradiación fueron completamente oxidados en un horno catalítico, liberando dióxido de carbono (CO_2). Este CO_2 liberado fue detectado mediante un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR). El equipo registró la cantidad de CO_2 producido, lo que permitió calcular la cantidad total de carbono orgánico presente en la muestra. Para este experimento, se preparó una solución del contaminante con una concentración inicial de 50 ppm, a la cual se añadió el fotocatalizador BiOBr. La mezcla fue mantenida bajo condiciones controladas, y se tomaron alícuotas de aproximadamente 10 mL cada 24 horas durante un periodo de 4 días. Estas muestras fueron analizadas con el equipo TOC para evaluar la mineralización del contaminante a lo largo del tiempo.



Figura 12. Analizador de carbono orgánico total (TOC-L VSCN, Shimadzu) empleado para la determinación del contenido de carbono en las muestras.

2.4.8 Evaluación de especies reactivas en el proceso fotocatalítico.

La identificación de las especies reactivas involucradas en el proceso de degradación fotocatalítica del colorante en presencia de BiOBr se realizó mediante experimentos con agentes químicos secuestradores de radicales libres. Para este efecto, se utilizaron isopropanol (IPA) para atrapar radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), yoduro de potasio (KI) para los huecos (h^+) y benzoquinona (BQ) para radicales superóxido (O_2^-). Estas pruebas de agentes secuestrantes se realizaron únicamente para el caso del índigo carmín, bajo las mismas condiciones de los experimentos de degradación fotocatalítica, añadiendo cada agente secuestrante por separado al sistema de reacción.

Las cantidades añadidas de cada agente secuestrante fueron 5 mL de isopropanol (IPA), 0.1 mmol (16.6 mg) de yoduro de potasio (KI) y 0.1 mmol (10.8 mg) de benzoquinona (BQ), disueltos o dispersados en la solución de 250 mL de índigo carmín. La adición se realizó inmediatamente antes de iniciar la irradiación con luz visible, manteniendo el resto de las condiciones experimentales constantes. La disminución observada en la degradación fotocatalítica del colorante en presencia de cada agente secuestrante permitió identificar las principales especies reactivas participantes en el mecanismo fotocatalítico.

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

"La ciencia nunca resuelve un problema sin crear otros diez más."

– George Bernard Shaw

3.1 Síntesis de BiOBr por coprecipitación asistida con EDTA

El oxibromuro de bismuto (BiOBr) se sintetizó mediante el método de coprecipitación, empleando como precursores nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y bromuro de potasio (KBr), con etilenglicol como disolvente. La variable principal de este estudio fue la incorporación de la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) en distintas proporciones, con la finalidad de evaluar su influencia durante el proceso de síntesis. En una primera serie de experimento, se llevó a cabo la síntesis de BiOBr sin el uso de EDTA, modificando la temperatura y el tiempo de reacción. Los resultados indicaron que a temperatura ambiente (25°C) y un tiempo de reacción de 4 horas, se obtuvo un rendimiento de 94.7%, mientras que al disminuir o incrementar el tiempo de reacción, el rendimiento presentó una ligera disminución. Posteriormente, se realizaron síntesis incorporando EDTA en proporciones de 20%, 40%, 60% y 80%, calculadas estequiométricamente para el acomplejamiento de esa porción de ion bismuto en solución, manteniendo constantes las condiciones de temperatura y tiempo de reacción. Se observó que la presencia de EDTA permitió obtener rendimientos cercanos al 93% para concentraciones entre 20% y 60%, siendo esta última condición la que mostró un mayor rendimiento. Sin embargo, al emplear un 80% de EDTA, el rendimiento disminuyó notablemente a 69.9%, lo que sugiere que un exceso de agente quelante puede dificultar la completa precipitación de BiOBr. Estos resultados confirman que la coprecipitación asistida con EDTA es una metodología viable para la síntesis de BiOBr, permitiendo obtener altos rendimientos en la obtención del producto bajo condiciones moderadas de temperatura y tiempo de reacción. El resumen de las condiciones experimentales empleadas en la síntesis de BiOBr y sus rendimientos de obtención se presenta en la *Tabla 3*.

Tabla 3 Resumen de las condiciones experimentales empleadas en la síntesis de BiOBr y sus rendimientos de obtención.

Síntesis	Precursor Bi	Precursor Br	Uso de EDTA	Condiciones	Rendimiento
EXP1SE	Bi (NO ₃) ₃ .5H ₂ O 0.1 M 100 mL Ácido acético 9%	KBr 0.1 M 100 mL	NO	Temperatura ambiente 25°C 4 horas	91.1%
EXP2SE	Bi (NO ₃) ₃ .5H ₂ O 0.1 M 100 mL Etilenglicol	KBr 0.1 M 100 mL	NO	Temperatura 120°C 4 horas	92.5%
EXP3SE	Bi (NO ₃) ₃ .5H ₂ O 0.1 M 100 mL Etilenglicol	KBr 0.1 M 100 mL	NO	Temperatura ambiente 25°C 4 horas	94.7%
EXP4SE	Bi (NO ₃) ₃ .5H ₂ O 0.1 M 100 mL Etilenglicol	KBr 0.1 M 100 mL	NO	Temperatura ambiente 25°C 2 horas	88.8%
EXP5SE	Bi (NO ₃) ₃ .5H ₂ O 0.1 M 100 mL Etilenglicol	KBr 0.1 M 100 mL	NO	Temperatura ambiente 25°C 8 horas	87.7%
EXP6CE-20	Bi (NO ₃) ₃ .5H ₂ O 0.1 M 100 mL Etilenglicol	KBr 0.1 M 80 mL 80%	SI 20%	Temperatura ambiente 25° 4 horas	92.8%
EXP7CE-40	Bi (NO ₃) ₃ .5H ₂ O 0.1 M 100 mL Etilenglicol	KBr 0.1 M 60 mL 60%	SI 40%	Temperatura ambiente 25° 4 horas	93.0%
EXP8CE-60	Bi (NO ₃) ₃ .5H ₂ O 0.1 M 100 mL Etilenglicol	KBr 0.1 M 40 mL 40%	SI 60%	Temperatura ambiente 25° 4 horas	92.5%
EXP9CE-80	Bi (NO ₃) ₃ .5H ₂ O 0.1 M 100 mL Etilenglicol	KBr 0.1 M 20 mL 20%	SI 80%	Temperatura ambiente 25° 4 horas	69.9%

3.2 Caracterización del material BiOBr

3.2.1 Análisis estructural por difracción de rayos-X en polvo (DRX)

El polvo obtenido en los experimentos realizados sin la incorporación de EDTA fue analizado mediante difracción de rayos-X para identificar la fase obtenida bajo diferentes condiciones de temperatura y solvente. Los patrones de difracción confirmaron en todos los casos la presencia de la fase tetragonal de BiOBr (ICDD 00-29-144), lo que evidencia que las condiciones de síntesis no modifican la estructura cristalina fundamental, pero sí influyen significativamente en su grado de cristalinidad y orientación preferencial.

En el Experimento 1, realizado a temperatura ambiente (25°C) con ácido acético como solvente, se observaron los picos característicos de los planos (001), (002), (012), (110) y (111). Sin embargo, las intensidades de estos picos fueron notablemente menores en comparación con los demás experimentos, lo que indica una baja cristalinidad del material sintetizado en estas condiciones, como se muestra en la Figura 13.

Por el contrario, el Experimento 3, llevado a cabo también a 25°C pero con etilenglicol como solvente, mostró un aumento significativo en la intensidad de los picos de difracción. Este resultado demuestra claramente que el uso de etilenglicol favorece una mayor cristalinidad incluso a baja temperatura, destacando el papel crucial del solvente en la formación de la estructura cristalina.

El Experimento 2, realizado a 120°C con etilenglicol, presentó el patrón de difracción con las mayores intensidades, confirmando que la combinación de este solvente con una temperatura elevada optimiza la cristalinidad del BiOBr.

Respecto a la orientación cristalina, en los experimentos realizados con etilenglicol (Experimentos 2 y 3), la intensidad del pico correspondiente al plano (110) fue significativamente mayor que la reportada en la referencia ICDD, mientras que la intensidad del plano (012) fue relativamente menor. Esta variación en la relación de intensidades $I(012)/I(110)$ sugiere una orientación preferencial del crecimiento cristalino hacia el plano (110), inducida por el uso de etilenglicol. Dicha orientación puede influir en la exposición de facetas cristalinas superficiales y, en consecuencia, en la eficiencia fotocatalítica del material.

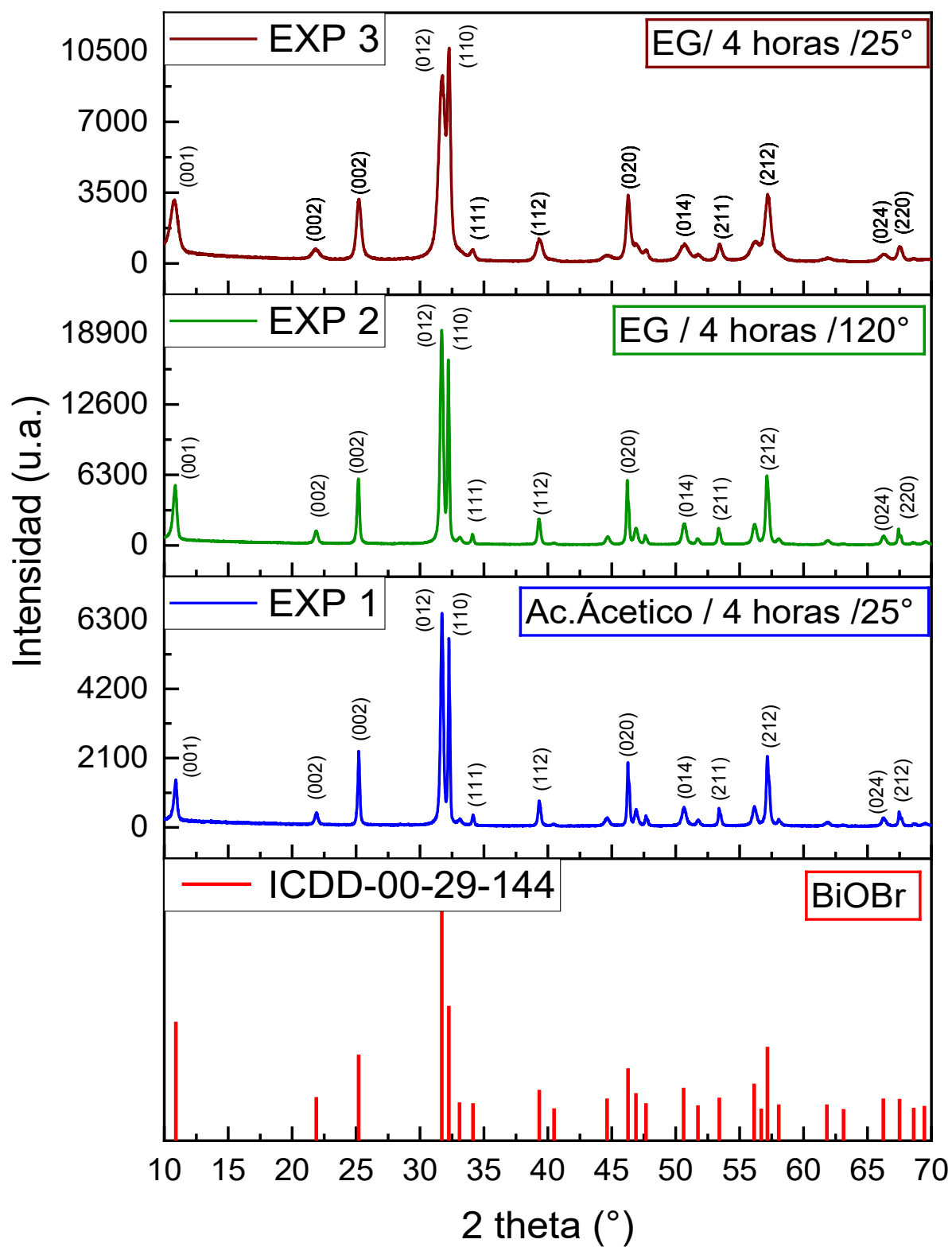


Figura 13. Comparativa de los difractogramas de rayos X de los experimentos 1, 2 y 3.

Para los experimentos realizados con la incorporación de EDTA (Experimentos 6, 7, 8 y 9), se efectuó el análisis estructural mediante difracción de rayos-X, para registrar los patrones de difracción correspondientes, como es mostrado en la *Figura 14*. El objetivo fue identificar la fase cristalina obtenida y evaluar la posible influencia del EDTA sobre la estructura cristalina del BiOBr.

En el Experimento 6, realizado con un 20% de EDTA, se observó la formación de BiOBr, conservando las posiciones de difracción características reportadas en la tarjeta ICDD 00-29-144. Los picos correspondientes a los planos (001), (002), (012), (110) y (111) se detectaron de manera clara, aunque con una ligera disminución en la intensidad de las señales en comparación con los experimentos sin EDTA, posiblemente atribuible a un efecto inicial del agente quelante sobre la velocidad de nucleación y el ordenamiento cristalino.

En el Experimento 7, con un 40% de EDTA, el patrón de difracción mostró una recuperación en la intensidad de los picos, destacando nuevamente los planos (001), (002) y (110), lo que sugiere una mejor organización estructural y una mayor definición cristalina respecto al Experimento 6.

El Experimento 8, con un 60% de EDTA, presentó los patrones de difracción más intensos y definidos dentro de esta serie de ensayos. Se registró una notable predominancia del plano (110) sobre el (012), lo cual indica una marcada orientación preferencial de los dominios cristalinos en esa dirección, favorecida por la concentración adecuada de EDTA que actúa como modulador de crecimiento.

Finalmente, en el Experimento 9, con un 80% de EDTA, se observó una disminución general en la intensidad de los picos de difracción. Aunque se conservaron las posiciones características de BiOBr, la reducción en las señales sugiere que un exceso de EDTA puede interferir en el proceso de cristalización, limitando el crecimiento ordenado de los dominios y afectando negativamente la cristalinidad del material.

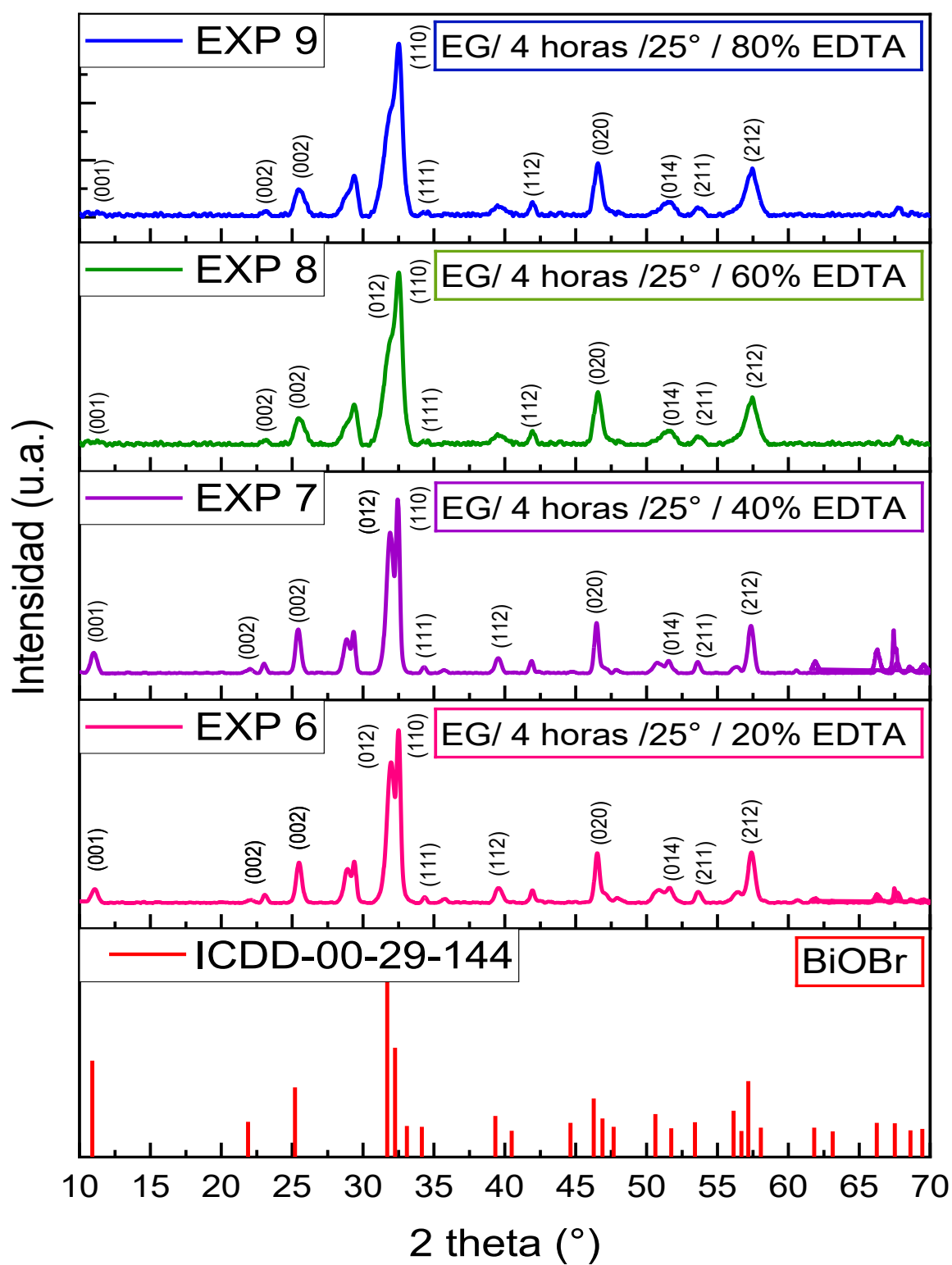


Figura 14 . Comparativa de los difractogramas de rayos-X de los experimentos 6, 7, 8 y 9.

3.2.2 Análisis de la estabilidad térmica por termogravimetría (TGA)

Para evaluar la presencia de material residual orgánico de EDTA, así como la estabilidad de BiOBr, de manera selectiva se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) de la muestra identificada como experimento 8 (véase *Figura 15*). La curva TGA obtenida exhibe una pérdida de masa gradual en el intervalo de temperatura de 25 a 200°C, atribuible principalmente a la eliminación de especies volátiles asociadas con la pérdida de agua y solventes en cantidades residuales aun presente en el material, un comportamiento coherente con lo reportado para precursores de bismuto-(25).-En el intervalo de temperatura de 200 a 300 °C se observa una pérdida en peso del 5.24 %, evento que puede estar relacionado con la descomposición y volatilización de componentes de la molécula del EDTA. Este porcentaje evidencia que la mayor parte del agente acomplejante fue eliminada de manera efectiva durante el proceso de lavado. La notable estabilidad térmica observada a temperaturas superiores indica la formación de un material inorgánico estable, característico del oxibromuro de bismuto.

La estabilización de la masa tras el calentamiento, resultando en un compuesto estable, confirma la efectividad del protocolo de síntesis para producir BiOBr de alta pureza y excelente estabilidad térmica. Los resultados termogravimétricos, en conjunto con el alto rendimiento, validan este conjunto específico de condiciones, específicamente la concentración de precursores, el uso de KBr y etilenglicol, y las condiciones suaves de reacción; como las óptimas para la obtención del producto deseado.

El análisis TGA corrobora que el material obtenido no solo posee las características de estabilidad térmica esperadas, sino que también representa la condición ideal de síntesis, destacándose por su alto rendimiento y la calidad del producto final, lo que respalda su potencial aplicación y establece un protocolo de referencia para futuros desarrollos.

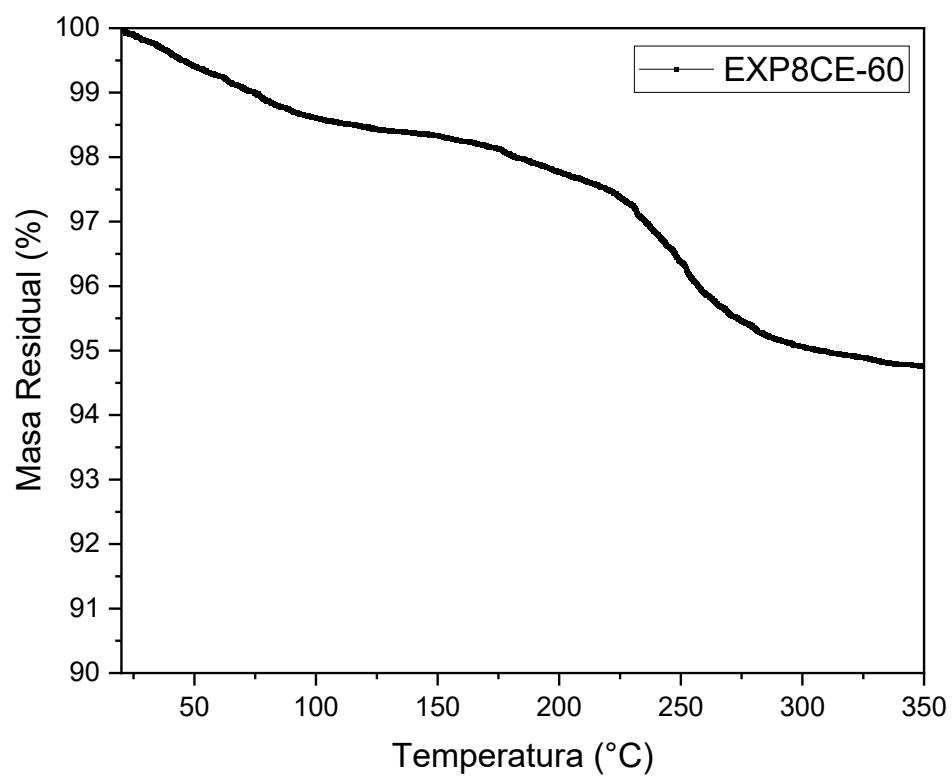


Figura 15 Curva de análisis termogravimétrico (TGA) BiOBr en el experimento 8 (60% EDTA).

3.2.3 Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis morfológico de las muestras obtenidas en los Experimentos 1, 2 y 3 se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), con el objetivo de observar la forma, distribución y tamaño de las partículas formadas de BiOBr bajo distintas condiciones de síntesis sin la incorporación de EDTA, como se observa en la *Figura 16*.

En el Experimento 1, sintetizado a 25°C durante 4 horas utilizando ácido acético como disolvente, se observaron partículas de morfología irregular, con tendencia a formar agregados con geometrías poco definidas. La falta de uniformidad en el tamaño de partícula fue evidente, lo que sugiere una nucleación rápida y descontrolada bajo estas condiciones.

En el Experimento 2, realizado a 120°C durante 4 horas con etilenglicol, se evidenció una mayor aglomeración de partículas y una menor definición en la morfología en comparación con los otros experimentos. La elevación de temperatura favoreció el crecimiento acelerado de los dominios, generando estructuras densamente agrupadas, con menor control en el tamaño y forma de las partículas.

Por su parte, en el Experimento 3, sintetizado a 25°C durante 4 horas con etilenglicol, se obtuvieron partículas de menor tamaño y mejor dispersión respecto a los otros dos ensayos. Aunque se observaron agrupamientos, la morfología fue más regular y se distinguieron estructuras laminares, lo que sugiere un crecimiento más controlado bajo condiciones de temperatura ambiente.

Estos resultados evidencian que la temperatura de síntesis y la naturaleza del disolvente influyen significativamente en la morfología de BiOBr obtenido sin EDTA, afectando tanto la uniformidad como el grado de agregación de las partículas. Las micrografías correspondientes a los Experimentos 1, 2 y 3 se presentan en las *Figura 16*.

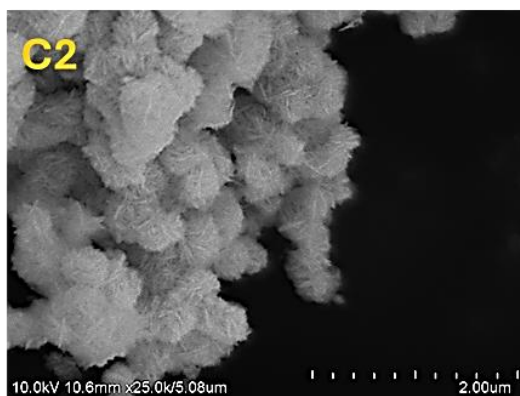
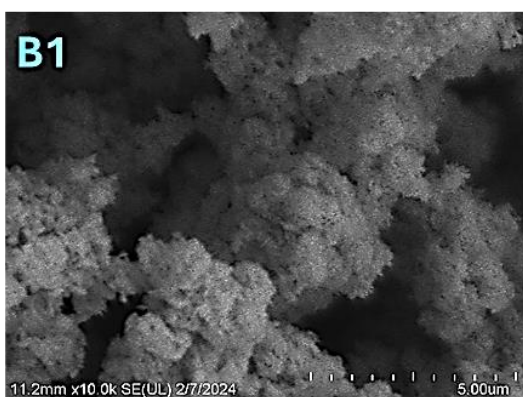


Figura 16. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) para los experimentos 1 (A1-A2), 2 (B1-B2) y 3 (C1-C2), sintetizados sin EDTA bajo distintas condiciones de temperatura y disolvente.

En el Experimento 6, con una concentración de 20% de EDTA, se observaron partículas de morfología irregular y tendencia a formar aglomerados. No obstante, en comparación con los experimentos sin EDTA, se detectó una ligera disminución en la densidad de agrupamiento y la presencia de dominios laminares dispersos, indicando el inicio de un efecto modulador por parte del agente quelante, véase *Figura 17 D1 y D2*.

Al aumentar la concentración a 40% de EDTA en el Experimento 7, se obtuvo una morfología de partícula más definida, con partículas de mayor tamaño y láminas bien delimitadas. La aglomeración se redujo notablemente y las partículas mostraron una distribución más uniforme, evidenciando un control más efectivo sobre la organización y crecimiento de las estructuras, *Figura 17 E1 y E2*.

En el Experimento 8, correspondiente a un 60% de EDTA, se alcanzó la morfología más regular de toda la serie. Se formaron esferulitas compactas y agrupaciones de placas ordenadas de tamaño homogéneo. Esta concentración permitió controlar de manera óptima el crecimiento de las partículas, favoreciendo su dispersión y reduciendo significativamente la formación de conglomerados, como se observa en la *Figura 17 F1 y F2*.

Por el contrario, en el Experimento 9, con una concentración de 80% de EDTA, se apreció una pérdida en la definición morfológica. Aunque las partículas fueron de menor tamaño, tendieron a agruparse de forma desordenada y sin una estructura definida. Este comportamiento sugiere que un exceso de EDTA interfiere en el crecimiento controlado y en el ordenamiento laminar del BiOBr, de acuerdo con lo observado en la *Figura 17 G1 y G2*.

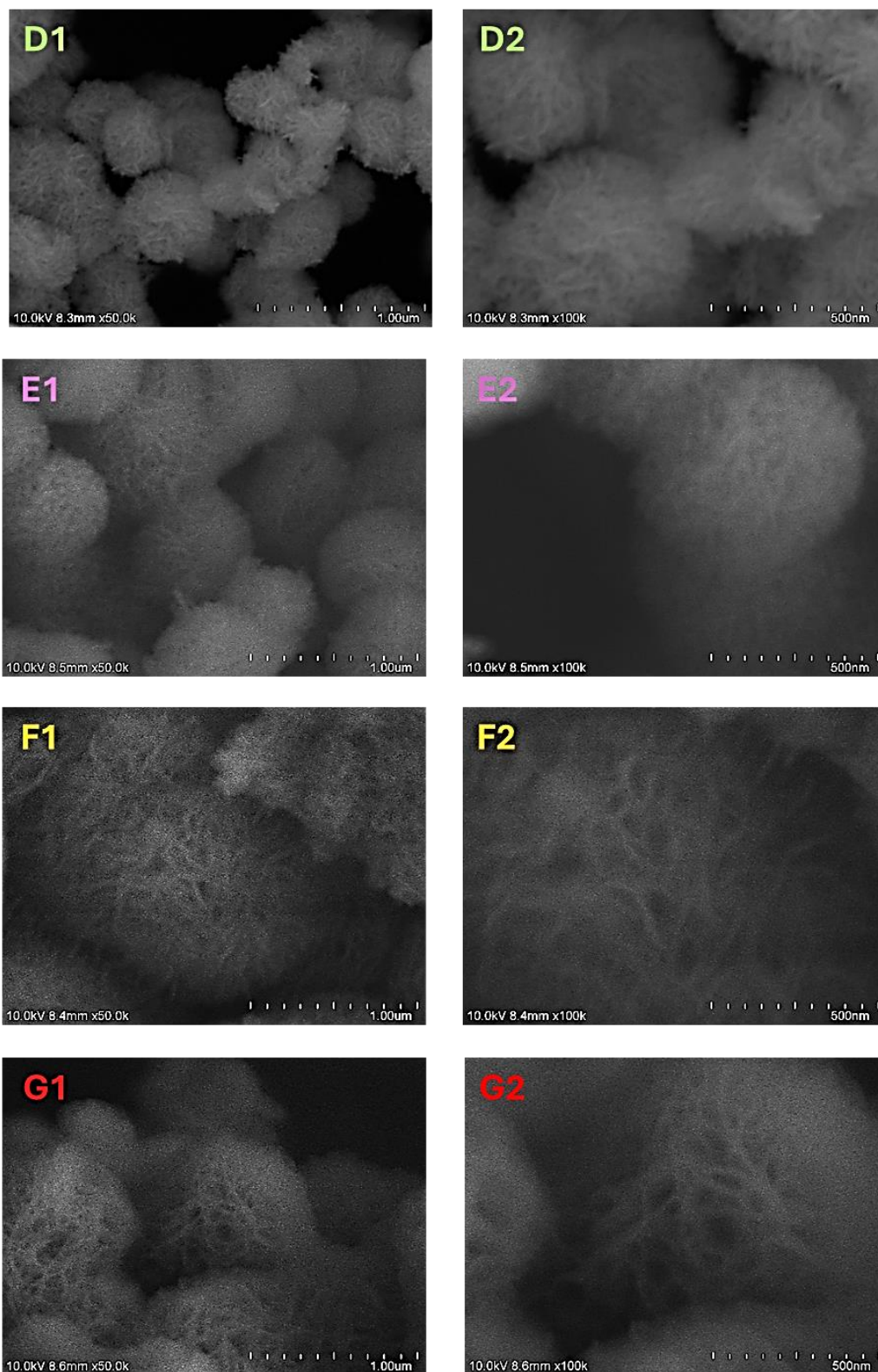


Figura 17. Micrografías comparativas de los experimentos 6 (D1-D2) , 7 (E1-E2) , 8 (F1-F2) y 9 (G1-G2) , sintetizados con concentraciones de 20%, 40%, 60% y 80% de EDTA, respectivamente.

3.2.4 Determinación de la energía de banda prohibida (E_g)

La energía de banda prohibida (E_g) de los materiales sintetizados se determinó a partir de los espectros de reflectancia difusa, aplicando la transformación de Kubelka–Munk y el método de Tauc, considerando la intersección de la extrapolación de la parte lineal de la curva con el eje de energía fotónica ($h\nu$). En el caso del Experimento 3 (síntesis sin EDTA), se obtuvo un valor de E_g de 2.9 eV, resultado consistente con los valores reportados para el BiOBr puro. Este valor sirve como referencia para comparar el efecto del EDTA en las demás muestras.

Por su parte, en las muestras sintetizadas con EDTA (Experimentos 6, 7, 8 y 9), se obtuvieron valores de E_g de 2.9 eV en todos los casos, con la excepción del Experimento 7, donde se registró un valor ligeramente inferior de 2.9 eV. Esto indica que, en general, las distintas concentraciones del agente quelante no generaron variaciones significativas en la energía de banda prohibida del BiOBr, a excepción de una ligera disminución en el Experimento 7.

Estos valores se encuentran dentro del rango reportado para este material, que típicamente presenta energías de banda entre 2.7 y 3.0 eV, lo cual lo hace apto para su activación bajo irradiación de luz visible [27].

La constancia observada en los valores de E_g sugiere que, si bien el EDTA contribuye a modificar la morfología y el área superficial del material, dichas variaciones estructurales no afectan de manera considerable su estructura electrónica en términos de la banda prohibida.

Dado que el Experimento 3 actúa como referencia del BiOBr sintetizado sin agente complejante, se decidió no incluir los Experimentos 1, 2, 4 y 5 en este análisis, ya que no aportan información adicional respecto al efecto del EDTA.

Las gráficas correspondientes a la determinación de E_g para los Experimentos 3, 6, 7, 8 y 9 se presentan en la *Figura 17*.

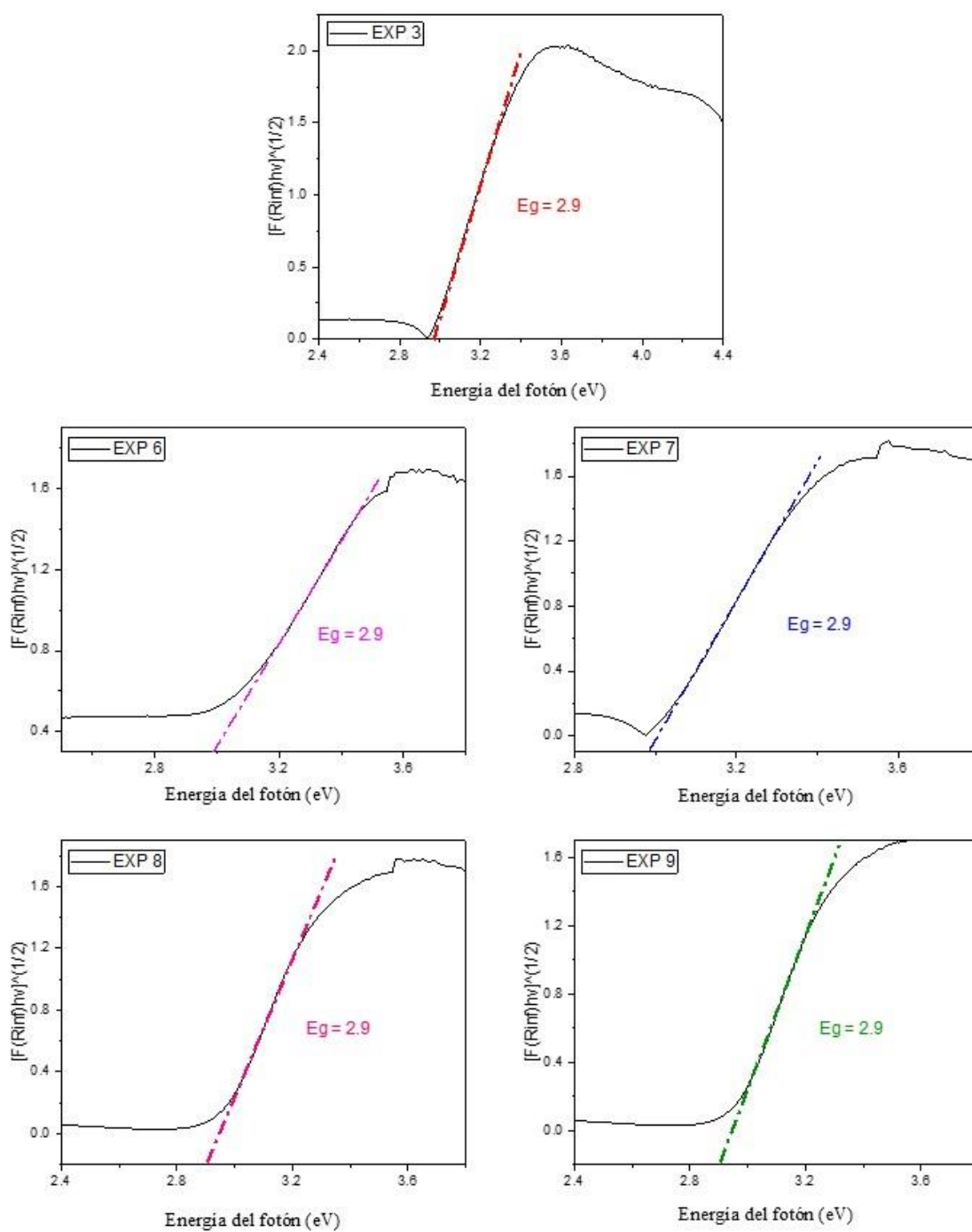


Figura 18 Determinación de la energía de banda prohibida (E_g) mediante el método Tauc para las muestras de BiOBr sintetizadas con EDTA (experimentos 3, 6, 7, 8 y 9).

3.2.5 Determinación del área superficial (BET)

El área superficial específica de los materiales sintetizados con diferentes concentraciones de EDTA se determinó mediante análisis BET, cuyos resultados se presentan en la *Tabla 4*. Se observó que el área superficial de las muestras incrementó notablemente con el aumento en la concentración de EDTA hasta alcanzar un valor máximo en la muestra con 60%, estabilizándose posteriormente.

La muestra de referencia sin EDTA (Experimento 3) presentó un área superficial de $15.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Al incorporar el agente quelante, el área superficial aumentó significativamente: la muestra del Experimento 6 (20% de EDTA) presentó un valor de $51.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, mientras que en el Experimento 7 (40% de EDTA) se obtuvo un valor ligeramente mayor de $52.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. El incremento más significativo se observó en la muestra del Experimento 8 (60% de EDTA), alcanzando un área superficial de $71.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Finalmente, al aumentar la concentración al 80% (Experimento 9), el área superficial mostró una mejora mínima, llegando a $74.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, lo que indica que se ha alcanzado una meseta en el beneficio aportado por el EDTA en cuanto a esta propiedad en específico. Este comportamiento confirma que la incorporación de EDTA influye positivamente en la formación de estructuras más porosas y con mayor área superficial específica, efecto atribuido a la capacidad del agente quelante para modular el crecimiento y la agregación de las partículas durante la síntesis. El incremento en el área superficial resulta muy favorable para aplicaciones fotocatalíticas, ya que aumenta la cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción de contaminantes y las reacciones superficiales.

Tabla 4. Área superficial específica de las muestras de BiOBr sintetizadas con diferentes concentraciones de EDTA, determinada mediante análisis BET.

Muestra	Área superficial (m^2g^{-1})
EXP3 SE- 0%	15.0
EXP6 CE- 20%	51.4
EXP7 CE- 40%	52.6
EXP8 CE- 60%	71.6
EXP9 CE- 80%	74.0

3.3.6 Evaluación de la actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de las muestras se evaluó inicialmente utilizando naranja de metilo como contaminante modelo bajo irradiación de luz visible. Si bien los resultados mostraron eliminación del colorante, tanto en los experimentos sin EDTA (experimentos 1, 2 y 3) véase *Figura 19* como en aquellos con EDTA (experimentos 6, 7, 8 y 9) véase *Figura 20*, dicha eliminación se atribuyó predominantemente a procesos de adsorción sobre la superficie del BiOBr, dificultando la identificación clara de una contribución fotocatalítica.

El naranja de metilo es un colorante azoico aniónico que posee grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) y sistemas aromáticos conjugados, lo que le otorga afinidad por superficies semiconductoras a través de interacciones electrostáticas y fuerzas de Van der Waals. En particular, materiales como el BiOBr pueden presentar zonas con carga superficial positiva, especialmente en condiciones de pH neutro o ligeramente ácido, favoreciendo la adsorción de moléculas aniónicas [24].

Durante la etapa de equilibrio en oscuridad, se alcanzaron porcentajes de eliminación de 18%, 35% y 66% para los experimentos 1, 2 y 3, respectivamente, mientras que en las muestras asistidas con EDTA los valores fueron aún más altos: 89%, 90% y hasta 98% en los experimentos 6, 7 y 8. Si bien en algunos casos se observó una ligera disminución adicional tras el encendido de la lámpara por ejemplo, entre los experimentos 2 y 3, esta diferencia no

permite atribuir de forma concluyente la eliminación del colorante a un proceso fotocatalítico dominante.

La superposición de las curvas correspondientes a los experimentos bajo irradiación visible (EXP 1, EXP 2, EXP 3) con sus respectivos controles de adsorción (AD EXP 1, AD EXP 2, AD EXP 3) véase *Figura 21*; refuerza esta interpretación, ya que la concentración del contaminante se mantiene prácticamente constante durante la fase iluminada.

La fuerte adsorción del naranja de metilo sobre la superficie del BiOBr parece jugar un papel decisivo. En particular, en las muestras con EDTA la concentración del colorante ya había disminuido más del 70% antes de iniciar la irradiación, lo que sugiere que gran parte del semiconductor queda cubierto por el colorante adsorbido. Este recubrimiento superficial puede bloquear el paso de la radiación hacia el fotocatalizador, inhibiendo la activación del material y la generación eficiente de especies reactivas oxigenadas, limitando con ello la posibilidad de observar una degradación fotocatalítica significativa.

En síntesis, aunque el material mostró una elevada capacidad de adsorción, especialmente en las muestras con mayor área específica, la fuerte interacción entre el naranja de metilo y la superficie del BiOBr dificulta la evaluación de su actividad fotocatalítica bajo luz visible. Este resultado evidencia la importancia de considerar no solo la estructura y área superficial del fotocatalizador, sino también la afinidad química, adsorción preferencial y estabilidad

fotoquímica del contaminante. Por ello, se procedió a realizar pruebas subsecuentes utilizando índigo carmín, un colorante con características moleculares distintas.

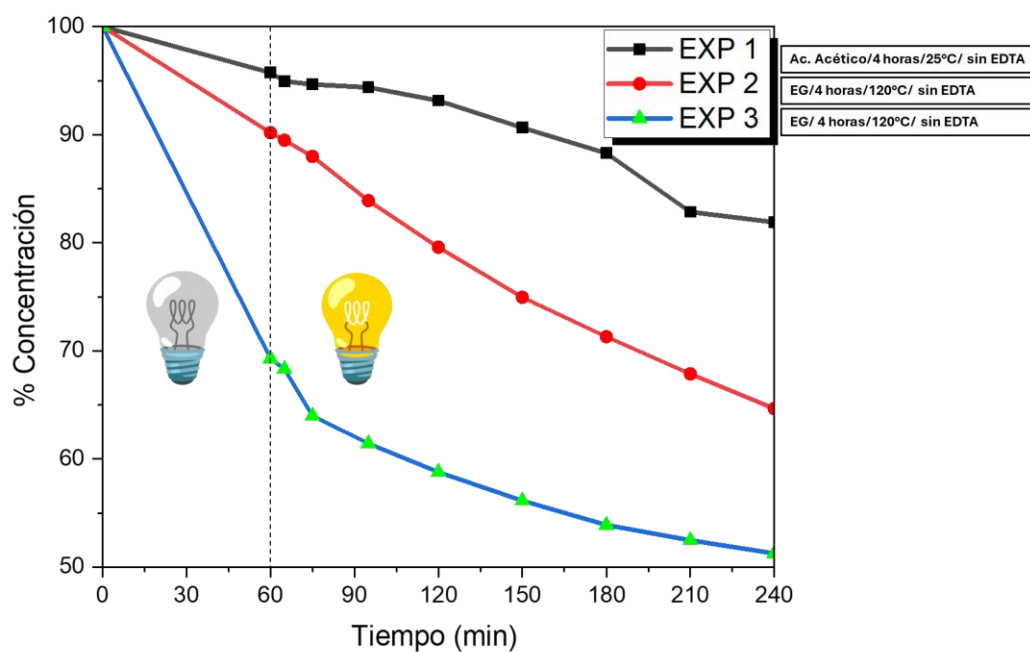


Figura 19 Porcentaje de eliminación de naranja de metilo en los experimentos 1, 2 y 3, sintetizados sin EDTA.

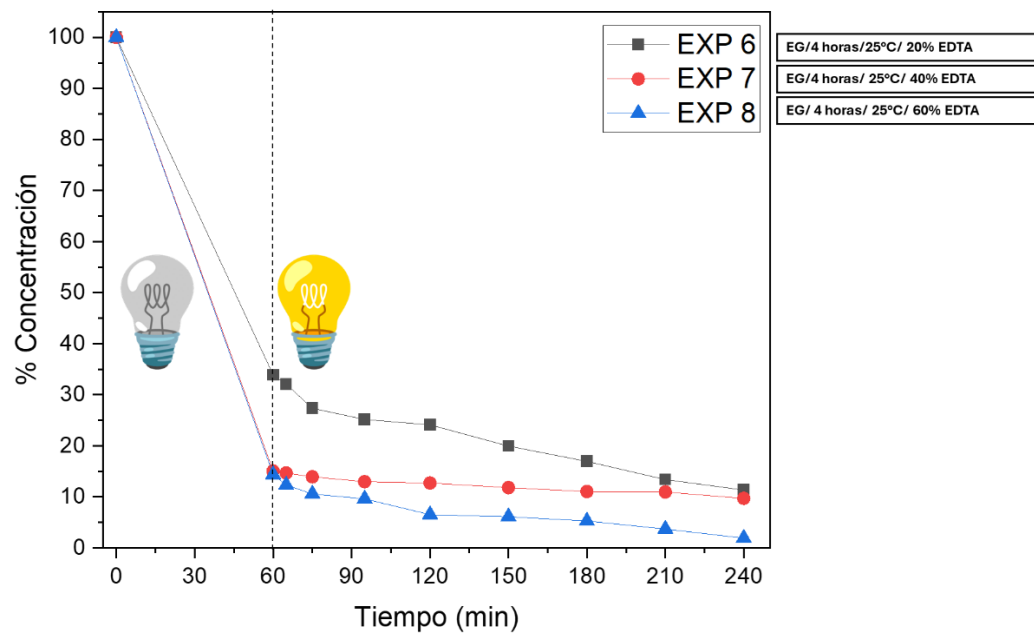


Figura 20 Porcentaje de eliminación de naranja de metilo en los experimentos 6, 7 y 8, sintetizados con diferentes concentraciones de EDTA.

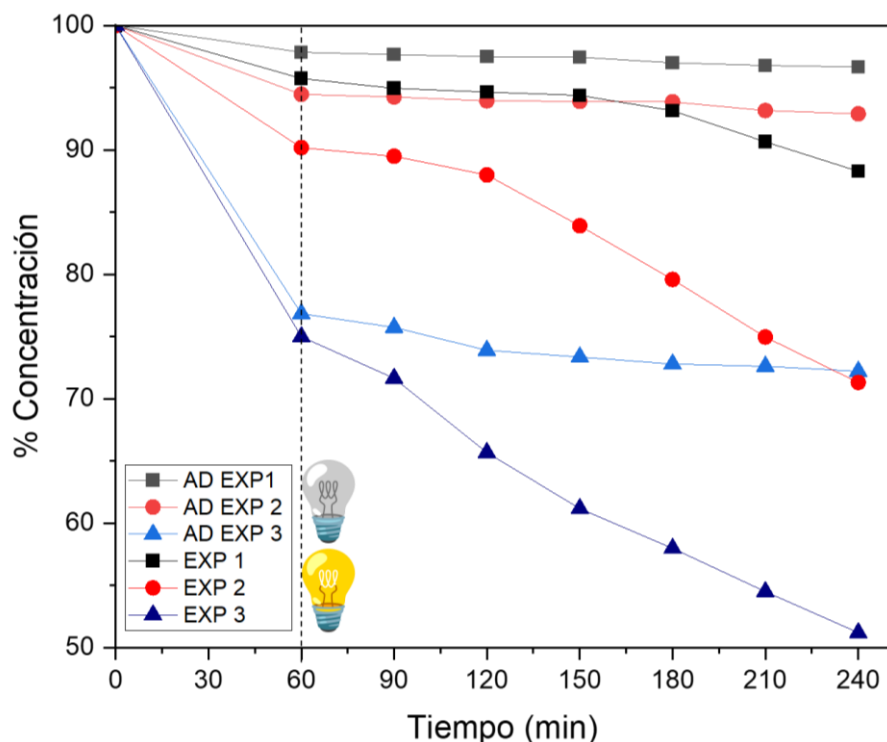


Figura 21 Comparación de resultados entre los experimentos AD EXP 1-3 y EXP 1-3, utilizando naranja de metilo en el procedimiento experimental.

La actividad fotocatalítica de las muestras se evaluó empleando índigo carmín como contaminante modelo bajo irradiación de luz visible. A diferencia de lo observado con naranja de metilo, en este caso todas las muestras, tanto las sintetizadas sin EDTA como aquellas obtenidas con EDTA, presentaron una menor contribución de adsorción y elevados porcentajes de degradación, lo que confirma la actividad fotocatalítica del BiOBr frente a este colorante.

En la Figura 22 se muestran los resultados obtenidos para las muestras de BiOBr correspondientes a los experimentos 1, 2 y 3 (sin EDTA). En los tres casos se alcanzaron porcentajes de degradación superiores al 95 %, lo que indica un desempeño fotocatalítico altamente eficiente en esta serie. Si bien las tres muestras lograron niveles de degradación similares al final del proceso, la muestra correspondiente al experimento 2 destaca debido a

que alcanzó dicho porcentaje en menor tiempo, lo cual sugiere una cinética de degradación más rápida en comparación con las otras dos.

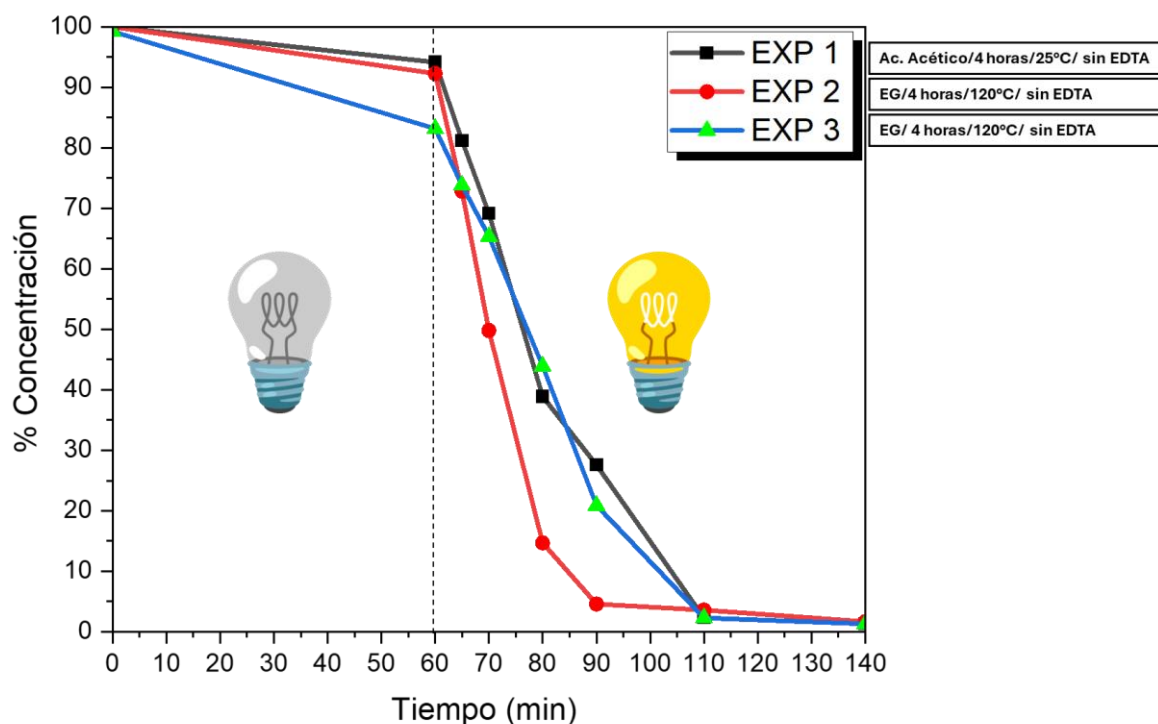


Figura 22 Porcentaje de concentración de índigo carmín durante el tratamiento fotocatalítico con las muestras de los experimentos 1, 2 y 3, sintetizadas sin EDTA.

En los 6, 7, 8 y 9 (con EDTA), véase Figura 23, también se alcanzaron altos porcentajes de degradación de índigo carmín, todos superiores al 95 %. En particular, la muestra con 60 % de EDTA (Experimento 8) mostró la mayor actividad, alcanzando aproximadamente un 98 % de degradación tras 120 minutos de irradiación. Este comportamiento se encuentra asociado a su mayor área superficial y a la generación de partículas con morfología tipo, lo que favoreció una mejor dispersión en el medio, una mayor cantidad de sitios activos expuestos y una transferencia más eficiente de especies reactivas hacia el contaminante.

Es importante destacar que en estas muestras, la concentración del índigo carmín disminuyó de forma significativa desde los primeros 80–90 minutos, lo cual indica que el proceso fotocatalítico fue altamente eficiente desde las etapas iniciales. Aunque todas las muestras sintetizadas con EDTA alcanzaron porcentajes de degradación finales similares, se

observaron diferencias cinéticas entre ellas: algunas lograron la degradación en menor tiempo, lo que evidencia una tasa de reacción más rápida y, por tanto, un mejor desempeño fotocatalítico.

Finalmente, la Figura comparativa *Figura 24* integra el comportamiento fotocatalítico de todas las muestras en un solo gráfico. En ella se observa que, si bien todas las formulaciones logran eliminar prácticamente el total del contaminante antes de los 140 minutos, las muestras con EDTA muestran una tendencia más pronunciada a partir del minuto 60, indicando una velocidad de reacción superior. Entre ellas, el Experimento 8 resalta como el más eficiente, seguido de los Experimentos 7 y 9, mientras que en el grupo sin EDTA, el Experimento 2 mantiene su ventaja cinética.

En conjunto, los resultados confirman que:

- Todas las muestras de BiOBr son activas bajo irradiación visible.
- El EDTA no es indispensable para lograr una degradación eficiente, pero sí mejora significativamente la velocidad del proceso.
- El efecto del EDTA está asociado a modificaciones morfológicas y texturales que incrementan la disponibilidad de sitios activos.
- La muestra sintetizada con 60 % de EDTA (Exp. 8) representa la condición óptima, combinando alta eficiencia y rápida cinética de degradación.

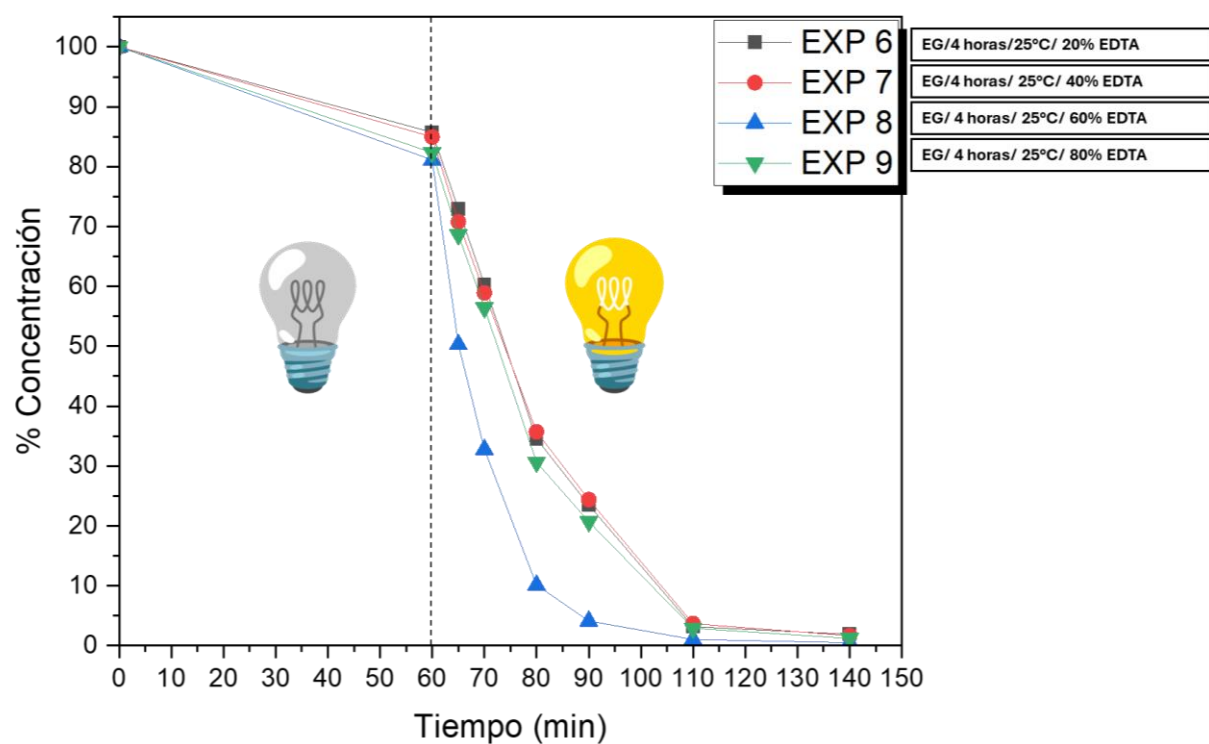


Figura 23 Porcentaje de concentración de índigo carmín durante el tratamiento fotocatalítico con las muestras de los experimentos 6, 7, 8 y 9.

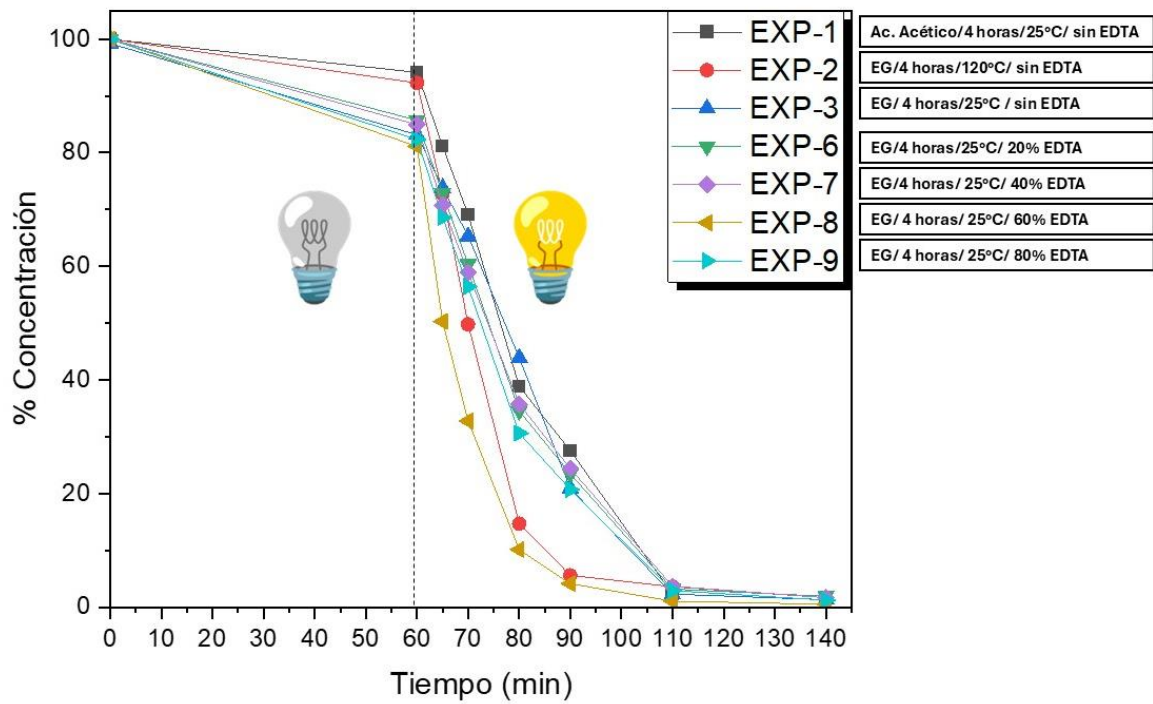


Figura 24 Comparación de la degradación fotocatalítica de índigo carmín utilizando las muestras de BiOBr de los Experimentos 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9.

3.3.7 Evaluación de carbón orgánico total (TOC)

Para evaluar el grado de mineralización del índigo carmín, se realizó el análisis de carbono orgánico total (TOC) empleando el fotocatalizador BiOBr sintetizado con 60% de EDTA. La *Figura 23* muestra la evolución del TOC para soluciones iniciales de 50 ppm y 100 ppm, lo que permite comparar el comportamiento del sistema frente a diferentes cargas orgánicas.

En la condición de 50 ppm, el valor inicial medido a tiempo cero (15.82 mg/L) resulta significativamente menor que el valor teórico esperado. Esta disminución del 68% indica que una fracción sustancial del contaminante queda retenida desde el inicio, ya sea por adsorción o complejación con el EDTA, lo cual reduce la disponibilidad del carbono orgánico libre en solución antes de iniciar el proceso fotocatalítico.

Tras la primera hora de irradiación, el TOC incrementa hasta 40.09 mg/L, lo que corresponde a un aumento del 153% respecto al valor inicial. Este comportamiento no implica un aumento real en la cantidad de carbono orgánico, sino que revela un fenómeno de liberación inducida por la fotocatálisis. Es decir, la irradiación favorece la ruptura de complejos EDTA–contaminante y/o la desorción del material previamente retenido, aumentando temporalmente la fracción detectable de carbono en solución.

Luego de esta etapa inicial, el sistema presenta una cinética de degradación acelerada. En las primeras 24 horas, el TOC desciende de 40.09 a 9.559 mg/L, lo que representa una remoción del 76.2%. Este resultado evidencia una elevada eficiencia del sistema BiOBr/EDTA 60% en la generación de especies oxidantes reactivas; como huecos fotogenerados o radicales hidroxilo, capaces de degradar eficazmente las moléculas orgánicas.

Entre las 24 y 96 horas ocurre una fase de mineralización más lenta, típica de procesos donde los intermediarios recalcitrantes (como ácidos carboxílicos de cadena corta) requieren tiempos adicionales para su degradación completa. Al finalizar el experimento, el TOC alcanza un valor mínimo de 6.6 mg/L, logrando una eficiencia global de mineralización del 86.9%.

El experimento realizado con una concentración inicial de 100 ppm muestra una tendencia cinética similar. El valor en $t = 0$ h (31.79 mg/L) vuelve a confirmar la presencia de adsorción

o complejación inmediata, con una reducción del 68.2% respecto a la concentración teórica. A 1 hora, el TOC alcanza 57.3 mg/L, seguido de una fuerte disminución hasta 28.36 mg/L en las primeras 24 horas (50.5% de remoción).

Pese a que el porcentaje de eliminación es menor que en la condición de 50 ppm, la cantidad absoluta de carbono degradado es superior, lo cual demuestra la capacidad del sistema para procesar cargas orgánicas más elevadas. Finalmente, tras 96 horas, el valor de TOC disminuye hasta 8.439 mg/L, logrando una eficiencia final del 85.3%, muy cercana a la obtenida en condiciones más diluidas.

En conjunto, estos resultados confirman que el sistema BiOBr/EDTA 60% presenta una alta eficiencia de mineralización independiente de la concentración inicial del contaminante, y que el comportamiento inicial del TOC está fuertemente influenciado por la interacción entre el EDTA y el índigo carmín.

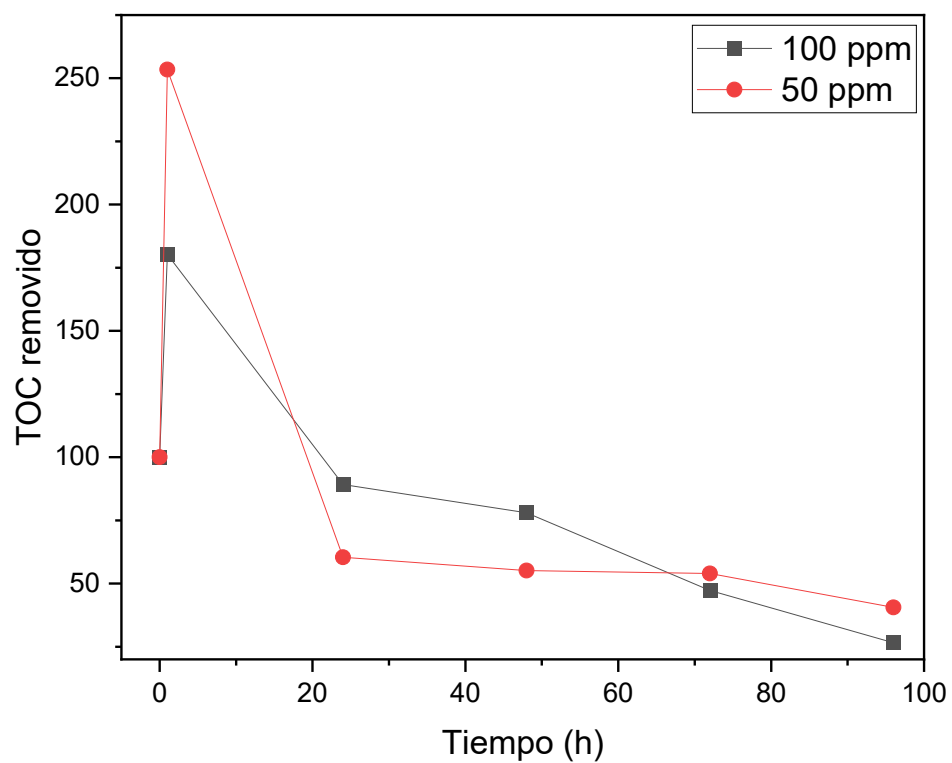


Figura 25 Evolución temporal del TOC durante el proceso de fotocatalisis con BiOBr/EDTA 60% para soluciones iniciales de índigo carmín a 50 ppm y 100 ppm.

3.4 Determinación de especies reactivas en el proceso fotocatalítico

Para identificar las especies reactivas predominantes en el mecanismo de la fotodegradación de índigo carmín en presencia de BiOBr, se realizaron ensayos con agentes secuestrantes específicos de radicales libres, utilizando isopropanol (IPA) para atrapar radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), benzoquinona (BQ) para radicales superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) y yoduro de potasio (KI) para los huecos (h^+). Estos experimentos se llevaron a cabo con la muestra de BiOBr sintetizada con 60% de EDTA (Experimento 8), la cual mostró la mejor actividad fotocatalítica en los ensayos preliminares.

Durante la fase de adsorción en oscuridad, se observó una disminución de la concentración de índigo carmín desde 100% hasta 81.1% en una hora. Posteriormente, bajo irradiación visible, se realizaron mediciones a intervalos de tiempo específicos. La *Figura 24* presenta de manera comparativa las curvas de remoción para el experimento control y en presencia de cada agente secuestrante.

Al analizar los resultados, se encontró que la adición de yoduro de potasio (KI), que secuestra los huecos (h^+), tuvo el menor efecto inhibitorio sobre la actividad fotocatalítica, alcanzándose un 98% de degradación. Este resultado, muy similar al del control, indica que la contribución directa de los huecos no es determinante en el mecanismo de degradación, coincidiendo con lo reportado en la literatura para sistemas de BiOBr donde la posición de la banda de valencia puede limitar la oxidación directa de colorantes [26].

De manera similar, la incorporación de benzoquinona (BQ) para atrapar radicales superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) mostró un efecto inhibitorio moderado, con una degradación final de 96%. Esto sugiere una participación igualmente no predominante de estas especies, las cuales actúan como intermediarios clave en la cadena de reacciones de fotodegradación.

La mayor inhibición se observó al añadir isopropanol (IPA) para secuestrar radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), donde la degradación solo alcanzó un 80% de su valor inicial. La marcada reducción en la actividad fotocatalítica demuestra que los radicales hidroxilo son las especies reactivas más importantes en el sistema BiOBr/índigo carmín bajo irradiación visible, lo cual

concuera con estudios previos que destacan el papel crucial del $\bullet\text{OH}$ en la descomposición de colorantes complejos.

De esta forma, el orden de participación de las especies reactivas se establece como:



Este comportamiento puede atribuirse a que la presencia de EDTA durante la síntesis favoreció la formación de defectos superficiales y la exposición de planos cristalinos activos, optimizando la generación de radicales libres en solución más que la oxidación directa por huecos.

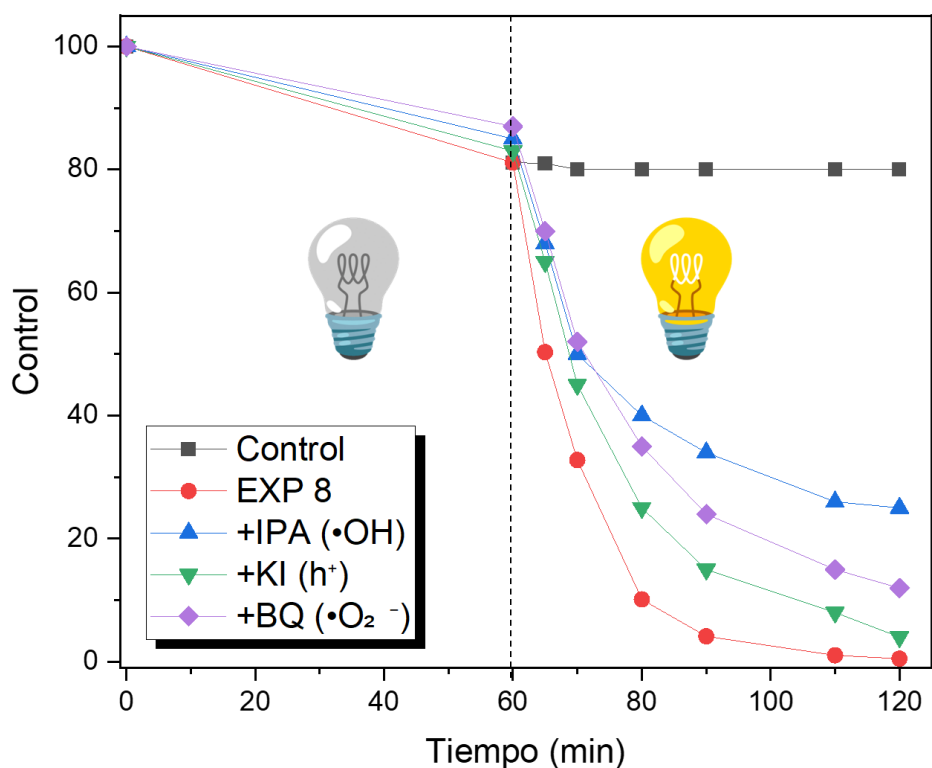


Figura 26. Evaluación del mecanismo de degradación: Efecto de los secuestrantes de especies reactivas (IPA, KI, BQ) en la actividad del BiOBr.

CAPITULO 4. CONCLUSIONES

"Nada en la vida debe ser temido, solo comprendido. Ahora es el momento de comprender más, para temer menos."

– Marie Curie

1. Se desarrolló exitosamente un método de síntesis de BiOBr por coprecipitación asistida con EDTA, demostrando que este agente quelante es un modulador efectivo de las propiedades del material, permitiendo obtener altos rendimientos (superiores al 92%) bajo condiciones suaves de temperatura ambiente y tiempos de reacción cortos.
2. La concentración de EDTA es un factor crítico. Una concentración del 60% (Experimento 8) se identificó como la condición óptima, ya que produjo el material con la mayor área superficial ($71.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), una morfología definida de esferulitas bien dispersas y el rendimiento fotocatalítico más alto. Por el contrario, un exceso de EDTA (80%) perjudica el rendimiento y la cristalinidad.
3. Las técnicas de caracterización (DRX, SEM, BET, DRS) confirmaron que el EDTA no altera la fase cristalina tetragonal del BiOBr, pero sí influye significativamente en su morfología, textura y área superficial, las cuales aumentan progresivamente con la concentración del quelante. La energía de banda prohibida se mantuvo constante en $\sim 2.9 \text{ eV}$, independiente de la morfología.
4. La evaluación fotocatalítica reveló una alta selectividad del material. Mientras que la eliminación de naranja de metilo se debió exclusivamente a un proceso de adsorción, el BiOBr demostró una excelente actividad fotocatalítica en la degradación de índigo carmín bajo luz visible, superando el 95% de eficiencia en todas las muestras con EDTA.
5. La incorporación de EDTA modificó de manera significativa las propiedades morfológicas y texturales del BiOBr, dando lugar a materiales con mayor área superficial y mejor dispersión. Sin embargo, estos cambios no se tradujeron necesariamente en un incremento en el porcentaje final de degradación del índigo carmín, ya que todas las muestras con y sin EDTA; alcanzaron valores superiores al 95 %. El efecto más notable del EDTA fue la aceleración de la cinética de degradación, en especial en la muestra sintetizada con 60 % de quelante, lo que indica

que su principal contribución radica en mejorar la velocidad de reacción más que en aumentar la eficiencia global del proceso fotocatalítico.

6. El estudio de especies reactivas determinó que los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) son las especies oxidantes predominantes en el mecanismo de degradación del índigo carmín con el BiOBr/EDTA 60%, seguidos en menor medida por los radicales superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$), mientras que la contribución directa de los huecos (h^+) fue la menos significativa.
7. El análisis de Carbono Orgánico Total (TOC) confirmó la efectividad del sistema BiOBr/EDTA 60% para mineralizar el índigo carmín, alcanzando eficiencias superiores al 85%, y reveló un complejo mecanismo inicial gobernado por la adsorción y posterior liberación fotoinducida del contaminante.
8. El material sintetizado con 60% de EDTA (Experimento 8) mostró una alta estabilidad térmica y una buena estabilidad operacional, posicionándolo como un fotocatalizador prometedor para aplicaciones de remediación ambiental bajo irradiación de luz visible.

5.- Referencias

1. Bermeo Garay M, Tinoco Gómez O. Remoción de colorantes de efluente sintético de industria textil aplicando tecnología avanzada. *Industrial Data* 2016;19(2):91.
2. Kuhad RC, Sood N, Tripathi KK, Singh A, Ward OP. Developments in Microbial Methods for the Treatment of Dye Effluents. 2004.
3. Xiang J, Ju F, Sun M, Jin H, Cai W, Lin J, et al. Synthesis of Pd-Based bimetallic nanoparticles and their effective electrocatalytic properties. *Catalysis Surveys from Asia*. 2021;25(4):399–405.
4. Gisbertz S, Pieber B. Heterogeneous photocatalysis in organic synthesis. *ChemPhotoChem* [Internet] 2020;4(7):456–75. Disponible en: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cptc.202000014>
5. Muñoz-Batista MJ, Luque R. Heterogeneous photocatalysis. Vol. 5, *ChemEngineering*. MDPI AG; 2021.
6. Simonsen ME. Heterogeneous Photocatalysis. En: *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water: Fundamentals and Applications*. Elsevier Inc.; 2014. p. 135–70.
7. Vaiano V, De Marco I. Removal of azo dyes from wastewater through heterogeneous photocatalysis and supercritical water oxidation. Vol. 10, *Separations*. MDPI; 2023.
8. Wang H, Zhang L, Chen Z, Hu J, Li S, Wang Z, et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances. Vol. 43, *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry; 2014. p. 5234–44.
9. Naseri A, Samadi M, Pourjavadi A, Moshfegh AZ, Ramakrishna S. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for solar hydrogen generation: Recent advances and future development directions. Vol. 5, *Journal of Materials Chemistry A*. Royal Society of Chemistry; 2017. p. 23406–33.
10. Serpone N, Emeline A V. Semiconductor photocatalysis - Past, present, and future outlook. Vol. 3, *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2012. p. 673–7.
11. Karthikeyan C, Arunachalam P, Ramachandran K, Al-Mayouf AM, Karuppuachamy S. Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications. Vol. 828, *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier Ltd; 2020.
12. Tahir MB, Rafique M, Rafique MS, Fatima N, Israr Z. Metal oxide- and metal sulfide-based nanomaterials as photocatalysts. En: *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications*. Elsevier; 2020. p. 77–96.
13. Bielicka-Giełdoń A, Wilczewska P, Malankowska A, Szczodrowski K, Ryl J, Zielińska-Jurek A, et al. Morphology, surface properties and photocatalytic activity of the bismuth

oxyhalides semiconductors prepared by ionic liquid assisted solvothermal method. *Sep Purif Technol.* 2019;217:164–73.

14. Regulacio MD, Han MY. Multinary I-III-VI₂ and I₂-II-IV-VI₄ Semiconductor nanostructures for photocatalytic applications. Vol. 49, *Accounts of Chemical Research*. American Chemical Society; 2016. p. 511–9.
15. Armaković SJ, Savanović MM, Armaković S. Titanium dioxide as the most used photocatalyst for water purification: an overview. Vol. 13, *Catalysts*. MDPI; 2023.
16. Dharma HNC, Jaafar J, Widiastuti N, Matsuyama H, Rajabsadeh S, Othman MHD, et al. a review of titanium dioxide (TiO₂)-Based Photocatalyst for Oilfield-Produced Water Treatment. Vol. 12, *Membranes*. MDPI; 2022.
17. Djurišić AB, He Y, Ng AMC. Visible-light photocatalysts: prospects and challenges. Vol. 8, *APL Materials*. American Institute of Physics Inc.; 2020.
18. Zhang KL, Liu CM, Huang FQ, Zheng C, Wang WD. Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst. *Appl Catal B.* 2006;68(3–4):125–9.
19. Huang H, Xiao K, He Y, Zhang T, Dong F, Du X, et al. In situ assembly of BiOI@Bi₁₂O₁₇Cl₂ p-n junction: charge induced unique front-lateral surfaces coupling heterostructure with high exposure of BiOI {001} active facets for robust and nonselective photocatalysis. *Appl Catal B.* 2016;199:75–86.
20. Meng L, Qu Y, Jing L. Recent advances in BiOBr-based photocatalysts for environmental remediation. *Chinese Chemical Letters.* 2021;32(11):3265–76.
21. Wang Y, Shi Z, Fan C, Wang X, Hao X, Chi Y. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of BiOBr catalyst. *J Solid State Chem.* 2013;199:224–9.
22. Cherevatskaya M, König B. Heterogeneous photocatalysts in organic synthesis. *Russian Chemical Reviews.* 2014;83(3):183–95.
23. Ma L, Li K, Wang C, Liu B, Peng H, Mei Y, et al. Enhanced adsorption of hydrophobic organic contaminants by high surface area porous graphene. *Environmental Science and Pollution Research.* 2020;27(7):7309–17.
24. Meng L, Qu Y, Jing L. Recent advances in BiOBr-based photocatalysts for environmental remediation. *Chinese Chemical Letters* 2021;32(11):3265–76.
25. Christensen AN, Jensen TR, Scarlett NVY, Madsen IC, Hanson JC, Altomare A. In-situ X-ray powder diffraction studies of hydrothermal and thermal decomposition reactions of basic bismuth(iii) nitrates in the temperature range 20–650 °C. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* 2003;3(16):3278–82.