



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN MATERIALES AVANZADOS

**Síntesis, caracterización y evaluación de
oxicloruro de bismuto (BiOCl) en fotocatalisis
heterogénea**

Tesis que presenta

Dalia Verónica Sánchez Rodríguez

Para obtener el grado de

Doctorado en Materiales Avanzados

Director de Tesis:

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

San Luis Potosí, S.L.P., Diciembre de 2020



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Síntesis, caracterización y evaluación de oxiclورو de bismuto (BiOCl) en fotocatalisis heterogénea**” presentada para obtener el Grado de Doctor en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Dalia Verónica Sánchez Rodríguez** y aprobada el día -----por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Valdimir Alonso Escobar Barrios
Director de tesis

Dra. Alma Berenice Jasso Salcedo
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Luis Felipe Chazaro Ruíz
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Jorge Roberto Oliva
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Aitor Aizpuru
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología con No. de registro 296719 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Se agradece al CONACYT por las becas de movilidad otorgadas para la realizar las siguientes estancias académicas:

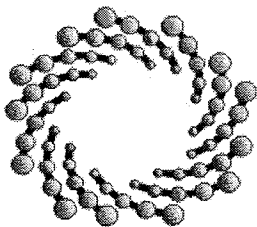
- ❖ Estancia de tres meses en la Universidad de Estocolmo bajo la supervisión del Dr. Niklas Hedin durante el periodo de agosto 2016 – octubre 2016.
- ❖ Estancia de tres meses en la Universidad del Mar bajo la supervisión del Dr. Aitor Aizpuru durante el periodo de octubre 2018 – diciembre de 2018.

Se agradece a las técnicas M. en C. Victoria González, M. en C. Alejandra Ramírez y QFB. Miriam Cerrillos por su apoyo en el Laboratorio de Polímeros de la División de Materiales Avanzados.

Al M. en C. Juan Pablo Rodas, por su apoyo en el uso del Cromatógrafo de Líquidos en el laboratorio de instrumentación de la División de Ciencias Ambientales.

A la Técnico Coral Mirón Enríquez por su apoyo en los laboratorios de Ingeniería Ambiental de la Universidad del Mar.

A las técnicas M. en C. Ana Iris Peña y M. en C. Beatriz Rivera del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) por su apoyo recibido en las caracterizaciones realizadas.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 017 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 10 días del mes de febrero del año 2021, se reunió a las 10:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Jorge Roberto Oliva Uc	Presidente	IPICYT
Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz	Secretario	IPICYT
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

DOCTORA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Dalia Verónica Sánchez Rodríguez

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis, caracterización y evaluación de oxiclورو de bismuto (BiOCl) en fotocátalisis heterogénea

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 12:30 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 10 días del mes de febrero de 2021.


Dr. Marcial Bohilla Marín
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Dedicatoria

“Después de todo, ¿qué es un científico entonces? Es un hombre curioso que mira a través del ojo de una cerradura, la cerradura de la naturaleza, tratando de saber qué es lo que sucede” Jacques Yves

Cousteau

Esta tesis está dedicada a todas esas personas que creyeron en mí, a mi familia, a mis amigos, todas las personas con las que me he topado en la vida y han aportado su granito de arena.

En el ámbito profesional, que no es menos importante, está dedicada a mis profesores; doctores de los cuales he aprendido muchísimo en estos casi 5 años y que aún nos falta por conocer más.

Agradecimientos

Agradezco infinitamente a dios por permitirme vida y salud para concluir esta etapa, después de 5 años de trabajo en ello. A mis padres; Tomasa Rodríguez y José Sánchez quienes me han apoyado y aun lo siguen haciendo en cada decisión que tomo, a mis hermanos; Héctor, Sergio y Alberto que he han apoyado en todo momento, quienes me dan energías para seguir. Y en general a toda mi familia que siempre han estado al pendiente de mí en la distancia.

Agradezco enormemente al Dr. Vladimir; por permitirme seguir en su equipo de trabajo durante estos años de doctorado, agradezco sus palabras, sus energías que brindaba para aventarnos a salir a conocer el mundo y la ciencia en otros lados. A pesar de las altas y bajas en estos cuatro años, hemos obtenido un buen trabajo y se ve reflejado en este como en otros escritos.

A la Dra. Alma Jasso, gracias por tu apoyo, por darme la oportunidad de trabajar con usted en Estocolmo, gracias por su disponibilidad en el seguimiento de la tesis, así como de trabajos que han salido del mismo. Al Dr. Aitor Aizpuru por permitirme regresar a mi *alma mater* durante una estancia, gracias por ayudarme en la parte de cromatografía; que sin duda es una parte fuerte de este trabajo. A mis compañeros y amigos que me apoyaron durante mi estancia en la Universidad del Mar, amigos de años; Ana, Gupi, Rafiky, Cristóbal, Cervan, Germán, Rocío y Chayo.

Al Dr. Niklas, la Dra. Tamara y todos lo que aportaron su granito de arena en la tesis durante mi estancia en la Universidad de Estocolmo. A mis compañeros de casa en aquel país, quienes se convirtieron parte de mi familia en esos tres meses allá; gracias Giovani y Manuel.

Quiero agradecer a mis compañeros de laboratorio; Viky, Ale, Miriam, Eric, JC, Yare, Ara y Elzy con quienes he convivido grandes momentos, también agradezco a los compañeros de laboratorio que ya no están a Mariana, Karen que siguen siendo de la familia polimérica. A mis alumnos que tuve la oportunidad de guiar en sus veranos por la ciencia; Irving, Saraeli, Inés y Lizette.

A mis amigos tanto de mi hogar; a mi mejor amigo Leonardo, mi amiga Ana y Elí, a mis amigos de San Luis Potosí; del futbol a Erik (y sus minis chocos), Efrén (y Sheila), Tibu (e Ivonne), Karin (con toda la familia), Neto y Pancho. A mis compañeras de box (Irmita, Claudia, Martita, Erika, Anita y Karen) y a todos mis compañeros de la maestría con lo que aún me frecuento, compañeros de otras divisiones que compartimos el mismo estrés y aventura en el IPICYT, y los que he conocido durante mi estancia aquí en San Luis Potosí.

Contenido

LISTA DE FIGURA	IV
LISTA DE TABLAS	IX
ANEXOS	XI
RESUMEN	1
ABSTRACT	3
INTRODUCCIÓN	5
JUSTIFICACIÓN	7
HIPÓTESIS	9
OBJETIVOS	10
a) General	10
b) Particulares	10
CAPÍTULO I	11
OXICLORURO DE BISMUTO (BIOCL). SÍNTESIS Y MODIFICACIÓN	11
1.1. Semiconductores como Fotocatalizadores	11
1.2. Oxiclورو de Bismuto (BiOCl)	13
a) Métodos de Síntesis de BiOCl	14
b) Planos Cristalinos	16
c) Modificaciones de BiOCl	18
1.3. Metodología	24
a) Reactivos	24
b) Síntesis de BiOCl	24
c) Modificación de BiOCl	26
d) Caracterización	29
1.4. Resultados	31
a) Crecimiento de BiOCl (BTEG)	31
b) Característica de BiOCl sintetizado y BiOCl comercial	40
c) Modificación de BiOCl	50

1.5. Conclusiones del Capítulo I	59
1.6. Referencias	60
CAPÍTULO II	69
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA USANDO BIOCL COMO CATALIZADOR	69
2.1. Fotocatálisis Heterogénea	69
a) Azul de metileno	73
b) Fenol	76
a) Bisfenol A	78
2.2. Metodología	81
a) Reactivos	81
b) Evaluación fotocatalítica de azul de metileno	81
a) Evaluación fotocatalítica de fenol y BPA	81
2.3. Resultados	83
a) Degradación de azul de metileno	83
b) Degradación de Fenol	87
c) Degradación de BPA	95
2.4. Conclusiones del Capítulo II	104
2.5. REFERENCIAS	106
CAPÍTULO III	111
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA PARA LA REDUCCIÓN DE CO ₂	111
3.1 Dióxido de carbono (CO ₂)	111
a) Medidas de Mitigación	114
b) Procesos químicos de fotoconversión de CO ₂	114
d) Fotorreducción de CO ₂	115
3.2 Metodología	135
a) Reactivos	135
b) Fotorreducción de CO ₂ en medio acuoso	135
c) Fotorreducción de CO ₂ en medio gaseoso	136
3.3 Resultados	139
a) Fotorreducción de CO ₂ en fase líquida	139
b) Fotorreducción de CO ₂ en fase Gaseosa	142
3.4 Conclusiones del Capítulo III	161

3.5	Referencias	162
	CAPÍTULO IV	167
	COMENTARIOS GENERALES Y PERSPECTIVAS	167
4.1	Comentarios generales	167
4.2	Perspectivas	169
	CAPÍTULO V	170
	ANEXOS	170
	Anexo 1. Información de Soporte	170
	Anexo 2. Artículo.	172
	Semiconducting Nanocrystalline Bismuth Oxychloride (BiOCl) for Photocatalytic Reduction of CO ₂	172
	Anexo 3. Capítulo de libro	173
	Modified Metallic Oxides for Efficient Photocatalysis in the book Photocatalysts, Applications and Attributes.	173
	Anexo 4. Artículo	174
	Photocatalytic properties of BiOCl-TiO ₂ composites for phenol photodegradation.	174

Lista de figura

Figura 1. Clasificación de semiconductores. a) Semiconductor intrínseco, b) semiconductor tipo n, y c) semiconductor tipo p.	12
Figura 2. Esquema de BiOCl. a) Cristal de BiOCl, b) Crecimiento del cristal en el eje C.	13
Figura 3. Planos de BiOCl. a) Plano (001), b) Plano (010), c) Plano (110).	18
Figura 4. Esquema de Resonancia de Plasmón Superficial Localizado.	19
Figura 5. Heterounión tipo n-p entre BiOCl-ZnO.	20
Figura 6. a) Proceso fotocatalítico y proceso de sensitizado por colorante (Rh B), b) vacancias de oxígeno.	21
Figura 7. Número de publicaciones de BiOCl a) en fotocatalisis y b) en fotorreducción de CO ₂ .	22
Figura 8. Sistema de síntesis de BiOCl. 1) Sistema de enfriamiento, 2) reactor, 3) canastilla de calentamiento, 4) sistema de agitación, 5) termostato.	25
Figura 9. Peso obtenido con diferentes tiempos de síntesis de BiOCl con TEG (BTEG).	32
Figura 10. Imágenes de SEM de las muestras de BiOCl a diferentes tiempos de síntesis. a) 3 min, b) 10 min c) 20 min, d) 60 min, e) 90 min, f) análisis elemental.	33
Figura 11. Espectro de IR del a) solvente TEG y b) las muestras BTEG diferentes tiempos de síntesis.	34
Figura 12. Diagramas de TGA de a) Trietilenglicol y b) las muestras de BiOCl sintetizadas	35
Figura 13. Difractogramas de BiOCl sintetizados con TEG a diferentes tiempos de síntesis.	37
Figura 14. Esquema de la formación de las muestras de BiOCl. 1) Coordinación, 2) nucleación, 3) agregación y 4) crecimiento. ● celda unitaria de BiOCl.	39
Figura 15. Imágenes de Microscopia electrónica de las muestras de BiOCl. a,b,c) BTEG, d,e,f) BPEG-200, y g,h,i) BPEG400.	41
Figura 16. Imágenes de Microscopía electrónica de Barrido de P2600 ⁶⁵	42

Figura 17. Curvas de distribución de poro de las muestras de BiOCl (a, b,c). Isotermas de adsorción-desorción de N ² de las muestras de BiOCl. (a, d) P2600, (b,e) BTEG, (c, f) BPEG400.	44
Figura 18. Difractogramas de BiOCl sintetizados y BiOCl comercial.	45
Figura 19. Esquema de los planos presentes en las muestras de BiOCl. a y b) plano (001) para P2600 y, c y d) plano (100) para BiOCl sintetizados.	46
Figura 20. Espectros de FTIR de las muestras de BiOCl.	47
Figura 21. Espectros de absorbancia difusa UV-Vis de las muestras de BiOCl.	48
Figura 22. Espectros de fotoluminiscencia de muestras de BiOCl.	49
Figura 23. Difractogramas de BTEG dopadas con a) ZnO y b) Ag.	51
Figura 24. Difractogramas de P2600 dopadas con a) Ag y b) TiO ₂ .	52
Figura 25. Imágenes de SEM de las muestras de BTEG modificadas con Ag.	54
Figura 26. Imágenes de SEM de las muestras de P2600 modificadas con Ag ⁶⁵ y ZnO.	55
Figura 27. Espectros de absorbancia difusa UV-Vis de las muestras de BTEG dopadas con a) Ag y b) ZnO.	56
Figura 28. Espectros de absorbancia difusa UV-Vis de las muestras de P2600 dopadas con a) Ag y b) TiO ₂ .	57
Figura 29. Esquema del proceso fotocatalítico	71
Figura 30. Número de publicaciones de “fotocatálisis” y “fotocatálisis y BiOCl” por Scopus (2019).	72
Figura 31. Estructura Química del Azul de Metileno	73
Figura 32. Número de publicaciones en Scopus acerca de la degradación de Azul de metileno con BiOCl.	75
Figura 33. Esquema de posible ruta de degradación del Azul de Metileno ⁴ .	76
Figura 34. Estructura química del fenol.	77
Figura 35. Número de publicaciones en Scopus sobre la degradación de fenol con BiOCl	78
Figura 36. Estructura química del BPA.	78

Figura 37. Número de publicaciones en Scopus sobre la degradación de BPA con BiOCl	79
Figura 38. a) Proceso de adsorción-desorción con diferentes concentraciones de azul de metileno. [BTEG]: 1gL ⁻¹ . b) viales de azul de metileno (10 mgL ⁻¹) en diferentes tiempos de adsorción con BTEG	83
Figura 39. Degradación con diferentes concentraciones de Azul de metileno. [BTEG]: 1gL ⁻¹ .	84
Figura 40. a) Proceso de Adsorción-desorción de azul de metileno. a) Degradación fotocatalítica bajo irradiación visible y UV. [P2600]: 1gL ⁻¹ , [azul de metileno]: 10 mgL ⁻¹ .	85
Figura 41. a) Muestras de BTEG con diferentes temperaturas de calcinación. b) Degradación de Fenol con BTEG a diferentes tratamientos térmicos. Irradiación UV, [BTEG]: 1gL ⁻¹ , [fenol]: 50 mgL ⁻¹	88
Figura 42. Degradación de fenol con BTEG-ZnO. Irradiación UV, [BTEG-ZnO]: 1gL ⁻¹ , [Fenol]: 50 mgL ⁻¹	89
Figura 43.- Heterounión n-p (BiOCl-ZnO)	90
Figura 44. Degradación de fenol con BTEG-Ag. Irradiación UV, [BTEG-Ag]: 1gL ⁻¹ , [Fenol]: 50 mgL ⁻¹ .	91
Figura 45. Esquema de la activación de las muestras de BTEG-Ag	93
Figura 46. Porcentaje de remoción total de fenol con diferentes muestras de BTEG y sus modificaciones.	93
Figura 47. Degradación de BPA con las diferentes muestras de BiOCl. Irradiación UV, [BiOCl]: 1gL ⁻¹ , [BPA]: 10 mgL ⁻¹	95
Figura 48. a) Degradación de BPA utilizando BTEG con aditivos. Irradiación UV. b) Espectros de Absorbancia UV-VIS de la degradación de BPA con RhB. [BTEG]: 1gL ⁻¹ , [BPA]: 10 mgL ⁻¹ .	97
Figura 49. Esquema de Posible interacción de Rh B y BPA.	97
Figura 50. Degradación de BPA utilizando P2600 modificado con Ag. Irradiación UV, [P2600-Ag]: 1gL ⁻¹ , [BPA]: 10 mgL ⁻¹	98
Figura 51. Esquema de la Interacción de las nanoparticulas de Ag con P2600.	99
Figura 52. Degradación de BPA utilizando P2600 modificado con TiO ₂ . Irradiación UV, [P2600-TiO ₂]: 1gL ⁻¹ , [BPA]: 10 mgL ⁻¹ .	100
Figura 53. Esquema de la activación de BiOCl-TiO ₂ .	102

Figura 54. Porcentaje de remoción de BPA con diferentes muestras de BiOCl.	102
Figura 55. Esquema del ciclo del CO ₂ .	111
Figura 56. Monitoreo de CO ₂ en la atmosfera desde 1958-2019 ¹ .	113
Figura 57. Acumulación de CO ₂ en la atmosfera en los años 2011-2012.	113
Figura 58. Esquema del proceso de fotorreducción de CO ₂ .	116
Figura 59. Esquema de posibles interacciones entre el CO ₂ y TiO ₂ ¹³ .	118
Figura 60. Esquema propuesto por Guo y col. (2017) de adsorción y reacción del CO ₂ en Ce-La-ZnO ¹⁷ .	119
Figura 61. Esquema de los posibles mecanismos de generación de metano ¹⁰ .	121
Figura 62. Esquema de generación de CO, CH ₄ y CH ₃ OH de la fotorreducción de CO ₂ ¹⁹ .	122
Figura 63. Propuesta del mecanismo general de la fotorreducción de CO ₂ en la mezcla de reductores ²¹ .	125
Figura 64. Energías de bandas de varios semiconductores y los potenciales redox de compuestos que envuelven la reducción de CO ₂ .	126
Figura 65. Mecanismos de reducción de CO ₂ en fase acuosa ²¹	128
Figura 66. Esquema de posible mecanismo de reacción en fase gas	131
Figura 67. Sistema de generación y fotorreducción de CO ₂ en fase líquida.	135
Figura 68. Sistema de generación y fotorreducción de CO ₂ en fase gaseosa.	136
Figura 69. Espectros de IR de CH ₃ OH, NaOH y H ₂ O.	139
Figura 70. Fotorreducción de CO ₂ con 0.1 M de NaOH y P2600 (1gL ⁻¹). Vol.100 mL	140
Figura 71. a) Cantidad de CO ₂ y b) O ₂ en la reacción de fase acuosa. Irradiación UV,	141
Figura 72. Producción de CH ₄ con BTEG a diferentes tiempos de síntesis.	143
Figura 73. Productos identificados de la reducción de CO ₂ con a) BTEG, b) BPEG400, c) P2600 y d) TiO ₂ .	144

Figura 74. Número de electrones totales consumidos en la fotorreducción de CO ₂ .	146
Figura 75. Selectividad de las muestras de BiOCl en la generación de los productos	147
Figura 76. Disminución de CO ₂ y O ₂ durante la reacción con los diferentes BiOCl	147
Figura 77. Cuantificación de a) CO ₂ adsorbido y b) CH ₄ adsorbido en las muestras de BiOCl.	149
Figura 78. a) Patrones de XRD de las muestras de BiOCl.	151
Figura 79. Generación de CH ₄ a diferentes condiciones experimentales. a) Variación de volumen y cantidad de BTEG, b) variación de cantidad de H ₂ O como agente reductor.	152
Figura 80. Mecanismo de reacción propuesto para la fotorreducción de CO ₂	156
Figura 81 Muestras de BiOCl antes y después de un ciclo de reacción	156
Figura 82. Ciclos de producción de CH ₄ con a) BTEG y b) P2600 con y sin tratamiento.	158
Figura 83. Espectro de FTIR de BTEG con tratamiento posterior a la fotorreducción (BTEG-Blanco) y sin tratamiento (BTEG-Negro).	159
Figura 84. Espectro de FTIR de BTEG con tratamiento posterior a la fotorreducción (BTEG-Blanco) y sin tratamiento (BTEG-Negro).	160

Lista de tablas

Tabla 1. Propiedades Físico-químicas del BiOCl	14
Tabla 2. Síntesis de BiOCl con polioles y su actividad fotocatalítica	16
3. Nomenclatura de las muestras de BiOCl sintetizadas y comercial	25
Tabla 4. Tiempos de síntesis de BiOCl con TEG como solvente.	26
Tabla 5. Modificaciones realizadas a BTEG	27
Tabla 6. Modificaciones realizadas a P2600 con TiO ₂ .	28
Tabla 7. Modificaciones realizadas a P2600 y Ag.	28
Tabla 8. Peso perdido registrado por TGA de las muestras de BiOCl sintetizadas.	36
Tabla 9. Tamaño de cristal de las muestras de BTEG.	38
Tabla 10. Propiedades texturales de las muestras de BiOCl.	43
Tabla 11. Banda prohibida de las muestras de BiOCl	48
Tabla 12. Elementos presentes en las muestras de BTEG modificadas con Ag.	54
Tabla 13. Banda prohibida de las muestras de BTEG modificadas con Ag y ZnO.	57
Tabla 14. Banda prohibida de las muestras de BTEG modificadas con Ag y TiO ₂ .	58
Tabla 15. Propiedades físico-químicas del azul de metileno.	74
Tabla 16. Propiedades físico-químicas del fenol.	77
Tabla 17. Trabajos relacionados a la actividad de BiOCl en la degradación de azul de metileno.	86
Tabla 18. Porcentajes de remoción de Fenol con BTEG-ZnO por el proceso de adsorción y degradación fotocatalítica.	89
Tabla 19. Porcentajes de remoción de Fenol con BTEG-Ag por el proceso de adsorción y degradación fotocatalítica.	92
Tabla 20. Trabajos relacionados con la degradación fotocatalítica de fenol	94
Tabla 21. Propiedades de las muestras de BiOCl sintetizadas.	96
Tabla 22. Porcentajes de remoción de BPA con P2600 por el proceso de adsorción y degradación fotocatalítica.	99

Tabla 23. Porcentajes de remoción de BPA con P2600-TiO ₂ por el proceso de adsorción y degradación fotocatalítica.	100
Tabla 24. Trabajos relacionados con la degradación fotocatalítica de bisfenol A	103
Tabla 25. Parámetros que afectan la generación de productos de fotoconversión de CO ₂ .	123
Tabla 26. Recopilación de reportes de fotoreducción de CO ₂ en medio acuoso.	130
Tabla 27. Trabajos realizados en degradación de CO ₂ en fase gaseosa.	132
Tabla 28. Trabajos realizados en degradación de CO ₂ en fase gaseosa.	145
Tabla 29. Propiedades de los BiOCl	149

Anexos

Anexo 1. Información de Soporte	170
Anexo 2. Artículo.	172
Anexo 3. Capítulo de libro	173
Anexo 4. Artículo	174

Resumen

El oxiclورو de bismuto (BiOCl) es un semiconductor relativamente nuevo en el ámbito de la fotocatalisis heterogénea, se ha utilizado en el tratamiento de aguas para la remoción de colorantes y algunos compuestos más complejos.

El interés del BiOCl, como fotocatalizador, se debe a su estructura compuesta de átomos de bismuto unidos por enlaces covalentes con átomos de oxígeno (Bi_2O_2) que interaccionan mediante fuerzas de Van der Waals con átomos de cloro (Cl), las cuales permiten una mejor separación de los pares electrón-hueco (e^-/h^+), fotogenerados durante su excitación, y así llevar a cabo la degradación de los contaminantes.

En el presente trabajo se evaluó la actividad fotocatalítica de diferentes muestras de BiOCl; una muestra comercial (2600) y tres muestras sintetizadas en el laboratorio (BTEG, BPEG200 y BPEG400). La evaluación se realizó con la degradación de tres contaminantes (Fenol, Bisfenol A y Azul de Metileno) utilizando irradiación UV, además de llevar a cabo la fotoconversión de CO_2 .

La síntesis de las muestras se realizó utilizando tres diferentes polioles como solventes (TEG, PEG200 y PEG400). Además, una de las muestras sintetizadas (BTEG) se modificó con plata (Ag) y óxido de zinc (ZnO); mientras que para el BiOCl comercial (P2600) las modificaciones se realizaron con Ag y dióxido de titanio (TiO_2).

Los métodos utilizados para la modificación fueron distintos con cada una de las muestras, lo cual aportó cambios estructurales en las mismas que ayudaron a mejorar la actividad fotocatalítica, tal fue el caso de las muestras de P2600- TiO_2 que presentaron una remoción mayor del 60% de BPA. En estas muestras se observó que la unión entre ambos fotocatalizadores promovió una disminución en la banda prohibida y por lo tanto una mejor separación de los pares e^-/h^+ .

Las muestras de P2600-Ag, mejoraron la actividad fotocatalítica en comparación con el P2600 puro, pero el incrementar la dosis de Ag produjo una disminución de

la actividad fotocatalítica. Para dichas muestras una alta concentración de Ag produce mayor recombinación de los pares e^-/h^+ que, en este caso afecta negativamente la degradación del BPA.

En cambio, para BTEG, las modificaciones realizadas mejoran la actividad fotocatalítica, pero, dicho incremento no rebasa el 50% de degradación de fenol en 180 min de reacción, siendo BTEG-5Ag quien presentó una remoción de 42% de fenol. Para dichas muestras la modificación con Ag mejora la actividad fotocatalítica, aunque un incremento mayor a 5% hace que la actividad disminuya, posiblemente por el aumento en la recombinación de los pares e^-/h^+ .

Para el caso del azul de metileno, se observó que BTEG es un excelente material adsorbente debido a su alta área superficial. Mientras que P2600 presentó una actividad fotocatalítica baja; obteniendo una remoción del 32% con irradiación UV y un 22% con irradiación visible.

Referente a la fotoconversión de CO_2 se realizó el proceso en dos sistemas fotocatalíticos; en fase líquida y en fase gaseosa, obteniendo resultados favorables en el último sistema, donde se obtuvo una alta fotoconversión de CO_2 utilizando el BiOCl sintetizado (BTEG) en comparación con el BiOCl comercial (P2600). Los principales productos generados e identificados fueron metano (CH_4), metanol (CH_3OH) y etanol (C_2H_5OH).

Abstract

Bismuth oxychloride (BiOCl) is a relatively new photocatalyst in the field of heterogeneous photocatalysis. It has been used for water treatment for the removal of dyes and some more complex compounds.

The interest on BiOCl, as a photocatalyst, is due to its tetragonal structure, composed of bismuth atoms linked by covalent bonds with oxygen atoms [Bi₂O₂] that interact through Van der Waals forces with chlorine [Cl] atoms, which allow a higher separation of the electron-hole pairs (e⁻ / h⁺) photogenerated during their excitation and thus achieve the degradation of pollutants.

In the present work, the photocatalytic activity of BiOCl samples was evaluated using a commercial sample (2600) and three samples synthesized in the laboratory (BTEG, BPEG200 and BPEG400). The evaluation was carried out with three different pollutants (Phenol, Bisphenol A and Methylene Blue) using UV irradiation. In addition, the photo conversion of CO₂ was carrying out.

The samples' synthesis was carried out using three different polyols as solvents (TEG, PEG200 and PEG400). Furthermore, one of the synthesized samples (BTEG) was modified with silver (Ag) and zinc oxide (ZnO); while the commercial BiOCl (P2600) was modified with Ag and titanium dioxide (TiO₂).

The modification contributed to structural changes in BiOCl that helped to improve its photocatalytic activity, such was the case of the P2600-TiO₂ samples that presented a removal greater than 60% of BPA. In these samples, it was observed that the union between both photocatalysts promoted a decrease in the band gap and therefore a higher separation of the e⁻ / h⁺ pairs.

The photocatalytic activity of P2600-Ag samples was improved compared to pure P2600, but further content of Ag (> 0.5%) produced a decrease in photocatalytic activity. For these samples, a high concentration of Ag produces a recombination of the e⁻ / h⁺ pairs that, in this case, negatively affects the degradation of BPA.

On the other hand, for BTEG, the modifications improve its photocatalytic activity, but said increase does not exceed 50% of phenol degradation in 180 min of reaction, being BTEG-5Ag who presented a removal of 42% of phenol. For these samples, the modification with Ag improves the photocatalytic activity, but likewise an increase greater than 5% causes the activity to decrease, possibly due to an increase in the recombination of the e^- / h^+ pairs.

For the case of methylene blue, it was observed that BTEG is an excellent adsorbent material due to its high surface area and dye compatibility. While P2600 presented a low photocatalytic activity; obtaining a removal of just 32% with UV irradiation and 22% with visible irradiation.

Regarding the photoconversion of CO_2 , the process was carried out in two photocatalytic systems; in liquid phase and in gas phase, obtaining favorable results in the last system, where a high photoconversion of CO_2 was obtained using the synthesized BiOCl (BTEG) in comparison with the commercial BiOCl (P2600). The main products generated and identified were methane (CH_4), methanol (CH_3OH) and ethanol (C_2H_5OH).

Introducción

La fotocatalisis heterogénea, en el tratamiento de aguas, tiene como objetivo lograr la degradación y mineralización completa del contaminante; es decir, la transformación del contaminante a CO₂, agua y compuestos inorgánicos; aunque ocasionalmente se pueden generar compuestos intermediarios estables. El proceso fotocatalítico tiene lugar cuando el fotocatalizador es irradiado con energía igual o mayor a la banda prohibida de éste, generando pares electrón-hueco (e⁻/h⁺), +

Por otro lado, el proceso fotocatalítico utilizado en la conversión de CO₂ es aún más complejo. Si bien el fotocatalizador es activado con energía para generar los pares e⁻/h⁺, en este caso, la cantidad de electrones generados es un punto importante ya que determinan el producto final a obtener, mediante reacciones directas, intermedias y competitivas que transforman un producto en otro. Además, existen reacciones reversibles que disminuyen la fotoconversión de CO₂. Aunado a esto, las condiciones experimentales, propiedades físico-químicas del fotocatalizador o la fase en que esté disperso el CO₂, influyen en la formación de los productos finales. Los productos más reportados en la literatura como productos de la fotoconversión de CO₂ son el metano (CH₄), monóxido de carbono (CO), metanol (CH₃OH) y etanol (C₂H₅OH).

El fotocatalizador es uno de los principales componentes del proceso fotocatalítico, por lo que en los últimos años ha crecido el interés por el desarrollo de nuevos fotocatalizadores, capaces de activarse fácilmente y mejorar la separación de los e⁻/h⁺ fotogenerados. Aunque la energía de la banda prohibida de un fotocatalizador sea superada, la modificación de los fotocatalizadores con otros compuestos es una técnica que permite la reducción de dicha energía y por lo tanto ayuda a mejorar su actividad fotocatalítica.

El BiOCl es un compuesto relativamente nuevo en el ámbito fotocatalítico, tiene sus inicios como fotocatalizador en el 2007, principalmente utilizado en la degradación de contaminantes presentes en agua, y fue hasta el año 2015 que se tiene

registrado el primer artículo relacionado con la fotorreducción de CO_2 . Referente al tratamiento de aguas, se ha evaluado el BiOCl en la degradación de colorantes y compuestos orgánicos persistentes bajo irradiación UV y visible; obteniendo excelentes resultados de degradación.

En este contexto la presente tesis se centra en la síntesis, modificación y evaluación del BiOCl, en el proceso fotocatalítico de degradación de contaminantes presentes en agua, así como en la fotoconversión de CO_2 . En el primer capítulo se aborda la síntesis del BiOCl mediante el método vía poliol evaluando el uso de distintos polioles como solventes, además de presentar las propiedades físico-químicas de los BiOCl puros sintetizados y de un BiOCl comercial. Asimismo, se presenta y discute la modificación y caracterización de muestras de BiOCl, modificadas con plata (Ag), óxido de zinc (ZnO) y dióxido de titanio (TiO_2).

En el segundo capítulo se presenta y discute la evaluación de la actividad fotocatalítica de las muestras de BiOCl en la degradación de tres diferentes contaminantes; un colorante (azul de metileno) y dos compuestos aromáticos; fenol y bisfenol A (BPA), la evaluación fotocatalítica se realizó bajo irradiación UV.

Finalmente, en el tercer capítulo se reporta la fotoconversión de CO_2 con diferentes BiOCl, tanto puros como modificados, identificándose los principales productos de la conversión, y se propone un mecanismo de conversión del CO_2 .

Justificación

La creciente problemática que existe en el planeta, en cuanto a la contaminación ambiental, requiere de la búsqueda de nuevas tecnologías que permitan disminuir la contaminación mediante el tratamiento/ degradación de los contaminantes. El agua es esencial para la vida humana, y desafortunadamente en los últimos años ha sido el destino final de muchos contaminantes; afectando la salud humana, debido a la ingesta directa o indirecta de agua contaminada.

Por otra parte, el aumento en la concentración de CO_2 presente en la atmósfera es un problema que en los últimos 30 años ha tomado relevancia por su impacto a nivel global. El CO_2 se encuentra dentro de la clasificación de gases de efecto invernadero junto con los óxidos de nitrógeno (NO_x), CH_4 , CO , entre otros; siendo el CO_2 el responsable de más del 60 % de dicho efecto.

Por ambos motivos, se han buscado estrategias efectivas que permitan eliminar o en su caso disminuir contaminantes perjudiciales para el humano presentes tanto en agua como en aire. En este sentido, la fotocatalisis heterogénea ha demostrado ser un proceso viable para el tratamiento de aguas, eliminando una amplia gama de contaminantes y bacterias. El proceso se realiza mediante la activación de un material sólido (fotocatalizador) con irradiación para reaccionar con el contaminante y llevarlo a la mineralización completa (formación de CO_2 , agua y iones metálicos), unas de las ventajas que presenta el proceso fotocatalítico es la degradación de compuestos en concentraciones muy bajas (partes por billón), no es selectivo en cuanto a la degradación de contaminantes y puede resultar un proceso de bajo costo.

Respecto a la conversión de CO_2 , la fotocatalisis permite la conversión molecular del CO_2 a materiales con de mayor interés como son CH_4 , CO , CH_3OH y formiato (HCOO^-). La conversión de CO_2 a otros productos requiere de energía para romper la estructura de CO_2 debido a su estabilidad termodinámica, y de allí que el uso de fotocatalizadores permite llevar a cabo dicha transformación en condiciones más eficaces y menos severas.

Existen investigaciones en relación al tratamiento de aguas y la fotorreducción de CO_2 , en las cuales utilizan como fotocatalizador al TiO_2 , aunque la eficiencia de éste es buena, en los últimos años nuevos fotocatalizadores han llamado la atención debido a la notable actividad fotocatalítica que presentan, especialmente el BiOCl . El BiOCl es un fotocatalizador realmente nuevo en el ámbito fotocatalítico, se ha utilizado en la degradación principalmente de colorantes presentes en agua. Referente a la degradación de contaminantes en aire cuenta con escasa información, y en especial para la reducción de CO_2 .

El fotocatalizador es un elemento importante en el proceso fotocatalítico, donde la rápida activación y reacción con el contaminante dependerá de sus propiedades físico-químicas y cristalinas. Estas características se obtienen dependiendo del método de síntesis utilizado, donde los fotocatalizadores con alta área superficial favorecen el proceso de adsorción del contaminante en la superficie del catalizador. En relación a las propiedades cristalinas, la familia de planos que predominan en un semiconductor va a estar involucrada en el tipo de interacción entre el semiconductor y el contaminante, para el caso de BiOCl se ha estudiado en particular a la familia de planos $\{001\}$, la cual ha dado excelentes resultados. Sin embargo, existen otras familias de planos que tienen poca información en cuanto a degradación. Por ejemplo, la familia de planos $\{011\}$, para la cual también se han reportado buenos resultados en la literatura.

Por ello, parte del interés del presente trabajo de tesis se centra en la formación de BiOCl con características deseables para la reducción del CO_2 y en la degradación de contaminantes presentes en agua.

Hipótesis

El solvente utilizado en el método de síntesis de BiOCl permitirá obtener una morfología adecuada que permita una excelente separación de los pares electrón-hueco fotogenerados durante el proceso fotocatalítico, de tal manera, dará lugar a una mayor actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes y una mejor fotoconversión del CO₂.

Asimismo, la modificación del BiOCl con otros materiales incrementará su actividad fotocatalítica debido a los posibles cambios estructurales y cristalinos en el BiOCl.

Objetivos

a) General

- ❖ Sintetizar, modificar, caracterizar y evaluar la actividad fotocatalítica de muestras de BiOCl en la degradación de contaminantes presentes en agua, así como en la fotoconversión de CO₂.

b) Particulares

- ❖ Conocer las características estructurales de los BiOCl obtenidos por el método via poliol y comparar con una muestra comercial de BiOCl
- ❖ Describir el mecanismo de la formación de BiOCl sintetizadas por el método vía poliol.
- ❖ Conocer el efecto de cambiar el solvente en la síntesis de BiOCl
- ❖ Conocer los cambios físico-químicos en los BiOCl al ser modificados con Ag, ZnO y TiO₂.
- ❖ Evaluar la actividad fotocatalítica de las muestras de oxiclورو de bismuto sintetizadas, así como sus modificaciones, en la degradación de contaminantes, azul de metileno, BPA y fenol presentes en agua.
- ❖ Evaluar la actividad fotocatalítica de muestras de BiOCl sintetizadas y comercial en la fotoconversión de CO₂ en fase líquida y en fase gaseosa.
- ❖ Identificar los principales productos generados de la fotoconversión de CO₂.
- ❖ Proponer el mecanismo de fotoconversión del CO₂.

Capítulo I

Oxicloruro de Bismuto (BiOCl). Síntesis y modificación

1.1. Semiconductores como Fotocatalizadores

El proceso fotocatalítico se basa en la transferencia de cargas entre la superficie del semiconductor y la solución, para generar los compuestos que interactuarán con el compuesto objetivo a degradar o transformar. Los semiconductores que pueden actuar como fotocatalizadores son materiales sólidos, principalmente óxidos y calcogenuros, los cuales cuentan con una estructura de bandas; una banda de valencia (BV) de menor energía y una banda de conducción (BC) de mayor energía, ambas separadas por una banda denominada banda prohibida (BP). La diferencia entre un conductor, un semiconductor y un aislante es la energía de Fermi; para los conductores (metales) la energía de Fermi se encuentra en la banda de conducción; mientras que en los semiconductores y los aislantes la energía de Fermi se ubica en la banda prohibida. En lo que se refiere a la diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda prohibida, en un semiconductor la banda prohibida es suficientemente pequeña para que los electrones excitados logren transportarse a través de ella, mientras que en el aislante la banda prohibida es muy grande e inhibe el tránsito de los electrones excitados.

Un semiconductor se comporta como aislante a temperatura cero, debido a que no hay electrones libres, sin embargo, un aumento de temperatura o adición de fotones (mediante la irradiación de luz) incrementa su capacidad conductora, ya que los electrones adquieren suficiente energía para escapar del enlace covalente y convertirse en electrones libres, capaces de alcanzar la banda de conducción, dejando atrás una vacante que se conoce como hueco (h^+). El fotocatalizador no forma parte de la reacción; simplemente participa en la generación de especies reactivas implicadas en la conversión del contaminante.

Los semiconductores pueden clasificarse en dos tipos (Figura 1):

- 1) Intrínsecos, que poseen una conductividad eléctrica fácilmente controlable.
- 2) Extrínsecos, que se forman al agregar impurezas o sustancias dopantes que modifican su conductividad, y estos a su vez pueden clasificarse en tipo n y tipo p . Los semiconductores tipo n presentan un exceso de electrones en la banda de conducción generados por las impurezas. Mientras que los semiconductores tipo p exhiben un aumento de huecos en la banda de valencia.

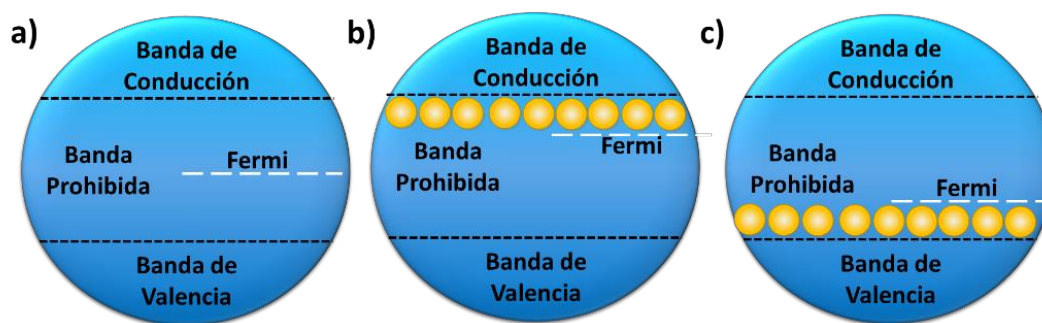


Figura 1. Clasificación de semiconductores. a) Semiconductor intrínseco, b) semiconductor tipo n , y c) semiconductor tipo p .

El semiconductor más utilizado, desde el inicio de la fotocatalisis, es el dióxido de titanio (TiO_2) debido a su baja toxicidad, alta estabilidad química, y no corrosividad. Aunque actualmente existe una mayor gama de semiconductores que han demostrado ser buenos fotocatalizadores para la degradación de contaminantes, entre ellos se encuentran el óxido de zinc (ZnO), sulfuro de zinc (ZnS), óxido férrico (Fe_2O_3), óxido de estaño (SnO_2), oxihaluros de bismuto BiOX (X : F, Cl, Br, I), especialmente el oxiclورو de bismuto (BiOCl).

1.2. Oxicloruro de Bismuto (BiOCl)

El BiOCl es un semiconductor tipo *p*, siendo un portador mayoritario de huecos, además cuenta con una estructura tetragonal matloquita tipo PbFCl (grupo espacial P4/nmm), que consiste en capas de Cl-Bi-O-Bi-Cl apiladas y unidas entre sí por fuerzas Van der Waals entre el átomo de cloro y bismuto. Todos los BiOX tienen una estructura caracterizada por capas de óxido de bismuto (Bi_2O_2)²⁺ intercaladas con doble capas de átomos de halógeno¹⁻⁴, que, para el caso de BiOCl son iones de cloro (Cl^-) como se muestra en la Figura 2. Los campos eléctricos internos generados entre las capas de Cl y las capas de Bi_2O_2 permiten la separación efectiva de los pares electrón-hueco fotoinducidos, y por lo tanto un mejor desempeño fotocatalítico, de ahí su interés como fotocatalizador.

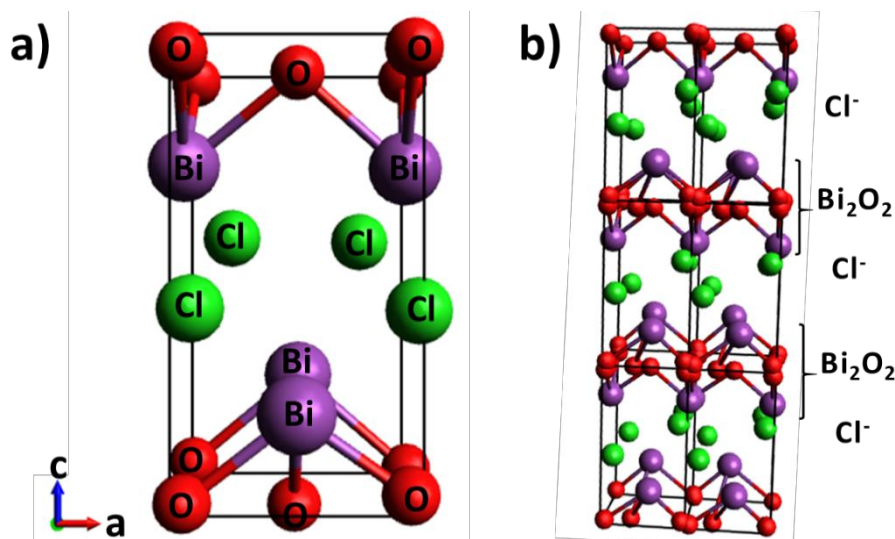


Figura 2. Esquema de BiOCl. a) Cristal de BiOCl, b) Crecimiento del cristal en el eje C.

El interés comercial del BiOCl se ha centrado principalmente en su uso como pigmento en la industria cosmética, en tanto que en la industria farmacéutica se ha utilizado para generar algunos medicamentos; sin embargo, actualmente es un material prometedor para la creación de dispositivos de almacenamiento de energía, y en el área de fotocatalisis se ha estudiado su uso para el tratamiento de

aguas y recientemente para la conversión de CO₂. Algunas propiedades del BiOCl se reportan en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades Físico-químicas del BiOCl

Propiedades	
Estado	Sólido (Polvo)
Color	Blanco
Peso molecular (g/mol)	260.48
Punto de fusión (°C)	500
Densidad relativa (g/cm ³)	0.80
Banda Prohibida (eV)	3.2 - 3.5

a) Métodos de Síntesis de BiOCl

Las propiedades químicas, ópticas, eléctricas y fotocatalíticas de los semiconductores en general están relacionados de forma directa con la dimensión, el tamaño y la morfología obtenida durante la síntesis. Semiconductores con gran área superficial, alta eficiencia de conversión de energía y con gran capacidad de absorción de luz pueden ser buenos candidatos fotocatalíticos. En relación a los BiOCl, en los últimos años se han sintetizado diferentes estructuras que van desde una dimensión (1D) como nanocables ⁵, en dos dimensiones (2D) como nanohojas ^{6,7}, nanoplatos ⁸ y nano o micro estructuras jerárquicas 3D ^{2,4,6,9,10}, estas últimas tienen mayor eficiencia debido a su estructura espacial que proporciona de manera directa una mayor área superficial y por lo tanto una mayor interacción con el contaminante.

De forma general, las estructuras 3D son formadas por un crecimiento ordenado de las estructuras 2D (nanoplatos, nanohojas, etc) las cuales no presentan una morfología y tamaño fijo, esto dependerá del método y solventes utilizado durante la síntesis, dichas estructuras no tienen un nombre general; en algunos casos se nombran como nano o micro flores ^{2,6}, rosas del desierto ⁴,

nanoesferas ⁶, etc. La morfología final de BiOCl dependerá del método de síntesis utilizado, entre los comúnmente usados se encuentra el método hidrotérmal ¹¹ y el método solvotérmal ^{10,12,13}.

El método solvotérmal consiste en disolver el precursor metálico en un líquido, el cual es calentado por encima de su punto de ebullición. Los solventes y/o surfactantes participan de forma importante en la nucleación y crecimiento del cristal, generando estructuras específicas. Los solventes más utilizados en el método solvotérmal son amoníaco líquido, disolventes orgánicos, algunos polímeros y/o polioles.

Los polioles o también llamados polialcoholes o glicoles son polímeros de cadena corta con varios grupos hidroxilo, el nombre poliol se debe más por el carácter de polímero corto que por las funciones alcohol que tenga, su fórmula general puede representarse en la Ecuación 1.

Ecuación 1
$$C_nH_{2n} + 2O_n$$

Entre los polioles más utilizados en la síntesis de fotocatalizadores están los de peso molecular no mayor a 600g mol^{-1} , debido a que con mayor peso molecular el poliol cambia de estado líquido al estado sólido. En la bibliografía se ha reportado la síntesis de BiOCl con diferentes polioles como son el polietilenglicol (PEG 400)⁶, trietilenglicol (TEG)^{3,4}, dietilenglicol (DEG)^{3,10} y etilenglicol (EG)^{3,14,15}, ya sean como solvente único o en mezcla con otros solventes como es el H₂O. La mezcla de solventes como el poliol en su estado puro pueden generar morfologías totalmente diferentes entre ellas.

Por ejemplo, Hao y colaboradores⁶ sintetizaron BiOCl utilizando PEG400-H₂O en diferentes proporciones; obteniendo microsferas con PEG400 puro, microflores con 96% de PEG400 y nanoplatos con 60% de PEG; siendo las microsferas las que presentaron mayor área superficial y mayor actividad fotocatalítica. Xiong y colaboradores³ sintetizaron BiOCl con EG, DEG y TEG los cuales exhibieron morfología tipo elipsoidal, esférica y de flor, respectivamente; siendo las muestras sintetizadas con TEG las que obtuvieron mejores resultados fotocatalíticos.

Por otra parte, Cheng y colaboradores ⁴ sintetizaron BiOCl con un método vía poliol el cual es un método sencillo, eficaz y económico, a diferencia del método solvotermal este método se realiza a bajas temperaturas (menores de 200°C) y bajas presiones. Mediante este método obtuvieron morfologías 3D de BiOCl con alta área superficial y alta actividad fotocatalítica. En la Tabla 2 se resumen varios de los trabajos relacionados con la síntesis del BiOCl y su actividad fotocatalítica.

Tabla 2. Síntesis de BiOCl con polioles y su actividad fotocatalítica

Solvente	Método de Síntesis	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Contaminante (concentración inicial)	Actividad fotocatalítica	Ref.
EG	Hidrotermal	18.3	Naranja de Metilo (10mgL ⁻¹)	17% en 3h	14
EG	Solvotermal	9.1	4-clorofenol (50mgL ⁻¹)	69% en 5 h	16
DEG	Solvotermal	35.03	-----	-----	10
TEG	Via Poliol	40.7	Rh B (10mgL ⁻¹)	99% en 20 min	4

Pie de nota: Rodamina B (Rh B), trietilenglicol (TEG), dietilenglicol (DEG), etilenglicol (EG).

b) Planos Cristalinos

Los materiales cristalinos cuentan con una estructura electrónica definida; la cual es conocida como cristal, y la repetición del cristal en el espacio se define como plano o cara cristalina y se representan con paréntesis; (hkl), mientras que la familia de planos son planos que geoméricamente son idénticos, pero poseen diferentes índices de Miller (direcciones de una celda unitaria) y se representa con corchetes {hkl}. La estructura de todos los cristales puede describirse en términos de una red, con un grupo de átomos anclados a cada punto de la red. La modificación de las caras de un cristal es un método efectivo para mejorar y optimizar las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores.

El BiOCl presenta una exposición en la superficie de dos familias de planos principalmente; la familia {001} y {010}. La familia {001} contiene un alto porcentaje de átomos de oxígeno terminales (Figura 3-a), los cuales han mostrado selectividad de absorción para colorantes azo y por lo tanto una alta degradación¹⁷, además de generar vacancias de oxígeno que pueden mejorar la separación del par e^-/h^+ y por lo tanto incrementar la actividad fotocatalítica. Para el proceso de fotorreducción de CO_2 , el BiOCl con gran porcentaje de exposición de planos que generen vacancias de oxígeno actuarán como sitios activos para la unión de un oxígeno del CO_2 a la superficie del fotocatalizador y por lo tanto, una mejor conversión¹⁸.

En cambio, la familia de planos cristalinos {010} que crece sobre el eje a del BiOCl tiene un alto porcentaje de átomos de bismuto en la superficie (Figura 3-b); esta faceta es difícil de conseguir debido a su alta energía superficial. Aun así, se ha reportado que pueden generarse fracciones significativas a ciertas condiciones de pH durante la síntesis. El BiOCl con una gran fracción de planos (010) ha mostrado ser eficiente en la degradación del naranja de metilo por fotosensitización¹⁷. Otra familia de planos que recientemente se ha observado en gran porcentaje en las muestras de BiOCl es la familia de planos {110}¹⁹⁻²¹. Las nanoestructuras BiOCl con exposición de planos (110) mejoran la eficiencia de separación del par e^-/h^+ fotoinducidos, lo que puede atribuirse a la capa de carga negativa del oxígeno y a la capa de carga positiva de la interacción Bi-Cl dispuestos alternadamente en la estructura cristalina (Figura 3-c)²¹. Yie y col. (2015) observaron que el uso de PEG400 favorece la exposición de la familia de planos {110} en las muestras de BiOCl²².

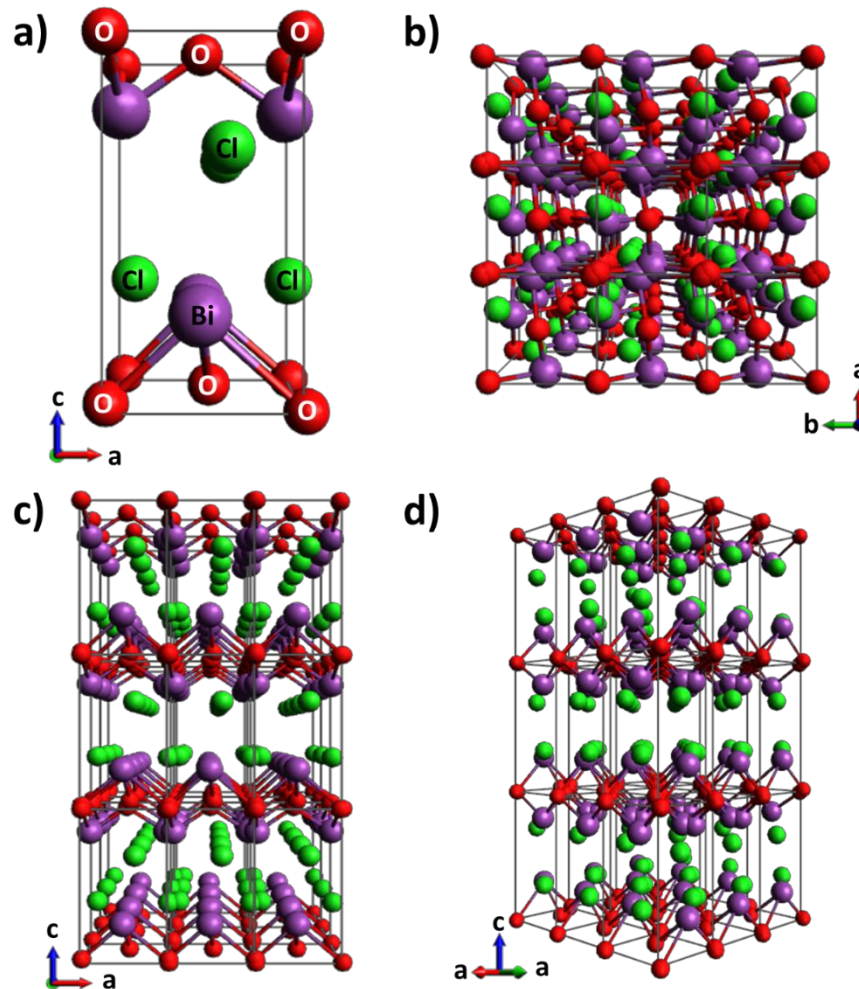


Figura 3. Planos de BiOCl. a) Plano (001), b) Plano (010), c) Plano (110).

En la mayoría de los trabajos relacionados con la síntesis y evaluación fotocatalítica de BiOCl predomina de la familia {001}, a pesar de que los otros dos planos presentan también una ventaja similar o mayor en el ámbito fotocatalítico.

c) Modificaciones de BiOCl

Además del tamaño del fotocatalizador, su morfología y la cara cristalina predominante, la actividad fotocatalítica se puede mejorar por la adición de otros compuestos o impurezas como es la adición de metales, de otros fotocatalizadores y/o de compuestos de carbono. La modificación de un fotocatalizador puede

minimizar el proceso de recombinación de los pares e^- / h^+ y/o incrementar el aprovechamiento de la radiación visible de los fotocatalizadores.

Para el caso del BiOCl, entre los metales comúnmente utilizados para su modificación se encuentran la plata (Ag)²³⁻²⁷, hierro (Fe)²⁸, manganeso (Mn)²⁹, Zinc (Zn)³⁰ y bismuto (Bi)^{27,31}. La unión entre un semiconductor y un metal permiten la adsorción de la luz visible debido a la propiedad de resonancia de plasmón superficial localizado (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) que tiene el metal. Es decir, al irradiar al metal con luz se genera una oscilación en la densidad de carga formando un dipolo del metal (Figura 4), dicho proceso origina una mejor movilidad y separación de los pares e^- / h^+ , además de la activación del fotocatalizador en el intervalo del visible, lo cual trae consigo la ventaja del ahorro al evitar el uso de lámparas UV.

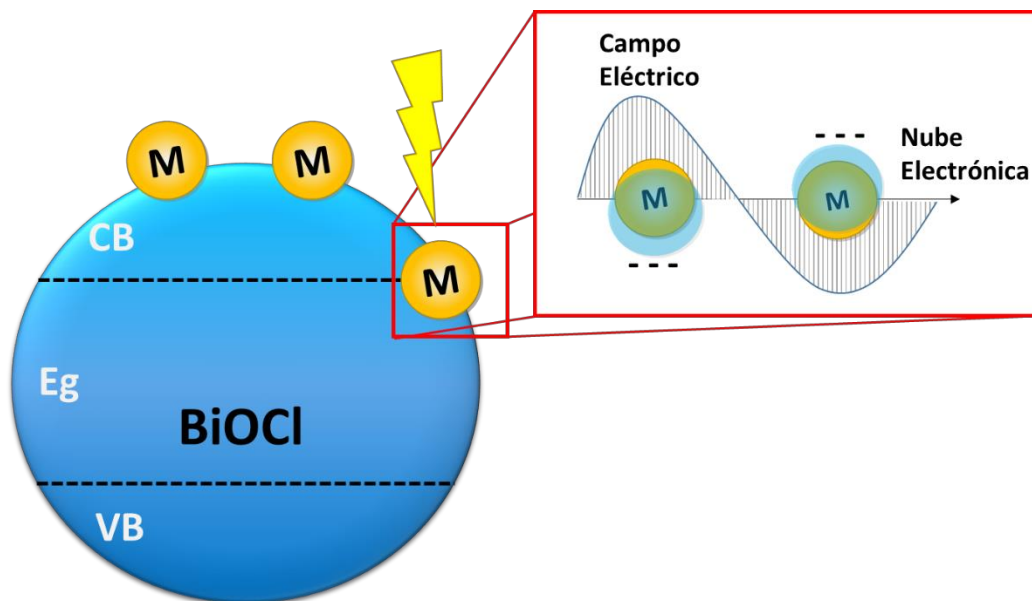


Figura 4. Esquema de Resonancia de Plasmón Superficial Localizado.

Por otro lado, la hetero-unión entre fotocatalizadores es otra modificación que ha tomado mucho interés en el proceso fotocatalítico. En este caso, la actividad fotocatalítica es debida al solapamiento de bandas de ambos fotocatalizadores que favorece la separación de los pares e^- / h^+ a través de una transferencia efectiva de carga interfacial y por lo tanto su movilidad en ambos fotocatalizadores (Figura 5).

Dicho solapamiento puede llevarse en tres formas; de brecha horizontal (tipo I), escalonada (tipo II) o discontinua (tipo III)³². Los fotocatalizadores con solapamiento escalonado (tipo II) son los más estudiados en el ámbito de la fotocatalisis heterogénea.

Las hetero-uniones de semiconductores tipo *n* y tipo *p* se dan con mayor frecuencia, siendo el BiOCl un semiconductor tipo *p*, la unión con un tipo *n* produciría un fuerte campo electrónico interno que favorecería la movilidad de los pares e^- / h^+ fotogenerados. Entre los reportes con fotocatalizadores tipo *n* se tiene al TiO_2 ³³⁻³⁶, $Bi_2O_2CO_3$ ³⁷, ZnO ^{38,39} y $SrFe_{12}O_{19}$ ⁴⁰. Mientras que para la unión con semiconductores tipo *p*, se han generado buenos resultados con el Bi_2S_3 ⁴¹, y algunos oxihaluros de bismuto como $BiOBr$ ⁴² y $BiOI$ ⁴³⁻⁴⁵.

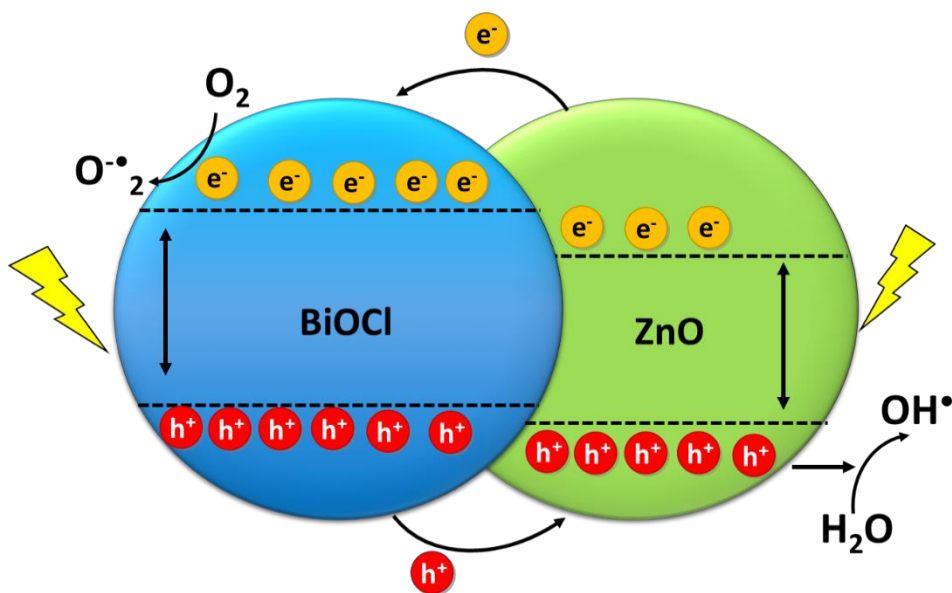


Figura 5. Heterounión tipo n-p entre BiOCl-ZnO.

Otros procesos utilizados para la mejora de la actividad fotocatalítica, con pocos reportes con el BiOCl, son el proceso sensitizante (uso de colorantes; como el Rh B) y la generación de vacancias de oxígeno. En el proceso de fotosensitización, los colorantes adsorbidos en la superficie del BiOCl absorben la energía de la luz para producir estados excitados inyectando e^- a la banda de conducción del BiOCl, dichos e^- tiene la posibilidad de reaccionar con el oxígeno presente y formar

radicales superóxidos ($O_2^{\cdot-}$), que a su vez pueden descomponer contaminantes presentes (Figura 6-a). En la mayoría de los casos se utiliza la fotosensitización bajo irradiación visible debido a la capacidad de los colorantes de excitarse en ese intervalo de energía ^{46,47}. Cuando se utiliza la irradiación UV tienen lugar ambos procesos (fotocatálisis y fotosensitización) en la degradación del contaminante, optimizando el tiempo de remoción.

Finalmente, la generación de vacancias es otra forma de mejorar la actividad fotocatalítica, sin la adición de algún agente. Se han reportado que el BiOCl con vacancias de oxígeno exhibe una excelente actividad fotocatalítica con irradiación visible^{48,49}. El BiOCl con plano preferencial (001) presenta una alta densidad de átomos de oxígeno, en los cuales se pueden promover la generación de vacancias de oxígeno en la red cristalina. La baja energía y la larga longitud del enlace entre el bismuto y oxígeno (Bi-O), en el BiOCl, conduce a la creación de vacancias de oxígeno (Figura 6-b) mediante irradiación UV ^{18,50,51} o también con la reducción utilizando Fe ^{49,52}, los cuales generan un cambio en la coloración del BiOCl pasando de color blanco al negro o grisáceo.

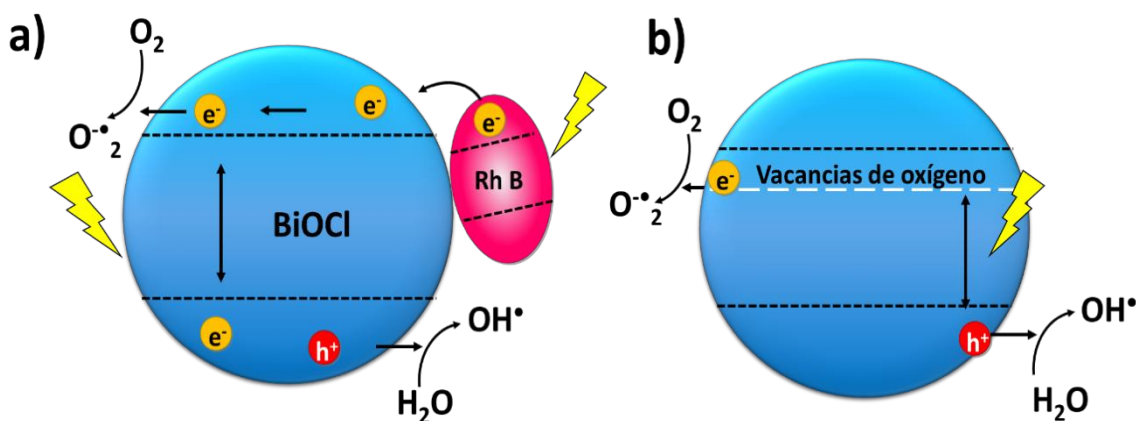


Figura 6. a) Proceso fotocatalítico y proceso de sensitizado por colorante (Rh B), b) vacancias de oxígeno.

De forma general, se puede decir que existen varias propiedades en un fotocatalizador que tienen un papel importante en la actividad fotocatalítica.

Desde sus inicios como fotocatalizador en el año 2007 y hasta el 2020 se tienen reportados alrededor de 700 trabajos de BiOCl, en el proceso fotocatalítico. Dicha búsqueda fue realizada en septiembre del 2020 (Scopus) con las palabras clave “photocatalysis and BiOCl” (Figura 7-a), en su mayoría, dichos trabajos están relacionados en el tratamiento de aguas para la degradación de colorantes como rodamina B ⁵³⁻⁵⁶, rodamina 6G ^{55,57}, azul de metileno⁵⁸ y naranja de metilo ^{52,59-61}; así como algunos compuestos más complejos como Fenol ³⁵ y Bisfenol A ⁴⁶. En cambio, en el tratamiento de aire se tienen reportes sólo a partir del año 2015; esencialmente sobre su uso en la fotorreducción de CO₂ “BiOCl and CO₂ photoreduction”, encontrando hasta únicamente 6 artículos (Figura 7-b).

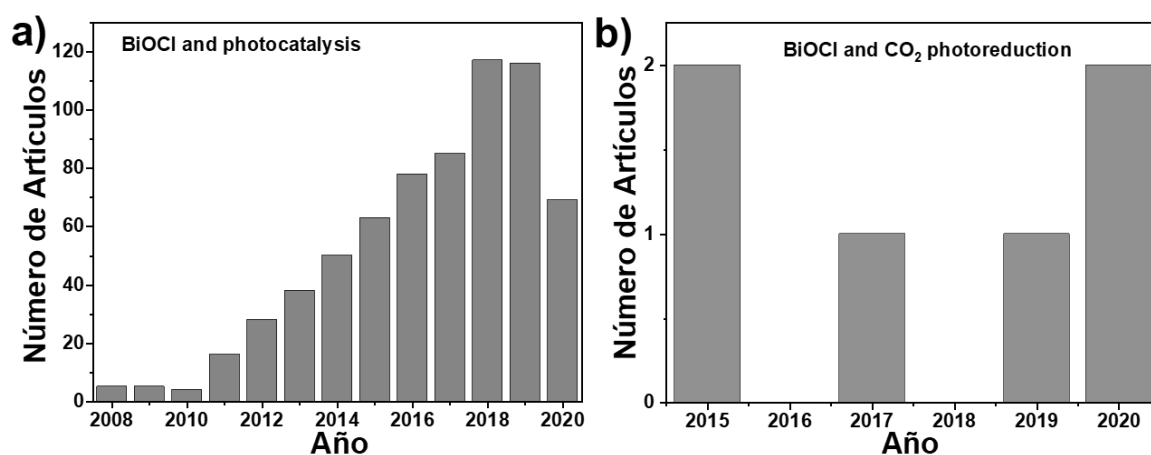


Figura 7. Número de publicaciones de BiOCl a) en fotocatalisis y b) en fotorreducción de CO₂.

Wang y Col. (2007) realizaron la primera síntesis de BiOCl puro y la primera modificación con BiOI por un método químico suave, obteniendo como resultado una degradación nula del BiOCl puro en la degradación de naranja de metilo bajo irradiación visible, mientras que la muestra BiOI_{0.8}Cl_{0.2} obtuvo una remoción del 95% bajo las mismas condiciones experimentales ⁶².

Posteriormente Zhang y col. (2008) realizaron la síntesis de BiOCl por el método químico suave utilizando DEG como solvente, obteniendo una morfología de microesferas compuesta por hojuelas con un área superficial de 18.3 cm² g⁻¹, sin embargo, la remoción obtenida de naranja de metileno fue menor al 20% ¹⁴. En 2009 se utilizó el método solvotermal para la generación de BiOCl y fue hasta el 2013 donde Cheng y col. (2013) reportaron la síntesis de BiOCl con un método

similar al solvotermal, pero con condiciones menos extremas; al que denominan vial polirol. En dicho método utilizo TEG como solvente y una temperatura de síntesis de 150 °C, las muestras obtenidas presentaron morfologías en tercera dimensión y con un área superficial altas⁴. Posteriormente, el uso de polioles en la síntesis de BiOCl, así como la variedad de métodos utilizados se ha incrementado.

Por otro lado, para el BiOCl en el ámbito de fotoconversión de CO₂, los primeros artículos se publicaron en el 2015; Zhang y col. (2015) sintetizaron nanoplatos con vacancias de oxígeno⁶³, mientras que Jin y col. (2015) sintetizaron BiOCl con tres diferentes morfologías y áreas superficiales, obteniendo el mejor desempeño con la muestra de mayor área superficial (nanohojas ultra finas con 36.62 m² g⁻¹)⁶⁴. Con esto y los datos presentados en la Figura 7 dan cuenta de la novedad del uso del BiOCl tanto para la fotocatalisis como para la fotoconversión de CO₂.

En este capítulo, se abordará la síntesis de BiOCl mediante el método utilizado por Chang y col. (2013) vía polirol, además de utilizar una muestra comercial y las respectivas modificaciones con plata, óxido de zinc y dióxido de titanio. En ambos casos se abordará la caracterización de las muestras de BiOCl que serán evaluadas en los subsecuentes capítulos.

1.3. Metodología

a) Reactivos

Los solventes utilizados para la síntesis de BiOCl fueron Trietilenglicol (TEG≈99% de pureza) y polietilenglicol de peso molecular 200 y 400 (PEG200 y PEG400 ≈99% de pureza), nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ≈98% de pureza) y cloruro de sodio (NaCl ≈98% de pureza), todos ellos fueron obtenidos de Sigma Aldrich.

Para las modificaciones se utilizaron nano-partículas de Ag de 5-7 nm, suspendidas en surfactante (triol) NANOMX-AntiBac obtenidos de Peñoles SA. de C.V; óxido de zinc (≈99% de pureza), isopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, pureza≈ 97%) y etanol anhidrido ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, purity ≈ 97%) de Sigma Aldrich. Todos los reactivos se utilizaron sin algún tratamiento posterior a su recepción.

b) Síntesis de BiOCl

La síntesis de las muestras de BiOCl se realizó acorde a la metodología descrita por Chen y colaboradores⁴ con algunas modificaciones se utilizaron 918 mg de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 50 mL de solvente (TEG, PEG-200 o PEG-400), la solución se mantuvo en agitación hasta que la disolución total del $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Posteriormente se adicionaron 0.5 mL de NaCl ($4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). La solución se colocó en el sistema de síntesis manteniendo una temperatura de 150 °C por 60 minutos, tiempo en el cual se observó la formación de sólidos blancos (BiOCl). El sistema de síntesis utilizado cuenta con un sistema de enfriamiento, un termostato para el aumento de la temperatura y un sistema de agitación, como se muestra en la Figura 8. Las muestras obtenidas fueron secadas a temperatura ambiente, finalmente se realizaron lavados consecutivos con agua desionizada e isopropanol por centrifugación y secados a 80°C por 24 h.



Figura 8. Sistema de síntesis de BiOCl. 1) Sistema de enfriamiento, 2) reactor, 3) canastilla de calentamiento, 4) sistema de agitación, 5) termostato.

En la tabla 3, se presentan los nombres de cada uno de los BiOCl sintetizados con diferentes solventes. El BiOCl comercial (P2600) fue proporcionado por Farmaquimia (México), del cual ya se tiene caracterizado en trabajos anteriores^{35,65}.

Tabla

3. Nomenclatura de las muestras de BiOCl sintetizadas y comercial

Muestra	Solvente
BTEG	Trietilenglicol
BPEG200	Polietilenglicol (*PM 200)
BPEG400	Polietilenglicol (*PM 400)
P2600	Muestra comercial

* PM (peso molecular del solvente)

Con el objetivo de determinar la ruta de formación de BiOCl se realizó la síntesis de BTEG con diferentes tiempos de reacción que fueron desde los 3 hasta los 90 minutos de síntesis como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Tiempos de síntesis de BiOCl con TEG como solvente.

Identificación de la muestra	Tiempo de reacción (min)
BTEG-03	3
BTEG-10	10
BTEG-20	20
BTEG-60	60
BTEG-90	90

c) Modificación de BiOCl

Las modificaciones se realizaron en el BiOCl comercial (P2600) y BiOCl sintetizado con TEG y un tiempo de síntesis de 60 min (BTEG), dichas modificaciones se realizaron con tres diferentes compuestos: solución de plata, TiO_2 y ZnO. Cada método de modificación utilizado se describe a continuación.

i. Método vía poliol

Las modificaciones con Ag y ZnO se realizaron durante su síntesis de BTEG. Para BTEG-Ag, se añadieron nano-partículas de Ag (suspendidas Triol) en concentraciones de 1, 5 y 10% en peso de Ag respecto al BTEG; dicha cantidad fue añadida al mismo tiempo que la solución de NaCl dejando en agitación 15 min antes de iniciar la síntesis.

Para las muestras de BiOCl dopadas con ZnO, se agregaron 33% y 66% en peso de ZnO en relación al porcentaje en peso de ambos fotocatalizadores, el ZnO se añadió junto con el NaCl. Posteriormente al mezclado, las soluciones se colocaron en el sistema de síntesis manteniendo una temperatura de 150 °C por 60 minutos. Posteriormente, las muestras fueron secadas a temperatura ambiente, y finalmente se realizaron lavados consecutivos por centrifugación con agua desionizada e isopropanol y secados a 80°C por 24 horas.

El nombre de las muestras sintetizadas por este método se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5. Modificaciones realizadas a BTEG

Nombre de la muestra	Compuesto Dopante	Relación BTEG-Dopante
BTEG-ZnO (2:1)	ZnO	33% en peso de ZnO
BTEG-ZnO (1:2)		66% en peso de ZnO
BTEG-01Ag	Ag	1% en peso de Ag
BTEG-05Ag		5% en peso de Ag
BTEG-10Ag		10% en peso de Ag

ii. Método Sol-gel

La modificación del P2600 con TiO₂ se realizó durante la síntesis de TiO₂ por el método de sol-gel reportada por Sánchez y colaboradores³⁵, la cantidad necesaria de BiOCl (25, 50 y 75% en peso) se mantuvo en agitación en una mezcla de etanol y agua, posteriormente se le añadió, por goteo, la solución de isopropóxido de titanio y etanol anhídrido para formar el gel. Dicho gel se mantuvo a una temperatura de 80°C por 24 h, posteriormente las muestras fueron lavadas y secadas a 110°C, finalmente se calcinaron a 450°C durante 4 h, con una rampa de calentamiento de 5°C min⁻¹. Las muestras fueron nombradas como se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Modificaciones realizadas a P2600 con TiO₂.

Nombre de la muestra	Compuesto Dopante	Relación BTEG-Dopante
P2600-TiO ₂ (3:1)		25% en peso de TiO ₂
P2600-TiO ₂ (1:1)	TiO ₂	50% en peso de TiO ₂
P2600-TiO ₂ (1:3)		75% en peso de TiO ₂

iii. Método de Fotodeposición

El método de fotodeposición para modificar al P2600 con nano-partículas de plata (Ag) fue utilizado por Sánchez anteriormente ⁶⁵. El método consistió en dispersar 500 mg de BiOCl (P2600) en agua desionizada durante 30 minutos mediante sonicación, posteriormente se adicionaron 0.1, 0.5 y 2.0 % en peso de nano-partículas de Ag. Las suspensiones fueron irradiadas con luz UV utilizando el reactor Q200 ($\lambda > 250\text{nm}$; 3.4 mW/cm^2) con agitación continua por 3 horas. Los productos fueron centrifugados y lavados en ciclos con agua y finalmente con etanol, posteriormente fueron secados a 70°C por 24 h, los nombres de las muestras se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Modificaciones realizadas a P2600 y Ag.

Nombre de la muestra	Compuesto Dopante	Relación BTEG-Dopante
P2600-0.1Ag		0.1% en peso de Ag
P2600-0.5Ag	Ag	0.5% en peso de Ag
P2600-02Ag		2 % en peso de Ag

d) Caracterización

La morfología superficial y microestructura de las muestras de BiOCl fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido (Quanta 250) operando a 20 kV, las muestras fueron previamente adheridas en un pin metálico con ayuda de cinta de carbono y recubiertas con oro por 20 segundos. El análisis de composición elemental se realizó por espectroscopia de energía dispersa de rayos X (EDS) en el microscopio electrónico de barrido Quanta 2500.

La energía de banda prohibida fue determinada con un espectro de absorbancia UV-vis de reflectancia difusa (Shimadzu Spectrometer model UV-2401 PC) en el intervalo de análisis de 250nm-600nm, la línea base fue obtenida usando espectralón.

El espectro de fotoluminiscencia (PL; por sus siglas en inglés; Photoluminescence spectra) fue obtenido en un espectro de fluorescencia (Cary Eclipse) con longitud de excitación de 280 nm.

El tamaño de cristal fue evaluado por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés X-ray diffraction) usando un difractómetro DX8 (Bruker) con una irradiación de $\text{CuK}\alpha$ 45 kV, 40 mA, $\lambda = 0.15418$ nm. El intervalo de análisis fue de 2θ de 10° a 80° con un paso de 0.02°s^{-1} .

Las isothermas de adsorción de nitrógeno (N_2), dióxido de carbono (CO_2) y metano (CH_4) fueron realizadas en un analizador ASAP 2020 (MI Micromeritics) a diferentes condiciones. La isoterma de adsorción de N_2 fue realizada a -196°C , el área superficial BET fue calculado a partir de los datos de adsorción con presión relativa (p/p_0) de 0.05-0.25. Antes del análisis, las muestras fueron desgasificadas bajo vacío a 100°C durante 120 min. Las isothermas de adsorción de CO_2 y CH_4 fueron determinadas para observar la selectividad de los BiOCl para ambos gases. Las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente (25°C), y en ambos casos las muestras fueron desgasificadas bajo vacío a 130°C por 120 min. La temperatura fue controlada por una unidad de control Julabo CF31.

El seguimiento de los grupos funcionales de los polvos BiOCl se realizó usando un espectro de FTIR (Nicole iS10 THERMO) en el intervalo de 500-3600 cm^{-1} con barridos en el intervalo de 4-128.

Se realizó el análisis termogravimétrico utilizando un TGA (Q500 de TA Instruments) con nitrógeno como gas de acarreo, en el intervalo de 30°C a 700°C con una velocidad de calentamiento de 10°C min^{-1} y flujo de nitrógeno de 50 mLmin^{-1} .

1.4. Resultados

a) Crecimiento de BiOCl (BTEG)

Recientemente, ha llamado mucho la atención en el ámbito fotocatalítico la generación de fotocatalizadores tridimensionales (3D), debido a que su estructura jerárquica presenta gran área superficial; lo que conllevaría a una mayor adsorción del contaminante y por lo tanto una excelente actividad fotocatalítica. Uno de los métodos utilizados para la formación de semiconductores 3D es el método solvotermal, sin embargo, en este trabajo se optó utilizar el método de síntesis de Zhang y colaboradores ⁴ con algunas modificaciones.

En esta primera parte de resultados, se exploró el posible mecanismo de formación de las muestras de BiOCl con TEG como solvente. Se realizaron experimentos a diferentes tiempos de síntesis (3, 10, 20, 60 y 90 min), las muestras resultantes fueron lavadas, secadas y posteriormente pesadas. Los tiempos de síntesis se tomaron a partir de observar el cambio en la coloración de la solución (a 130°C); es decir, el tiempo en el que la solución transparente se transformó a una solución blanquecina debido a la generación de polvos finos blancos de BiOCl.

En la Figura 9, se presenta el peso final obtenido a diferentes tiempos de síntesis, observando un incremento del 78% más de peso de BiOCl (383 mg) de los 3 minutos a los 20 minutos de síntesis, posteriormente, la variación de peso fue pequeña de ± 4 mg de 20 a 90 min de síntesis; lo que indica que la reacción prácticamente ha terminado. De acuerdo con estos resultados se podría decir que la mayor parte del BiOCl se obtendría en los primeros 20 min de reacción; lo que es un tiempo de síntesis significativamente menor respecto a lo reportado en la bibliografía (60 a 120 min)⁴; sin embargo, en esta etapa se desconoce si el tiempo de síntesis está directamente involucrado con la fotoactividad que podrían presentar las muestras, las cuales fueron evaluadas en el capítulo III.

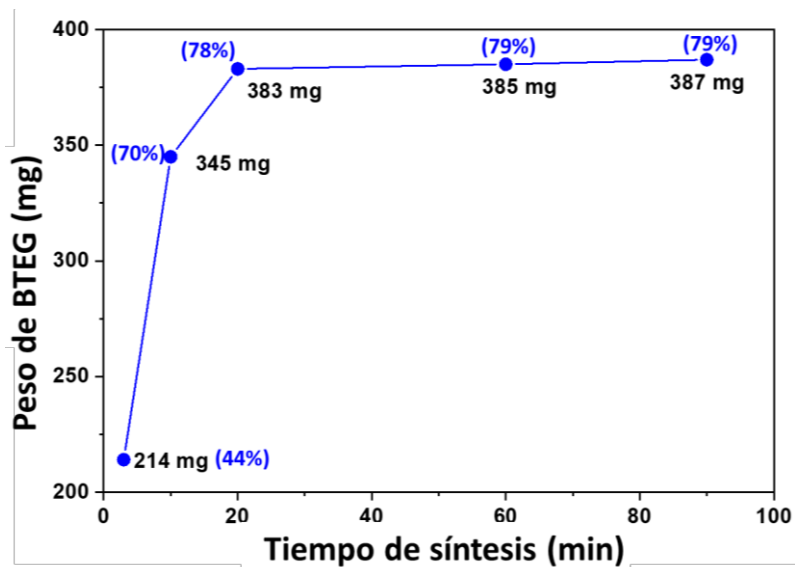
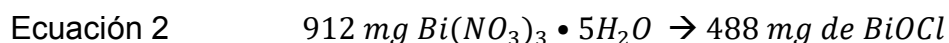


Figura 9. Peso obtenido con diferentes tiempos de síntesis de BiOCl con TEG (BTEG).

Realizando el balance de masas (Ec. 2) entre la cantidad de bismuto inicial añadido como reactivo ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y el bismuto como producto (BiOCl) se debería obtener una cantidad de 488 mg de BiOCl en cada una de las síntesis, sin embargo, la conversión máxima obtenida fue de 79 % a partir de los 60 minutos de síntesis. los porcentajes de transformación o de generación de BiOCl no han sido reportado en la bibliografía bajo ningún método de síntesis, y posiblemente con otras condiciones de síntesis se logre una mayor conversión. No obstante, las condiciones de síntesis utilizadas en este trabajo tienen la ventaja de no utilizar algún equipo especial o condiciones extremas como son presión y temperaturas altas.



Se realizó el análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés; scanning electron microscope) para observar la morfología de las muestras de BiOCl . Desde los 3 minutos se observó la formación de esferas constituidas por hojuelas de BiOCl las cuales fueron definiendo su morfología conforme transcurrió el tiempo de síntesis hasta llegar a formar placas de

aglomerados esféricos. Primero, en la muestra BTEG-03 se observaron pequeñas esferas cerradas de aproximadamente 0.8 a 1.26 μm de diámetro compuestas de hojuelas muy delgadas; además, se observaron algunos aglomerados con hojuelas dispersas (Figura 10-a), esto puede deberse a que se encuentra en la parte inicial de formación de las esferas. En las muestras BTEG-10 y BTEG-20 (Figura 10-b, c) se observa más clara la formación de las hojuelas, esferas más definidas y más aglomeradas. Finalmente, en las muestras BTEG-60 y BTEG-90 se logró observar más claramente las hojuelas presentes en las esferas; aunque dichas esferas se aglomeran en estructuras de mayor tamaño, a las que denominamos micro placas como se observan en las Figuras 10-d, e.

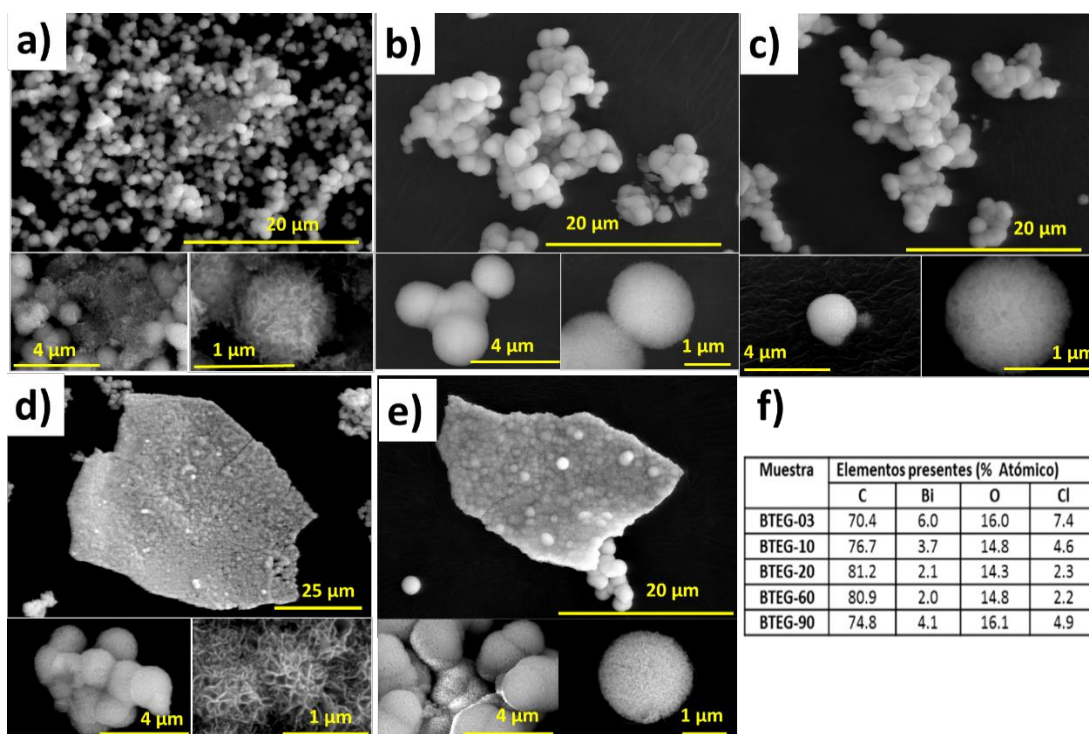


Figura 10. Imágenes de SEM de las muestras de BiOCl a diferentes tiempos de síntesis. a) 3 min, b) 10 min c) 20 min, d) 60 min, e) 90 min, f) análisis elemental.

El análisis elemental se realizó para la estimación de la composición de las muestras y sugiere una relación atómica entre los compuestos presentes, las muestras de BiOCl (Figura 10-f) se encuentran compuestas por oxígeno (O), bismuto (Bi) y cloro (Cl); la presencia de carbono (C) puede ser por la cinta de

carbono utilizada en el análisis o por la posible presencia de solvente remanente en las muestras. La relación de porcentaje atómico entre el Bi-O-Cl en todas las muestras presenta una mayor proporción de oxígeno; en relación al Bi y Cl, mientras que la relación Bi-Cl fue aproximadamente 1:1 (6.0:7.4; 3.7:4.6 y 2.1:2.3) posiblemente el exceso de oxígeno y carbono en las muestras está asociado con la presencia de solvente.

Para conocer si existe la presencia de residuos del solvente en las muestras de BiOCl sintetizadas se realizaron dos análisis; el primero por FT-IR y el segundo fue termogravimétrico (TGA). El espectro IR del TEG (Figura 11-a) presenta bandas a 600 cm^{-1} , 900 cm^{-1} y 2859 cm^{-1} que corresponden a vibraciones C-H, mientras que las bandas a 1066 cm^{-1} , 1112 cm^{-1} y 1446 cm^{-1} corresponden al enlace C-O, finalmente la banda 3696 cm^{-1} corresponde al grupo O-H. En cuanto a las muestras sintetizadas, los espectros IR se presentan en la Figura 11-b, donde se observó una banda principal en todas las muestras a 528 cm^{-1} correspondiente al enlace Bi-O del BiOCl, las señales muy suaves en 2267 cm^{-1} y 1982 cm^{-1} corresponden al enlace C=O. La banda a 1057 cm^{-1} corresponde al enlace C-O y las bandas a 1607 cm^{-1} y 3528 cm^{-1} corresponden al enlace O-H. La presencia de C=O puede ser del CO_2 presente en el área de análisis, mientras O-H pueden ser por la presencia de agua en las muestras o en conjunto con el C-O y C-H pertenezcan al TEG aun presente en las muestras.

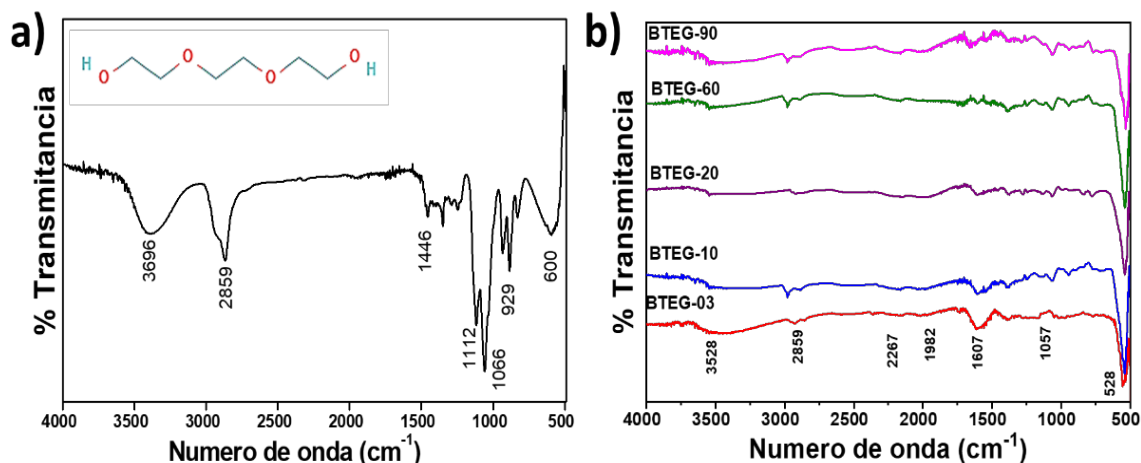


Figura 11. Espectro de IR del a) solvente TEG y b) las muestras BTEG diferentes tiempos de síntesis.

En los termogramas se muestran en la Figura 12, y los porcentajes de peso perdido en 2 intervalos de temperatura se resumen en la Tabla 8. El TEG mostró una caída del 5% de peso entre los 30°C y 100°C, lo cual se debe a la eliminación de agua o grupos -OH que tiene la molécula. Posteriormente, se observó la eliminación del 95% restante de peso en el intervalo de 100-300°C; intervalo en el cual se presenta el punto de ebullición del TEG (270°C) y por lo tanto su completa pérdida. En cuanto a las muestras de BiOCl, éstas exhibieron baja concentración de agua (30°C a 100°C) dada la mínima pérdida de peso en dicho intervalo de temperatura. La primera pérdida de peso se encuentra en el intervalo de 150 a 350°C; esta primera caída de peso es por la eliminación de TEG aun presente en las muestras. Posteriormente en el intervalo de los 500 a los 700°C se observa otra pérdida de peso que se atribuye a la descomposición del oxicloruro de bismuto a óxidos de bismuto (BiO , Bi_2O_3) antes de llegar a la descomposición total del bismuto²⁴.

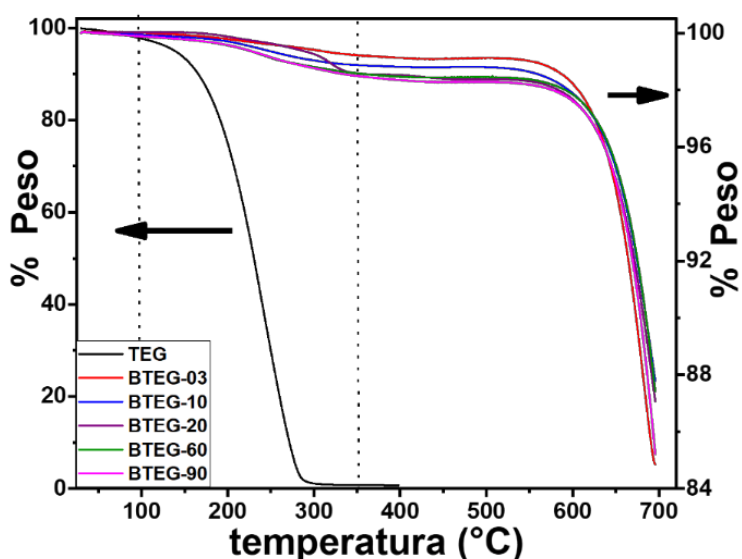


Figura 12. Diagramas de TGA de a) Trietilenglicol y b) las muestras de BiOCl sintetizadas

Tabla 8. Peso perdido registrado por TGA de las muestras de BiOCl sintetizadas.

Muestra	Peso perdido (%)	
	150-350°C	500-700°C
TEG	95	-
BTEG-03	0.92	14.29
BTEG-10	1.13	10.8
BTEG-20	1.76	14.13
BTEG-60	1.53	11.06
BTEG-90	1.48	13.33

Se observa que conforme incrementa el tiempo de síntesis de 3 a 20 min se presenta un incremento en la pérdida de peso en 150-300°C lo cual puede estar relacionada con la morfología obtenida que permita la eliminación de TEG; mientras que las muestras de 60 90 min el porcentaje de peso disminuye, posiblemente a que la formación de microplatos no impida la degradación de TEG en el interior. Una vez realizados los análisis se confirma que existe la presencia de TEG en las muestras, lo que moléculas TEG tienen una fuerte capacidad de coordinación con los precursores de bismuto y así es difícil de eliminar e incluso con los ciclos de lavado generados con agua e isopropanol.

Con la finalidad de dar seguimiento a la formación de los cristales de BiOCl se obtuvieron los difractogramas de XRD de cada muestra (Figura 13). Todos los picos de los difractogramas coinciden con el patrón del BiOCl JCPDS no. 06-0249 (Bismocrita simétrica $a=3.891\text{Å}$, $c=7.369\text{Å}$). No se observó la generación de algún otro pico, por lo cual se corrobora que son cristales de BiOCl puros. En todas las muestras de BiOCl, el pico de difracción con mayor intensidad se observó aproximadamente en $2\theta = 32^\circ$ el cual corresponde al plano (110), los picos del difractograma de BTEG-03 muestran mejor definición; especialmente en los picos (110) y (102), y conforme transcurre el tiempo de reacción se observa un leve ensanchamiento de los mismos.

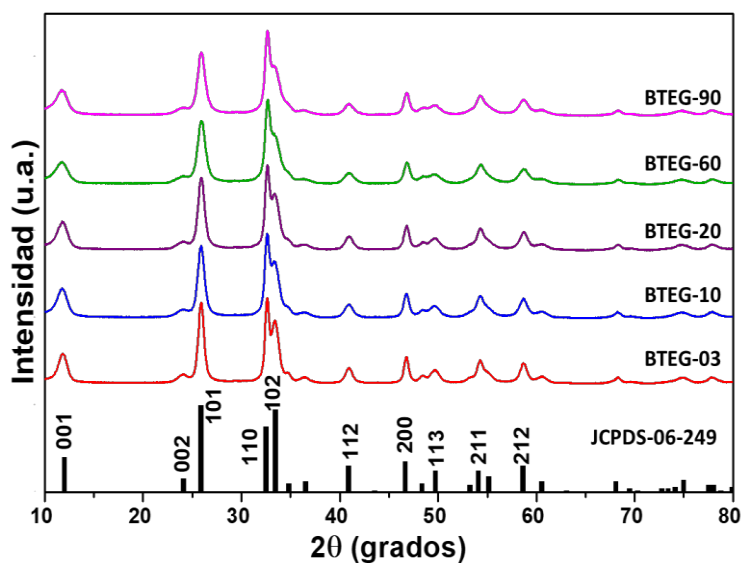


Figura 13. Difractogramas de BiOCl sintetizados con TEG a diferentes tiempos de síntesis.

Todas las muestras presentan una anchura de los picos, lo cual puede atribuirse a la aglomeración de las estructuras jerárquicas que hace que la muestra de BiOCl pierda un orden cristalino. En todas las muestras se presentan los planos (001), (002) y (003) correspondientes a la familia de planos expuestos {001}, mientras que los planos (110) y (101) corresponden a la familia de planos expuestos {110}, observando que en todas las muestras sintetizadas presentan una mayor proporción de la familia {110}. Algunos autores mencionan que el uso de polioles como PEG400 ayuda a la orientación hacia la familia {110}²². El resultado obtenido por XRD es muy similar al presentado por Cheng y col. (2013)⁴ quienes prepararon sus muestras con el mismo método. La presencia de TEG registrada en el análisis FTIR no se ve reflejada en los difractogramas debido a que son concentraciones muy pequeñas, aunado a que el solvente se presenta en estado líquido y no cuenta con una estructura cristalina.

El tamaño de cristal (β) fue determinado mediante la ecuación de Debye-Scherrer; la cual establece que el tamaño de cristal es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción (FWHM) y al coseno del ángulo del plano (001), acorde a la ecuación 3:

Ecuación 3
$$\beta = \frac{K\lambda}{FWHM * \cos(\theta)}$$

Donde K es el factor de forma de cristal (0.9) y λ es la longitud de onda de radiación de CuK α ($\lambda = 0.154$ nm). En la Tabla 9, se presenta el tamaño de cristal obtenido de BiOCl en los diferentes tiempos de síntesis; conforme se aumenta el tiempo de síntesis de BiOCl el tamaño de cristal disminuye; debido a la mejor formación de los cristales obtenidos.

Tabla 9. Tamaño de cristal de las muestras de BTEG.

Muestra	Tiempo de síntesis (min)	Tamaño de cristal (nm)
BTEG-03	3	10.8
BTEG-10	10	9.5
BTEG-20	20	9.5
BTEG-60	60	8.4
BTEG-90	90	8.3

Con base en los resultados adquiridos anteriormente y lo reportado en la literatura, se planteó una posible ruta de obtención de BiOCl con la morfología esférica (Figura 14). En la metodología se indicó la disolución de la sal de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en TEG formando una solución blanquizca; en la cual se propone que los cationes de bismuto formen complejos con el TEG debido al fuerte efecto de quelación entre iones metálicos y los ligandos, y de esta forma el TEG estaría recubriendo a los iones de Bi^{3+} . Además, también se encuentran presentes iones de Na^+ y Cl^- por la adición de NaCl, esta etapa es conocida como etapa de coordinación (Figura 14-1). Posteriormente, cuando se incrementó la temperatura de la solución (70°C), se observó el cambio de coloración a una solución transparente donde el bismuto puede generar un alcóxido de bismuto (R-O-Bi), un aumento de temperatura debilitará el enlace R-O y formará BiO^+ ; el cual reaccionará posteriormente con los iones Cl^- generados y dar lugar a los primeros cristales de BiOCl; esta parte de la síntesis se denomina como nucleación (Figura 14-2). Continuando con el aumento

de temperatura (130°C), la solución cambió nuevamente de coloración a una coloración blanca debido a la formación de polvos finos de BiOCl ; en esta etapa denominada agregación se producen las primeras hojuelas compuestas de cristales de BiOCl (Figura 14-3). Finalmente, en la última etapa denominada crecimiento (Figura 14-4), las hojuelas presentan mayor definición y se van orientado para formar esferas; nombrada por otros autores como tipo rosa del desierto ⁴ las cuales continúan la formación de microplatos.

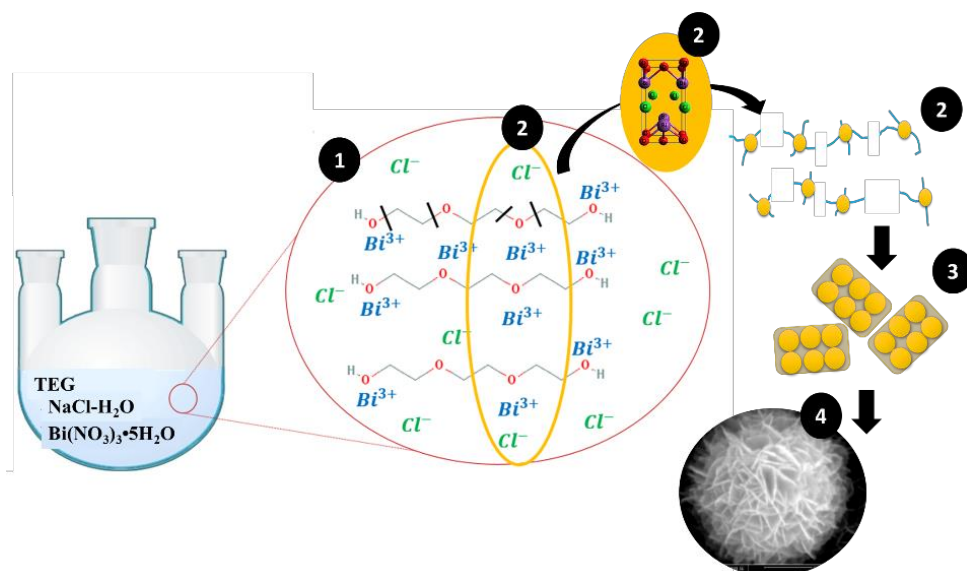


Figura 14. Esquema de la formación de las muestras de BiOCl . 1) Coordinación, 2) nucleación, 3) agregación y 4) crecimiento. ● celda unitaria de BiOCl .

En conclusión, el uso de polioles, tales como etilenglicol, glicerol, dietilenglicol y trietilenglicol, como disolvente promueve la formación de nanoestructuras jerárquicas debido al efecto de plantilla suave de las moléculas disolventes ^{4,6,66}, además de afectar la velocidad de transferencia de iones y la velocidad de difusión de los núcleos de cristales y por lo tanto en la determinación de la morfología y el tamaño de las microestructuras finales. Dichos polioles pueden generar diferentes morfologías con altas áreas superficiales.

En este caso, el TEG ayudo a la formación de BiOCl con morfología 3D, las cuales aún falta evaluar su viabilidad como fotocatalizador.

b) Característica de BiOCl sintetizado y BiOCl comercial

Una vez propuesta la ruta de formación de las muestras de BiOCl con el uso de TEG, se llevó a cabo la síntesis de BiOCl con dos polioles diferentes (PEG200 y PEG400) con la finalidad de observar si existe un cambio de morfología, área superficial y otras características entre ellas, así como la comparación con la muestra comercial de BiOCl (P2600) como se resumió en la Tabla 2.

Después de realizar la síntesis, todas las muestras de BiOCl se caracterizaron por SEM, observando que las muestras presentan una morfología esférica compuesta por nanohojuelas, las cuales se encuentran unidas desde el interior de la esfera como se puede apreciar en la Figura 15. En las tres muestras se observó la aglomeración de dichas esferas formando micro placas, con BTEG se observa una aglomeración más compacta de las esferas lo que conlleva a formar una micro placa casi uniforme perdiéndose completamente la esfericidad (Figura 15-a), mientras que para BPEG200 y BPEG400 aún se observan las esferas de nanohojuelas (Figura 15 d, g) no tan aglomeradas. Los tamaños de las hojuelas, esferas y platos fueron variados; para las hojuelas se observó una longitud de 30-70 nm aproximadamente, las esferas tuvieron un diámetro de 1-2.5 μm aproximadamente y, finalmente, las microplacas presentaron un tamaño de 40-35 μm . Realizando un acercamiento en las nanohojuelas (Figura 15 c, f, h), se observó que se presenta un grosor diferente entre las tres muestras, dicha diferencia en grosor puede estar relacionado con el peso molecular del polirol; presentando el BPEG400 hojuelas más delgadas en comparación con BTEG.

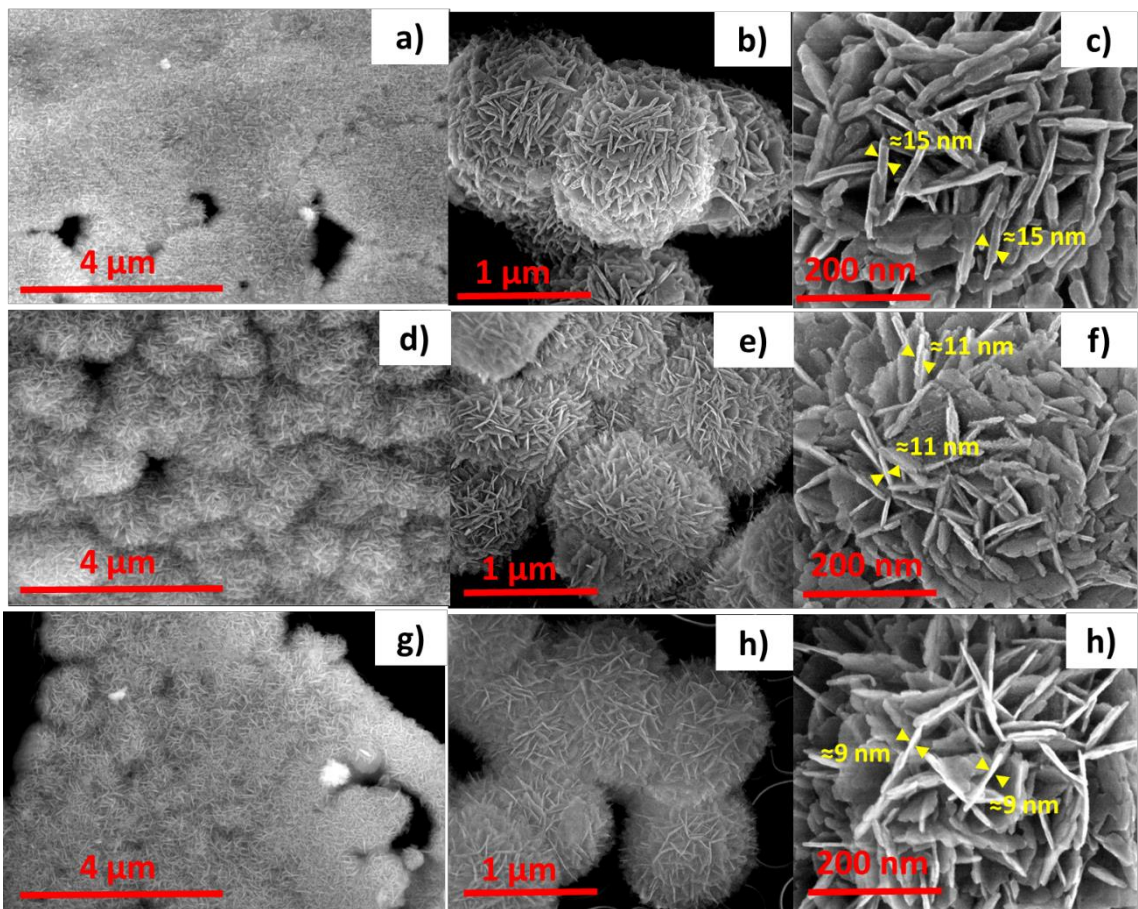


Figura 15. Imágenes de Microscopia electrónica de las muestras de BiOCl. a,b,c) BTEG, d,e,f) BPEG-200, y g,h,i) BPEG400.

Además de la morfología obtenida; el poliol genera una rigidez en las esferas impide que pierda su esfericidad fácilmente, esto fue observado por SEM después de sonificar por 5 minutos las muestras antes de su análisis, donde BTEG pierde la morfología obtenida durante la síntesis, BPEG200 ligeramente y BPEG400 mantiene su morfología (Figura S1, anexo 1), en esta parte observamos que la cadena larga del poliol mantiene unidas con mayor fuerza a las hojuelas.

Referente a la morfología de la muestra de BiOCl comercial (P2600) presentan una forma de microplatos de diferentes tamaños y formas (Figura 16-a,b), las cuales formaron aglomeraciones irregulares con tamaños de 2 μm a 15μm (Figura 16-c)

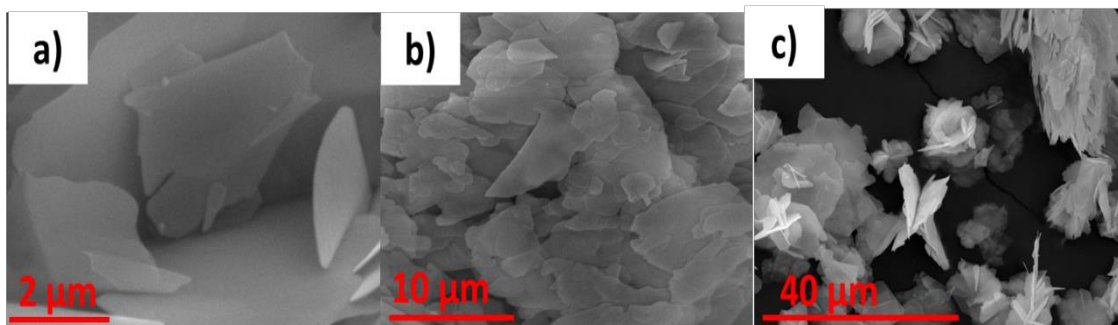


Figura 16. Imágenes de Microscopía electrónica de Barrido de P2600 ⁶⁵

En las imágenes obtenidas en microscopia se observó que efectivamente el uso de polioles como solventes promueve la formación de estructuras en 3D comparado con la muestra P2600, de la cual se desconoce su método de síntesis. Sin embargo, en cuanto a la variación de poliol utilizados se observa un cambio en el grosor de la nanojuela; conforme incrementa la cadena polimérica del poliol (PEG400>PEG200>TEG) disminuye el grosor de la hojuela (9, 11 y 15 nm). La pequeña diferencia entre las microestructuras finales podría atribuirse a la diferencia de la viscosidad de los polioles, presentando una mayor viscosidad PEG400 y PEG200 (105-130 mPa s) en comparación con TEG (49 mPa s).

Aunque, respecto al área superficial (Tabla 10) se obtuvo la mayor área superficial en la muestra BPEG-400; mientras que las muestras BPEG-200 y BTEG tuvieron un área similar. El volumen en las tres muestras es muy parecido; no hay cambios muy significativos, en cambio en el tamaño de poro obtenido se observó su disminución conforme aumentó el peso molecular del solvente utilizado; es decir BPEG-400 obtuvo el menor tamaño de poro, seguido del BPEG-200 y BTEG, probablemente como consecuencia de un efecto “envolvente” por parte de las moléculas del solvente, relacionado con el número de grupos funcionales. Además, dicho efecto también esté relacionado con el grosor de las muestras. Las áreas superficiales para las muestras de BiOCl fueron más altas que las reportadas en la literatura utilizando el método solvotermal y otros polioles ^{6,16} (Tabla 10). En cambio, con el P2600, tanto el área superficial como el tamaño de poro fueron muy bajos, lo cual puede modificar su capacidad de adsorción y actividad fotocatalítica.

Tabla 10. Propiedades texturales de las muestras de BiOCl.

Muestra	Área superficial (m ² /g)	Volumen de Poros (cm ³ /g)	Tamaño de Poro (Å)
P2600	2.5	0.01	8.25
BTEG	30.5	0.10	137.8
BPEG200	30.0	0.11	131.3
BPEG400	45.4	0.12	110.7
BiOCl (EG) ^{* 16}	9.1	----	----
BiOCl (PEG400) ^{** 6}	17.8	----	----

* (EG): Etilenglicol **(PEG400): Polietilenglicol con peso molecular de 400 mg/mol

La distribución de poros en P2600 presenta poros menores a 20 nm (Figura 17 a), mientras que las muestras de BiOCl sintetizados mostraron una amplia distribución de tamaños entre 5-30 nm (Figura 17b, c,). Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras de BiOCl (Figura 17 d, e, f) mostraron los bucles de histéresis tipo H3, característicos de materiales mesoporosos. La histéresis se definió claramente en los isothermas de BTEG y BPEG400, que podría clasificarse como tipo IV (sólido mesoporoso). La isoterma de P2600 fue de tipo II (sólidos no macroporosos o macroporosos).

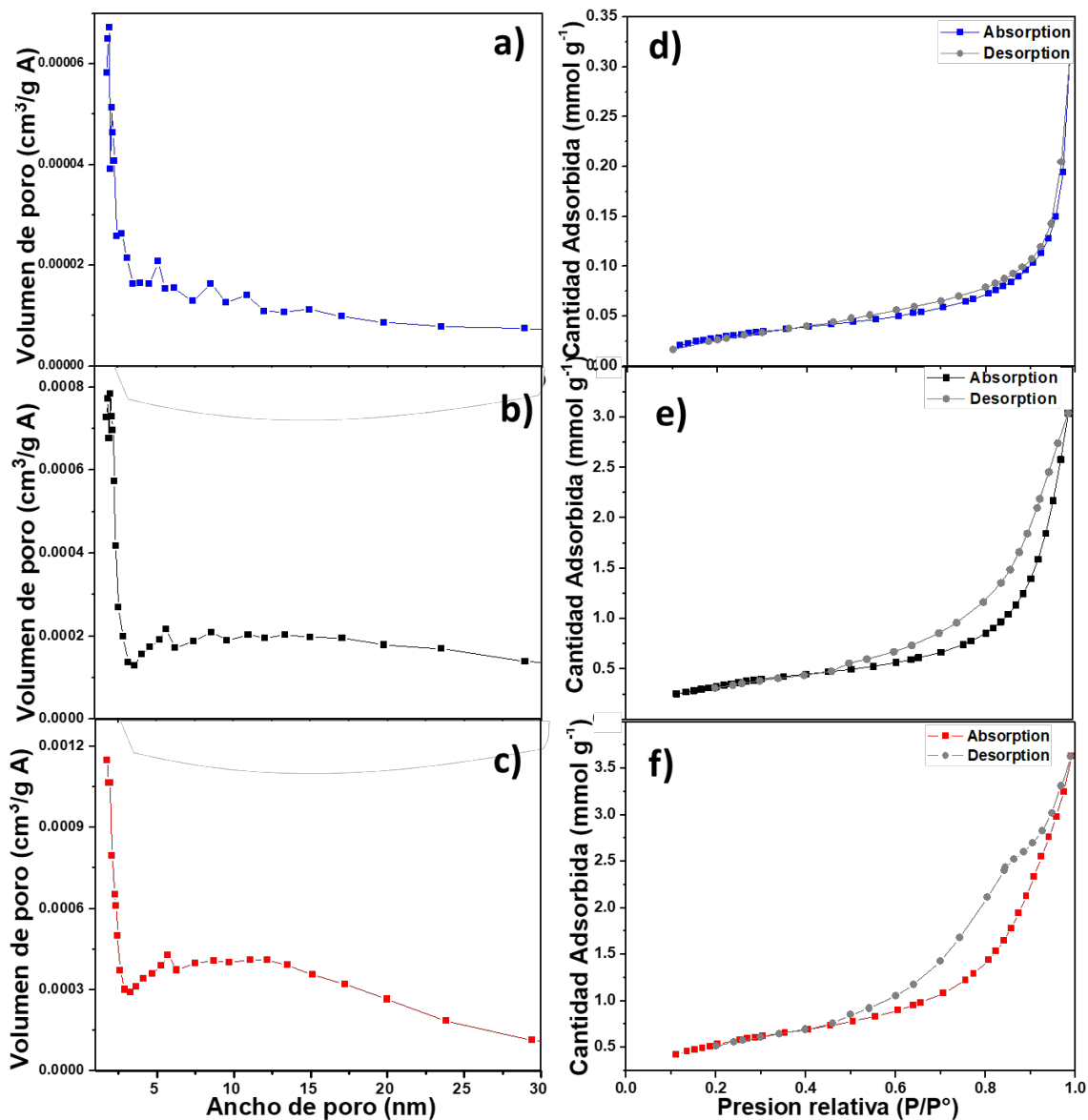


Figura 17. Curvas de distribución de poro de las muestras de BiOCl (a, b,c). Isothermas de adsorción-desorción de N² de las muestras de BiOCl. (a, d) P2600, (b,e) BTEG, (c, f) BPEG400.

Por otra parte, en el análisis de XRD (Figura 18) se observó que todos los picos de los difractogramas coinciden con el patrón de BiOCl JCPDS no. 06-0249 (Bismoclitita simétrica con $a=3.891\text{Å}$, $c=7.369\text{Å}$), al igual que las muestras de BTEG anteriores; no se observó la generación de algún otro pico lo que muestra la pureza de las muestras tanto sintetizadas como la comercial.

Para las muestras sintetizadas de BiOCl el pico de difracción con mayor intensidad se observó aproximadamente en $2\theta = 32^\circ$, el cual está asociado al plano (110), prosiguiendo en $2\theta = 26^\circ$ del plano (101) indicando la posible orientación preferencial a la familia de planos {110}. Los picos asociados a los planos (001), (002) y (003) se muestran con baja intensidad lo cual mostraría que la familia de planos expuestos {001} se encuentra en menor cantidad en comparación con la familia {110}.

Por otro lado, en la muestra P2600 se observó una mayor intensidad del pico a $2\theta = 10^\circ$ correspondiente al plano (001). Los picos correspondientes a los planos (002) y (003) mostraron una mayor intensidad en comparación con las muestras sintetizadas, lo que indicaría la presencia de la familia de planos {001} ⁶⁵. La alta definición de los picos en P2600 indica una alta cristalinidad, en comparación con las muestras sintetizadas que muestran mayor anchura en los picos, el cual puede ser por la aglomeración de las estructuras jerárquicas que hace que la muestra de BiOCl pierda cristalinidad.

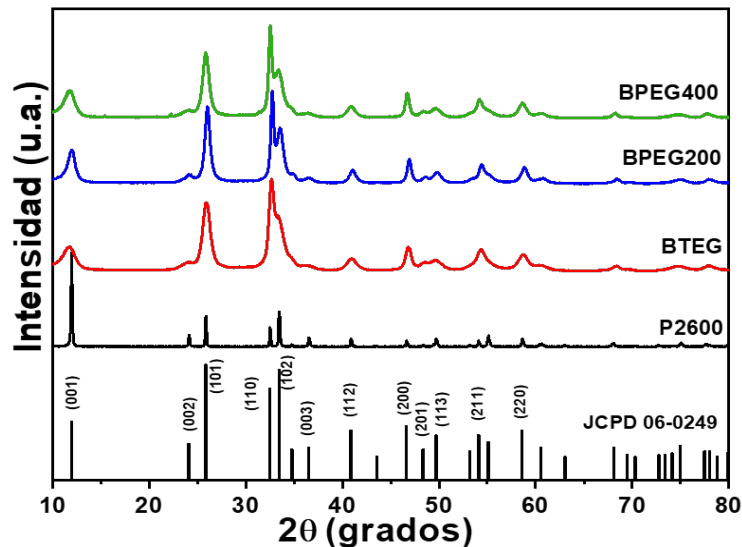


Figura 18. Difractogramas de BiOCl sintetizados y BiOCl comercial.

Como se mencionó anteriormente, los patrones de XRD indicaron que las muestras P2600 tenían una mayor fracción de familia {001}, mientras que las muestras sintetizadas presentaron una predominancia a la familia {110}. La familia {001} de

BiOCl se caracteriza por la presencia mayoritaria de átomos de oxígeno cuya carga parcial negativa podría afectar negativamente la adsorción de las especies de interés e influir en la transformación fotocatalítica, no obstante, en la familia {001} la transferencia de cargas e^- / h^+ es más favorable debido a la corta distancia de difusión que presenta (Figura 19). En cambio, en las muestras de BiOCl sintetizadas se tuvo mayor predominancia de la familia {110}, dicha faceta puede mejorar la eficiencia de separación de electrones y huecos fotoinducidos debido a las cargas positivas (Bi^+) y cargas negativas (Cl^- y O^-) que presenta dicha estructura. Así, la presencia mayoritaria de una faceta u otra influirán en la actividad fotocatalítica.

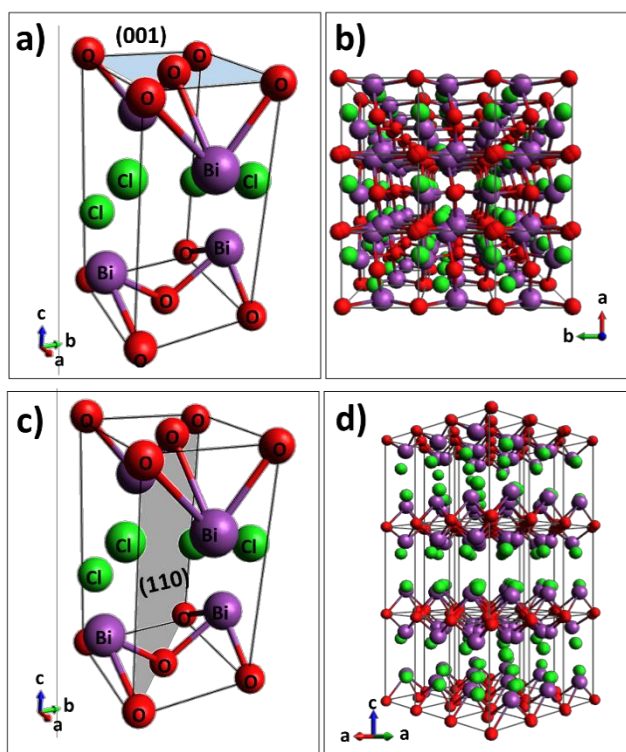


Figura 19. Esquema de los planos presentes en las muestras de BiOCl. a y b) plano (001) para P2600 y, c y d) plano (100) para BiOCl sintetizados.

En el espectro de infrarrojo se observan las bandas de transmitancia de las muestras de BiOCl (Figura 20). La vibración de estiramiento simétrico del enlace Bi-O se observó a 528 cm^{-1} en todas las muestras. El P2600 exhibió bandas correspondientes a la vibración del enlace O-H en 3441 cm^{-1} y 1625 cm^{-1} , otra

banda a 2918 cm^{-1} proveniente de un enlace C-H, probablemente residuo del solvente utilizado en la síntesis; la cual desconocemos. Para las muestras sintetizadas se presentan bandas muy similares al P2600, a excepción de la banda a 2918 cm^{-1} , la banda de OH a 3441 cm^{-1} se observa muy suavemente en BPEG200 y BTEG, posiblemente existió una hidratación de las muestras durante el análisis por IR.

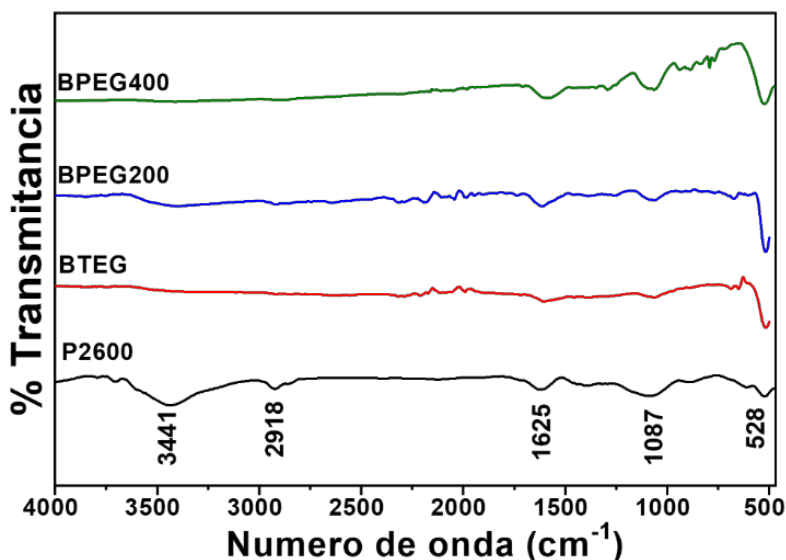


Figura 20. Espectros de FTIR de las muestras de BiOCl.

Uno de los puntos importantes en un fotocatalizador es la energía necesaria para su excitación, por tal motivo se realizó su análisis por espectrofotometría de reflectancia difusa. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 21, donde puede observarse que todas las muestras de BiOCl tienen absorción en el intervalo de luz UV, sin embargo, las muestras de BiOCl sintetizadas presentan una absorbancia más alta que P2600, lo cual puede estar relacionado con la morfología y estructura de las muestras de BiOCl. El intervalo de banda prohibida fue diferente entre las muestras sintetizadas y la muestra comercial (Tabla 11), esta diferencia podría implicar una mayor energía de foto activación para P2600 respecto a las otras muestras y, por lo tanto, podría presentar una reducir la actividad fotocatalítica.

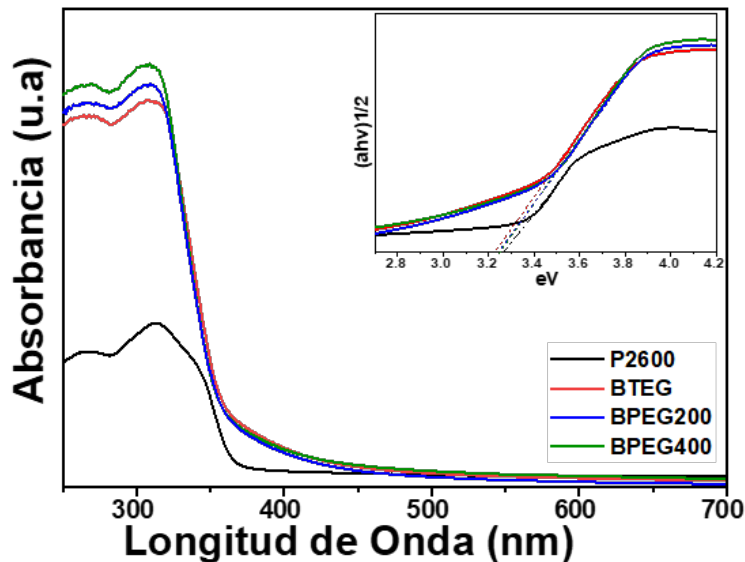


Figura 21. Espectros de absorción difusa UV-Vis de las muestras de BiOCl.

Tabla 11. Banda prohibida de las muestras de BiOCl

Muestra	Banda prohibida (eV)
P2600	3.25
BTEG	3.24
BPEG200	3.24
BPEG400	3.22

La espectroscopía de fotoluminiscencia se utiliza para estudiar la estructura electrónica, las propiedades ópticas y fotoquímicas de los materiales semiconductores. Estos espectros permiten evaluar la eficiencia de separación de la carga fotogenerada, ya que la recombinación e^- / h^+ se produce con fotoluminiscencia. Se irradiaron a 280 nm las muestras de BiOCl, en el cual emitieron luz centrada a 382 nm, con intensidades similares (Figura 22) y una pequeña señal a 360-362 nm la cual puede ser un pequeño defecto en la muestra o posiblemente sea una señal del ruido producido durante el análisis. La emisión a 382 nm se atribuyó a la recombinación de electrones libres desde el fondo de la

banda de conducción hasta el estado fundamental, se conoce que una menor tasa de recombinación de los pares e^- / h^+ genera una señal con menor intensidad en el espectro de fotoluminiscencia, observando que BPEG400 presenta una menor intensidad en la señal, prosiguiendo P2600 y por ultimo BTEG. La señal a 382 nm se puede obtener la energía de banda prohibida, la cual es casi igual al intervalo de banda (3.24 eV) obtenido de los espectros UV-Vis.

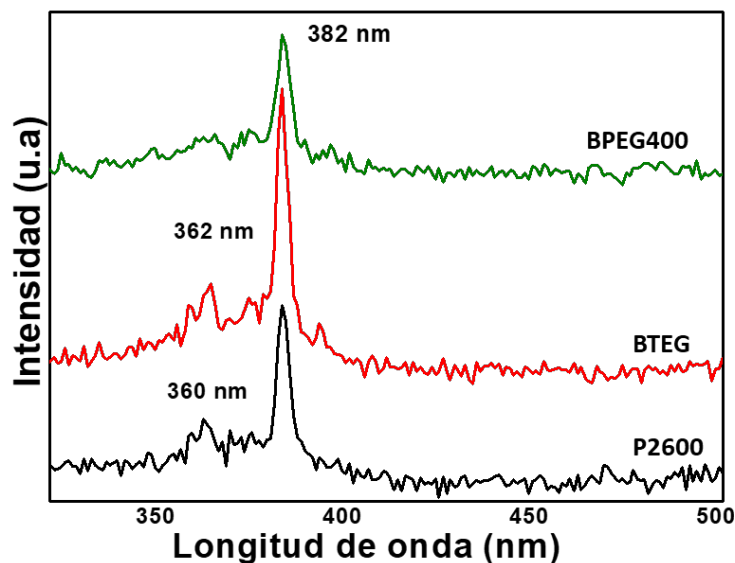


Figura 22. Espectros de fotoluminiscencia de muestras de BiOCl.

Hasta esta parte del trabajo se puede expresar que efectivamente el solvente utilizado en la síntesis de BiOCl tiene un papel importante en las propiedades físico-químicas del fotocatalizador, obteniendo mayores área superficial y tamaño de cristal con la muestra BPEG-400. Sin embargo, aún falta conocer su capacidad de adsorción y actividad fotocatalítica. En el caso de la muestra P2600, a pesar de presentar una baja área superficial, una energía de banda prohibida un poco mayor que las muestras, posiblemente la morfología y la familia de planos expuesta sean de ayuda en el proceso fotocatalítico.

c) Modificación de BiOCl

Los resultados de caracterización de las modificaciones realizadas a las muestras de BTEG y P2600 se presentarán a continuación en función de la técnica de análisis.

i. XRD

En la Figura 23, se presentan los difractogramas de las muestras de BTEG, dopadas con ZnO y con Ag. El patrón de difracción del ZnO coincide con el patrón hexagonal de ZnO JCPDS 36-1451 en el cual el pico de mayor intensidad se encuentra en $2\theta = 36^\circ$, indicando el crecimiento preferencial del cristal en dicho plano. En la muestra BTEG-ZnO (1:2) se observó la predominancia de los planos (100), (002) y (101) del ZnO y muy ligeramente se observó el plano (110) del BTEG, mientras que con la muestra BTEG-ZnO (2:1) la predominancia de los planos de BiOCl no es mayor como se esperaba, observando un arqueado desde $2\theta=23^\circ$ a 36° ; en el cual se observan muy suavemente los planos (100), (002) y (101) de ZnO y el plano (110) del BiOCl (Figura 23-a). Con relación a las muestras de BTEG dopadas con Ag (Figura 23-b) se observó la presencia de Bi elemental (JCPDS 04-0783) en $2\theta = 27^\circ$, 40° , y 58° ; además de picos muy suaves propios del AgCl (JCPDS 85-1355) en $2\theta = 28^\circ$ y 55° ; uno de los picos representativos de AgCl se presenta a $2\theta = 32^\circ$, sin embargo, podría estar traslapado con el pico de BiOCl. Las señales de Ag elemental no se observan, posiblemente se deba a que toda la Ag sea transformada a AgCl o una proporción de Ag quede en estado elemental y se encuentre incrustada en el interior de las esferas que haga difícil su detección. El análisis mediante XPS podría corroborar el estado en el cual podrían estar todos los elementos de las muestras.

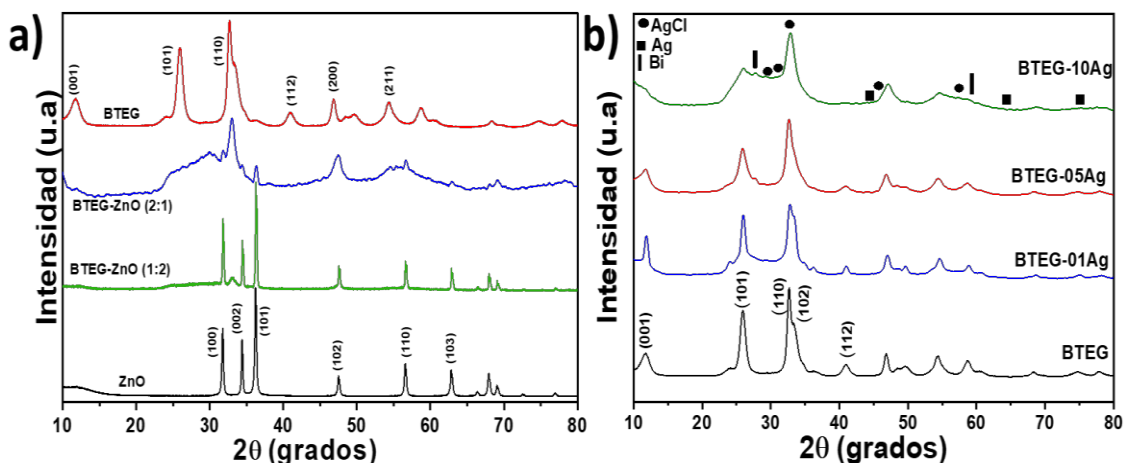


Figura 23. Difractogramas de BTEG dopadas con a) ZnO y b) Ag.

Como se mencionó en la metodología, la modificación se realizó durante la síntesis de BiOCl, donde el peso final en cada síntesis de BiOCl puro fue de 385 mg aproximadamente, cuando se realizó la modificación con BTEG-ZnO (2:1) se adicionaron 190 mg de ZnO; obteniendo al final de la reacción 281 mg; un peso menor a lo esperado (≈ 575 mg BTEG-ZnO), probablemente la presencia de ZnO inhiba la formación del BiOCl. Este mismo suceso ocurrió en la modificación de BTEG-ZnO (1:2), donde se adicionaron 760 mg de ZnO y obteniendo 1012mg de muestra; es decir, 133 mg menos a lo esperado (1145 mg). Si bien en la primera modificación se podría decir que el ZnO inhibe en 60% la generación del BiOCl, en la muestra BTEG-ZnO (1:2) solo se inhibe un 15% de síntesis de BiOCl. Si el ZnO estuviera inhibiendo la generación del BiOCl deberían observarse los picos mayoritariamente de BiOCl en el difractograma de BTEG-ZnO (1:2), donde la generación de BiOCl fue mayor que en BTEG-ZnO (2:1), pero ocurre justo lo contrario. Puede que exista una interacción entre el TEG con el ZnO que conlleve a estos resultados, sin embargo, se necesita una investigación más a fondo sobre dichos materiales.

Respecto a las muestras dopadas con Ag, se observó que conforme aumentó la cantidad de Ag en BTEG la mayoría de los planos de BiOCl disminuyen en su intensidad, además de observar la generación de cloruro de plata (AgCl) y la presencia de Bismuto elemental (Bi^0) y plata como plata elemental (Ag^0) y ion plata

(Ag⁺). Rectificando que la modificación se realizó durante la síntesis de BTEG, existe al inicio la presencia de todos los iones de Bi, Cl y Ag; por lo tanto, la formación de los otros compuestos puede ser oportuna.

Por otro lado, los resultados de la modificación del P2600 con Ag y TiO₂ se presentan en la Figura 23. En las muestras dopadas con Ag (Figura 24-a) se observó el corrimiento ligero de los planos en las muestras con Ag, el cual puede sugerir una sustitución intersticial de Ag en el cristal de BiOCl. Además de observar un cambio de intensidades de los planos (002) y (101) lo cual indicaría un cambio en las fases expuestas, en cambio el plano (001) tuvo un corrimiento de ángulo. Asimismo, se observaron los picos de Ag⁰ (Flechas negras) y Ag⁺¹ (flecha azul). Respecto a las modificaciones con TiO₂ (Figura 24-b) se observó que al aumentar la cantidad de TiO₂, la intensidad del pico asociado al plano (001) de BiOCl disminuye, intensificando además de los picos de los planos correspondientes al TiO₂.

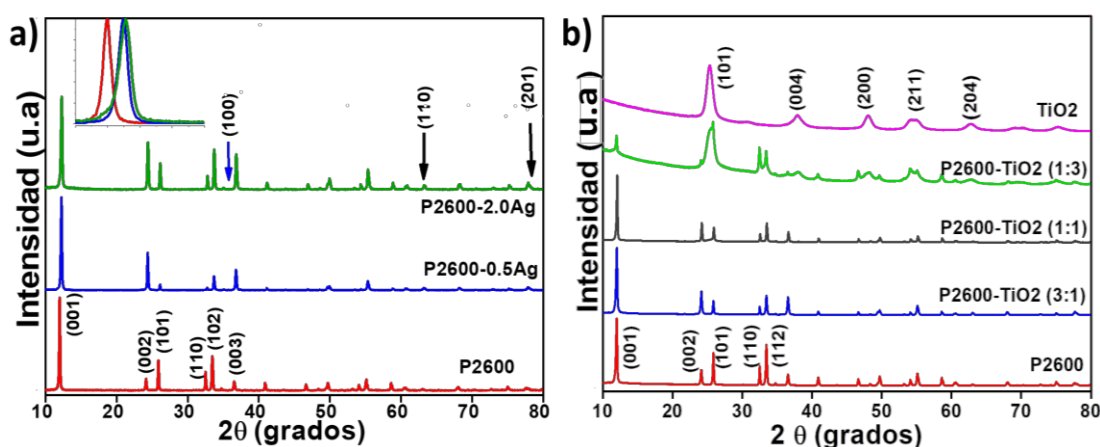


Figura 24. Difractogramas de P2600 dopadas con a) Ag y b) TiO₂.

En ambas modificaciones realizadas al BiOCl comercial se observó un cambio en las intensidades de los picos asociados a los planos de BiOCl lo que indicaría que existe un cambio de faceta expuesta de la muestra cuando se modifica. Respecto al dopaje con Ag se esperaba que existiera la presencia de Ag sólo y en estado elemental (Ag⁰), debido a que el método de modificación fue la fotodeposición y la plata se encontraba en presencia de un surfactante, que al ser expuesto a la

irradiación con el BiOCl debió degradarse, sin embargo, se observó la presencia de los planos correspondientes a Ag^+ , aunado a que la presencia de Ag provocó un cambio en la intensidad de los picos (002) y (101). En la modificación con TiO_2 sí se observó un cambio fuerte de los planos cuando se agregó una cantidad elevada de TiO_2 , posiblemente el BiOCl haya interactuado con el titanio previo a la síntesis de TiO_2 .

ii. Microscopia Electrónica de Barrido

En la Figura 25, se presentan las imágenes obtenidas de BTEG dopado con Ag, donde se observó una deformación de las esferas de BiOCl y algunas nanohojuelas dispersas cuando se añadió 1% de Ag. Para las muestras con 5% de Ag, las muestras de BiOCl retoman la esfericidad y en algunos casos se observan esferas huecas. Finalmente, con 10% de Ag se observó, además de formación de las esferas, la presencia de microvigas compuestas por las nanohojuelas. En todas las muestras no se logró observar la presencia de Ag (por contraste de peso atómico en SEM), posiblemente por el tamaño nanométrico de Ag que estaría depositada en el interior de la esfera de BiOCl o por la formación solo de AgCl. En el análisis elemental solo se detecta la presencia del metal (Ag) más no su estado de oxidación que nos pudiera dar una idea de cómo se encuentra presente en las muestras. Respecto a dicho análisis elemental, se observa un aumento en el porcentaje atómico de Ag en las muestras conforme se incrementó la cantidad de Ag añadida en la síntesis (Tabla 12).

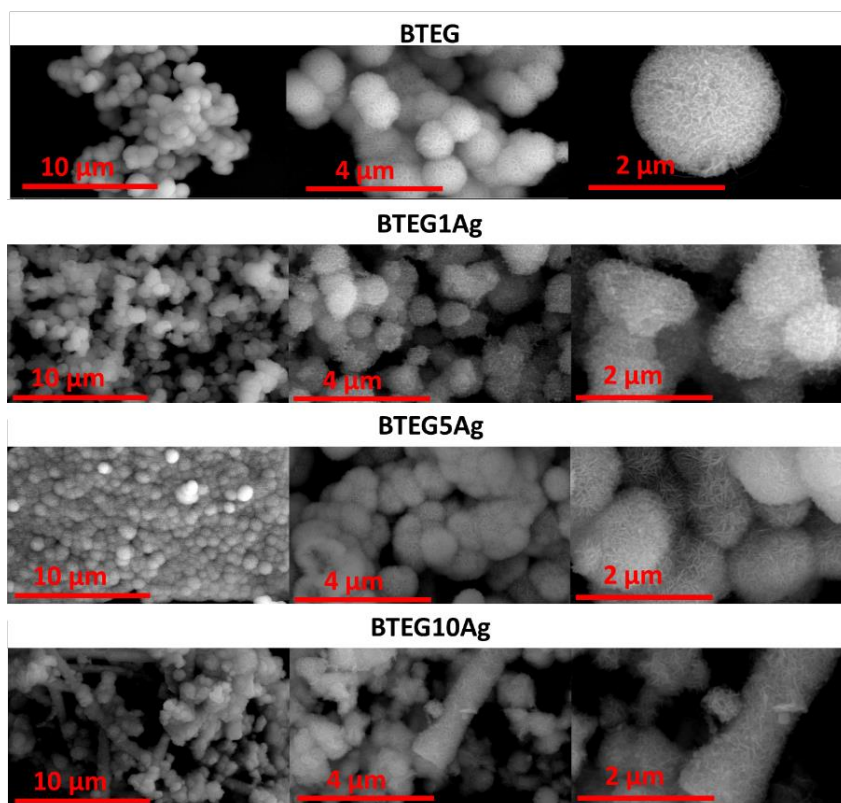


Figura 25. Imágenes de SEM de las muestras de BTEG modificadas con Ag.

Tabla 12. Elementos presentes en las muestras de BTEG modificadas con Ag.

Muestra	Porcentaje atómico (%)			
	Bi	O	Cl	Ag
BTEG-01Ag	17	60	20	0.2
BTEG-5Ag	20	50	27	0.5
BTEG-10Ag	20	50	21	1.4

Como se explicó con los resultados obtenidos por XRD, durante la modificación con Ag se tiene la presencia de AgCl, ion Ag y, Bi y Ag en estado elemental, posiblemente estén cambiando la morfología de las muestras.

En cambio, con las muestras de P2600 modificadas con Ag, se observa la presencia de las nanopartículas de Ag en forma de aglomerados en las orillas de las microhojuelas de BiOCl (Figura 26). Las nanopartículas de Ag no se encuentran dispersas de forma homogénea en las hojuelas de BiOCl, por lo cual el análisis elemental no sería de utilidad en estas muestras. Para las muestras modificadas con TiO₂ se observó la presencia de aglomerados de partículas nanométricas de TiO₂ que rodean las microhojuelas de BiOCl, sin embargo, no existe una distribución homogénea de ambos catalizadores.

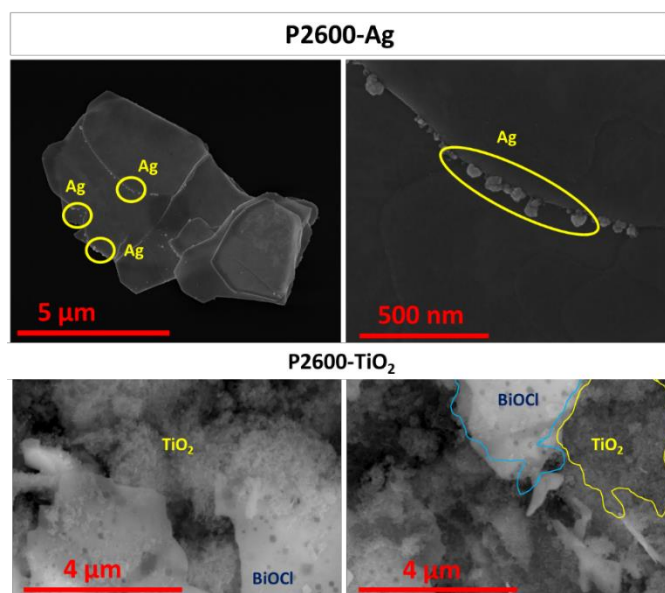


Figura 26. Imágenes de SEM de las muestras de P2600 modificadas con Ag⁶⁵ y ZnO.

En las imágenes de SEM se observó que, para el caso de BTEG-Ag existe un cambio en la morfología por la formación de la presencia Ag, Bi y AgCl; este último presenta una estructura cristalina cúbica. En cambio, en la modificación de P2600, el proceso fue por fotodeposición; lo que implica que el BiOCl ya estaba formado y simplemente se le adicionó superficialmente Ag; por lo tanto, no se observó un cambio en la morfología de las muestras.

iii. Absorbancia Difusa UV-Vis

Uno de los puntos importantes de las modificaciones realizadas es conocer si existió una modificación en la banda prohibida de las muestras de BiOCl. En la Figura 27-a) se presentan los espectros de absorbancia de BTEG modificado con Ag, observando una alta absorbancia en el intervalo de UV (270-370 nm) con las muestras BTEG-01Ag y BTEG-10Ag, mientras que BTEG-5Ag la absorbancia fue similar al BiOCl puro. En el intervalo del visible se observa que BTEG-5Ag y BTEG-10Ag presentan una pequeña absorbancia; lo que es conocido como resonancia de plasmón superficial y que se ha observado en el dopaje de otros fotocatalizadores²³. Por otro lado, cuando fueron modificadas con ZnO (Figura 27-b) se observó el desplazamiento del espectro de absorción muy cercano al intervalo del visible (403 nm) sin embargo, no rebasan el espectro de absorbancia del ZnO puro.

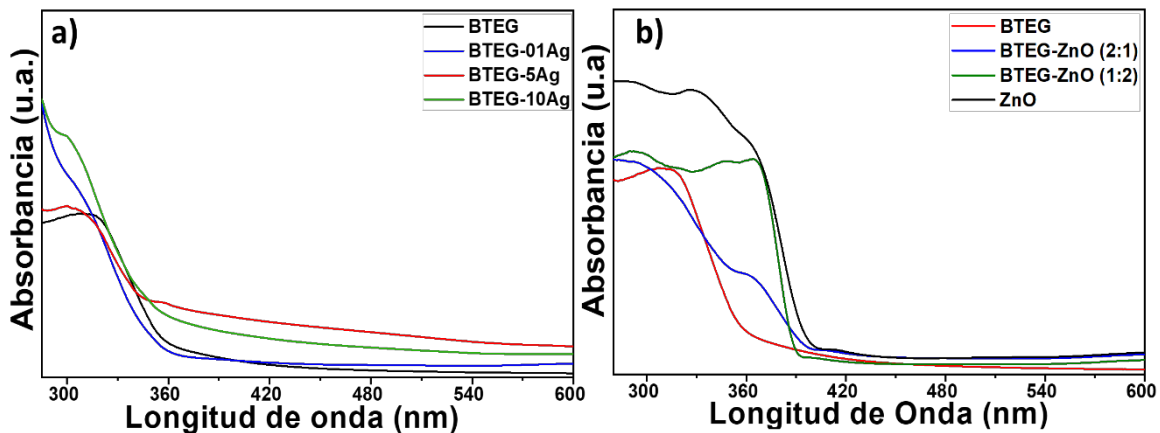


Figura 27. Espectros de absorbancia difusa UV-Vis de las muestras de BTEG dopadas con a) Ag y b) ZnO.

Las muestras modificadas con ZnO exhibieron un intervalo menor en longitud de onda que el ZnO puro, pero mayor al BiOCl. Con BTEG-ZnO (2:1) se presenta una absorbancia escalonada; la primera de 402 nm a 345 nm y la segunda de 345 nm a 270 nm, probablemente exista algún defecto en la muestra que genere dicho intervalo, el cual puede funcionar para una mejora en la separación de los pares e^-/h^+ . Respecto a la banda prohibida de cada muestra, éstas se presentan en la Tabla

13. Como se observa, la muestra BTEG-01Ag aumentó el valor de su banda prohibida respecto al BTEG, mientras que en BTEG-5Ag y BTEG-10Ag la banda prohibida disminuyó ligeramente. Para las muestras con ZnO conforme incrementó la cantidad de ZnO, la banda prohibida disminuyó, respecto al BTEG puro.

Tabla 13. Banda prohibida de las muestras de BTEG modificadas con Ag y ZnO.

Muestra	Banda prohibida (eV)	Muestra	Banda prohibida (eV)
BTEG	3.24	ZnO	3.0
BTEG-01Ag	3.25	BTEG-ZnO (1:2)	3.10
BTEG-5Ag	3.15	BTEG-ZnO (2:1)	3.15
BTEG-10Ag	3.10	BTEG	3.24

Para las muestras de P2600 dopadas con Ag (Figura 28-a) se observó el efecto de resonancia de plasmón superficial en el intervalo del visible, iniciando en 380 nm a 700 nm, dicho efecto se observó mejor en las muestras de P2600 en comparación con las muestras de BTEG. En cambio, cuando fueron modificadas con TiO₂ (Figura 28-b) se observó un desplazamiento de la banda de absorción al intervalo visible, siendo la muestra con mayor proporción de TiO₂ la de mayor absorbancia en el intervalo del visible.

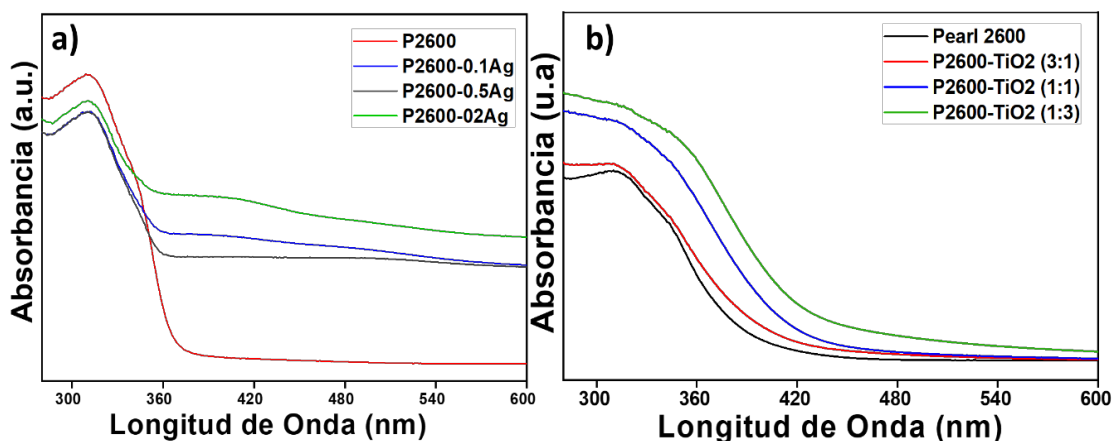


Figura 28. Espectros de absorción difusa UV-Vis de las muestras de P2600 dopadas con a) Ag y b) TiO₂.

La energía de banda prohibida se presenta en la Tabla 14, donde se observa que las muestras dopadas tanto con Ag y con TiO_2 obtuvieron una energía de banda mucho menor a la de BiOCl y TiO_2 puros. Conforme incrementó la dosis del compuesto modificante (Ag o TiO_2) la banda prohibida disminuyó, lo que es indicativo de la interacción entre los dopantes y el BiOCl . En el caso del TiO_2 pareciera haber una relación intermedia que minimiza la banda prohibida, mientras que, con Ag, hay una tendencia de que a mayor contenido de ésta menor valor de la banda prohibida.

Tabla 14. Banda prohibida de las muestras de BTEG modificadas con Ag y TiO_2 .

Muestra	Banda prohibida (eV)	Muestra	Banda prohibida (eV)
P2600	3.25	TiO_2	3.20
P2600-0.1Ag	2.90	P2600- TiO_2 (1:3)	2.90
P2600-0.5Ag	2.80	P2600- TiO_2 (1:1)	2.80
P2600-02Ag	2.70	P2600- TiO_2 (3:1)	3.0

1.5. Conclusiones del Capítulo I

El uso de polioles, como disolventes, en la síntesis de BiOCl promueve la formación de morfologías en 3D debido a que los polioles afectan la velocidad de transferencia de iones y la velocidad de difusión de los núcleos de cristales que determinan la morfología. Además, de que dichas muestras presentan mayor área superficial en comparación con la muestra de BiOCl comercial (P2600).

La banda prohibida en las muestras sintetizadas fue menor que la del P2600, lo cual puede contribuir a una mejor separación de los pares e^- / h^+ y por tanto a mejorar la actividad fotocatalítica de dichos fotocatalizadores.

La interacción de Ag con el BiOCl depende del método de modificación utilizado, por el método vía polio da lugar a la formación de otros compuestos como se observó con BTEG-Ag ($AgCl$, Ag^0 , Ag^{1+} y Bi^0), mientras que por el método de fotodeposición existe una interacción superficial y sustitución intersticial como se obtuvo con P2600-Ag.

Por otro lado, la presencia de ZnO podría inhibir la formación de BiOCl en su totalidad con el BTEG, mientras que con P2600-TiO₂ sólo se presenta una heterounión entre ambos fotocatalizadores.

1.6. Referencias

- (1) Ye, L.; Su, Y.; Jin, X.; Xie, H.; Zhang, C. Recent Advances in BiOX (X = Cl, Br and I) Photocatalysts: Synthesis, Modification, Facet Effects and Mechanisms. *Environ. Sci. Nano* **2014**, *1* (2), 90–112. <https://doi.org/10.1039/c3en00098b>.
- (2) Lei, Y.; Wang, G.; Song, S.; Fan, W.; Zhang, H. Synthesis, Characterization and Assembly of BiOCl Nanostructure and Their Photocatalytic Properties. *CrystEngComm* **2009**, *11* (9), 1857. <https://doi.org/10.1039/b909013b>.
- (3) Xiong, J.; Cheng, G.; Qin, F.; Wang, R.; Sun, H.; Chen, R. Tunable BiOCl Hierarchical Nanostructures for High-Efficient Photocatalysis under Visible Light Irradiation. *Chem. Eng. J.* **2013**, *220*, 228–236. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.033>.
- (4) Cheng, G.; Xiong, J.; Stadler, F. J. Facile Template-Free and Fast Refluxing Synthesis of 3D Desertrose-like BiOCl Nanoarchitectures with Superior Photocatalytic Activity. *New J. Chem.* **2013**, *37* (10), 3207. <https://doi.org/10.1039/c3nj00413a>.
- (5) Wang, C.; Shao, C.; Liu, Y.; Zhang, L. Photocatalytic Properties BiOCl and Bi₂O₃ Nanofibers Prepared by Electrospinning. *Scr. Mater.* **2008**, *59* (3), 332–335. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.03.038>.
- (6) Hao, H. Y.; Xu, Y. Y.; Liu, P.; Zhang, G. Y. BiOCl Nanostructures with Different Morphologies: Tunable Synthesis and Visible-Light-Driven Photocatalytic Properties. *Chinese Chem. Lett.* **2015**, *26* (1), 133–136. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2014.11.022>.
- (7) Ao, Y.; Tang, H.; Wang, P.; Wang, C. Deposition of Ag@AgCl onto Two Dimensional Square-like BiOCl Nanoplates for High Visible-Light Photocatalytic Activity. *Mater. Lett.* **2014**, *131*, 74–77. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.083>.
- (8) Xiong, J. Y.; Cheng, G.; Li, G. F.; Qin, F.; Chen, R. Well-Crystallized Square-like 2D BiOCl Nanoplates: Mannitol-Assisted Hydrothermal Synthesis and Improved Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance. *Rsc Adv.* **2011**, *1* (8), 1542–1553.

<https://doi.org/10.1039/c1ra00335f>.

(9) Cao, S.; Guo, C.; Lv, Y.; Guo, Y.; Liu, Q. A Novel BiOCl Film with Flowerlike Hierarchical Structures and Its Optical Properties. *Nanotechnology* **2009**, *20* (27). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/27/275702>.

(10) Li, J.; Zhu, Y.; Yan, Y.; Xi, B.; Tang, K.; Qian, Y. Solvothermal Synthesis of 3D BiOCl Microstructures and Their Electrochemical Hydrogen Storage Behavior. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *12*. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.5673>.

(11) Wu, W.-Q.; Rao, H.-S.; Xu, Y.-F.; Wang, Y.-F.; Su, C.-Y.; Kuang, D.-B. Hierarchical Oriented Anatase TiO₂ Nanostructure Arrays on Flexible Substrate for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Sci. Rep.* **2013**, *3* (May), 1892. <https://doi.org/10.1038/srep01892>.

(12) Sun, D.; Li, J.; Feng, Z.; He, L.; Zhao, B.; Wang, T.; Li, R.; Yin, S.; Sato, T. Solvothermal Synthesis of BiOCl Flower-like Hierarchical Structures with High Photocatalytic Activity. *Catal. Commun.* **2014**, *51* (3), 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.03.004>.

(13) Song, J.-M.; Mao, C.-J.; Niu, H.-L.; Shen, Y.-H.; Zhang, S.-Y. Hierarchical Structured Bismuth Oxychlorides: Self-Assembly from Nanoplates to Nanoflowers via a Solvothermal Route and Their Photocatalytic Properties. *CrystEngComm* **2010**, *12* (11), 3875. <https://doi.org/10.1039/c003497p>.

(14) Zhang, X.; Ai, Z.; Jia, F.; Zhang, L. Generalized One-Pot Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) Nanoplate Microspheres. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (3), 747–753. <https://doi.org/10.1021/jp077471t>.

(15) Gao, F.; Zeng, D.; Huang, Q.; Tian, S.; Xie, C. Chemically Bonded Graphene/BiOCl Nanocomposites as High-Performance Photocatalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (30), 10572–10578. <https://doi.org/10.1039/c2cp41045a>.

(16) Li, G. S.; Jiang, B.; Xiao, S. N.; Lian, Z. C.; Zhang, D. Q.; Yu, J. C.; Li, H. X.

An Efficient Dye-Sensitized BiOCl Photocatalyst for Air and Water Purification under Visible Light Irradiation. *Environ. Sci. Impacts* **2014**, *16* (8), 1975–1980. <https://doi.org/10.1039/c4em00196f>.

(17) Jiang, J.; Zhao, K.; Xiao, X.; Zhang, L. Synthesis and Facet-Dependent Photoreactivity of BiOCl Single-Crystalline Nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (10), 4473–4476. <https://doi.org/10.1021/ja210484t>.

(18) Zhang, L.; Wang, W.; Jiang, D.; Gao, E.; Sun, S. Photoreduction of CO₂ on BiOCl Nanoplates with the Assistance of Photoinduced Oxygen Vacancies. *Nano Res.* **2015**, *8* (3), 821–831. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0564-2>.

(19) Cui, Z.; Mi, L.; Zeng, D. Oriented Attachment Growth of BiOCl Nanosheets with Exposed {110} Facets and Photocatalytic Activity of the Hierarchical Nanostructures. *J. Alloys Compd.* **2013**, *549*, 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.075>.

(20) Zhang, L.; Wang, W.; Sun, S.; Jiang, D.; Gao, E. Selective Transport of Electron and Hole among {001} and {110} Facets of BiOCl for Pure Water Splitting. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *162*, 470–474. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.024>.

(21) Wang, X.; Liu, X.; Liu, G.; Zhang, C.; Liu, G.; Xu, S.; Cui, P.; Li, D. Rapid Synthesis of BiOCl Graded Microspheres with Highly Exposed (110) Facets and Oxygen Vacancies at Room Temperature to Enhance Visible Light Photocatalytic Activity. *Catal. Commun.* **2019**, *130* (May), 105769. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105769>.

(22) Xie, J.; Cao, Y.; Jia, D.; Qin, H.; Liang, Z. Room-temperature Solid-State Synthesis of BiOCl Hierarchical Microspheres with Nanoplates. *Catal. Commun.* **2015**, *69*, 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.05.007>.

(23) Zhu, W.; Li, Z.; Zhou, Y.; Yan, X. Deposition of Silver Nanoparticles onto Two Dimensional BiOCl Nanodiscs for Enhanced Visible Light Photocatalytic and Biocidal Activities. *RSC Adv.* **2016**, *6* (69), 64911–64920. <https://doi.org/10.1039/C6RA09964E>.

- (24) Zhang, Z.; Zhou, Y.; Yu, S.; Chen, M.; Wang, F. Ag-BiOCl Nanocomposites Prepared by the Oxygen Vacancy Induced Photodeposition Method with Improved Visible Light Photocatalytic Activity. *Mater. Lett.* **2015**, *150*, 97–100. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.011>.
- (25) Yu, C. L.; Cao, F. F.; Shu, Q.; Bao, Y. L.; Xie, Z. P.; Yu, J. C.; Yang, K. Preparation, Characterization and Photocatalytic Performance of Ag/BiOX (X=Cl, Br, I) Composite Photocatalysts. *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Phys. - Chim. Sin.* **2012**, *28* (3), 647–653. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201201051>.
- (26) Gao, Y.; Wang, L.; Li, Z.; Li, C.; Cao, X.; Zhou, A.; Hu, Q. Microwave-Assisted Synthesis of Flower-like Ag-BiOCl Nanocomposite with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Mater. Lett.* **2014**, *136*, 295–297. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.026>.
- (27) Zhao, S.; Zhang, Y.; Zhou, Y.; Qiu, K.; Zhang, C.; Fang, J.; Sheng, X. Reactable Polyelectrolyte-Assisted Preparation of Flower-like Ag/AgCl/BiOCl Composite with Enhanced Photocatalytic Activity. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2018**, *350*, 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.09.070>.
- (28) Xia, J.; Xu, L.; Zhang, J.; Yin, S.; Li, H.; Xu, H.; Di, J. Improved Visible Light Photocatalytic Properties of Fe/BiOCl Microspheres Synthesized via Self-Doped Reactable Ionic Liquids. *CrystEngComm* **2013**, *15* (46), 10132. <https://doi.org/10.1039/c3ce41555d>.
- (29) Pare, B.; Sarwan, B.; Jonnalagadda, S. B. Photocatalytic Mineralization Study of Malachite Green on the Surface of Mn-Doped BiOCl Activated by Visible Light under Ambient Condition. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *258* (1), 247–253. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.08.040>.
- (30) Li, W. T.; Huang, W. Z.; Zhou, H.; Yin, H. Y.; Zheng, Y. F.; Song, X. C. Synthesis of Zn²⁺ Doped BiOCl Hierarchical Nanostructures and Their Exceptional Visible Light Photocatalytic Properties. *J. Alloys Compd.* **2015**, *638*, 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.103>.
- (31) Weng, S.; Chen, B.; Xie, L.; Zheng, Z.; Liu, P. Facile in Situ Synthesis of a

Bi/BiOCl Nanocomposite with High Photocatalytic Activity. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (9), 3068. <https://doi.org/10.1039/c2ta01004f>.

(32) Cheng, H.; Huang, B.; Dai, Y. Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Applications. *Nanoscale* **2014**, *6* (4), 2009–2026. <https://doi.org/10.1039/c3nr05529a>.

(33) Wang, X.; Ni, Q.; Zeng, D.; Liao, G.; Wen, Y.; Shan, B.; Xie, C.; Zhao, H.; Liu, L.; Andino, J. M.; Li, Y. BiOCl/TiO₂ heterojunction Network with High Energy Facet Exposed for Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Benzene. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (28), 590–598. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.201>.

(34) Wang, K.; Shao, C.; Li, X.; Zhang, X.; Lu, N.; Miao, F.; Liu, Y. Hierarchical Heterostructures of P-Type BiOCl Nanosheets on Electrospun n-Type TiO₂ Nanofibers with Enhanced Photocatalytic Activity. *Catal. Commun.* **2015**, *67*, 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.03.037>.

(35) Sánchez-Rodríguez, D.; Méndez Medrano, M. G.; Remita, H.; Escobar-Barrios, V. Photocatalytic Properties of BiOCl-TiO₂ Composites for Phenol Photodegradation. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6* (2), 1601–1612. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.061>.

(36) Duo, F.; Wang, Y.; Fan, C.; Mao, X.; Zhang, X.; Wang, Y.; Liu, J. Low Temperature One-Step Synthesis of Rutile TiO₂/BiOCl Composites with Enhanced Photocatalytic Activity. *Mater. Charact.* **2015**, *99*, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.11.002>.

(37) Zhang, X.; Guo, T.; Wang, X.; Wang, Y.; Fan, C.; Zhang, H. Facile Composition-Controlled Preparation and Photocatalytic Application of BiOCl/Bi₂O₂CO₃ Nanosheets. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *150–151*, 486–495. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.054>.

(38) Li, Y. F.; Zhang, M.; Guo, D. L.; He, F. X.; Li, Y. Z.; Wang, A. J. Facile Solvothermal Synthesis of BiOCl/ZnO Heterostructures with Enhanced Photocatalytic Activity. *J. Nanomater.* **2014**, *2014* (3), 1–10. <https://doi.org/10.1155/2014/347061>.

- (39) Chang, J. Q.; Zhong, Y.; Hu, C. H.; Luo, J. L.; Wang, P. G. Study on Highly Efficient BiOCl/ZnO p-n Heterojunction: Synthesis, Characterization and Visible-Light-Excited Photocatalytic Activity. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1183*, 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.01.095>.
- (40) Xie, T.; Xu, L.; Liu, C.; Yang, J.; Wang, M. Magnetic Composite BiOCl–SrFe₁₂O₁₉: A Novel p–n Type Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Activity. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (5), 2211–2220. <https://doi.org/10.1039/C3DT52219A>.
- (41) Jiang, S.; Zhou, K.; Shi, Y.; Lo, S.; Xu, H.; Hu, Y.; Gui, Z. In Situ Synthesis of Hierarchical Flower-like Bi₂S₃/BiOCl Composite with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *290*, 313–319. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.074>.
- (42) Zhang, J.; Lv, J.; Dai, K.; Liang, C.; Liu, Q. One-Step Growth of Nanosheet-Assembled BiOCl/BiOBr Microspheres for Highly Efficient Visible Photocatalytic Performance. *Appl. Surf. Sci.* **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.101>.
- (43) Sun, L.; Xiang, L.; Zhao, X.; Jia, C. J.; Yang, J.; Jin, Z.; Cheng, X.; Fan, W. Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity of BiOI/BiOCl Heterojunctions: Key Role of Crystal Facet Combination. *ACS Catal.* **2015**, *5* (6), 3540–3551. <https://doi.org/10.1021/cs501631n>.
- (44) Dong, F.; Sun, Y.; Fu, M.; Wu, Z.; Lee, S. C. Room Temperature Synthesis and Highly Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of Porous BiOI/BiOCl Composites Nanoplates Microflowers. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *219–220*, 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.015>.
- (45) Su, X.; Yang, J.; Yu, X.; Zhu, Y.; Zhang, Y. In Situ Grown Hierarchical 50%BiOCl/BiOI Hollow Flowerlike Microspheres on Reduced Graphene Oxide Nanosheets for Enhanced Visible-Light Photocatalytic Degradation of Rhodamine B. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *433*, 502–512. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.258>.
- (46) Mao, X.; Fan, C.; Wang, Y.; Wang, Y.; Zhang, X. RhB-Sensitized Effect on the Enhancement of Photocatalytic Activity of BiOCl toward Bisphenol-A under

Visible Light Irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *317*, 517–525. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.164>.

(47) Giridhar, M.; Bhojyanaik, H. S.; Vishwanath, R.; Sudhamani, C. N.; Prabakar, M. C.; Kenchappa, R. Preparation of Azo-Dye Sensitized TiO₂ Photocatalyst for Inhibition of E-Coli Bacteria under Visible Light Irradiation. *Mater. Today Proc.* **2017**, *4* (11), 11671–11678. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.081>.

(48) Ye, L.; Deng, K.; Xu, F.; Tian, L.; Peng, T.; Zan, L. Increasing Visible-Light Absorption for Photocatalysis with Black BiOCl. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 82–85. <https://doi.org/10.1039/c1cp22876e>.

(49) Li, Y.; Li, C.; Sun, X.; Zhang, Z.; Peng, Z.; Zhang, J.; Zhao, J. Preparation of Black BiOCl with Visible Light Photocatalytic Activity by Fe Reduction. *Mater. Lett.* **2014**, *116*, 98–100. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.114>.

(50) Sarwan, B.; Pare, B.; Acharya, A. D. The Effect of Oxygen Vacancies on the Photocatalytic Activity of BiOCl Nanocrystals Prepared by Hydrolysis and UV Light Irradiation. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, *25*, 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.09.015>.

(51) Li, H.; Shi, J.; Zhao, K.; Zhang, L. Sustainable Molecular Oxygen Activation with Oxygen Vacancies on the {001} Facets of BiOCl Nanosheets under Solar Light. *Nanoscale* **2014**, *6* (23), 14168–14173. <https://doi.org/10.1039/C4NR04810E>.

(52) Li, Y.; Li, C.; Zhang, Z.; Zhang, Y.; Sun, X.; Si, H.; Zhang, J. Black BiOCl with Disorder Surface Structure Prepared by Fe Reduction and the Enhanced Photocatalytic Activity. *Solid State Sci.* **2014**, *34*, 107–112. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.05.011>.

(53) Wu, S.; Wang, C.; Cui, Y. Controllable Growth of BiOCl Film with High Percentage of Exposed {0 0 1} Facets. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *289*, 266–273. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.148>.

(54) Chang, X.; Gondal, M. A.; Al-Saadi, A. A.; Ali, M. A.; Shen, H.; Zhou, Q.; Zhang, J.; Du, M.; Liu, Y.; Ji, G. Photodegradation of Rhodamine B over Unexcited

Semiconductor Compounds of BiOCl and BiOBr. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *377* (1), 291–298. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.021>.

(55) Shen, K.; Gondal, M. A.; Al-Saadi, A. A.; Li, L.; Chang, X.; Xu, Q. Visible Light-Induced Photodegradation of Rhodamine Dyes over BiOCl, and the Vital Importance of the Frontier Orbital Energy of the Dye Molecules in the Reaction Kinetics. *Res. Chem. Intermed.* **2015**, *41* (5), 2753–2766. <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1384-9>.

(56) Li, F.; Li, Y.; Chai, M.; Li, B.; Hao, Y.; Wang, X.; Liu, R. One-Step Construction of {001} Facet-Exposed BiOCl Hybridized with Al₂O₃ for Enhanced Molecular Oxygen Activation. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (22), 7985–7995. <https://doi.org/10.1039/C6CY01306F>.

(57) Gondal, M. A.; Chang, X. F.; Yamani, Z. H. UV-Light Induced Photocatalytic Decolorization of Rhodamine 6G Molecules over BiOCl from Aqueous Solution. *Chem. Eng. J.* **2010**, *165* (1), 250–257. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.025>.

(58) Zhang, L.; Yuan, X.; Wang, H.; Chen, X.; Wu, Z.; Liu, Y.; Gu, S.; Jiang, Q.; Zeng, G. Facile Preparation of an Ag/AgVO₃/BiOCl Composite and Its Enhanced Photocatalytic Behavior for Methylene Blue Degradation. *RSC Adv.* **2015**, *5* (119), 98184–98193. <https://doi.org/10.1039/C5RA21453J>.

(59) Li, K.; Liang, Y.; Yang, J.; Gao, Q.; Zhu, Y.; Liu, S.; Xu, R.; Wu, X. Controllable Synthesis of {001} Facet Dependent Foursquare BiOCl Nanosheets: A High Efficiency Photocatalyst for Degradation of Methyl Orange. *J. Alloys Compd.* **2017**, *695*, 238–249. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.204>.

(60) Zhang, L.; Zhang, J.; Zhang, W.; Liu, J.; Zhong, H.; Zhao, Y. Photocatalytic Activity of Attapulgite-BiOCl-TiO₂ toward Degradation of Methyl Orange under UV and Visible Light Irradiation. *Mater. Res. Bull.* **2015**, *66*, 109–114. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.02.029>.

(61) Wang, Q.; Hui, J.; Li, J.; Cai, Y.; Yin, S.; Wang, F.; Su, B. Photodegradation of Methyl Orange with PANI-Modified BiOCl Photocatalyst under Visible Light Irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *283*, 577–583.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.149>.

(62) Wang, W.; Huang, F.; Lin, X. XBiOI $-(1-x)$ BiOCl as Efficient Visible-Light-Driven Photocatalysts. *Scr. Mater.* **2007**, *56*, 669–672. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.12.023>.

(63) Zhang, L.; Wang, W.; Jiang, D.; Gao, E.; Sun, S. Photoreduction of CO₂ on BiOCl Nanoplates with the Assistance of Photoinduced Oxygen Vacancies. *Nano Res.* **2015**, *8* (3), 821–831. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0564-2>.

(64) Jin, J.; Wang, Y.; He, T. Preparation of Thickness-Tunable BiOCl Nanosheets with High Photocatalytic Activity for Photoreduction of CO₂. *RSC Adv.* **2015**, *5* (121), 100244–100250. <https://doi.org/10.1039/c5ra21888h>.

(65) Sánchez-Rodríguez, D. “EVALUACIÓN DE OXICLORUROS DE BISMUTO COMO FOTOCATALIZADORES EN LA DEGRADACIÓN DE RODAMINA B Y FENOL,” 2015.

(66) Huang, C.; Hu, J.; Cong, S.; Zhao, Z.; Qiu, X. Hierarchical BiOCl Microflowers with Improved Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity by Fe(III) Modification. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *174–175*, 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.001>.

Capítulo II

Fotocatálisis heterogénea usando BiOCl como catalizador

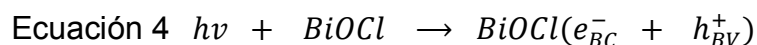
2.1. Fotocatálisis Heterogénea

El proceso de fotocatálisis heterogénea se ha utilizado con frecuencia para el tratamiento de aguas, principalmente para la eliminación de compuestos orgánicos, inorgánicos y algunas bacterias.

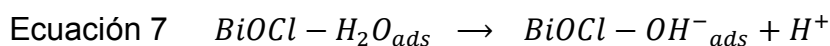
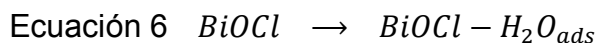
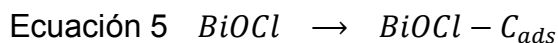
El proceso fotocatalítico implica el uso de un fotocatalizador sólido, el cual es irradiado con energía igual o mayor a su banda prohibida para la generación de especies reactivas y, de esa manera éstas reaccionen con el contaminante. El fotocatalizador modifica la velocidad de la reacción o incluso promueve que ésta ocurra, sin llevar un cambio de las propiedades físico-químicas del mismo, generalmente son sólidos que tienen una estructura de bandas; la banda de valencia (BV), la banda de conducción (BC) y entre ellos la banda prohibida (BP) como se mencionó en el capítulo I.

El proceso fotocatalítico se lleva a cabo en el seno de catalizador, aunque todo el proceso en medio acuoso puede ser explicado en cinco etapas básicas; las cuales se anuncian a continuación:

- 1) **Etapas de Excitación:** Al momento de ser irradiado el fotocatalizador (BiOCl) éste absorbe un fotón con energía igual o mayor a su banda prohibida, generando pares electrón-hueco (e^- / h^+). Posteriormente, el e^- se desplaza de la BV a la BC, originando un hueco con carga positiva (h^+) en la BV como se presenta en la Ecuación 4.

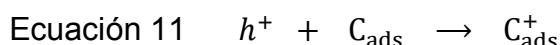
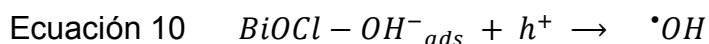
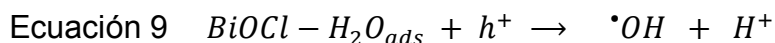


- 2) **Etapa de Adsorción:** En esta etapa los contaminantes (C) o reactivos de interés (H_2O , O_2) son adsorbidos en la superficie del fotocatalizador (Ecuación 5-8).

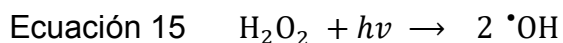
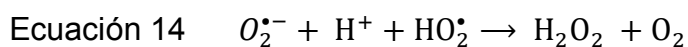
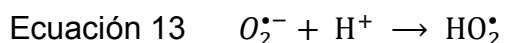
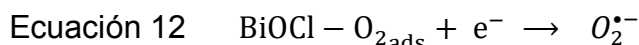


La reacción de la Ecuación 7 puede ocurrir por la disociación del H_2O .

- 3) **Etapa de Reacción:** una vez absorbidos los componentes, se lleva a cabo la reacción, en la cual se procede a la conversión o eliminación del contaminante de interés. El h^+ puede reaccionar con H_2O_{ads} , C_{ads} u OH^-_{ads} (Ec 9-11).

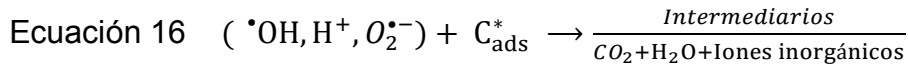


Mientras que los e^- pueden reaccionar con el oxígeno para la generación de los iones superóxidos ($O_2^{\cdot-}$) el cual puede reaccionar directamente con el contaminante o generar peróxido de hidrógeno (Ec. 12-14); quien a su vez puede generar más radicales libres (Ec. 15).

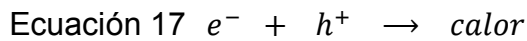


Finalmente los radicales libres generados oxidan a los contaminantes adsorbidos en la superficie del $BiOCl$ y generan productos intermediarios, o en la mayoría de los casos favorecen la mineralización; es decir, la formación

final de CO_2 , vapor de agua e iones inorgánicos, dependiendo de la naturaleza del contaminante (Ec. 16).



- 4) **Recombinación:** En dado caso de no encontrar especies absorbidas, los pares electrón-hueco tienen a recombinarse (Ec. 17) ya sea en el seno o en la superficie del fotocatalizador.



- 5) **Etapa de Desorción:** Finalmente, una vez realizada la reacción en el seno del fotocatalizador, se lleva la desorción del producto o productos finales.

De manera gráfica se presenta el proceso fotocatalítico en la Figura 29.

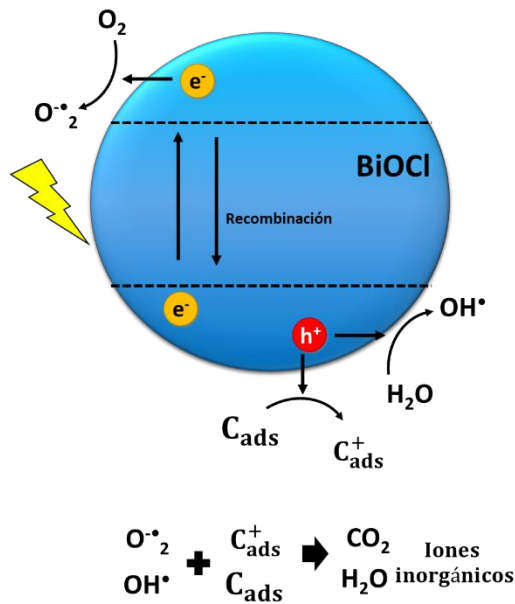


Figura 29. Esquema del proceso fotocatalítico

Desde sus inicios en 1973 hasta la fecha, el uso de la fotocatalisis se ha incrementado de manera importante en el tratamiento de agua y aire con el uso de diversos fotocatalizadores. Aunque, el uso del BiOCl como fotocatalizador, tiene sus inicios en el 2007 y su interés es creciente en los últimos años (Figura 30).

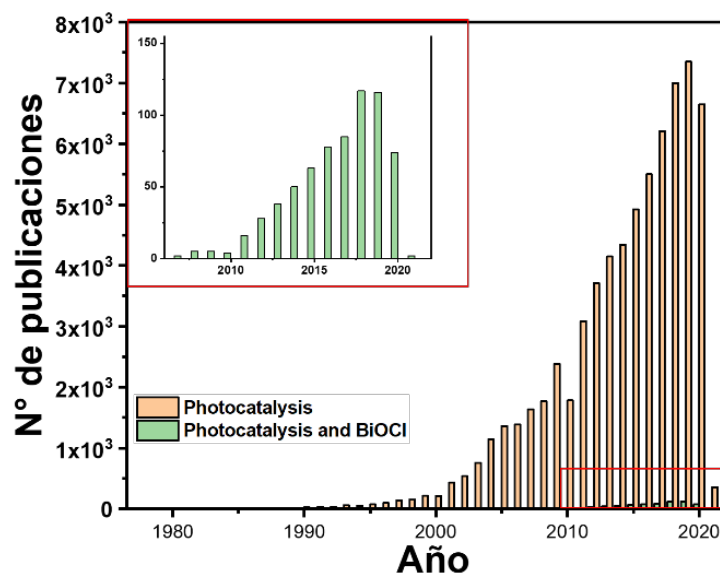


Figura 30. Número de publicaciones de “fotocatálisis” y “fotocatálisis y BiOCl” por Scopus (2019).

Los primeros trabajos reportados evaluaron el desempeño fotocatalítico de BiOCl en la degradación de colorantes; siendo el naranja de metilo el primer contaminante estudiado, posteriormente la rodamina B y hasta el 2012 se utilizó el azul de metileno como contaminante modelo. Chang y col. (2012) fueron los primeros en evaluar el desempeño fotocatalítico de BiOCl en la degradación de azul de metileno bajo irradiación visible ¹. A partir de esa fecha se ha estudiado su degradación con BiOCl puros ²⁻⁴, modificados con Ag ⁵, compuestos a base de carbono ⁶. En cuanto a contaminantes fenólicos como el fenol y bisfenol A, se ha estudiado su fotodegradación de manera reciente. El bisfenol A se evaluó por primera vez con BiOCl en el 2012 utilizando BiOCl y BiOCl-BiOI bajo irradiación visible; obteniendo una mayor remoción con el BiOCl modificado que con el BiOCl puro ⁷. La mayoría de los trabajos relacionados con la degradación de bisfenol A han utilizado BiOCl modificados; por ejemplo con Fe ⁸, Bi ⁹ y compuestos a base de carbono ¹⁰.

En cuanto al fenol, es uno de los compuestos cuya degradación por fotocatalisis presenta mayor dificultad debido a la estabilidad del anillo aromático y su capacidad de estabilizar los radicales libres. Entre los primeros artículos relacionados al desempeño de BiOCl en la degradación de fenol fue el 2010, Cheng y col (2010) quienes evaluaron BiOCl puros con irradiación UV ¹¹ y posterior a eso, muchos trabajos se basan en la degradación evaluando BiOCl modificados, especialmente aquellos con base en la heterounion de BiOCl-TiO₂ ¹²⁻¹⁴.

A continuación, se describirá brevemente algunos de los contaminantes de mayor interés, desde el punto de vista químico, impacto ambiental e impacto en la salud de organismos vivos.

a) Azul de metileno

El azul de metileno, también conocido como cloruro de metiltionina, es un compuesto heterocíclico y pertenece a los compuestos aromáticos sintéticos. La estructura tiene un grupo amino secundario, en la fracción aromática contiene átomos de nitrógeno y azufre, además de grupos dimetilamino unidos a la unidad aromática como se muestra en la Figura 31. Es una molécula plana y con una carga neta positiva, además es un antioxidante que puede reducirse fácilmente en presencia de donadores de electrones, y puede auto-oxidarse donando electrones a otros compuestos, sus propiedades químicas se presentan en la Tabla 15.

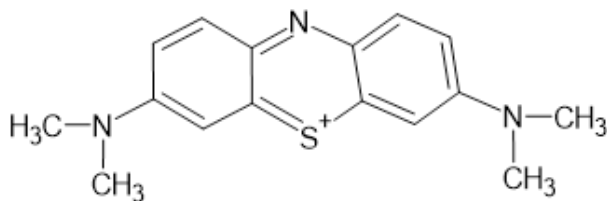


Figura 31. Estructura Química del Azul de Metileno

Tabla 15. Propiedades físico-químicas del azul de metileno.

Propiedades	
Nombre químico	3-amino-7-dimetilamino-2-metilfenazationio cloruro
Formula química	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Estado	Sólido (Polvo)
Aspecto	Color azul-verdoso
Peso molecular (g/mol)	260.48
Punto de fusión (°C)	500
Densidad (g/cm ³)	1.90
Solubilidad en agua (g/L)	40 (20°C)

El azul de metileno es un colorante de amplio uso en la industria para la generación de tintes de cabello, coloración de papel, piel, textiles principalmente. También es de utilidad en el ámbito biológico-médico para la tinción de ciertas partes del cuerpo, células y bacterias. Sin embargo, es un compuesto foto-tóxico debido la producción de oxígeno (O₂) en presencia de UV; por lo cual es considerado como un compuesto carcinógeno exógeno; es decir incrementa la oxidación de ADN.

Los colorantes en general son los primeros contaminantes que se reconocen en las aguas residuales, y por lo tanto fácilmente detectable. En el proceso fotocatalítico, el azul de metileno es el colorante más reportado como contaminante modelo (7,861 artículos encontrados en Scopus), prosiguiendo rodamina B (6312 artículos) y naranja de metilo (5343 artículos). En una búsqueda realizada en Scopus, en octubre de 2019 se registraron alrededor de 46 artículos relacionados exclusivamente en su degradación de azul de metileno utilizando BiOCl como fotocatalizador, abarcando el uso de BiOCl puro y modificado, con fuente de irradiación tanto UV y visible (Figura 32).

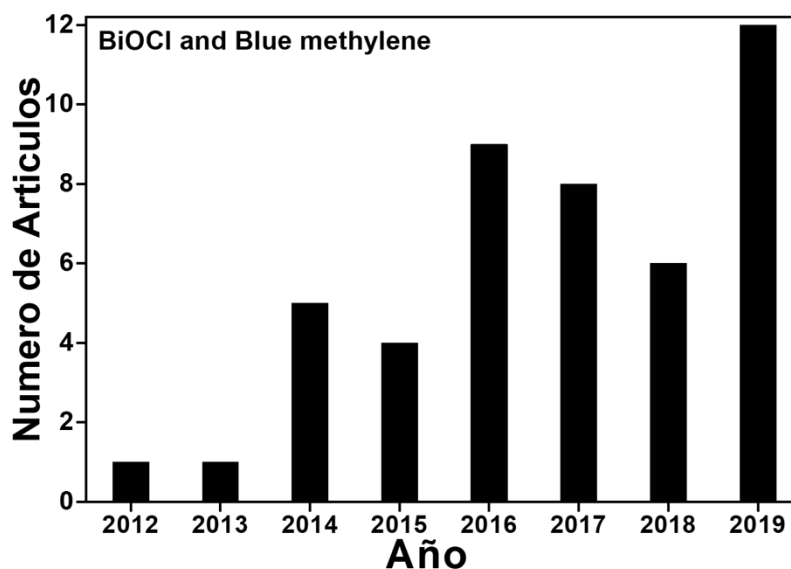


Figura 32. Número de publicaciones en Scopus acerca de la degradación de Azul de metileno con BiOCl.

Bhawna Sarwan et al (2014) proponen una ruta de degradación del azul de metileno utilizando BiOCl como fotocatalizador, en el cual se llega a la mineralización completa del azul de metileno, los autores proponen que el proceso de degradación puede ocurrir por tres formas; por una escisión del enlace CN del grupo sustituyente del heteropoliatómico, por una desulfuración, una escisión del enlace CN de heteropoliaromático o por escisión del enlace C-C del anillo aromático, obteniendo como productos finales CO_2 , H_2O , SO_4^{2-} y NO_3^- como se esquematiza en la Figura 33 ⁴. Los compuestos propuestos como productos intermedios fueron identificados por cromatografía de gases acoplado a espectrofotometría de masas.

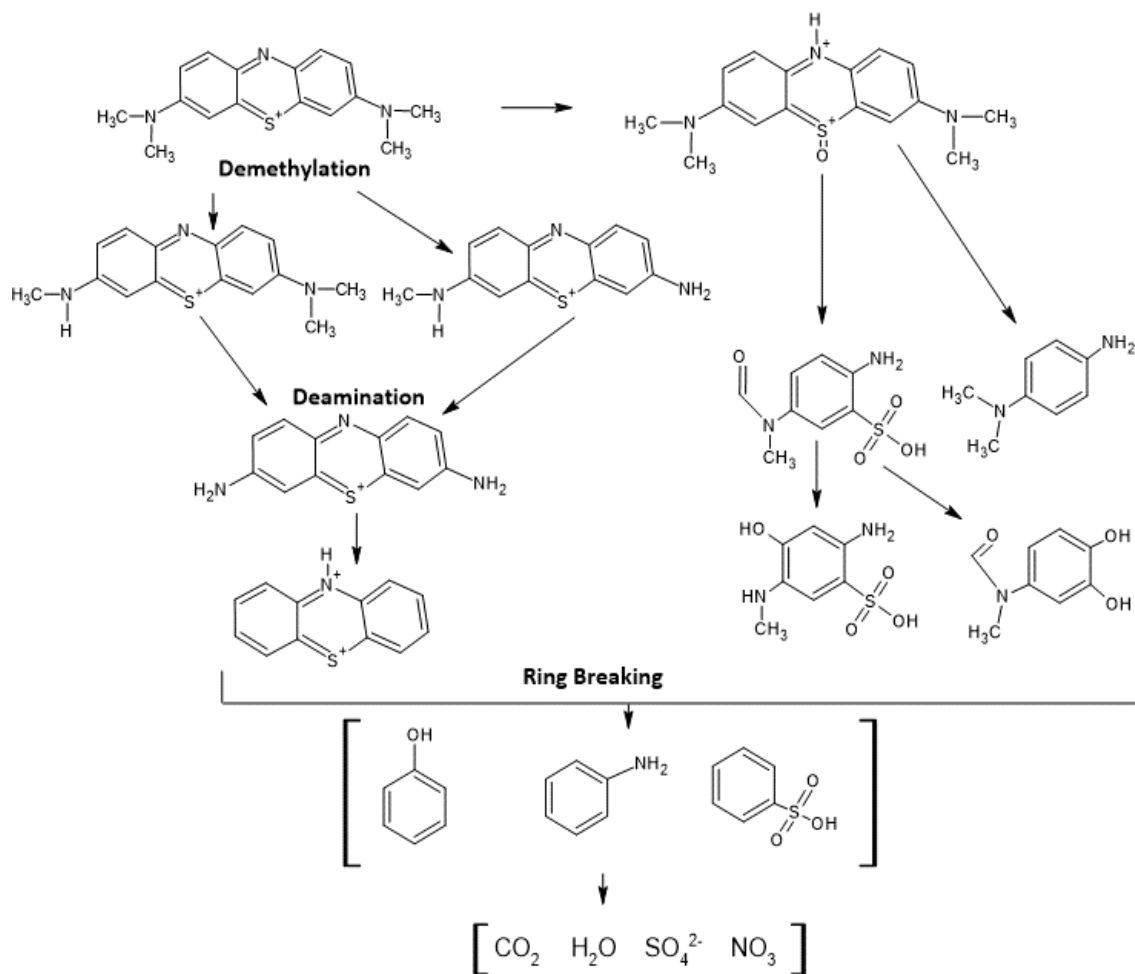


Figura 33. Esquema de posible ruta de degradación del Azul de Metileno ⁴.

b) Fenol

Los fenoles son compuestos constituidos por un grupo hidroxilo (OH) unidos a un anillo aromático de 6 carbonos. El fenol es un monofenol, o fenol primario, ya que el anillo aromático sólo presenta un grupo hidroxilo (OH) como se muestra en la Figura 34. También es conocido como hidroxibenceno, ácido carbólico, ácido fénico, alcohol fénico, y sus propiedades físico-químicas se presentan en la Tabla 16. El fenol se utiliza para la preparación de resinas sintéticas, colorantes, medicamentos, plaguicidas, curtientes sintéticos, sustancias aromáticas, aceites

lubricantes y solventes. También es un compuesto recalcitrante que se ha detectado en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales, por lo tanto, se utiliza como compuesto modelo en los estudios de oxidación fotocatalítica.

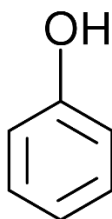


Figura 34. Estructura química del fenol.

Tabla 16. Propiedades físico-químicas del fenol.

Propiedades	
Nombre químico	fenol
Formula química	C ₆ H ₅ OH
Estado	Sólido-líquido
Aspecto	Sólido blanco-líquido rosáceo
Peso molecular (g/mol)	94
Punto de inflamación (°C)	82
Densidad (g/cm ³)	1.057 (47°C)
Solubilidad en agua (g/L)	8.4% en peso

Referente a la degradación de fenol con BiOCl se han encontrado menos de 100 artículos en una búsqueda realizada por Scopus (Figura 35), en su mayoría son de BiOCl modificadas con otros compuestos. Por ejemplo, Ma y col. (2019) quienes modificaron BiOCl con nanotubos de carbono (BiOCl-MWCNTs), en el cual lograron degradar 90% de fenol aproximadamente en 80 min ¹²; dicha degradación fue realizada utilizando radiación UV como fuente de excitación del semiconductor y una concentración inicial de fenol de 20 mgL⁻¹. Duo y col (2015) trabajaron con BiOCl-TiO₂ y una concentración de 20 mgL⁻¹ de fenol; obteniendo una remoción del

93% en 30 min ¹⁴. Sánchez y col. (2018) trabajaron también con BiOCl-TiO₂ y una concentración inicial de fenol de 50mgL⁻¹, obteniendo una degradación de 43% en 6 horas¹³. Ao y col (2016) trabajo con concentración pequeña (5 mgL⁻¹) reportando una remoción del 50% en 30 min ¹⁶.

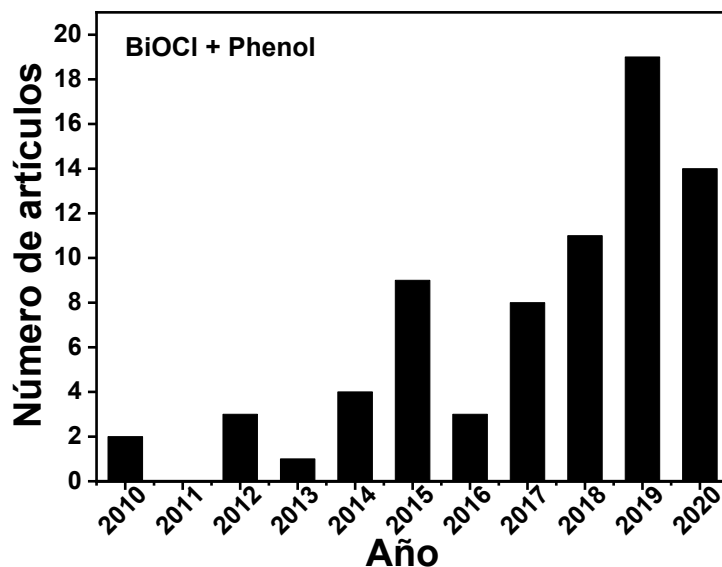


Figura 35. Número de publicaciones en Scopus sobre la degradación de fenol con BiOCl

a) Bisfenol A

El Bisfenol A (BPA) es un compuesto formado por dos fenoles unidos a una cadena de propano (Figura 36), su nombre IUPAC es 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, se encuentra dentro de la clasificación de disruptores endocrinos. Los disruptores endocrinos son sustancias químicas capaces de alterar el equilibrio hormonal y la regulación del desarrollo embrionario y, por tanto, con capacidad de provocar efectos adversos sobre la salud de un organismo o de su progenie.

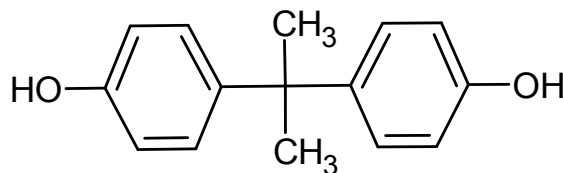


Figura 36. Estructura química del BPA.

El BPA se utiliza principalmente en la fabricación de plásticos de policarbonato y resinas epóxicas. El policarbonato se utiliza en la fabricación de materiales en contacto con alimentos, utensilios de horno y microondas, envases de alimentos, equipos de procesamiento y tuberías de agua. Mientras que las resinas epoxi se usan como revestimiento de protección de diversas latas de alimentos y bebidas. Estos usos provocan la exposición de los consumidores al BPA a través de la alimentación. Respecto al BPA se encuentra escasa información relacionada con su degradación utilizando BiOCl como fotocatalizador (Figura 37).

La mayoría de los trabajos de degradación de BPA con BiOCl se basan en la evaluación de BiOCl modificado con otros elementos químicos como son Boro⁹, Hierro⁸, otros semiconductores ⁷ y con compuestos más complejos como Ag/AgBr ²⁵, NH₂-MIL125(Ti)/BiOCl ²⁷, Bi₁₂O₁₇C₁₂ ²⁸, todos ellos excitados con irradiación UV y visible. Algunos autores han estudiado la degradación del BPA con ayuda de otros compuestos; por ejemplo, Xiaoming y col (2014) evaluaron la degradación de BPA bajo radiación visible utilizando Rh B como agente sensibilizador e isopropanol como agente generador de especies reactivas ¹⁵.

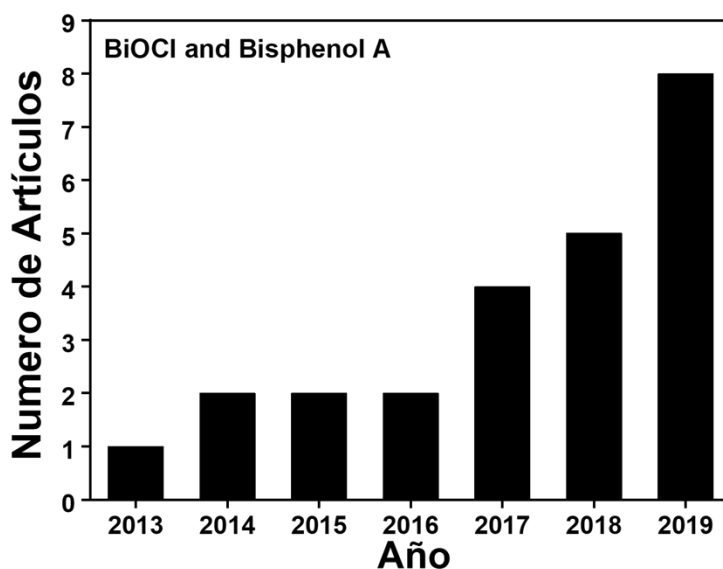


Figura 37. Número de publicaciones en Scopus sobre la degradación de BPA con BiOCl

En el capítulo anterior se describieron las características principales de las muestras de BiOCl. En este capítulo se reporta la evaluación fotocatalítica de los BiOCl sintetizados y del BiOCl comercial, en la degradación de contaminantes como el Azul de metileno, fenol y BPA. Se optaron por dichos contaminantes debido a que, el azul de metileno es un colorante muy usado como colorante modelo debido a que no puede generar un proceso de sensitización en el proceso fotocatalítico. Además de que estos tres compuestos presentan en su estructura química uno o dos anillos aromáticos; y debido a la resonancia que presentan éstos, se dificulta su rompimiento y por lo tanto su degradación.

2.2. Metodología

a) Reactivos

Los contaminantes evaluados en esta etapa fueron BPA ($\approx 99\%$ de pureza), azul de metileno ($\approx 99\%$ de pureza) y fenol ($\approx 99\%$ de pureza) todos de Sigma Aldrich. Además, se utilizó Rh B ($\approx 99\%$ de pureza) e isopropanol, ambos de sigma Aldrich. Todos los reactivos se utilizaron tal y como se recibieron, es decir, sin algún proceso posterior de purificación.

b) Evaluación fotocatalítica de azul de metileno

La evaluación fotocatalítica de los BiOCl se realizó con diferentes concentraciones de azul de metileno (10, 15 y 20. mgL^{-1}) y 1 gL^{-1} de BiOCl. Primeramente, se realizó el estudio de adsorción-desorción de azul de metileno en los BiOCl por un tiempo de 90 min. Una vez determinado el tiempo de equilibrio de adsorción-desorción se prosiguió con las reacciones utilizando radiación UV (365 nm) y una lámpara fluorescente como fuente de radiación en el intervalo de longitud de onda del visible. Se tomaron muestras, a determinados tiempos, y fueron centrifugadas para remover el catalizador, y finalmente las muestras fueron analizadas utilizando un espectrofotómetro UV-vis a una longitud de onda de 640 nm (longitud de onda en el cual adsorbe energía el azul de metileno).

a) Evaluación fotocatalítica de fenol y BPA

En la segunda etapa de evaluación fotocatalítica se realizó la degradación de compuestos orgánicos persistentes como son el fenol y BPA. Se utilizó una concentración inicial de 50 mgL^{-1} de fenol y 10 mgL^{-1} de BPA en un volumen de 50 mL a cada una de las cuales se añadió 1 gL^{-1} de BiOCl. Las soluciones se mantuvieron en agitación en ausencia de luz para mantener el equilibrio de adsorción-desorción entre el catalizador y el contaminante. La actividad fotocatalítica se inició al encender la lámpara (UV 365 nm), se tomaron alícuotas a

diferentes tiempos de reacción, que posteriormente fueron centrifugadas y analizadas por espectroscopia UV-Vis; el fenol presenta una absorbancia a 270 nm, mientras que el BPA absorbe a 275 nm.

2.3. Resultados

a) Degradación de azul de metileno

Antes de iniciar con la actividad fotocatalítica propiamente (irradiación de luz) se realiza el proceso de adsorción-desorción del contaminante; en este caso el azul de metileno en el fotocatalizador (BTEG). Se evaluaron concentraciones de 10, 15 y 20 mgL⁻¹ de azul de metileno utilizando la misma concentración de BTEG (1 gL⁻¹). En la Figura 38-a) se presentan el proceso de adsorción-desorción del colorante en el catalizador; dicho proceso tuvo un tiempo de 90 minutos, observando que se presentó una adsorción de 80, 73 y 57% para las concentraciones de 10, 15 y 20 mgL⁻¹ respectivamente. La adsorción de azul de metileno (10 mgL⁻¹) en BTEG se observó visualmente con la disminución de la intensidad del color con respecto al tiempo de toma de muestra (Figura 38-b).

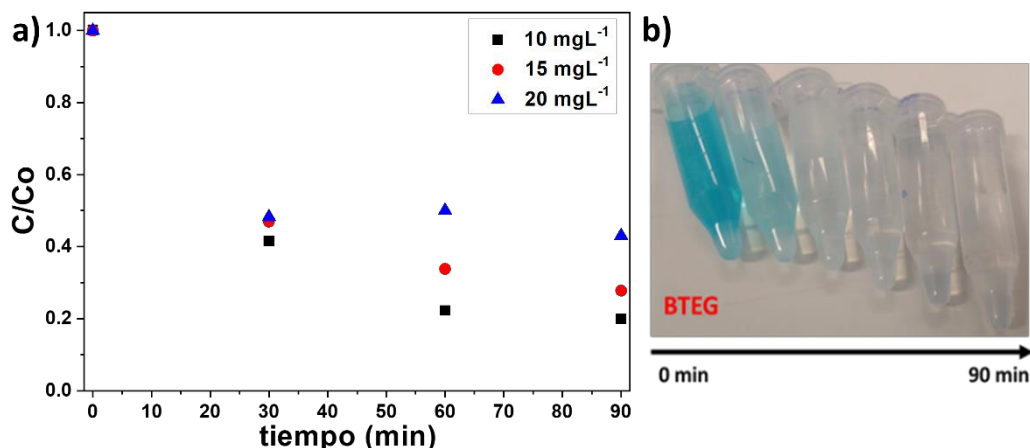


Figura 38. a) Proceso de adsorción-desorción con diferentes concentraciones de azul de metileno. [BTEG]: 1gL⁻¹. b) viales de azul de metileno (10 mgL⁻¹) en diferentes tiempos de adsorción con BTEG

Posterior al proceso de adsorción se continuó con la actividad fotocatalítica para determinar su comportamiento. En la Figura 39, se presenta el perfil de la relación de concentraciones (C/C_0) del proceso fotocatalítico, posterior al proceso de

adsorción, observándose una remoción total del colorante del 95%, 87% y 85% con las concentraciones iniciales de azul de metileno de 10, 15 y 20 mgL⁻¹. Tomando la concentración de azul de metileno en el tiempo 0 a 120 min se observa una degradación fotocatalítica de 62,50 y 75%. Con estos resultados se puede decir que la muestra de BTEG tiene capacidad de adsorción de azul de metileno, y también presenta una alta degradación por el proceso fotocatalítico.

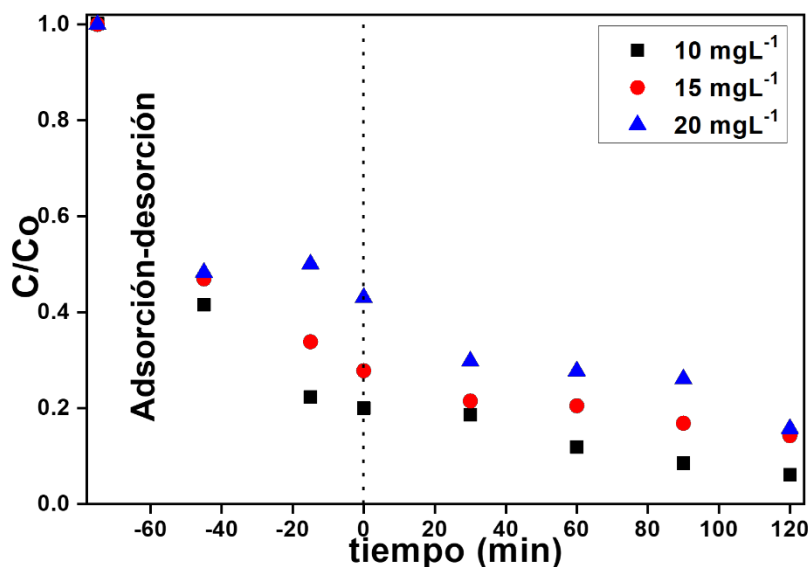


Figura 39. Degradación con diferentes concentraciones de Azul de metileno. [BTEG]: 1gL⁻¹.

Para comparar la capacidad de adsorción del colorante con BTEG y el BiOCl comercial; se realizó el mismo experimento utilizando una concentración inicial de azul de metileno de 10 mgL⁻¹ y 1 gL⁻¹ de P2600. Durante el proceso de adsorción se observó una adsorción del 15% en los primeros minutos, sin embargo, después de los 30 minutos el porcentaje de adsorción se mantiene aproximadamente en el 10% (Figura 40-a), por tal motivo se tomó como tiempo óptimo de adsorción 30 minutos. Continuando con el experimento, se realizó el proceso fotocatalítico de azul de metileno bajo radiación UV y visible. En la Figura 40-b), se observó que se obtiene una adsorción del 3% para ambos experimentos, la mayor degradación de azul de metileno fue bajo radiación UV con una degradación fotocatalítica del 29% en 90 minutos de reacción, mientras que con radiación visible solo se obtuvo una degradación del 10%.

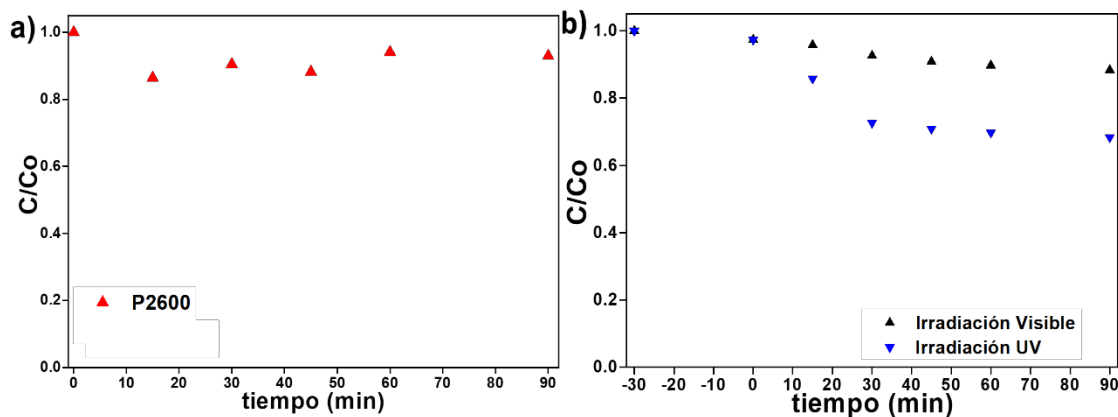


Figura 40. a) Proceso de Adsorción-desorción de azul de metileno. a) Degradación fotocatalítica bajo irradiación visible y UV. [P2600]: 1gL^{-1} , [azul de metileno]: 10mgL^{-1} .

La alta absorción de BTEG puede deberse al área superficial que presenta ($30.5\text{m}^3\text{g}^{-1}$) en comparación con la del P2600 ($2.7\text{m}^3\text{g}^{-1}$), aunado a la hidrofobicidad que tiene el P2600 (ángulo de contacto de 134° en 1 min) que impide su adecuada dispersión en la solución. Entre mayor área superficial presenta un catalizador, mayor es el área de contacto con el azul de metileno, y por lo tanto se esperaría una mayor actividad fotocatalítica.

El P2600 a pesar de ser un material hidrófobo, cuenta con una energía de banda prohibida de 3.25eV , y un área superficial baja, por lo que logró degradar una baja cantidad de colorante con radiación UV. En cuanto a la degradación bajo irradiación visible, debido a su banda prohibida, la excitación con esta radiación es menor dificultando la generación de los pares e^- / h^+ que inician la actividad fotocatalítica.

Comparando los resultados obtenidos con lo reportado en la literatura (Tabla 17) los materiales sintetizados exhiben una mayor actividad fotocatalítica con irradiación visible en comparación con Zhang y col. (2017)¹⁷, mientras que con irradiación UV el porcentaje de remoción obtenido, principalmente con BTEG, es mayor comparado al obtenido por reportado por Tripathi y col. (2016)¹⁸, mientras que la actividad fotocatalítica comparados con lo reportado por otros autores es mayor^{19,20}. Otros trabajos se enfocaron en la degradación de azul de metileno con algunas modificaciones de BiOCl con otros materiales^{5,6,16}, por lo tanto es importante decir que los resultados aquí presentados abren la posibilidad de

ahondar en la estructura y modificación del BiOCl para mejorar su desempeño catalítico.

Tabla 17. Trabajos relacionados a la actividad de BiOCl en la degradación de azul de metileno.

Fotocatalizador	Condiciones	Remoción	Ref
BiOCl	Azul de Metileno: 10 mgL ⁻¹ Vis	≈8% 6h	17
BiOCl–SrFe ₁₂ O ₁₉	Azul de Metileno: 10 mgL ⁻¹ UV	≈87 % 50 min	20
BiOCl	Azul de Metileno: 10 mgL ⁻¹ UV	≈90 % 60 min	2
BiOCl–Ag	Azul de Metileno: 10 mgL ⁻¹ UV	≈86% 300 min	18
BiOCl	Azul de Metileno: 10 mgL ⁻¹ UV	≈96% 60 min	19
P2600	Azul de Metileno: 10 mgL ⁻¹ UV	≈29% 90 min	Este trabajo
BTEG	Azul de Metileno: 10 mgL ⁻¹ UV	≈95% 120 min	

El seguimiento de la degradación de azul de metileno se realizó mediante el uso de un espectro de absorbancia UV-Vis como se había mencionado anteriormente, por lo tanto, no se logró detectar alguna señal asociada a algún producto de degradación del colorante (Figura S2, anexo 1) y poder establecer una posible ruta de degradación.

b) Degradación de Fenol

Prosiguiendo con los contaminantes a evaluar, se realizó la degradación de fenol con BTEG puro, con un tratamiento térmico y modificaciones con Ag y ZnO.

i. Tratamiento térmico

En el capítulo anterior, en las muestras de BTEG se observó la presencia de grupos funcionales (análisis por FTIR) pertenecientes al solvente utilizado en el proceso de síntesis, por lo cual en esta etapa se realizó un tratamiento térmico de las muestras a diferentes temperaturas (250°C, 450°C y 650°C) con el fin de eliminar por completo dichos residuos y evaluar posteriormente su actividad fotocatalítica.

Una vez realizado el tratamiento térmico, se observó un cambio de coloración de las muestras (Figura 41-a), la muestra estándar (80°C) presenta una coloración blanca, la cual se transforma a un color grisáceo cuando se calcina a 250°C; el cual puede ser debido al quemado de residuos de TEG en la muestra de BTEG. Mientras que, con las temperaturas de 450°C y 700°C, la muestra adquirió una coloración amarilla, la cual puede ser un cambio cristalino en BTEG o la transformación de BiOCl a óxido de bismuto.

Evaluando su actividad fotocatalítica con degradación de fenol bajo radiación UV (Figura 41-b) se observa que todas las muestras de BTEG presentan una adsorción menor al 10% durante la etapa de adsorción-desorción (30 min en fase oscura). Las muestras con mayor actividad fotocatalítica fueron los BTEG a 250°C y 700°C con una degradación de fenol del 30% y 27%, respectivamente. La muestra a 80°C y 250 °C llevan una cinética muy similar hasta los 150 min de reacción, donde la muestra a 80°C presenta un proceso de desorción de fenol, obteniendo al final una remoción de 16%; un porcentaje similar a la muestra de BTEG a 450°C. La muestra a 700°C después del tiempo de adsorción, presentó un proceso de desorción en los primeros 90 minutos de reacción y posteriormente empezó la degradación de fenol.

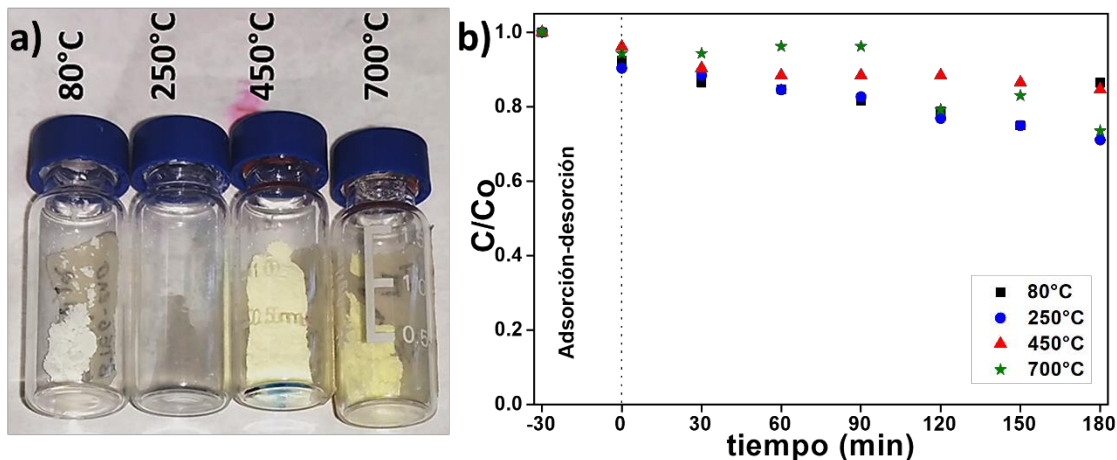


Figura 41. a) Muestras de BTEG con diferentes temperaturas de calcinación. b) Degradación de Fenol con BTEG a diferentes tratamientos térmicos. Irradiación UV, [BTEG]: 1gL⁻¹, [fenol]: 50 mgL⁻¹

Parece que no existe una dependencia entre la temperatura del tratamiento respecto a la actividad fotocatalítica, debido a que con 250°C se obtiene una mayor degradación; sin embargo, aumentando la temperatura (450°C) disminuye dicha actividad e incrementando nuevamente la temperatura (750°C) vuelve a incrementar la actividad fotocatalítica, posiblemente exista un cambio de caras cristalinas expuestas en la superficie con los cambios de temperatura que estén involucrados en el proceso fotocatalítico.

ii. BTEG-ZnO

Se realizó la evaluación de la degradación de fenol con BTEG dopado ZnO; BTEG-ZnO (1:2) y BTEG-ZnO (2:1) nombrados así por la relación de 1:2 y 2:1 (peso/peso) de ambos fotocatalizadores. La evaluación fotocatalítica se realizó nuevamente con radiación UV, la concentración inicial de fenol fue de 50 mgL⁻¹, los resultados obtenidos se presentan a continuación.

En la Figura 42, se observa que BTEG-ZnO (1:2) presentó mayor adsorción de fenol (22%) durante el proceso de adsorción-desorción, mientras que las muestras de BTEG-ZnO (2:1), ZnO y BTEG presentaron una adsorción de fenol menor al 10%.

Al iniciar la reacción fotocatalítica, se observó una baja desorción de fenol con BTEG-ZnO (1:2) y después de los 60 minutos se observó la degradación fotocatalítica de fenol observando su disminución en concentración (17%); sin embargo, dicha disminución fue menor a la obtenida en el proceso de adsorción. El ZnO tuvo la mayor degradación fotocatalítica de fenol (26%) en los 180 min de reacción, prosiguiendo el BTEG-ZnO (1:2) 17 % de degradación del fenol.

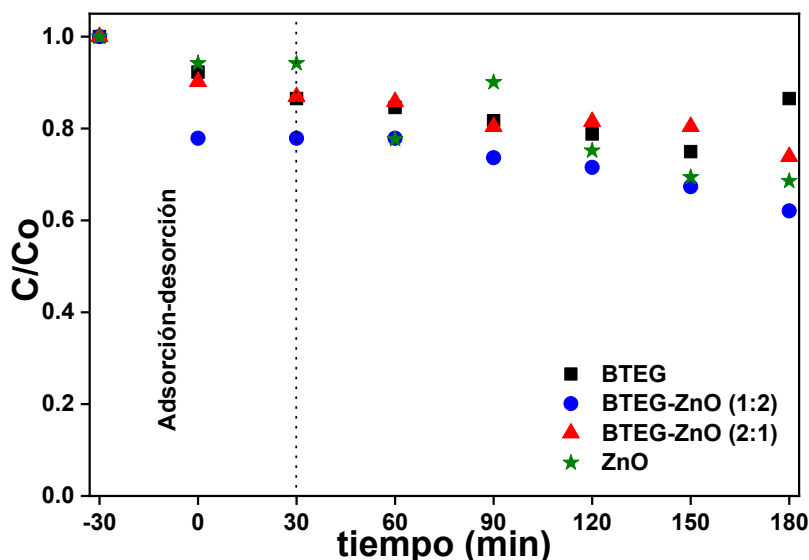


Figura 42. Degradación de fenol con BTEG-ZnO. Irradiación UV, [BTEG-ZnO]: 1gL⁻¹, [Fenol]: 50 mgL⁻¹

Considerando los dos procesos (proceso de adsorción-desorción y de degradación fotocatalítica), la muestra BTEG-ZnO (1:2) tendría la mayor remoción de fenol al final de la reacción (Tabla 18), posteriormente ZnO y BTEG-ZnO (2:1).

Tabla 18. Porcentajes de remoción de Fenol con BTEG-ZnO por el proceso de adsorción y degradación fotocatalítica.

Muestra	Banda Prohibida	% de adsorción	% de degradación	% Total de remoción
BTEG	3.24 eV	8	8	16
BTEG-ZnO (2:1)	3.15 eV	9	17	26
BTEG-ZnO (1:2)	3.10 eV	22	17	39
ZnO	3.0 eV	6	26	32

En los resultados se observó que las muestras modificadas con ZnO presentan un porcentaje similar de degradación de fenol, a pesar de que con mayor cantidad de ZnO se tuvo mayor adsorción del contaminante. Tomando en cuenta sólo el proceso fotocatalítico, el ZnO puro da lugar a la mayor degradación de fenol, sin embargo, la modificación de BTEG-ZnO (1:2) promueve la adsorción del contaminante. En relación a la banda prohibida podría, es probable que el ZnO logre una mayor degradación en comparación con las muestras de BiOCl-ZnO debido a su menor valor de ésta. Además, el tiempo de reacción fue corto y se requeriría experimentos a mayores tiempos para observar una mayor remoción del contaminante, dada la tendencia que muestran los datos de la Figura 44.

En la heretounión de dos semiconductores tipo *p-n* BiOCl-ZnO la energía de fermi del tipo *p* (BiOCl) se encuentra cerca de la banda de valencia (BV), mientras que del tipo *n* (ZnO) se encuentra cerca de la banda de conducción. Cuando se ponen en contacto los niveles de estabilizan en la misma posición y producirán un intercambio de los e^- / h^+ generados durante la excitación lo que favorece la actividad fotocatalítica. Para estas muestras dicha unión mejora la actividad fotocatalítica en comparación del BiOCl, sin embargo, puede que también promueva la recombinación de los e^- / h^+ entre ambos fotocatalizadores que genere una actividad fotocatalítica menor que el ZnO (Figura 43). La obtención de la banda de valencia y de la banda de conducción de ambos semiconductores se presenta en el Anexo 1.

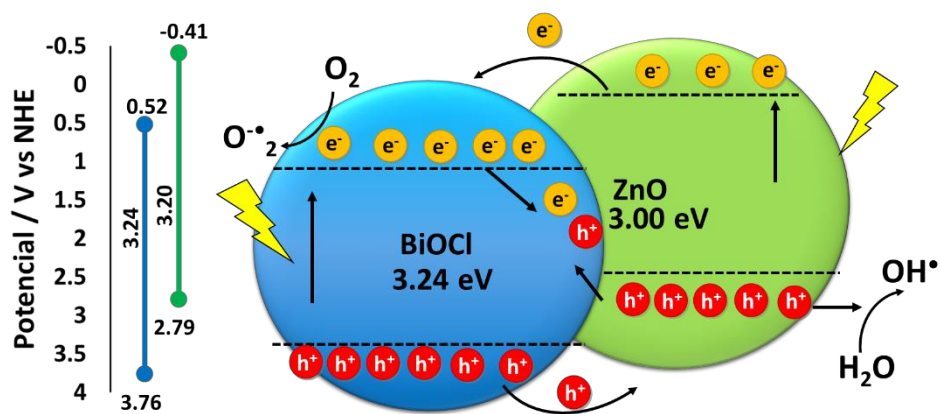


Figura 43.- Heterounión *n-p* (BiOCl-ZnO)

iii. BTEG-Ag

Referente a la evaluación de las muestras de BTEG dopadas con Ag, la Figura 44 y Tabla 19 se muestra que la muestra con mayor dopaje de Ag (BTEG-10Ag) presenta una mayor adsorción de fenol en la fase oscura (17%), prosiguiendo el BTEG puro con una adsorción de 8% de fenol, las otras muestras con Ag (BTEG-01Ag y BTEG-05Ag) presentaron una adsorción menor al 5% de fenol. Referente a la actividad fotocatalítica, BTEG-05Ag presentó una remoción de 40% de fenol los primeros 30 minutos, prosiguiendo con una desorción del 10% en los 30 minutos posteriores y finalmente una degradación total de 39%. Con BTEG puro se obtuvo una tendencia lineal en la remoción de fenol hasta los 150 minutos de reacción, no obstante, en los últimos minutos de reacción se observó un incremento en la medición de fenol en la solución; una posible desorción del fotocatalizador, alcanzando a tener una degradación total de fenol de 16%.

Para BTEG-01Ag después de obtener una baja adsorción, obtuvo una degradación de 14% de fenol por el proceso fotocatalítico. Finalmente, con BTEG-10 Ag, a pesar que presentó una mayor adsorción de fenol al inicio, solo obtuvo una remoción de 8% durante el proceso fotocatalítico.

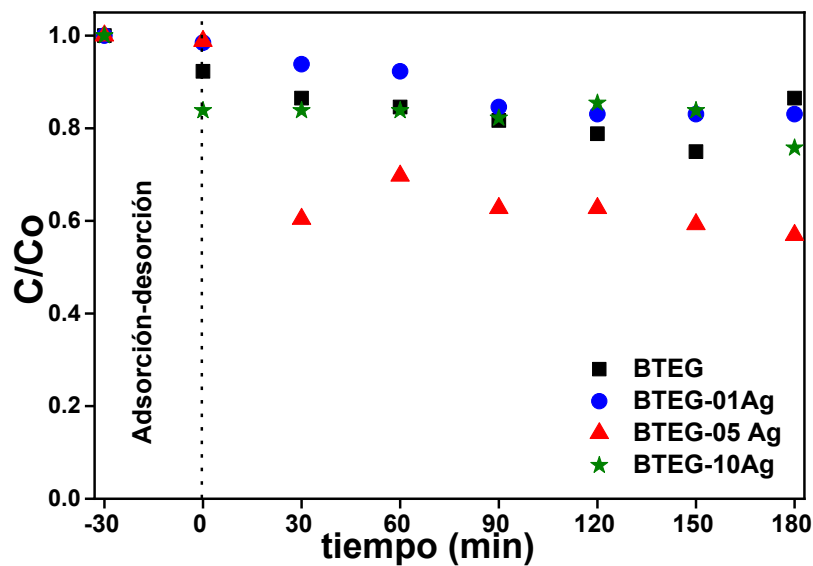


Figura 44. Degradación de fenol con BTEG-Ag. Irradiación UV, [BTEG-Ag]: 1gL^{-1} , [Fenol]: 50mgL^{-1} .

Tabla 19. Porcentajes de remoción de Fenol con BTEG-Ag por el proceso de adsorción y degradación fotocatalítica.

Muestra	Banda Prohibida	% de adsorción	% de degradación	% Total de remoción
BTEG	3.24 eV	8	8	16
BTEG-01Ag	3.25 eV	3	14	17
BTEG-05Ag	3.15 eV	3	39	42
BTEG-10Ag	3.10 eV	17	8	25

Cuando un metal, en este caso Ag, hace contacto con un semiconductor (BiOCl), ambos niveles de Fermi se alinean, esta modificación puede mejorar la separación de los e^- / h^+ actuando como trampas de electrones, sin embargo, en este trabajo se observó que un aumento excesivo de Ag (10%) funcionan como sitios de recombinación de los e^- / h^+ y por lo tanto disminuya la actividad fotocatalítica. Si bien el BTEG-10Ag presentó una menor energía de banda prohibida la actividad fotocatalítica no fue la mejor. Mientras que BTEG-05Ag presentó una banda prohibida mayor que BTEG-10Ag pero menor que BTEG puro y fue la muestra que obtuvo una mejor actividad fotocatalítica.

En las muestras de BTEG con la presencia de Ag/AgCl/Bi puede ocurrir que todos los componentes sean activados por irradiación UV y generen e^- que son enviados a la banda de conducción del fotocatalizador para llevar a cabo las reacciones de degradación (Figura 45). Sin embargo, cuando se tiene un exceso de Ag/AgCl/Bi en lugar de actuar como transportadores de e^- , actúan como sitios de recombinación de los e^- con los h^+ (Flechas blancas) que hace que la actividad fotocatalítica disminuya.

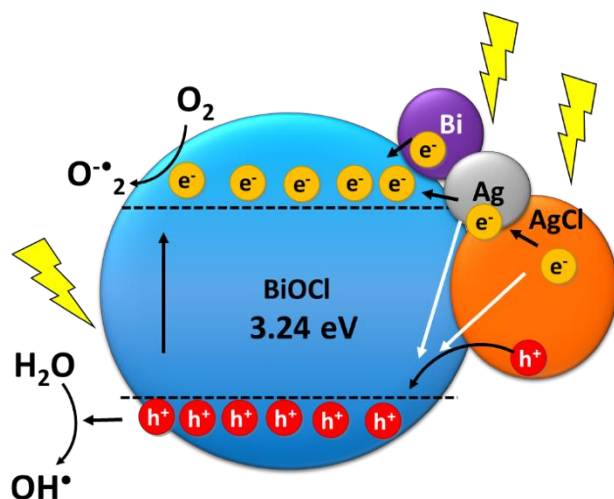


Figura 45. Esquema de la activación de las muestras de BTEG-Ag

Finalmente, en la Figura 46, se resume el porcentaje de remoción de fenol en cada uno de los BTEG evaluados, siendo el BTEG-5%Ag quien presentó una mayor actividad fotocatalítica (39%), prosiguiendo el ZnO con 26%. Si bien el BTEG-ZnO (1:2) consiguió una remoción total de fenol del 39%; en su mayoría fue debido al proceso de adsorción (22%) previo a la actividad fotocatalítica.

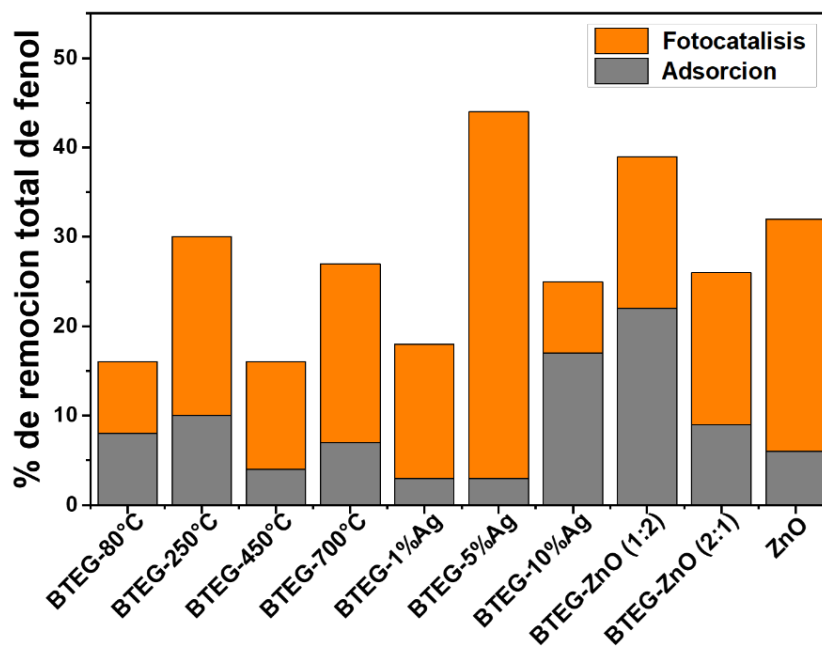


Figura 46. Porcentaje de remoción total de fenol con diferentes muestras de BTEG y sus modificaciones.

Los resultados obtenidos en este trabajo son comparables con los resultados reportados en la literatura (Tabla 20), utilizando la misma concentración de fenol inicial (50 mgL^{-1}), pero con otros catalizadores; principalmente con TiO_2 modificado con tierras raras (Er) y con nitrógeno (N). Para el caso de BiOCl se han evaluado concentraciones menores de fenol ($< 20 \text{ mgL}^{-1}$), por ejemplo, Yu y col. (2019) obtuvieron una remoción del 50% utilizando BiOCl puro y un 98% con Bi-BiOCl en 100 minutos de radiación (UV) y 20 mgL^{-1} de fenol⁹, y Ma y col. (2019) obtuvieron una degradación mayor al 80% en 80 min utilizando nanotubos de carbono decorados con BiOCl (MWCNTs-BiOCl). En un trabajo anterior, se evaluó la actividad fotocatalítica P2600- TiO_2 utilizando irradiación visible y con la misma concentración de fenol (50 mgL^{-1}), obteniendo una remoción de 22% de fenol a los 180 minutos de reacción¹³, prácticamente un porcentaje medio de las muestras analizadas ahora con luz UV.

Tabla 20. Trabajos relacionados con la degradación fotocatalítica de fenol

Fot	Condiciones	Remoción	Ref
$\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{TiO}_2$		$\approx 46\%$ 180 min	21
N- TiO_2	Fenol: 50 mgL^{-1}	30-68%	22
N- TiO_2	UV	$\approx 55\%$ 180 min	23
BTEG-5Ag		45 % 180 min	En este Trabajo
BiOCl- TiO_2	Fenol: 50 mgL^{-1} Vis	$\approx 22\%$ 6h	13
BiOCl		$\approx 40\%$	24
$\text{SiO}_2/\text{BiOCl}$	Fenol: 20 mgL^{-1}	$\approx 80\%$ 60 min	
BiOCl	UV	50%	9
Bi-BiOCl		98% 100 min	
MWCNTs-BiOCl		80%	12

Finalmente se logró observar que la muestra de BTEG tanto pura como modificada presenta una degradación de fenol menor del 50% utilizando fuente de irradiación

UV, por lo cual, disminuye la perspectiva que con irradiación visible pueda mejorar la actividad fotocatalítica.

c) Degradación de BPA

En la degradación de BPA se evaluaron las tres muestras de BiOCl sintetizados, P2600; así como las modificaciones de P2600 con Ag y TiO₂. En esta etapa, todos los experimentos se realizaron bajo radiación UV (354nm) en un volumen de 50 mL con una concentración inicial de BPA de 10mgL⁻¹ y 1 gL⁻¹ de BiOCl.

Los primero BiOCl evaluados fueron BTEG, BPEG200 y BPEG400 (Figura 47). En la etapa de adsorción-desorción (30 min) se observó la adsorción de BPA del 12%, 14% y 17% con BTEG, BPEG200 y BPEG400, respectivamente. Al final de la reacción fotocatalítica el BPEG400 presentó la mayor actividad fotocatalítica con una remoción del 46% de BPA, seguido del BPEG200 con 24% de remoción y finalmente el BTEG con una remoción del 12% aproximadamente. Con BPEG200 se observó que después de los 90 min de reacción la concentración de BPA empieza a incrementar dando como resultado a los 180 min de reacción una remoción de 24%.

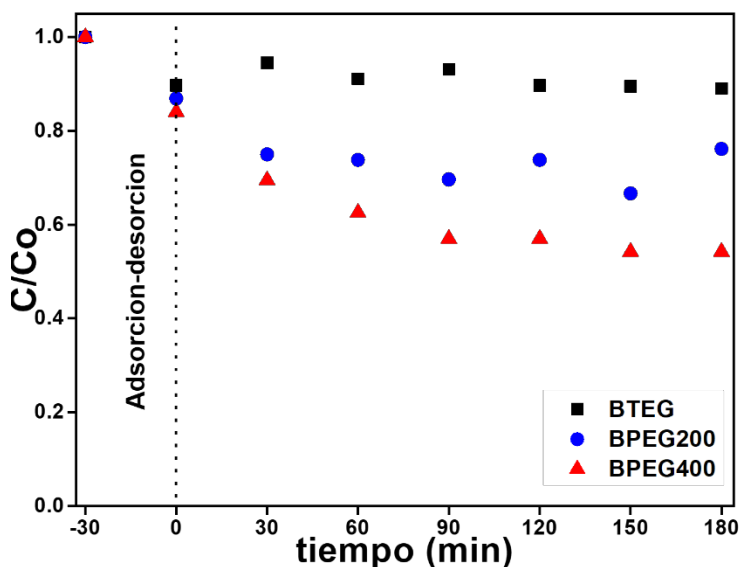


Figura 47. Degradación de BPA con las diferentes muestras de BiOCl. Irradiación UV, [BiOCl]: 1gL⁻¹, [BPA]: 10 mgL⁻¹

A pesar de ser el mismo compuesto, la actividad fotocatalítica que presentaron fue totalmente diferente, esto podría atribuirse a la diferencia en el área superficial de cada uno de ellos (Tabla 21). Siendo BPEG400 el BiOCl con mayor área superficial lo cual beneficia su actividad fotocatalítica como se presentó en la Figura 47, por el contrario, BTEG presenta un área similar al BPEG200, aunque su actividad fotocatalítica no fue similar en ambos BiOCl.

Tabla 21. Propiedades de las muestras de BiOCl sintetizadas.

Muestra	Banda prohibida (eV)	Área superficial (m ² /g)	% de degradación de BPA
BTEG	3.24	30.5	12
BPEG200	3.24	30.0	24
BPEG400	3.22	45.4	46

El BTEG fue el BiOCl sintetizado que presentó una baja actividad fotocatalítica, por esa razón, se realizaron dos experimentos extras para observar si existía alguna mejora en ello. Estos experimentos fueron con 1) la adición de isopropanol (IPA) como fuente de radicales OH, y 2) la adición de Rh B como agente sensibilizador. Las condiciones de experimentación con la Rh B fueron con base en el trabajo reportado por Mao y Col. (2014) ¹⁵. En la Figura 48-a), se observa que la adición de IPA no genera una mejora en la actividad fotocatalítica y posiblemente los radicales •OH no participen como especies reactivas en el proceso fotocatalítico; en cambio con la adición de Rh B se observó una adsorción del 75% en los 30 minutos de adsorción-desorción y solo un 44% de degradación en etapa fotocatalítica, obteniendo al final una remoción del 90% aproximadamente.

Se graficaron los espectros de adsorción de Rh B y BPA durante todo el experimento para observar el comportamiento de ambos compuestos. En la Figura 48-b) se observa la eliminación por completo de la señal de RhB (550nm) en los 30 min de adsorción; así como la disminución de la señal de BPA (270 nm) y posterior a la adsorción, se observa una disminución muy baja del BPA.

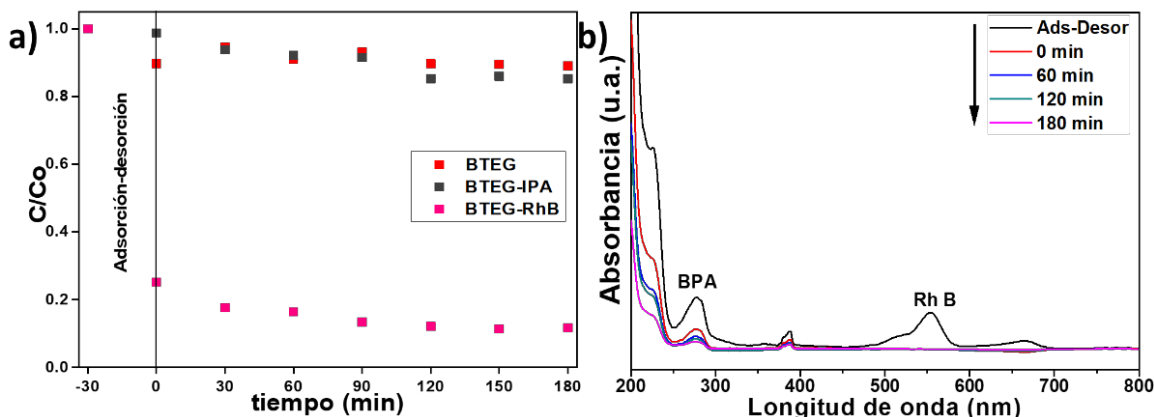


Figura 48. a) Degradación de BPA utilizando BTEG con aditivos. Irradiación UV. b) Espectros de Absorbancia UV-VIS de la degradación de BPA con RhB. [BTEG]: 1gL^{-1} , [BPA]: 10mgL^{-1} .

Con estos resultados se podría concluir que existe una interacción entre Rh B y BPA en la solución; donde los OH presentes en el BPA presentan una afinidad por el grupo éter (-O-) y/o el grupo amino (NH_2) de Rh B como se propone en la Figura 49, y una vez unidos ambos compuestos pueden ser adsorbidos por el BTEG y quede retenida en el filtro previo al análisis. Este proceso se observó con un cambio de coloración del BTEG de blanco a rosa durante el experimento.

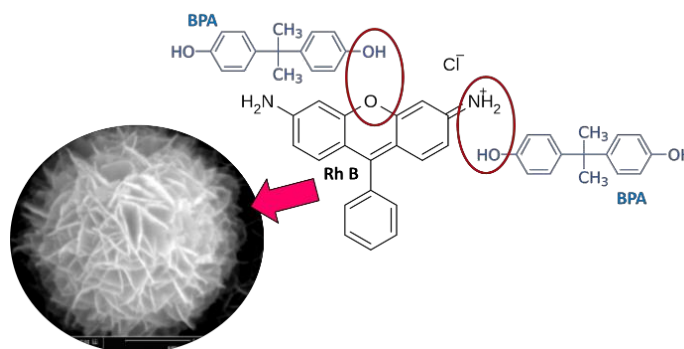


Figura 49. Esquema de Posible interacción de Rh B y BPA.

Esto resulta similar a los resultados obtenidos por Mao y col. (2014) quienes muestran una disminución de Rh B (90% aproximadamente) en el BiOCl durante la etapa de adsorción; el cual fue observado con el cambio de coloración del BiOCl (blanco a rosa). No obstante, los resultados de adsorción y degradación son completamente diferentes, esto debido a las condiciones experimentales. Con

estos resultados se podría concluir que al igual que con azul de metileno el BTEG por sí solo no presenta una actividad fotocatalítica significativa para la degradación de contaminantes.

Los experimentos mostrados anteriormente fueron con BiOCl sintetizado (BTEG), ahora bien, con el BiOCl comercial (P2600) y su modificación con Ag (P2600-Ag) y TiO_2 (P2600- TiO_2) se realizó la evaluación fotocatalítica. En la Figura 50, se presentan los resultados con P2600-Ag, observando una adsorción no mayor del 10% durante el proceso de adsorción-desorción. Además, se observó una nula degradación de BPA con el P2600 puro, esto puede deberse a la alta hidrofobicidad que presenta el material e impide un mejor contacto entre el BiOCl y el contaminante. En cuanto a las muestras modificadas se observó que con 0.1% y 0.5% de Ag se presenta una degradación de 24% y 23% respectivamente, sin embargo, un aumento de Ag (2.0%) la actividad fotocatalítica disminuye. Al final del experimento la disminución de PBA (proceso de adsorción-desorción y actividad fotocatalítica) se obtuvo una disminución de 34%, 27% y 17% con P2600-0.1Ag, P2600-0.5Ag y P2600-2.0Ag respectivamente (Tabla 22).

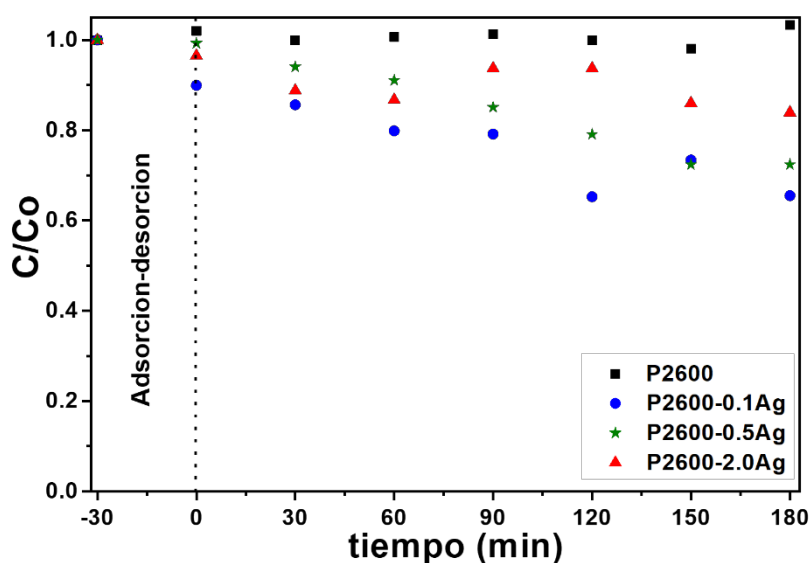


Figura 50. Degradación de BPA utilizando P2600 modificado con Ag. Irradiación UV, $[\text{P2600-Ag}]$: 1gL^{-1} , $[\text{BPA}]$: 10mgL^{-1}

Tabla 22. Porcentajes de remoción de BPA con P2600 por el proceso de adsorción y degradación fotocatalítica.

Muestra	Banda Prohibida	% de adsorción	% de degradación	% Total de remoción
P2600	3.25 eV	0	0	0
P2600-0.1Ag	2.90 eV	10	24	34
P2600-0.5Ag	2.80 eV	4	23	27
P2600-2.0Ag	2.70 eV	2	15	17

El incremento de Ag en las muestras ayuda a disminuir la banda prohibida de éstas y mejorar la separación de los pares e^- / h^+ fotogenerados, sin embargo, una desventaja que puede presentar una banda prohibida reducida es la recombinación, ya que ésta nulifica la actividad catalítica al no existir el par e^- / h^+ . Lo cual podría estar sucediendo en las muestras con Ag, aunado la presencia de Ag en dos estados de oxidación (identificados en los análisis de XRD) Ag^0 y Ag^+ , pueden estar actuando como sitios de recombinación, y por lo tanto presentar una baja actividad fotocatalítica como se observó principalmente con P2600-5.0Ag (Figura 51).

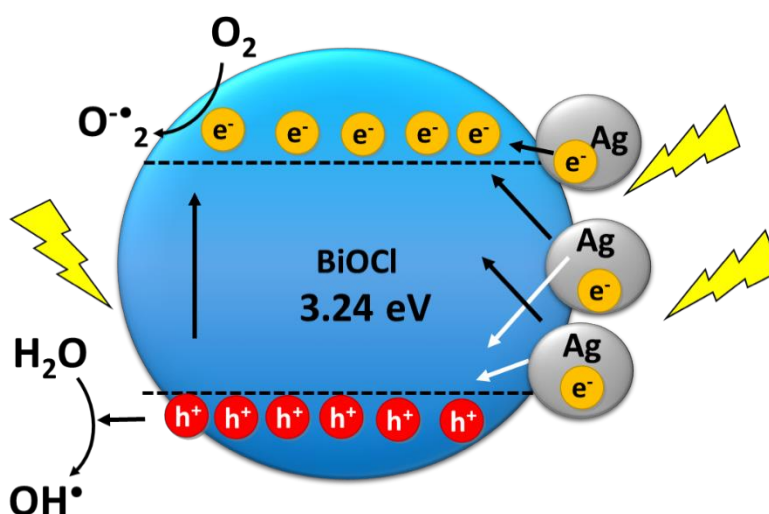


Figura 51. Esquema de la Interacción de las nanopartículas de Ag con P2600.

En cambio, cuando se modificó con TiO_2 la actividad fotocatalítica mejoró sustancialmente (Figura 52), especialmente en las muestras P2600-TiO_2 (1:3) y P2600-TiO_2 (1:1) que obtuvieron una remoción final de BPA del 91 % y 94% respectivamente, a los 180 minutos de reacción; mientras que con P2600-TiO_2 (3:1) se obtuvo la remoción del 77% de BPA, dichas muestras de P2600-TiO_2 presentan una baja adsorción, siendo el proceso fotocatalítico quien domine en la degradación del contaminante (Tabla 23).

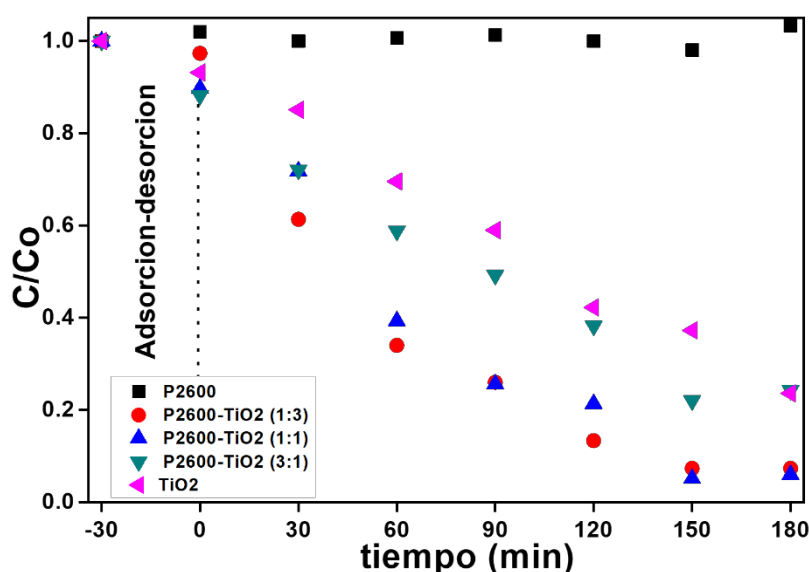


Figura 52. Degradación de BPA utilizando P2600 modificado con TiO_2 . Irradiación UV, $[\text{P2600-TiO}_2]: 1\text{gL}^{-1}$, $[\text{BPA}]: 10\text{mgL}^{-1}$.

Tabla 23. Porcentajes de remoción de BPA con P2600-TiO_2 por el proceso de adsorción y degradación fotocatalítica.

Muestra	Banda Prohibida	BPA adsorbido, %	% de degradación	% Total de remoción
P2600	3.25 eV	0	0	0
P2600-TiO ₂ (3:1)	3.0 eV	12	65	77
P2600-TiO ₂ (1:1)	2.80 eV	11	83	94
P2600-TiO ₂ (1:3)	2.90 eV	3	88	91
TiO ₂	3.20 eV	7	70	77

Con estas muestras de BiOCl-TiO₂ parece que existe una correlación inversa entre la cantidad de BPA adsorbido en el fotocatalizador y la actividad fotocatalítica, ya que P2600-TiO₂ (1:3) presentó una menor adsorción y, a su vez, una mayor actividad fotocatalítica, mientras que la muestra P2600-TiO₂ (1:1) adsorbe mayor cantidad de BPA de forma inicial y el porcentaje de fotodegradación es menor; a pesar de tener menor valor de la banda prohibida. De tal forma que pareciera que la cantidad adsorbida de BPA tiene mayor relevancia que el valor de banda prohibida para el caso del dopado con TiO₂, que podría asociarse con una lenta inactivación del fotocatalizador con la adsorción del contaminante, o desorción de los subproductos que se encuentren ocupando sitios activos. Sin embargo, es difícil corroborar qué podría estar pasando en el seno del fotocatalizador. La disminución de la banda prohibida pudo mejorar la actividad fotocatalítica de las muestras, caso contrario a las muestras con Ag.

En las muestras modificadas con TiO₂, se observó que conforme se incrementó la concentración de TiO₂ en las muestras se incrementó la actividad fotocatalítica, además de disminuir la energía de banda prohibida en la hetero-unión que permite; además de su activación, el movimiento más eficiente de los pares e⁻/h⁺ en ambos fotocatalizadores. El mecanismo en la hetero-unión se explica por el equilibrio que alcanzan los niveles de Fermi de los dos fotocatalizadores; uno tipo *p* (BiOCl) y uno tipo *n* (TiO₂), comportándose de manera muy diferente a como lo hacen individualmente. Dicha unión permite el flujo de los electrones y huecos de tal manera que existe una disponibilidad uniforme en todo el fotocatalizador y pueden degradar al contaminante más fácilmente como se esquematiza en la Figura 53. La determinación de la banda de valencia y de la banda de conducción de ambos semiconductores se presenta en el Anexo 1.

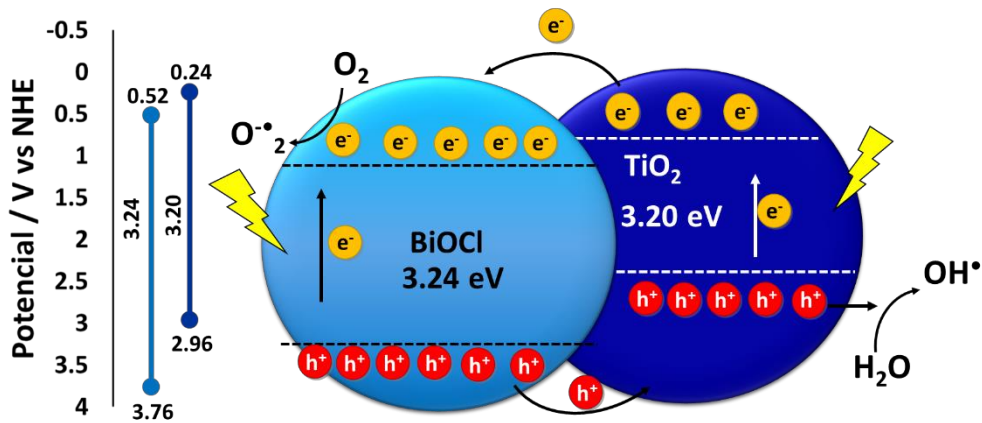


Figura 53. Esquema de la activación de BiOCl-TiO₂.

En resumen, todos los BiOCl evaluados con BPA se presentan en la Figura 54, donde se observó que de los BiOCl puros, el BPEG400 presentó una mayor actividad fotocatalítica, mientras que BTEG solo presentó un proceso de adsorción. La muestra de BTEG con el colorante (BTEG-RhB) obtuvieron una remoción de 90%, sin embargo, la mayor remoción se produjo por el proceso de adsorción. Para las muestras modificadas, se obtuvo una mayor actividad fotocatalítica con las muestras de P2600 dopadas con TiO₂, mientras que con Ag conforme incrementó la cantidad de Ag la adsorción y la actividad fotocatalítica disminuyó.

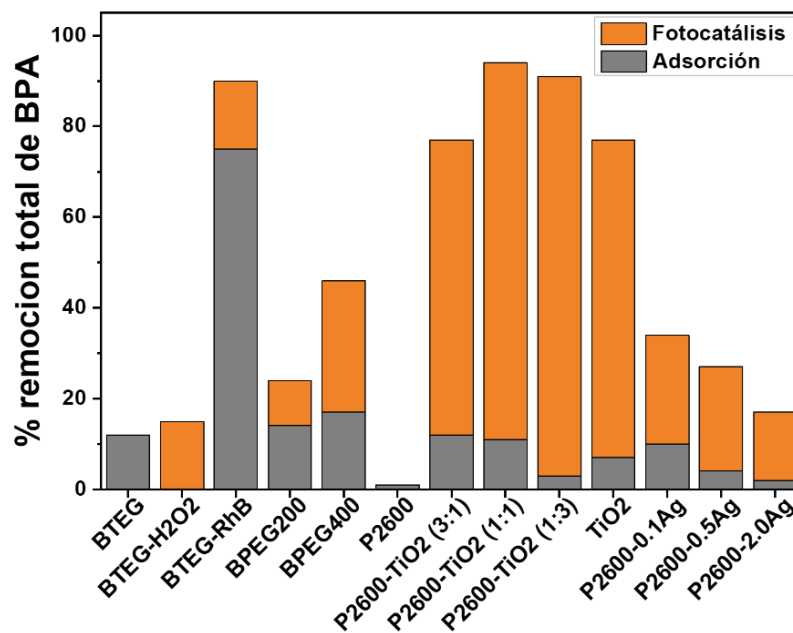


Figura 54. Porcentaje de remoción de BPA con diferentes muestras de BiOCl.

Comparando la degradación de BPA con BiOCl con lo reportado en la literatura, se obtiene una mejor actividad fotocatalítica; principalmente con BiOCl-TiO₂, que otros BiOCl tanto puros como modificados, ver la Tabla 24.

Tabla 24. Trabajos relacionados con la degradación fotocatalítica de bisfenol A

Fot	Condiciones	Remoción	Ref
BiOCl/Ag/AgBr		90% 180 min	25
BiOCl		≈70 % 30 min	26
BiOCl		≈42 %	
NH ₂ - MIL125(Ti)/BiOCl	BPA: 10 mgL ⁻¹ UV	≈73 % 180 min	27
BiOCl/Bi ₁₂ O ₁₇ C ₁₂		73% 4h	28
TiO ₂ /MoS ₂ /OGR		62% 300 min	29
BiOCl- TiO ₂		94% 180 min	En este trabajo

2.4. Conclusiones del Capítulo II

En este segundo capítulo se evaluó únicamente la actividad fotocatalítica de los BiOCl en la degradación de diferentes contaminantes presentando como conclusiones las siguientes:

El BTEG puro presenta un proceso de adsorción de colorantes eficaz, aunque su actividad fotocatalítica se inactiva debido a un posible recubrimiento de la superficie del fotocatalizador que inhibe la absorción de energía para generar los pares e^- / h^+ . Sin embargo, con los compuestos orgánicos utilizados como contaminantes modelos, la degradación tampoco fue muy alta; presentando una remoción del 12% y 17% para PBA y fenol respectivamente bajo irradiación UV. Con dichos resultados se puede concluir que el BTEG puro no puede ser un buen fotocatalizador para dichos compuestos.

Durante la caracterización del BTEG en el capítulo I se observó la presencia en baja cantidad del solvente (TEG) utilizado en la síntesis, por lo cual se realizó un tratamiento térmico a BTEG a diferentes temperaturas y evaluadas fotocatalíticamente en la degradación de fenol. Las muestras expuestas a 250 y 700°C obtuvieron una remoción de 30 y 27% de fenol respectivamente, aproximadamente el doble en comparación con el BTEG sin tratamiento térmico, sin embargo, con una temperatura intermedia (450°C) la remoción de fenol fue muy similar a BTEG sin tratamiento. Dicho perfil de degradación puede ser por un arreglo de la celda cristalina del material o alguna modificación en la misma cuando se va incrementando la temperatura de calcinación, lo cual requiere un estudio interesante a seguir estudiando.

Por otro lado, la modificación de BTEG con Ag y ZnO incrementaron el porcentaje de adsorción de fenol en las muestras; como se observó con BTEG-10Ag y BTEG-ZnO (2:1) quienes obtuvieron una adsorción de 17 y 22 % respectivamente. mientras que BTEG-05Ag obtuvo la mejor actividad fotocatalítica con una remoción de 39% de fenol. Con las muestras BTEG-Ag se observa que, si bien el metal ayuda en la disminución de los pares e^- / h^+ , un exceso promueve su recombinación

afectando la actividad fotocatalítica. En cambio, con la heterounión entre BTEG-ZnO promueven una mejor actividad fotocatalítica que el BTEG puro, pero, no mejor que ZnO puro, lo cual, la unión no es una buena alternativa para la remoción de dicho contaminante.

En el caso de la muestra de BiOCl comercial (P2600) se demostró que es fotocatalíticamente activo en la degradación de azul de metileno obteniendo una remoción del 30% en 180 minutos, utilizando irradiación UV como fuente de energía. Sin embargo, con irradiación visible la degradación obtenida es menor (10%). No obstante, en la degradación de BPA, el P2600 puro no presenta actividad fotocatalítica, en cambio cuando se modifica con TiO_2 y Ag la actividad fotocatalítica incrementa drásticamente.

Con P2600-Ag la unión entre ambos compuestos mejora la actividad fotocatalítica, sin embargo, ocurre el mismo efecto que con BTEG; un incremento de Ag promueve la recombinación de los pares e^- / h^+ , pero caso contrario a BTEG, en estas muestras se necesita una cantidad muy pequeña de Ag para mejorar la actividad fotocatalítica. Posiblemente una nueva línea de estudio sería la modificación de P2600 con concentraciones menores de 0.1% de plata.

Por último, la modificación de P2600- TiO_2 se obtuvo una degradación mayor al 90% de BPA. En este caso, las muestras modificadas con ambos fotocatalizadores presentan una actividad fotocatalítica que por sí solos. Además, se observó que conforme aumenta la cantidad de TiO_2 el proceso de adsorción disminuye y la actividad fotocatalítica incrementa.

2.5. Referencias

- (1) Chang, X.; Gondal, M. A.; Al-Saadi, A. A.; Ali, M. A.; Shen, H.; Zhou, Q.; Zhang, J.; Du, M.; Liu, Y.; Ji, G. Photodegradation of Rhodamine B over Unexcited Semiconductor Compounds of BiOCl and BiOBr. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *377* (1), 291–298. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.021>.
- (2) Seddigi, Z. S.; Gondal, M. A.; Baig, U.; Ahmed, S. A.; Abdulaziz, M. A.; Danish, E. Y.; Khaled, M. M.; Lais, A. Facile Synthesis of Light Harvesting Semiconductor Bismuth Oxychloride Nano Photo-Catalysts for Efficient Removal of Hazardous Organic Pollutants. *PLoS One* **2017**, *12* (2), 1–19. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0172218>.
- (3) Tripathi, G. K.; Sharma, I. D.; Kant, C.; Pandey, R. R.; Saini, K. K.; Kurchania, R. Characterization of the Photocatalytic Activity of Bismuth Oxychloride Nanostructures. *Anal. Lett.* **2016**, *49* (9), 1452–1466. <https://doi.org/10.1080/00032719.2015.1104324>.
- (4) Sarwan, B.; Pare, B.; Acharya, A. D. The Effect of Oxygen Vacancies on the Photocatalytic Activity of BiOCl Nanocrystals Prepared by Hydrolysis and UV Light Irradiation. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, *25*, 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.09.015>.
- (5) Zhang, L.; Yuan, X.; Wang, H.; Chen, X.; Wu, Z.; Liu, Y.; Gu, S.; Jiang, Q.; Zeng, G. Facile Preparation of an Ag/AgVO₃/BiOCl Composite and Its Enhanced Photocatalytic Behavior for Methylene Blue Degradation. *RSC Adv.* **2015**, *5* (119), 98184–98193. <https://doi.org/10.1039/C5RA21453J>.
- (6) Tang, H.; Ao, Y.; Wang, P.; Wang, C. Graphene-Wrapped Bismuth Oxychloride Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Enhanced Photodegradation of Methylene Blue. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, *27*, 909–914. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.08.020>.
- (7) Xiao, X.; Hao, R.; Liang, M.; Zuo, X.; Nan, J.; Li, L.; Zhang, W. One-Pot Solvothermal Synthesis of Three-Dimensional (3D) BiOI / BiOCl Composites with

Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activities for the Degradation of Bisphenol-A. *J. Hazard. Mater.* **2012**, 233–234, 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.062>.

(8) Xia, J.; Xu, L.; Zhang, J.; Yin, S.; Li, H.; Xu, H.; Di, J. Improved Visible Light Photocatalytic Properties of Fe/BiOCl Microspheres Synthesized via Self-Doped Reactable Ionic Liquids. *CrystEngComm* **2013**, 15 (46), 10132. <https://doi.org/10.1039/c3ce41555d>.

(9) Yu, C.; He, H.; Fan, Q.; Xie, W.; Liu, Z.; Ji, H. Novel B-Doped BiOCl Nanosheets with Exposed (001) Facets and Photocatalytic Mechanism of Enhanced Degradation Efficiency for Organic Pollutants. *Sci. Total Environ.* **2019**, 694, 133727. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133727>.

(10) Di, J.; Xia, J.; Ji, M.; Wang, B.; Yin, S.; Zhang, Q.; Chen, Z.; Li, H. Carbon Quantum Dots Modified BiOCl Ultrathin Nanosheets with Enhanced Molecular Oxygen Activation Ability for Broad Spectrum Photocatalytic Properties and Mechanism Insight. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (36), 20111–20123. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05268>.

(11) Chen, F.; Liu, H.; Bagwasi, S.; Shen, X.; Zhang, J. Photocatalytic Study of BiOCl for Degradation of Organic Pollutants under UV Irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2010**, 215 (1), 76–80. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.026>.

(12) Ma, D.; Zhong, J.; Li, J.; Burda, C.; Duan, R. Preparation and Photocatalytic Performance of MWCNTs/BiOCl: Evidence for the Superoxide Radical Participation in the Degradation Mechanism of Phenol. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 480 (February), 395–403. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.195>.

(13) Sánchez-Rodríguez, D.; Méndez Medrano, M. G.; Remita, H.; Escobar-Barrios, V. Photocatalytic Properties of BiOCl-TiO₂ Composites for Phenol Photodegradation. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, 6 (2), 1601–1612. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.061>.

(14) Duo, F.; Wang, Y.; Fan, C.; Mao, X.; Zhang, X.; Wang, Y.; Liu, J. Low

Temperature One-Step Synthesis of Rutile TiO₂/BiOCl Composites with Enhanced Photocatalytic Activity. *Mater. Charact.* **2015**, *99*, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.11.002>.

(15) Mao, X.; Fan, C.; Wang, Y.; Wang, Y.; Zhang, X. RhB-Sensitized Effect on the Enhancement of Photocatalytic Activity of BiOCl toward Bisphenol-A under Visible Light Irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *317*, 517–525. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.164>.

(16) Ao, Y.; Bao, J.; Wang, P.; Wang, C.; Hou, J. Bismuth Oxychloride Modified Titanium Phosphate Nanoplates: A New p-n Type Heterostructured Photocatalyst with High Activity for the Degradation of Different Kinds of Organic Pollutants. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *476*, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.05.021>.

(17) Zhang, J.; Lv, J.; Dai, K.; Liang, C.; Liu, Q. One-Step Growth of Nanosheet-Assembled BiOCl/BiOBr Microspheres for Highly Efficient Visible Photocatalytic Performance. *Appl. Surf. Sci.* **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.101>.

(18) Tripathi, G. K.; Kurchania, R. Effect of Doping on Structural, Optical and Photocatalytic Properties of Bismuth Oxychloride Nanomaterials. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2016**, *27* (5), 5079–5088. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4398-4>.

(19) Wang, Q.; Hui, J.; Huang, Y.; Ding, Y.; Cai, Y.; Yin, S.; Li, Z.; Su, B. The Preparation of BiOCl Photocatalyst and Its Performance of Photodegradation on Dyes. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, *17*, 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.08.018>.

(20) Xie, T.; Xu, L.; Liu, C.; Yang, J.; Wang, M. Magnetic Composite BiOCl-SrFe₁₂O₁₉: A Novel p-n Type Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Activity. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (5), 2211–2220. <https://doi.org/10.1039/c3dt52219a>.

(21) Zhang, J.; Du, Y.; Zhang, L.; Zheng, X.; Ma, Y.; Dong, S.; Zhou, D. Preparation of Sponge Carrier Supported Photocatalyst by Self-Assembly Technique for Phenol Photodegradation in Visible Light. *Mol. Catal.* **2017**, *432*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.01.022>.

- (22) Mohamed, M. A.; Salleh, W. N. W.; Jaafar, J.; Ismail, A. F.; Nor, N. A. M. Photodegradation of Phenol by N-Doped TiO₂anatase/Rutile Nanorods Assembled Microsphere under UV and Visible Light Irradiation. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *162*, 113–123. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.033>.
- (23) Mangrulkar, P. A.; Kamble, S. P.; Joshi, M. M.; Meshram, J. S.; Labhsetwar, N. K.; Rayalu, S. S. Photocatalytic Degradation of Phenolics by N-Doped Mesoporous Titania under Solar Radiation. **2012**, *2012*. <https://doi.org/10.1155/2012/780562>.
- (24) Yu, C.; He, H.; Liu, X.; Zeng, J.; Liu, Z. Novel SiO₂ Nanoparticle-Decorated BiOCl Nanosheets Exhibiting High Photocatalytic Performances for the Removal of Organic Pollutants. *Chinese J. Catal.* **2019**, *40* (8), 1212–1221. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63359-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63359-0).
- (25) Li, W.; He, S. ao; Xu, W.; Li, J.; Wang, X. chuan. Synthesis of BiOCl-Ag/AgBr Heterojunction and Its Photoelectrochemical and Photocatalytic Performance. *Electrochim. Acta* **2018**, *283*, 727–736. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.009>.
- (26) Zheng, Y.; Hu, X.; Wu, C.; Chen, M.; Chen, Q.; Wang, Y.; Hu, S. Binary Solvent Controllable Synthesis of BiOCl towards Enhanced Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. Solids* **2019**, *135* (July), 109119. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2019.109119>.
- (27) Hu, Q.; Di, J.; Wang, B.; Ji, M.; Chen, Y.; Xia, J.; Li, H. In-Situ Preparation of NH₂-MIL-125 (Ti)/BiOCl Composite with Accelerating Charge Carriers for Boosting Visible Light Photocatalytic Activity. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *466* (September 2018), 525–534. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.020>.
- (28) Hao, L.; Huang, H.; Guo, Y.; Du, X.; Zhang, Y. Bismuth Oxychloride Homogeneous Phasejunction BiOCl/Bi₁₂O₁₇Cl₂ with Unselectively Efficient Photocatalytic Activity and Mechanism Insight. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *420* (3), 303–312. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.076>.
- (29) Luo, L. jun; Li, J.; Dai, J.; Xia, L.; Barrow, C. J.; Wang, H.; Jegatheesan, J.;

Yang, M. Bisphenol A Removal on TiO₂–MoS₂–Reduced Graphene Oxide Composite by Adsorption and Photocatalysis. *Process Saf. Environ. Prot.* **2017**, *112*, 274–279. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.032>.

Capítulo III

Fotocatálisis heterogénea para la reducción de CO₂

3.1 Dióxido de carbono (CO₂)

El dióxido de carbono (CO₂) es un gas inodoro e incoloro, generalmente ácido y no inflamable, también conocido como gas carbónico o anhídrido carbónico. El CO₂ está presente en la composición química de la atmósfera con una abundancia aproximada de 0.03%, dicho porcentaje juega un papel importante en el calentamiento del planeta; de no estar presente el CO₂ en la atmósfera la temperatura promedio en la tierra sería de -15°C.

Asimismo, el CO₂ está involucrado en el ciclo del carbono (Figura 55) mediante la fotosíntesis de las plantas, la respiración y descomposición de animales, y la actividad volcánica. La solubilidad del CO₂ en el agua permite su captura y transformación en carbonatos en los océanos o su uso en la fotosíntesis de la vida marina. De forma antropogénica el CO₂ se genera mediante incendios forestales, actividades industriales de transporte y domésticas, generación de calor y procesos industriales como son refinerías, por la industria cementera y petroquímica, siendo esta última la responsable del 91% del total las emisiones de CO₂¹.

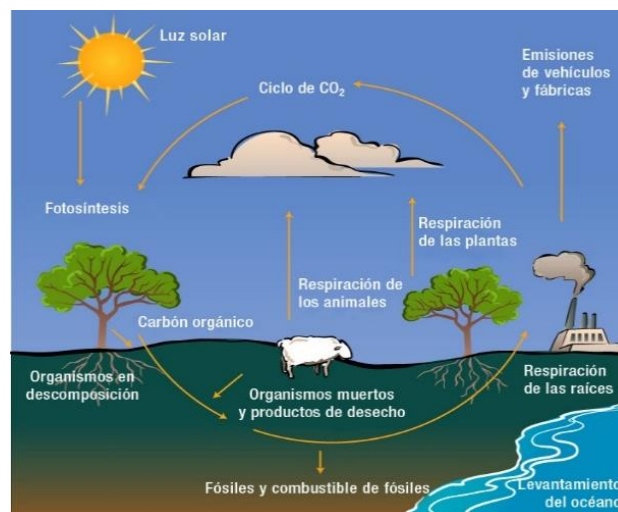


Figura 55. Esquema del ciclo del CO₂.

Si bien, la función de CO₂ en la atmósfera es mantener la temperatura del planeta mediante la adsorción de rayos infrarrojos, su aumento en concentración y su tiempo de permanencia en la atmósfera (50-200 años) conlleva al aumento de la temperatura de la tierra y, por lo tanto, a una disminución de los casquetes y glaciares polares, aumento del nivel del mar, la aceleración de la desertificación, entre otros impactos negativos para el planeta. El CO₂ se encuentra en la clasificación de gas de efecto invernadero junto con el óxido de nitrógeno (NO), metano (CH₄), monóxido de carbono (CO), entre otros; siendo el CO₂ el responsable de más del 60 % del efecto invernadero.

Para el año 2012, la Agencia Internacional Ambiental (IEA, por sus siglas en inglés; International Environmental Agency) registró una emisión de 31.6 Billones de toneladas de CO₂ ². Recientemente, el Panel intergubernamental del cambio climático (IPCC, por sus siglas en inglés; Intergovernmental Panel on Climate Change) pronosticó que los niveles de CO₂ presentes en la atmósfera podrían aumentar la temperatura promedio del planeta en 1.9°C para el 2100, lo cual podría causar severos daños en el planeta como son el aumento en los niveles del mar a causa del deshielo de los polos, incremento de la precipitación, etc ³.

La concentración máxima de CO₂ en la atmósfera, reportada por el observatorio de Mauna Loa, fue de 411.9 ppm en el mes de abril del 2019. La concentración de CO₂ ha aumentado de forma lineal del 1958 al 2019, llegando a aumentar 100 ppm en 62 años (Figura 56), al paso que va incrementando, al cambio climático tendrá graves consecuencias.

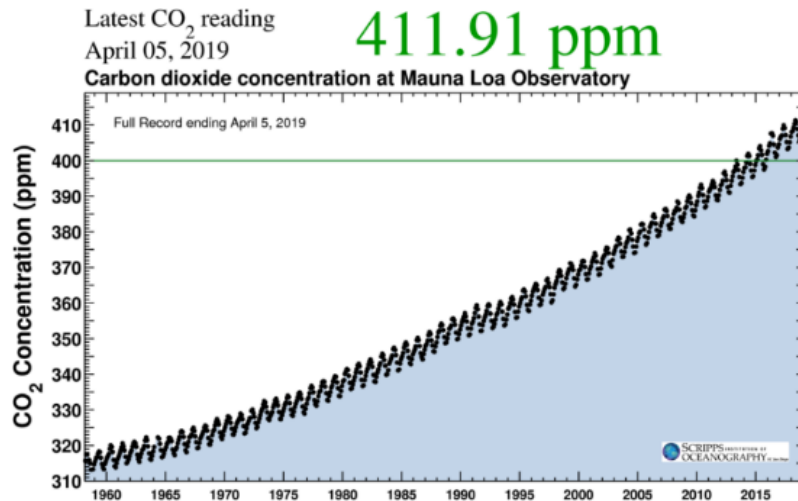


Figura 56. Monitoreo de CO₂ en la atmosfera desde 1958-2019 ¹.

En un modelado realizado por el Centro de Análisis de Información de Dióxido de carbono (CDIAC, por sus siglas en inglés; Carbon Dioxide Information Analysis Center) sobre la acumulación del CO₂ durante los años 2011-2012 muestran un aumento de 9 ppm de CO₂ en solo dos años (Figura 57), concentrándose la mayor cantidad de CO₂ en el hemisferio norte, dicho aumento de concentración sería igual a un aumento del 2.3% del CO₂ atmosférico. En un período de 10 años, estas emisiones equivaldrían a 45 ppm de CO₂ o un aumento del 11.5% de CO₂, si esta cantidad pudiera confinarse de alguna manera sería equivalente a tener una capa de 36 cm de espesor de CO₂ puro en la superficie ¹.

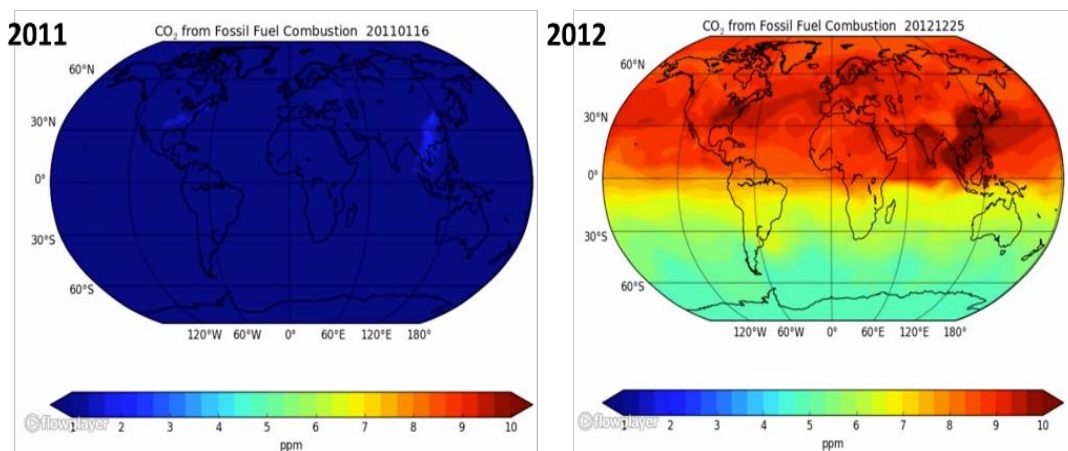


Figura 57. Acumulación de CO₂ en la atmosfera en los años 2011-2012.

a) Medidas de Mitigación

Las tecnologías relacionadas con la Captura y Almacenamiento de Carbono (CCS, por sus siglas en inglés; carbon capture and storage) tienen como finalidad no sólo de mitigar el cambio climático, sino también de cumplir con las necesidades energéticas que actualmente se tienen, dichas tecnologías constan de tres fases que llevan desde la captura, transporte y almacenamiento del CO₂.

En la etapa de captura existen diversos métodos utilizados como son la adsorción en materiales porosos o en su caso con el uso de membranas, mientras que la etapa de almacenamiento se lleva a cabo en depósitos subterráneos (pozos), sumideros terrestres (bosques, cultivos, pantanos) y océanos. Sin embargo, entre las desventajas que tienen son los efectos a largo plazo, como la posibilidad de fugas para el caso de un almacenamiento geológico ⁴.

Por otra parte, la conversión molecular de CO₂ permite su valorización como materia prima para la generación de productos químicos útiles como son el metano (CH₄), etanol (CH₃OH), formiato (HCOO⁻) y óxido de carbono (CO). La conversión de CO₂ a otros productos menos tóxicos requiere de una fuente de energía para romper la estructura de CO₂ debido a la estabilidad termodinámica que presenta. Por tal motivo, uno de los grandes retos que presentan los CCS es el desarrollo de catalizadores que faciliten la conversión eficiente de CO₂ en combustibles de hidrocarburo utilizables o en productos con valor.

b) Procesos químicos de fotoconversión de CO₂

Para la conversión de CO₂ se han utilizado procesos químicos, electroquímicos y fotoquímicos. La reducción electroquímica se ha realizado directamente con electrodos en fase líquida, en la cual es necesaria una fuente de energía externa y que además sea capaz de competir con la reacción de desprendimiento de hidrógeno, por lo cual es necesario un catalizador para suprimir dicha reacción y obtener los productos deseados ⁵. En la reducción electroquímica se han utilizado

electrodos de cobre (Cu) puro, así como con distintos dopajes con otros compuestos, no obstante, sigue siendo un desafío importante debido a la alta energía necesaria para la reducción electroquímica de CO₂. Entre las otras opciones, la fotoreducción de CO₂ está adquiriendo cada vez más atención, debido a que potencialmente los fotocatalizadores pueden consumir formas alternativas de energía aprovechando la energía solar, y por lo tanto ser un proceso barato y ecológicamente limpio y seguro⁶. En la naturaleza existe el proceso de fotosíntesis que permite la transformación de CO₂ a moléculas de alta energía, sin embargo, la transformación de CO₂ es muy baja, además de ser procesos reversibles debido a la respiración celular, considerando un enfoque similar al proceso fotosintético, en la literatura numerosos trabajos se centran en la llamada fotocatalisis heterogénea de CO₂ o conocida también como fotosíntesis artificial.

d) Fotorreducción de CO₂

Por definición, una reacción catalítica termodinámicamente favorecida tiene una diferencia negativa en la energía libre de Gibbs ($\Delta G^\circ < 0$), en este sentido, la reducción fotocatalítica de CO₂ no es un proceso favorecido, debido a que requiere una entrada significativa de energía ($\Delta G^\circ > 0$) la cual es obtenida de la incidencia de fotones. Aunado a eso, también se requiere la transferencia múltiple de electrones que puedan conducir la formación de una variedad de productos. Entre los productos que se han determinado de la fotorreducción de CO₂ se encuentra el monóxido de carbono (CO)⁷, ácido fórmico (HCOOH), formaldehído (HCOH)⁸, metano (CH₄), metanol (CH₃OH)⁹ y etanol (C₂H₅OH). Los productos generados durante la reducción fotocatalítica de CO₂ dependerán del número de electrones transferidos y de la ruta específica de reacción que determinarán el estado de oxidación final del átomo de carbono¹⁰. La tasa de formación de los productos generalmente no excede concentraciones de milimoles por horas de iluminación por gramo de catalizador ($\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) o milimoles por gramo de catalizador ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), por lo cual, el estudio y optimización de la fotorreducción de CO₂ aún se encuentra en proceso de investigación amplia para su optimización.

La fotorreducción fotocatalítica de CO_2 se puede resumir en las siguientes etapas (Figura 58):

- 1) La generación de pares e^- / h^+ ; cuando el fotocatalizador es irradiado por fotones con la energía igual que la energía de la banda prohibida (E_g) se realiza la generación de e^- / h^+ en la banda de valencia (VB).
- 2) La separación y movimiento de las cargas; es decir el e^- fotogenerado en la VB viaja a la banda de conducción (CB), dejando al h^+ en la VB. Durante el viaje a la superficie los e^- / h^+ pueden sufrir un proceso de recombinación en sitios trampa ubicados en la superficie o seno del fotocatalizador; si esto ocurre la actividad fotocatalítica disminuye.
- 3) La adsorción de CO_2 y H_2O (agente reductor) en la superficie del fotocatalizador.
- 4) Las reacciones entre el e^- directamente con el CO_2 absorbido. El producto final dependerá de la cantidad de e^- libres, así como de una serie de parámetros que se abordarán más adelante.

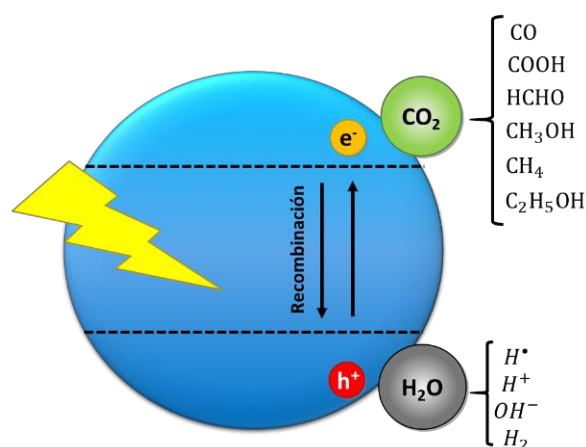
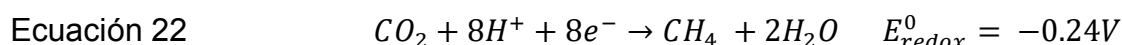
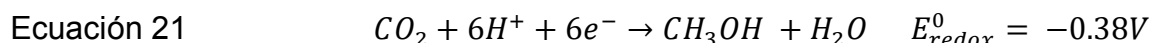
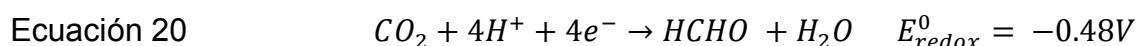
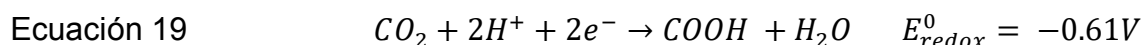
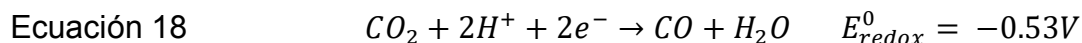


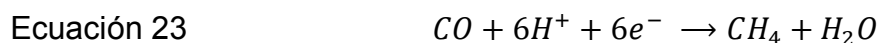
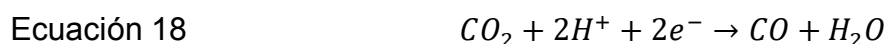
Figura 58. Esquema del proceso de fotorreducción de CO_2 .

Entre los productos que podrían generarse con mayor facilidad en la conversión de CO_2 se encuentra el CO y el HCOOH , debido a que ambos solo necesitan dos e^- para su formación, sin embargo, el HCOOH requiere un potencial de reducción ligeramente mayor que el de CO (Ec. 18-19). Cada compuesto generado está involucrado con el potencial termodinámico mínimo de la reacción (Ec. 18-22). Sin

embargo, la cinética de reacción, incluyendo la energía de activación, capacidad de adsorción, y el mecanismo de la ruta de reducción no pueden ser pronosticados sólo con los potenciales termodinámicos ³.



Otro punto importante es que, además de las reacciones deseadas, existen reacciones consecutivas, en el cual algunos productos finales se transforman en productos intermediarios para la creación de otros, tal es el caso del CO; quien puede generar CH₄ (Ec. 18 y 23), reacciones competitivas que disminuyen la actividad fotocatalítica debido a la utilización de los e⁻ para la formación de otros compuestos y no para la reducción de CO₂; tal es el caso de formación de H₂ y H₂O₂ (Ec. 24-25), y finalmente, reacciones reversibles donde los protones, radicales OH u O₂ y h⁺ pueden oxidar a los productos intermedios y volver a formar CO₂, haciendo que el sistema de reducción de CO₂ sea aún más complejo^{6,11,12}.



Desde el punto de vista químico, las características del CO₂ (molécula lineal, termodinámicamente estable, no polar y clasificada como base de Lewis) afectarán la selectividad y la reducción de CO₂, lo cual dificulta predecir una ruta específica de fotorreducción CO₂¹⁰.

Si bien, los parámetros anteriormente mencionados pueden ser manipulables, existen otros que involucran al proceso de adsorción de CO₂ y la reacción misma. Pero, a pesar de todas las dificultades que conlleva la fotorreducción de CO₂ y la

determinación de sus productos, se tiene información sobre su adsorción, reducción y productos generados con una variedad de compuestos.

i. Adsorción de CO₂

Muchos autores se han dedicado a estudiar la interacción entre el CO₂ y el fotocatalizador, prácticamente observando las posibles formas de unión entre ambos. Dichas interacciones han sido estudiadas principalmente con el TiO₂, donde se tienen determinadas 6 formas de interacción como se presenta en la Figura 59. Las interacciones lineales (L) pueden presentarse con configuraciones paralelas, perpendiculares o algunos dobles (D), se pueden expresar interacciones como carbonatos monodentados (CM) o bidentados (CB) donde el carbonato (CO₃) está unido a átomos de O₂ o Ti adyacentes del TiO₂ o en un solo centro de Ti, y por último los bicarbonatos monodentados (BM) y bidentados (BB)

13-16

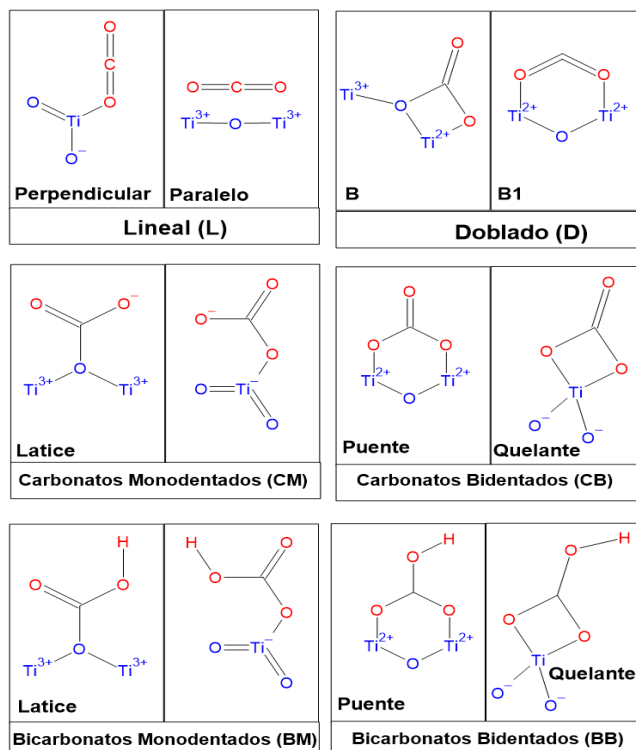


Figura 59. Esquema de posibles interacciones entre el CO₂ y TiO₂¹³.

La forma de interacción del CO_2 con el catalizador podría proporcionar una guía de la posible ruta de conversión. Por ejemplo, Guo y Col (2017) utilizando como fotocatalizador Ce-La-ZnO, observaron que la adsorción de CO_2 como b-CO_3^{2-} llevaba a la producción de CH_4 , mientras que si la adsorción era con HCO_3^- guiaba a la formación de CH_3OH ¹⁷ (Figura 60). Otros autores señalan que los grupos b-CO_3^{2-} se forman por la reacción entre el CO_2 y un ion metálico ácido (M) y sus centros vecinos de oxígeno básico o con vacancias de oxígeno en la superficie del semiconductor, mientras que la generación de HCO_3^- es por la reacción de CO_2 con grupos OH ¹⁷.

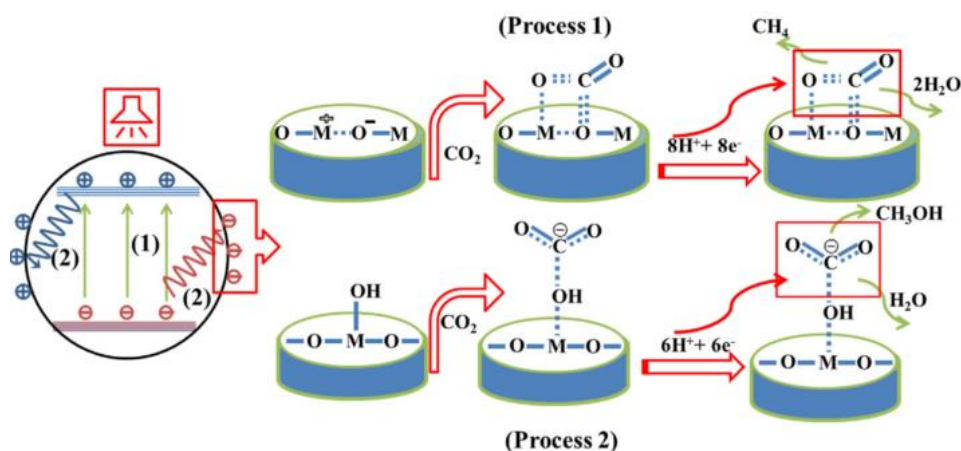


Figura 60. Esquema propuesto por Guo y col. (2017) de adsorción y reacción del CO_2 en Ce-La-ZnO ¹⁷.

Referente a la adsorción de CO_2 en BiOCl se cuenta por el momento con el trabajo de Zhang y col. (2015), en el cual proponen la adsorción del CO_2 mediante la formación de bicarbonatos y carbonatos mono y bidentados que debido a los defectos generados en el BiOCl (vacancias) llevan a la generación de sitios activos para la reducción de CO_2 ¹⁸. El mecanismo de formación de las vacancias de oxígeno y de bismuto está estrechamente relacionado con la estructura cristalina de BiOCl reportada por dichos autores.

ii. Conversión de CO₂

Después de la adsorción se procede a la reacción y la generación de productos intermediarios y finales de la conversión de CO₂. En la literatura se han propuesto diferentes rutas posibles de conversión del CO₂, utilizando principalmente TiO₂ como fotocatalizador. Habisreutinger propone tres rutas de posible formación de CH₃OH y CH₄; las cuales son nombradas como ruta de formaldehído, ruta de carbeno y ruta de glioxal ¹⁰.

- **Ruta de Formaldehído**

Una vez formado el radical CO₂^{•-} en la superficie se recombina con un radical de hidrógeno (H[•]) para formar ácido fórmico, posteriormente acepta otro radical de hidrógeno adicional para formar un radical dihidroximetil, el cual se deshidrata con la unión de otro H para generar formaldehído. Dos etapas de reducción más generan metanol, el cual finalmente es reducido en dos etapas a metano (Figura 61-a)

- **Ruta del Carbeno**

En esta ruta se presenta la unión de un radical H[•] con un átomo de oxígeno del radical CO₂^{•-} que conduce a una división inmediata del enlace entre átomos de oxígeno y carbono formando una molécula de monóxido de carbono y radicales hidroxilos. Posteriormente, la molécula de monóxido de carbono puede aceptar dos electrones más para formar residuos de carbono en la superficie del catalizador. Finalmente, dichos residuos pueden combinarse hasta con cuatro radicales radical H[•], formando radicales CH[•], carbeno, un radical metil y eventualmente metano (Figura 61-b), si el radical metilo se recombina con un radical H[•] se podría producir metanol como producto secundario.

- **Ruta de glioxal**

En esta ruta los autores sugieren que los radicales formilo generados se recombinan (dimerizan) para producir glioxal. Este compuesto C₂ tiene una afinidad

Otro mecanismo, propuesto en la literatura (Figura 62), se basa en la obtención de monóxido de carbono (CO), metano (CH₄) y metanol (CH₃OH) por diferentes rutas ¹⁹.

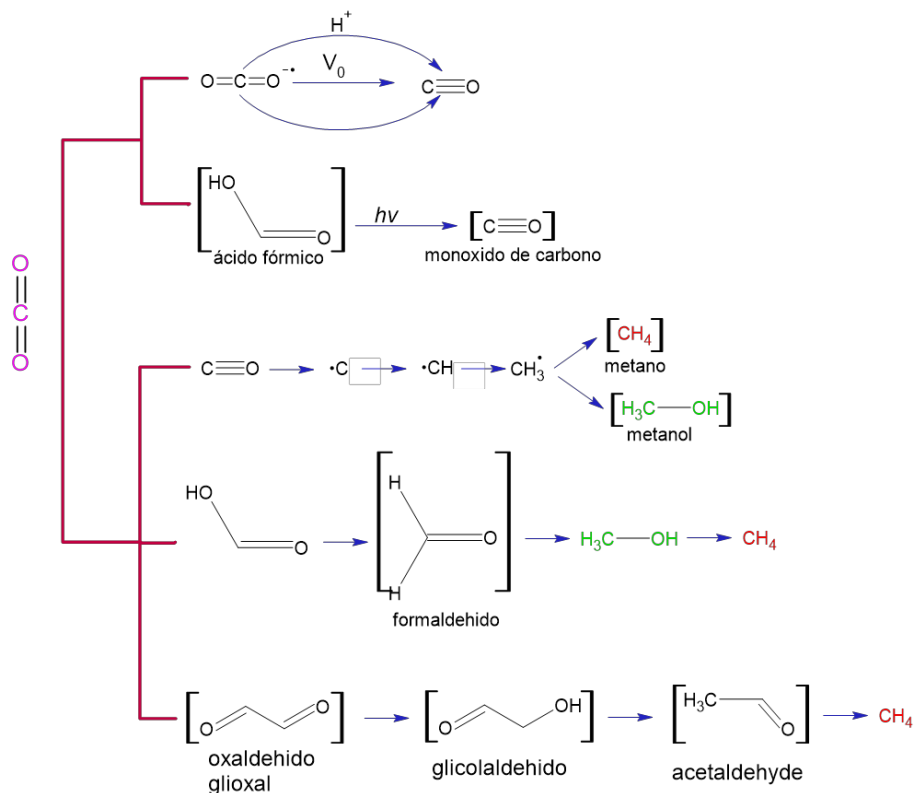


Figura 62. Esquema de generación de CO, CH₄ y CH₃OH de la fotorreducción de CO₂ ¹⁹.

En este mecanismo, el CH₄ se puede generar por CO, HCOOH y HOCCOH, mientras que la formación de CO se propone por la formación de ion radical CO₂^{•-} o por HCOOH. El CH₃OH puede generarse a partir de CO, sin embargo, existiría una competencia con la formación de CH₄.

Si bien los productos finales más reportados en la bibliografía sobre la fotorreducción de CO₂ han sido principalmente CO, CH₃OH o CH₄, existe una gama de compuestos que pueden estar presentes como productos intermediarios, productos con baja concentración que sea difícil su cuantificación, o que el método utilizado de análisis no sea el adecuado para su medición. Cabe destacar que además de los parámetros que pueden afectar la formación de los productos (Tabla 25), el método de análisis puede determinar qué productos puedan ser identificados

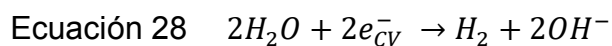
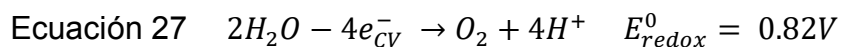
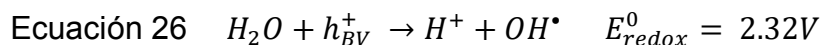
y a su vez incidir en la posible propuesta de ruta de transformación de CO₂, los métodos de análisis serán mencionados más adelante.

Tabla 25. Parámetros que afectan la generación de productos de fotoconversión de CO₂.

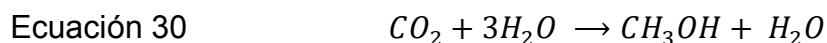
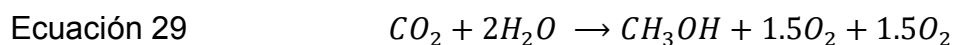
Factor	
Interacción del CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorción • Reacción
Agente reductor	<ul style="list-style-type: none"> • H₂O • H₂ • Alcoholes (CH₃OH, C₂H₅OH, C₃H₇OH) • CH₄
Semiconductor	<ul style="list-style-type: none"> • Fase cristalina predominante • Área superficial • Cantidad utilizada/área de dispersión
Fases involucradas	<ul style="list-style-type: none"> • Gas-sólido • Líquido-líquido • Gas-líquido-sólido
Sistema fotocatalítico	<ul style="list-style-type: none"> • Volumen • En lote o en continuo • Lámpara (distancia, intensidad, longitud de onda) • Tiempo de irradiación

iii. Agentes reductores

En relación a los agentes reductores utilizados en el proceso fotocatalítico, el agua (H₂O) es el agente más utilizado debido a que sólo necesita un hueco (h⁺) para la formación de un radical [•]OH y H⁺ (Ec. 26); compuestos necesarios para la generación de productos a base de carbono. Sin embargo, el H₂O puede sufrir un proceso de oxidación a O₂ (Ec. 27) o un proceso de reducción a H₂ por e⁻ (Ec. 28), este proceso de oxidación-reducción es una ventaja en el proceso debido a que no es necesario la adicción de algún reactivo o agente ²⁰.



No obstante, el agua puede ser un agente reductor tanto en fase gas como en fase acuosa. En fase gas, existe la posibilidad de una mayor formación de CO y CH₄, sin descartar la producción de CH₃OH en una proporción más baja por la presencia de vapor de H₂O (Ec. 29-30). Sin embargo, otros parámetros como tipo de fotocatalizador, temperatura de reacción y presión pueden dirigir producción mayoritaria de CH₃OH ²¹.



Durante el rompimiento de la molécula del H₂O se pueden generar moléculas de H₂ (Ec. 29), y ser parte de las reacciones con CO₂ para generar productos como son HCHO, HCOOH, CO, C₂H₆, C₂H₄.

Otros agentes reductores utilizados en el proceso fotocatalítico son los alcoholes, debido a que el CO₂ es muy soluble en ellos. El CH₃OH como solvente puede generar HCOOH y CHOH como productos de reducción de CO₂, con 2-propanol se lleva la producción de acetona (CH₃COCH₃) ²¹. Por lo tanto, si involucramos todos los agentes reductores posibles (Figura 63) es probable que algunos de estos reductores se presenten como productos intermedarios y actúen en las reacciones.

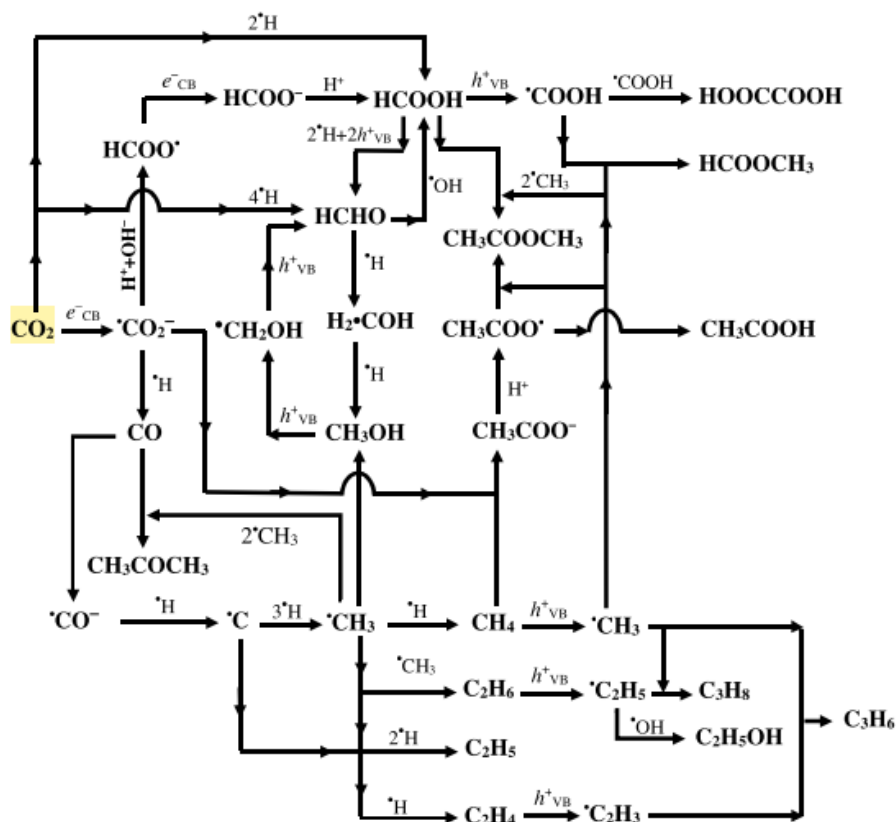


Figura 63. Propuesta del mecanismo general de la fotorreducción de CO_2 en la mezcla de reductores ²¹.

iv. Fotocatalizadores

Uno de los puntos importantes en la fotorreducción de CO_2 es el fotocatalizador, los fotocatalizadores o semiconductores son generalmente sólidos con una estructura de bandas; una banda de valencia y una banda de conducción, ambas separadas por una banda prohibida. Los semiconductores de banda prohibida ancha son los fotocatalizadores más adecuados para la fotorreducción de CO_2 , ya que proporcionan suficientes potenciales redox negativos (banda de conducción) que estén situados más negativos que el potencial de reducción del CO_2 y positivos (banda de valencia) mayores que el potencial de oxidación del H_2O a O_2 como se muestra en la Figura 64 Sin embargo, la desventaja que presentan es la alta demanda de energía para ser activados ¹².

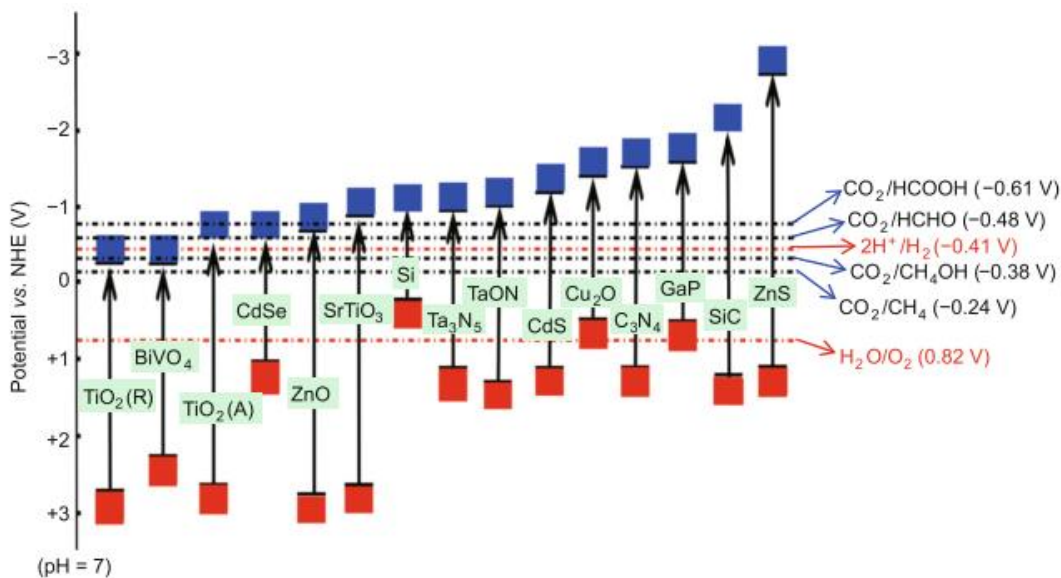


Figura 64. Energías de bandas de varios semiconductores y los potenciales redox de compuestos que envuelven la reducción de CO₂.

Por otra parte, un factor indispensable en la generación de fotocatalizadores es la fase o fases cristalinas predominantes; se conoce que las fases cristalinas, la estructura electrónica y la superficie expuesta del fotocatalizador van en conjunto, es decir que un mismo fotocatalizador con un cambio en su estructura puede reaccionar de manera diferente en el proceso fotocatalítico. Un ejemplo es el TiO₂, que presenta tres polimorfismos (anatasa, broquita o rutilo) siendo anatasa quien ha presentado una mejor actividad fotocatalítica en la reducción del CO₂ respecto al rutilo²². Ambas fases se caracterizan por tener cadenas de octaedros de TiO₆ alargadas, donde cada ion de Ti⁴⁺ se encuentra rodeado por 6 iones de O₂, en el rutilo se exhibe una ligera distorsión ortorrómbica; mientras que en la anatasa dicha distorsión es más significativa. Estos pequeños cambios modifican las distancias de Ti-Ti y Ti-O lo que puede generar la diferencia en adsorción de CO₂ en ambos polimorfismos de TiO₂¹⁰. Anpo y col. (1995) encontraron una mayor reducción de CO₂ a CH₄ con TiO₂ anatasa que con TiO₂ rutilo, aunque ambos TiO₂ presentarán la misma predominancia del plano (001) y el rutilo una mayor área superficial en comparación con la anatasa²². Mino y col. (2014) determinaron por FTIR las posibles formas de adsorción del CO₂ en el TiO₂ dependiendo de la fase presente en el TiO₂; para el plano (001) existe una adsorción de forma lineal; mientras que

la formación de una variedad de carbonatos ocurre en el plano (101) debido a la interacción entre las cargas superficiales del TiO_2 , el agua presente y el CO_2 ¹³.

Referente al BiOCl aún no se cuenta con alguna información pertinente a los planos predominantes y la fotoconversión de CO_2 . Sin embargo, el BiOCl con planos (001) presenta una alta densidad de átomos de oxígeno los cuales se pueden promover para la generación de vacancias de oxígeno en la red cristalina, dicha vacancia de oxígeno puede promover una mayor interacción entre el BiOCl y el CO_2 como lo reporta Zhang et al (2015). En dicho trabajo se observa que las vacancias de oxígeno en el BiOC además de mejorar la separación de los pares e^- / h^+ , también mejoran la captura de CO_2 y por lo tanto su fotoconversión ¹⁸.

v. Fases involucradas en el sistema fotocatalítico

Otro factor importante en la fotorreducción de CO_2 son las fases presentes, si el CO_2 se encuentra disuelto en una solución o si la reacción se lleva a cabo en fase gas, en cada uno de ellos los productos finales de conversión de CO_2 serán diferentes.

En la reducción de CO_2 en medio acuoso uno de los agentes reductores utilizados como se ha mencionado anteriormente es el H_2O ; debido a que es económico, es una fuente abundante de hidrógeno y de fácil disposición. El H_2O puede generar varias especies reactivas (H^+ , $\cdot\text{OH}$, O_2 y H_2), las cuales son ventaja en el proceso fotocatalítico evitando la adición de algún reactivo o agente químico.

La reducción de H_2O es más interesante en términos termodinámicos y cinéticos en comparación con la reducción de CO_2 . En términos termodinámicos el potencial estándar de reducción de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ es cero; mientras que el potencial estándar de reducción de $\text{CO}_2/\cdot\text{CO}_2^-$ es de -1.9 V. En términos cinéticos en la reducción del agua se transfieren 2 e^- y para la reducción de CO_2 a compuestos más hidrogenados se necesitan de 4 a 8 e^- ^{21,23}.

Cuando la reducción se lleva a cabo en medio acuoso la tasa de formación del CH₃OH es más elevada en comparación con otros subproductos, esto debido a la formación de HCOOH; un intermediario de la síntesis de metanol ²⁴. En la Figura 65, se esquematizan algunas rutas de generación de CH₃OH por la fotorreacción del CO₂ en fase acuosa ²¹.

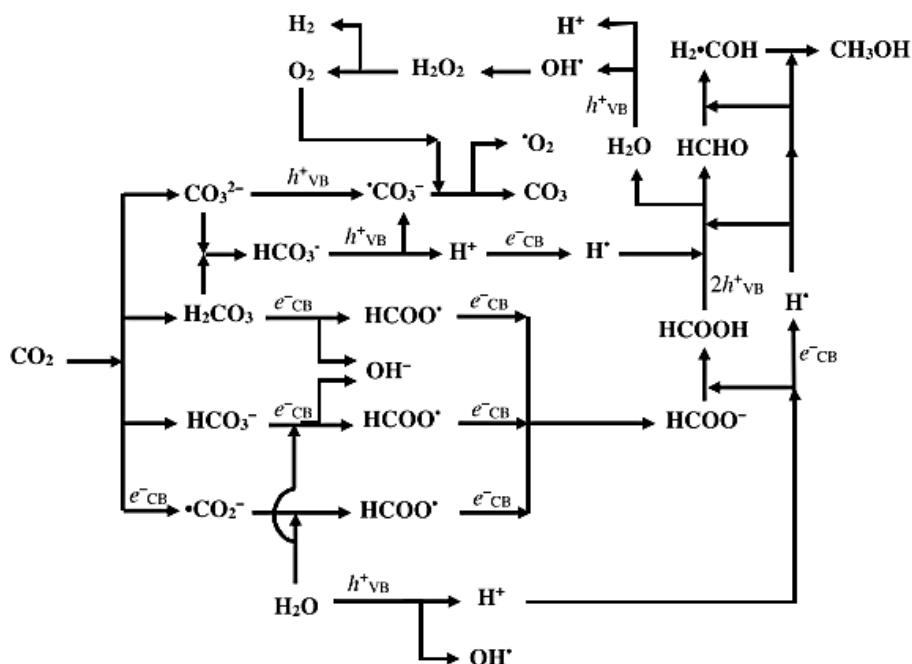
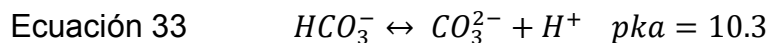
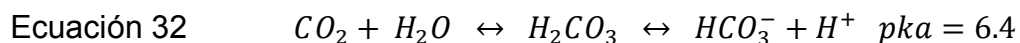
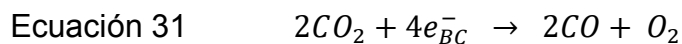


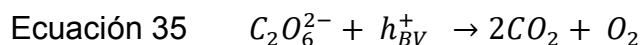
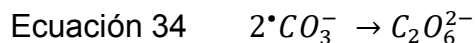
Figura 65. Mecanismos de reducción de CO₂ en fase acuosa ²¹

El mecanismo de reacción puede iniciarse por la reducción directa de CO₂ o por disociación a ácido carbónico, bicarbonatos o iones de carbonato dependiendo del pH de la solución (Ec. 31-33).



Cada una de las formas de disociación de CO₂ tiene diferentes características de adsorción en el catalizador y por lo tanto diferentes procesos de reducción. El HCO₃⁻ y CO₃²⁻ son más estables que el CO₂; por lo cual provocaría una dificultad mayor en su reducción que el mismo CO₂; no obstante, los iones carbonatos y

bicarbonatos pueden actuar como eliminadores de huecos y mejorar la actividad fotocatalítica y evitar la regeneración de CO_2 por la oxidación de peroxicarbonatos (Ec. 34-35).



Una de las desventajas que presenta el uso de H_2O como agente reductor en la fotoreducción es la baja solubilidad del CO_2 . Por tal motivo se han utilizado algunas soluciones acuosas con reductores como trietilamina ²⁵, acetoniirilo ²⁵, trietanolamina ²⁶, dimetilformamida ^{25,27}, y alcohol isopropílico como donantes de electrones sacrificadores con el objetivo de mejorar la eficiencia del proceso de transferencia de carga ²¹, o en su caso, la adición de hidróxido de sodio (NaOH) o alguna otra solución alcalina. El uso de NaOH no sólo promueve la solubilidad del CO_2 , sino promueve la reducción de CO_2 debido a la alta generación de iones ^-OH ; los cuales promueven que el decaimiento de los electrones en la banda de conducción sea más largo^{20,21,24}. En la Tabla 26, se presentan algunos trabajos relacionados con la reducción de CO_2 en fase líquida utilizando diferentes fotocatalizadores.

Tabla 26. Recopilación de reportes de fotoreducción de CO₂ en medio acuoso.

Fotocatalizador	CO ₂	Fuente de irradiación	Características generales	Producto obtenido	Ref
BiVO ₄	flujo por 30 min	300W Xe λ≥420 nm	Fotocatalizador: 0.2 g Vol: 100 mL H ₂ O 1M de NaOH	≈35μmol CH ₃ OH (12h)	28
BiVO ₄	0.4L/min	300W Xe λ≥400 nm	Fotocatalizador: 0.2 g Vol:100 mL H ₂ O	≈406.6 μmol/h C ₂ H ₅ OH (UV) 21.6 μmol/h C ₂ H ₅ OH (λ≥400 nm)	29
Cu/TiO ₂	CO ₂	Hg 254 y 365 nm	Fotocatalizador: 0.3 g Vol: 300 mL H ₂ O 0.2N de NaOH	CH ₃ OH ≈600 μmol/g	30
TiO ₂	flujo por 30 min	8W Hg, 254 nm	Fotocatalizador: 0.1 g Vol:100 mL H ₂ O 0.2M de NaOH	CH ₃ OH ≈9 μmol/g CH ₄ ≈1.1 μmol/g CO≈0.9 μmol/g	31
CdS/TiO ₂ Bi ₂ S ₃ /TiO ₂	flujo por 30 min	500W Xe 400 nm	Fotocatalizador: 0.2 g Vol: 200 mL H ₂ O 0.8g de NaOH	CH ₃ OH ≈140 μmol/g CH ₃ OH ≈200 μmol/g	32
Rgo-Cu	flujo por 30 min		Fotocatalizador: 0.1 g Vol: 100 mL H ₂ O DMF-H ₂ O (90-10%)	CH ₃ OH ≈1282 μmol/g	33
BiOCl-UTNS BiOCl-NS BiOCl-NP	flujo por 30 min		Fotocatalizador: 0.2 g Vol: 500 mL y 80 mL H ₂ O	CH ₄ ≈44.88 μmol/g CH ₄ ≈27.36 μmol/g CH ₄ ≈16.69 μmol/g	40
BiOCl	400ppm		Fotocatalizador: 0.1 g Vol: 100 mL H ₂ O		18

En un medio gaseoso, el dióxido de carbono tiende a reducirse a CO y CH₄ en lugar de CH₃OH. En la Figura 66, se presenta un esquema de las posibles reacciones que pueden llevarse a cabo en la reducción en medio gaseoso, basados en el esquema se puede asignar una mayor producción de CO en lugar de ácido fórmico en los sistemas gaseosos.

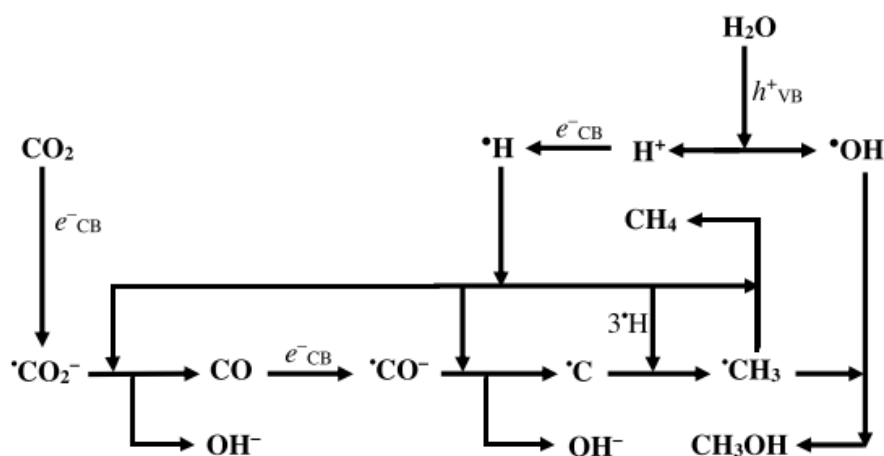


Figura 66. Esquema de posible mecanismo de reacción en fase gas

En el proceso de fotorreducción de CO₂ en medio gaseoso también se presentan diferentes agentes reductores como es el H₂, el H₂O y algunos alcoholes (CH₃OH, 2-propanol). El H₂O como agente reductor se utiliza principalmente como vapor; la proporción molar H₂O:CO₂ debe tenerse en cuenta para generación de algunos productos como CH₃OH y CO que no pueden desorberse completamente de la superficie del catalizador y pueden volver a oxidarse nuevamente en CO₂ a través del oxígeno molecular. En algunos casos se realiza la generación del CO₂ en el interior del sistema fotocatalítico mediante la reacción de un ácido y una base. En la Tabla 27, se resumen algunos trabajos reportados en la bibliografía.

Tabla 27. Trabajos realizados en degradación de CO₂ en fase gaseosa.

*Fot	CO ₂	Fuente de irradiación	Características generales	Producto obtenido	Ref
				BiOI (100)	
			Fot: 0.05 g	≈0.076 μmolh ⁻¹ CO	34
			Área:28.26 cm ²	≈0.075 μmolh ⁻¹ CH ₄	
			Vol: 500 mL	BiOI (001)	
BiOI	NaHCO ₃ / H ₂ SO ₄ 1 atm de CO ₂	300W Xe		≈0.081 μmolh ⁻¹ CO ≈0.26 μmolh ⁻¹ CH ₄	
			Fot: 0.15 g	≈ 0.615 μmolh ⁻¹ CO	7
			Área:28.26 cm ²	≈ 0.063 μmolh ⁻¹ CH ₄	
			Vol: 500 mL		
	CO ₂ /H ₂ O alta pureza		Fot: 0.15 g	≈ 0.16 μmolh ⁻¹ CH ₄	35
			Área:28.26 cm ²		
			Vol: 500 mL		
				Bi ₄ O ₅ Br ₂	
				≈2.73 μmol*h CO	
				≈2.04 μmol*h CH ₄	
BiOBr	NaHCO ₃ / H ₂ SO ₄ 1 atm de CO ₂	300W Xe	Fot: 0.1 g	U-BiOBr	36
			Área:5.4 cm ²	≈2.67 μmol*h CO	
			Vol:270 mL	≈0.16 μmol*h CH ₄	
				BiOBr	
				≈1.68 μmol*h CO	
				≈0.17 μmol*h CH ₄	
TiO ₂ - 0.2HF Pt-TiO ₂ - 0.2HF	CO ₂ gas	250W Hg	Fot: 0.2 g Vol:200 mL	≈1.58 μmol*h CH ₄ ≈4.0 μmol*h CH ₄	37

*Fot: (Fotocatalizador)

Hasta el momento se han abordado los aspectos del sistema fotocatalítico, así como las condiciones de experimentación en la fotorreducción de CO_2 , sin embargo, la identificación de los productos generados se ha abordado muy poco, lo cual es un punto importante. Dependiendo del equipo de análisis será el producto principal identificado; esto no quiere decir que sea el único producto generado de la fotoconversión. La espectroscopia infrarroja (IR) o la espectroscopia con transformada de Fourier infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT) se han utilizado para conocer el consumo de CO_2 y la generación de CO , así como la identificación de los posibles enlaces entre el fotocatalizador y el CO_2 . La cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) para la identificación de algunos ácidos carboxílicos y aldehídos, sin embargo, con HPLC no es posible la identificación del CO_2 o de cualquier gas.

La técnica más utilizada en la cromatografía de gases (GC). La GC es un método de separación de compuestos principalmente volátiles; como es el caso de los productos generados en la fotorreducción de CO_2 . La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) es un método de análisis que puede cuantificar e identificar una gama de compuestos químicos.

La cromatografía de gases puede separar e identificar los productos obtenidos mediante el uso de estándares analíticos de los mismos; es decir, comparar el tiempo de retención del analito estándar con el analito generado en la reacción, ambos bajo las mismas condiciones. El GC con detector TCD (cromatografía de gases con detector de conductividad térmica; GC-TCD) ha sido el primer detector utilizado en algunos informes, sin embargo, se sugiere usar GC-FID (cromatografía de gases con detector de ionización de llamas) para lograr mayor sensibilidad para la detección de bajas concentraciones de compuestos orgánicos.

En la GC-TCD, el detector se basa en los cambios en la conductividad térmica de la corriente del gas portador a la presencia de las moléculas del analito. Entre los compuestos que pueden ser cuantificados en dicho detector se encuentran CO_2 , CH_4 , O_2 . Por otro lado, el detector de ionización de llamas (FID) forma una llama que quema e ioniza los compuestos separados en la columna, es insensible a

grupos funcionales que originan en la llama pocos iones, es selectivo para sustancias que contienen uniones C-H en su estructura. Por lo tanto, el uso de ambos detectores para el análisis de los productos generados durante la fotorreducción de CO_2 nos llevaría a un mejor entendimiento del mecanismo.

En este último capítulo de la tesis se abordará la evaluación fotocatalítica de las muestras de BiOCl en la fotorreducción de CO_2 , con los dos sistemas fotocatalíticos; el sistema en fase líquida y el sistema en fase gas. Además, se identificarán los principales productos de conversión, y con base en ello se realizará una propuesta del mecanismo de conversión de CO_2 .

3.2 Metodología

a) Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico, para la generación de CO_2 se utilizó bicarbonato de sodio (NaHCO_3 , Fermont) y ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Macron 90%), además de dióxido de carbono (99.98% de pureza, Praxair). Se utilizaron las muestras de BiOCl sintetizadas y modificadas, y el BiOCl comercial (P2600) fue obtenido de Farmaquimía.

b) Fotorreducción de CO_2 en medio acuoso

En la parte experimental de fotorreducción de CO_2 en fase acuosa se añadieron 0.120 g de BiOCl en un fotorreactor de 100 mL con una solución de NaOH (0.1M), los cuales se mantuvieron en agitación constante. Previo a la irradiación, la suspensión fue desgasificada con N_2 por 15 minutos para remover el aire presente, posteriormente se hizo pasar un flujo de CO_2 gas en el reactor por 30 minutos para saturar la solución con CO_2 (Figura 67). Se mantuvo 30 minutos en agitación para mantener un equilibrio adsorción-desorción, posteriormente el reactor fue irradiado y se tomaron muestras de gas a diferentes tiempos de reacción, las cuales fueron analizadas por GC con detector TCD.

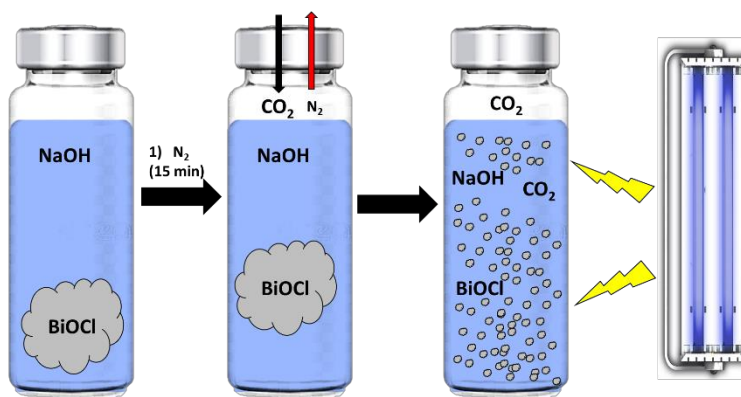


Figura 67. Sistema de generación y fotorreducción de CO_2 en fase líquida.

c) Fotorreducción de CO₂ en medio gaseoso

La reducción fotocatalítica de CO₂ se realizó bajo radiación UV (365nm) en un reactor de 20 mL y 30 mL, se utilizaron 100 mg y 200 mg de catalizador los cuales fueron impregnados en un área de 18.8 cm² y 23.5 cm². La generación de CO₂ se realizó con base en la estequiometría de la reacción (Ec. 36) y la ecuación de los gases ideales (Ec. 37) para un reactor de 120 mL y 1 atm de CO₂. Se añadieron en el interior 426 mg de NaHCO₃, posteriormente se purgó con N₂ por 15 minutos para remover el aire presente, se realizó vacío por 15 minutos y finalmente se inyectaron 4 mL de H₂SO₄ (4M). Por otro lado, los reactores fotocatalíticos se purgaron con N₂ por 10 minutos y posteriormente se retiró N₂ y se inyectó el volumen correspondiente de CO₂ como se esquematiza en la Figura 68.

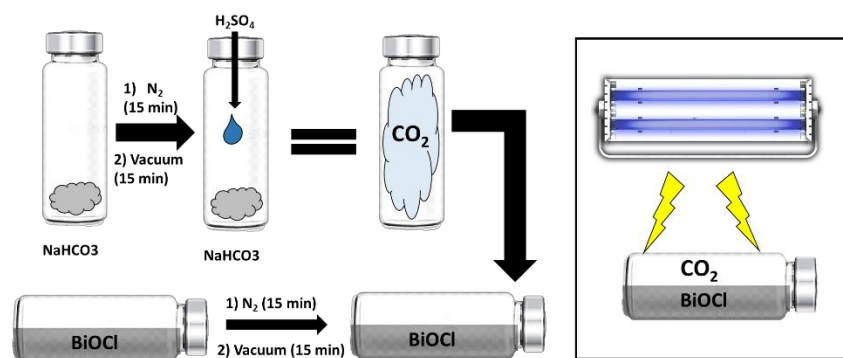
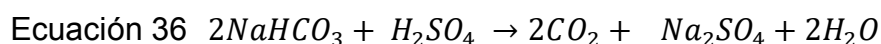


Figura 68. Sistema de generación y fotorreducción de CO₂ en fase gaseosa.



Ecuación 37 $PV = nRT$

Para el proceso fotocatalítico de CO₂ se realizó la fotorreducción en ausencia de fotocatalizador con las mismas condiciones experimentales. Para corroborar que el fotocatalizador y/o el solvente utilizado en la síntesis del mismo (TEG) no están involucrados de manera directa en la generación de los productos, se realizaron dos experimentos; el primero con la adición de 50 μL de TEG al reactor

fotocatalítico, el fotocatalizador y presencia de CO₂ (BTEG-TEG). El segundo fue con los fotocatalizadores en presencia solamente de N₂ (BTEG-N₂ y P2600-N₂).

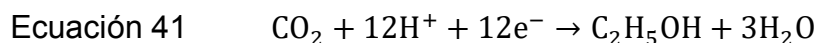
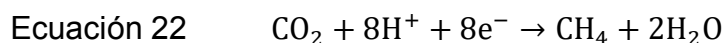
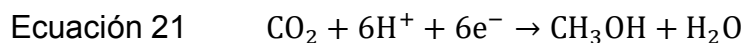
El análisis de O₂, CH₄ y CO₂ se realizó por cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (GC-TCD), las condiciones fueron 250 °C en el inyector, 250°C en el detector y 60°C en la columna. La actividad fotocatalítica de las muestras de BiOCl se determinó mediante la tasa de rendimiento (Ec. 38), así como la selectividad de los productos generados (Ec. 39)

$$\text{Ecuación 38} \quad \text{Tasa de rendimiento de } C_i = \frac{\mu\text{mol de } C_i \text{ producidos}}{\text{gramos de BiOCl}}$$

$$\text{Ecuación 39} \quad \text{Selectividad de } C_i = \frac{\mu\text{mol de } C_i \text{ producidos}}{\mu\text{mol totales producidos}} \times 100$$

El número total de electrones consumidos (TCEN)^{3,38,39} se utilizó para estimar la eficiencia fotocatalítica general para la fotorreducción de CO₂ a productos como CO, CH₄, CH₃OH, C₂H₅OH (Ec. 40). La ecuación 40 muestra que sólo los electrones en CH₄, CH₃OH y C₂H₅OH se consideran porque se producen directamente a partir de CO₂ (Ec. 21, 22 y 41), donde C_{CH₄}, C_{CH₃OH} y C_{C₂H₅OH} representan la concentración de los respectivos productos CH₄, CH₃OH y C₂H₅OH, Vol es el volumen del reactor, m_{BiOCl} es la masa del fotocatalizador y t_{radiación} es el tiempo de irradiación.

$$\text{Ecuación 40} \quad \text{TCEN} = \frac{(8 \cdot C_{\text{CH}_4} + 6 \cdot C_{\text{CH}_3\text{OH}} + 12 \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}) \cdot \text{Vol.}}{m_{\text{BiOCl}} \times t_{\text{irradiación}}}$$



Los ciclos de uso de BiOCl en la fotorreducción de CO₂ se realizaron de dos formas; 1) retornando las muestras de BiOCl de coloración negra a blanca nuevamente (debido a que cambiaron de color de blanco al negro en la primera reacción) y muestras BiOCl sin tratamiento después de la primera reacción. Para retomar el color blanco, las muestras fueron agitadas por 24 horas con una solución de

peróxido de hidrógeno-agua al 40% ($\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$), una vez obtenida la coloración blanca las muestras fueron lavadas y centrifugadas con agua por varios ciclos, siendo la última lavada con IPA para ser finalmente fueron secadas a 90°C por 24 horas.

3.3 Resultados

a) Fotorreducción de CO₂ en fase líquida

En los experimentos en fase líquida se intentó realizar la fotorreducción de CO₂ e identificar los productos generados por IR y GC. previo a la fotorreducción se obtuvieron los espectros de IR del metanol puro (CH₃OH), así como de los solventes utilizados en la primera parte de la experimentación (NaOH y H₂O) con el fin de identificar nuevas bandas de los productos.

En la Figura 69, se muestra el espectro de IR del CH₃OH, el cual presentó una banda ancha a 3290 cm⁻¹ proveniente de la vibración de torsión del enlace O-H, las bandas a 2975 cm⁻¹ y 2886 cm⁻¹ pertenecen a grupos alcanos; vibraciones de tensión del enlace C-H, la banda a 1081 y 1044 cm⁻¹ corresponden a vibraciones de torsión del enlace C-O; principalmente de alcoholes primarios. Para el espectro de IR del NaOH y H₂O se observaron solo las bandas de O-H a 3290 cm⁻¹ y 1635 cm⁻¹. Una forma de conocer la formación de alcoholes (CH₃OH y/o C₂H₅OH) durante la reacción es por la presencia de los enlaces C-O en la región de 12050-1000 cm⁻¹

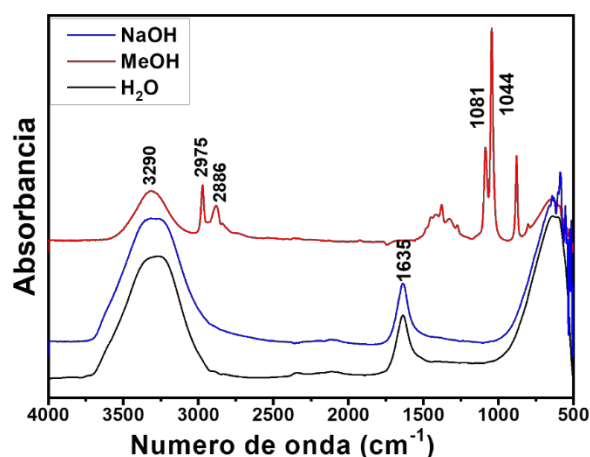


Figura 69. Espectros de IR de CH₃OH, NaOH y H₂O.

Se procedió a realizar la fotorreducción utilizando P2600 como fotocatalizador con una solución de NaOH (0.1M).

Los espectros a diferentes tiempos de reacción se muestran en la Figura 70-a), nuevamente se presentan las bandas a 3295 cm^{-1} y 1637 cm^{-1} que pertenecen a la vibración de torsión del enlace O-H. Desde el tiempo cero (0h) se observaron bandas sutiles a 2978 , 2945 y 2889 cm^{-1} las cuales corresponden a vibraciones de torsión del enlace C-H principalmente de CH_3 y CH_2 (Figura 70-b, c), estas señales podrían indicar que existe una reacción química antes de encender la luz UV. Otras bandas observadas fueron a 1385 cm^{-1} la cual pertenece a CO_3^{2-} y las bandas de HCO_2^- a 1474 cm^{-1} y 1249 cm^{-1} . La banda que aparece al inicio de la reacción en 953 cm^{-1} corresponde al enlace CH proveniente de algún producto del inicio de reacción, el cual con el transcurso de la reacción se desvanece (Fig. 70-d).

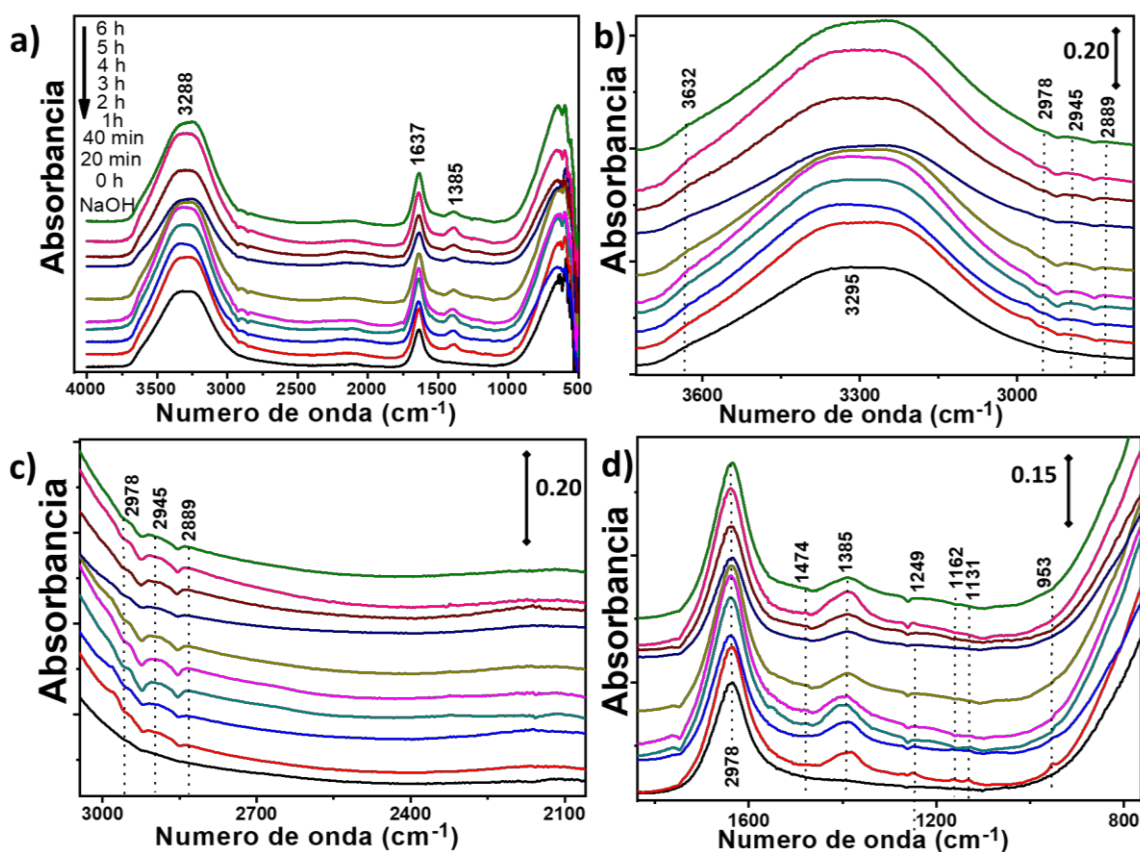


Figura 70. Fotorreducción de CO_2 con 0.1 M de NaOH y P2600 (1gL^{-1}). Vol. 100 mL

Todas las bandas observadas desde el tiempo cero permanecieron a lo largo de toda la reacción, no se observaron nuevas señales correspondientes a la generación de algún producto de la fotorreducción de CO_2 .

En la fase gas de la reacción se identificaron las señales de CO₂ y O₂ como se presentan en la Figura 71 y el N₂ no fue detectado debido a que es el gas acarreador del equipo de análisis. Al inicio del experimento no se presenta señal de CO₂ lo que indicaría que se encuentra totalmente en la fase acuosa, no obstante, conforme transcurrió el experimento se observó un incremento de CO₂ en la fase gaseosa (Fig. 71-a). En cuanto al O₂ no se observó una variación representativa en todo el experimento (Fig. 71-b). Asimismo, no se observó alguna señal de otros productos, por lo cual se puede confirmar que no existió alguna actividad fotocatalítica.

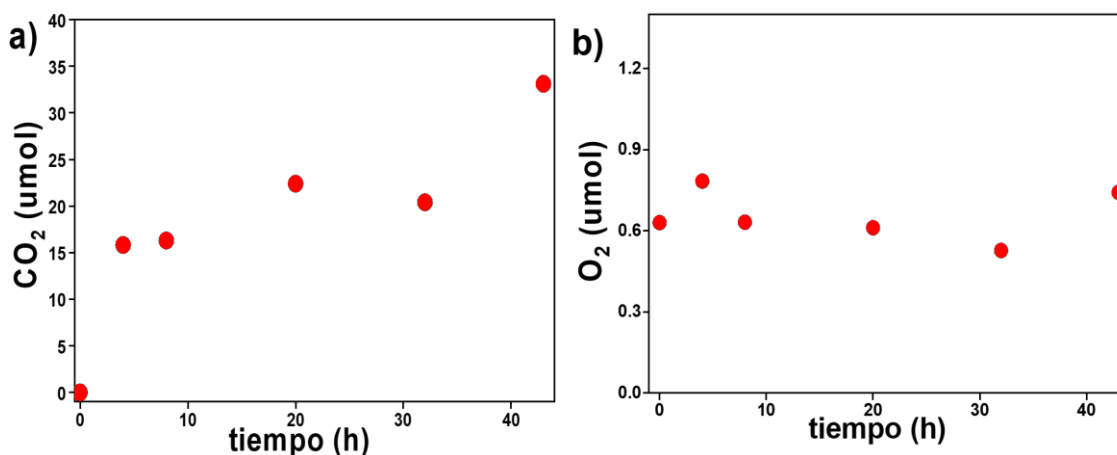
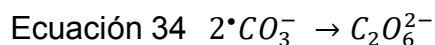
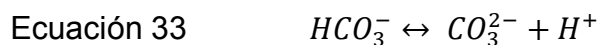
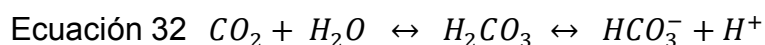
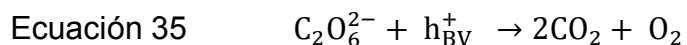


Figura 71. a) Cantidad de CO₂ y b) O₂ en la reacción de fase acuosa. Irradiación UV, [P2600]: 1gL⁻¹.

Si bien, existió una disociación del CO₂ en ácido carbónico, bicarbonatos o iones de carbonato dependiendo del pH de la solución (Ec. 32-33) como se observó en los espectros de IR, probablemente al encender la lámpara UV se procedió a reacciones reversibles que provocaron la presencia de CO₂, o en algún caso no muy comprobable se habría producido la regeneración de CO₂ por la oxidación de peroxicarbonatos (Ec. 34-35), sin embargo la cantidad de O₂ no tuvo una variación representativa que permita corroborar dicho proceso como se reporta en la bibliografía ²¹.





Entre los trabajos realizados con BiOCl y la fotorreducción de CO₂ en fase líquida está el de Zhang y colaboradores (2015) que con una concentración conocida de gas, la cual fue inyectada al reactor con H₂O, obtuvieron como productos principales CO y CH₄ ¹⁸. De igual manera Jin y col (2015) realizaron un experimento similar reportando solamente como producto generado al CH₄ ⁴⁰. Así, con los resultados obtenidos en esta primera parte es posible establecer que en medio acuoso bajo las condiciones experimentales propuestas no es posible llevar a cabo la fotorreducción de CO₂.

b) Fotorreducción de CO₂ en fase Gaseosa

Por otro lado, se realizaron los experimentos de fotorreducción en fase gaseosa, la metodología propuesta en esta etapa considera que 1) la generación de CO₂ en el mismo reactor fotocatalítico genera NaSO₄ en estado líquido que si entra en contacto con el fotocatalizador lo desprende del reactor y se inactiva, 2) cambiar de gas entre el N₂ del reactor fotocatalítico mediante vacío y posteriormente inyectar el CO₂ provoca el desprendimiento del fotocatalizador. Por lo tanto, el fotocatalizador fue impregnado en un área determinada del reactor y fue inyectado un volumen conocido de CO₂ generado en un reactor independiente.

Primeramente, se realizó la evaluación de las muestras de BTEG que fueron sintetizadas a diferentes tiempos de síntesis, la fotoconversión de CO₂ se enfocó en la generación sólo de CH₄ con un tiempo de reacción de 43 h. En la Figura 72, se presentan los resultados obtenidos, observando que conforme aumenta el tiempo de síntesis aumenta la cantidad de CH₄ generado. La diferencia entre la concentración de CH₄ generada con la muestra a 60 min (BTEG-60) y la muestra a 90 minutos (BTEG-90) fue del 2%, dicha diferencia es muy baja en comparación a la diferencia de tiempo de síntesis entre ambas muestras (30 min), por lo cual se ha considerado 60 minutos como tiempo óptimo para la síntesis de las muestras posteriores de BiOCl.

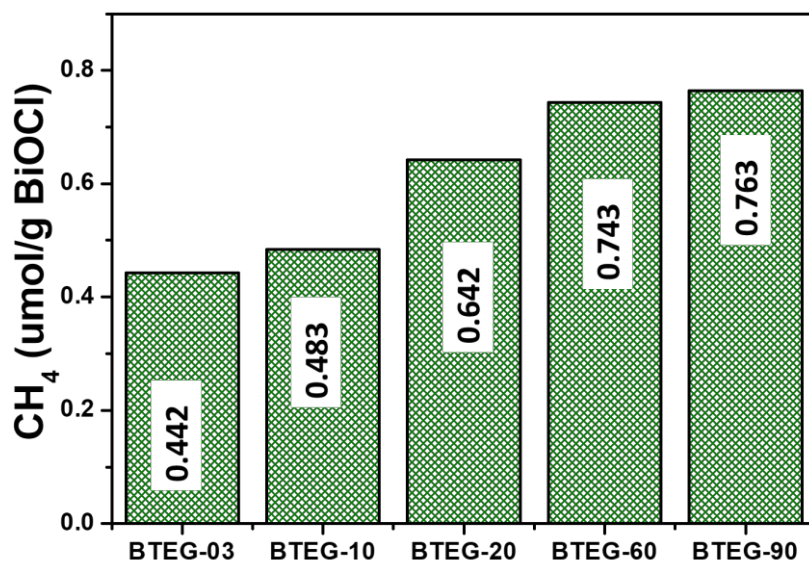


Figura 72. Producción de CH₄ con BTEG a diferentes tiempos de síntesis.

Con estos resultados se confirma que el BTEG si tiene actividad fotocatalítica en la conversión de CO₂ en fase gas.

Continuando con los experimentos, se evaluaron otras 3 muestras de BiOCl (BTEG, BPEG400 y P2600) junto con TiO₂, donde los productos identificados fueron CH₄, CH₃OH y C₂H₅OH. En la Figura 73, se presenta la evolución de dichos productos en función del tiempo de reacción.

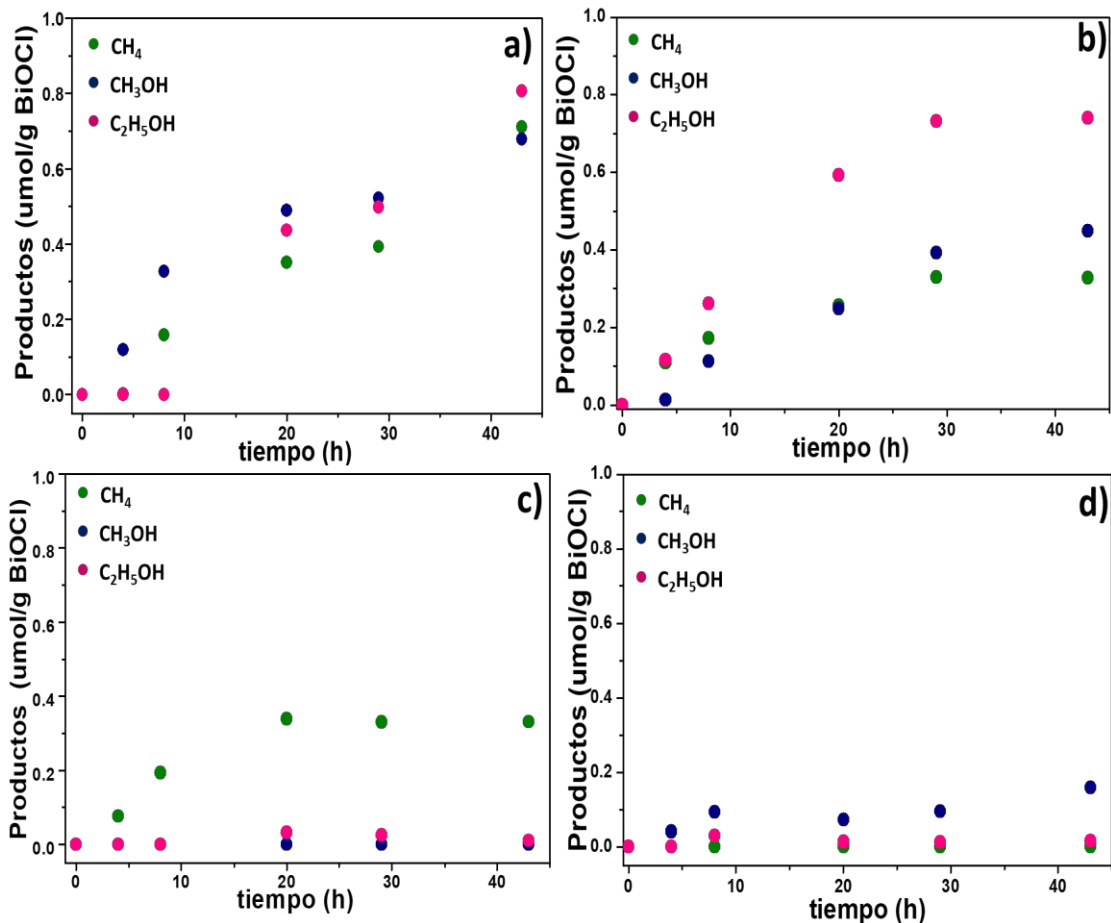


Figura 73. Productos identificados de la reducción de CO₂ con a) BTEG, b) BPEG400, c) P2600 y d) TiO₂.

Se observó la producción de CH₄ desde las primeras 4 h de reacción con BPEG400 y P2600, incrementándose hasta llegar a su máxima producción a las 29 h, manteniéndose así hasta el final de la reacción, mientras que el TiO₂ no generó CH₄. En cuanto al BTEG, se cuantificó la producción de CH₄ a las 8 h aumentando a lo largo de toda la reacción. La mayor producción de CH₃OH se obtuvo con BTEG continuando BPEG400, TiO₂ y P2600. Referente al C₂H₅OH, nuevamente con BTEG se obtuvo la mayor producción, posteriormente BPEG400, P2600 y TiO₂. Cabe señalar que las cantidades de productos con las muestras de BiOCl fueron mayores a las obtenidas con el TiO₂, lo que muestra la mejor actividad fotorreductora del BiOCl.

Es complicado comparar la actividad fotocatalítica de BTEG principalmente, con las de los sistemas reportados debido a variaciones en las condiciones experimentales como la cantidad de fotocatalizador, volumen, área de impregnado del catalizador, generación de CO₂, tipo de fase, etc., como se observa en la Tabla 2. A pesar de que todos los experimentos enumerados en la Tabla 28 involucraron el CO₂ generado a partir de NaHCO₃ y H₂SO₄, la cantidad de BiOX y la los reactores de volumen eran diferentes; además, en nuestro caso los productos identificados fueron diferentes (el CO no fue detectado). Zhang et al (2015) utilizaron BiOCl como fotocatalizador, sin embargo, los experimentos se llevaron a cabo en la fase líquida inyectando gas CO₂ puro en el reactor con H₂O, haciendo que este sistema bastante diferente al nuestro. Por tanto, una comparación directa de estos sistemas no es viable.

Tabla 28. Trabajos realizados en degradación de CO₂ en fase gaseosa.

Generación de CO ₂	Sistema Catalítico y condiciones	Productos	Ref.
NaHCO ₃ H ₂ SO ₄ 1 atm CO ₂	BiOI+Vo 150 mg A: 28.26 cm ² Vol: 500 mL	CO (0.615 μmolh ⁻¹) CH ₄ (0.063 μmolh ⁻¹) 8h	7
NaHCO ₃ H ₂ SO ₄ 1 atm CO ₂	BiOI {001} BiOI {001} 50 mg A: 28.26 cm ² Vol: 500 mL	BiOI {001} CO (0.259 μmolh ⁻¹) CH ₄ (0.089 μmolh ⁻¹) BiOI {100} CO (0.076 μmolh ⁻¹) CH ₄ (0.075 μmolh ⁻¹) 12 h	34
NaHCO ₃ H ₂ SO ₄ 1 atm CO ₂	BiOBr Bi ₄ O ₅ Br ₂ 150 mg A: 28.26 cm ² Vol:350	Bi ₄ O ₅ Br ₂ CO (2.73 μmolh ⁻¹) CH ₄ (2.04 μmolh ⁻¹) BiOBr CO (2.67 μmolh ⁻¹) CH ₄ (0.16 μmolh ⁻¹) 12 h	36
NaHCO ₃ H ₂ SO ₄ 1 atm CO ₂	BiOCl 0.1 g Vol:20mL H ₂ O	BTEG CH ₄ (0.165 x10 ⁻² μmolh ⁻¹) CH ₃ OH (0.157 x10 ⁻² μmolh ⁻¹) C ₂ H ₅ OH (0.187 x10 ⁻² μmolh ⁻¹) P2600 CH ₄ (0.76 x10 ⁻³ μmolh ⁻¹) C ₂ H ₅ OH (2.32x10 ⁻⁵ μmolh ⁻¹)	En este trabajo

La actividad fotocatalítica se puede determinar mediante la tasa de rendimiento (Ec. 38) y la cantidad de electrones consumidos (TCEN) de cada fotocatalizador (Ec. 40). En la Figura 74-a) se observa que el BiOCl con mayor generación de productos fue BTEG, prosiguiendo BPEG400. Para el caso de P2600 y TiO₂ la tasa de rendimiento fue baja y para ambos casos solo formaron dos de los tres productos identificados. Estos resultados están relacionados con la TCEN obtenido (Figura 74-b), donde BTEG presentó una mayor cantidad de electrones consumidos al igual que la cantidad de productos generados.

$$\text{Ecuación 42 Tasa de rendimiento de } C_i = \frac{\mu\text{mol de } C_i \text{ producidos}}{\text{gramos de BiOCl}}$$

$$\text{Ecuación 40 TCEN} = \frac{(8 \cdot C_{\text{CH}_4} + 6 \cdot C_{\text{CH}_3\text{OH}} + 12 \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}) \cdot \text{Vol.}}{m_{\text{BiOCl}} \times t_{\text{irradiation}}}$$

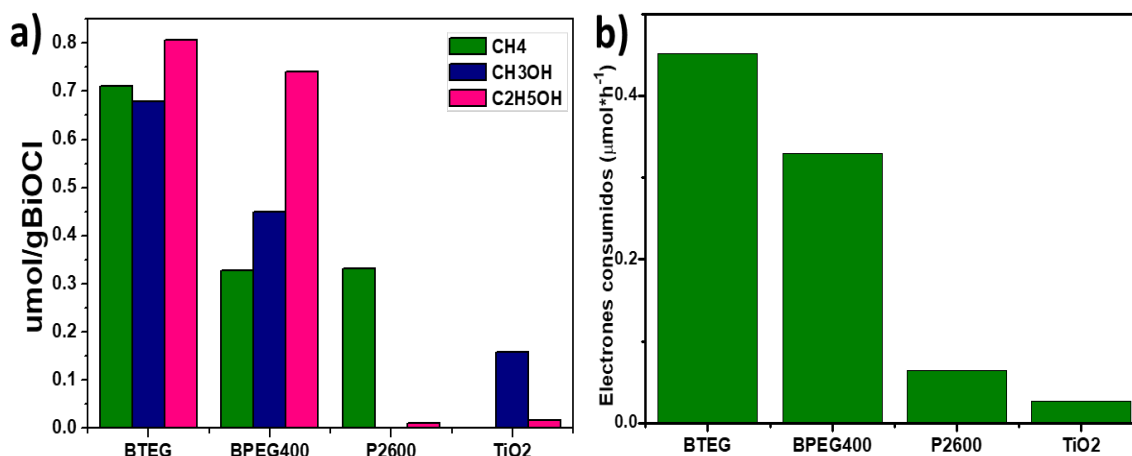


Figura 74. Número de electrones totales consumidos en la fotorreducción de CO₂.

En cuanto a la selectividad, en la Figura 75 se observa que el BTEG no presenta una clara selectividad en cuanto a los tres productos obtenidos; presentando una selectividad muy similar en los tres compuestos. BPEG400 tiene mayor selectividad para la producción de C₂H₅OH, mientras que P2600 para la producción de CH₄; así, a pesar de que el P2600 presentó una baja generación de CH₄, es un BiOCl muy selectivo. El TiO₂, presenta una mayor selectividad a la generación de CH₃OH en comparación con los otros productos, sin embargo, su concentración es mayor en comparación con P2600, pero menor que BTEG y BPEG400.

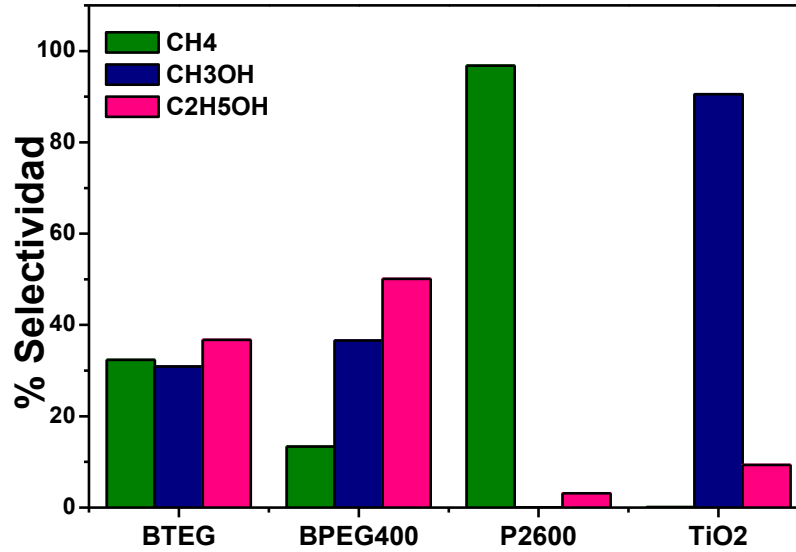


Figura 75. Selectividad de las muestras de BiOCI en la generación de los productos

La cantidad teórica de CO₂ generada por estequiometría es de 818 μmol, mientras que en el experimento se observaron mediante GC 785.6 μmol de CO₂ al inicio de la reacción. Este valor se tomó como el 100% de CO₂ disponible. Mientras que la cantidad de O₂ inicial fue de 10 μmol tomada como 100%. La disminución de CO₂ y O₂ en cada uno de los experimentos se presenta en la Figura 76. El BTEG presentó la mayor disminución de CO₂ y O₂ (31 y 96 % respectivamente), con valores similares a BPEG400 (29 y 95.0% respectivamente). Para P2600 se observó una menor disminución de CO₂ en comparación con la remoción de O₂, aunque la producción de alcoholes fue muy baja, ya que probablemente se estén generando otros productos con alto contenido de O₂ que no fueron identificados.

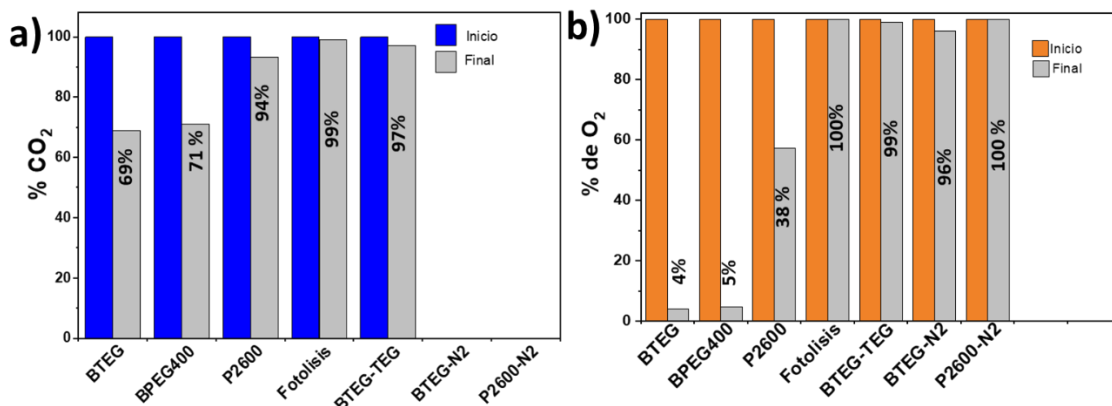


Figura 76. Disminución de CO₂ y O₂ durante la reacción con los diferentes BiOCI

Adicionalmente, se realizó el proceso fotocatalítico en el cual no se observó ningún producto generado, corroborando dicho resultado con la disminución del 1% de CO_2 y nula disminución de O_2 . Por otro lado, presencia de TEG en la reacción (BTEG-TEG), se observó la reducción de CO_2 muy baja (2%), dicha reducción es muy baja para estar involucrada en la reducción directamente fotocatalítica de CO_2 . Además no se detectó la generación de algún producto. Con este resultado, se demuestra que el solvente que pudiera estar presente en el fotocatalizador (BTEG) no está involucrado en la fotorreducción de CO_2 .

Con las muestras de BiOCl sin CO_2 (BTEG- N_2 y P2600- N_2) no se observó la presencia de CO_2 al inicio ni al final del experimento, ni la identificación de algún producto de reacción. Asimismo, se corroboró que al ser irradiado el BiOCl solo no genera algún compuesto relacionado con los productos ni la generación de CO_2 .

En el proceso fotocatalítico, las reacciones son generalmente en la superficie del fotocatalizador, donde el CO_2 es adsorbido, y después transformado a los productos; por ejemplo, el CH_4 . Sin embargo, durante la reacción en fase gaseosa existe una mezcla de CO_2 , CH_4 y otros productos que pueden competir en la adsorción en la superficie del fotocatalizador. En la Tabla 29, se presentan las características texturales y la energía de la banda prohibida de los BiOCl . Además, se realizaron isotermas de adsorción de CO_2 y CH_4 a temperatura ambiente y presión de 0.0-1.0 bar, donde P2600 tiene una baja adsorción de ambos gases, a diferencia de las muestras sintetizadas (Figura 77). Una alta adsorción de CO_2 puede promover una alta actividad fotocatalítica, por lo que se esperaría una mayor actividad fotocatalítica con BPEG400, sin embargo, existe igual una competencia por el área superficial entre ambos gases, lo cual podría modificar la eficiencia fotocatalítica o inactivación del BiOCl .

Tabla 29. Propiedades de los BiOCl

Muestra	Área superficial (m ² /g)	Tamaño de Poro (Å)	Energía de Banda Prohibida (Ev)
P2600	2.5	8.25	3.25
BTEG	30.5	137.8	3.24
BPEG400	45.4	110.7	3.22

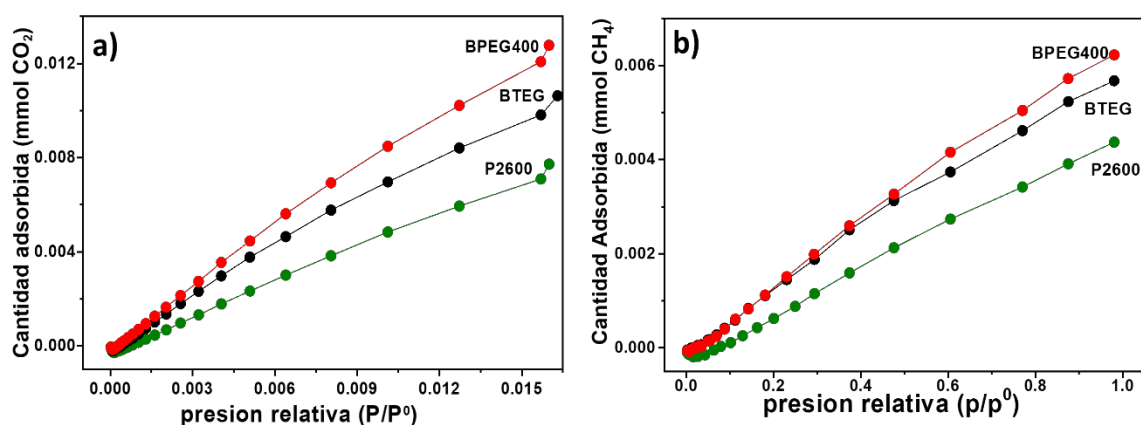


Figura 77. Cuantificación de a) CO₂ adsorbido y b) CH₄ adsorbido en las muestras de BiOCl.

Aunado con los resultados de adsorción de CO₂, la actividad fotocatalítica obtenida y otras características de los fotocatalizadores se puede señalar lo siguiente:

- 1) La energía de banda prohibida por sí misma no presenta una ventaja en la conversión de CO₂, debido que en las muestras sintetizadas con mayor banda prohibida (BTEG) obtuvieron mayor conversión con BPEG400, cabe aclarar también que las reacciones se realizaron a 354 nm, por lo cual todos los BiOCl tiene la capacidad de activarse.
- 2) Respecto al área superficial P2600 cuenta con una baja área superficial y podría estar relacionada con la baja conversión. En cambio, el BPEG400 tiene una alta área superficial pero la disminución de CO₂ fue similar a la obtenida con BTEG.

- 3) A pesar de presentar una mayor afinidad el BPEG400 con el CO_2 , también lo tiene con CH_4 , lo que podría estar bloqueando sitios activos, esto mismo podría estar sucediendo con BTEG.
- 4) Al parecer el tamaño de poro está más relacionado con la afinidad del CO_2 y su conversión, así, por ejemplo, el BTEG presentó un tamaño de poro alto en comparación con las otras muestras de BiOCl, y una mayor disminución de CO_2 en comparación con BPEG400.

Otro aspecto importante en los BiOCl es su estructura cristalográfica donde la exposición de los planos y la cristalinidad pueden estar afectando la adsorción de CO_2 así como la generación de los productos. BTEG exhibe una gran fracción de planos (110), mientras que P2600 exhibe preferentemente de los planos (001). Planos de la familia {001} de BiOCl es rica en oxígeno átomos, lo que significa que se pueden adsorber menos moléculas de CO_2 (Figura 78-a), ya que las vacantes de oxígeno son necesario para permitir la interacción entre BiOCl y el átomo de oxígeno del CO_2 . Por otra parte, los planos de la familia {110} prominentes en BTEG pueden mejorar la interacción entre CO_2 con átomos de oxígeno y cloruro de BTEG (Figura 78-b). Por ejemplo, Ye et al. trabajó con BiOI con dos familias de planos, donde observaron la mejor generación de CO y CH_4 en la muestra BiOI con la familia de planos {001} en comparación con {100}. Estos resultados se atribuyeron a la mejor separación de e^- / h^+ fotogenerados en el BiOI ³⁴. En este caso, P2600 con un alto porcentaje de {001} debería generar una alta concentración de productos, sin embargo, tiene la desventaja de una superficie reducida. Un área BET 11 veces más pequeña en P2600 que BTEG podría ralentizar la actividad fotocatalítica como se observó en la Figura 73-c. Además, la banda prohibida la energía fue diferente para las dos muestras, con BTEG teniendo una banda prohibida más pequeña que P2600. Un pequeño bandgap puede separar eficientemente electrones fotoinducidos y huecos y adsorber CO_2 en la superficie de BiOCl y, consecuentemente, afectar la formación de productos.

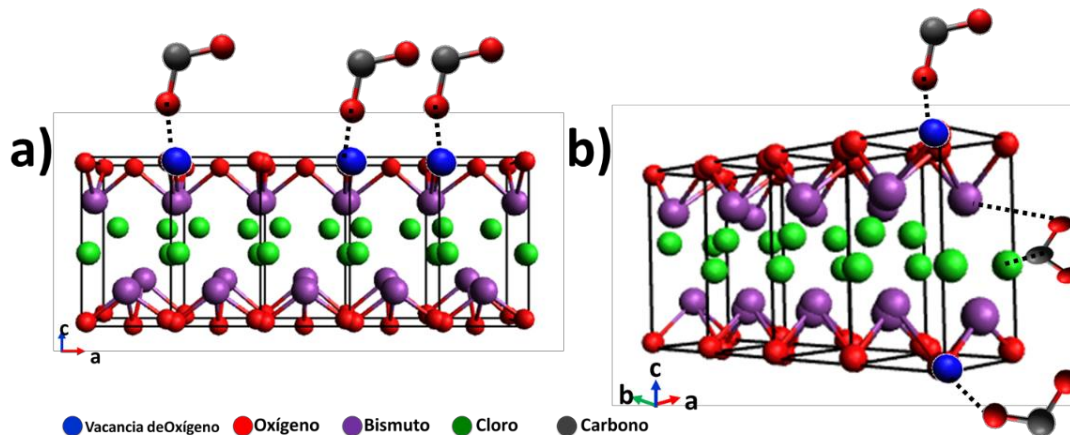


Figura 78. a) Patrones de XRD de las muestras de BiOCl.

Durante la reacción el fotocatalizador tuvo un cambio de coloración de blanco a grisáceo, el cual sería indicativo de una posible generación de vacancias de oxígeno, dichas vacancias de oxígeno pudieron ser puntos de adsorción de CO_2 en el fotocatalizador y llevar a cabo su conversión. El BTEG presentó una coloración más oscura en comparación con el P2600, lo que podría indicar una generación mayoritaria de vacancias de oxígeno y por lo tanto una mayor actividad fotocatalítica como se observó en la Figura 73-a.

Si bien la reacción se lleva a cabo en la superficie del fotocatalizador, esto no asegura que los productos se encuentren también en la superficie, y debido a los resultados obtenidos en la evaluación fotocatalítica y a la selectividad que presentan las muestras de BiOCl por los productos identificados se podría plantear que en este experimento sí esté relacionada la cristalografía de los BiOCl con los productos. Como se mencionó anteriormente BTEG y BPEG400 tienen mayor porcentaje de planos (011) que (001) y mayor generación de alcoholes (CH_3OH y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) en comparación con P2600, por lo que es posible que las cargas negativas y positivas presentes en el plano (011) estén interactuando para la generación de dichos productos, sin embargo, por el momento no se puede corroborar esta suposición.

Se realizaron experimentos variando el volumen del reactor, cantidad de BTEG, así como la cantidad de agente reductor (H_2O), al realizar la variación de volumen

también se presentó la variación de área de dispersión del BTEG; con el reactor de 30 mL se definió un área de 23 cm², mientras que en el reactor de 20 ml fue de 18 cm². Las condiciones se presentan a continuación y la respuesta se evaluó en la generación de CH₄:

- 1) Reactor de 30 mL y 200 mg de BTEG, con un área para dispersión de 23 cm².
- 2) Reactor de 20 mL y 200 mg de BTEG y un área de dispersión de 18 cm².
- 3) Reactor de 20 mL y 100 mg de BTEG y un área de dispersión de 18 cm².
- 4) Reactor de 20 mL y 100 mg de BTEG y un área de dispersión de 18 cm² y con 100 μL y 250 μL de H₂O adicional a la generada durante la generación de CO₂.

Los resultados se presentan en la Figura 79, cuando se incrementó el volumen, la cantidad de BiOCl y el área de contacto, incrementa la cantidad de CH₄ generado, sin embargo, dicho incremento es muy bajo (0.06 μmol/g) en comparación con el reactor de 20 mL y 100 mg de BiOCl.

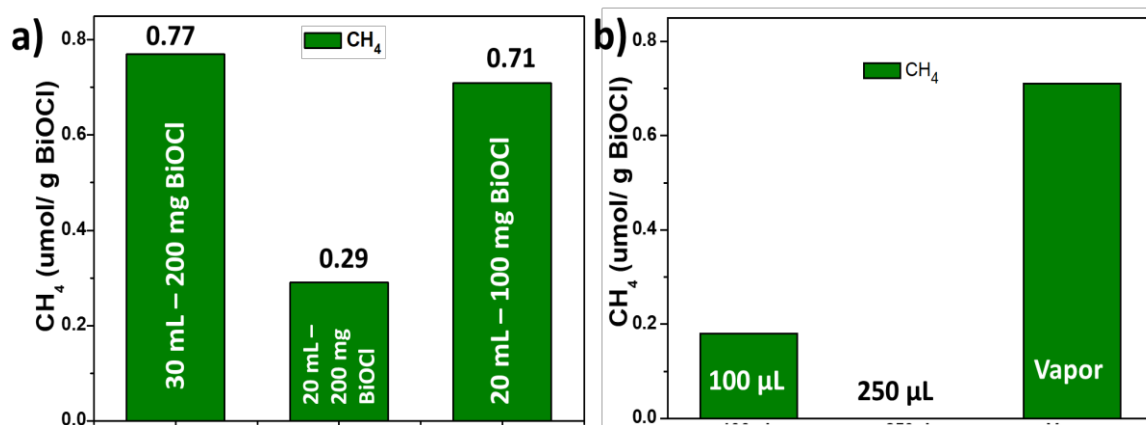


Figura 79. Generación de CH₄ a diferentes condiciones experimentales. a) Variación de volumen y cantidad de BTEG, b) variación de cantidad de H₂O como agente reductor.

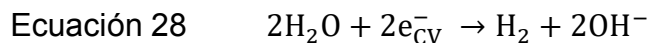
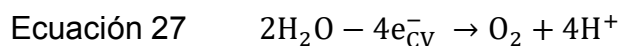
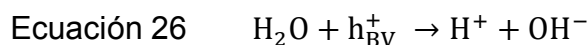
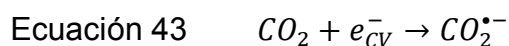
Cuando se incrementó la cantidad de BiOCl (200 mg) en un volumen de 20 mL la cantidad de CH₄ se redujo; probablemente la cantidad elevada de BiOCl en un área de 18 cm² promueva que se encuentre inactivo el BiOCl, además probablemente se esté generando un proceso de recombinación de los pares e⁻/h⁺ que disminuya

la actividad fotocatalítica. En cuanto al aumento de H₂O en el reactor se observó que la generación de CH₄ disminuye fuertemente, observando que con una adición de 250 µL de H₂O no existe generación de CH₄, por lo cual el exceso de H₂O inactiva al BiOCl, no obstante, el vapor de H₂O proveniente de la reacción del ácido sulfúrico y bicarbonato de sodio es suficiente para obtener una producción de CH₄ considerable.

La cantidad de CH₄ generado por la fotoconversión de CO₂ en este trabajo fue baja comparada con lo reportado en la bibliografía para reacciones en fase gas; principalmente con otros BiOX, sin embargo, el volumen manejado en este trabajo fue 15 veces menor, además que el área de dispersión del BiOCl es diferente, por lo cual realizar una comparación con otros trabajos no es viable. Los únicos trabajos relacionados con la fotoconversión de CO₂ utilizando BiOCl se llevaron a cabo en fase líquida, por lo que se puede decir que este trabajo da el primer paso para seguir estudiando el proceso de fotoconversión del CO₂ en fase gaseosa.

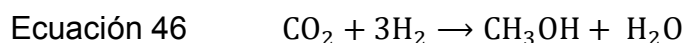
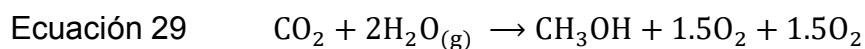
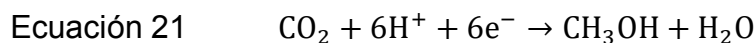
Una vez identificado los principales productos de la fotoconversión se propuso un mecanismo de formación en el cual no se incluye al CO como producto final y/o producto intermediario debido a que no fue identificado.

En la primera parte se lleva la generación de los pares e⁻/h⁺ en el BiOCl (Ec. 4), donde el e⁻ lleva la formación del anión radical CO₂^{•-} (Ec. 44), mientras que el h⁺ reacciona con el H₂O (Ec. 26), asimismo, el e⁻ puede reaccionar con el H₂O o con especies generadas de la ruptura del mismo y formar más especies reactivas (Ec. 27-28, 45-46).

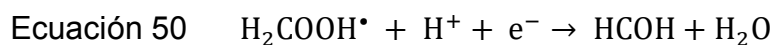
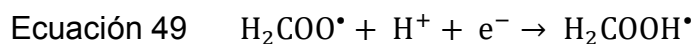
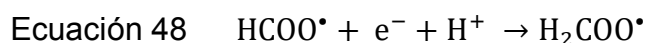
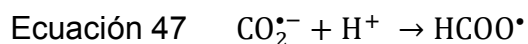




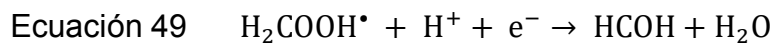
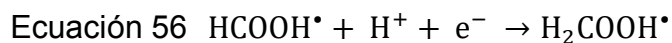
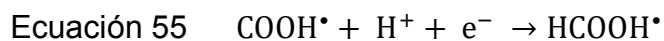
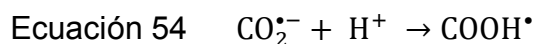
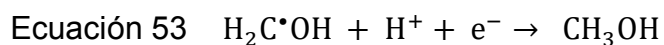
Suponiendo que en el sistema se tiene la presencia de todas las especies mencionadas anteriormente (e^{-} , H^{+} , H_2 , H^{\bullet} y H_2O) se propone la generación de CH_3OH mediante las ecuaciones 21, 29 y 47.

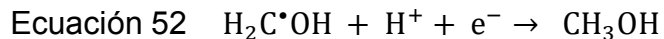
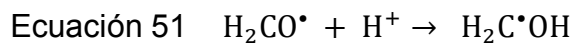


De igual manera, la generación de CH_3OH puede ocurrir por la ruta del formaldehído donde se produce formiato ($HCOO^{\bullet}$) como está reportado¹⁰, o por la ruta del radical carboxil ($COOH^{\bullet}$) como lo describe Zhai y col.⁴⁶.

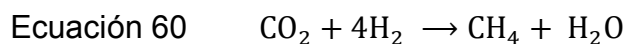
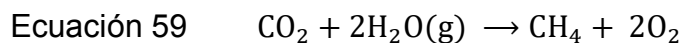
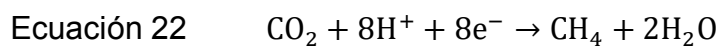
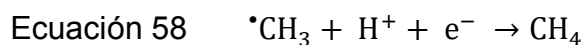
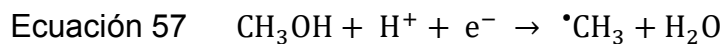


Ambos autores proponen la generación del radical H_2COOH^{\bullet} y de ahí finalmente la formación del CH_3OH .

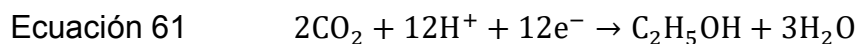




En ambos casos, se genera al CH_3OH , sin embargo, el mismo CH_3OH puede actuar como producto intermediario para la formación de CH_4 , por las siguientes ecuaciones.



Finalmente, para la generación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ se propone una reacción directa con e^- y H^+ como se describe en la Ecuación 60.



En la Figura 80, se representan esquemáticamente todas las reacciones mencionadas anteriormente.

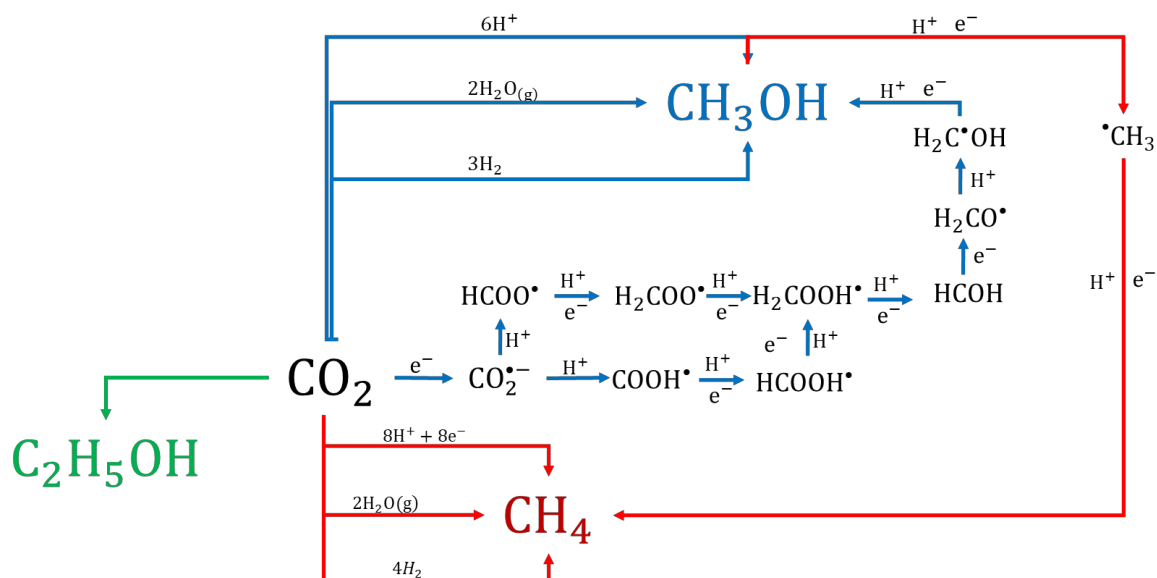


Figura 80. Mecanismo de reacción propuesto para la fotorreducción de CO_2

Con estos resultados se puede expresar que la reducción de CO_2 no es trivial, debido a que efectivamente existe una ruta diferente con cada uno de los fotocatalizadores.

Cabe mencionar que durante la reacción de fotoconversión las muestras de BiOCl presentaban un cambio de coloración dependiendo de la muestra. Para el caso de las P2600 una coloración grisácea, mientras que las muestras sintetizadas BiOCl sintetizadas presentaban una coloración negra; como se muestra en la Figura 81, con BTEG.

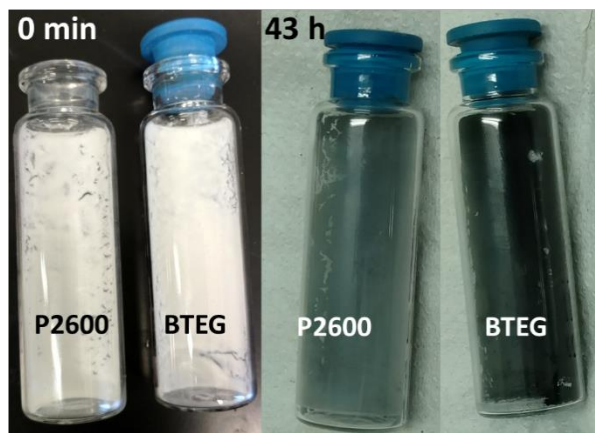


Figura 81 Muestras de BiOCl antes y después de un ciclo de reacción

En la literatura se menciona que un cambio de coloración de los fotocatalizadores implica la generación de vacancias de oxígeno (V_o') y dicho proceso puede llevarse a cabo mediante reacción con el Fe o por radiación UV, siendo este último el que posiblemente se esté llevando a cabo en este caso y posiblemente la diferencia de coloración de las muestras involucre el porcentaje de V_o' generadas; donde BTEG presenta una mayor cantidad de V_o' en comparación con P2600. Otro punto importante de la generación de vacancias es que mejora la fotoconversión de CO_2 , como se menciona en la bibliografía, y la ausencia de oxígeno en el fotocatalizador ayuda a la adsorción de CO_2 donde un átomo de oxígeno del CO_2 se ancla en el fotocatalizador y por lo tanto podría ayudar a su conversión en otros productos.

Para corroborar lo mencionado en el párrafo anterior, se realizaron ciclos de fotorreducción de CO_2 con las muestras oscuras (P2600-Negro y BTEG-Negro); es decir sin un tratamiento posterior al primer ciclo, además, se realizó su comparación con muestras de BiOCl que retornaron a la coloración blanca con un tratamiento previo en cada ciclo.

Para regenerar la coloración se colocó la muestra de BiOCl-Negro en agitación con una solución de $H_2O_2-H_2O$, una vez obtenido el color blanco, se realizaron lavados con agua desionizada por 5 ciclos para finalmente secar las muestras a $80^\circ C$ por 24h. Una vez secas las muestras se impregnaron en el reactor y se realizó su evaluación fotocatalítica siguiendo como producto al CH_4 .

En la Figura 82, se presentan 3 ciclos de uso de BTEG y P2600 con tratamiento después de cada ciclo (BiOCl-Blanco) y sin tratamiento (BiOCl-Negro). Con BTEG negro se observó una generación de CH_4 muy similar en los tres ciclos, mientras que con BTEG-Blanco se observó una disminución del 50% de CH_4 aproximadamente en el segundo ciclo y una nula producción de CH_4 en el tercer ciclo (Fig. 82-a). Con las muestras de P2600-Negro disminuyó la producción de CH_4 aproximadamente un 60% en el segundo ciclo, incrementando nuevamente en el tercer ciclo. Para las muestras P2600-Blanco la producción de CH_4 disminuyó en cada uno de los ciclos; llegando a ser inactivo en el tercer ciclo (Fig. 82-b).

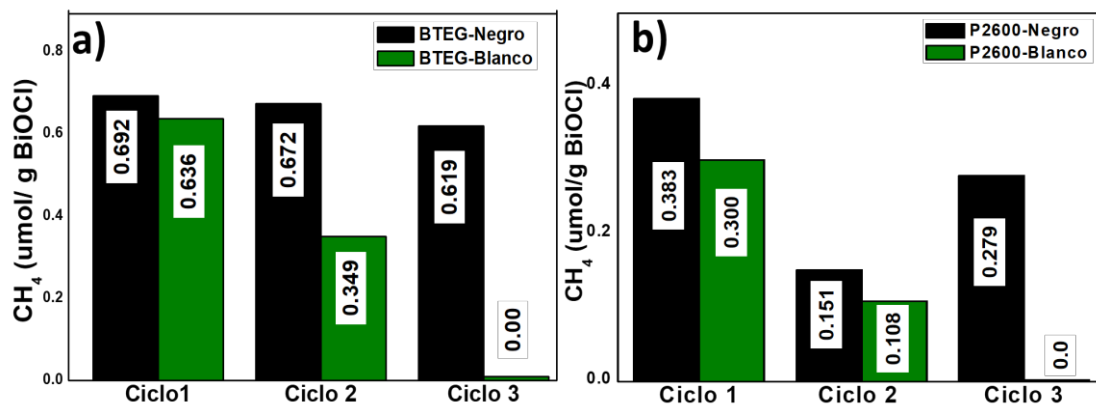


Figura 82. Ciclos de producción de CH₄ con a) BTEG y b) P2600 con y sin tratamiento.

En los resultados obtenidos, ambas muestras de BiOCl a las que se aplicó el tratamiento para la regeneración de color tuvieron una disminución en la producción de CH₄ en cada ciclo, hasta llegar a una nula producción. Posiblemente durante el proceso de regeneración de BiOCl (cambio a coloración blanca) con H₂O₂ se esté realizando un cambio en la estructura que lleve a su inactivación. Mientras que para las muestras de BiOCl-Negro el cambio de color no afecta fuertemente la formación de CH₄, posiblemente las vacancias de oxígeno generadas sean las principales promotoras de la conversión de CO₂. Además, el mantener la generación de CH₄ aproximadamente similar en cada ciclo permitiría un ahorro en un posible tratamiento secuencial de las muestras.

Se realizaron los análisis por IR y XRD de las muestras después del tercer ciclo para observar si hubo algún cambio. En la Figura 83-a), se presentan los espectros de IR de BTEG con y sin tratamiento, donde se observó en BTEG-Blanco la banda 518 cm⁻¹ proveniente del enlace Bi-O y las bandas en 1608 cm⁻¹ y 3546 cm⁻¹, que corresponden al enlace OH; posiblemente por hidratación de la muestra durante el análisis. Además, se observaron nuevas bandas a 1083 cm⁻¹ y 1378 cm⁻¹ las cuales pertenecen al enlace C-O. En el análisis por XRD se observó que existe un aumento en la intensidad del plano (001) en BTEG-Negro, además de una mejor separación de los planos (110) y (102). Para el caso de BTEG-Blanco el plano (001) y (101) disminuyeron su intensidad y una separación no tan predominante de los planos (110) y (102) en comparación con BTEG-Negro (Figura 83-b).

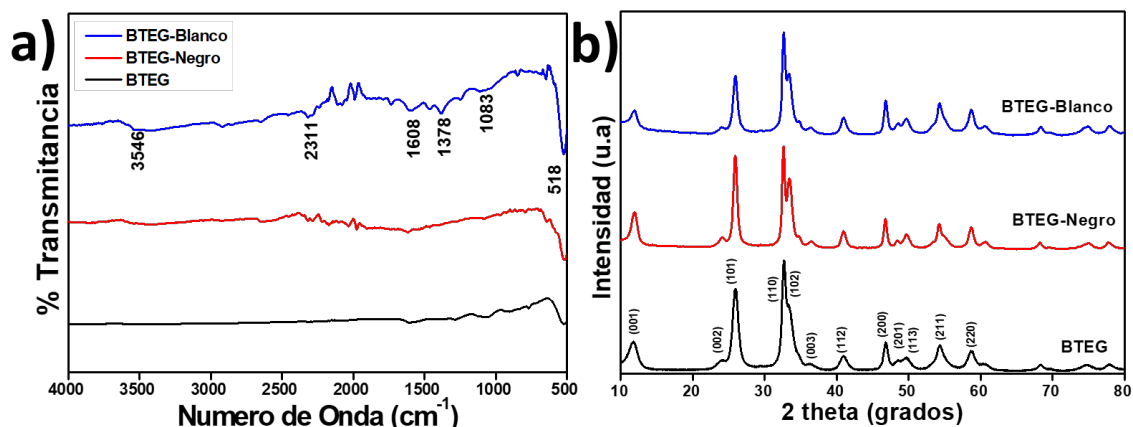


Figura 83. Espectro de FTIR de BTEG con tratamiento posterior a la fotorreducción (BTEG-Blanco) y sin tratamiento (BTEG-Negro).

De la misma manera, se analizaron las muestras de P2600 después de los 3 ciclos de experimentación. En la Figura 84-a) se presenta el espectro de IR, donde se observa que P2600 con y sin tratamiento presentan nuevas bandas muy suaves después de realizar los tres ciclos de reacción. La banda a 3512 cm^{-1} corresponde al grupo OH, la banda a 1244 cm^{-1} corresponde al enlace CO y la banda 1988 cm^{-1} al enlace CO, finalmente la banda a 2641 cm^{-1} corresponde al enlace CH. En el análisis de XRD (Figura 84-b) se observa que efectivamente existe un cambio pronunciado en el ancho de los picos en P2600-Blanco en comparación con P2600-Negro y P2600 puro. Se observó una unión de los planos (110) y (102), además de una disminución en la intensidad del plano (001) y (002), debido a dichos resultados se puede decir que hay un cambio en los planos expuestos en la superficie cuando se realiza el tratamiento, lo que conlleva a una disminución de la actividad fotocatalítica.

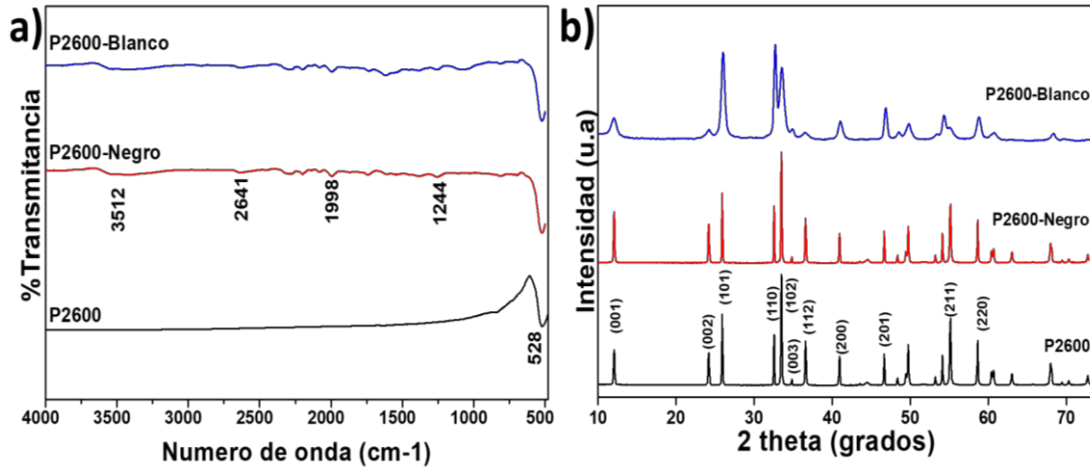


Figura 84. Espectro de FTIR de BTEG con tratamiento posterior a la fotorreducción (BTEG-Blanco) y sin tratamiento (BTEG-Negro).

Respecto a los análisis realizados de FTIR y XRD se podría decir que posiblemente, las muestras con tratamiento permean una unión más fuerte con el CO_2 que impide posteriormente su reducción, a diferencia de la muestra sin tratamiento. Sin embargo, en la intensidad de los planos si hubo un cambio.

3.4 Conclusiones del Capítulo III

En esta última parte de trabajo, se evaluaron las muestras de BiOCl en la fotoconversión de CO₂, determinando algunos compuestos generados de dicha conversión, llegando así a las siguientes conclusiones.

El BTEG resultó ser el BiOCl con mejor actividad fotocatalítica en comparación con otras muestras sintetizadas de BiOCl, así como con la muestra comercial y el TiO₂ puro.

Además de ser efectivo en la fotoconversión de CO₂, el BTEG presentó una mayor producción de CH₄, CH₃OH y C₂H₅OH no presentando selectividad para la generación de los mismos. En cambio, con el BiOCl comercial (P2600), si bien la generación de productos fue baja, se presenta una alta selectividad en la producción de CH₄ en comparación con los alcoholes, esto puede asociarse a la proporción de planos presentes en las muestras, así como su área superficial y el tamaño de poro del fotocatalizador.

No se observó un proceso fotolítico del CO₂, por lo que la conversión del mismo se debe solo al proceso fotocatalítico. Además, se corroboró que la presencia de solvente en la muestra de BiOCl (BTEG y P2600) no influye en la conversión de CO₂ y por lo tanto en la generación de los productos.

Durante la conversión de CO₂, las muestras de BiOCl generan vacancias de oxígeno las cuáles serán las principales encargadas de la fotoconversión de CO₂.

3.5 Referencias

- (1) Daily CO₂ <https://www.co2.earth/daily-co2> (accessed Mar 13, 2019).
- (2) Olivo, A.; Trevisan, V.; Ghedini, E.; Pinna, F.; Bianchi, C. L.; Naldoni, A.; Cruciani, G.; Signoreto, M. CO₂ Photoreduction with Water: Catalyst and Process Investigation. *J. CO₂ Util.* **2015**, *12*, 86–94. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2015.06.001>.
- (3) Li, K.; Peng, B.; Peng, T. Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic CO₂ Conversion to Solar Fuels. *ACS Catal.* **2016**, *6* (11), 7485–7527. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02089>.
- (4) Kumar, B.; Brian, J. P.; Atla, V.; Kumari, S.; Bertram, K. A.; White, R. T.; Spurgeon, J. M. New Trends in the Development of Heterogeneous Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction. *Catal. Today* **2016**, *270*, 19–30. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.006>.
- (5) Shin, D. Y.; Jo, J. H.; Lee, J. Y.; Lim, D. H. Understanding Mechanisms of Carbon Dioxide Conversion into Methane for Designing Enhanced Catalysts from First-Principles. *Comput. Theor. Chem.* **2016**, *1083*, 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.03.011>.
- (6) Wang, W. N.; Soulis, J.; Jeffrey Yang, Y.; Biswas, P. Comparison of CO₂ Photoreduction Systems: A Review. *Aerosol Air Qual. Res.* **2014**, *14* (2), 533–549. <https://doi.org/10.4209/aaqr.203.09.0283>.
- (7) Ye, L.; Wang, H.; Jin, X.; Su, Y.; Wang, D.; Xie, H.; Liu, X.; Liu, X. Synthesis of Olive-Green Few-Layered BiOI for Efficient Photoreduction of CO₂ into Solar Fuels under Visible/near-Infrared Light. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *144*, 732–739. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.10.022>.
- (8) Garay-Rodríguez, L. F.; Torres-Martínez, L. M.; Moctezuma, E. Photocatalytic Evaluation of Composites of Ba₃Li₂Ti₈O₂₀-CuO in the Reduction of CO₂ to Formaldehyde under Visible Light Irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2018**, *361* (December 2017), 25–33.

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.05.003>.

- (9) Wu, J. C. S.; Lin, H.-M. Photo Reduction of CO₂ to Methanol via TiO₂ Photocatalyst. *Int. J. Photoenergy* **2005**, *7* (3), 115–119. <https://doi.org/10.1155/S1110662X05000176>.
- (10) Habisreutinger, S. N.; Schmidt-Mende, L.; Stolarczyk, J. K. Photocatalytic Reduction of CO₂ on TiO₂ and Other Semiconductors. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (29), 7372–7408. <https://doi.org/10.1002/anie.201207199>.
- (11) Li, K.; An, X.; Park, K. H.; Khraisheh, M.; Tang, J. A Critical Review of CO₂ Photoconversion: Catalysts and Reactors. *Catal. Today* **2014**, *224*, 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.006>.
- (12) Li, X.; Wen, J.; Low, J.; Fang, Y.; Yu, J. Design and Fabrication of Semiconductor Photocatalyst for Photocatalytic Reduction of CO₂ to Solar Fuel. *Sci. China Mater.* **2014**, *57* (1), 70–100. <https://doi.org/10.1007/s40843-014-0003-1>.
- (13) Mino, L.; Spoto, G.; Ferrari, A. M. CO₂ Capture by TiO₂ Anatase Surfaces: A Combined DFT and FTIR Study. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (43), 25016–25026. <https://doi.org/10.1021/jp507443k>.
- (14) Hadjiivanov, K.; Lavalley, J.-C.; Lamotte, J.; Maugé, F.; Saint-Just, J.; Che, M. FTIR Study of CO Interaction with Ru/TiO₂. Catalysts. *J. Catal.* **1998**, *176* (2), 415–425. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2038>.
- (15) Huang, C.; Wu, J. C. S. In Situ FTIR Study of Photocatalytic CO₂ Reduction on Photocatalysts. **2006**, *37* (c), 10617.
- (16) Atitar, F. M.; Belhadj, H.; Dillert, R.; Bahnemann, D. W. The Relevance of ATR-FTIR Spectroscopy in Semiconductor Photocatalysis. *Emerg. Pollut. Environ. - Curr. Furth. Implic.* **2015**. <https://doi.org/10.5772/60887>.
- (17) Guo, Q.; Zhang, Q.; Wang, H.; Liu, Z.; Zhao, Z. Unraveling the Role of Surface Property in the Photoreduction Performance of CO₂ and H₂O Catalyzed by the Modified ZnO. *Mol. Catal.* **2017**, *436*, 19–28.

<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.04.014>.

- (18) Zhang, L.; Wang, W.; Jiang, D.; Gao, E.; Sun, S. Photoreduction of CO₂ on BiOCl Nanoplates with the Assistance of Photoinduced Oxygen Vacancies. *Nano Res.* **2015**, *8* (3), 821–831. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0564-2>.
- (19) Liu, L.; Li, Y. Understanding the Reaction Mechanism of Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂-Based Photocatalysts: A Review. *Aerosol Air Qual. Res.* **2014**, *14* (2), 453–469. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.06.0186>.
- (20) Corma, A.; Garcia, H. Photocatalytic Reduction of CO₂ for Fuel Production: Possibilities and Challenges. *J. Catal.* **2013**, *308*, 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.008>.
- (21) Karamian, E.; Sharifnia, S. On the General Mechanism of Photocatalytic Reduction of CO₂. *J. CO₂ Util.* **2016**, *16*, 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.07.004>.
- (22) Anpo, M.; Yamashita, H.; Ichihashi, Y.; Ehara, S. Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on Various Titanium Oxide Catalysts 1. **1995**, *396*, 21–26.
- (23) Tahir, M.; Amin, N. S. Advances in Visible Light Responsive Titanium Oxide-Based Photocatalysts for CO₂ Conversion to Hydrocarbon Fuels. *Energy Convers. Manag.* **2013**, *76*, 194–214. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.07.046>.
- (24) Tjandra, A. D.; Huang, J. Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction by Photocatalyst Innovation. *Chinese Chem. Lett.* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2018.03.017>.
- (25) Matsuoka, S.; Kohzuki, T.; Pac, C.; Ishida, A.; Takamuku, S.; Kusaba, M.; Nakashima, N.; Yanagida, S. Photocatalysis of Oligo(p-Phenylenes). Photochemical Reduction of Carbon Dioxide with Triethylamine. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96* (11), 4437–4442. <https://doi.org/10.1021/j100190a057>.
- (26) Johne, P.; Kisch, H. Photoreduction of Carbon Dioxide Catalysed by Free and

Supported Zinc and Cadmium Sulphide Powders. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1997**, *111* (1–3), 223–228. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00228-1](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00228-1).

- (27) Fujiwara, H.; Hosokawa, H.; Murakoshi, K.; Wada, Y.; Yanagida, S.; Okada, T.; Kobayashi, H. Effect of Surface Structures on Photocatalytic CO₂ Reduction Using Quantized CdS Nanocrystallites ¹. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (41), 8270–8278. <https://doi.org/10.1021/jp971621q>.
- (28) Mao, J.; Peng, T.; Zhang, X.; Li, K.; Zan, L. Selective Methanol Production from Photocatalytic Reduction of CO₂ on BiVO₄ under Visible Light Irradiation. *Catal. Commun.* **2012**, *28*, 38–41. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.08.008>.
- (29) Liu, Y.; Huang, B.; Dai, Y.; Zhang, X.; Qin, X.; Jiang, M.; Whangbo, M. H. Selective Ethanol Formation from Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide in Water with BiVO₄ Photocatalyst. *Catal. Commun.* **2009**, *11* (3), 210–213. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.10.010>.
- (30) Tseng, I. H.; Wu, J. C. S.; Chou, H. Y. Effects of Sol-Gel Procedures on the Photocatalysis of Cu/TiO₂ in CO₂ photoreduction. *J. Catal.* **2004**, *221* (2), 432–440. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.09.002>.
- (31) Kočí, K.; Obalová, L.; Matějová, L.; Plachá, D.; Lacný, Z.; Jirkovský, J.; Šolcová, O. Effect of TiO₂ Particle Size on the Photocatalytic Reduction of CO₂. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *89* (3–4), 494–502. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.010>.
- (32) Li, X.; Liu, H.; Luo, D.; Li, J.; Huang, Y.; Li, H.; Fang, Y.; Xu, Y.; Zhu, L. Adsorption of CO₂ on Heterostructure CdS(Bi₂S₃)/TiO₂ Nanotube Photocatalysts and Their Photocatalytic Activities in the Reduction of CO₂ to Methanol under Visible Light Irradiation. *Chem. Eng. J.* **2012**, *180*, 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.029>.
- (33) Gusain, R.; Kumar, P.; Sharma, O. P.; Jain, S. L.; Khatri, O. P. Reduced Graphene Oxide-CuO Nanocomposites for Photocatalytic Conversion of CO₂

- into Methanol under Visible Light Irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *181*, 352–362. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.012>.
- (34) Ye, L.; Jin, X.; Ji, X.; Liu, C.; Su, Y.; Xie, H.; Liu, C. Facet-Dependent Photocatalytic Reduction of CO₂ on BiOI Nanosheets. *Chem. Eng. J.* **2016**, *291*, 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.032>.
- (35) Zhang, G.; Su, A.; Qu, J.; Xu, Y. Synthesis of BiOI Flowerlike Hierarchical Structures toward Photocatalytic Reduction of CO₂ to CH₄. *Mater. Res. Bull.* **2014**, *55* (3), 43–47. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.04.012>.
- (36) Ye, L.; Jin, X.; Liu, C.; Ding, C.; Xie, H.; Chu, K. H.; Wong, P. K. Thickness-Ultrathin and Bismuth-Rich Strategies for BiOBr to Enhance Photoreduction of CO₂ into Solar Fuels. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *187*, 281–290. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.044>.
- (37) Cao, Y.; Li, Q.; Li, C.; Li, J.; Yang, J. Surface Heterojunction between (001) and (101) Facets of Ultrafine Anatase TiO₂ Nanocrystals for Highly Efficient Photoreduction CO₂ to CH₄. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *198*, 378–388. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.071>.
- (38) Jin, J.; Chen, S.; Wang, J.; Chen, C.; Peng, T. SrCO₃-Modified Brookite/Anatase TiO₂ Heterophase Junctions with Enhanced Activity and Selectivity of CO₂ Photoreduction to CH₄. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *476* (January), 937–947. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.176>.
- (39) Li, K.; Lin, L.; Peng, T.; Guo, Y.; Li, R.; Zhang, J. Asymmetric Zinc Porphyrin-Sensitized Nanosized TiO₂ for Efficient Visible-Light-Driven CO₂ Photoreduction to CO/CH₄. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (62), 12443–12446. <https://doi.org/10.1039/c5cc03812j>.
- (40) Jin, J.; Wang, Y.; He, T. Preparation of Thickness-Tunable BiOCl Nanosheets with High Photocatalytic Activity for Photoreduction of CO₂. *RSC Adv.* **2015**, *5* (121), 100244–100250. <https://doi.org/10.1039/c5ra21888h>.

Capítulo IV

Comentarios generales y perspectivas

4.1 Comentarios generales

Se obtuvieron muestras de BiOCl con morfologías 3D, alta área superficial y tamaño de poro mediante el uso de polioles en la síntesis. El tiempo óptimo en la síntesis de BiOCl fue de 60 min, en el cual se observó una morfología más definida, además de una mejor actividad fotocatalítica en la conversión de CO₂ en comparación con las muestras con otros tiempos de síntesis.

El BTEG resultó ser un material adsorbente para el azul de metileno, obteniendo una adsorción de 80, 73, 57 % con concentraciones iniciales de azul de metileno de 10, 15 y 20 mgL⁻¹, y esta adsorción inactivó al BiOCl y por lo tanto la actividad fotocatalítica fue muy baja. La alta adsorción obtenida se debe a la alta área superficial que presentó el material (30.5 m³g⁻¹). Por otro lado, la muestra comercial (P2600) presentó una mejor actividad fotocatalítica en comparación con BTEG, sin embargo, la remoción aun es baja en comparación con lo reportado en la bibliografía.

La modificación de las muestras de BiOCl, tanto sintetizadas como la muestra comercial, mejoraron la actividad fotocatalítica de éstas para la remoción de BPA y fenol, obteniendo una mayor degradación de BPA. Esta mejora el BPA puede deberse a su baja concentración inicial (10 mgL⁻¹), comparada con la del fenol fue 50 mgL⁻¹.

Las modificaciones realizadas a BTEG generan un cambio en la morfología y en la red cristalina; para las muestras modificadas con Ag se observó el cambio de átomos de Bi por Ag en la red cristalina, además de la generación de AgCl. Mientras que con ZnO dicho compuesto inhibe la completa formación de BiOCl, sin embargo, es necesario su estudio más a fondo para corroborar dicho proceso. En cambio, para las muestras de P2600 la unión fue de forma superficial; como fue el caso de

TiO₂, mientras que, con Ag, se presentó un cambio en la intensidad de los planos (análisis XRD), y posiblemente una intersección de átomos de Ag en el cristal sin realizar un cambio entre ellos.

Finalmente, en la fotoconversión de CO₂, no se obtuvo alguna reacción fotocatalítica cuando la reacción se realizó en fase acuosa, mientras que en fase gaseosa sí hubo una conversión de CO₂, identificado tres compuestos como productos principales; CH₄, CH₃OH y C₂H₅OH. La conversión de CO₂ fue mediante el proceso fotocatalítico, no observando una disminución de CO₂ en el proceso fotocatalítico, además, la presencia de solventes en las muestras de BiOCl no interfiere con la generación de los productos.

Los ciclos de fotoconversión de CO₂ son mejores al realizarse con las muestras de BiOCl sin un tratamiento posterior, esto debido a que la generación de vacancias de oxígeno tiene un papel importante en la actividad fotocatalítica.

4.2 Perspectivas

El BiOCl es un fotocatalizador relativamente nuevo en nuestra área de trabajo; principalmente en tema de fotoconversión de CO₂, por lo que se crean nuevas preguntas por responder; algunas por cuestiones de tiempo o de equipos de caracterización no sé logró obtener una respuesta. Sin embargo, esto dará pie a nuevos proyectos de investigación y saldrán buenos resultados.

Posiblemente es necesario profundizar más en la caracterización de las muestras tanto puras como modificadas; principalmente con BTEG-Ag y BTEG-ZnO, realizar un análisis por espectrometría fotoelectrónica X (XPS). La espectroscopia de resonancia paramagnética de electrones (ESR) para conocer la generación de vacancias en las muestras de BiOCl.

Continuar la evaluación de los fotocatalizadores con otros contaminantes y conocer su desempeño.

Por otro lado, continuar con los estudios relacionados con la fotoconversión de CO₂, posiblemente realizar el experimento por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFT) para conocer los tipos de interacciones que pueden presentar los BiOCl con el CO₂ y de esta manera abrodar más en la ruta de conversión.

Capítulo V

Anexos

Anexo 1. Información de Soporte

En la Figura S1 se presentan imágenes tomadas por microscopía de las muestras después de ser sonicadas con isopropanol por 5 minutos antes de ser analizadas.

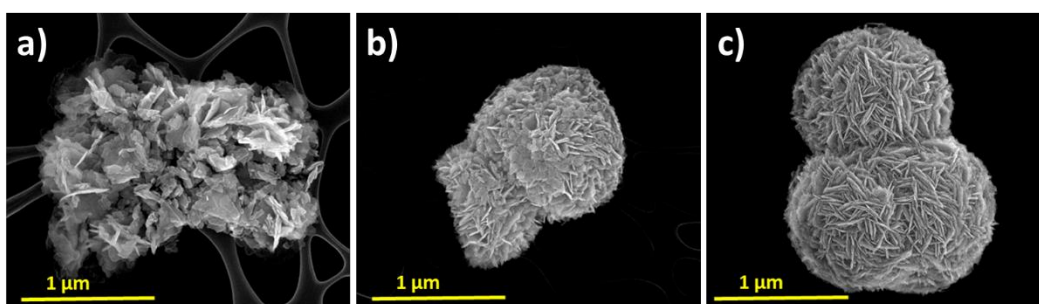


Figura S1. Imágenes de SEM de las muestras después de ser sonicadas por 5 minutos. a) BTEG, b) BPEG200 y c) BPEG400.

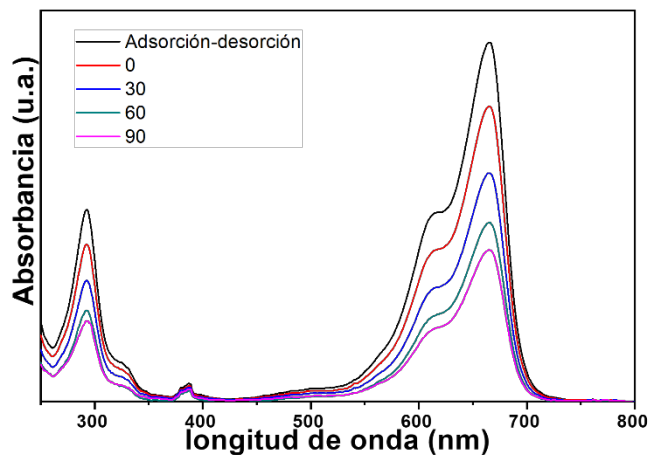


Figura S2. Espectros de absorción UV-Vis de la degradación de azul de metileno. [P2600] 1 gL^{-1} , [Azul de metileno]: 20 mgL^{-1} .

El cálculo de la energía de la banda de valencia (E_{BV}) y la banda de conducción (E_{BC}) se obtuvieron mediante las siguientes ecuaciones

$$E_{BC} = E_C - \chi + \frac{1}{2}E_g$$

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

Dónde: χ = electronegatividad del semiconductor, siendo 6.359 eV para BiOCl^{1,2}, 5.8 eV para TiO₂² y 5.79 eV para ZnO¹

E_C = energía de electrones libres en escala de Hidrógeno (4.5 eV)

Los resultados se muestran a continuación en la tabla 13.

Fotocatalizador	Energía de bandas (eV)		
	Banda prohibida (E _g)	banda de valencia (E _{BV})	banda de conducción (E _{BC})
BiOCl	3.24	0.52	3.76
TiO ₂	3.2	0.24	2.96
ZnO	3.2	-0.41	2.79

- (1) Chang, J. Q.; Zhong, Y.; Hu, C. H.; Luo, J. L.; Wang, P. G. Study on Highly Efficient BiOCl/ZnO p-n Heterojunction: Synthesis, Characterization and Visible-Light-Excited Photocatalytic Activity. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1183*, 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.01.095>.
- (2) Duo, F.; Wang, Y.; Fan, C.; Mao, X.; Zhang, X.; Wang, Y.; Liu, J. Low Temperature One-Step Synthesis of Rutile TiO₂/BiOCl Composites with Enhanced Photocatalytic Activity. *Mater. Charact.* **2015**, *99*, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.11.002>.

Anexo 2. Artículo.

Semiconducting Nanocrystalline Bismuth Oxychloride (BiOCl) for Photocatalytic Reduction of CO₂



Article

Semiconducting Nanocrystalline Bismuth Oxychloride (BiOCl) for Photocatalytic Reduction of CO₂

Dalia Sánchez-Rodríguez ¹, Alma Berenice Jasso-Salcedo ², Niklas Hedin ^{3,*},
Tamara L. Church ³, Aitor Aizpuru ⁴ and Vladimir Alonso Escobar-Barrios ^{1,*}

¹ Advanced Materials Department, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), Camino a la Presa San José 2055, Lomas 4^a, Sección, San Luis Potosí 78216, SLP, Mexico; dalia.sanchez@ipicyt.edu.mx

² CONACYT-Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140 C.P., Saltillo 25294, Coahuila, Mexico; alma.jasso@ciqa.edu.mx

³ Department of Materials and Environmental Chemistry, Arrhenius Laboratory, Stockholm University, SE-106 91 Stockholm, Sweden; tamara.church@mmk.su.se

⁴ Campus Puerto Ángel, Universidad del Mar, Carretera Puerto Ángel-Zipolite, San Pedro Pochutla, Oaxaca 70902, Mexico; aitor@angelumar.mx

* Correspondence: niklas.hedin@mmk.su.se (N.H.); vladimirescobar@ipicyt.edu.mx (V.A.E.-B.)

Received: 7 August 2020; Accepted: 27 August 2020; Published: 1 September 2020



Abstract: The reduction of CO₂ is relevant for the production of compounds as part of the carbon capture and utilization research approaches. Thus, photocatalytic reduction of CO₂ over a tailored BiOCl-based photocatalyst (BTEG) was tested under UV light (365 nm). BTEG was synthesized in the presence of triethylene glycol, which gave 4-nm crystallites, much smaller than the 30 nm crystallites of commercial BiOCl. Commercial BiOCl reduced CO₂ mainly to methane with a minor fraction of ethanol, and was inactivated after 20 h. BTEG was a more active catalyst for CO₂ photoreduction, producing approximately equal amounts of methane, methanol, and ethanol while consuming 0.38 μmol g⁻¹ h⁻¹ of CO₂ before the experiment was stopped after 43 h, with the catalyst still active. The different products formed by the BTEG photocatalyst samples were tentatively ascribed to its greater content of {110} facets. Thus, in addition to band-gap tuning, the relative fractions of BiOCl facets had a key role in the effective photocatalytic reduction of CO₂, and the BiOCl-based BTEG catalyst promoted the formation of important compounds as methanol and ethanol.

Keywords: CO₂; photoreduction; methane; BiOCl; facet

Anexo 3. Capítulo de libro

Modified Metallic Oxides for Efficient Photocatalysis in the book *Photocatalysts, Applications and Attributes*.

Chapter 4

Modified Metallic Oxides for Efficient Photocatalysis

Vladimir A. Escobar Barrios,
Dalia Verónica Sánchez Rodríguez,
Nancy Ayerim Cervantes Rincón and
Alma Berenice Jasso-Salcedo

Additional information is available at the end of the chapter

<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.80834>

Abstract

The aim of the chapter is to present modified materials like alternatives for conventional photocatalyst such as titanium dioxide. Discussion about silver/graphene nanoparticles-modified zinc oxide for the degradation of pollutants like triclosan or bisphenol A, both considered as endocrine disruptors, which affect the hormonal development of humans, is presented. The best conditions to obtain the highest photodegradation degree are established. In addition, the bismuth oxychloride has gained attention during the last 5 years for photocatalysis. In accordance, the obtained results for phenol photodegradation, using such oxychloride, are also presented. In the chapter, the characterization of photocatalyst is reported along with the proposal for mechanisms of action for the modified ZnO photocatalyst and the bismuth oxychloride.

Keywords: ZnO, bismuth oxychloride, silver and graphene doped

Anexo 4. Artículo

Photocatalytic properties of BiOCl-TiO₂ composites for phenol photodegradation.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece



Photocatalytic properties of BiOCl-TiO₂ composites for phenol photodegradation

Dalia Sánchez-Rodríguez^a, María Guadalupe Méndez Medrano^b, Hynd Remita^b, Vladimir Escobar-Barríos^{a,*}

^a Departamento de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), San Luis Potosí, SLP, CP. 78216, Mexico

^b Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Saclay, Université Paris-Saclay, CNRS-UMR 8000, 91400, Orsay, France



ARTICLE INFO

Keywords:
BiOCl
TiO₂
Photocatalysis
Phenol
Visible light

ABSTRACT

BiOCl-TiO₂ composites were synthesized by sol-gel method, using two commercial BiOCl (P2600 and S8) with different BiOCl-TiO₂ weight ratios. They were characterized by different techniques such as X-ray diffraction (XRD), electron microscopy (SEM, HRTEM and TEM), Fourier transform infrared (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), time resolved micro-wave conductivity (TRMC) and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-DRS). In addition, these composites (BiOCl-TiO₂) were evaluated for the photodegradation of phenol (50 mgL⁻¹) under visible irradiation ($\lambda > 450$ nm). The results showed effective phenol degradation with the PTI-75 composite, which has 75% by weight of TiO₂, obtaining up to 40% of degradation during 6 h of reaction. The SEM analysis showed that micro-sheets of BiOCl are irregularly embedded on agglomerates of TiO₂ nanoparticles. A mechanism was proposed, which considers the excitation by the overlap of the BiOCl-TiO₂ bands where the TiO₂ has a conduction band more electro-negative than that of BiOCl, allowing that TiO₂ electron of the conduction band can be transferred to conduction band of BiOCl; while the holes present in the valence band of BiOCl can be moved to TiO₂ valence band preventing the electron-holes recombination.

1. Introduction

In recent decades the photocatalytic process has been widely used in areas such as the treatment of wastewater and air [1–3], self-surface cleaning [4], reduction of CO₂ [5–7] and for the production of H₂ [8,9]. Recently, part of the photocatalysis research has focused on the development of photocatalysts that have activity under visible irradiation and low recombination of the photogenerated electron-hole pairs. Thus, investigations have explored and studied different compounds, such as bismuth oxyhalides (BiOX; X = Cl, Br and I), and particularly the bismuth oxychloride (BiOCl) [10–20]. The BiOCl has a tetragonal structure constituted by sheets of [Cl-Bi-O-Bi-Cl], and an electric field is generated by inner layers [Bi2O₂]⁺ which interacts with chlorine ions (Cl⁻) by Van der Waals forces. This induces higher separation of photogenerated electron-hole pairs, and consequently, an improvement of the photocatalytic activity [10,13,21]. The band gap of BiOCl is in the range of 3.2–3.4 eV, therefore its photocatalytic activity is high under UV light.

The BiOCl (a p-type semiconductor) exhibits a remarkable photocatalytic performance for degradation of dyes under UV irradiation [10,11,13,22–24]. Similar work was performed for dye degradation

using visible irradiation, determining that degradation proceeded by photosensitization process [10].

Thus, one of the strategies proposed in some studies is the development of composite materials based on BiOCl combined with different materials to improve its photocatalytic activity under visible light. Among the used materials for BiOCl modification are metals BiOCl-Ag [25–27], BiOCl-Pe [28], carbonaceous-based materials Graphene-BiOCl [29–31], and also hetero-junctions with other photocatalysts such as Bi₂S₃-BiOCl [32], BiOCl-Bi₂O₃ [33], BiOCl-Bi₂O₃CO₃ [34] and BiOCl-TiO₂ [35–41].

The hetero-junction between a low Fermi energy p-type semiconductor (BiOCl) and a high-energy n-type semiconductor (TiO₂) facilitates to reduce, or even to eliminate, the electron-hole recombination due to the binding of the internal electric field between both semiconductors.

There are reports about BiOCl-TiO₂ nanocomposites with good photocatalytic activity under UV irradiation [35,37,39,41] and sunlight [40], however the mechanism is not well understood. In this study, the synthesis of BiOCl-TiO₂ composite materials by the sol-gel method using two industrial BiOCl samples is presented and discussed. The obtained composites were evaluated under visible irradiation for