



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD  
AUTÓNOMA DE PUEBLA  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



**Síntesis de Nanoestructuras de  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  y  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$   
Empleadas en la Remoción de Rodamina B de  
Medios Acuosos**

Septiembre de 2025

**TESIS**

Que para obtener el grado de:

**Licenciatura en  
Ingeniería en Materiales**

Presenta:

**Luis Manuel Chi Contreras**

Director de tesis:

**Dr. Alejandro Escobedo Morales**

Asesor de tesis:

**Dr. Ulises Salazar Kuri**

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi madre y a mi abuelita, por ser pilares fundamentales en mi vida. Les agradezco profundamente por su amor incondicional, su apoyo constante y por haberme formado con valores que me han guiado hasta este momento. Su ejemplo, fortaleza y dedicación han sido esenciales en la construcción de la persona que soy hoy.

Al Dr. Alejandro Escobedo Morales, por su orientación constante, su entrega en la labor académica y su invaluable guía a lo largo de este proyecto de investigación. Agradezco profundamente su compromiso, los conocimientos compartidos y la calidad humana con la que siempre me acompañó durante esta etapa.

A mi co-asesor el Dr. Ulises Salazar Kuri por el tiempo brindado y por compartir con generosidad su experiencia y conocimientos que enriquecieron significativamente este trabajo.

A los sinodales de este trabajo la Dr. María Sebastiana Pedraza Chan y al Dr. Heriberto Hernández Cocoltzi, por su participación en la revisión de este proyecto, así como por sus observaciones, tiempo y aportaciones que contribuyeron al fortalecimiento de este trabajo.

Al Dr. Rodrigo Vela Vázquez, por su disposición, asesoramiento y guía durante el desarrollo de este trabajo. Su conocimiento y experiencia fue clave en la comprensión y análisis de diversos aspectos del proyecto.

A mis amigos en especial a Alexis y a mi novia Claudia, gracias por estar presentes en los momentos de incertidumbre, por brindarme su cariño, comprensión y apoyo emocional a lo largo de esta etapa. Su compañía ha sido un aliento constante y un recordatorio de que no se transita solo en este camino.

Finalmente, se agradece el apoyo recibido de parte de la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (VIEP-BUAP; Grant: ID 100473300-109-2025) y de la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI; Grant: CBF-2025-G-564) para la realización de este proyecto.

## **DEDICATORIA**

A mi madre, Flor María Contreras Guízar, y a mi abuelita, María Mercedes Guízar Conde. Gracias por ser mis primeras maestras y formarme con su ejemplo, amor y cariño. Por alentarme siempre a crecer y a soñar. Tienen todo mi amor, gratitud y admiración.

## RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis de oxihaluros de bismuto prístino ( $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ ) e impurificado con bromo ( $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$ ) mediante el método de coprecipitación a temperatura ambiente. La microestructura y propiedades ópticas de los materiales obtenidos fueron estudiadas empleando diferentes técnicas de caracterización. Los fotocatalizadores obtenidos fueron empleados en la remoción de rodamina B (RhB) disuelta en medio acuoso bajo irradiación con luz visible. Los materiales sintetizados presentan una fase cristalina tetragonal, observándose diferencias en los parámetros de la celda unitaria asociado a la incorporación de bromo en la red de  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ . Ambas muestras están constituidas por nanoestructuras con morfología tipo-rosa del desierto con dimensiones de  $\sim 290$  nm, formadas por ensambles radiales de nanohojas con grosor de  $\sim 10$  nm. La fase  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  muestra estabilidad térmica hasta los  $520$  °C, temperatura a la cual se transforma en  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ . El análisis elemental de la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  sugiere la sustitución parcial de I<sup>-</sup> por Br<sup>-</sup>. La energía de brecha prohibida ( $E_g$ ) de la muestra prístina es de 2.62 eV, la cual se incrementa ligeramente (2.64 eV) con la incorporación de bromo. Finalmente, se determinó que la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  presenta una mayor velocidad de adsorción ( $k = 6.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), aunque menor capacidad ( $19.7 \text{ mg g}^{-1}$ ), en comparación con el fotocatalizador  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  ( $k = 2.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $30 \text{ mg g}^{-1}$ ). Siendo este último el que posee mayor eficiencia en la remoción total del tinte RhB (77.3%), lo cual se debe a su mayor eficiencia fotocatalítica. Estos resultados confirman el impacto de la sustitución aniónica sobre las propiedades del compuesto  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  y su desempeño fotocatalítico.

## ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	9
<b>CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO</b> .....	12
1.1. Contaminación de Cuerpos de Agua.....	12
1.2. Tratamiento de Aguas Residuales .....	14
1.3. Fotocatálisis Heterogénea.....	16
1.4. Oxihaluros de Bismuto.....	20
1.5. Nanofotocatalizadores de Oxyoduro de Bismuto .....	22
<b>HIPÓTESIS</b> .....	24
<b>OBJETIVOS</b> .....	25
Objetivo General.....	25
Objetivos Específicos.....	25
<b>CAPÍTULO II. METODOLOGÍA</b> .....	26
2.1. Síntesis de Materiales.....	26
2.2. Caracterización de Materiales.....	27
2.2.1. Difracción de rayos-X.....	27
2.2.2. Microscopia electrónica de barrido.....	30
2.2.3. Espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X.....	32
2.2.4. Termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido .....	33
2.2.5. Espectroscopia de reflectancia difusa.....	34
2.3. Estudio de remoción de RhB.....	36
2.3.1. Prueba en oscuro.....	37
2.3.2. Prueba de fotólisis.....	38
2.3.3. Prueba de fotocatálisis .....	38
<b>CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	40
3.1. Propiedades Estructurales.....	40
3.2. Morfología y Dimensiones .....	42
3.3. Composición Elemental .....	44
3.4. Estabilidad Térmica.....	46
3.5. Propiedades Ópticas.....	48
3.6. Estudio de Remoción de RhB.....	50
<b>REFERENCIAS</b> .....	59

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b>	Representación esquemática de las bandas energéticas para (A) conductores con banda de valencia parcialmente llena, (B) conductores con bandas superpuestas, (C) aislantes, y (D) semiconductores. ....	18
<b>Figura 2:</b>	Esquema de (A) fotoexcitación y desexcitación en un material catalizador y (B) atrapamiento de carga en la superficie y el volumen del material.....	18
<b>Figura 3:</b>	Estructura cristalina de los sistemas BiOX (tetragonal, $P4/nmm$ ) con capas estequiométricas de X–Bi–O–Bi–X apiladas a lo largo del eje c.....	21
<b>Figura 4:</b>	a) Tratamiento ultrasónico; b) Ajuste de pH y reacción ultrasónica; c) Secado del material.....	26
<b>Figura 5:</b>	Diagrama esquemático de la XRD (Difracción de Rayos-X). ....	29
<b>Figura 6:</b>	Esquema de las partes principales de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés). ....	31
<b>Figura 7:</b>	Generación de rayos X en una muestra a partir de la interacción de electrones de alta energía en un microscopio electrónico.....	33
<b>Figura 8:</b>	Luz incidente sobre una sustancia. ....	35
<b>Figura 9:</b>	Estructura química de la Rodamina B (RhB).....	36
<b>Figura 10:</b>	Cámara de fotocatalisis empleada para el estudio de remoción de RhB. ....	38
<b>Figura 11:</b>	Patrones de difracción de rayos-x de las muestras sintetizadas.....	41
<b>Figura 12:</b>	Micrografías SEM de los oxihaluros de bismuto sintetizados: (a, b) Bi <sub>7</sub> O <sub>9</sub> I <sub>3</sub> y (c, d) Bi <sub>7</sub> O <sub>9</sub> I <sub>3</sub> -xBrx.....	43
<b>Figura 13:</b>	Termogramas de la muestra Bi <sub>7</sub> O <sub>9</sub> I <sub>3</sub> .....	46
<b>Figura 14:</b>	Termogramas de la muestra Bi <sub>7</sub> O <sub>9</sub> I <sub>3</sub> -xBrx.....	47
<b>Figura 15:</b>	Espectros de a) reflectancia difusa y b) reemisión o Kubelka-Munk de las muestras sintetizadas. ....	48
<b>Figura 16:</b>	Gráficos de Tauc para la determinación de la energía de brecha prohibida de las muestras sintetizadas. ....	49
<b>Figura 17:</b>	Evolución de los espectros de absorbancia de la RhB durante el proceso de remoción empleando los materiales obtenidos como fotocatalizadores. ....	50
<b>Figura 18:</b>	Curvas de la cinética de remoción de RhB empleando las muestras sintetizadas como fotocatalizadores.....	51
<b>Figura 19:</b>	Modelo de primer orden (linealizado) de la cinética de adsorción de RhB en la superficie de las muestras empleadas como fotocatalizadores. ....	53

<b>Figura 20:</b>	Modelo de primer orden (linealizado) de la cinética de degradación de RhB empleando las muestras sintetizadas como fotocatalizadores.....	54
<b>Figura 21:</b>	Comparación de los datos experimentales (puntos) y modelos cinéticos (líneas) empleados para describir los procesos de adsorción y degradación de RhB empleando los materiales obtenidos como fotocatalizadores. ....	56

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Ángulo de difracción ( $2\theta$ ), distancia interplanar ( $d$ ), ancho medio (FWHM), tamaño de cristalito y parámetros de red ( $a$ y $c$ ) empleando las reflexiones 102 y 110 de las muestras sintetizadas.....	42
Tabla 2: Composición elemental (EDS) de las muestras sintetizadas.....	45
<i>Tabla 3:</i> Parámetros cinéticos ( $q_e$ : capacidad de adsorción; $k_1$ : constante de velocidad) y eficiencias ( $\eta_{ads}$ : absorción; $\eta_{foto}$ : fotocatalisis; $\eta_{tot}$ : total) para las muestras empleadas en la remoción de RhB.....	57

## INTRODUCCIÓN

Un problema creciente en la actualidad es la disponibilidad del agua potable, no sólo porque la mayoría del agua del planeta no es adecuada para consumo humano o para uso en actividades productivas, sino porque la rápida urbanización e industrialización de la sociedad reduce drásticamente su disponibilidad a consecuencia de la introducción constante en los cuerpos de agua de contaminantes peligrosos para el ambiente y para la salud de los seres vivos [1].

En la búsqueda de soluciones a esta creciente problemática, investigadores de todo el mundo han apostado por el uso de materiales fotocatalizadores para el saneamiento de aguas residuales que contienen sustancias que las técnicas convencionales de tratamiento no pueden remover. Una de las ventajas de estos materiales es que al incorporarse en el medio incrementan la velocidad de transformación de los reactivos a productos, todo ello sin alterar su composición química [2]. En el caso de los materiales fotocatalizadores, el fenómeno es activado mediante radiación electromagnética. Cabe recalcar que, cada fotocatalizador cuenta con su propia energía de activación, pues siendo estos principalmente semiconductores, su comportamiento depende de la energía de brecha prohibida ( $E_g$ ) que los caracteriza. Los compuestos semiconductores  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$  son los fotocatalizadores mayormente usados y estudiados para la degradación de distintos tipos de contaminantes, como lo son los tintes usados en la industria textil. Sin embargo, estos materiales sólo pueden ser activados empleando radiación UV debido a su  $E_g$  amplia, [3, 4]. El requerir de este tipo de radiación para su activación representa una desventaja, puesto que la mayor parte de la radiación solar que llega a la superficie terrestre corresponde a la región visible (~46%) e infrarrojo, siendo la radiación UV sólo el 5%. Por lo tanto, una de las metas centrales para en el desarrollo de procesos de eliminación de contaminantes basados en fotocatalisis es la búsqueda de materiales que puedan ser activados utilizando luz visible.

Si bien el  $\text{TiO}_2$  se ha utilizado ampliamente en aplicaciones fotocatalíticas, su actividad se limita a la región UV. A partir de que Li et al. [5] reportaron la degradación de naranja de metilo empleando microesferas tridimensionales de  $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$  y  $\text{I}$ ) conformadas por nanoplacas bidimensionales obtenidas por el

método solvotermal, el estudio de la actividad fotocatalítica de los materiales BiOX se ha incrementado notoriamente debido a que su energía de activación se encuentra en la región visible del espectro electromagnético, específicamente se ha reportado que su  $E_g$  varía desde 3.3 eV (375 nm) hasta 1.8 eV (690 nm), para los compuestos BiOCl y BiOI, respectivamente.

Los oxihaluros de bismuto se presentan como materiales novedosos para la comunidad científica; sin embargo, es importante considerar que el desempeño fotocatalítico de estos materiales es fuertemente afectado por su composición química y características microestructurales, como tamaño, forma, dimensiones y fases cristalinas. Al poder obtenerse como soluciones sólidas, los oxihaluros de bismuto son materiales versátiles en términos de su composición química, lo que resulta en una amplia variedad de materiales con diversas propiedades optoelectrónicas y fisicoquímicas. Así, la capacidad de modificar la composición de los oxihaluros de bismuto abre nuevas oportunidades para la experimentación e investigación de sus propiedades fotocatalíticas.

Cuando un material fotocatalizador es irradiado con fotones de igual o mayor energía que su  $E_g$  se generan pares de electrones y huecos, dando lugar a diversas especies reactivas de oxígeno capaces de degradar moléculas de diferente naturaleza, como al 4-terc-butilfenol, rodamina B (RhB), bisfenol-A (BPA), pentaclorofenato de sodio, fenol, ciprofloxacina (CIP), resorcinol, acetaldehído, clorhidrato de tetraciclina (TC) y resorcinol. Específicamente para los oxihaluros de bismuto, esta capacidad resulta en una posible aplicación en el área de saneamiento de aguas residuales debido a su naturaleza no tóxica y su costo de síntesis asequible [6]

En el caso de las nanoestructuras de BiOX se han obtenido numerosas morfologías, que incluyen nanocables, nanocintas, nanoláminas, nanohojas nanofibras, microesferas huecas, nanoesferas porosas y estructuras tipo-flor. No obstante, a pesar de tener una alta área específica, aún se requiere incrementar su actividad fotocatalítica con mira a su aplicación comercial. En este sentido, crear soluciones sólidas podría ser una estrategia eficaz de modificar su microestructura y por tanto su actividad fotocatalítica. Dado que la proporción de los componentes

puede variarse, existe la posibilidad de producir fotocatalizadores basados en soluciones sólidas de bismuto que presenten una actividad fotocatalítica mejorada con respecto a sus contrapartes prístinas, principalmente logrando una mayor absorción de luz y eficiencia en la transferencia de los portadores de carga fotogenerados [6].

Las soluciones sólidas de semiconductores tienen ventajas sobre otras técnicas de modificación de la estructura electrónica, como la impurificación, porque permiten ajustar las propiedades electrónicas sin introducir defectos extrínsecos que favorezcan la recombinación de los portadores fotogenerados. Además, las soluciones sólidas de semiconductores ofrecen una manera natural de ajustar la magnitud de la energía de la banda prohibida para mejorar y ampliar las aplicaciones de los semiconductores [7]. En resumen, las soluciones sólidas  $\text{BiOX}_{1-x}\text{Y}_x$  ( $X, Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) podrían satisfacer los requisitos para aplicaciones de fotocátalisis incrementando su capacidad de absorción óptica de la radiación solar mediante la sintonización de su  $E_g$ .

# CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

## 1.1. Contaminación de Cuerpos de Agua

El agua potable es un recurso invaluable, sumamente necesario tanto para la vida como para las actividades cotidianas de la sociedad, entre las que se encuentran la industria, la ganadería y la agricultura. Aunque el 70% de la superficie del planeta tierra se encuentra cubierto por agua, sólo el 0.00192% del total está disponible para el uso humano, pues el 98% del agua que se encuentra en océanos y mares es salada, y el 1.998% restante está en regiones árticas, glaciares, montañas y nubes [8]. Estos datos muestran la necesidad de gestionar este invaluable recurso de manera adecuada.

En este contexto, la contaminación de cuerpos de agua es uno de los problemas ambientales más preocupantes en la actualidad debido a su impacto directo en la disponibilidad de agua potable y en la biodiversidad de los ecosistemas acuáticos. Este fenómeno es resultado de la creciente industrialización, impulsada por la necesidad de satisfacer las demandas humanas, las cuales se han intensificado significativamente en las últimas décadas debido al rápido incremento de la población. Así, los cuerpos de agua están siendo continuamente afectados con la descarga de metales pesados, compuestos orgánicos persistentes y, en particular, con colorantes textiles [1, 3]. Estos contaminantes no solo afectan negativamente la calidad del agua, sino que también generan efectos tóxicos acumulativos, afectando la salud humana y la estabilidad de los ecosistemas [2]. En este sentido, se estima que anualmente se producen aproximadamente 2.01 mil millones de toneladas de aguas residuales. A pesar de los constantes avances en legislación ambiental, que obligan a las industrias y zonas residenciales a manejar adecuadamente sus residuos, estos esfuerzos aún son insuficientes. Desafortunadamente, el 33% del volumen de estas aguas residuales no recibe tratamiento alguno. En este sentido, la industria textil es una de las principales responsables de la contaminación de cuerpos de agua, debido a que en cada proceso de teñido de telas y tejidos se usa entre 120 a 280 litros de agua combinados con tintes y pigmentos sintéticos [9,10]. Durante estos procesos, una

parte considerable de los colorantes aplicados no se adhiere completamente a las fibras textiles, lo que resulta que entre el 11% y el 15% de los colorantes se pierdan en forma de efluentes líquidos [9]. Estos últimos representan una carga contaminante significativa, ya que los colorantes, al ser altamente estables y resistentes a la biodegradación, comprometen la calidad del agua y plantean desafíos complejos para su remoción [2].

Una parte importante de los colorantes empleados en la industria, textil, cosmética y de alimentos son de origen sintético, esto es, son producidos artificialmente mediante procesos químicos y, a menudo, son más intensos y estables químicamente que los colorantes naturales.

Los colorantes son clasificados en compuestos iónicos y no iónicos según sus propiedades químicas [9, 11]. Los colorantes no iónicos son utilizados para teñir fibras sintéticas como poliéster y nailon, así como fibras naturales como algodón y lino. Su adherencia al sustrato depende de interacciones débiles, como las fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas. Por otro lado, los colorantes iónicos son ampliamente usados en los procesos de teñido y son responsables del mayor impacto negativo en la calidad del agua cuando se descargan disueltos en aguas residuales [11]. Esto se debe a su naturaleza química, que incluye grupos funcionales cargados (cationes o aniones), los cuales interactúan fuertemente con las moléculas de agua, formando complejos estables que dificultan su eliminación mediante métodos tradicionales de tratamiento. Las cargas intrínsecas de los colorantes iónicos, además, permiten que estos sean altamente solubles en medios acuosos, facilitando su dispersión en cuerpos de agua y aumentando su impacto en los ecosistemas acuáticos. Esta alta solubilidad amplifica sus efectos adversos, como en el caso de los colorantes catiónicos (por ejemplo, los básicos), que son altamente tóxicos para los organismos acuáticos e interfieren en procesos biológicos fundamentales, como la fotosíntesis y la respiración celular. Por otro lado, los colorantes aniónicos, como los ácidos y reactivos, pueden interactuar con metales pesados y otros químicos presentes en el agua, formando compuestos aún más tóxicos que alteran las propiedades fisicoquímicas del medio acuoso [11].

## 1.2. Tratamiento de Aguas Residuales

El tratamiento de aguas residuales es un proceso fundamental para reducir los efectos nocivos de los contaminantes en los cuerpos de agua, debido al riesgo que estos representan para la salud humana y para el ambiente [9]. En respuesta a esta problemática, se han desarrollado diversos procesos tecnológicos diseñados para la eliminación eficaz de contaminantes presentes en aguas residuales. La selección del método más adecuado depende de factores como la composición, características y concentración de las sustancias y materiales presentes en los efluentes [12]. Estos métodos de tratamiento también buscan garantizar que los efluentes tratados cumplan con las normativas ambientales vigentes [13]. Las cuales establecen límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales, para reducir su impacto ambiental. En general, los procesos para el tratamiento de los efluentes pueden clasificarse en:

1. **Pretratamiento o tratamiento preliminar.** Esta etapa inicial tiene como objetivo la eliminación de sólidos gruesos, medios y finos, aceites y grasas presentes en el agua residual. Se emplean técnicas como el cribado, para retener materiales sólidos; el desarenado, para separar partículas pesadas como arena y grava; y la separación de grasas, que elimina aceites y sustancias flotantes. Este proceso evita en etapas posteriores obstrucciones y fallos operativos en los equipos, mejorando la eficiencia del sistema en su conjunto [8].
2. **Tratamiento primario o fisicoquímico.** En esta fase se eliminan sólidos suspendidos y materia flotante mediante procesos como la coagulación-floculación, que utiliza agentes químicos para aglomerar partículas finas en flóculos más grandes; la sedimentación, donde los flóculos sedimentan por gravedad; la flotación, que remueve sólidos ligeros; y la filtración, que separa partículas más pequeñas. Este tratamiento reduce la carga de materia suspendida que llega a las etapas biológicas [14].
3. **Tratamiento secundario.** Este se enfoca en la eliminación de materia orgánica disuelta empleando procesos biológicos como los lodos activados, donde microorganismos degradan compuestos orgánicos; los reactores

anaerobios, que procesan materia orgánica en ausencia de oxígeno, generando biogás como subproducto; y los sistemas de lagunas de estabilización, que aprovechan procesos naturales en estanques aireados. Esta fase es clave para reducir la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y evitar impactos negativos en los ecosistemas receptores [14].

4. **Tratamiento terciario.** Este es diseñado para abordar contaminantes persistentes o recalcitrantes empleando tecnologías avanzadas como la oxidación química, que utiliza agentes oxidantes para descomponer productos químicos; la adsorción con carbón activado, efectiva para eliminar contaminantes orgánicos y colorantes; y sistemas de membranas, como la ósmosis inversa o la nanofiltración, que separan sólidos disueltos y compuestos específicos. Métodos como la electrodiálisis también son empleados para eliminar sales y iones residuales, mejorando la calidad del agua tratada [15].
5. **Tratamientos combinados.** Para efluentes complejos, las tecnologías combinadas integran varias etapas de tratamiento, optimizando la eliminación de contaminantes difíciles. Por ejemplo, la combinación de procesos biológicos con tecnologías avanzadas, como la fotocatalisis heterogénea, puede ser especialmente eficaz para la degradación de compuestos orgánicos persistentes y colorantes. Este enfoque asegura un mayor rendimiento y una calidad de agua tratada adecuada para su reutilización o descarga segura [8].

Los métodos tradicionales de tratamiento de aguas residuales, aunque son ampliamente utilizados, presentan limitaciones significativas. Si bien son efectivos para eliminar sólidos suspendidos y reducir la materia orgánica en ciertos casos, generan una cantidad considerable de residuos secundarios que requieren manejo adicional. Además, su eficacia es limitada frente a contaminantes modernos como los compuestos orgánicos persistentes, los metales pesados y los colorantes industriales, los cuales son altamente resistentes a la biodegradación debido a su estabilidad química y complejidad molecular [10].

Estas limitaciones han impulsado el desarrollo de nuevas estrategias de tratamiento, enfocadas en tecnologías avanzadas que permitan abordar estos contaminantes de manera más eficaz. Entre estas estrategias destacan los procesos de oxidación avanzada (POAs) y el uso de materiales innovadores para la degradación de compuestos persistentes, como los colorantes sintéticos, lo que subraya la importancia de encontrar soluciones sostenibles y eficientes para la descontaminación de aguas residuales [6].

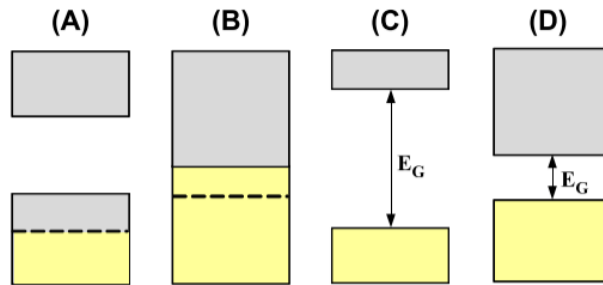
### **1.3. Fotocatálisis Heterogénea**

La catálisis es un fenómeno en el cual un proceso incrementa su velocidad reacción química al reducir la energía de activación mediante la asistencia de un material (el catalizador) sin ser este consumido durante la reacción. Los catalizadores de óxido-reducción (redox) son sustancias que facilitan las reacciones redox al agilizar la transferencia de electrones entre los reactivos. En una reacción redox, los electrones se desplazan de una especie química a otra, lo que resulta en cambios en los estados de oxidación de los elementos involucrados y la subsecuente formación de los productos. Los aceptores de electrones son especies químicas o sustancias con la capacidad de recibir electrones durante reacciones redox, además, los aceptores de electrones intervienen en la mitad de la reacción relacionada con la reducción, donde captan electrones [16].

La catálisis heterogénea, desde un punto de vista físico, se basa en la interacción entre reactivos en una fase (gaseosa o líquida) y un catalizador sólido, cuya superficie actúa como el sitio activo. El fenómeno físico principal es la adsorción, donde las moléculas de los reactivos se adhieren temporalmente a la superficie del catalizador a través de interacciones químicas o físicas. En este proceso, los reactivos experimentan una disminución en la energía de activación debido a los sitios activos presentes en la superficie del catalizador, lo que facilita la ruptura de enlaces químicos existentes y la formación de nuevos enlaces. Posteriormente, los productos de la reacción se desorben y abandonan la superficie del catalizador, liberando los sitios activos para nuevas moléculas [16, 17].

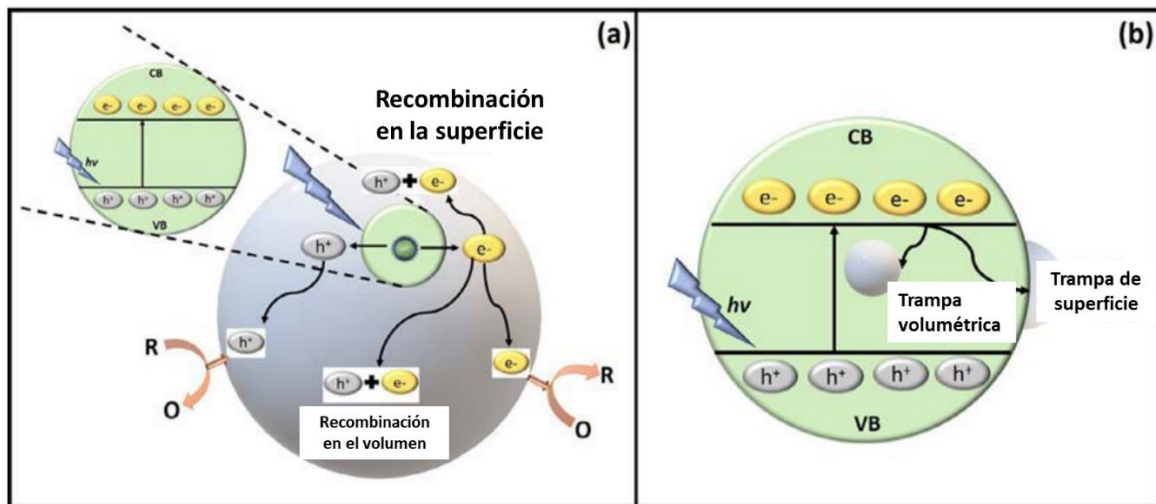
En un proceso de fotocatalisis heterogénea, la energía proporcionada para activar al catalizador es proporcionada por fotones incidentes (radiación electromagnética) y no por energía térmica, como ocurre en la catálisis convencional. La absorción de fotones (cuantos de luz) es entonces uno de los factores clave para que una reacción fotocatalítica se lleve a cabo [18, 19]. Una vez que los fotones son absorbidos por el fotocatalizador, estos activan el proceso, generando especies químicas altamente reactivas (radicales libres), las cuales participan en la degradación de moléculas orgánicas (tintes y colorantes), como las que se encuentran en los efluentes de aguas residuales de la industria, transformándolas incluso en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (mineralización).

Los fotocatalizadores son materiales que tienen la capacidad de absorber radiación electromagnética de energía apropiada y generar portadores de carga que participan en las reacciones redox. Un fotocatalizador consta de tres componentes esenciales: el material que absorbe la energía radiativa y dos especies redox que aceleran las reacciones químicas necesarias [2]. Los materiales más conocidos con actividad fotocatalítica son los semiconductores, cuya conductividad eléctrica se encuentra entre la de un conductor (como los metales) y la de un aislante (como el vidrio). Desde el punto de vista de la estructura electrónica, su principal característica es la presencia de una brecha prohibida energética ( $E_g$ ) menor a 4 eV, la cual separa a la banda de valencia (BV), donde se encuentran los estados asociados a electrones enlazados, y la banda de conducción (BC), donde los electrones ocupan estados no enlazantes (ver [Figura 1](#)). Cuando los semiconductores absorben luz con energía igual o mayor a su  $E_g$ , los electrones son promovidos de la BV a la BC, generando huecos electrónicos (estados desocupados) en la BV, a estos se les conoce como pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ) fotogenerados.



**Figura 1.** Representación esquemática de las bandas energéticas para (A) conductores con banda de valencia parcialmente llena, (B) conductores con bandas superpuestas, (C) aislantes, y (D) semiconductores [16].

En la degradación fotocatalítica de contaminantes empleando materiales semiconductores, las especies aceptoras capturan electrones fotoexcitados, para luego participar en reacciones que descomponen los contaminantes en sustancias menos perjudiciales [10]. En la [Figura 2](#) se esquematiza el proceso de reacción.



**Figura 2.** Esquema de (a) fotoexcitación y desexcitación en un material catalizador y (b) atrapamiento de carga en la superficie y el volumen del material [20].

En términos generales, un fotocatalizador sólo absorbe fotones cuya energía es igual o mayor a su  $E_g$ . Un fotón con estas características tendrá energía suficiente para generar pares  $e^-/h^+$  [6]. En este sentido, los materiales semiconductores inorgánicos son especialmente atractivos para aplicaciones en fotocatalisis debido

a su capacidad para absorber energía solar en un amplio rango del espectro electromagnético.

La eficacia del proceso de fotocátalisis se determina mediante el rendimiento cuántico, es decir, la cantidad de reacciones que ocurren por cada fotón absorbido. Estas reacciones dependen principalmente de tres factores: la  $E_g$  del semiconductor, la velocidad de generación de pares  $e^-/h^+$  fotogenerados y el destino de la migración de estos portadores de carga [11]. Cuando los pares  $e^-/h^+$  generados por la absorción de luz se recombinan antes de participar en reacciones redox, se disipa la energía en forma de calor en lugar de ser utilizada para promover reacciones químicas. Uno de los aspectos fundamentales en la eficacia de la fotocátalisis es la administración adecuada de los electrones fotogenerados en el proceso. Aquí es donde entran en juego los aceptores de electrones. Estas especies químicas o compuestos juegan un papel crucial al aceptar y capturar electrones fotogenerados. Al hacerlo, éstas evitan la recombinación de los portadores de carga, lo que de otro modo podría limitar la eficiencia del proceso.

Los pares  $e^-/h^+$  facilitan la ocurrencia de reacciones redox con las especies adsorbidas en la superficie activa [16]. Este proceso, que ocurre en la superficie del fotocatalizador, es fundamental en el fenómeno de la fotocátalisis y puede clasificarse en dos categorías principales:

- **Fotorreacción catalizada:** se basa en si la primera excitación tiene lugar en el catalizador mismo o en las moléculas adsorbidas en su superficie [9]. Una fotorreacción catalizada se produce cuando la excitación fotónica promueve electrones desde la BV a la BC del fotocatalizador que posteriormente migran a su superficie.
- **Fotorreacción sensibilizada:** la excitación tiene lugar en las moléculas adsorbidas, que posteriormente reaccionan con el fotocatalizador [9].

En aplicaciones de fotocátalisis heterogénea, se utilizan frecuentemente semiconductores irradiados con luz UV o visible (Vis) a temperatura y presión ambiente en presencia de oxígeno. Algunos semiconductores de brecha prohibida

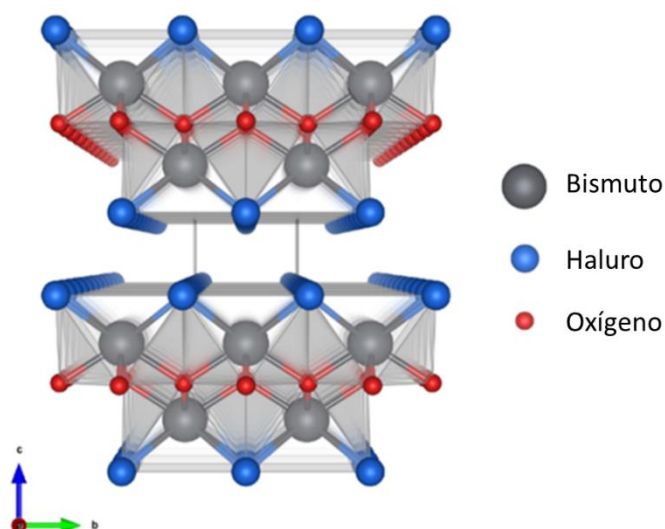
estrecha ( $<3$  eV) son especialmente atractivos como fotocatalizadores debido a su capacidad para absorber un amplio rango del espectro UV-Vis. Al igual que otros fotocatalizadores de energía de brecha prohibida amplia, estos semiconductores tienen la capacidad de absorber luz y convertirla en pares  $e^-/h^+$  excitados que participan en reacciones redox [20]. Algunos óxidos binarios como  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  y  $ZnO$  tienen un amplio reconocimiento y se utilizan extensamente como fotocatalizadores en el proceso de degradación de tintes orgánicos. Sin embargo, su actividad fotocatalítica está restringida a la absorción de luz UV, por lo que actualmente se están explorando alternativas más efectivas [1]. En la búsqueda de nuevos materiales fotocatalizadores capaces de activarse dentro del espectro visible, el grupo de Chen et al. [22] reportó microesferas tridimensionales de BiOX constituidas por nanoplacas obtenidas mediante síntesis por microondas en líquido iónico y aplicadas en la degradación de RhB. Los resultados de esta investigación centraron la atención en la actividad fotocatalítica de los materiales BiOX. Es así como surgió una nueva clase de fotocatalizadores basados en semiconductores ternarios basados en bismuto [6].

#### **1.4. Oxihaluros de Bismuto**

Durante los últimos años, se han realizado diversas investigaciones relacionadas a materiales fotocatalizadores basados en bismuto, entre los que se encuentran  $BiVO_4$ ,  $Bi_2W_2O_6$ ,  $Bi_2MoO_6$ ,  $BiPO_4$ ,  $Bi_xTiO_y$ , BiOX y  $Bi_2O_3$ . Estos materiales muestran actividad fotocatalítica alta y estabilidad química durante las reacciones redox [13]. Particularmente, los materiales BiOX han tenido usos previos como materiales de almacenamiento y ferroeléctricos, además de servir como catalizadores y pigmentos. No obstante, en tiempos recientes, se han descubierto nuevas aplicaciones en una amplia gama de áreas, que incluyen la purificación fotocatalítica de aguas residuales y gases, la oxidación de alcoholes, la hidrólisis y la síntesis de compuestos orgánicos [6]. Debido a estas ventajas, los compuestos de BiOX han despertado gran interés en el campo de la fotocatalisis.

Los compuestos BiOX ( $X = Cl, Br$  y  $I$ ) son materiales semiconductores con una estructura cristalina de forma tetragonal ( $P4/nmm$ ) en forma de capas o láminas

(ver [Figura 3](#)) [14]. En estos compuestos se observan interacciones fuertes dentro de las láminas  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ , al tiempo que, las interacciones con las láminas adyacentes  $\text{X}^-$  son débiles de tipo Van der Waals. Esta disposición de láminas  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  y  $\text{X}^-$  intercaladas a lo largo del eje-*c* da como resultado un campo eléctrico intrínseco, que incrementa la velocidad de transferencia de carga y reduce la tasa de recombinación de los pares  $e^-/h^+$  fotogenerados [7].



**Figura 3.** Estructura cristalina de los sistemas BiOX (tetragonal,  $P4/nmm$ ) con capas estequiométricas de  $\text{X}-\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}-\text{X}$  apiladas a lo largo del eje-*c*.

Además de los compuestos BiOX, existen otros oxihaluros de bismuto de estequiometría diferente ( $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{X}_z$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), aunque con una estructura cristalina similar en forma de capas compactas con una interacción débil entre sí [7]. En estos arreglos las regiones entre las capas actúan como centros activos para la reacción fotocatalítica, lo que confiere a los materiales basados en bismuto una destacada actividad y estabilidad.

En general, en los oxihaluros de bismuto los orbitales Bi 6s contribuyen a la BV, en tanto que la BC tiene contribución de los orbitales Bi 6p, lo que disminuye su  $E_g$ , ampliando su capacidad de absorción de luz hacia la región visible [12]. En este sentido, se ha propuesto que el obtener soluciones sólidas de esta clase de óxidos puede aumentar su eficacia fotocatalítica, pues es posible generar orbitales

híbridos, lo que a nivel atómico conduce a niveles de energía uniformes. Por otra parte, la estructura de bandas electrónica de los oxihaluros de bismuto puede ajustarse mediante el control de los elementos halógenos presentes en la estructura y/o su estequiometría. Así, se ha informado que diferentes razones molares de halógenos generan distintos niveles de energía en los orbitales híbridos. Por lo tanto, se infiere que la proporción de átomos de halógeno en la solución sólida ejercerá una influencia significativa en la actividad fotocatalítica por medio de la modificación de la estructura electrónica [12].

### **1.5. Nanofotocatalizadores de Oxioduro de Bismuto**

Reducir la tasa de recombinación es esencial para mejorar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos. Esto se puede lograr mediante la ingeniería de materiales, como aumentar la cristalinidad para crear un entorno en el que los portadores de carga tengan menos posibilidad de recombinarse en sitios asociados a defectos cristalinos o reducir el tamaño de las partículas hasta el orden nanométrico para facilitar a los portadores alcanzar la superficie y participar en las reacciones redox. Con respecto a lo último, el obtener materiales de escala nanométrica da como resultado una relación superficie/volumen significativamente mayor a sus contrapartes macroscópicas. Adicionalmente, puesto que el comportamiento químico y fisicoquímico de los átomos en la superficie es diferente a los del volumen, un incremento en el área específica significará un mayor número de sitios activos. No obstante, respecto a los beneficios que pueden obtenerse a razón de obtener un nanomaterial, debe considerarse que una reducción excesiva de las dimensiones del fotocatalizador incrementará la probabilidad de recombinación de los portadores de carga fotogenerados a razón del confinamiento espacial [2, 7].

Bajo esta premisa, oxihaluros de bismuto de escala nanométrica han sido obtenidos por diversos métodos, dando como resultado una variedad amplia de morfologías. Dentro de esta familia de nanomateriales se encuentra el oxioduro de bismuto (BiOI), el cual es un semiconductor de banda prohibida estrecha ( $E_g = 1.8$  eV) que puede promover de manera eficiente la separación de pares electrón-hueco fotogenerados gracias a su alta área superficial específica, la corta distancia de

migración y su estructura en capas que consiste en átomos de yodo insertados en una capa de  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ , combinados de forma alternada mediante fuerzas de Van der Waals a lo largo del eje-c lo que representa una ventaja significativa para mejorar la actividad fotocatalítica [26, 27, 28]. Esta arquitectura en la nanoescala permite que los electrones y huecos fotogenerados tengan trayectorias más cortas hacia la superficie, disminuyendo el tiempo en el que podrían recombinarse, y asegurando su participación en reacciones redox eficientes.

Se ha reportado que la incorporación de bromo en el BiOI (formando  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_{2-x}\text{Br}_x$ ) genera una polarización interna más pronunciada gracias a la distribución no uniforme de carga entre las capas de Bi-O y las láminas de halógeno. Esto da lugar a un campo eléctrico interno más intenso, que no solo facilita la separación de los pares electrón-hueco fotogenerados, sino que también mejora la movilidad de los electrones hacia los sitios reactivos de la superficie. Además, la reducción de la proporción de bismuto frente a los halógenos en estas soluciones sólidas refuerza la hibridación en la banda de conducción, optimizando la absorción de luz y ampliando la actividad fotocatalítica del material [6].

## **HIPÓTESIS**

Nanoestructuras de  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  y  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  sintetizadas por el método de coprecipitación son capaces de remover el tinte rodamina B mediante la acción combinada de adsorción y fotocatalisis empleando luz visible.

## OBJETIVOS

### Objetivo General

Emplear nanoestructuras de  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  y  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  en la remoción del tinte rodamina B disuelto en medio acuoso.

### Objetivos Específicos

- Sintetizar nanoestructuras de  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  y  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  por el método de coprecipitación.
- Estudiar la estructura cristalina, morfología, composición elemental y estabilidad térmica de las nanoestructuras obtenidas.
- Determinar la energía de brecha prohibida de los materiales obtenidos.
- Evaluar la eficiencia de las nanoestructuras de  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  y  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  en la remoción del tinte rodamina B disuelto en medio acuoso.
- Determinar los mecanismos involucrados en la remoción del contaminante rodamina B.

## CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

### 2.1. Síntesis de Materiales

Para la síntesis de los materiales de estudio se emplearon los siguientes reactivos tal como se recibieron del proveedor sin refinamiento posterior: nitrato de bismuto pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, 99%), yoduro de potasio (KI, Sigma-Aldrich, 99%), bromuro de potasio (KBr, Sigma-Aldrich, 99%), etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , J.T. Baker, grado ACS) e hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , J.T. Baker, 28-30%, grado ACS). Además, se utilizó agua desionizada ultrapura (18.0 M $\Omega$  cm; Easy-Pure RoDI, Thermo Scientific D13321).

La síntesis de las nanoestructuras de oxiyoduro de bismuto ( $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ ) se basó en la metodología reportada por Meng et al. [29]. Para ello, se disolvieron 5 mmol (2.425 g) de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  en 20 ml de etilenglicol en agitación magnética. Luego, a esta disolución se añadieron 2.5 mmol (0.415 g) de KI. Posteriormente, la disolución se introdujo en un baño ultrasónico. Luego, agregando gota a gota una mezcla de  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$  en una relación 1:4 v:v, se ajustó el pH de la solución a un valor de 9. El medio de reacción se mantuvo en un baño ultrasónico durante 60 min. Finalmente, el precipitado resultante se separó por centrifugación (7000 rpm, 10 min), se lavó repetidamente con agua desionizada y se secó a 65 °C durante 24 h (ver [Figura 4](#)).



**Figura 4.** (a) Tratamiento ultrasónico; (b) ajuste de pH y reacción ultrasónica; (c) secado del material.

Para la síntesis de la solución sólida  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$ , se siguió la metodología previamente descrita, ajustando las cantidades añadidas de KI y KBr a 2.0 mmol (0.332 g) y 0.5 mmol (0.059 g), respectivamente.

## **2.2. Caracterización de Materiales**

El estudio de diferentes aspectos de la microestructura de los materiales sintetizados, su estabilidad térmica y propiedades ópticas fueron estudiados empleando las técnicas de difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X, termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y espectroscopia de reflectancia difusa. En los siguientes apartados se describen los principios básicos de las técnicas de caracterización empleadas.

### **2.2.1. Difracción de rayos-X**

La difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica no destructiva, ampliamente utilizada para el estudio de materiales cristalinos e inclusive amorfos. Esta técnica permite identificar las fases cristalinas presentes, analizar la pureza de los materiales, determinar parámetros estructurales y el tamaño promedio de cristalito. Así, la XRD resulta fundamental para estudiar la organización y periodicidad de las estructuras cristalinas mediante el análisis de los patrones de difracción generados por la interacción de rayos-X con los átomos que constituyen al material.

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética con longitudes de onda en el rango de 0.5 Å a 2.5 Å, ideales para analizar estructuras cristalinas. Esta clase de radiación se genera en un tubo de rayos-X mediante la aceleración de electrones hacia un blanco metálico, como cobre o molibdeno. Al impactar en el blanco, los electrones producen radiación característica de este, que incluye líneas específicas como  $K_\alpha$  y  $K_\beta$ , útiles en experimentos de difracción. Esta radiación tiene la energía suficiente para interactuar con los átomos del material, dispersándose de manera coherente [30].

El principio físico básico de la técnica XRD se basa en la interacción de la radiación con los planos cristalográficos del material. Los rayos-X incidentes son dispersados por los electrones de los átomos presentes en la estructura cristalina, generando un patrón de interferencia que puede ser constructivo o destructivo. Cuando ocurre interferencia constructiva, los haces reflejados están en fase y producen picos de difracción, los cuales pueden ser analizados para obtener información estructural del material [30, 31]. La condición para que se produzca interferencia constructiva en los haces dispersados está descrita por la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad (1)$$

donde,  $n$  es el orden de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d$  es la distancia entre los planos cristalográficos, y  $\theta$  es el ángulo de incidencia de los rayos-X con respecto a estos últimos (ángulo de Bragg).

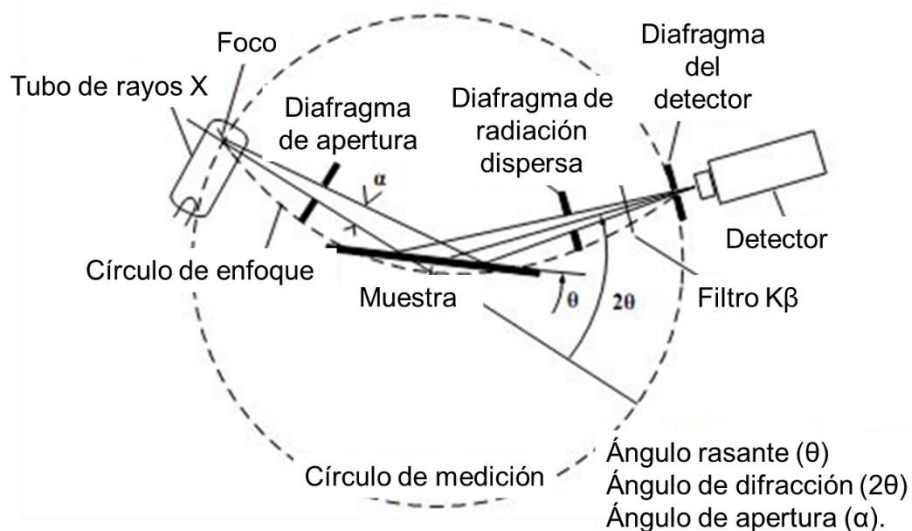
Este fenómeno genera un patrón de difracción característico para cada material cristalino, que consiste en una colección de picos (haces difractados) registrados a diferentes ángulos de difracción ( $2\theta$ ). Estos picos o reflexiones proporcionan información detallada sobre la disposición atómica y permiten identificar fases cristalinas al compararlos con fichas estándares de bases de datos cristalográficas (JCPDS; Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

La difracción de rayos-X también permite evaluar el tamaño promedio de los cristalitos en un material mediante la ecuación de Scherrer, que relaciona el ancho a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés) de los picos de difracción con el tamaño de cristalito o, en términos técnicos, el tamaño promedio del dominio de difracción:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\text{Cos}\theta} \quad (2)$$

donde  $D$  es el tamaño promedio de cristalito,  $K$  es un factor empírico asociado a la forma de los cristales (habitualmente 0.9 para partículas esféricas),  $\beta$  es el FWHM expresado en radianes y  $\theta$  es el ángulo de Bragg correspondiente al pico analizado.

Los difractómetros modernos emplean un diseño de haz convergente o divergente para garantizar una resolución angular alta. Además, se utiliza un monocromador para aislar la radiación característica deseada, reduciendo el ruido instrumental (ver [Figura 5](#)). Las muestras susceptibles de ser analizadas por XRD pueden ser policristalinas, en polvo o incluso monocristalina, y el análisis puede realizarse bajo condiciones ambientales o controladas, dependiendo de la aplicación [31]. Sin embargo, cada clase de material y condiciones requiere de un equipo especializado para tal fin. En este sentido, la técnica de difracción de rayos-X para polvos (PXRD, por sus siglas en inglés) es la más extendida.



**Figura 5.** Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos-X [32].

En el contexto de este estudio, la técnica de XRD se utilizó para caracterizar los oxihaluros de bismuto sintetizados, permitiendo determinar su estructura cristalina y evaluar la pureza de las fases formadas. Para ello se empleó un difractómetro Malvern Panalytical Empyrean equipado con una fuente de rayos-X  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) operando a 40 kV y 35 mA, empleando un tamaño de paso y

velocidad de barrido de  $0.02^\circ$  and  $0.02^\circ \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. La información obtenida se empleó para correlacionar las propiedades estructurales con el desempeño fotocatalítico de los materiales.

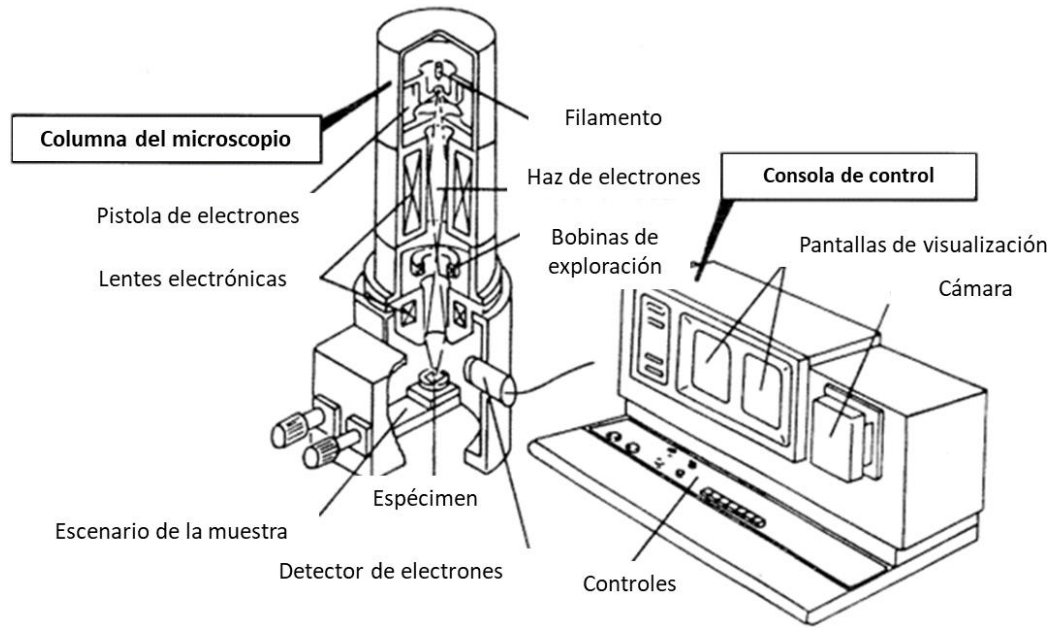
### **2.2.2. Microscopía electrónica de barrido**

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica no destructiva ampliamente utilizada para estudiar la morfología, dimensiones y algunas características estructurales de materiales heterogéneos, tanto orgánicos como inorgánicos, a escalas que van desde nanómetros hasta micrómetros [33]. Esta técnica permite caracterizar con detalle las estructuras superficiales y analizar propiedades fundamentales como la topografía y algunas características cristalográficas. Además de proporcionar imágenes topográficas en un rango de aumentos de 10X a 20,000X, SEM también permite realizar análisis específicos de microvolúmenes irradiando el área de interés con un haz de electrones finamente enfocado, que puede barrer o permanecer estático para análisis puntuales [32, 33].

Un microscopio electrónico de barrido está compuesto principalmente por dos secciones: la columna del microscopio y la consola de control (ver [Figura 6](#)). En la columna del microscopio se encuentra el cañón de electrones, que genera un haz de electrones altamente energético, siendo este producido por un filamento, generalmente de tungsteno o materiales avanzados como hexaboruro de lantano. Este haz es enfocado y concentrado mediante lentes electrónicas, que aseguran que los electrones impacten con precisión en la muestra. Las bobinas de exploración desvían el haz en un patrón controlado, permitiendo que se escanee la superficie de la muestra, que se encuentra posicionada en un escenario ajustable diseñado para movimientos precisos. Cuando el haz interactúa con la muestra, los electrones secundarios o dispersados son capturados por un detector de electrones, el cual convierte estas señales en una imagen que puede ser visualizada.

Por otro lado, la consola de control incluye pantallas de visualización donde se muestran las imágenes obtenidas en tiempo real, así como una cámara que permite capturar imágenes digitales para un análisis posterior. Además, en esta

consola se encuentran los controles operativos que permiten ajustar parámetros esenciales como la intensidad del haz, la posición de la muestra y la calidad del enfoque [33].



**Figura 6.** Esquema de las partes principales de un microscopio electrónico de barrido [33].

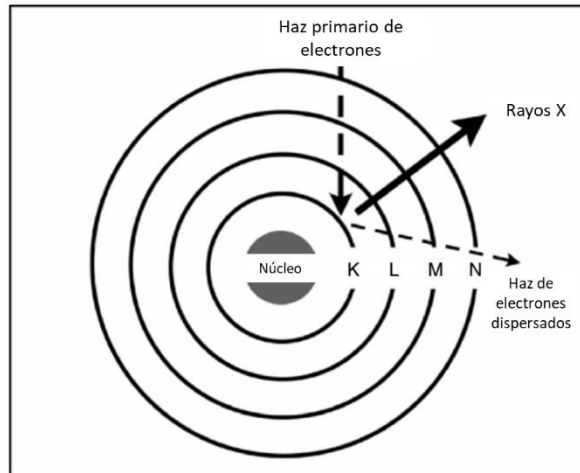
Las señales generadas por la interacción del haz de electrones con la muestra incluyen electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos-X característicos y otros fotones de diversas energías. Estas señales permiten examinar características fundamentales de la muestra, como la topografía superficial, la composición y la cristalinidad. En particular, las emisiones de electrones secundarios y retrodispersados son de gran interés debido a su capacidad para revelar diferencias en la topografía superficial. Los electrones secundarios, al ser emitidos desde volúmenes cercanos al área de impacto del haz de electrones, generan imágenes con una resolución que se aproxima al tamaño del haz enfocado. Esta capacidad, combinada con el gran campo de profundidad del SEM y el efecto de sombra que produce el contraste entre electrones secundarios y retrodispersados, otorga a las imágenes una apariencia tridimensional [33].

En el caso de los materiales sintetizados en este trabajo, la técnica SEM fue empleada para estudiar su morfología y dimensión. Para ello, se empleó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7800F con un voltaje de aceleración de 5 kV.

### **2.2.3. Espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X**

La espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica empleada en combinación con SEM para identificar y cuantificar los elementos químicos presentes en una muestra. Esta técnica es especialmente útil para obtener información composicional, permitiendo detectar elementos con números atómicos mayores a cuatro (berilio) y cuantificar sus proporciones relativas, esto es, porcentaje atómico (at.%) o porcentaje en masa (wt.%).

La técnica EDS se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía generado en un microscopio electrónico con los átomos de la muestra. Cuando los electrones incidentes impactan el material, se producen diferentes tipos de interacciones, como la excitación de electrones internos en las capas K, L o M de los átomos. Esto deja estados vacantes (huecos electrónicos) en las capas internas, que son ocupados por electrones en niveles de energía mayor. Durante este proceso, la diferencia de energía entre los niveles electrónicos involucrados en la transición electrónica es emitida en forma de rayos-X, cuya energía es característica de cada elemento (ver [Figura 7](#)). El detector de EDS mide estas emisiones y genera un espectro en el que las señales corresponden a los elementos presentes, permitiendo un análisis cualitativo y semicuantitativo [32].



**Figura 7.** Generación de rayos-X a partir de la interacción del haz primario de un microscopio electrónico con los átomos de la muestra [33].

Una de las principales ventajas de la técnica EDS es su capacidad para realizar análisis composicionales localizados, lo que resulta especialmente útil en materiales de escala nanométrica. La información obtenida mediante EDS, combinada con imágenes obtenidas por SEM, permite generar mapas de distribución elemental que correlacionan la composición química con la morfología superficial [25].

En este estudio, se empleó un analizador de rayos-X (sonda EDS) Bruker XFlash 6|60 acoplado a un microscopio electrónico JEOL JSM-7800F operado a 5 kV con la finalidad de estudiar la composición elemental de los oxihaluros de bismuto sintetizados [32].

#### **2.2.4. Termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido**

La termogravimetría (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) son técnicas termoanalíticas ampliamente utilizadas para estudiar el comportamiento térmico de los materiales, proporcionando información sobre su estabilidad térmica, transiciones de fase y procesos de descomposición. Ambas técnicas se basan en el análisis de los cambios que experimentan los materiales al ser sometidos a un cambio controlado de temperatura [34, 35].

La técnica TGA mide los cambios de masa de una muestra a medida que se incrementa su temperatura. Los cambios de masa ocurren cuando la muestra pierde material debido a fenómenos como desorción, descomposición o reacciones químicas con la atmósfera circundante, produciendo escalones en la curva TGA. Los resultados obtenidos en TGA suelen representarse como una curva de pérdida de masa en función de la temperatura o el tiempo. Alternativamente, se puede utilizar la primera derivada de la curva TGA con respecto a la temperatura o el tiempo (DTG; diferencial de termogravimetría). Esta curva muestra la tasa de cambio de masa, lo que permite identificar con mayor precisión los eventos térmicos y su temperatura característica [34, 35].

Por otro lado, DSC mide los flujos de calor absorbidos o liberados por una muestra durante los eventos térmicos. Esta técnica es particularmente útil para identificar transiciones endotérmicas, como fusión o evaporación, y transiciones exotérmicas, como cristalización o reacciones químicas. En DSC, se utiliza una referencia inerte que permite detectar las diferencias de flujo de calor entre la muestra y la referencia dentro de un rango de temperatura, generando un gráfico que refleja los eventos térmicos como picos de absorción o liberación de calor. Este análisis proporciona información detallada sobre las propiedades térmicas del material, como la temperatura de transición de fase o la energía asociada a los procesos térmicos [36].

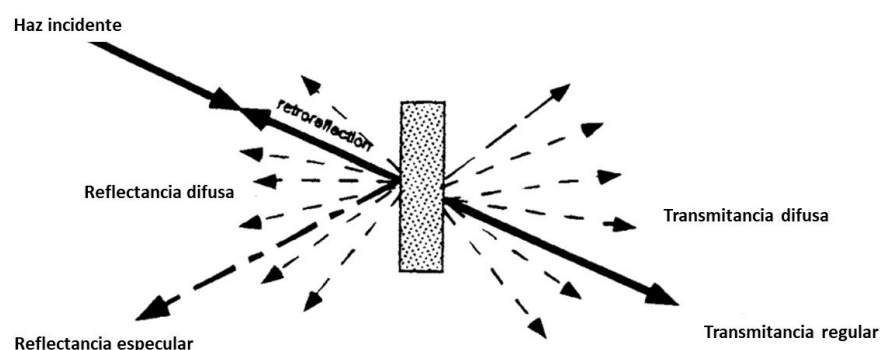
En este trabajo, las técnicas TGA y DSC se emplearon de manera complementaria para estudiar la estabilidad térmica de los oxihaluros de bismuto sintetizados. Para ello se empleó un analizador térmico simultáneo TA Instruments SDT 650. Los análisis térmicos se realizaron bajo una atmósfera inerte en un rango de temperatura desde los 23.4 °C hasta los 800 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

### **2.2.5. Espectroscopia de reflectancia difusa**

La espectroscopía de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés) es una técnica utilizada para estudiar las propiedades ópticas de los materiales. A través de ésta, se puede obtener información sobre la interacción de los materiales opacos

con la radiación electromagnética, permitiendo determinar su absorción óptica en las diferentes regiones del espectro y, en el caso de materiales semiconductores, aspectos fundamentales de su estructura electrónica como es la energía de brecha prohibida ( $E_g$ ), parámetro fundamental para elucidar su potencial en aplicaciones fotocatalíticas y optoelectrónicas [37].

La DRS se basa en la medición de la luz que es reflejada y dispersada de forma difusa por la superficie del material (Figura 8). Para llevar a cabo este análisis, un haz de luz, generalmente en la región UV-Vis-NIR (200-2000 nm), se hace incidir sobre la muestra. La luz reflejada se recoge mediante detectores que determinan la intensidad y longitud de onda, generando un espectro que relaciona la reflectancia relativa con la longitud de onda. Este espectro es posteriormente transformado mediante el método de Kubelka-Munk, que permite obtener valores de absorbancia a partir de los datos de reflectancia y, con ello, estimar la  $E_g$  del material mediante un gráfico de Tauc [37]. La  $E_g$  se calcula al extrapolar la región lineal del gráfico de Tauc con la energía de los fotones incidentes. Este valor es crucial para evaluar la actividad fotocatalítica del material, ya que indica su capacidad de absorber luz en el espectro visible y de generar pares electrón-hueco, los cuales participan en procesos fotoquímicos [38].



**Figura 8.** Fenómenos de un haz de luz cuando incide sobre la superficie de una sustancia.

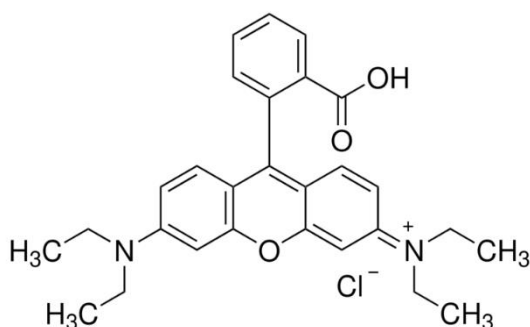
Para el estudio de los materiales sintetizados por la técnica de DRS, se utilizó un espectrofotómetro Agilent Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR equipado con una esfera integradora DRA-CA-30I diseñado específicamente para medir muestras en

polvo o sólidas con superficies no homogéneas, asegurando una distribución uniforme de la luz reflejada. Durante los experimentos, el equipo se configuró para registrar los espectros de reflectancia en un rango de 200 nm a 800 nm y un tamaño de paso de 0.2 nm.

### 2.3. Estudio de Remoción de RhB

En este apartado, se aborda el estudio de la remoción de Rodamina B (RhB) como modelo de contaminante orgánico en medios acuosos. Este colorante ha sido ampliamente utilizado en investigaciones debido a su resistencia química y su representatividad como compuesto orgánico persistente en aguas residuales industriales, particularmente de la industria textil.

La molécula de la RhB está compuesta por un grupo cromóforo xanténico, responsable de su color intenso y estabilidad química. Este grupo, formado por un sistema conjugado de enlaces dobles y anillos aromáticos, le confiere una elevada resistencia a la degradación, ya que la resonancia electrónica le da estabilidad a la molécula frente a ataques químicos. Además, la RhB contiene grupos funcionales como amino y carboxilo que aumentan su solubilidad en agua y favorecen interacciones electrostáticas y de enlace de hidrógeno con el entorno. (ver [Figura 9](#)).



**Figura 9.** Estructura química de la Rodamina B.

El estudio de la remoción de RhB permite evaluar la actividad fotocatalítica y la capacidad de adsorción de los materiales de interés a partir de la cinética de remoción bajo condiciones controladas [39]. Los resultados obtenidos proporcionan

información clave sobre los mecanismos de remoción, la eficiencia de los fotocatalizadores y su potencial aplicación en procesos de tratamiento de aguas residuales.

### 2.3.1. Prueba en oscuro

La prueba en oscuro se realizó con la intención de cuantificar la cantidad de RhB removida del medio por adsorción en la superficie del fotocatalizador. Asimismo, permitió determinar la cinética de adsorción-desorción del tinte. El experimento se llevó a cabo en un fotorreactor dentro de una cámara de fotocatálisis (Figura 10) conteniendo 200 ml de una disolución acuosa de 10 ppm de RhB, a la cual se le agregó el catalizador de interés con una dosis de 0.5 mg ml<sup>-1</sup>. La suspensión se mantuvo en agitación magnética constante, aplicando un burbujeo de aire (400 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) durante 60 min. El medio se mantuvo aislado de cualquier fuente de radiación que pudiera activar el proceso de fotocatálisis. Durante el proceso de adsorción-desorción se tomaron alícuotas a intervalos regulares de 30 min para determinar la concentración de RhB en función del tiempo por espectrofotometría UV-Vis considerando el valor de la absorbancia a una longitud de onda de 553 nm ( $\lambda_{max}$ ).

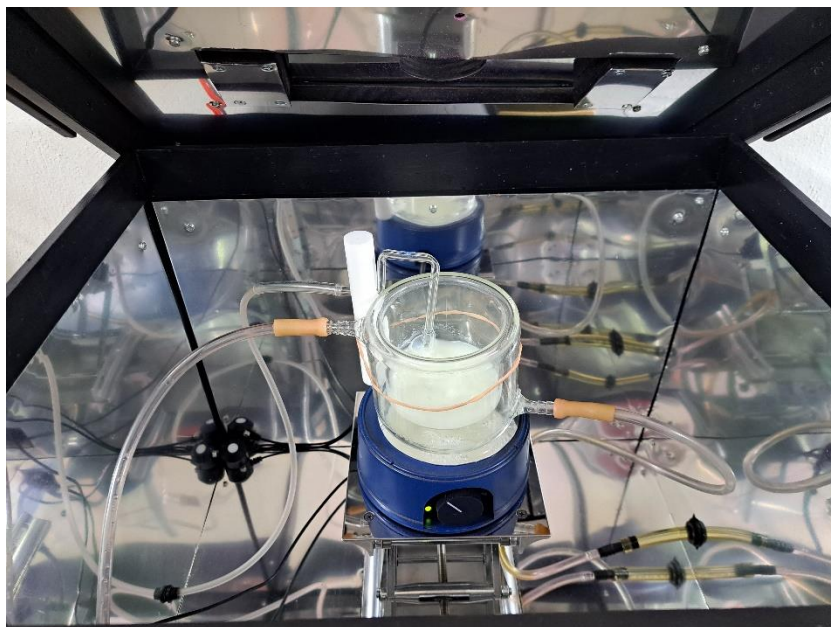
La cinética de adsorción fue analizada usando el modelo de pseudo-primer orden (PPO) propuesto por Ho y McKay [40]:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (3)$$

donde  $q_t$  y  $q_e$  son la cantidad de sorbato adsorbido en un tiempo  $t$  y bajo condiciones de equilibrio, y  $k_1$  es la velocidad de adsorción. Para los diferentes protocolos la eficiencia del proceso se determinó empleando la siguiente relación:

$$\eta = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100\% \quad (4)$$

donde  $C_i$  y  $C_t$  son las concentraciones de RhB al inicio del proceso y a un tiempo  $t$  determinado, respectivamente.



**Figura 10.** Cámara de fotocatalisis empleada para el estudio de remoción de RhB.

### **2.3.2. Prueba de fotólisis**

Con el objetivo de cuantificar la degradación de RhB atribuible a la radiación electromagnética usada para activar al fotocatalizador se llevó a cabo una prueba de fotólisis. Para ello, una disolución acuosa de RhB 10 ppm contenida en un fotorreactor fue irradiada con luz visible empleando un dispositivo emisor de luz (LED por sus siglas en inglés) GVM modelo P80S-II (5600 K, CRI 97+,  $430 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ ) durante 60 min. La solución se mantuvo bajo agitación magnética constante y burbujeo de aire ( $400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ). Luego, a intervalos regulares, se tomaron alícuotas para determinar la concentración de RhB en función del tiempo por espectrofotometría.

### **2.3.3. Prueba de fotocatalisis**

Mediante este experimento se cuantificó la degradación del tinte RhB atribuible a la acción del fotocatalizador. El experimento fue similar a la prueba en oscuro, con la diferencia de que una vez transcurrido el tiempo en oscuro (60 min), la suspensión

fue irradiada durante 120 min empleando el mismo LED que en la prueba de fotólisis. Durante este tiempo, se tomaron alícuotas a intervalos específicos para determinar la concentración de RhB por espectrofotometría.

La cinética de fotodegradación fue descrita empleando la forma lineal del modelo PPO, de acuerdo con la siguiente expresión.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_1 t \quad (5)$$

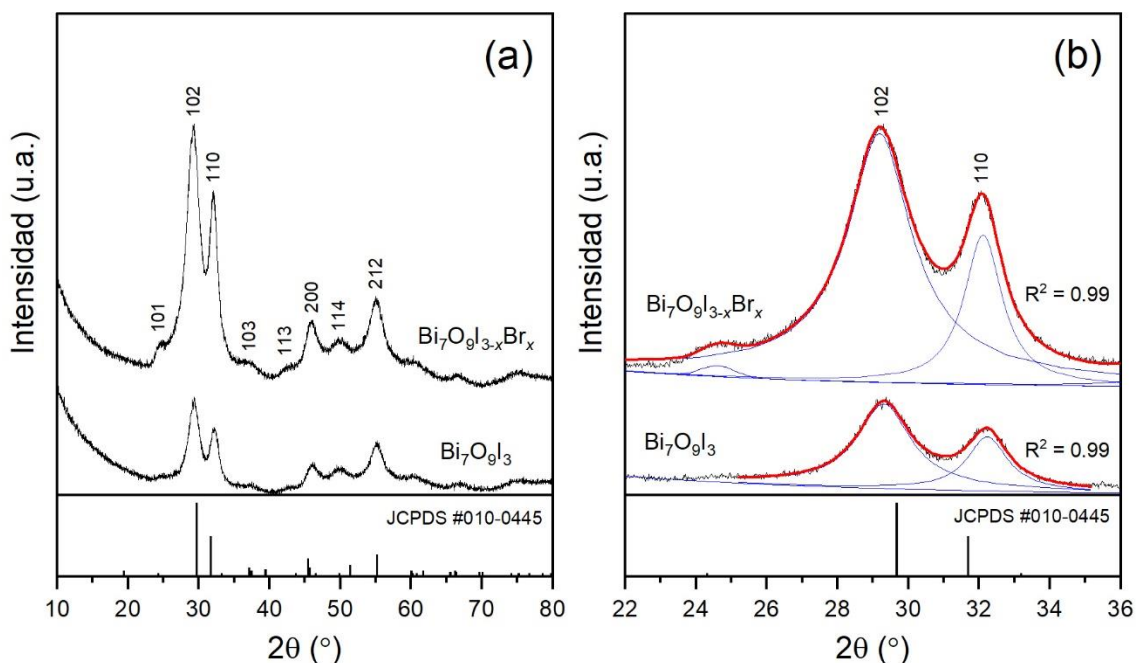
donde  $k_1$  es la constante de reacción aparente.

## CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos del estudio de la microestructura (estructura cristalina, morfología, composición elemental, y estabilidad térmica), las propiedades ópticas y la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados en la degradación del colorante Rodamina B (RhB) bajo irradiación con luz visible.

### 3.1. Propiedades Estructurales

La estructura cristalina de las fases presentes en las muestras  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  y  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  fue estudiada mediante la técnica de difracción de rayos-X (XRD). Los patrones de difracción obtenidos para ambas muestras se presentan en la [Figura 11a](#). En el caso de la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ , los ángulos de difracción de las reflexiones observadas coinciden con la fase tetragonal de BiOI (JCPDS No. 010-0445); sin evidencia de picos adicionales atribuibles a fases secundarias. En lo que respecta a la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$ , además de las reflexiones correspondientes a la fase tetragonal de BiOI, se observa un corrimiento pequeño ( $\sim 0.1^\circ$ ) de los picos de difracción hacia menores ángulos en comparación con la muestra sin Br (ver [Figura 11b](#)). Este desplazamiento podría deberse a un cambio en los parámetros de red de la estructura cristalina. Considerando un sistema cristalino tetragonal, el cálculo del parámetro de red  $c$  para la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  es 9.666 Å, mientras que en  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  es 9.710 Å, lo que sugiere un incremento en las dimensiones de la celda unitaria a lo largo del eje- $c$  debido a la incorporación de Br. Esta variación estructural podría estar influenciada por la sustitución parcial de iones  $\text{I}^-$  (2.16 Å) por iones  $\text{Br}^-$  (1.95 Å) en la red cristalina propiciando tensiones internas. Adicionalmente, la intensidad relativa de las reflexiones presenta ligeras variaciones entre ambas muestras, lo que podría estar asociado a diferencias en la composición o el grado de orden cristalino.



**Figura 11.** Patrones de difracción de rayos-X de las muestras sintetizadas. (a) Rango completo; (b) detalle alrededor de las reflexiones 102 y 110.

El perfil de los picos de difracción, en particular su ancho medio (FWHM, por sus siglas en inglés), permite elucidar su cristalinidad y cuantificar el tamaño promedio de los cristalitas que componen la muestra (dominio de difracción). El patrón de difracción de ambas muestras exhibe picos anchos, lo que es característico de materiales con tamaño de cristalito reducido.

Para el análisis del perfil de los picos de difracción se seleccionaron las reflexiones más intensas: 102 y 110. Éstas fueron ajustadas empleando la función Pearson VII, obteniéndose coeficientes de determinación ( $R^2$ ) de 0.99 para ambos casos, lo que indica un ajuste adecuado de los datos experimentales. Los tamaños de cristalito ( $D$ ) se calcularon empleando la ecuación de Scherrer a partir de los valores de FWHM. Los resultados indican que ambas muestras están conformadas por partículas de dimensiones nanométricas. En la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ , los tamaños de cristalito calculados para las reflexiones 102 y 110 fueron de 4.4 nm y 6.0 nm, respectivamente. Esta diferencia notable en el valor de  $D$  entre ambas reflexiones sugiere que los nanomateriales obtenidos tienen morfología anisotrópica, lo que se verificó en el análisis por SEM. Por otro lado, en la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$ , los tamaños

de cristalito calculados para las mismas reflexiones fueron de 3.6 nm y 6.4 nm, respectivamente. Nuevamente, los valores  $D$  sugieren una morfología alejada de la esférica. Un resumen de los parámetros estructurales se presenta en la [Tabla 1](#).

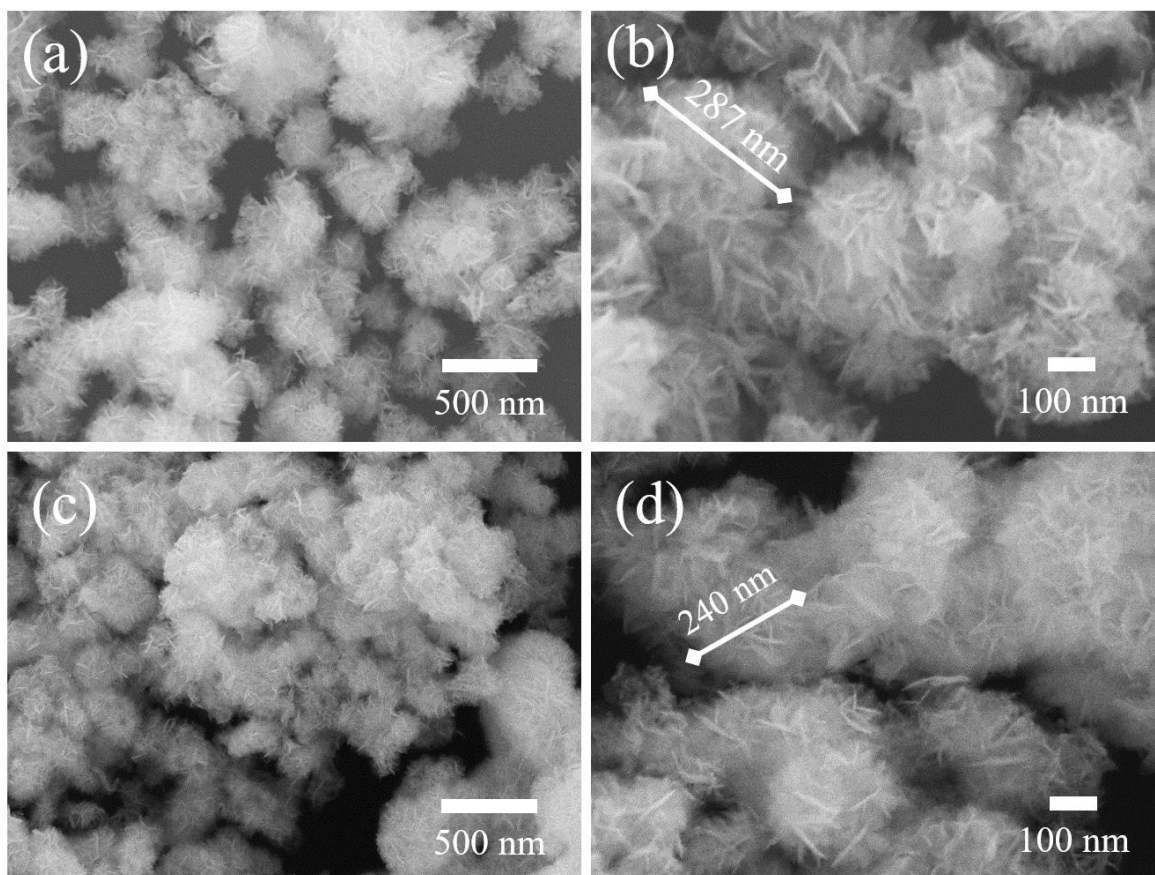
**Tabla 1.** Ángulo de difracción ( $2\theta$ ), distancia interplanar ( $d$ ), ancho medio ( $FWHM$ ), tamaño de cristalito ( $D$ ) y parámetros de red  $a$  y  $c$  empleando las reflexiones 102 y 110 de las muestras sintetizadas.

Muestra	Bi <sub>7</sub> O <sub>9</sub> I <sub>3</sub>		Bi <sub>7</sub> O <sub>9</sub> I <sub>3-x</sub> Br <sub>x</sub>		JCPDS #010-0445	
	102	110	102	110	102	110
$2\theta$ (°)	29.30	32.23	29.18	32.11	29.67	31.68
$d$ (Å)	3.048	2.777	3.060	2.787	3.01	2.82
$a$ (Å)	3.928		3.942		3.994	
$c$ (Å)	9.666		9.710		9.149	
$FWHM$ (°)	1.86	1.39	2.30	1.30	-	-
$D$ (nm)	4.4	6.0	3.6	6.4	-	-

### 3.2. Morfología y Dimensiones

Las muestras de oxihaluros de bismuto, Bi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>I<sub>3</sub> y Bi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>I<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub>, fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con el objetivo de analizar la morfología, dimensiones de los materiales y, en su caso, elucidar el efecto de la sustitución parcial del anión yodo (I<sup>-</sup>) por bromo (Br<sup>-</sup>) en la estructura del material (ver [Figura 12](#)). En el caso de la muestra Bi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>I<sub>3</sub> se observa que está constituida por nanoestructuras, esto es, ensambles de elementos característicos de dimensiones nanométricas ([Figuras 12a](#) y [12b](#)), en este caso tipo-hoja. Las nanoestructuras observadas conocidas como “rosas del desierto” son de naturaleza porosa, la cual es generada por el agregado de las nanohojas. Las estructuras laminares presentan bordes irregulares y una disposición radial. Mientras que la formación de las estructuras bidimensionales está asociada a diferencias notables en la energía libre de los planos cristalográficos derivado de su estructura cristalina laminar, el ensamble radial se atribuye a la aglomeración de múltiples núcleos en etapas tempranas del mecanismo de crecimiento [41]. Esta clase de morfología ha sido previamente reportada para otros oxihaluros de bismuto [6]. En cuanto a las

dimensiones, el diámetro promedio de las nanoestructuras de la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  es de  $290 \pm 83$  nm. En tanto que, los elementos tipo-hoja tienen una longitud de  $82 \pm 19$  nm y un ancho de  $10 \pm 3$  nm.



**Figura 12.** Micrografías SEM de los oxihaluros de bismuto sintetizados: (a, b)  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  y (c, d)  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$ .

Las micrografías de la muestra de  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  (Figuras 12c y 12d) revelan que el material posee una morfología similar a la de la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ , esto es, nanoestructuras tipo “rosa del desierto”. No obstante, se puede apreciar una mayor densidad de hojas en comparación con la muestra sin bromo. Asimismo, se evidencian algunas diferencias en las características de las hojas. Mientras que en la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  las hojas aparecen dispersas y con bordes irregulares, para la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  se observan hojas más definidas. En relación con las dimensiones, no se observa un cambio substancial en el diámetro de las

nanoestructuras con respecto a la muestra sin Br, siendo este de  $292\pm 174$  nm. El incremento notable en la desviación estándar se atribuye a una mayor agregación de las nanoestructuras dificultando la medición. Por su parte, las nanohojas presentan una longitud de  $106\pm 22$  nm y un ancho de  $11\pm 2$  nm. Probablemente, la sustitución de  $I^-$  por  $Br^-$  modifica el mecanismo de nucleación y crecimiento, propiciando cambios en la organización y conectividad de las hojas, lo que podría impactar en la absorción de luz incidente y, por tanto, en la generación de portadores de carga.

### 3.3. Composición Elemental

Con el objetivo de identificar los elementos constituyentes de las muestras sintetizadas, se realizó un análisis de composición elemental mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X (EDS). En la [Tabla 2](#) se presenta el resultado de los análisis realizados.

Para el caso de la muestra  $Bi_7O_9I_3$ , se confirma la presencia de bismuto, oxígeno y yodo. Es de notar que, la proporción de oxígeno (51.3 at.%) difiere significativamente con la estequiometría esperada para la fase BiOI identificada por XRD (33.3 at.%). Al respecto, se ha reportado que algunos óxidos de metales de transición (e.g.  $WO_{3-x}$ ,  $MoO_{3-x}$ ,  $TiO_{2-x}$ ) pueden obtenerse dentro de un rango de composición no-estequiométrico amplio. Estos materiales forman una serie de fases con estructura y fórmula química similar entre sí, llamadas estructuras de corte cristalográfico (*crystallographic shear structures*), haciendo referencia al tipo de defectos involucrados en su formación y estabilización. Por ejemplo, la estructura del rutilo  $TiO_{2-x}$  consiste en capas de  $TiO_2$  estequiométrico intercaladas con zonas donde se concentran los defectos responsables de la desviación estequiométrica; en este caso, deficiencia de oxígeno. Así, a mayor deficiencia de oxígeno las capas no-estequiométricas incrementan su grosor con respecto a las regiones estequiométricas de rutilo  $TiO_2$  [42]. De forma análoga, se propone que la estructura cristalina de la muestra  $Bi_7O_9I_3$  corresponde a una estructura de corte cristalográfico de la serie BiOI con un mayor contenido de oxígeno, resultando en una composición global  $Bi_7O_9I_3$  [43]. Las proporciones de Bi:O:I para esta estequiometría en particular

(36.8:47.4:15.8) están en correspondencia con los resultados EDS obtenidos (35.8:51.3:12.9). En este sentido Chen et al. [44] reportaron la obtención del fotocatalizador  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{WO}_{3-x}$ , asociando la fase de bismuto con la ficha JCPDS No. 10-0445 ( $\text{BiOI}$  tetragonal), sin aclarar el motivo. Sin embargo, la identificación de la fase  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  fue corroborada con estudios de EDS y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS). Por último, es de notar que la razón molar nominal Bi:I (2:1) empleada para la síntesis de la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  se aproxima a la composición elemental determinada por EDS (2.7:1). Esto sugiere que, la estequiometría resultante podría controlarse no sólo mediante el pH del medio de reacción, sino con la proporción de los precursores empleados.

El análisis EDS de la muestra de  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  revela una composición similar a la  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ , con la adición de Br. La presencia de bromo (2.8 at.%), acompañada de una reducción del contenido de yodo (8.1 at.%), sugiere la sustitución parcial de los iones  $\text{I}^-$  por  $\text{Br}^-$  en la estructura cristalina. Finalmente, se observa que la proporción de oxígeno incrementa (60.87 at.%), mientras que la de bismuto decrece (28.17 at.%) en comparación con la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ .

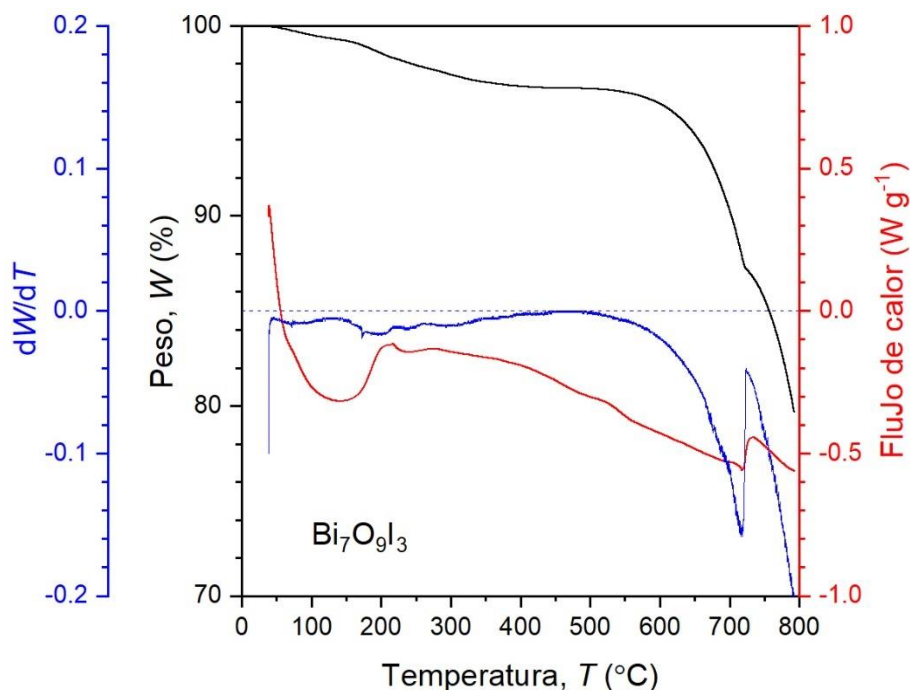
**Tabla 2.** Composición elemental (EDS) de las muestras sintetizadas.

Muestra	at.% (promedio)			
	Bi	O	I	Br
$\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$	35.8	51.3	12.9	-
$\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$	28.2	60.9	8.1	2.8
Compuestos estequiométricos*				
$\text{BiOI}$	33.3	33.3	33.3	-
$\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$	38.5	53.8	7.7	-
$\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$	36.8	47.4	15.8	-

\*Con fines comparativos se indica la composición elemental ideal de algunas fases estequiométricas reportadas en la literatura [43].

### 3.4. Estabilidad Térmica

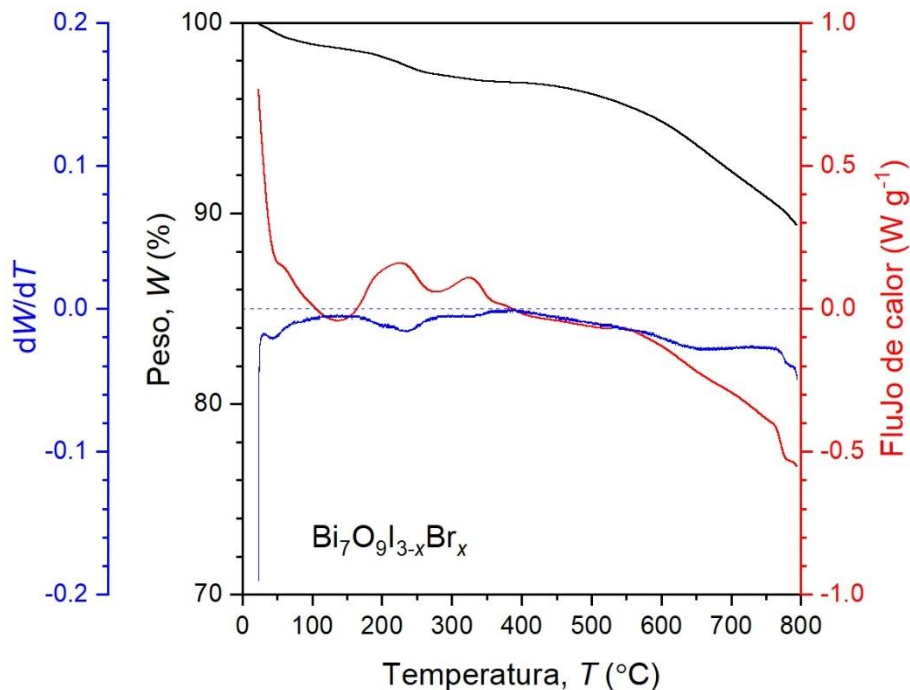
Las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) fueron utilizadas para evaluar la estabilidad térmica de los nanomateriales obtenidos en un intervalo de temperatura de 25 °C a 800 °C en atmósfera oxidante. En las Figuras 13 y 14 se presentan los termogramas de las muestras  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  y  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$ , respectivamente.



**Figura 13.** Termogramas de la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ .

La muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  presenta a un evento endotérmico acompañado de una pérdida de masa de ~1% al inicio del proceso de calentamiento (>150 °C), este se atribuye a la pérdida de agua adsorbida en el material. En el intervalo de 160 °C a 320 °C se incrementa la tasa de pérdida de masa, registrándose una reducción adicional del 2%. Esto último probablemente se deba a la pérdida de iones hidroxilo localizados en los espacios interlaminares de la estructura  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ . En el intervalo de 380 °C a 520 °C, la masa del fotocatalizador se mantiene prácticamente constante, indicando su estabilidad térmica en este intervalo de temperatura. Es de señalar que Matuir et al. [43] sugieren una serie de transformaciones térmicas para

el compuesto BiOI. Inicialmente, este se descompone en  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  alrededor de  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , con un registro de pérdida de masa de  $\sim 2\%$ . Luego, por encima de los  $380\text{ }^\circ\text{C}$ , ocurre la transformación de la fase  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  a  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ , acompañándose de una pérdida de masa de  $\sim 15\%$ . Para la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ , efectivamente se puede identificar un evento endotérmico similar, sin embargo, este no se inicia sino hasta los  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , con una pérdida de masa inicial de  $\sim 9.4\%$  hasta los  $715\text{ }^\circ\text{C}$ , donde se registra un cambio de pendiente, para luego continuar hasta registrar una pérdida total del  $17\%$  a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Este evento podría estar asociado con la descomposición completa de la fase  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ , que involucra la liberación del halógeno, que tiende a evaporarse en forma de subproductos volátiles a temperaturas elevadas.



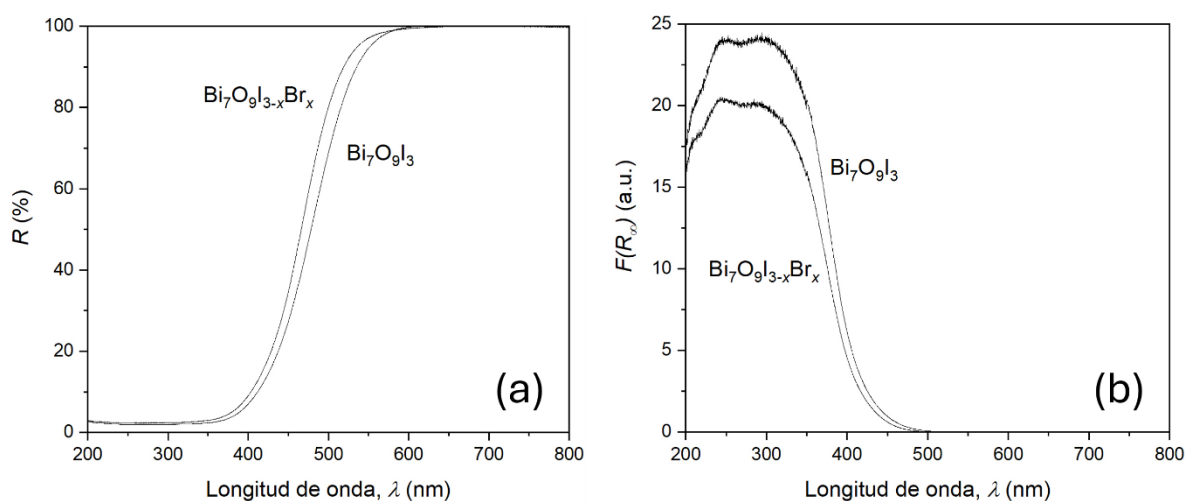
**Figura 14.** Termogramas de la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$ .

En general, la curva termogravimétrica de la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  es similar a la muestra prístina, identificándose tres regiones. Así, posterior a la desorción de agua, se registra también una pérdida de masa de  $\sim 2\%$  asociada a la eliminación de grupos hidroxilo. Sin embargo, a diferencia de la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ , alrededor de  $220\text{ }^\circ\text{C}$  y  $330\text{ }^\circ\text{C}$  se registran dos eventos exotérmicos, probablemente relacionados

a reordenamientos estructurales internos. Otra diferencia notable es la temperatura de inicio de la transformación hacia la fase  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ , la cual ocurre a menor temperatura ( $\sim 440^\circ\text{C}$ ). En este caso, la pérdida de masa es progresiva y menor (7.5%) en comparación con la muestra prístina, la cual mostró una descomposición más abrupta. Así, se identifica que la incorporación de bromo en la estructura del compuesto  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  tiene un efecto importante en su estabilidad térmica.

### 3.5. Propiedades Ópticas

Las propiedades ópticas de las muestras sintetizadas fueron evaluadas mediante espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) en un intervalo de longitud de onda de 200 a 800 nm (Figura 15). La comparación de los espectros obtenidos permite identificar diferencias en el comportamiento óptico de las muestras como resultado de la incorporación de bromo en la red cristalina del compuesto  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ .

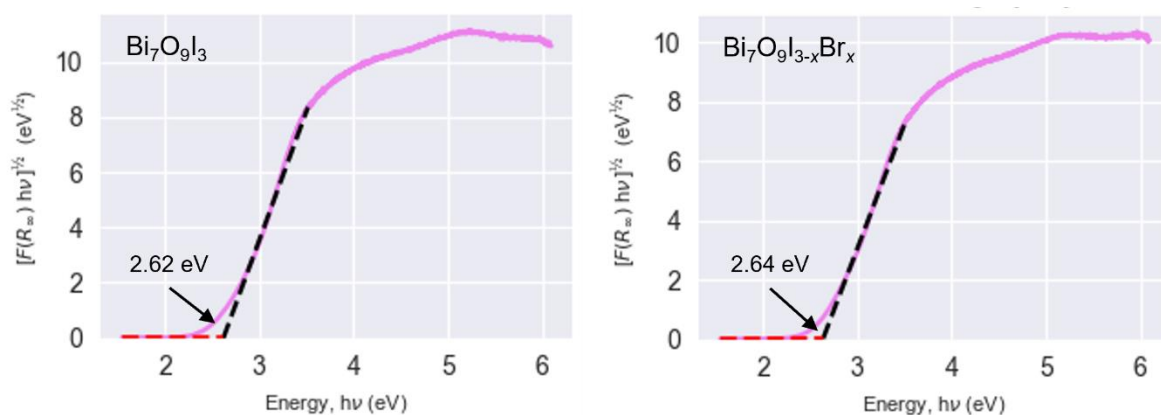


**Figura 15.** Espectros de (a) reflectancia difusa y (b) reemisión o Kubelka-Munk de las muestras sintetizadas.

Los espectros de reflectancia de ambas muestras muestran un valor cercano a cero dentro del intervalo de 200 nm a 400 nm, lo que corresponde a energías de fotón entre 3.1 eV y 6.2 eV. Esto indica que ambos materiales absorben eficientemente radiación ultravioleta. A partir de los 400 nm se observa un incremento súbito en la reflectancia en función de la longitud de onda, hasta

alcanzar un valor de 100% alrededor de los 600 nm, indicando que los materiales no absorben fotones de energía menor a 2.1 eV.

Los espectros de reemisión de muestras opacas son análogos a los espectros de absorbancia de analitos transparentes obtenidos por espectroscopia UV-Vis. En este sentido, el espectro de reemisión de la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  presenta un borde de absorción alrededor de 450 nm. En comparación, la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  presenta un ligero corrimiento del borde de absorción hacia menores longitudes de onda. La pendiente de ambos bordes de absorción es similar, al tiempo que no se observa una diferencia notable en la extensión de las colas de banda, sugiriendo que la incorporación de Br en la red de  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  no resulta en la formación de defectos cristalinos adicionales a la sustitución de yodo ( $\text{Br}_1$ ).



**Figura 16.** Gráficos de Tauc para la determinación de la energía de brecha prohibida de las muestras sintetizadas (GapExtractor v2.0).

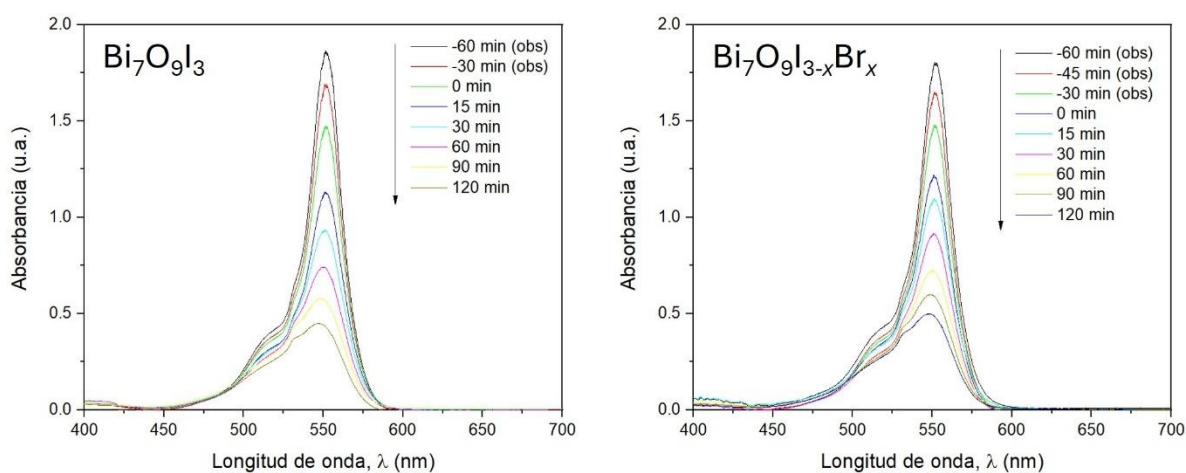
La energía de brecha prohibida ( $E_g$ ) para los materiales  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  y  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  se determinó mediante el método de Tauc, asumiendo una transición electrónica indirecta permitida, característica de los oxihaluros de bismuto (Figura 16). Para lo anterior, se empleó el software GapExtractor v2.0 [45]. La  $E_g$  de la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  se determinó en 2.62 eV, mientras que la de muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  posee un valor ligeramente mayor: 2.64 eV. Este resultado es coherente con lo observado en los espectros de reflectancia, donde se aprecia un desplazamiento del borde de absorción hacia menores longitudes de onda en la muestra con bromo. El

incremento en el valor de  $E_g$  sugiere que la incorporación de  $\text{Br}^-$  provoca una modificación en la estructura electrónica del  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ .

El valor de la  $E_g$  de las muestras ( $\sim 2.6$  eV) es relevante porque indica que la energía necesaria para promover una transición electrónica banda-banda, por tanto, la formación de pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ) necesarios para la activación de proceso fotocatalítico, es posible mediante la absorción de una fracción de luz visible (400 nm - 480 nm) además de la radiación UV, lo cual es beneficioso para aplicaciones empleando luz solar.

### 3.6. Estudio de Remoción de RhB

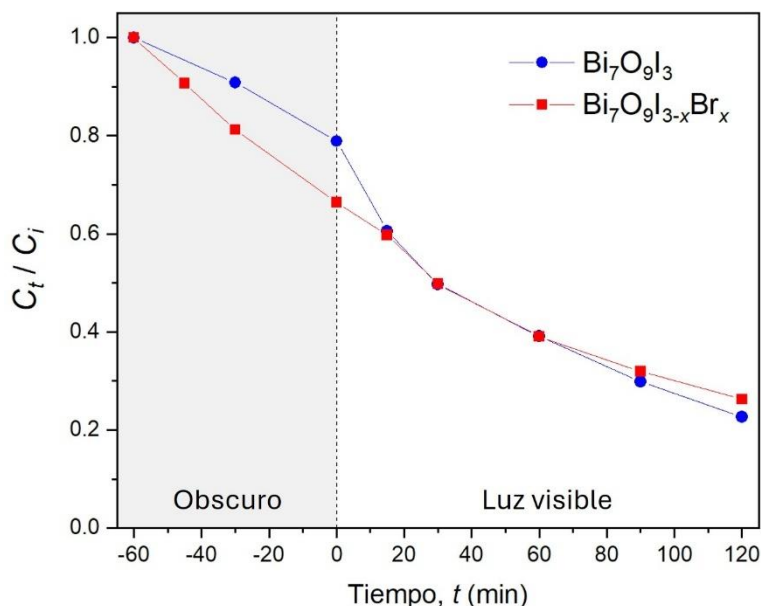
La eficiencia de remoción de las muestras  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  y  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  se evaluó empleando el tinte rodamina B (RhB) disuelto en medio acuoso como contaminante modelo. En la [Figura 17](#) se presenta la evolución de los espectros de absorbancia del medio tratado en función del tiempo durante las etapas de adsorción-desorción (oscuro) y fotocátalisis (luz visible). El intervalo correspondiente al ensayo realizado en condiciones de oscuridad permitió evaluar la capacidad de adsorción de RhB del fotocatalizador, así como determinar la velocidad de adsorción hacia el estado de equilibrio adsorción-desorción. Por su parte, el lapso correspondiente al proceso fotocátalisis, permitió estudiar la cinética y eficiencia de los materiales obtenidos para llevar a cabo la remoción de RhB mediante fotodegradación.



**Figura 17.** Evolución de los espectros de absorbancia de la RhB durante el proceso de remoción empleando los materiales obtenidos como fotocatalizadores.

Para ambas muestras se observa una reducción del valor máximo de la absorbancia ( $\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$ ) una vez que los fotocatalizadores entran en contacto con la solución de RhB, indicando que el contaminante es adsorbido en la superficie de la fase sólida. Dentro del intervalo de la prueba en obscuro la reducción es progresiva, sin presentarse espectros solapados, indicativo de que no se alcanzó el equilibrio absorción-desorción dentro del lapso de 60 min. Este comportamiento indica que aún existen sitios de adsorción disponibles en la superficie de los fotocatalizadores. Sin embargo, como se mostrará más adelante, la disminución de la absorbancia se acentúa al momento que la fuente de radiación es activada y hasta llegar a los 120 min cuando concluye la prueba de fotocatalisis.

En la [Figura 18](#) se muestran las curvas de la cinética de remoción de RhB empleando las muestras sintetizadas como fotocatalizadores.



**Figura 18.** Curvas de la cinética de remoción de RhB empleando las muestras sintetizadas como fotocatalizadores.

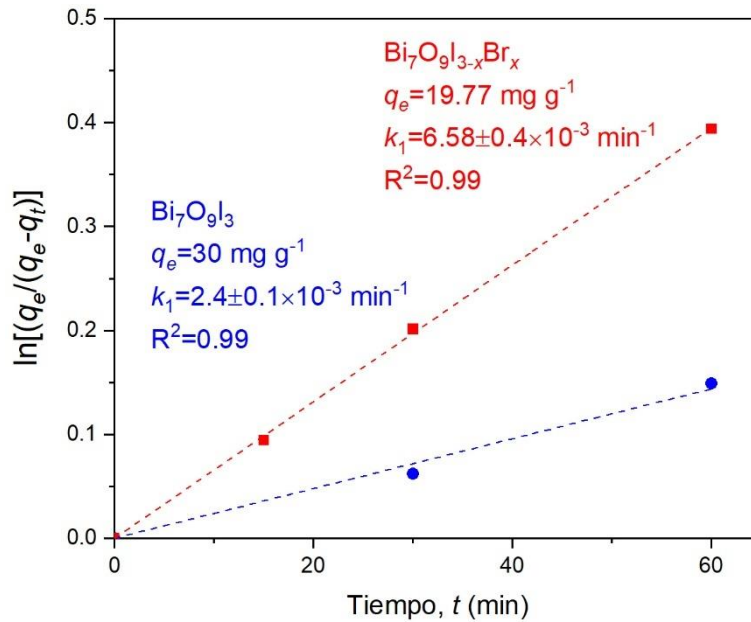
Durante la fase en obscuro se observa una disminución moderada de la concentración relativa ( $C_t/C_i$ ) de RhB atribuida a la adsorción del contaminante sobre los fotocatalizadores. En esta etapa, el material  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  muestra una

mayor velocidad de adsorción respecto a la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ , lo que puede estar relacionado con diferencias en su morfología, área específica y/o en la naturaleza química de su superficie inducida por la presencia de bromo. Al concluir el periodo en oscuro, las muestras  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  y  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  absorbieron el 21.1% y 33.6% de RhB presente en el medio, respectivamente.

Durante el periodo en el que está activa la fuente de radiación se observa que continua la disminución de la absorbancia de la RhB. Si bien no se ha alcanzado el equilibrio adsorción-desorción, el cambio en la tendencia de la concentración sugiere que la fotocatalisis contribuye a la remoción de RhB. Durante el periodo de fotocatalisis es de notar que las curvas de concentración de ambas muestras se cruzan. Lo que indica que la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  tiene una mayor eficiencia fotocatalítica que la muestra que contiene bromo.

Al termino, del proceso fotocatalítico el fotocatalizador  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  ha removido el 77.3% de RhB del medio acuoso, en tanto la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  el 73.7%. Esta diferencia puede atribuirse a la modificación estructural y electrónica inducida por la incorporación de bromo, como es el incremento de la brecha prohibida, que resulta en una menor fracción de luz absorbida, así como un incremento en la tasa de recombinación de los portadores fotogenerados en los defectos cristalinos generados.

La cinética de absorción de RhB sobre la superficie de los materiales  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  y  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  fue estudiada empleando el modelo cinético de pseudo-primer orden. Este permite determinar la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) y la constante cinética ( $k_1$ ) del proceso. Ambos ajustes presentan coeficientes de correlación elevados ( $R^2 = 0.99$ ), lo que indica que el modelo es adecuado para describir la cinética de adsorción en ambos materiales bajo las condiciones experimentales empleadas.

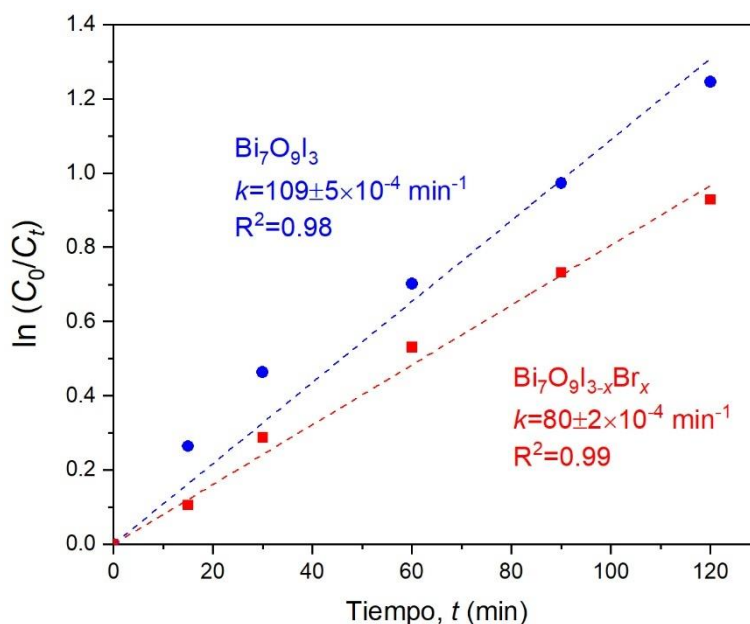


**Figura 19.** Modelo de primer orden (linealizado) de la cinética de adsorción de RhB en la superficie de las muestras empleadas como fotocatalizadores.

Los resultados muestran comportamientos contrastantes entre ambos materiales. En correspondencia con las curvas cinéticas, la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  exhibe una constante cinética mayor ( $6.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) en comparación con el  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ , ( $2.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), lo que indica que la primera alcanzaría antes el estado de equilibrio adsorción-desorción. No obstante, esta diferencia no se traduce necesariamente en una mayor capacidad de absorción en condiciones de equilibrio, teniendo la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  una capacidad de adsorción de  $30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , frente a los  $19.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  del fotocatalizador impurificado. Esto implica que el material que contiene bromo tiende a adsorber a las moléculas de RhB más rápidamente, pero en menor cantidad total, mientras que el material prístino presenta una adsorción más lenta, aunque es más eficiente en términos de acumulación de RhB en su superficie. Esta diferencia puede estar asociada a las modificaciones estructurales y superficiales inducidas por la incorporación de Br, que podrían afectar tanto la densidad como la afinidad de los sorbatos con sitios activos disponibles.

En la [Figura 20](#) se presenta el ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo-primer orden para describir la degradación fotocatalítica de RhB bajo irradiación con luz visible empleando los materiales obtenidos. Este modelo

permite analizar la velocidad del proceso de fotodegradación considerando la concentración del contaminante en solución al momento de dar inicio el proceso.



**Figura 20.** Modelo de primer orden (linealizado) de la cinética de degradación de RhB empleando las muestras sintetizadas como fotocatalizadores.

Nuevamente los coeficientes de correlación obtenidos ( $R^2 \geq 0.98$ ) indican un buen ajuste del modelo con los datos experimentales, demostrando su pertinencia. Al respecto, se determinó una constante de reacción aparente para el fotocatalizador  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  de  $109 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , mientras que para la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  de  $80 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ . A diferencia de lo observado en la cinética de adsorción, el fotocatalizador prístino tiene una velocidad de fotodegradación mayor que su contraparte dopada con bromo. Esto sugiere que, si bien, la incorporación de Br mejora la adsorción del contaminante, no necesariamente se traduce en una mayor velocidad de fotodegradación.

Con la finalidad de corroborar la validez de los modelos empleados para estudiar los procesos que intervienen en la remoción del tinte RhB, así como los parámetros cinéticos obtenidos, se derivaron las expresiones que permiten realizar una comparación directa con los datos experimentales. En el caso de proceso de adsorción-desorción se empleó la siguiente ecuación:

$$\frac{C_t}{C_i} = 1 - \left( \frac{\delta_{cat} q_e}{C_i} \right) [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (6)$$

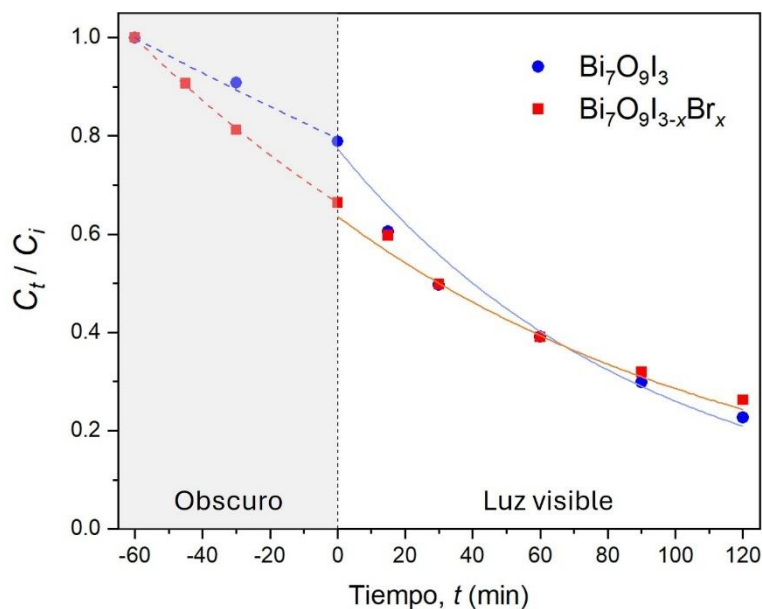
$$\delta_{cat} = \frac{m_{cat}}{V_{sol}} \quad (7)$$

donde  $C_i$  y  $C_t$  son la concentración de RhB al inicio del proceso de remoción y al tiempo  $t$ , respectivamente,  $\delta_{cat}$  es la dosis del catalizador, la cual corresponde a la cantidad de masa de catalizador  $m_{cat}$  dispersada en el medio con volumen  $V_{sol}$ ,  $q_e$  es la capacidad de adsorción bajo condiciones de equilibrio, y  $k_1$  es la constante de velocidad de adsorción. Para el proceso de fotocatalisis se empleó la relación:

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp(-k_1 t) \quad (8)$$

Donde  $C_0$  es la concentración de RhB al momento de activar la fuente de luz y  $k_1$  es constante cinética o de reacción aparente.

En la [Figura 21](#) se presenta la comparación de los datos experimentales y modelos cinéticos empleados para describir los procesos de adsorción y degradación de RhB utilizando como fotocatalizadores los materiales  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  y  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$ . Los modelos empleados muestran concordancia con los datos experimentales, especialmente durante la fase de fotocatalisis, donde la pendiente y la tendencia general de la degradación son reproducidas. En la etapa de adsorción se observan discrepancias menores, principalmente en la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ , donde el descenso inicial de concentración ocurre de manera más lenta que lo predicho. Probablemente esto se deba al menor número de datos disponibles para realizar el ajuste.



**Figura 21.** Comparación de los datos experimentales (puntos) y modelos cinéticos (líneas) empleados para describir los procesos de adsorción y degradación de RhB empleando los materiales obtenidos como fotocatalizadores.

En la [Tabla 3](#) se resumen los parámetros cinéticos, las eficiencias de adsorción ( $\eta_{ads}$ ), fotocátalisis ( $\eta_{foto}$ ) y total ( $\eta_{tot}$ ) de los materiales empleados en la remoción de RhB. Estos resultados indican que, aunque el bromo favorece la adsorción de RhB, no promueve un aumento en la eficiencia fotocatalítica bajo luz visible, lo cual puede deberse a diversos factores como: mayor tasa de recombinación de los portadores de carga, menor capacidad oxidante de los huecos fotogenerados, y absorción menos efectiva de la luz útil, evidenciando cómo la incorporación de  $\text{Br}^-$  en la red cristalina influye tanto en química de la superficie como en las propiedades de bulto.

**Tabla 3.** Parámetros cinéticos ( $q_e$ : capacidad de adsorción;  $k_1$ : constante de velocidad) y eficiencias ( $\eta_{ads}$ : absorción;  $\eta_{foto}$ : fotocatalisis;  $\eta_{tot}$ : total) para las muestras empleadas en la remoción de RhB.

Muestra	Adsorción			Fotocatalisis		
	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (×10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )	$\eta_{ads}$ (%)	$k_1$ (×10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )	$\eta_{foto}$ (%)	$\eta_{tot}$ (%)
Bi <sub>7</sub> O <sub>9</sub> I <sub>3</sub>	30	2.4	21.1	10.9	71.2	77.3
Bi <sub>7</sub> O <sub>9</sub> I <sub>3-x</sub> Br <sub>x</sub>	19.7	6.5	33.6	8.0	60.5	73.7

## CONCLUSIONES

- Las muestras sintetizadas, prístina e impurificada, cristalizan en la fase tetragonal  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ .
- Los análisis realizados revelan que la incorporación de Br en la estructura del compuesto  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  influye en sus propiedades estructurales, térmicas y ópticas, manifestándose en una distorsión de la celda unitaria, un incremento en la energía de brecha prohibida en 0.02 eV, y una reducción de  $\sim 80$  °C en la temperatura de descomposición térmica.
- Las muestras sintetizadas están conformadas por nanoestructuras tipo “rosa del desierto” con diámetro de  $\sim 290$  nm. Estas estructuras están formadas por ensamblajes radiales de nanohojas con grosor de  $\sim 10$  nm. Asimismo, se observó una mayor densidad de hojas en la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$ , lo que sugiere que la sustitución parcial de I<sup>-</sup> por Br<sup>-</sup> altera el mecanismo de crecimiento.
- Finalmente, la muestra  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$  presenta una mayor velocidad de adsorción ( $6.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), aunque menor capacidad ( $19.7 \text{ mg g}^{-1}$ ), en comparación con el fotocatalizador  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$  ( $2.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $30 \text{ mg g}^{-1}$ ). Siendo este último el que posee mayor eficiencia en la remoción total del tinte RhB (77.3%), lo cual se debe a una mayor velocidad de fotodegradación ( $10.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) frente a su contraparte impurificada ( $8.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ).

## REFERENCIAS

- [1] L. Gnanasekaran *et al.*, "Synthesis and characterization of metal oxides (CeO<sub>2</sub>, CuO, NiO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub> and ZnO) nanoparticles as photo catalysts for degradation of textile dyes," *J Photochem Photobiol B*, vol. 173, pp. 43–49, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2017.05.027.
- [2] Y. Qu and X. Duan, "Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts," *Chem Soc Rev*, vol. 42, no. 7, pp. 2568–2580, Mar. 2013, doi: 10.1039/c2cs35355e.
- [3] B. Neppolian, H. C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, and V. Murugesan, "Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes," 2002.
- [4] E. Casbeer, V. K. Sharma, and X. Z. Li, "Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review," Mar. 05, 2012. doi: 10.1016/j.seppur.2011.11.034.
- [5] J. Li, H. Li, G. Zhan, and L. Zhang, "Solar water splitting and nitrogen fixation with layered bismuth oxyhalides," *Acc Chem Res*, vol. 50, no. 1, pp. 112–121, Jan. 2017, doi: 10.1021/acs.accounts.6b00523.
- [6] X. Wei, M. U. Akbar, A. Raza, and G. Li, "A review on bismuth oxyhalide based materials for photocatalysis," Jun. 21, 2021, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d1na00223f.
- [7] Z. Y. Zhao, Q. L. Liu, and W. W. Dai, "Structural, electronic, and optical properties of BiOX<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub> (X, y = F, Cl, Br, and I) solid solutions from DFT calculations," *Sci Rep*, vol. 6, Aug. 2016, doi: 10.1038/srep31449.
- [8] M. Asthana, A. Kumar, and B. S. Sharma, "Wastewater Treatment," in *Principles and Applications of Environmental Biotechnology for a Sustainable Future*, Singapore: Springer Singapore, 2017, pp. 173–232. doi: 10.1007/978-981-10-1866-4\_6.
- [9] S. Khan, T. Noor, N. Iqbal, and L. Yaqoob, "Photocatalytic Dye Degradation from Textile Wastewater: A Review," May 21, 2024, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acsomega.4c00887.
- [10] M. Ahtasham Iqbal *et al.*, "Advanced photocatalysis as a viable and sustainable wastewater treatment process: A comprehensive review," Jul. 15, 2024, *Academic Press Inc*. doi: 10.1016/j.envres.2024.118947.
- [11] P. C. C. Faria, J. J. M. Órfão, and M. F. R. Pereira, "Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries," *Water Res*, vol. 38, no. 8, pp. 2043–2052, 2004, doi: 10.1016/j.watres.2004.01.034.

- [12] M. Mostafa, "Waste water treatment in Textile Industries-the concept and current removal Technologies," *Mostafa*, vol. 501, no. 1, pp. 501–525, 2015, [Online]. Available: <http://www.innspub.net>
- [13] K. Sharma *et al.*, "Recent advances in enhanced photocatalytic activity of bismuth oxyhalides for efficient photocatalysis of organic pollutants in water: A review," Oct. 25, 2019, *Korean Society of Industrial Engineering Chemistry*. doi: 10.1016/j.jiec.2019.06.022.
- [14] A. Sonune and R. Ghate, "Developments in wastewater treatment methods," *DESALINATION A. Sonune, R. Ghate / Desalination*, vol. 167, pp. 55–63, 2004, doi: 10.1016/3.desal.2004.06.113.
- [15] D. P. Zagklis and G. Bampos, "Tertiary Wastewater Treatment Technologies: A Review of Technical, Economic, and Life Cycle Aspects," Nov. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/pr10112304.
- [16] V. Loddo, M. Bellardita, G. Camera-Roda, F. Parrino, and L. Palmisano, "Heterogeneous Photocatalysis," in *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Photocatalytic Membranes and Photocatalytic Membrane Reactors*, Elsevier, 2018, pp. 1–43. doi: 10.1016/B978-0-12-813549-5.00001-3.
- [17] H. Gulyas, "Solar Heterogeneous Photocatalytic Oxidation for Water and Wastewater Treatment: Problems and Challenges," *Journal of Advanced Chemical Engineering*, vol. 4, no. 2, 2016, doi: 10.4172/2090-4568.1000108.
- [18] S. Chandrasekaran, J. S. Chung, E. J. Kim, and S. H. Hur, "Advanced Nano-Structured Materials for Photocatalytic Water Splitting," *Journal of Electrochemical Science and Technology*, vol. 7, no. 1, pp. 1–12, Mar. 2016, doi: 10.33961/jecst.2016.7.1.7.
- [19] O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, "Photochemical Processes for Water Treatment," 1993. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [20] B. Rani, A. K. Nayak, and N. K. Sahu, "Fundamentals principle of photocatalysis," in *Nanostructured Materials for Visible Light Photocatalysis*, Elsevier, 2021, pp. 1–22. doi: 10.1016/B978-0-12-823018-3.00009-9.
- [21] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," 1995. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [22] Z. Chen *et al.*, "Facile microwave-assisted ionic liquid synthesis of sphere-like BiOBr hollow and porous nanostructures with enhanced photocatalytic performance," *Green Energy and Environment*, vol. 2, no. 2, pp. 124–133, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.gee.2017.01.005.

- [23] X. Jin, L. Ye, H. Xie, and G. Chen, "Bismuth-rich bismuth oxyhalides for environmental and energy photocatalysis," Oct. 15, 2017, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.ccr.2017.08.010.
- [24] A. M. Ganose, M. Cuff, K. T. Butler, A. Walsh, and D. O. Scanlon, "Interplay of Orbital and Relativistic Effects in Bismuth Oxyhalides: BiOF, BiOCl, BiOBr, and BiOI," *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 7, pp. 1980–1984, Apr. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b00349.
- [25] L. Zhang, Y. Li, Q. Li, J. Fan, S. A. C. Carabineiro, and K. Lv, "Recent advances on Bismuth-based Photocatalysts: Strategies and mechanisms," Sep. 01, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.ccej.2021.129484.
- [26] J. Wang, Y. Huang, J. Guo, J. Zhang, X. Wei, and F. Ma, "Optoelectronic response and interfacial properties of BiOI/BiOX (X=F, Cl, Br) heterostructures based on DFT investigation," *J Solid State Chem*, vol. 284, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jssc.2020.121181.
- [27] J. W. Zhao, Z. Q. Wei, S. P. Huang, L. Li, and J. H. Ma, "Photocatalytic properties of bismuth oxyiodide nanomaterials with different morphologies," *Desalination Water Treat*, vol. 281, pp. 287–295, Jan. 2023, doi: 10.5004/dwt.2023.29150.
- [28] M. A. M. Yusoff, S. S. Imam, I. Shah, and R. Adnan, "Photocatalytic activity of bismuth oxyiodide nanospheres and nanoplates in the degradation of ciprofloxacin under visible light," *Mater Res Express*, vol. 6, no. 8, Jun. 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab2918.
- [29] S. Meng *et al.*, "Room-temperature fabrication of bismuth oxybromide/oxyiodide photocatalyst and efficient degradation of phenolic pollutants under visible light," *J Hazard Mater*, vol. 358, pp. 20–32, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.06.044.
- [30] B.D. Cullity and S.R Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*. Pearson Education Limited, 2014.
- [31] F. Adams, "X-RAY ABSORPTION AND DIFFRACTION," 2005.
- [32] R. Anderhalt, "X-ray Microanalysis in Nanomaterials."
- [33] J. I. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Boston, MA: Springer US, 2003. doi: 10.1007/978-1-4615-0215-9.
- [34] Bottom Rod, "Thermogravimetric Analysis," in *Principles and Applications of Thermal Analysis*, ch. 3.
- [35] P. K. Gallagher, "Chapter 4 THERMOGRAVIMETRY AND THERMOMAGNETOMETRY," in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 1, 1998, pp. 225–278.

- [36] P. Gabbott, "A Practical Introduction to Differential Scanning Calorimetry."
- [37] Jerry. Workman and A. W. . Springsteen, *Applied spectroscopy: a compact reference for practitioners*. Academic Press, 1998.
- [38] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra," Dec. 06, 2018, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.jpcllett.8b02892.
- [39] R. Vela-Vázquez *et al.*, "Bismuth oxyiodide-oxychloride mixed phase nanocomposites: synthesis, adsorption capacity, and photocatalytic activity under visible light," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 27, no. 1, Jan. 2025, doi: 10.1007/s11051-024-06194-x.
- [40] Y. S. Ho and G. Mckay, "Pseudo-second order model for sorption processes," 1999.
- [41] M. S. Pedraza-Chan, U. Salazar-Kuri, R. Sánchez-Zeferino, I. I. Ruiz-López, and A. Escobedo-Morales, "Emulation of evolutionary selection as the growth mechanism of supported layered double hydroxide frameworks," *Appl Clay Sci*, vol. 210, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.clay.2021.106159.
- [42] West Anthony R., "Solid State Chemistry and its Applications," in *Pure and Applied Chemistry*, 2011, pp. 359–396.
- [43] R. M. Matiur, A. A. Abuelwafa, S. Kato, N. Kishi, and T. Soga, "A comparative study on optical properties of BiOI, Bi7O9I3 and Bi5O7I materials," *Opt Mater (Amst)*, vol. 111, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110677.
- [44] M. E. Wieser and T. B. Coplen, "Atomic weights of the elements 2009 (IUPAC technical report)," in *Pure and Applied Chemistry*, 2011, pp. 359–396. doi: 10.1351/PAC-REP-10-09-14.
- [45] Alejandro. P. C. M. Sebastiana. R. L. I. I. Escobedo Morales, "GapExtractor v2.0," 2025, *Materials Cloud*.