



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS

**: HETEROUNIONES g-C₃N₄/BiOBr PARA APLICACIONES
FOTOCATALÍTICAS EN REACTORES MICROFLUÍDICOS**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO(A) EN CIENCIAS EN QUÍMICA APLICADA

PRESENTA

LQ. RAÚL OLIVERA FLORES

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

DR. SRINIVAS GODAVARTHI

EN CODIRECCIÓN:

DR. GOLDIE HARIKRISHNA OZA

CUNDUACÁN, TABASCO. FEBRERO 2026

Declaración de Autoría y Originalidad

En la Ciudad de Cunduacán, Tabasco, el día 16 del mes febrero del año 2026, el que suscribe LQ. Raúl Olivera Flores alumna(o) del Programa de Maestría en Ciencias en Química Aplicada con número de matrícula 232A27003, adscrito a la División Académica de Ciencias Básicas, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autor(a) (es) de la Tesis presentada para la obtención del grado de Maestría, y titulada HETEROUNIONES G-C3N4/BIOBR PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS EN REACTORES MICROFLUÍDICOS, dirigida por el Dr. Srinivas Godavarthi y codirigida por el Dr. Goldie Harikrishna Oza.

DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita. Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

Cunduacán, Tabasco a 16 de febrero 2026.

Nombre y Firma



Estudiante
LQ. Raúl Olivera Flores



UJAT

UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

“ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE”



División
Académica
de Ciencias
Básicas



2026
año de
Margarita
Maza

DIRECCIÓN

04 de marzo de 2026

LIC. RAÚL OLIVERA FLORES
EGRESADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN QUÍMICA APLICADA
PRESENTE

Por medio de la presente y de la manera más atenta, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que se le **AUTORIZA** la impresión del trabajo de Tesis titulado **“HETEROUNIONES g-C₃N₄/BiOBr PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS EN REACTORES MICROFLUÍDICOS”** bajo la Dirección del Dr. Srinivas Godavarthi (DACB) y en Codirección con el Dr. Goldie Harikrishna Oza (CIDETEQ).

La Comisión revisora conformada por el Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa, Dr. Ignacio Cuauhtémoc López, Dr. Srinivas Godavarthi, Dr. Adrián Cervantes Uribe y Dr. Durvel de la Cruz Romero aprobó el documento en virtud de reunir los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL y obtener el grado de **Maestro en Ciencias en Química Aplicada** bajo la modalidad de titulación por Tesis.

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL
DIRECTORA



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

C.C.P.- Archivo.

Dir'Dra.HPV/JP LAR/jkal** J

Km.1 Carretera Conduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Conduacán, Tab., México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6702,6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx




Carta de Cesión de Derechos

Cunduacán, Tabasco a 16 de febrero de 2026.



Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTOR(A) y/o AUTORES(RAS) en la producción, creación y/o realización de la obra denominada HETEROUNIONES G-C3N4/BIOBR PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS EN REACTORES MICROFLUÍDICOS.

Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un período de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

COLABORADORES

		
Estudiante	Director	Codirector
LQ. Raúl Olivera Flores	Dr. Srinivas Godavarthi Investigador por México, DACB, UJAT.	Dr. Goldie Harikrishna Oza CIDETEQ (Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica)

TESTIGOS

	
Ing. Pablo Olivera Flores	Dr. León David Olivera Gómez

Dedicatoria

A mis padres, Dr. León David Olivera Gómez, Dra. Cecilia Flores Vergara.

A mis padres, por ser los catalizadores de mis sueños. Gracias por darme la energía para siempre reaccionar espontáneamente, por no dejar de reaccionar aun después del equilibrio, por ser una ecuación en una sola dirección.

Si tuviera que describir con una canción como me siento en estos momentos sería la “La maza” de Silvio.

Si no creyera en la balanza
En la razón del equilibrio
Si no creyera en el delirio
Si no creyera en la esperanza

Si no creyera en lo que agencio
Si no creyera en mi camino
Si no creyera en mi sonido
Si no creyera en mi silencio

¿Qué cosa fuera?
¿Qué cosa fuera la maza sin cantera?
Un amasijo hecho de cuerdas y tendones
Un revoltijo de carne con madera
Un instrumento sin mejores resplandores
Que lucecitas montadas para escena

-Silvio Rodríguez

Porque, qué cosa fuera yo si no es por lo que han hecho por mí, por como me han moldeado como hijo, como estudiante y como profesional, han sabido afinarme como instrumento para que siempre pueda tocar la melodía que yo quiera, aun sin saber tocar, disfruto de cada nota y de cada silencio en nuestra canción.

Agradecimientos

Agradezco...

A mi director de tesis el Dr. Srinivas Godavarthi por aceptarme en su grupo de investigación, apoyarme, aconsejarme y proveerme de todos los medios para poder avanzar en este proyecto y llegar a los productos de los que hoy disfruto, los cuales son éxitos que se traducen como éxitos suyos y del laboratorio.

A mi codirector el Dr. Goldie Harikrishna Oza por enseñarme que existen muchas maneras de trabajar aparte de las que acostumbro, me enseñó que puedo abrir mis puertas a nuevas experiencias, nuevos lugares para conocer, nuevos amigos y límites.

A mis profesores, quienes me han enseñado a pensar más allá de lo aparente y mostrarme la que siempre existe una forma de superar los retos académicos y profesionales a través de la colaboración y compartir el conocimiento, que las noches de búsquedas en internet en forma de libros y artículos son fructíferas, pero más valiosos son los minutos de análisis y discusión.

A los colegas, que colaboraron en mi investigación, en la parte técnica y analítica de varios de mis materiales, sin las cuales no podría probar las hipótesis que planteaba mi investigación ni reconocer los avances que se produjeron a lo largo del proyecto. Y fueron parte del proceso de toma de decisiones y conclusiones en mi investigación.

A mi hermano Pablo, quien supo ser mi cómplice en las aventuras que tuvimos a lo largo de estos dos años, a quien ha sido mi mejor amigo, y la persona con quien más fácil puedo hablar de mis problemas y llegar a soluciones creativas, divertidas, tontas o locas.

A mis amigos, sobre todo a los que estuvieron para mí fuera de lo profesional dándome ánimos para continuar y no rendirme, a los nuevos amigos que conocí durante mi estancia, que pudo ser un poco solitaria de no ser por ellos, sabiendo sacarme una sonrisa, contándome un chisme para distraerme, o simplemente hablar de cosas sin sentido. Ellos que estuvieron en mi vida, por un instante, sepan que lo valoro, y espero que podamos vernos pronto en próximos viajes, congresos, visitas, etc.

Le agradezco a SECITHI por brindarme apoyo económico durante los meses que se llevó a cabo este proyecto, a las instituciones a las que tuve acceso para realizar análisis y mediciones, y al proyecto "Programa Ciencia de Fronteras Ciencia de Frontera 2023" Grant No. CF-2023-G-1177.

Tabla de contenido

Resumen:	7
Abstract:	8
CAPITULO 1.....	10
Introducción:.....	10
Objetivo general:.....	14
Objetivos específicos:.....	14
Hipótesis:	14
Metodología	15
Síntesis de g-C ₃ N ₄	15
Síntesis de BiOBr.....	15
Formación de heterouniones.....	15
Diseño y fabricación del microreactor.....	16
Caracterizaciones:.....	17
CAPITULO 2	19
BiOBr síntesis y optimización	19
Introducción:	19
Materiales y métodos:	20
Caracterizaciones:	20
Diseño Taguchi	22
Pruebas fotocatalíticas.....	23
Resultados y discusión	24
Fotodegradación de IC	30
Optimización del <i>Band gap</i>	31
Optimización del tamaño de cristalito.....	32

Optimización de la constante de velocidad de reacción	33
Mecanismo fotocatalítico propuesto	35
Reutilización y reproducibilidad	37
Conclusión.....	39
CAPITULO 3	41
Síntesis y caracterización del g-C ₃ N ₄	41
Introducción:	41
Materiales y métodos:	42
Caracterizaciones:	42
Resultados y discusión:	43
Conclusión.....	46
CAPITULO 4	48
Formación y Caracterización de heterouniones.....	48
Introducción:	48
Preparación:.....	51
Caracterizaciones:	52
Resultados y discusión:	53
Mecanismo:	57
Conclusiones:	59
CAPITULO 5	60
Fotocatálisis convencional (reactor batch)	60
Fotocatálisis microfluídica (Microreactor optofluídico).....	61
Deposición en capa fina	61
Fabricación del microreactor.....	61
Pruebas microfluídicas	63

Pruebas de desgaste y desprendimiento	66
CAPITULO 6	68
Conclusiones	68
Perspectivas	70
Literatura citada	71

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Índice de figuras

Figura 1 Formación de heterouniones	11
Figura 2 Diseño de un microreactor optofluídico (Cheng, 2016) editada al español.	12
Figura 3 Imágenes de espectroscopia electrónica de barrido de los materiales sintetizados	25
Figura 4 Espectros de absorbancia NIR de sólidos	26
Figura 5 Difractogramas de rayos X de los materiales sintetizados y sus espectros RAMAN	27
Figura 6 Espectros de transmitancia IR de las muestras de BiOBr sintetizadas y sus principales vibraciones	28
Figura 7 Análisis XPS de alta resolución de la muestra L7 y los principales picos deconvolucionados	29
Figura 8 Orden de importancia para optimizar el Band gap.....	32
Figura 9 Orden de importancia al optimizar el tamaño de cristalito	33
Figura 10 Orden de importancia al optimizar la cinética de reacción	34
Figura 11 Mecanismo de degradación de IC utilizando BiOBr como fotocatalizador	36
Figura 12 Pruebas fotocatalíticas inhibidas con Benzoquinona (BQ), Oxalato de amonio (OA) y Alcohol isopropílico (IA).....	37
Figura 13 Reproducibilidad y ciclos de reuso de las pruebas fotocatalíticas	38
Figura 14 Absorción Uv-Vis NIR de los materiales sintetizados a partir de diciandiamida	44
Figura 15 Espectros FTIR y difractograma de las muestras gCN.....	45
Figura 16 Análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	46
Figura 17 Mecanismo clásico de transporte de cargas en heterouniones	48
Figura 18 Tipos de heterouniones según su posición de bandas	49
Figura 19 Heterouniones tipo 2 de esquema Z.....	50
Figura 20 Heterouniones g-C3N4/BiOBr tipo 2	50
Figura 21 Imágenes SEM de los heterounions y materiales puros.....	53
Figura 22 Espectro EDS característico del heterounion CNB50.....	54
Figura 23 Difractogramas y Espectros FTIR de los heterounions sintetizados.....	55
Figura 24 Perfiles C1s, N1s, Br3d del espectro de fotoelectrones de rayos X.....	56
Figura 25 Perfiles Bi4f y O1s del espectro de fotoelectrones de rayos X	57
Figura 26 Propuesta de mecanismo de acción entre g-C3N4 y BiOBr	58

Figura 27 Curva de calibración y pruebas fotocatalíticas de degradación de amoxicilina...	60
Figura 28 Vidrios con el fotocatalizador CNB50 depositado.....	61
Figura 29 Reactor microfluídico	62
Figura 30 Montaje final del sistema microfluídico	63
Figura 31 Porcentajes de degradación de las pruebas microfluídicas de degradación de amoxicilina	64
Figura 32 Pruebas microfluídicas de inhibición de degradación de amoxicilina	65
Figura 33 Espectros FTIR de los vidrios soportados con CNB50.....	67

Índice de tablas

Tabla 1 Condiciones de reacción del arreglo L9 para la optimización del BiOBr.....	22
Tabla 2 Propiedades fisicoquímicas de las muestras de BiOBr	29
Tabla 3 Cinética de reacción y porcentaje de reacción de las pruebas fotocatalíticas.	31
Tabla 4 Relación señal/respuesta para más pequeño es mejor.	32
Tabla 5 Relación señal/respuesta para más pequeño es mejor.	33
Tabla 6 Relación señal/respuesta para más grande es mejor.....	34
Tabla 7 Experimentos de reproducibilidad y ciclos de reuso de las pruebas fotocatalíticas.	38
Tabla 8 Condiciones de síntesis de los materiales de nitruro de carbono.	43
Tabla 9 Composiciones de cada catalizador en los materiales.....	51
Tabla 10 Propiedades texturales de los heterounions sintetizados.....	55
Tabla 11 Perfilometría de los vidrios depositados antes y después de usar en pruebas microfluídicas.	66

HETEROUNIONES G-C₃N₄/BIOBR PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS EN REACTORES MICROFLUÍDICOS

Resumen:

La formación de heterouniones es considerada la mejor forma de diseñar materiales fotocatalíticos debido a esto ha sido objeto de investigación en la comunidad científica en los últimos años. Estas heterouniones aprovechan las ventajas de dos o más materiales semiconductores, creando una interfaz única que posee las propiedades importantes en el área de fotocatalisis. Además del catalizador existen otros factores que mejoran las reacciones catalíticas, estos factores están muy relacionados con el reactor utilizado, un medio de reacción favorable es capaz de mejorar las reacciones fotocatalíticas. El g-C₃N₄ es un material bidimensional, que ha ganado popularidad en la fotocatalisis debido a sus propiedades ópticas usadas en aplicaciones de actualidad. Por otro lado, BiOBr es un semiconductor basado en bismuto que se ha destacado por su actividad en la región visible. En resumen, las heterouniones de g-C₃N₄ y BiOBr representan una dirección prometedora en la investigación de fotocatalisis. Las heterouniones formadas por estos semiconductores son capaces de mejorar su eficiencia fotocatalítica, disminuyendo el factor de recombinación de los pares electrón-hueco formados en la superficie del material, además de transportar eficientemente los portadores de carga, haciéndolos ideales para un sinfín de aplicaciones como; degradación de colorantes, fármacos, herbicidas u otros contaminantes. El uso y activación de los fotocatalizadores actuales están limitados en muchos factores, sobre todo aquellos relacionados con la distribución correcta del catalizador dentro del reactor, contacto con los contaminantes y aprovechamiento de la luz incidida. Debido a esto se han desarrollado nuevas técnicas para aplicar estos fotocatalizadores en reactores optofluídicos en diferentes escalas. Los microreactores optofluídicos son capaces de atacar estos problemas, ya que su diseño innovador permite distribuir el catalizador de forma que aumente la superficie de contacto con el contaminante, a través del uso de láminas delgadas del fotocatalizador, y un flujo constante del contaminante en el interior del microreactor. El objetivo principal de esta investigación es desarrollar materiales fotocatalíticos mediante la formación de heterouniones entre dos semiconductores, g-C₃N₄ y BiOBr. Estos materiales

presentan propiedades fisicoquímicas que los hacen prometedores para aplicaciones fotocatalíticas. Además de comparar objetivamente su desempeño en reacciones fotocatalíticas llevadas a cabo tanto en reactores convencionales como microfluídicos.

Palabras clave: Heterouniones, BiOBr, g-C₃N₄, degradación fotocatalítica y reactores microfluídicos.

Abstract:

The formation of heterojunctions is considered the most effective strategy for designing photocatalytic materials and, consequently, has been the focus of extensive research within the scientific community in recent years. These heterojunctions take advantage of the synergistic properties of two or more semiconductor materials, creating a unique interface with key characteristics relevant to photocatalysis. In addition to the catalyst itself, there are other factors that enhance catalytic reactions; these factors are closely related to the reactor design, as a favorable reaction medium can significantly improve photocatalytic performance.

g-C₃N₄ is a two-dimensional material that has gained popularity in photocatalysis due to its optical properties and suitability for modern applications. On the other hand, BiOBr is a bismuth-based semiconductor that stands out for its visible-light activity. In summary, g-C₃N₄/BiOBr heterojunctions represent a promising direction in photocatalysis research. The heterojunctions formed by these semiconductors can enhance photocatalytic efficiency by reducing the recombination rate of photogenerated electron–hole pairs on the material surface and enabling efficient charge carrier transport, making them ideal for various applications such as the degradation of dyes, pharmaceuticals, herbicides, and other pollutants.

However, the use and activation of current photocatalysts are limited by several factors, particularly those related to proper catalyst distribution, contact with pollutants, and utilization of incident light. For this reason, new approaches have been developed to implement these photocatalysts in optofluidic reactors at different scales. Optofluidic microreactors can address these limitations, as their innovative design allows for a more effective distribution of the catalyst, increasing the contact surface with pollutants through

thin photocatalyst layers and maintaining a continuous contaminant flow inside the microreactor.

The main objective of this research is to develop photocatalytic materials through the formation of heterojunctions between two semiconductors, g-C₃N₄ and BiOBr. These materials exhibit physicochemical properties that make them promising for photocatalytic applications. Additionally, their photocatalytic performance is compared objectively in reactions carried out in both conventional and microfluidic reactors.

Keywords: Heterojunctions, BiOBr, g-C₃N₄, photocatalytic degradation, microfluidic reactors.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPITULO 1

Introducción:

La propagación e incremento de nuevas tecnologías industriales médicas y de uso común han aumentado la contaminación de suelos, tierra y agua a niveles nunca vistos, esto debido a la persistencia de los contaminantes emergentes (Ahmed et al., 2011). En la biomasa acuática los contaminantes orgánicos persistentes pueden provenir de distintas fuentes, entre ellas una de las más contaminantes es la industria farmacéutica, introduciendo medicamentos en el agua, la cual puede volverse dañina para la flora, fauna y la población humana cuando no es tratada adecuadamente. El caso específico de antibióticos como la amoxicilina (AMX) en el agua se convertido en un problema global de gran interés, ya que puede impactar gravemente en la salud de quienes se exponen a ella (Imam et al., 2021).

Los tratamientos de agua convencionales no son suficientes para remover los contaminantes orgánicos o sus derivados, creando la necesidad de desarrollar nuevos procesos más efectivos para su degradación y remoción. Una de las prácticas con mayor potencial para este fin es la catálisis heterogénea mediante procesos de oxidación avanzada. La degradación mediante fotocatalizadores representa un acercamiento a la mineralización de contaminantes (Torres et al, 2023). En este proceso, un semiconductor fotocatalítico absorbe la energía de la luz para formar pares de electrones huecos, los cuales reaccionan para formar especies reactivas de oxígeno (ROS), capaces de romper los enlaces de moléculas orgánicas, incluyendo los antibióticos (Liu et al., 2022).

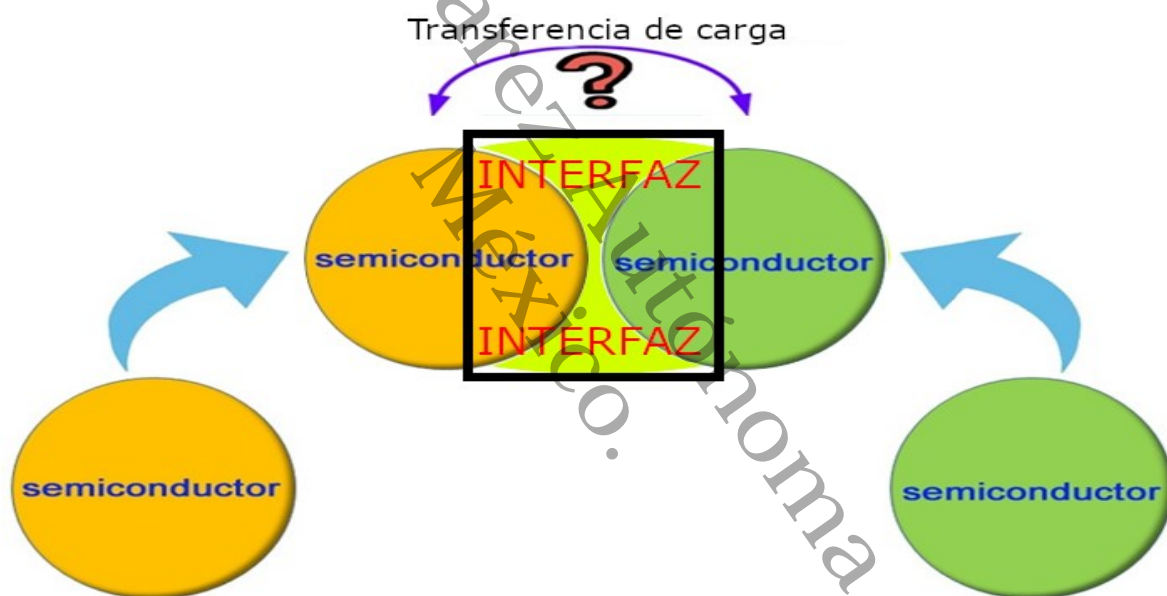
La fotocatalisis basada en semiconductores es útil, especialmente para el tratamiento de aguas residuales porque puede degradar por completo los contaminantes en sustancias menos peligrosas, como CO_2 y H_2O (Fujishima et al, 1972), a temperatura normal y presión atmosférica. Por ejemplo, se ha logrado la degradación del 83.2% de amoxicilina usando una heterounión de Bi_2O_3 y C_3N_4 (Bagherzadeh et al, 2024; Nguyen et al, 2025). De manera similar, se ha eliminado del 99% mediante el uso de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{gCN}$ en 30 minutos utilizando peroximonosulfato (PMS) como activador de radicales (Sarkar et al., 2022). Además, se ha reportado su degradación en un 100% después de 3 ciclos de reacción (Wahyuni et al., 2024). Sin embargo, los catalizadores de TiO_2 presentan diversos problemas al trasladar esta técnica

a la industria, como el rango de acción del TiO_2 , por lo que el desarrollo de nuevos fotocatalizadores activos en luz visible es importante.

En la presente investigación, se aborda el estudio de las heterouniones formadas a partir de BiOBr y $\text{g-C}_3\text{N}_4$, un par de materiales semiconductores prometedores en diferentes campos y estudios de fotocatalisis, sin embargo, su uso de forma individual presenta desventajas en su aplicación, por lo que el diseño de heterouniones permite formar interfaces capaces de adoptar las mejores propiedades de ambos semiconductores Figura 1 (Yang et al, 2021).

Figura 1

Formación y partes de una heterounión.



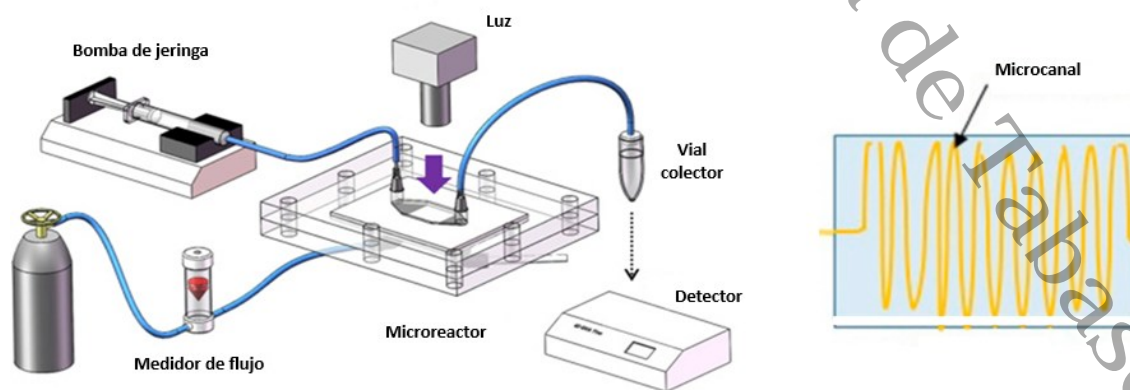
La formación de heterouniones puede promover degradación fotocatalítica de distintos contaminantes orgánicos persistentes, los cuales representan un peligro para la salud al ser considerados cancerígenos (Chen et al, 2007; Le et al, 2021). Las heterouniones forman una separación más eficiente entre portadores de carga generados por la absorción de luz en la superficie de los semiconductores, lo que evita su recombinación rápida y mejora su actividad fotocatalítica (Wen et al, 2017). Además, facilita el transporte de las cargas entre los materiales, lo que acelera los procesos fotocatalíticos. Otro beneficio importante de las heterouniones es la ampliación del intervalo de absorción en el espectro, al combinar materiales con diferentes bandas de energía, se puede aprovechar una gama más amplia de

longitudes de onda de luz, lo que permite aprovechar estas heterouniones en diversas reacciones de óxido-reducción. La unión de estos semiconductores aumenta la eficiencia global de absorción de luz y la capacidad de realizar reacciones fotocatalíticas en un espectro más amplio (Uv-Visible) para el aprovechamiento de energías verdes como la solar (Ji et al., 2023).

En este contexto, hay que centrarse en la formación de heterouniones entre el oxibromuro de bismuto (BiOBr) y el nitruro de carbono (g-C₃N₄), ambos semiconductores presentan propiedades favorables para fotocátalisis (Dong et al., 2022) (An et al., 2008). El g-C₃N₄ es fácil de sintetizar, respetuoso con el medio ambiente, posee alta estabilidad térmica y su *Band gap* puede modificarse fácilmente, por otro lado, BiOBr es un compuesto novedoso que promete un gran potencial para fotocátalisis (Zhang et al., 2021) usando luz solar (Lin et al., 2006), mejorando a otros catalizadores comerciales como el P25 (Shang et al., 2009). Otro factor que desempeña un papel significativo en la eficiencia de un sistema fotocatalítico es el diseño del fotoreactor (Kalamaras et al., 2017). Las características en las que influye un fotoreactor son: transferencia de masa del contaminante, la distribución de la luz incidente y la relación de área superficial entre el fotocatalizador y el volumen del reactor. En su momento se introdujeron nuevos tipos de reactores en aplicaciones fotocatalíticas conocidos como microreactores optofluídicos (Parmar et al., 2015).

Figura 2

Diseño de un microreactor optofluídico (Cheng, 2016).



Nota: Tomado de Optofluidic membrane microreactor for photocatalytic reduction of CO₂ por Xiao Cheng, 2016, International Journal of Hydrogen Energy y traducida al español.

Estos reactores combinan las ventajas de los procesos microfluídica y la óptica, proporcionando un mejor control sobre la cinética de la reacción, incrementando el contacto entre la superficie del fotocatalizador y el contaminante, aumentando el volumen del contaminante que es capaz de reaccionar, además de una buena distribución y penetración de luz en el reactor, esto en comparación con los fotoreactores convencionales. Por lo que se empleó la tecnología de impresión 3D para fabricar fotoreactores microfluídicos diseñados específicamente para degradación fotocatalítica (Figura 2), además de proporcionar las herramientas para alterar las variables que afecten este proceso. Los fotoreactores impresos en 3D ofrecen las numerosas ventajas, que proporcionan los microreactores optofluídicos en comparación con los reactores convencionales utilizados en fotocátalisis (McCullagh et al., 2011) por ejemplo; mejor transferencia de masa y luz, aumenta el área de contacto (contaminante – catalizador) además de que permite llevar a cabo pruebas fotocatalíticas con menor cantidad de materiales y menor cantidad de tiempo, por lo que la inversión energética y recursos humanos disminuye (Psaltis et al., 2006).

OBJETIVOS

Objetivo general:

Estudiar los beneficios y las propiedades fisicoquímicas (ópticas, electrónicas y texturales) de las heterouniones entre BiOBr y g-C₃N₄, así como aprovechar las ventajas de los microreactores optofluídicos impresos en 3D para mejorar la eficiencia y control de los procesos de degradación fotocatalítica.

Objetivos específicos:

1. Sintetizar materiales semiconductores BiOBr y g-C₃N₄.
2. Integrar heterouniones de BiOBr y g-C₃N₄ en diferentes proporciones.
3. Caracterizar los materiales sintetizados, así como estudiar las propiedades fisicoquímicas que puedan influir en su actividad fotocatalítica.
4. Evaluar dichos materiales mediante pruebas de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos, llevadas a cabo en reactores convencionales y microfluídicos impresos en 3D.

Hipótesis:

Las heterouniones sintetizados de la heterounión BiOBr/ g-C₃N₄ en distintas proporciones presentan adecuadas propiedades fisicoquímicas; ópticas, electrónicas y texturales que permiten mejorar la fotodegradación de contaminantes orgánicos respecto a los fotocatalizadores puros. Además, el uso de microreactores impresos en 3D permite lograr características y condiciones más favorables para las reacciones de degradación por encima de los reactores fotocatalíticos convencionales.

Metodología

Síntesis de g-C₃N₄

Los materiales g-C₃N₄ se prepararon mediante un método de pirolísis de dicianidamida en dos pasos. Se añaden 10 g de dicianidamida (sigma-aldrich, 99% de pureza) a un crisol con tapa; luego, se calienta a 550 °C (5 °C/min) durante 4 h bajo una atmósfera de aire. Después se enfría de forma natural, los productos de color amarillo se pulverizan. Posteriormente, el g-C₃N₄ obtenido se coloca en un crisol sin cubrir y se calcina bajo las mismas condiciones en un proceso de exfoliación (Gao et al., 2021).

Síntesis de BiOBr

Los materiales BiOBr se sintetizaron mediante el método hidrotermal, en este, 0.97 g de nitrato de bismuto Bi(NO₃)₃·5H₂O (sigma-aldrich, 99% de pureza) se disuelve en 3 mL de ácido acético (HAc), la solución obtenida se agrega a 30 mL de agua destilada con 0.24 g de bromuro de potasio (KBr) (sigma-aldrich, 99% de pureza) bajo agitación. A medida se agrega la solución de bismuto, se forma un precipitado color amarillo. Una vez obtenido el precipitado, se agita por 20 min a temperatura ambiente, esta solución se transfiere a un autoclave el cual se va a calentar a 120 °C por 6 horas. El precipitado obtenido se filtra al vacío y se lava repetidamente con agua destilada. Este producto se seca a 60 °C durante una noche (Jiang et al., 2010).

Formación de heterouniones

La preparación de las heterouniones consistió en una unión asistida por luz, para lo que se utilizaron cantidades determinadas de los catalizadores puros g-C₃N₄ y BiOBr para formar heterouniones con diferente en porcentaje peso. Las heterouniones se prepararon añadiendo los materiales previamente sintetizados en etanol, esta solución se dispersa por ultrasonido (40 kHz por 10 minutos), después se agita magnéticamente junto a una lámpara de halogenuros metálicos de 250 W, finalmente se lava el catalizador repetidamente con agua y se deja secar en un horno a 100°C durante una noche (Martínez-García et al., 2023).

La principal variable para considerar en este proyecto es la proporción de los precursores durante la síntesis de las heterouniones a evaluar, esto para determinar las

proporciones que favorecen las propiedades de interfaz de cada una. Por lo que se analizaron las heterouniones con relación 1:1, 6:2, 8:1, 2:6 y 1:8 de los catalizadores puros g-C₃N₄ y BiOBr.

Diseño y fabricación del microreactor.

Con la finalidad de comparar la eficiencia de las reacciones llevadas a cabo en reactores microfluídicos se realizarán pruebas fotocatalíticas para degradar amoxicilina a través de un reactor convencional y uno microfluídico.

Para el diseño del reactor se utilizará la paquetería de diseño 3D “SolidWorks” donde se modelará el reactor con las medidas y tamaños deseados, una vez obtenido este modelo 3D se importa a un software de impresión donde se agregan postes de impresión para que al momento de imprimirla no existan deformaciones. Una vez obtenido el archivo se imprime el reactor utilizando una impresora 3D de resina líquida. Después de obtener la pieza impresa se deben hacer tratamientos para que el reactor tenga las propiedades mecánicas adecuadas. Por lo que se retira la resina sobrante y los postes de impresión, se limpia con isopropanol y se hace un tratamiento UV (Kalamaras et al., 2017).

Para el reactor microfluídico se utilizará el método de *spray coating* que permite alojar una capa delgada del material estudiado en la superficie del reactor microfluídico. El proceso consiste principalmente de disolver 0.1g de muestra en 0.97ml de isopropanol y rociarla con un aerógrafo sobre un portamuestras, una vez obtenida una capa uniforme, se trata con calor (80°C) por 1 hora para evaporar el solvente.

En ambos casos se irradiará luz visible sobre el contenido del reactor en presencia del catalizador, para determinar la degradación de la amoxicilina se utilizará un espectrofotómetro Uv-Vis en distintos tiempos de reacción.

Caracterizaciones:

Una vez obtenidos las heterouniones se caracterizaron mediante distintas técnicas como:

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y EDS

Las imágenes de SEM se obtuvieron utilizando el instrumento Zeiss EVO MA15 configurado con un aumento de 10,000x. De manera complementaria, se realizó un análisis de EDS (Espectroscopía de Energía Dispersiva) con el objetivo de adquirir el mapeo elemental de las muestras, permitiendo identificar la distribución de los elementos químicos en la superficie de los materiales.

Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

Los espectros (XPS) se llevaron a cabo empleando un sistema Thermo Scientific K-Alpha+ equipado con una fuente de iones monatómicos y clusters de gas (MAGICS). Para garantizar la precisión del análisis de la composición química superficial, el vacío en la cámara de análisis se mantuvo rigurosamente a una presión de 2×10^{-8} mBar.

Difracción de Rayos X (XRD)

El análisis de XRD se realizó en un difractómetro Bruker D2 Phaser utilizando radiación Cu K-alpha = 1.5406 Å. El barrido se efectuó en un rango de 5° a 90° (2θ). Para la interpretación de los resultados, los datos se indexaron mediante el software QualX, empleando la base de datos PowCOD2205 para la identificación de las fases cristalinas (Altomare et al., 2015).

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de FTIR se adquirieron con un espectrómetro Shimadzu IRAffinity-1S. Se utilizó KBr como fondo y se empleó un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR). El rango de análisis fue de 400 a 4000 cm^{-1} , permitiendo identificar los grupos funcionales presentes en el material.

Espectroscopía UV-Vis y *band gap*

El análisis de UV-Vis se realizó mediante Espectroscopía de Reflectancia Difusa en un equipo SHIMADZU UV-2500, cubriendo un rango de longitud de onda de 400 a 800 nm. A partir de estos datos, se determinó el *band gap* (brecha de energía) de cada material aplicando el método gráfico de Tauc (Tauc plot).

Fisisorción de nitrógeno

El proceso de adsorción de nitrógeno se determinó en un analizador Tristar II Plus. El análisis se realizó a 77 K con la ayuda de nitrógeno líquido usando nitrógeno como adsorbato; la desgasificación previa de los materiales se realizó mediante vacío a una temperatura de 100 °C en gas nitrógeno. La superficie específica se determinó utilizando el método Brunner Emmet y Taller (BET).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPITULO 2

BiOBr síntesis y optimización

Introducción:

El Oxibromuro de Bismuto (BiOBr) es un material capaz de catalizar reacciones de fotooxidación mediante la formación de un par electrón-hueco cuando se expone a la radiación solar (luz visible), permitiendo que este par lleve a cabo reacciones redox que aceleran la descomposición de estos contaminantes en carbono inorgánico y otros productos menos contaminantes. Sin embargo, su síntesis puede realizarse mediante diferentes metodologías (Imam et al., 2021), lo que dificulta determinar cuál es la mejor para llevar a cabo este proceso.

El BiOBr puede sintetizarse mediante el método hidrotermal, que permite utilizar diferentes condiciones de reacción que afectan directamente a las propiedades fisicoquímicas del material, por ejemplo, el área superficial, la morfología, la porosidad, las propiedades ópticas o el *Band gap*. Estas características permiten la formación del par electrón-hueco, mejorarlas en un material influye directamente en su actividad fotocatalítica, por lo que optimizar la síntesis de BiOBr permite mejorar las reacciones en las que participa. (Cao et al., 2019)

La optimización a través del método Taguchi permite obtener una metodología robusta para conocer en detalle los factores que intervienen en un proceso. Los resultados obtenidos se denominan señales y las variables que intervienen, el ruido, el propósito de esta metodología es determinar qué factores producen ruido y cuál de estas variables tiene mayor influencia sobre la síntesis de BiOBr, específicamente en su *Band gap* y otras propiedades ópticas que intervienen en la actividad fotocatalítica. Este método utiliza un arreglo ortogonal, para determinar los experimentos que aportan más información a este estudio, de igual forma utilizar esta metodología permite desarrollar una metodología óptima con menor uso de recursos; económicos, tiempo, energía, etc. Este arreglo ortogonal permite relacionar las variaciones en los factores con el menor número de experimentos y prácticamente sin repeticiones, esto permite enfocar el trabajo en la optimización del proceso, manteniendo la robustez de la metodología. El diseño de experimentos propuesto por Taguchi se aproxima a

la consistencia y reproducibilidad, esto rara vez se encuentra en otro método estadístico (Akbari et al., 2014).

Materiales y métodos:

Los materiales BiOBr se sintetizaron mediante un método hidrotermal. Todos los reactivos utilizados en este estudio fueron de la marca Sigma-Adrich y se utilizaron sin ningún tratamiento o purificación adicional. En este caso, se pesó una cantidad de nitrato de bismuto $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y se disolvió en ácido acético (HAc). La solución resultante se añade a 30 mL de agua destilada con bromuro potásico KBr, bajo agitación. Al añadir la disolución de bismuto, se forma un precipitado amarillo. Una vez obtenido este precipitado, se agitó durante 20 min a temperatura ambiente, para obtener diferentes pH entre las soluciones se añadió un volumen de NaOH 1M (Intaphong et al., 2020). A continuación, esta solución se transfiere a un autoclave en el que debe calentarse durante varias horas en función del experimento. El precipitado resultante se filtra por gravedad y se lava repetidamente con agua destilada. Finalmente, este producto se seca a 60°C durante toda la noche (Jiang et al., 2010a). El tiempo de reacción, las cantidades de precursor, el pH de la solución y la temperatura de las reacciones variaban en función del experimento.

Caracterizaciones:

El análisis Uv-Vis se realizó mediante la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis con un espectrofotómetro SHIMADZU UV-2500, utilizando una longitud de onda de 400-800 nm, para obtener información sobre la absorción de luz y las transiciones entre bandas. El *Band gap* de cada material se determinó mediante el método gráfico de Tauc. Este método se basa en el coeficiente de absorción (α), la energía del fotón ($h\nu$) y la energía de la banda prohibida (E_g) y nos permite conocer las bandas prohibidas e información valiosa relacionada con la transición. Esta relación se expresa mediante la siguiente ecuación: $(\alpha h\nu)^y = A(h\nu - E_g)$; donde; h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, E_g es la energía de *Band gap*, A es una constante, e y es un factor que depende del tipo de transición del electrón: $\frac{1}{2}$ para transiciones directas permitidas, $\frac{3}{4}$ para transiciones directas prohibidas o 2 para transiciones indirectas permitidas. Trazando $(\alpha h\nu)^y$ frente a $(h\nu)$ y extrapolando la porción lineal de la curva al eje x ($h\nu=0$), se puede obtener la energía de banda prohibida (E_g). La tangente de esta porción lineal está directamente relacionada con el *Band gap*

(Makula et al., 2018). Para determinar la naturaleza de la transición de electrones es necesario graficar ambas usando $y = \frac{1}{2}$ y 2, y comparando la linealidad, la gráfica con mayor linealidad es la relacionada con la transición.

Los espectros FTIR se obtuvieron con IRAffinity-1S Shimadzu FTIR utilizando KBr como blanco y el accesorio ATR de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Los espectros FTIR pueden utilizarse para determinar los enlaces, la estructura y las composiciones de los materiales. Las espectroscopias RAMAN se obtuvieron con el espectrómetro Horiba Scientific utilizando un láser de 785 nm a una intensidad de 13 mW; las muestras se analizaron de 150 cm^{-1} a 500 cm^{-1} .

La técnica de difracción de rayos X se realizó con el difractómetro Bruker D2 Phaser utilizando los rayos X de Cu K-alfa de 1,5406 Å de 5° a 90°, el índice de los datos de DRX se realizó utilizando el programa QualX y el PowCOD2205 como base de datos, se determinó la fase cristalina coincidiendo con el COD de BiOBr y Bi₃BrO₄. También se determinó el porcentaje de fase cristalina mediante el semicuantitativo de este software. FWHM (Peak Width at Half Height) es una medida fundamental en la difracción de rayos X y está estrechamente relacionada con la cristalinidad de un material (N, 1989). La anchura total a media altura (FWHM) se calculó con $\text{FWHM} = \sqrt{(2 \cdot \ln(2))} \cdot w$, donde w es la desviación estándar de los valores de entre los datos iniciales y finales del pico seleccionado. La cristalinidad es una propiedad global que refleja el grado de orden en todo el material y está influenciada por el tamaño de los cristalitas y otros factores. (Cullity, 2014) El tamaño de cristallito también se calculó mediante $L = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos(\theta))$ Donde: L es Tamaño de cristallito (nm), K es Constante de Scherrer, λ es Longitud de onda de irradiación de rayos X (Å), β es FWHM (Full Width at Half Maximum), y θ es Posición angular, mitad de 2θ .

Las imágenes SEM fueron tomadas con el microscopio electrónico de transmisión Zeiss EVO MA15 utilizando un 10,000× aumentos, también se utilizó Espectroscopía de Energía Dispersiva para obtener un mapa elemental de las muestras. Se presentan muestras espectroscopia de electrones de rayos X (XPS) con el equipo Thermo Scientific K-Alpha+ equipada con el sistema Magics, con un vacío en la cámara de análisis de 2×10^{-8} mBar.

Diseño Taguchi

El método Taguchi se utilizó para diseñar experimentos para la optimización de las propiedades fisicoquímicas del catalizador y la velocidad de reacción (RxRate) de degradación del índigo carmín (IC) durante la síntesis de BiOBr. Para determinar los factores más significativos de esta optimización, el arreglo ortogonal L9 nos ayudó a determinar los experimentos que proporcionan la mayor información posible a nuestra optimización. Este diseño (Atkinson et al., 2007) utiliza cuatro factores determinantes de la reacción de síntesis y estudia tres niveles diferentes como se muestra en la Tabla I (Pandey, 2012). Los experimentos se concentran en la Tabla 1. Dado que el objetivo es mejorar la constante de velocidad de reacción en la degradación de IC modificando las condiciones de síntesis, se utilizó el método «cuanto más grande mejor» para estudiar la velocidad de reacción, y la metodología «cuanto más pequeño mejor» para determinar el impacto de cada parámetro en la síntesis de BiOBr para optimizar el *Band gap* y el tamaño de cristalito. Este enfoque permite desarrollar un proceso de optimización reproducible y estadísticamente robusto (Krishankant et al., 2012). La relación que expresa cuánto ruido hay en una señal puede calcularse con: $S/N = -10 \log_{10} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right)$ «Cuanto más grande mejor», y $S/N = -10 \log_{10} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i^2 \right)$ para «Cuanto más pequeño mejor».

Tabla 1

Condiciones de reacción del arreglo L9 para la optimización del BiOBr

Experimento - Etiqueta	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (H)	pH	Cantidad de precursor (mol)
L1	120	4	Ácido	0.002
L2	120	6	Neutro	0.003
L3	120	8	Alcalino	0.004
L4	150	4	Neutro	0.004
L5	150	6	Alcalino	0.002
L6	150	8	Ácido	0.003
L7	180	4	Alcalino	0.003
L8	180	6	Ácido	0.004
L9	180	8	Neutro	0.002

Pruebas fotocatalíticas

La actividad fotocatalítica de los materiales se calculó a partir de la velocidad de reacción de degradación del índigo carmín. Para ello, se utilizó un reactor de tipo discontinuo que contenía 100 mL de una solución de carmín de índigo de 10 ppm (Ortiz et al., 2016) y 0,1 g de la muestra de BiOBr correspondiente; antes de encender la lámpara, se agitó el material con la solución de IC durante 30 minutos para tener en cuenta el equilibrio de adsorción del material. La reacción se llevó a cabo con una lámpara LED de 13W colocada a 6 cm por encima de la superficie de reacción, bajo agitación constante, dentro de una caja forrada de aluminio reflectante. Para calcular la cinética de la reacción, se tomaron alícuotas de un mililitro del medio de reacción, utilizando un filtro de jeringa de PTFE de 0,22 μm y se analizaron con un espectrofotómetro Uv-Vis para determinar la absorción de la muestra (Jamil et al., 2024a). La constante de velocidad de reacción se determinó trazando el logaritmo natural de la relación de concentración de la muestra con el tiempo de la siguiente manera $-\ln(C/C_0)$ vs. Tiempo donde C es la concentración y C_0 la concentración inicial. La pendiente de este gráfico es igual a la constante de velocidad de reacción K en min^{-1} , que está directamente relacionada con la actividad fotocatalítica del material. Se realizó un

experimento de control sin el catalizador, que sirvió como blanco, y una curva de calibración para determinar la concentración de índigo carmín durante las reacciones de degradación. También se realizaron experimentos de reproducibilidad y reutilización. Para ello, se ensayó por quintuplicado el material con la tasa de degradación más alta; después de cada experimento, el material se filtró y se lavó repetidamente con agua destilada hasta eliminar todo el colorante y se utilizó para cuatro ciclos adicionales (Parmar et al., 2015).

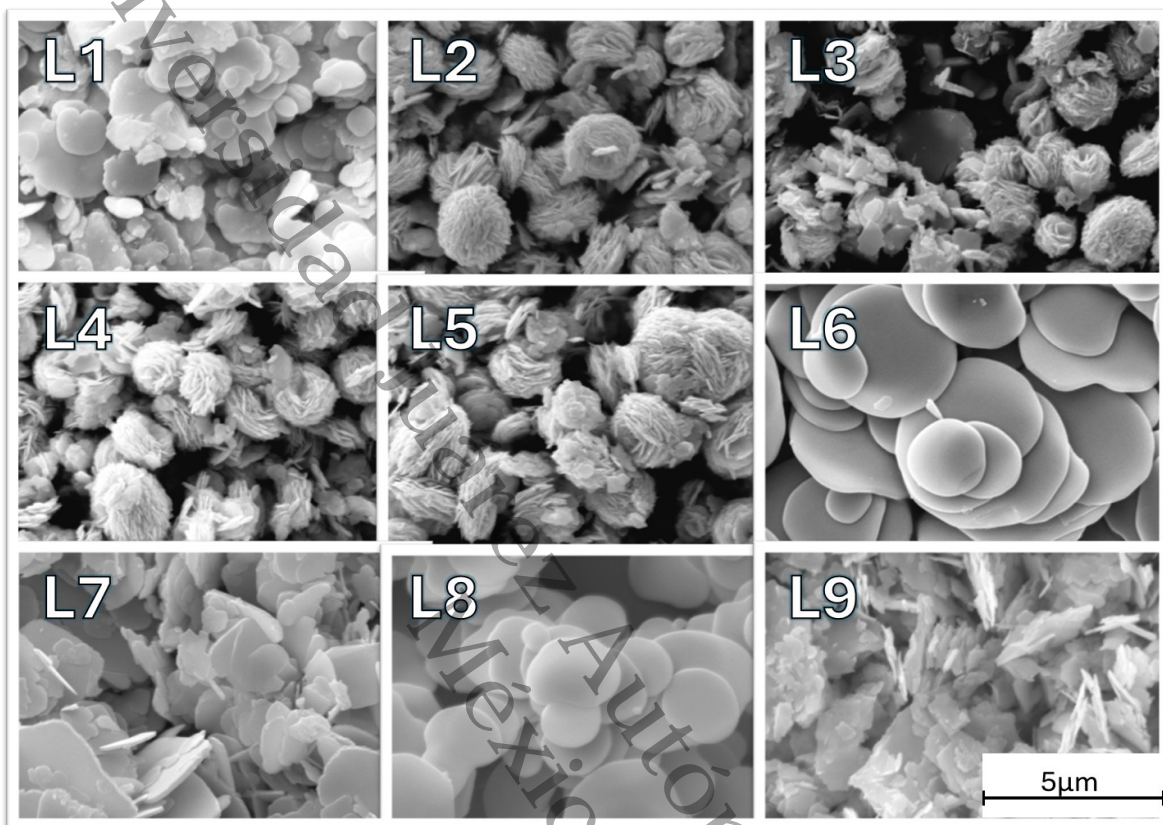
Resultados y discusión

La morfología de las muestras de BiOBr sintetizadas, como se muestra en la Figura 3, varía significativamente con el pH de la mezcla de reacción. Bajo condiciones ácidas, el material presenta una morfología tipo lámina, mientras que a valores de pH más altos se observa una estructura esférica tipo flor. La muestra preparada en medio ácido exhibe láminas más uniformes y bien definidas en comparación con aquellas sintetizadas a pH neutro o alcalino.

Además del pH, la temperatura también influye en la morfología. Las muestras sintetizadas a baja temperatura (120 °C, L1–L3) presentan morfologías poco definidas, caracterizadas por esferas tipo flor heterogéneas e irregulares, lo que limita la exposición de las caras activas del catalizador. Al incrementar la temperatura a 150 °C (L4–L6), los materiales desarrollaron configuraciones intermedias; la muestra L6 mostró una estructura de discos apilados. Aumentar la temperatura a 180 °C (L7–L9) promovió un mayor grado de cristalización y crecimiento laminar. Se espera que dicha morfología lamelar incremente el área superficial disponible y, por lo tanto, facilite la separación y migración de los portadores de carga fotogenerados. Esta característica morfológica es consistente con el desempeño fotocatalítico superior observado para estas muestras.

Figura 3

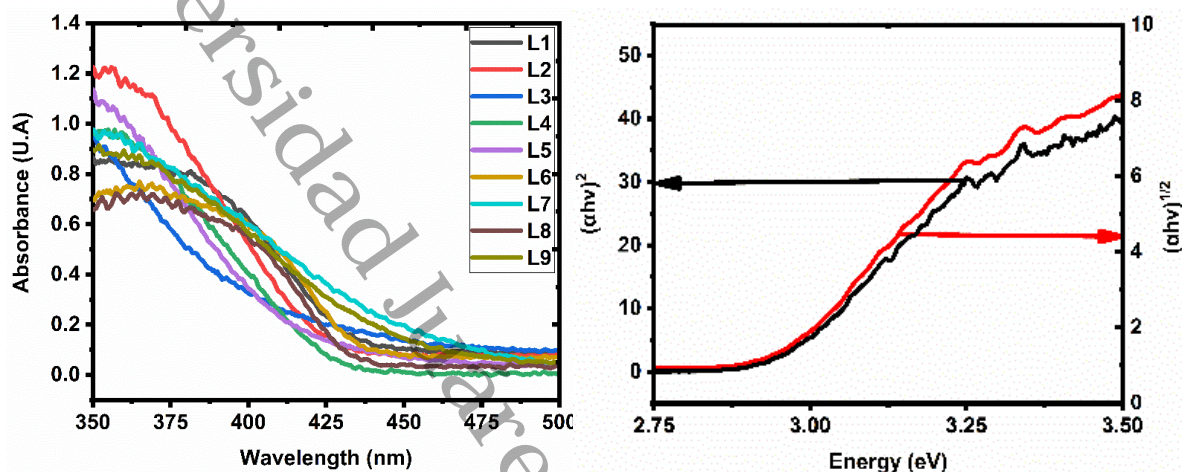
Imágenes de espectroscopia electrónica de barrido de los materiales sintetizados.



El espectro UV-Visible de la Figura 4 muestra la transición principal en el material responsable de llevar a cabo la fotocatalisis. Esta transición, que aparece alrededor de 450 nm, corresponde al *Band gap* del material y está asociada a la transición $n \rightarrow \pi^*$ del bismuto (Jiang et al., 2010b). Para obtener los huecos de banda de los materiales se realizaron gráficos de Tauc, considerando tanto las transiciones indirectas como las directas para determinar el tipo de transición. La transición indirecta apareció en cada uno de los catalizadores, alineándose con la información DFT obtenida por (Obeid et al., 2020). El análisis del *Band gap* mostró una disminución en los materiales sometidos a condiciones de reacción más elevadas. Los valores de *Band gap* se muestran en la Tabla 2.

Figura 4

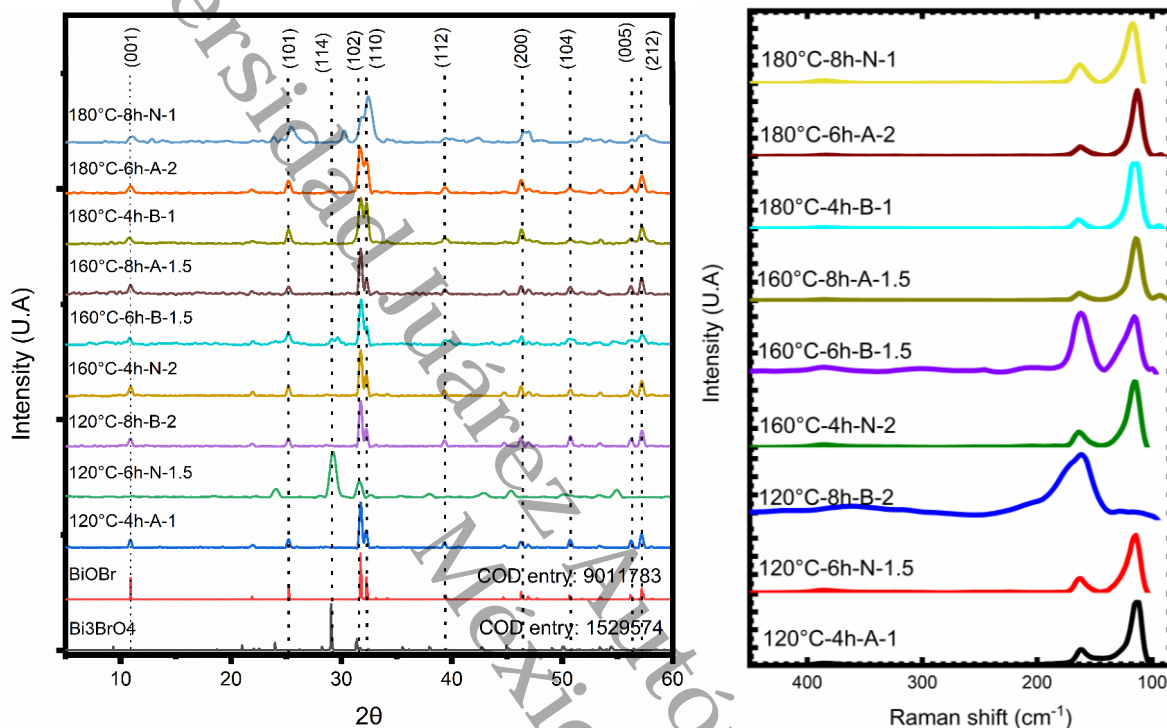
Espectros de absorbancia NIR de sólidos.



Los difractogramas de BiOBr Figura 5 muestran las bandas representativas de la fase tetragonal. Al compararlo con el patrón COD para BiOBr (9011783) y Bi₃BrO₄ (1529574), encontramos un menor porcentaje de BiOBr en las muestras L2 y L9. En todas las muestras se encontraron los planos principales asociados a la fase tetragonal del BiOBr, que son (001), (110) y (102). La coincidencia de los planos (114) encontrados en las muestras L2 y L9 se corresponde con la configuración de Bi₃BrO₄, con porcentajes de fase cristalina para estas muestras del 29% y 87%, respectivamente. Los valores de FWHM y tamaño de cristalito están relacionados con la cristalinidad del material; los materiales sintetizados a temperaturas más altas, L7, L8 y L9, presentan un FWHM mayor, lo que sugiere una menor cristalinidad o potencialmente más defectos superficiales. Dado que la fotocatalisis es un fenómeno superficial, esto puede contribuir a una mayor actividad fotocatalítica en estos materiales. El tamaño del cristalito y el FWHM se presentan en la Tabla 2.

Figura 5

Difractogramas de rayos X de los materiales sintetizados y sus espectros RAMAN.

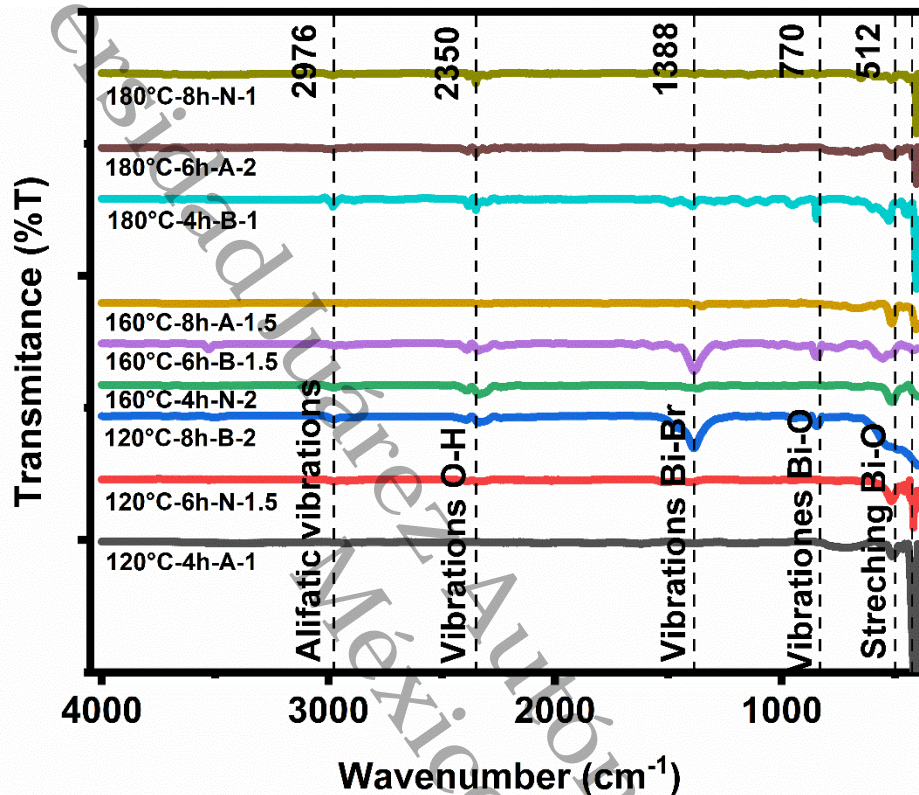


Los desplazamientos Raman (Figura 5) de los materiales presentan bandas relacionadas con los dos modos de estiramiento del enlace Bi-Br a 126 cm^{-1} y 154 cm^{-1} , mientras que el estiramiento del enlace Bi-O aparece con menor intensidad alrededor de 400 cm^{-1} (Bunda & Bunda, 2014; Rulmont, 1974).

Los espectros FTIR (Figura 6) muestran la estructura del material y los enlaces entre los elementos presentes. En estos espectros, podemos ver las vibraciones asociadas al bismuto con el oxígeno y el bromo, a 770 cm^{-1} y 1388 cm^{-1} , respectivamente, así como el estiramiento del enlace Bi-O a 512 cm^{-1} (Ganose et al., 2016). Algunas trazas de los reactivos utilizados durante la síntesis pueden observarse en los espectros FTIR; como las bandas de 2350 cm^{-1} están relacionadas con materiales sintetizados en medios alcalinos, atribuidas al NaOH utilizado durante la síntesis, y las bandas asociadas a las vibraciones del enlace C-C a 2976 cm^{-1} , presentes en el ácido acético.

Figura 6

Espectros de transmitancia IR de las muestras de BiOBr sintetizadas y sus principales vibraciones.



El análisis XPS de alta resolución (Figura 7) permitió evaluar los estados químicos presentes en la superficie del BiOBr (Senasu et al., 2022). En la región O 1s se identificaron tres contribuciones principales: un pico en 530.09 eV atribuible al oxígeno de red (Bi-O), confirmando la estructura cristalina del oxibromuro; una señal en 531.38 eV relacionada con grupos hidroxilo O-H superficialmente adsorbidos; y una tercera contribución en 533.09 eV correspondiente a especies oxígeno-bismuto, típicamente asociadas a desajustes superficiales o defectos estructurales en BiOBr (Sun et al., 2024). La región Bi 4f exhibe dos picos bien definidos en 159.28 eV (Bi 4f_{7/2}) y 164.48 eV (Bi 4f_{5/2}), característicos del estado de oxidación Bi³⁺, confirmando la correcta formación del compuesto sin presencia detectable de especies reducidas de bismuto. Por otra parte, el espectro Br 3d mostró cuatro contribuciones: los picos principales en 68.08 eV (Br 3d_{5/2}) y 69.08 eV (Br 3d_{3/2}) correspondientes al bromuro

en coordinación típica con Bi; mientras que las señales adicionales en 69.78 y 70.98 eV se atribuyen a especies de Br provenientes de precursores residuales (Wu et al., 2019).

Figura 7

Análisis XPS de alta resolución de la muestra L7 y los principales picos deconvolucionados.

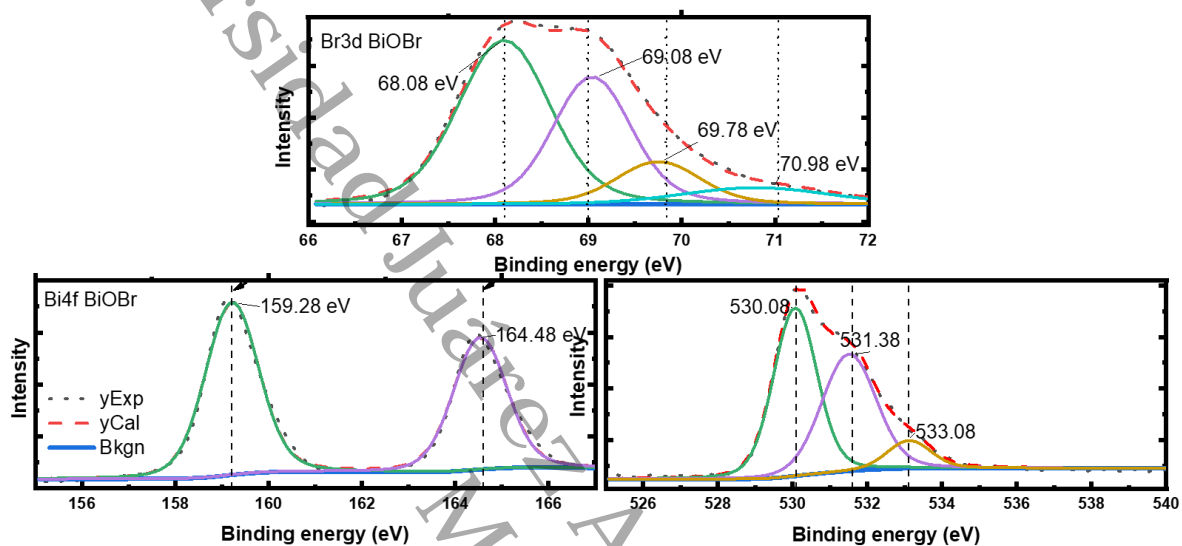


Tabla 2

Propiedades fisicoquímicas de las muestras de BiOBr

Experimento	<i>Band gap</i> (eV)	Fase cristalina (%)	XRD FWHM (2theta)	Tamaño de cristalito (nm)
L1	2.72	100%	0.28	29.60
L2	2.70	29%	0.64	12.74
L3	2.57	100%	0.31	26.30
L4	2.71	100%	0.34	24.48
L5	2.70	100%	0.52	15.72
L6	2.69	100%	0.31	26.54
L7	2.24	100%	0.92	8.94
L8	2.76	87%	0.90	9.16
L9	2.47	100%	1.05	7.89

Fotodegradación de IC

Las muestras de degradación fotocatalítica del IC se analizaron utilizando su espectro UV-Vis (Jamil et al., 2024) con una curva de calibración que mostraba un coeficiente de determinación de $r^2 = 0,99971$, utilizando el valor a 612 nm como absorbancia máxima. Otros picos a 290 nm y 250 nm corresponden a la estructura orgánica del IC. Las señales en la región UV corresponden al grupo amino a 290 nm y al grupo carbonilo a 250 nm, mientras que el cromóforo se encuentra en la región visible a 610 nm (Ortiz et al., 2016). Los resultados de los diferentes experimentos en el diseño de Taguchi muestran más del 80% de degradación después de 2 horas de reacción; por el contrario, la reacción sin catalizador mostró solo un 5,6% de degradación. Las muestras L8, L7 y L3 alcanzaron tasas de degradación superiores, por encima del 93%. Sin embargo, al calcular las constantes de velocidad de reacción, la muestra L7 resultó ser el mejor catalizador, alcanzando una degradación del 94,73% tras 2 horas de reacción y una constante de velocidad de reacción de $0,02613 \text{ min}^{-1}$, superior a las de $0,024$ y $0,023 \text{ min}^{-1}$ de las muestras L3 y L8, respectivamente. Los porcentajes de degradación y la cinética se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Cinética de reacción y porcentaje de reacción de las pruebas fotocatalíticas

Experimento	K (min ⁻¹)	%Degradación
Fotólisis	1.5E-4	5.6%
L1	0.01069	91.96%
L2	0.01447	82.37%
L3	0.02448	94.3%
L4	0.01647	86.31%
L5	0.01554	83.74%
L6	0.0212	91.04%
L7	0.02613	94.73%
L8	0.02322	94.74%
L9	0.02196	89.85%

Optimización del *Band gap*

Este análisis demuestra que los factores que más afectan a la brecha de banda durante la síntesis de BiOBr son el pH y la temperatura, mientras que el tiempo de reacción y las cantidades de precursor son menos significativos Figura 8. Además, los valores de respuesta señal-ruido indican que los factores más positivos son más eficaces durante la síntesis, lo que concuerda con las respuestas obtenidas en los ensayos de degradación fotocatalítica del Cl. También los niveles más positivos tienen mejor participación en la optimización, por lo que las mejores condiciones para optimizar son 180°C, 4 horas, alcalino y 0.003 mol de precursores. Los valores de señal/ruido para cada nivel se concentran en la Tabla 4.

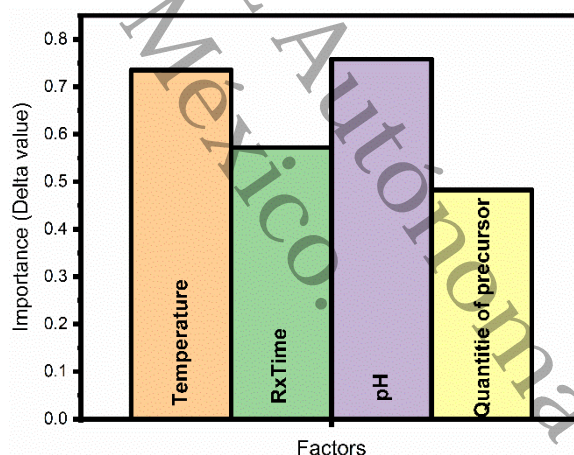
Tabla 4

Relación señal/respuesta para más pequeño es mejor.

Factores				
Nivel	Temperatura	Tiempo de reacción	pH	Cantidad de precursores
1	-8.506	-8.119	-8.702	-8.391
2	-8.627	-8.691	-8.380	-8.076
3	-7.892	-8.216	-7.944	-8.559
Delta	0.735	0.572	0.758	0.483
Orden	2do	3ro	1ro	4to

Figura 8

Orden de importancia para optimizar el *Band gap*.



Optimización del tamaño de cristalito

Este análisis muestra que los factores que más afectan al tamaño de cristalito durante la síntesis de BiOBr son la temperatura y el tiempo de reacción, mientras que el pH y las cantidades de precursor son menos significativos

Figura 9. Los niveles de señal/ruido más positivos Tabla 5 favorecen la formación de defectos en el material, potenciando la fotocatalisis, esto se alinea con las respuestas obtenidas en los ensayos de degradación. Los niveles con mayor participación en la optimización son 180°C, 6 horas, neutro y 0,003 mol de precursores.

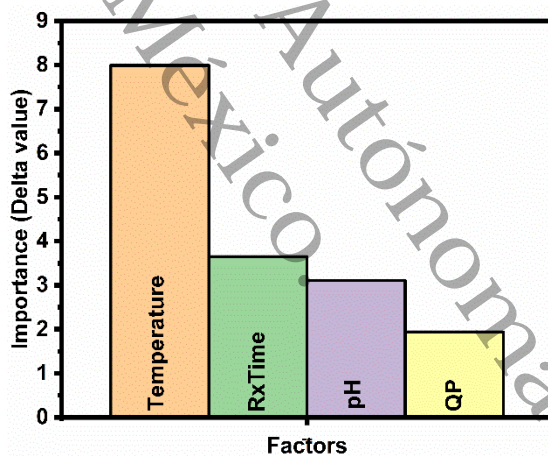
Tabla 5

Relación señal/respuesta para más pequeño es mejor.

Factores				
Nivel	Temperatura	Tiempo de reacción	pH	Cantidad de precursores
1	-26.64	-25.41	-25.71	-23.77
2	-26.73	-21.76	-22.61	-23.20
3	-18.74	-24.94	-23.78	-25.14
Delta	7.99	3.65	3.11	1.94
Orden	1ro	2do	3ro	4to

Figura 9

Orden de importancia al optimizar el tamaño de cristalito.



Optimización de la constante de velocidad de reacción

El propósito de este análisis es relacionar las condiciones que mejoran la velocidad de degradación del IC, los factores que más participan en la optimización durante la síntesis del BiOBr son temperatura, cantidades de precursores, tiempo de reacción y pH en ese orden Figura 10. Los niveles con mayor participación en la optimización son 180°C, 8 horas, alcalino y 0.004 mol de precursores, otros valores se encuentran en la Tabla 6.

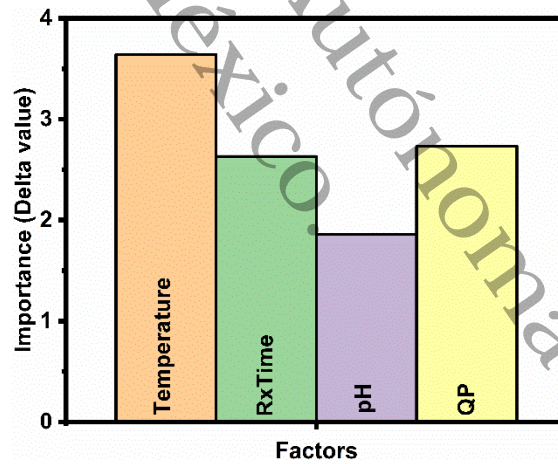
Tabla 6

Relación señal/respuesta para más grande es mejor.

Factores				
Nivel	Temperatura	Tiempo de reacción	pH	Cantidad de precursores
1	-36.14	-35.58	-35.19	-36.25
2	-35.10	-35.21	-35.21	-33.97
3	-32.50	-32.95	-33.35	-33.52
Delta	3.64	2.63	1.86	2.73
Orden	1ro	3ro	4to	2do

Figura 10

Orden de importancia al optimizar la cinética de reacción.



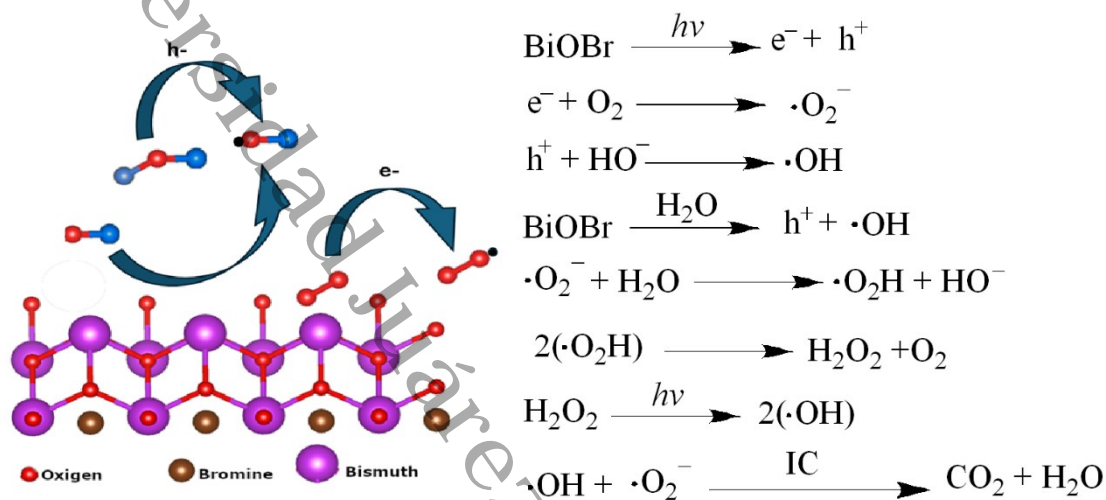
De acuerdo con el diseño experimental de Taguchi el orden de importancia de los factores que sintetizan BiOBr cambia en función del objetivo de la optimización, por ejemplo para la optimización del *Band gap* los más relevantes son el pH y la temperatura, pero para el tamaño de cristalito y la velocidad de reacción es la temperatura, En cambio el otro factor como las cantidades de precursor es menos relevante, por lo que podemos utilizar más precursores para obtener más producción de BiOBr, sin afectar a las propiedades del material. En el caso de la velocidad de reacción, la cantidad de precursor es el segundo factor en orden de importancia. El único nivel que es constante en los objetivos de optimización es 180°C mejorando la síntesis de BiOBr. Hablando del Tiempo de reacción cada nivel optimiza un objetivo en este análisis, la condición de pH con mejores resultados es alcalino, cantidad de precursor que persiste en dos de tres optimizaciones es 0.003 mol.

Mecanismo fotocatalítico propuesto

Cuando un fotón incide sobre la superficie del BiOBr, un electrón en la banda de valencia se excita y pasa a la banda de conducción, esta transición tiene un *Band gap* igual a la cantidad de energía necesaria para activar el material $\Delta E = 2.24 \text{ eV}$, en el momento del salto el electrón deja un hueco en la banda de valencia, estas dos especies se denominan portadores de carga, los portadores de carga son capaces de participar en diferentes reacciones redox que se encuentran en el rango de potencial ΔE . Estos portadores de carga interactúan con la composición del medio de reacción y reaccionan formando radicales libres que se propagan en la estructura del contaminante rompiendo enlaces y degradando el material, como se observa en la Figura 11 (Jiang et al., 2021).

Figura 11

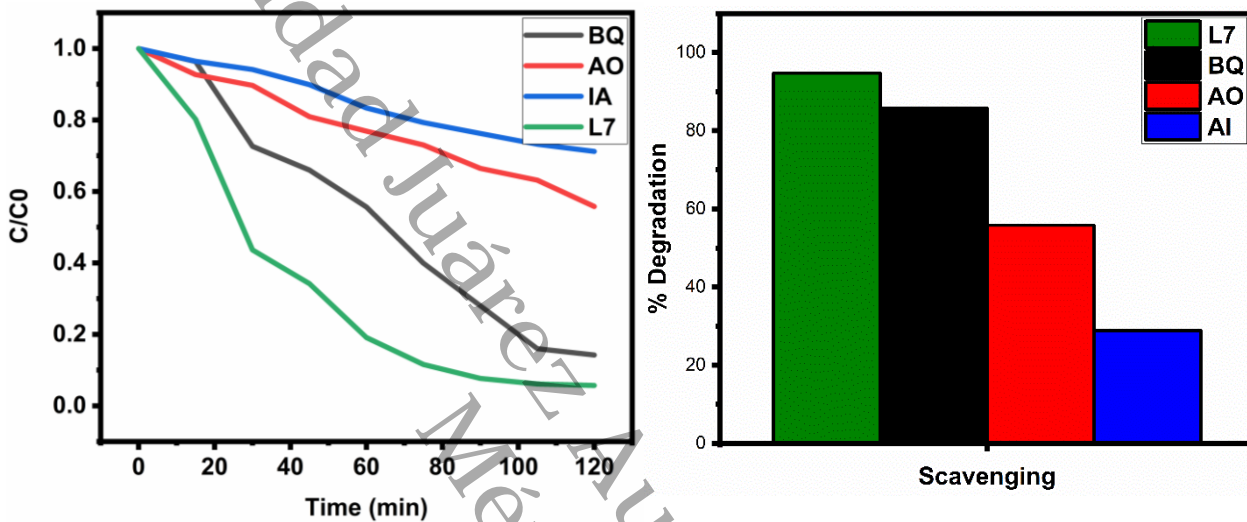
Mecanismo de degradación de IC utilizando BiOBr como fotocatalizador.



Para determinar el mecanismo por el que tiene lugar el proceso fotocatalítico, se realizaron experimentos para inhibir el efecto tanto de los radicales libres en solución como de los huecos formados en la superficie del material para la degradación del IC (Figura 12) (Schneider et al., 2020a). Para ello, utilizamos isopropanol para capturar los radicales OH*, P-Benzoquinona para los radicales *O₂⁻ (Zheng et al., 2019) y oxalato de amonio para los huecos (Ma et al., 2015) para diferentes ensayos catalíticos, revelando que los radicales OH* tienen un mayor impacto en el mecanismo, así como los huecos, ya que son la forma directa de formar estos radicales, mientras que el efecto de los radicales *O₂⁻ se puede observar en menor medida, ya que tienen una contribución menor, pero pueden formar *OH indirectamente (Ge et al., 2022).

Figura 12

Pruebas fotocatalíticas inhibidas con Benzoquinona (BQ), Oxalato de amonio (OA) y Alcohol isopropílico (IA).



Reutilización y reproducibilidad

Los análisis de reproducibilidad mostraron resultados muy similares a los de la muestra L7. El experimento se repitió en cuatro ocasiones diferentes para verificar su reproducibilidad. Los gráficos C/C0 vs. tiempo (Figura 13) muestran que la actividad fotocatalítica del BiOBr alcanza más del 90% de degradación, y las constantes de velocidad de reacción son también muy próximas. Sin embargo, difieren en la absorción de la solución, lo que resulta en diferentes concentraciones iniciales para cada muestra, con la más alta a 0,7 ppm para la muestra L7 y la más baja para la muestra L7-4, que prácticamente no tuvo absorción de material. Cabe mencionar que la cinética se midió utilizando la muestra a 0 minutos como concentración inicial. La constante de velocidad de reacción $K \text{ min}^{-1}$ se muestra en la Figura 13.

Figura 13

Reproducibilidad y ciclos de reúso de las pruebas fotocatalíticas.

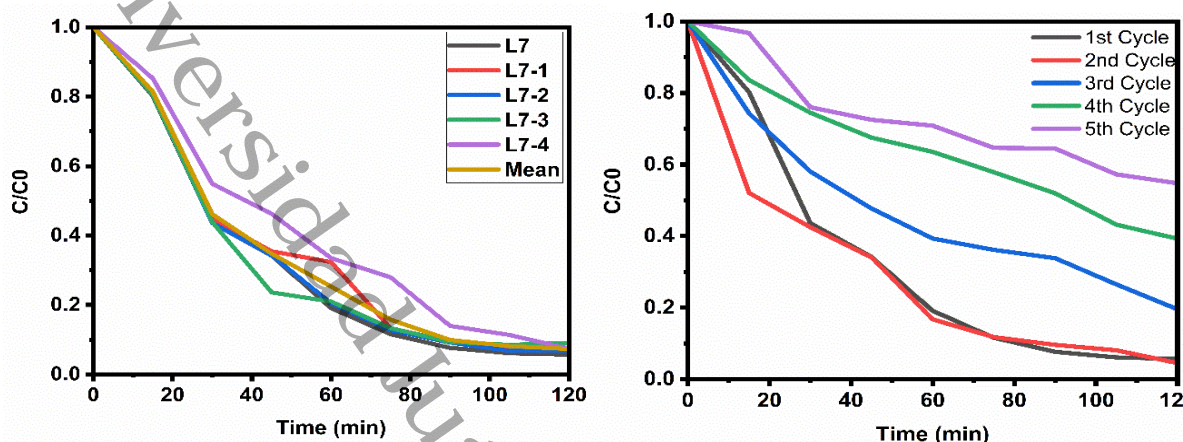


Tabla 7

Experimentos de reproducibilidad y ciclos de reúso de las pruebas fotocatalíticas.

Experimento	K (min ⁻¹)	%Degradación
L7 (Primer uso)	0.02613	94.73
L7-1 (Primer uso)	0.02306	92.45
L7-2 (Primer uso)	0.02351	93.12
L7-3 (Primer uso)	0.02134	90.93
L7-4 (Primer uso)	0.02223	92.61
Promedio (Primer uso)	0.0231	92.68
2do Reúso	0.0245	95.52
3er reusó	0.01221	80.48
4to reúso	0.00733	60.72
5to reusó	0.00492	45.25

Conclusión

La optimización de la síntesis del BiOBr se puede realizar en función de diferentes objetivos, por ejemplo, se puede optimizar una característica concreta del material, o se puede optimizar en función de la aplicación que se le vaya a dar, y los niveles más importantes también varían. Aunque es importante conocer qué factores influyen más en la degradación de IC es interesante conocer cómo cambian también las propiedades del material en función de las condiciones de reacción, ya que estas mismas intervienen directamente en la catálisis de la fotodegradación, por ejemplo, disminuyendo el *Band gap* obtenemos una mejora en la fotoactividad, siendo aquellos materiales con menor *Band gap* los que obtienen mejor degradación. Por otro lado, la cristalinidad directamente relacionada con el tamaño de cristalito determina cuantos defectos se encuentran en la superficie del material, siendo aquellos con menor tamaño los que presentan mejor fotoactividad. Para realizar la optimización en función de la cinética de reacción, se requieren valores más altos, que se alcanzan con materiales con menor *Band gap* y mayor cantidad de defectos. El factor más importante que interviene en la síntesis del BiOBr y que se encuentra en los tres tipos de optimizaciones es la temperatura, que, a medida que aumenta, mejora la formación de defectos, disminuye la brecha de banda y mejora la fotodegradación del IC. Uno de los factores que menos influye en las características del material es la cantidad de precursores utilizados para sintetizarlo, pero es importante en los ensayos fotocatalíticos. El pH es el factor más importante en la optimización del *Band gap*, sin embargo, su importancia disminuye al compararlo con la actividad fotocatalítica, finalmente el tiempo de reacción se mantiene estable con una importancia media en cada una de las optimizaciones. Según el análisis Taguchi de la optimización de la fotodegradación catalizada de IC los niveles más adecuados son 180°C, 8 horas, alcalino y 0.004 mol, en el array la muestra L7 con condiciones similares (180°C, 6 horas, alcalino y 0.003 mol) cumple las características necesarias para degradar IC en más de un 90% en dos horas de reacción.

Finalmente, la inhibición de radicales libres en la fotodegradación detalla el mecanismo de degradación del IC, siendo los radicales *OH formados en el medio y en los huecos del material la principal contribución en el mecanismo de degradación. Los experimentos de reproducibilidad demuestran que estas condiciones tienen resultados

similares de degradación del IC con una diferencia del 4%. El uso del mismo catalizador en muchos ciclos muestra una disminución de la eficacia como catalizador a partir del tercer ciclo.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPITULO 3

Síntesis y caracterización del g-C₃N₄

Introducción:

El interés por el carbono nitruro grafitico, g-C₃N₄, ha crecido considerablemente en las últimas décadas debido a su singular estructura, estabilidad química y prometedor potencial en aplicaciones fotocatalíticas bajo luz visible. Este material corresponde a una red polimérica, predominantemente bidimensional, constituida por unidades de heptazina (tri-s-triazina) enlazadas a través de puentes nitrogenados (Alwin et al., 2020). Su estequiometría ideal es C₃N₄, sin embargo, los materiales reales suelen presentar grupos amino residuales y diversos defectos, atribuibles tanto a la naturaleza de la polimerización como a las condiciones de síntesis (Wtulich et al., 2025). El g-C₃N₄ se reconoce fácilmente por una combinación de señales espectroscópicas, entre las que destacan la banda característica de FTIR a ~810 cm⁻¹ y el plano (002) en difracción de rayos X, vinculado a la distancia interplanar entre capas (~0.326 nm) (Li, 2024).

La obtención de g-C₃N₄ mediante polimerización térmica directa de urea se ha consolidado como una de las estrategias sintéticas más robustas y reproducibles para generar este material auspiciando un elevado grado de orden estructural y buenas tasas de rendimiento en comparación con otros precursores (Ong et al., 2016). El proceso estándar implica calentar el precursor en condiciones de presión y atmósfera inerte. A estas temperaturas, usando diciandiamida el precursor sufre una serie compleja de transformaciones: primero cicla hacia melamina (~200–300 °C), pasando por fases intermedias, hasta formar una red extendida de g-C₃N₄ por encima de 500 °C.

Entre las aplicaciones más relevantes del g-C₃N₄ se encuentra la producción de hidrógeno a partir de la separación del agua bajo iluminación visible, posicionándolo como un candidato clave en el desarrollo de tecnologías limpias para la producción de energía. Asimismo, el g-C₃N₄ ha demostrado eficacia en la degradación de contaminantes orgánicos persistentes en medios acuosos, lo que lo convierte en una opción atractiva para el tratamiento de aguas residuales. Otras aplicaciones incluyen la fijación fotocatalítica de nitrógeno, la reducción de CO₂, y su uso en diversas reacciones de química verde, actuando como

catalizador, en las cuales su estructura conjugada facilita la transferencia de carga y la activación de moléculas (Datta et al., 2020). Actualmente, se están explorando diversas estrategias de modificación, como el dopaje con elementos metálicos y no metálicos, la introducción de defectos estructurales y la formación de heterouniones, con el objetivo de mejorar la separación de cargas y optimizar su rendimiento fotocatalítico.

Materiales y métodos:

Las muestras de nitruro de carbono se sintetizaron mediante una metodología de policondensación térmica en dos etapas, utilizando diciandiamida como precursor. Inicialmente, se colocan 10 g de diciandiamida en un crisol de alúmina con tapa para limitar la sublimación del material. La primera etapa de termólisis se lleva a cabo en un horno bajo atmósfera de aire, aplicando un calentamiento controlado (9 °C/min) hasta alcanzar 550 °C, temperatura que se mantiene durante 4 h para garantizar la completa condensación y polimerización del material. Tras un enfriamiento gradual hasta temperatura ambiente, el producto intermedio de color amarillo pálido (bulk) se somete a un proceso de molienda mecánica para homogenizar. Posteriormente, el material se transfiere a un crisol sin tapa y se somete a condiciones térmicas similares (550 °C, 4 h, aire), induciendo así un proceso de exfoliación térmica que promueve la separación del bulk en capas delgadas. Este enfoque permite modular las propiedades texturales y electrónicas del g-C₃N₄, optimizando su rendimiento en aplicaciones fotocatalíticas (Gao et al., 2021).

Caracterizaciones:

El análisis Uv-Vis se realizó mediante la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis con un espectrofotómetro SHIMADZU UV-2500, utilizando una longitud de onda de 400-800 nm. El *Band gap* de cada material se determinó mediante el método gráfico de Tauc. (Makula et al., 2018). Los espectros FTIR se obtuvieron con IRAffinity-1S Shimadzu FTIR utilizando KBr como blanco y el accesorio ATR de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹. La técnica de difracción de rayos X se realizó con el difractómetro Bruker D2 Phaser utilizando los rayos X de Cu K-alfa de 1,5406 Å de 5° a 90°, el indexado de los datos de DRX se realizó utilizando el programa QualX y el PowCOD2205 como base de datos, (Cullity, 2014). Las imágenes SEM fueron tomadas por el equipo Zeiss EVO MA15

utilizando un 10,000 aumentos. Y se realizó EDS para obtener un mapa elemental de las muestras. Se presentan muestras espectroscopia de electrones de rayos con el equipo Thermo Scientific K-Alpha+ equipada con el sistema MAGICS, con un vacío en la cámara de análisis de 2×10^{-8} mBar.

Resultados y discusión:

Para determinar la optimización de la síntesis se utilizó el *Band gap* de la muestra sintetizada como principal factor a mejorar. En la Figura 14 se presentan los espectros de absorción UV-Vis de distintas muestras de nitruro de carbono grafítico (g-C₃N₄) sintetizadas a diferentes temperaturas, denominadas gCN542, gCN544, gCN642 y gCN644 (Tabla 8).

Tabla 8

Condiciones de síntesis de los materiales de nitruro de carbono.

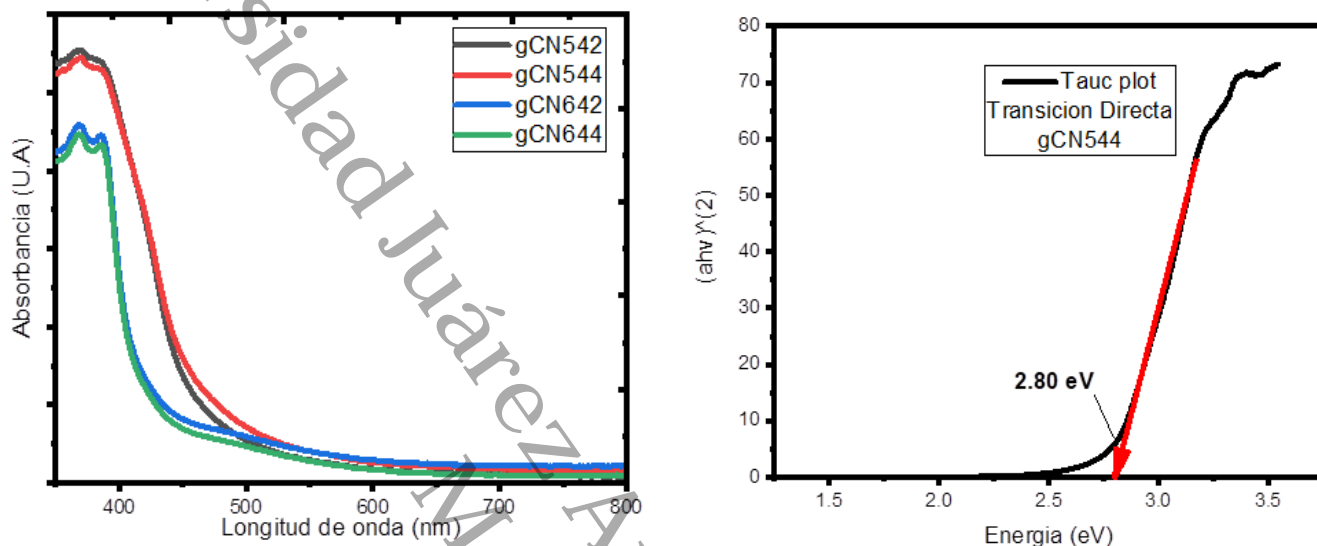
Nomenclatura	Temperatura de síntesis (°C)	Tiempo de síntesis (h)	Tiempo de exfoliación (h)
gCN542	550	4	2
gCN544	550	4	4
gCN642	650	4	2
gCN644	650	4	4

Todas las muestras exhiben un borde de absorción pronunciado en la región cercana a los 380 nm, característico de los sistemas de anillos conjugados (también de los heterocíclicos), asociado a transiciones electrónicas directas $\pi-\pi^*$ desde la banda de valencia (formada principalmente por orbitales 2p del nitrógeno) hacia la banda de conducción (dominada por orbitales 2p del carbono) (Zhang et al., 2013) (Ong et al., 2016). Las muestras gCN542 y gCN544 presentan una mayor absorbancia en la región del borde visible, lo que sugiere una mayor eficiencia en la absorción de fotones en esta zona del espectro. En contraste, gCN642 y gCN644 muestran una absorción menos intensa, lo que podría estar relacionado con una mayor recombinación de cargas o un menor grado de condensación estructural (Zhang et al., 2020). Estas diferencias en el comportamiento óptico reflejan la

influencia de las condiciones de síntesis sobre la estructura electrónica del g-C₃N₄, lo cual resulta crucial para su desempeño en aplicaciones fotocatalíticas.

Figura 14

Absorción UV-Vis NIR de los materiales sintetizados a partir de diciandiamida.

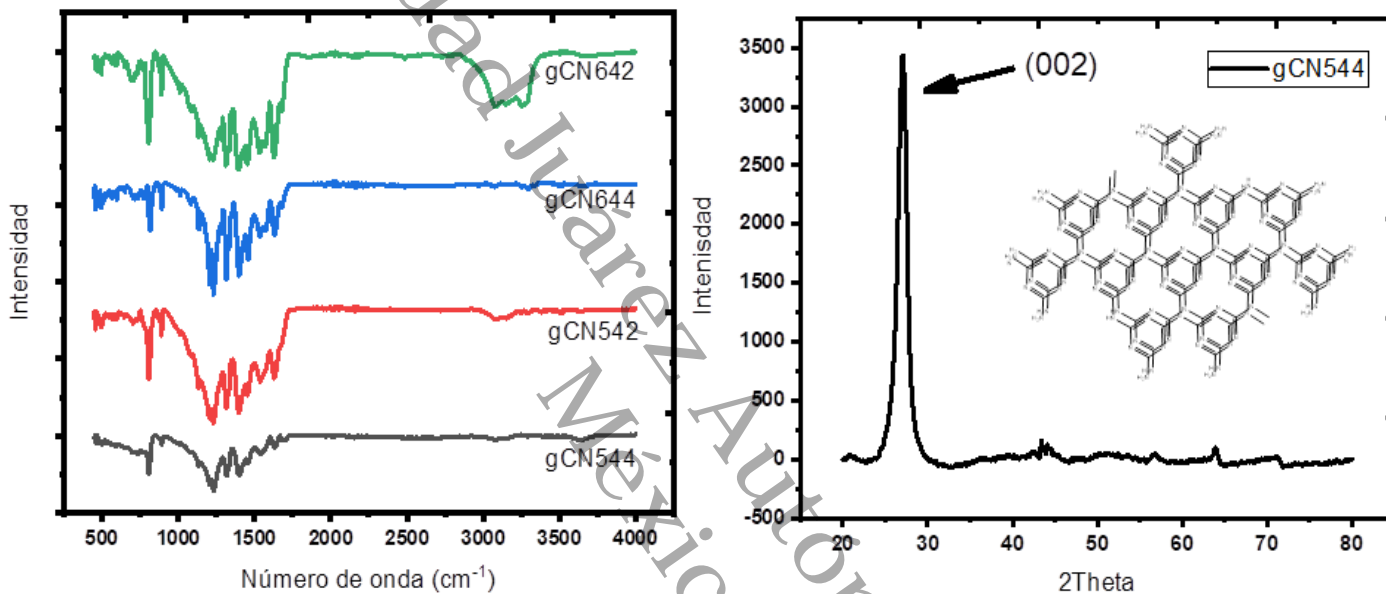


El espectro XRD del nitruro de carbono muestra principalmente la banda asociada al plano (002) característico del apilamiento de los anillos de triazina. Los espectros FTIR de las muestras analizadas Figura 15 muestran las señales características asociadas a la estructura del nitruro de carbono grafítico, confirmando la preservación de la estructura de heptazina en todas las variantes (Wtulich et al., 2025). En la región de 3000–3500 cm⁻¹ se observan bandas anchas atribuibles a las vibraciones de estiramiento de los grupos N–H y O–H, lo cual indica la presencia de grupos funcionales superficiales como hidroxilos. Las señales más intensas aparecen entre 1200 y 1650 cm⁻¹, correspondientes a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C–N y C=N del anillo triazínico, siendo especialmente notable una banda en ~1630 cm⁻¹ relacionada con el estiramiento del grupo C=N. Asimismo, la banda ubicada alrededor de 810 cm⁻¹ corresponde a la flexión fuera del plano de los anillos triazínicos, considerada una huella vibracional distintiva del g-C₃N₄. Las diferencias observadas entre los espectros de las distintas muestras reflejan modificaciones superficiales, relacionadas con el tratamiento térmico (Yang et al., 2021). En comparación con otras muestras, el material gCN544 tiene una menor cantidad de picos, lo cual se puede relacionar

con las impurezas superficiales del material, además la disminución de la intensidad de las bandas $\sim 810 - 1630 \text{ cm}^{-1}$ se puede atribuir al nivel de exfoliación de los materiales, por lo que la muestra gCN544 es la más para procesos fotocatalíticos (Gracia & Kroll, 2009).

Figura 15

Espectros FTIR y difractograma de las muestras gCN.



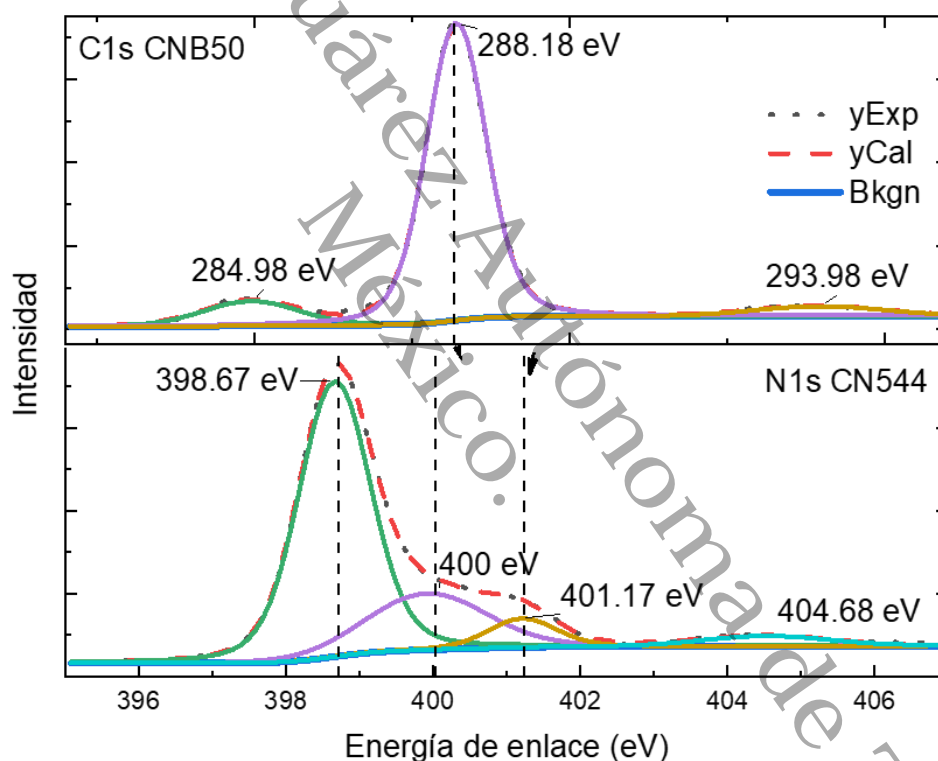
El análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X mostrados en la Figura 16 permitió determinar los estados de enlace químico presentes en el g-C₃N₄ prístino, constituido exclusivamente de carbono y nitrógeno, elementos que forman la red tri-s-triazinica, sin señales atribuibles a impurezas metálicas u otros contaminantes significativos, lo que evidencia la estabilidad química del material. En conjunto, la estructura electrónica revelada por XPS confirma la conformación típica del g-C₃N₄ basado en anillos tri-s-triazinicos (Kesarla et al., 2019; Martínez-García et al., 2023).

En la región del C1s, se identifican tres componentes principales tras deconvolución: un pico dominante centrado en $\approx 288.18 \text{ eV}$ correspondiente al carbono con hibridación sp^2 dentro del esqueleto $N=C-N$ propio de las unidades triazínicas; una contribución en $\approx 284.9 \text{ eV}$ asignada a carbono superficial; y una banda en $\approx 293.9 \text{ eV}$ asociada a carbonos terminales $C-NH_2$, indicativa de unidades parcialmente condensadas dentro de la estructura polimérica

(Fuentez-Torres et al., 2021). El espectro N1s muestra cuatro contribuciones diferenciadas: el pico predominante a ≈ 398.67 eV corresponde a N sp^2 enlazado a C en anillos heptazínicos (C=N-C); una señal a ≈ 400 eV atribuida a N sp^2 coordinado a tres átomos de carbono (C-N(-C)-C); un componente en ≈ 401.17 eV asociado a grupos amina terminales (C-N-H); y una banda secundaria alrededor de ≈ 404.68 eV relacionada con estados de carga positiva (N-N) (Alcudia-Ramos et al., 2020).

Figura 16

Análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).



Conclusión

Se realizó la síntesis del material polimérico utilizando diacianamida como precursor, a través de esta metodología se comprobaron cambios en las propiedades electrónicas del material relacionados con las condiciones de síntesis y tiempo de exfoliación. Todas las muestras enseñan una banda intensa a los 27.3° en el difractograma relacionado con la aplicación de la estructura grafénica, además son consistentes en los espectros mediante

infrarrojo, mostrando que las muestras exfoliadas presentan menos grupos funcionales -OH, -NH responsables del apilamiento y funcionalización del material, esto se ve reflejado en sus propiedades electrónicas donde las muestras con mayor exfoliación tienen un desplazamiento hacia el visible y por lo tanto mejorando su uso para aplicaciones fotocatalíticas en luz visible (solar). El *Band gap* asociado a la mejor muestra gCN544 tuvo un $\Delta E_g = 2.8 \text{ eV}$, menor a las muestras sintetizadas a mayor temperatura como gCN644 con aproximadamente 3.0 eV y la muestra con menor tiempo de exfoliación como gCN542 con 2.82 eV.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPITULO 4

Formación y Caracterización de heterouniones

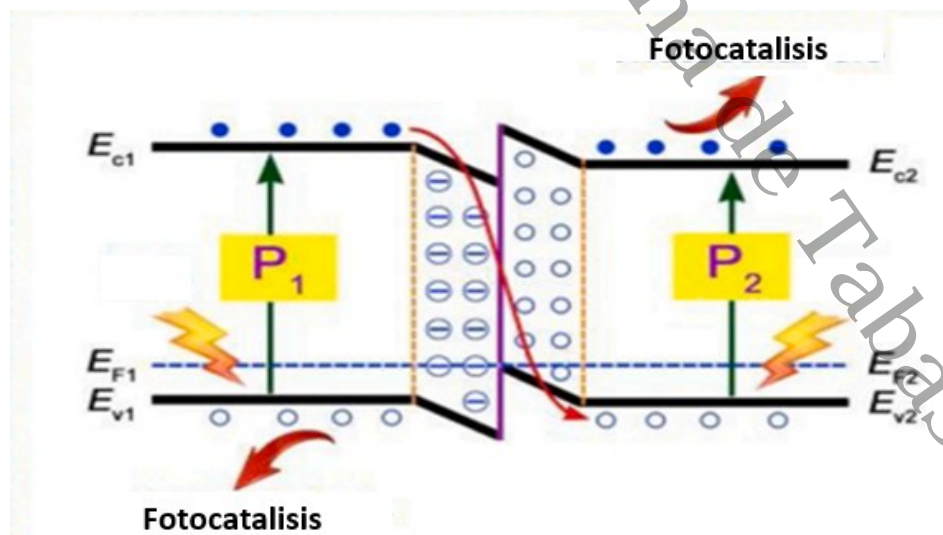
Introducción:

La formación de heterouniones es una rama novedosa de la investigación de materiales fotocatalítica, su diseño está relacionado directamente con las propiedades electrónicas de los materiales, específicamente de la posición de las bandas de los semiconductores dispuestos en una “unión” que genera una interfaz donde los portadores de carga, es decir el par electrón-hueco formado en la superficie de cada material, interactúan entre sí, transportando las cargas de una superficie a otra Figura 17 (Yang, 2021).

Este tipo de heterouniones favorece la mayoría de las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores dispuestos entre sí, ya que son capaces de resolver los problemas más comunes al momento de diseñar fotocatalizadores por separado, por ejemplo, previenen la recombinación de los portadores de carga, permiten la separación y transferencia de ellos entre diferentes sitios activos, mejorando la eficiencia de muchas reacciones (Chen et al., 2022).

Figura 17

Mecanismo clásico de transporte de cargas en heterouniones.

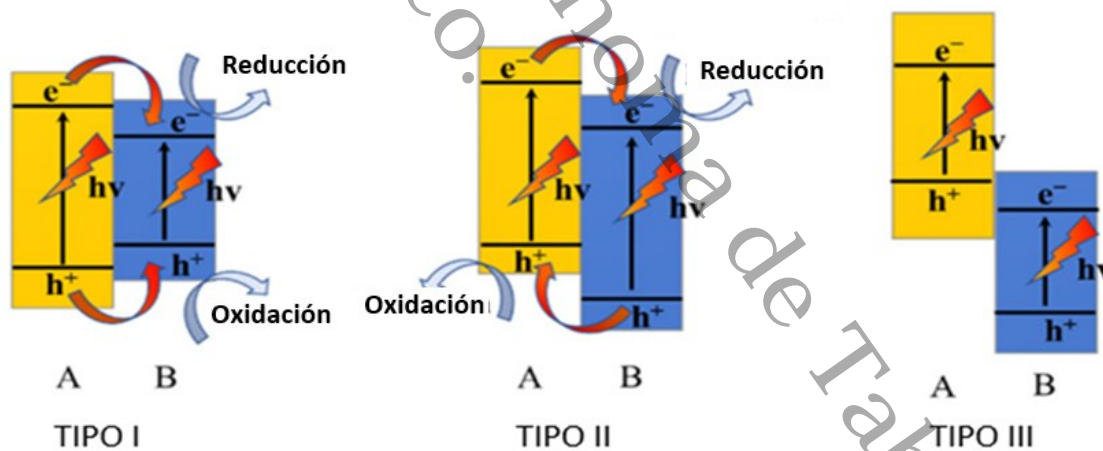


Existen diferentes tipos de heterouniones asociadas a los componentes de dichas uniones, donde la posición de las bandas de conducción y valencia asociadas a ellos, juegan un rol prioritario (Figura 18) (Salazar-Marín et al., 2024).

- Los tipo 1 donde la posición de las bandas de un semiconductor encierra al otro, proporcionando un transporte directo de los portadores de carga entre los de mayor energía a los de menor energía.
- Los tipo 3 donde las bandas se encuentran separadas entre sí, donde no existe transporte entre las cargas.
- Y los tipo 2 los cuales son los más útiles en fotocatalisis, donde encontramos las bandas de forma escalonada, brindando a cada material mejora en el transporte de dichas cargas, estas heterouniones son las indicadas para este estudio.

Figura 18

Tipos de heterouniones según su posición de bandas.

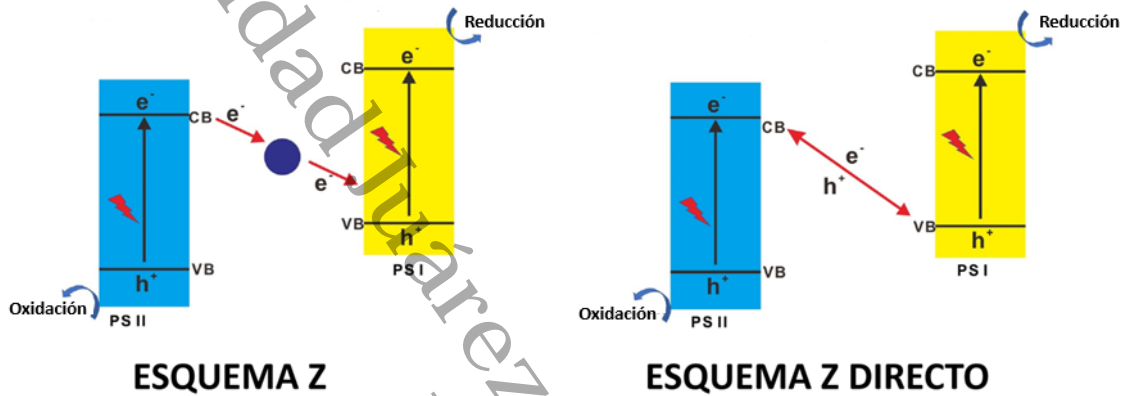


La formación de heterouniones tipo 2 tiene variables que se pueden modificar, intercambiando los componentes de la unión, formando escalados diferentes, la naturaleza de los componentes puede formar diferentes interacciones interfaciales al transportar la carga, ya sea recombinando los electrones de la capa de conducción en la capa de valencia

del segundo semiconductor “Esquema Z directo también llamado Esquema S” (Salazar-Marín et al., 2024), o a través de la reducción/oxidación de los componentes para transportar la carga “Esquema Z” (Figura 19) (Liao et al., 2022).

Figura 19

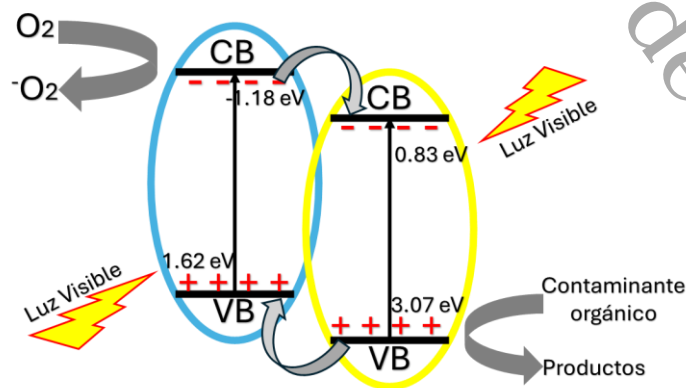
Heterouniones tipo 2 de esquema Z.



Ambos esquemas son ideales como fotocatalizadores puesto que los electrones dispuestos en la superficies se recombinan con mayor dificultad y están más disponibles, sin embargo, las heterouniones con Esquema S presentan mejores características electrónicas ya que no se generan intermediarios entre los componentes y presentan más ciclos de reusó.

Figura 20

Heterouniones $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ tipo 2.



Las heterouniones entre los catalizadores g-C₃N₄ y BiOBr forman esquemas tipo Z directo por lo que actúa como un buen fotocatalizador (Figura 20), esto se puede aplicar a la degradación de amoxicilina mediante los POA (Procesos de oxidación avanzada) los cuales permiten la degradación de los contaminantes a través de reacciones radicalarias consecutivas formando diferentes productos de degradación con menor peso molecular y menor toxicidad. Lo ideal es que estos productos de degradación se puedan separar fácilmente del agua, representando una completa descontaminación del agua (Clusellas, 2017).

Preparación:

La preparación de los compósitos consistió en un proceso de ensamblaje asistido por luz, lo cual permite una distribución homogénea de los catalizadores durante la formación de las heterouniones. Para ello, se emplearon cantidades específicas de los catalizadores puros nitruro de carbono grafítico (g-C₃N₄) y oxibromuro de bismuto (BiOBr), con el objetivo de formar heterouniones (Ren et al., 2020) en diferentes proporciones de peso con la finalidad de evaluar el efecto de la concentración sobre la actividad fotocatalítica del material (Tabla 9).

Tabla 9

Composiciones de cada catalizador en los materiales.

Heterounión	g-C ₃ N ₄ (g)	BiOBr (g)
CNB25	0.15	0.45
CNB50	0.3	0.3
CNB75	0.45	0.15

Las heterouniones se prepararon dispersando los catalizadores previamente sintetizados en 20 mL de etanol (utilizado como fotosensibilizador), seguido de un tratamiento ultrasónico a 40 kHz durante 10 minutos, con el fin de favorecer la dispersión de partículas y una mejor interacción entre las fases. Posteriormente, la mezcla se agitó magnéticamente bajo la irradiación de una lámpara LED de 13 W por 2 horas, actuando como

fueron sometidos a una fuente de energía para inducir el acoplamiento entre los semiconductores, finalmente, los compósitos se recuperaron mediante filtración, se lavaron varias veces con agua destilada para eliminar residuos de reactivos o solventes, y se secaron en una estufa a 100 °C durante toda la noche, asegurando así su estabilidad estructural para su posterior caracterización y evaluación fotocatalítica (Martínez-García et al., 2023).

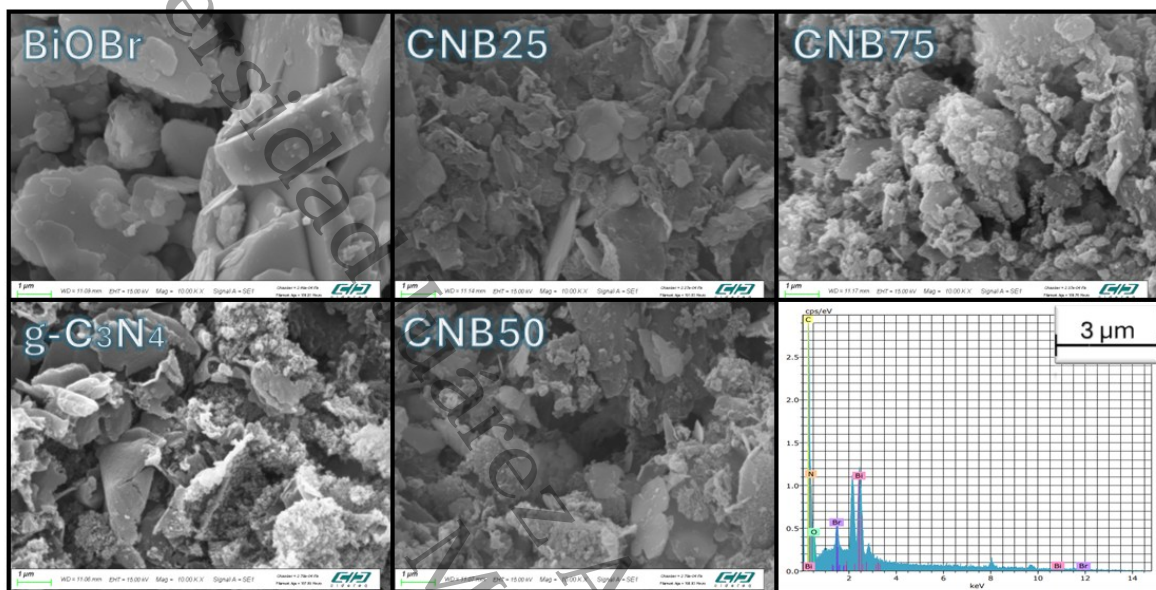
Caracterizaciones:

El análisis Uv-Vis se realizó mediante la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis con un espectrofotómetro SHIMADZU UV-2500, utilizando una longitud de onda de 400-800 nm. El *Band gap* de cada material se determinó mediante el método gráfico de Tauc. (Makula et al., 2018). Los espectros FTIR se obtuvieron con IRAffinity-1S Shimadzu FTIR utilizando KBr como blanco y el accesorio ATR de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹. La técnica de difracción de rayos X se realizó con el difractómetro Bruker D2 Phaser utilizando los rayos X de Cu K-alfa de 1,5406 Å de 5° a 90°, el indexado de los datos de DRX se realizó utilizando el programa QualX y el PowCOD2205 como base de datos, (Cullity, 2014). Las imágenes SEM fueron tomadas por el equipo Zeiss EVO MA15 utilizando un 10,000 aumentos. Y se realizó EDS para obtener un mapa elemental de las muestras. Se presentan muestras espectroscopia de electrones de rayos con el equipo Thermo Scientific K-Alpha+ equipada con el sistema Magics, con un vacío en la cámara de análisis de 2×10^{-8} mBar.

Resultados y discusión:

Figura 21

Imágenes SEM de las heterouniones y materiales puros EDS del material CNB50.



La morfología superficial y la distribución de los materiales en los compósitos fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX). La Figura 21 muestra que el BiOBr puro presentó una estructura regular en forma de láminas (Shang et al., 2009), con diferentes grosores que varían entre 0.75 y 1.7 μm (Intaphong et al., 2020b). Algunas de estas láminas presentaron defectos en su superficie, lo que genera un área de contacto mayor y permite que partículas más delgadas, como las de g-C₃N₄, se apilen sobre ellas (Qin et al., 2024; Zhang et al., 2021). Este comportamiento es de gran relevancia al momento de diseñar heterouniones, ya que el transporte de cargas entre los materiales depende en gran medida del grado de acercamiento entre ambas fases (Wang et al., 2017).

Por otro lado, el g-C₃N₄ puro estuvo compuesto principalmente por capas con grosores variables, determinados por el grado de exfoliación alcanzado durante su síntesis, siendo estos del orden de 0.1 μm (Yu et al., 2006). Las formas observadas en la Figura 21 se atribuyen al apilamiento y a la deformación de estas capas delgadas. Los compósitos preparados mediante el proceso de ensamblaje asistido por luz mostraron una distribución

regular, favoreciendo la formación de sitios de contacto entre los materiales (Tabla 10). Las partículas de BiOBr, significativamente más grandes que las de g-C₃N₄, se observaron dispersas o cubiertas por otras capas, lo cual, en ambos casos, evidencia un contacto estrecho entre los componentes (F. Liu et al., 2022). Esto sugiere un anclaje adecuado y una síntesis exitosa de las heterouniones. Además, los espectros EDS (Figura 22) y los mapeos elementales permitieron confirmar la presencia y distribución homogénea de los elementos C, N, Bi, O y Br, lo que respalda la correcta formación de las heterouniones g-C₃N₄/BiOBr (Bagherzadeh et al., 2024), en concordancia con los resultados obtenidos a través de los patrones de difracción de rayos X.

Figura 22

Espectro EDS característico de la heterounión CNB50.

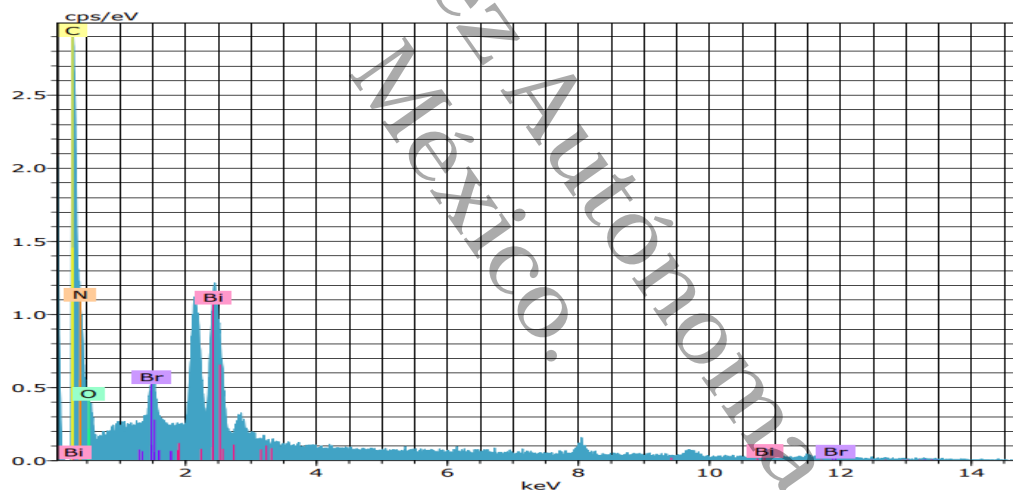


Tabla 10

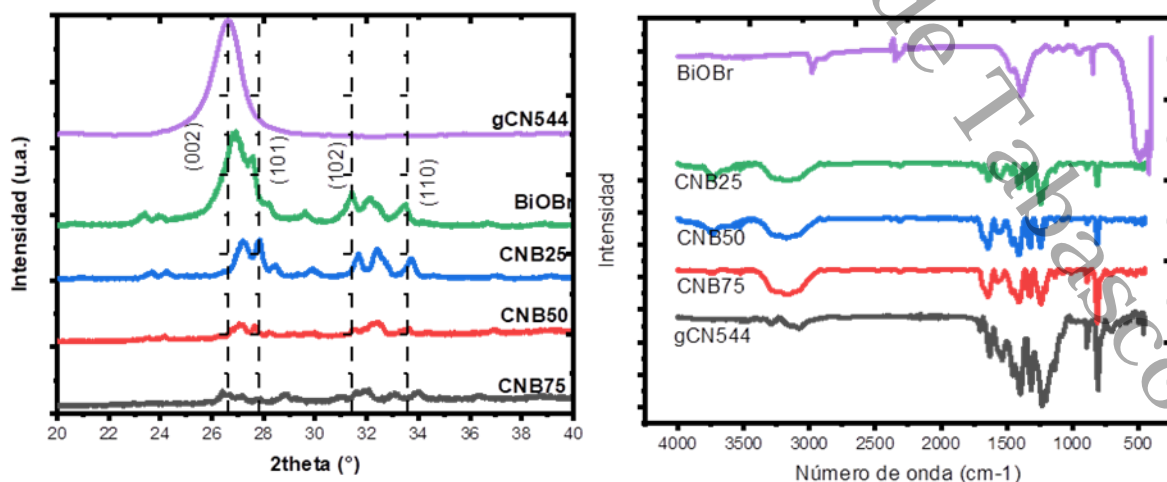
Propiedades texturales de las heterouniones sintetizados.

Heterounión	Langmuir Surface	BET Surface
BiOBr	0.2219 m ² /g	0.9081 m ² /g
g-C ₃ N ₄	111.9109 m ² /g	49.9763 m ² /g
CNB25	16.7663 m ² /g	8.0453 m ² /g
CNB50	87.6287 m ² /g	39.3964 m ² /g
CNB75	92.1042 m ² /g	40.9995 m ² /g

Los difractogramas relacionados al material mostrados en la Figura 23 muestran las bandas características de ambos materiales puros, las heterouniones de los materiales formados presentan el plano (002) relacionado con el nitrato de carbono grafítico y los planos (101), (102), (110) y (104) que forman parte de la fase tetragonal del oxibromuro de bismuto (Zhang et al., 2021b, 2024). El espectro de radiación infrarroja muestra la composición de los materiales sintetizados, siendo el nitrato de carbono el que predomina en todas las muestras, como se puede ver en la Figura 23 al disminuir la cantidad de nitrato de carbono baja la intensidad de las bandas alrededor de 1500 y de 700 cm⁻¹ estrechamente relacionado con el anillo triazínico del material y del apilamiento del nitrato de carbono.

Figura 23

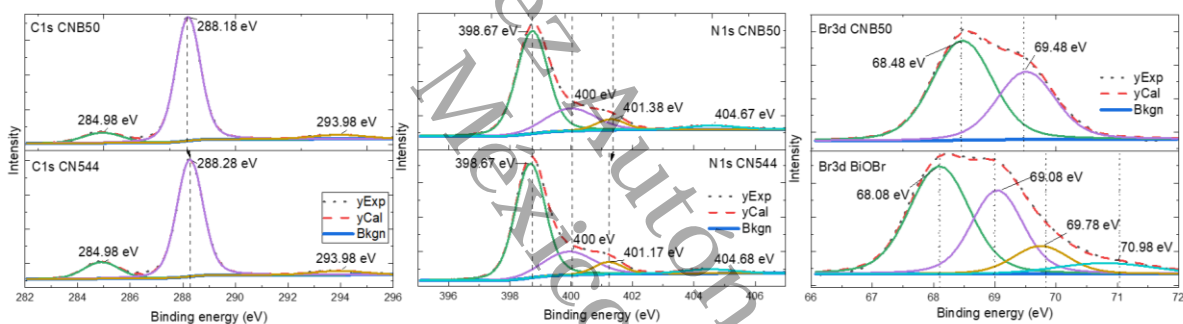
Difractogramas y Espectros FTIR de las heterouniones sintetizados.



El análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (**Figura 24**) permitió determinar los estados de enlace químico presentes en los materiales puros y la heterounión que representa las heterouniones, Para los espectros C1s y N1s, podemos ver las bandas relacionadas con los materiales puros, con ligeros desplazamientos relacionados con la interacción entre ambos materiales, en los espectros relacionados con el Br3d se puede ver un cambio de cuatro a dos bandas, en esta el cambio se observa principalmente en la desaparición de aquellas especies de bromuro no relacionados con la estructura; 69.78 eV y 70.98 eV las cuales en el capítulo cuatro atribuíamos a los precursores de bromuro que al hacer más lavados se hayan separado del compuesto.

Figura 24

Perfiles C1s, N1s, Br3d del espectro de fotoelectrones de rayos X

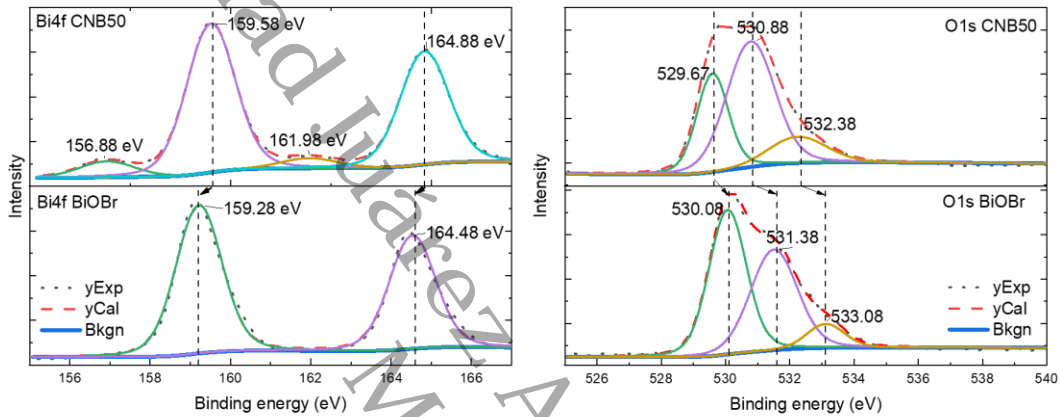


En los espectros relacionados con los elementos Bi4f y O1s (

Figura 25) podemos observar desplazamientos ligeros de los picos principales, confirmando la presencia de una interacción electrónica entre ambos semiconductores después de un proceso de contacto, al que podemos nombrar heterounión ya que no se presentan enlaces en el heterounión, además en el espectro Bi4f del material se observan bandas relacionadas con bismuto metálico producto de las condiciones reductoras a las que se sometió durante el proceso de fotoanclaje, en el que se mezcla en etanol, se ilumina con luz visible y además se agrega un material catalizador potencialmente reductor como es el g-C₃N₄.

Figura 25

Perfiles Bi4f y O1s del espectro de fotoelectrones de rayos X



Mecanismo:

A partir de los análisis de reflectancia Uv-Vis (Figura 4 y Figura 14) se calculó el *Band gap* de los materiales puros (Zhang et al., 2025), para poder predecir el comportamiento de ambos semiconductores al formar la heterounión se utilizó el método de Mulliken (Mulliken, 1930, 1934) para obtener los bordes de banda de los materiales, para esto se debe utilizar la electronegatividad absoluta de ambos materiales (4.72 eV para el g-C₃N₄ y 6.45 para el BiOBr) (Singh et al., 2020) en la siguiente ecuación:

$$E_{bv} = X - E_0 + 0.5E_g$$

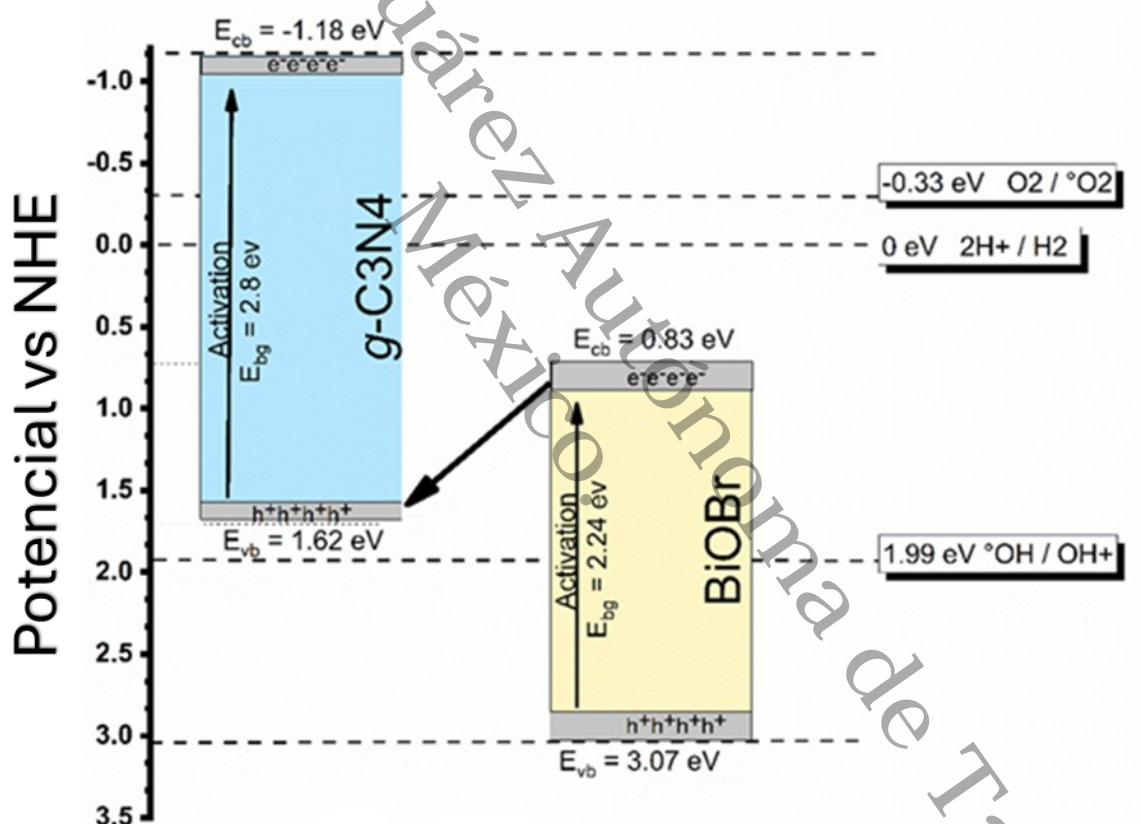
Donde E_{bv} es el potencial del borde de la banda de valencia, X es la electronegatividad que es una media geométrica de la electronegatividad absoluta de los átomos constituyentes del material, E_0 es la energía de los electrones libres en la escala del hidrógeno (aproximadamente 4.5 eV), y E_g es el *Band gap* (Gao et al., 2024). El potencial correspondiente del borde de la banda de conducción (E_{bc}) puede obtenerse mediante:

$$E_{bc} = E_{bv} - E_g$$

En consecuencia, los valores de E_{bv} y E_{bc} del nitruro de carbono puro se determinan como $+1.62$ eV y -1.18 eV, mientras que del BiOBr puro son $+3.07$ eV y $+0.83$ eV. La definición común de las heterouniones escalonadas de tipo II muestra un mecanismo que inhibe la fotooxidación mediante el transporte de huecos desde la VB del BiOBr hasta la del $g-C_3N_4$, por lo tanto, se propone un mecanismo de esquema S. Este mecanismo explica la estructura de bandas de energía de las heterouniones que mejoran las aplicaciones fotocatalíticas (Franco-Pérez & Gázquez, 2019).

Figura 26

Propuesta de mecanismo de acción de las heterouniones entre $g-C_3N_4$ y BiOBr.



Basado en la posición de las bandas de ambos semiconductores, se proponen dos posibles mecanismos de fotocatalisis como se muestra en la Figura 26 (F. Liu et al., 2022). Bajo irradiación de luz visible (luz solar, por ejemplo), ambos materiales se excitan fácilmente, generando pares electrón-hueco (Lei et al., 2022). Dado que el potencial de la banda de conducción (BC) del $g-C_3N_4$ es más negativo que el de BiOBr, los electrones

tienden a transferirse desde la BC del g-C₃N₄ hacia la CB del BiOBr a través de la interfase entre ambos materiales. Por otro lado, los huecos generados en la banda de valencia (BV) de BiOBr tienden a migrar hacia la VB del g-C₃N₄, debido a la diferencia en sus potenciales. Una vez acumulados en la BV del g-C₃N₄, estos huecos pueden mineralizar directamente moléculas de contaminante, sin posibilidad de oxidar agua adsorbida para formar radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), ya que el potencial de la BV del g-C₃N₄ es menor que el necesario para esa conversión (+1.99 eV vs. NHE). No obstante, algunos huecos remanentes en la BV del BiOBr sí podrían contribuir a la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ o a la oxidación directa de moléculas orgánicas (Zhou et al., 2020). En resumen, este mecanismo de transferencia de electrones y huecos entre los dos semiconductores permite una separación eficiente de los pares generados por la luz, pero inhibe notablemente la actividad fotocatalítica. Sin embargo, la evidencia de aumento en la fotoxidación del contaminante revela que el mecanismo de acción puede ser a través de una heterounión tipo Z de esquema S (Sarkar et al., 2022), en la cual se forma un campo eléctrico donde los electrones en BC se recombinan en los huecos de la VB del g-C₃N₄ de esta forma los electrones de la BC del g-C₃N₄ pueden ser utilizados para producir radicales O₂ y los huecos de la BV del BiOBr pueden degradar la AMX o producir radicales OH (Bayati et al., 2024). De esta manera el mecanismo de esquema S ayuda a formar los pares de electrones-hueco, la producción de radicales libres y permite el transporte de cargas eficientes para el mayor aprovechamiento en reacciones fotocatalíticas.

Conclusiones:

La formación de heterouniones entre el nitrato de carbono y el oxibromuro de bismuto da lugar a heterouniones escalonadas de Esquema S capaz de mejorar la eficiencia fotocatalítica de ambos semiconductores, conociendo la posición de los bordes de banda de ambos materiales se puede proponer un mecanismo de transporte de cargas y de degradación de contaminantes. Las distintas proporciones de nitrato de carbono en las heterouniones muestran una clara superioridad a las estructuras de BiOBr, esto debido a la densidad de los materiales de g-C₃N₄, siendo visible en los espectros de FTIR y los difractogramas.

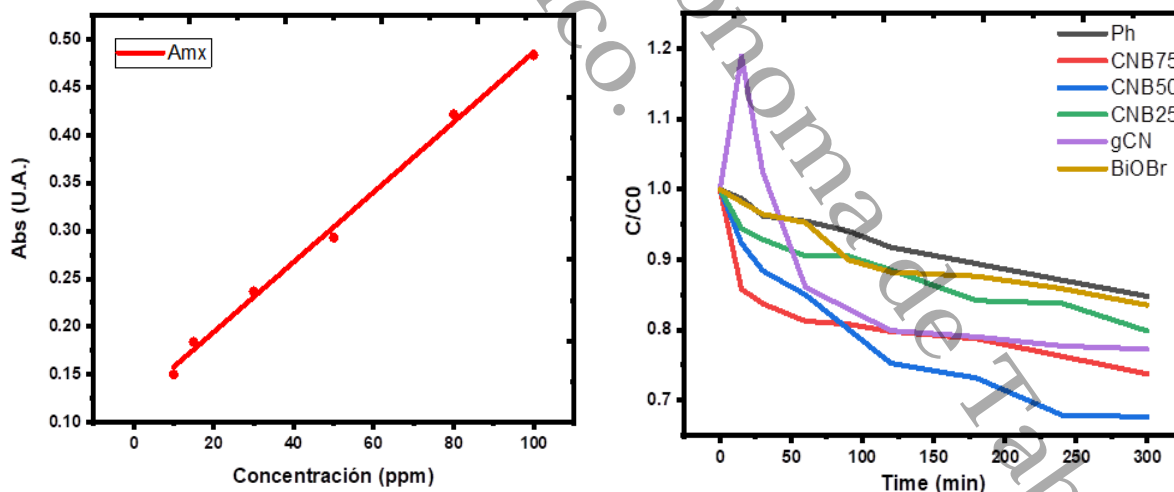
CAPITULO 5

Fotocatálisis convencional (reactor batch)

Para comparar la eficiencia de las heterouniones en reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo pruebas de fotodegradación de amoxicilina 50 ppm Figura 27, por ello se construyó una curva de calibración de 10 a 100 ppm Figura 27. Las pruebas fotocatalíticas consisten en someter a una mezcla de reacción (Amoxicilina 50ppm) con una cantidad de catalizador (1g/L), para eliminar el efecto de la adsorción del contaminante con el material se utilizó un periodo de equilibrio de adsorción en la cual se agita la mezcla de reacción sin iluminar por 30 minutos, una vez pasado este tiempo se enciende la lampara (LED 13W) por 300 minutos tomando alícuotas para seguir la degradación del contaminante (Suarez et al., 2019). Con esto se pudo determinar que las heterouniones con mayor cantidad de nitrógeno de carbono presentan mayor actividad fotocatalítica siendo la muestra CNB50 la que resulta con mayor degradación (30% en 300 minutos).

Figura 27

Curva de calibración y pruebas fotocatalíticas de degradación de amoxicilina



La curva relacionada con la degradación del nitrógeno de carbono ($g-C_3N_4$) muestra un proceso donde el contaminante adsorbido por el material se desorbe en los primeros 30 minutos de reacción. Este efecto no se encuentra presente en los heterouniones. Por lo que la

degradación del material por el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puede ser atribuida principalmente al equilibrio de adsorción del material.

Fotocatálisis microfluídica (Microreactor optofluídico)

Deposición en capa fina

La deposición de los heterounions sobre el sustrato de vidrio se realizó mediante la técnica de *spray coating* que consiste en atomizar el material disuelto en un solvente volátil sobre un sustrato de vidrio en calentamiento, de forma que al entrar en contacto con el sustrato se evaporó el solvente (Ang & Berndt, 2014). Para ello se disolvió 0.1g de muestra en 0.97ml de isopropanol y se roció con ayuda de un aerógrafo sobre el portamuestras de vidrio, una vez obtenida una capa uniforme, se trata con calor (60°C) por una noche para disolver el solvente y acoplar el material (Figura 28).

Figura 28

Vidrios con el fotocatalizador CNB50 depositado



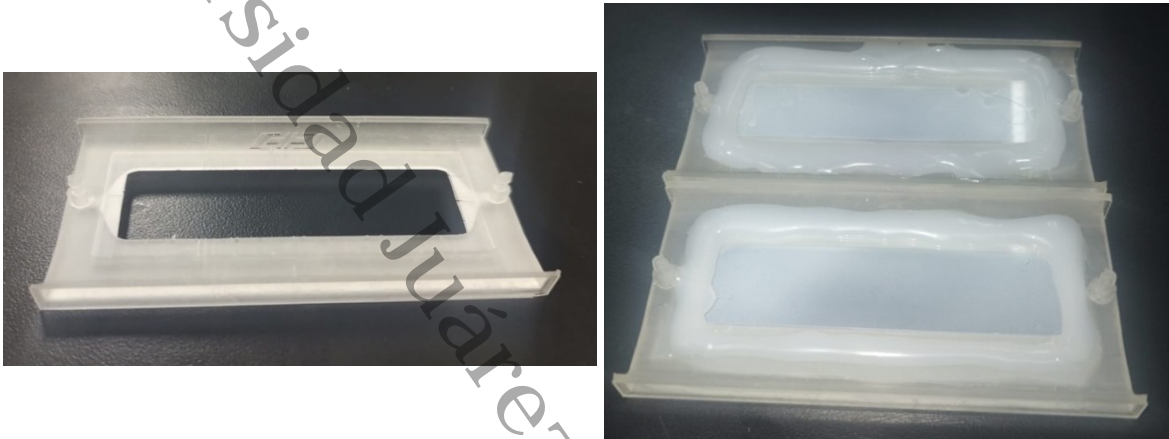
Fabricación del microreactor

La fabricación del sistema microfluídico se realizó siguiendo el diseño de una celda planar de un modelo hecho utilizando el software CAD de SolidWorks. Esta celda cuenta con un volumen de cámara de reacción de 1420.74 mm^3 . La elaboración del dispositivo se realizó mediante manufactura aditiva utilizando una impresora 3D modelo ELEGOO Mars 3 y resina fotopolimerizable transparente de alta resolución ANYCUBIC (Figura 29). Posterior a la impresión, el sustrato polimérico fue sometido a un proceso de curación que incluyó

lavado ultrasónico con isopropanol y polimerización terminal mediante irradiación ultravioleta por 5 minutos (Rajput et al., 2025).

Figura 29

Reactor microfluídico antes y después de montar los vidrios depositados



Por último, el montaje del sistema microfluídico consistió en un ensamblado óptico-mecánico compuesto por dos vidrios de borosilicato: un soporte posterior funcionalizado con un recubrimiento nanocompuesto depositado por spray-coating y un frontal transparente que actuó como interfaz óptica para la radiación de luz. El sellado hermético se garantizó mediante juntas aislantes de Parafilm® y silicón (Figura 29).

Figura 30

Montaje final del sistema microfluídico



El volumen del sistema microfluídico mostrado en la Figura 30 fue de 1420.74 mm^3 . Los canales poseen un radio de $800 \text{ }\mu\text{m}$ con caudal de $50 \text{ }\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, lo que resulta en un número de Reynolds de ≈ 0.743 usando el contaminante a base de agua 100 ppm de amoxicilina, valor muy por debajo del umbral de 2000 , confirmando condiciones de flujo laminar (Uruba, 2019). Cuando el electrolito presenta un comportamiento laminar, la difusión queda limitada, aunque se asegura un tiempo de residencia suficiente para la reacción. Adicionalmente, los pequeños volúmenes de trabajo incrementan la relación superficie-volumen en el sistema (Wang et al., 2014).

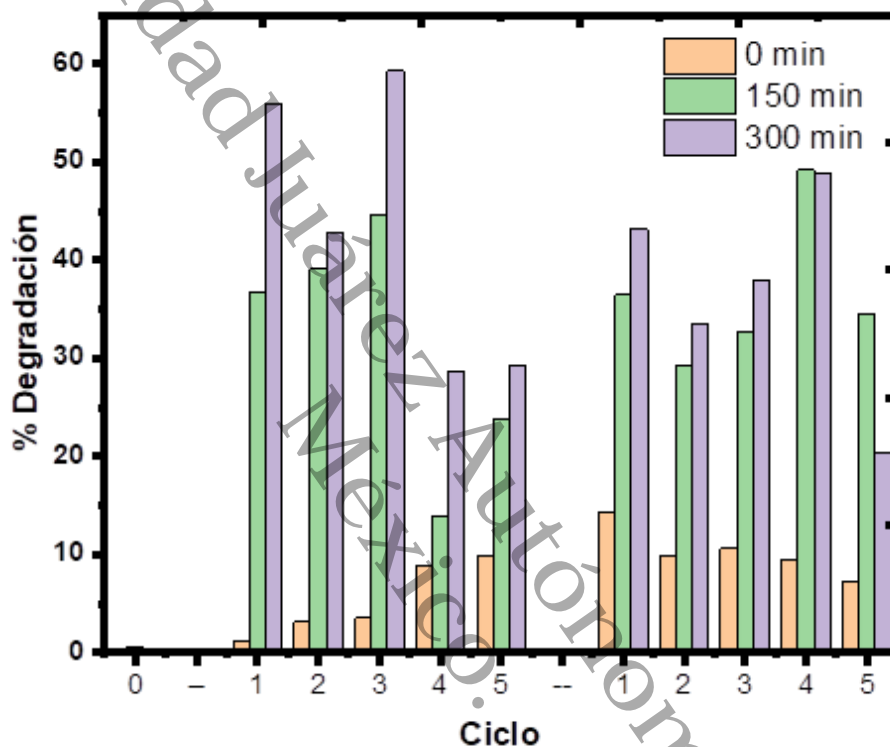
Pruebas microfluídicas

Para comparar los tipos de reactores se llevaron a cabo reacciones de fotodegradación de amoxicilina 50 ppm utilizando un microreactor planar. El montaje del sistema consiste en cargar una jeringa de 10mL con la mezcla de reacción, 10mL de amoxicilina 50ppm y 1g/L del material CNB50. Una vez colocada la jeringa se conectaba mediante un tubo de plástico a la entrada del reactor y a su vez la salida del reactor se conecta a un tubo de recolección donde se captan las muestras (Figura 30). Las pruebas fotocatalíticas consistieron en hacer pasar a $50\text{uL}/\text{min}$ la mezcla de reacción y cada 30 minutos leer la muestra por espectrofotometría uv-vis. En la Figura 31 se separan 3 ciclos, el ciclo 0 mantiene la reacción

sin iluminación. Se repitió el experimento, esta vez con luz cinco veces, para determinar la reusabilidad de un vidrio soportado con nanomaterial. Una vez finalizado los 5 ciclos se repitió el experimento por 5 ciclos más con otro vidrio soportado.

Figura 31

Porcentajes de degradación de las pruebas microfluídicas de degradación de amoxicilina.

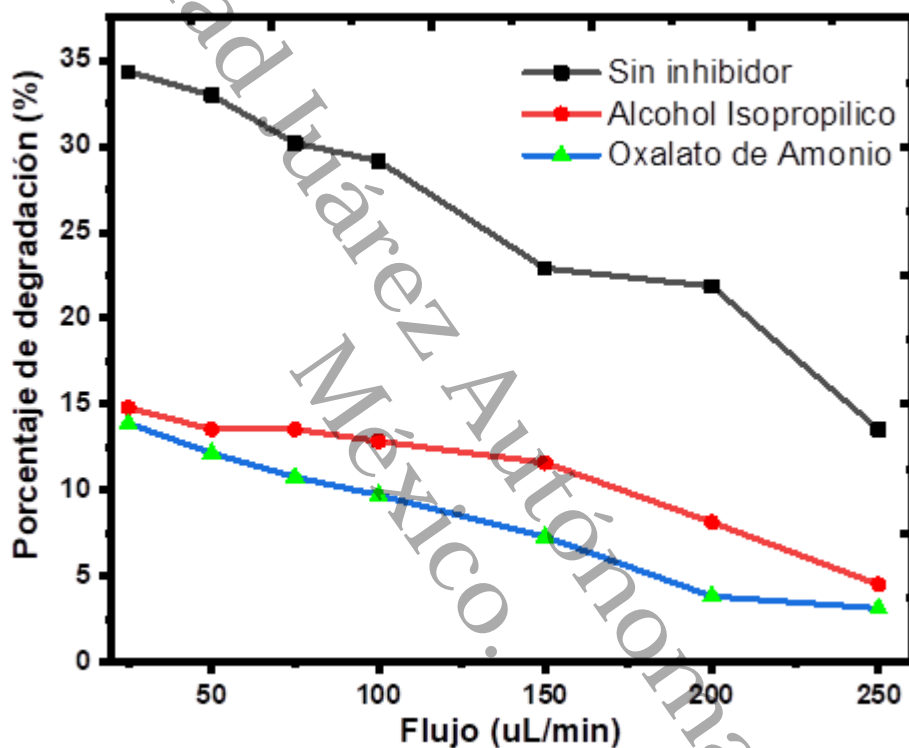


Las pruebas fotocatalíticas muestran que el uso de reactores microfluídicos dio resultados mayores al 60% en 30 minutos de iluminación. Si bien en cada uno de los ciclos se obtuvo degradación del material se utilizaron las muestras obtenidas a 150 y 300 minutos como las determinantes de tiempo de uso del material, en cada uno de los ciclos de reusó se obtuvo mejor degradación en las muestras cuando el material ha sido iluminado por más tiempo mostrando que la muestra obtenida a 300 minutos presenta mayor degradación que la obtenida a 150 minutos. Además, las pruebas demostraron que se obtiene mayor degradación dentro de los tres primeros ciclos y se nota una disminución significativa en los ciclos 4 y 5.

Para determinar la cinética de la reacción se repitió el experimento con un nuevo vidrio y se sometió el experimento con diferentes velocidades de flujo, desde 25 hasta 250 $\mu\text{L}/\text{min}$, mostrando mayor degradación a menor flujo del contaminante, esto debido al aumento del tiempo de residencia efectiva del contaminante en el reactor (Figura 32).

Figura 32

Pruebas microfluídicas de inhibición de degradación de amoxicilina



Durante este experimento se llevaron a cabo reacciones de inhibición de radicales libres, en específico aquellos que se relacionan directamente con la formación de radicales OH (alcohol isopropílico) y el efecto de los huecos (Oxalato de amonio) dentro de la reacción de degradación (Figura 32) (Schneider et al., 2020). Mostrando que cuando el efectos de los huecos se inhibe, disminuye la fotooxidación de la amoxicilina en un 44%, debido a que la formación de radicales libres y la degradación de amoxicilina se llevan a cabo por este mecanismo. Al disminuir el efecto de los radicales libres se observa una disminución similar de la reacción, por lo que se puede determinar que las vías principales de fotooxidación son a través de los radicales OH formados en por los huecos en el medio de reacción, sin embargo,

también existe degradación realizada en la superficie del material en menor proporción gracias a los huecos formados (Ge et al., 2022; Yang, 2021).

Pruebas de desgaste y desprendimiento

A lo largo de los ciclos sucesivos de operación del microreactor, en los que se evaluó la degradación fotocatalítica de amoxicilina, se observó una correlación directa entre el desgaste físico de la capa delgada de BiOBr/g-C₃N₄ y su eficiencia catalítica. El espesor del compuesto disminuyó progresivamente (Tabla 11), sin embargo, la actividad catalítica no decayó en la misma proporción. Los porcentajes de degradación de amoxicilina se mantuvieron notablemente altos, con un 55% en el primer ciclo, un 60% en el tercero y, a pesar de la significativa pérdida de material, aún se logró un 29% de degradación en el quinto ciclo.

Tabla 11

Perfilometría de los vidrios depositados antes y después de usar en pruebas microfluídicas.

Capa fina	Espesor	Rugosidad
Antes de usar	10790	7622
Antes de usar	12474	3599
Primer ciclo	8394	3217
Tercer ciclo	4808	2577
Quinto ciclo	1262	2339

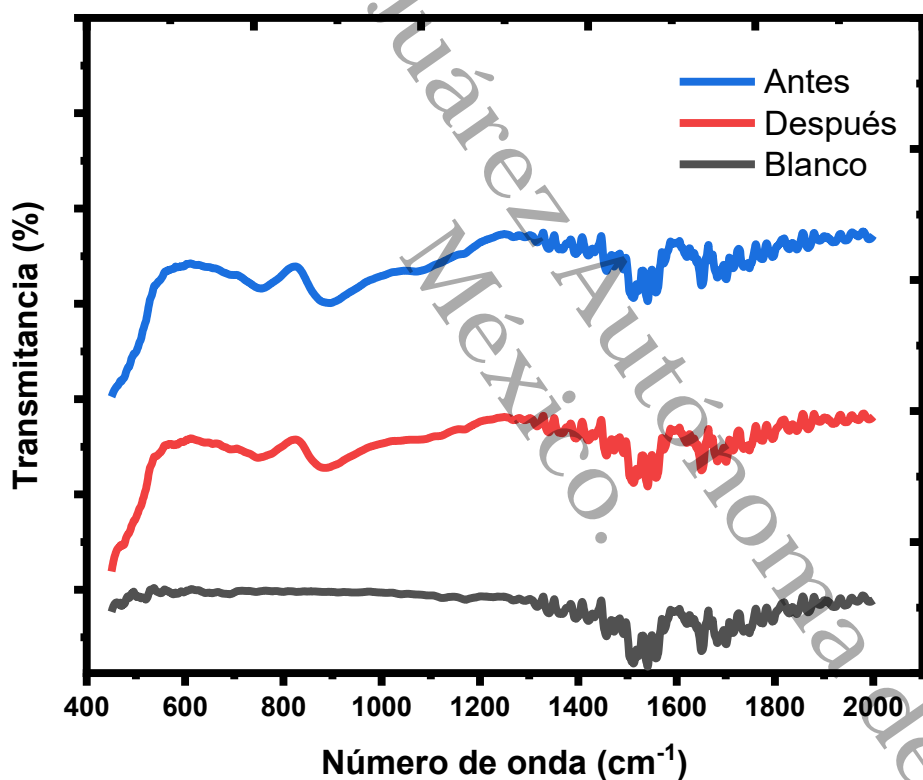
Esta discrepancia entre la pérdida de masa y la retención de actividad sugiere que, si bien el catalizador se está desgastando, la capa restante permanece activa y la superficie del reactor conserva su actividad fotocatalítica. Por lo tanto, se puede concluir que el desprendimiento de la capa fina no cambia la superficie activa del reactor, al menos en términos de su capacidad para mantener una degradación catalítica apreciable, lo que indica una robustez prometedora para aplicaciones en flujo continuo (Payling et al., 2002).

La espectroscopia infrarroja de los vidrios soportados utilizados para llevar a cabo estos experimentos se muestran en la Figura 33 donde el blanco es el portamuestras sin

depositar el material CNB50, este tiene bandas de absorción características desde los 1400 hasta los 2000 cm^{-1} , en los espectros de Antes y Después se muestran dichos portamuestras con el material depositado por *spray coating*, estos espectros no presentan cambios, es decir que después de usar estas capas finas no existe adsorción del contaminante en la superficie del microreactor, también muestra que no existen cambios considerables en la superficies del material al realizar las pruebas fotocatalíticas.

Figura 33

Espectros FTIR de los vidrios soportados con CNB50.



El desgaste de los materiales soportados no influye directamente en la eficiencia del microreactor hasta el cuarto y quinto ciclo, el contaminante no se mantiene adherido a la capa fina del material, por otro lado, el flujo del contaminante dentro del microreactor produce disminución en la capa fina relacionados con el espesor y la rugosidad de la superficie, por lo que aumentar la cantidad de ciclos de uso puede llevar a un punto donde se desprenda el fotocatalizador depositado por completo.

CAPITULO 6

Conclusiones

La optimización de la síntesis de BiOBr puede orientarse según distintos objetivos, ya sea para mejorar propiedades específicas del material o bien con base en la aplicación deseada, lo cual determina también qué factores cobran mayor relevancia. Aunque conocer los parámetros que influyen directamente en la degradación de contaminantes como el colorante índigo carmín (IC) es esencial, también resulta clave analizar cómo las condiciones de síntesis modifican las propiedades estructurales, ópticas y superficiales del material, ya que estas mismas características determinan su desempeño fotocatalítico. Entre los factores experimentales estudiados, la temperatura fue el más influyente en los tres enfoques de optimización, ya que al incrementarse favorece tanto la formación de defectos como la disminución de la brecha de banda, lo que deriva en una mayor eficiencia en la degradación del IC. La muestra L7, sintetizada con condiciones similares (180 °C, 6 horas, pH alcalino, 0.003 mol), logró degradar más del 90% del contaminante en un tiempo de reacción de 2 horas. La validez de este resultado fue confirmada mediante pruebas de reproducibilidad, las cuales mostraron una desviación de apenas un 4% entre repeticiones. El análisis mediante pruebas de inhibición de radicales libres reveló que los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), generados tanto por oxidación directa en los huecos del material como en el medio de reacción, son las especies activas predominantes en el mecanismo de degradación del IC. Por otra parte, la evaluación del desempeño del catalizador en ciclos de reuso mostró una reducción progresiva de la eficiencia a partir del tercer ciclo.

Con relación al nitruro de carbono (g-C₃N₄), la muestra con mejor desempeño, gCN544, presentó un *Band gap* de 2.8 eV, ligeramente menor que el de las muestras sintetizadas a mayor temperatura (~3.0 eV) y también menor que la muestra con menor tiempo de exfoliación (gCN542, con 2.82 eV). Este comportamiento sugiere que la temperatura y el tiempo de síntesis afectan directamente las propiedades ópticas del material.

La formación de heterouniones tipo escalonado (tipo II) entre el g-C₃N₄ y el BiOBr permitió mejorar la eficiencia fotocatalítica de ambos semiconductores. Gracias al

conocimiento de la posición relativa de sus bandas de conducción y valencia, fue posible proponer un mecanismo de transporte de cargas que justifica el aumento en la actividad catalítica. En dicho mecanismo, los electrones excitados en la BC del BiOBr se recombinan en la BV del g-C₃N₄, mientras que los huecos en la BV del BiOBr son utilizables para reacciones de fotooxidación y los electrones en la BC del g-C₃N₄ facilitan la reducción, este mecanismo de heterounión de esquema Z permite aumentar la degradación y disminuir la tasa de recombinación.

Los materiales con igual proporción de g-C₃N₄ y BiOBr mostraron una mejora significativa en la eficiencia fotocatalítica, como se evidencia en los análisis de FTIR y DRX. La muestra CNB50, con 50% peso de g-C₃N₄, alcanzó una degradación del 30% de amoxicilina (50 ppm) tras 300 minutos de iluminación bajo una lámpara LED de 13 W, siendo esta la condición más favorable entre las probadas en reactores tipo batch.

Por otra parte, las pruebas realizadas en reactores microfluídicos mostraron una eficiencia notablemente superior, logrando una degradación superior al 60% en solo 30 minutos de iluminación. Las muestras obtenidas tras 150 y 300 minutos de uso fueron utilizadas para determinar la vida útil del material. En general, la actividad fotocatalítica aumentó con el tiempo de exposición a la luz, siendo la muestra de 300 minutos más activa que la de 150 minutos. Sin embargo, se observó una disminución considerable en la eficiencia a partir del cuarto ciclo de reutilización, lo que indica una vida útil limitada del catalizador.

El mecanismo de degradación de la amoxicilina se lleva a cabo principalmente por el efecto de los radicales libres (^oOH) en el medio de reacción formados por la acción de los huecos al iluminar el catalizador, en menor medida el efecto oxidante de los huecos en la superficie del material interviene, provocando una inhibición al 15% en 30 minutos de residencia, de un 35% total de degradación. El flujo del contaminante en el microreactor relacionado directamente con el tiempo de residencia mostró un uso eficiente del reactor en 30 minutos de residencia.

En conclusión, aunque el desgaste físico de la capa delgada de BiOBr/g-C₃N₄ redujo progresivamente su espesor hasta el 29% en el quinto ciclo, la actividad catalítica se mantuvo notablemente alta. Los análisis de FTIR confirman que no hubo adsorción residual del

contaminante y que la integridad química del material se preservó tras su uso. Esta discrepancia entre el desgaste mecánico y la retención de funcionalidad demuestra que el desprendimiento de la capa no altera significativamente la superficie activa del microreactor. Por lo tanto, el sistema muestra robustez para aplicaciones en flujo continuo, manteniendo su eficiencia catalítica a pesar de la erosión gradual de las capas finas.

Perspectivas

Como perspectivas a tomar a partir de este trabajo se pueden realizar trabajos enfocados en la descripción de los mecanismos de transporte de cargas, y la degradación de la amoxicilina mediante el uso de sistemas de cromatografía de gases acoplado a un detector de masas para así conocer las rutas por las cuales el catalizador puede llevar a cabo la descontaminación, así como determinar la toxicidad de sus subproductos de degradación en comparación con los contaminantes, puesto que existen algunos subproductos orgánicos que pueden presentar una problemática mayor, ya que al ser moléculas más pequeñas pueden distribuirse y ser absorbidas con mayor facilidad. Otro fundamento para probar es utilizar métodos de caracterización especializada en electroquímica y microscopía TEM y otros para determinar el movimiento de electrones entre ambos semiconductores.

Otras pruebas que realizar pueden incluir aquellas relacionadas con el diseño del microreactor, por ejemplo, aumentar los tiempos de residencia a través de microcanales, crear sistemas en paralelo o en serie para que el contaminante sea expuesto a distintos catalizadores.

Literatura citada

1. Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R. J., & Hashib, M. A. (2011). Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: a review. *Water Air Soil Pollut*, 215(1–4), 3–29. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0456-3>
2. Akbari, M., Asadi, P., Givi, M. K. B., & Khodabandehlouie, G. (2014). Artificial neural network and optimization. In B. K. Lavine & T. R. Blank (Eds.), *Advances in Friction-Stir Welding and Processing* (pp. 543–599). Cambridge: Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857094551.543>
3. Alcudia-Ramos, M. A., Fuentez-Torres, M. O., Ortiz-Chi, F., Espinosa-González, C. G., Hernández-Como, N., García-Zaleta, D. S., Kesarla, M. K., Torres-Torres, J. G., Collins-Martínez, V., & Godavarthi, S. (2020). Fabrication of g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction composite for enhanced photocatalytic hydrogen production. *Ceramics International*, 46(1), 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.228>
4. Altomare, A., Corriero, N., Cuocci, C., Falcicchio, A., Moliterni, A., & Rizzi, R. (2015). *QUALX2.0*: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD. *Journal of Applied Crystallography*, 48(2), 598–603. <https://doi.org/10.1107/S1600576715002319>
5. Alwin, E., Kočí, K., Wojcieszak, R., Zieliński, M., Edelmannová, M., & Pietrowski, M. (2020). Influence of High Temperature Synthesis on the Structure of Graphitic Carbon Nitride and Its Hydrogen Generation Ability. *Materials*, 13(12), 2756. <https://doi.org/10.3390/ma13122756>
6. AN, H., DU, Y., WANG, T., WANG, C., HAO, W., & ZHANG, J. (2008). Photocatalytic properties of BiOX (X = Cl, Br, and I). *Rare Metals*, 27(3), 243–250. [https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(08\)60123-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(08)60123-0)
7. Ang, A. S. M., & Berndt, C. C. (2014). A review of testing methods for thermal spray coatings. *International Materials Reviews*, 59(4), 179–223. <https://doi.org/10.1179/1743280414Y.0000000029>

8. Atkinson, A. C., Donev, A. N., & Tobias, R. D. (2007). *Optimum Experimental Designs, with SAS*. Oxford University Press.
<https://doi.org/10.1093/oso/9780199296590.001.0001>
9. Bagherzadeh, S., Asadpour, S., Karimi-Nazarabad, M., & Naderi, M. (2024). Highly Efficient Sunlight-Driven Photocatalytic Activity of Cu-Doped BiOBr/g-C₃N₄ Nanocomposite via Z-Scheme Design. *ChemistrySelect*, 9(40). <https://doi.org/10.1002/slct.202402647>
10. Bayati, F., Mohammadi, M. K., Jalilzadeh Yengejeh, R., & Babaei, A. A. (2024). Photocatalytic Degradation of Co-amoxiclav Antibiotic Using Ag²O/GO/TiO₂ Nanocomposite From Aqueous Solutions. *Journal of Advances in Environmental Health Research*, 12(4), 240–245.
<https://doi.org/10.34172/jaehr.1355>
11. Bunda, S., & Bunda, V. (2014). Raman Spectra of Bismuth Oxyhalide Single Crystals. *Acta Physica Polonica A*, 126(1), 272–273.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.126.272>
12. Cao, L., Ma, D., Zhou, Z., Xu, C., Cao, C., Zhao, P., & Huang, Q. (2019). Efficient photocatalytic degradation of herbicide glyphosate in water by magnetically separable and recyclable BiOBr/Fe₃O₄ nanocomposites under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 368, 212–222.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.100>
13. Chen, S., & Liu, Y. (2007). Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere*, 67(5), 1010–1017.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.054>
14. Chen, X., Zhao, C., Wu, H., Shi, Y., Chen, C., & Zhou, X. (2022). Two-Dimensional ZnS/SnS₂ Heterojunction as a Direct Z-Scheme Photocatalyst for Overall Water Splitting: A DFT Study. *Materials*, 15(11), 3786.
<https://doi.org/10.3390/ma15113786>
15. Cheng, X. (2016). Optofluidic membrane microreactor for photocatalytic reduction of CO₂. *Int. J. Hydrog. Energy*.
16. Clusellas, S. (2017). Eliminación de glifosato y AMPA del agua mediante procesos solares basados en el uso de H₂O₂ combinado con Fe (III). *Ambiente y*

- Desarrollo Sostenible Desde Una Perspectiva Multidisciplinaria.*
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.12505.21604>
17. Cullity, B. (2014). *Elements of X-Ray Diffraction*. PEARSON CUSTOM LIBRARY.
18. Datta, S., Singh, P., Jana, D., Chaudhuri, C. B., Harbola, M. K., Johnson, D. D., & Mookerjee, A. (2020). Exploring the role of electronic structure on photo-catalytic behavior of carbon-nitride polymorphs. *Carbon*, *168*, 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.04.008>
19. Dong, J., Zhang, Y., Hussain, M. I., Zhou, W., Chen, Y., & Wang, L. N. (2022). G-c3 n4: Properties, pore modifications, and photocatalytic applications. In *Nanomaterials* (Vol. 12, Number 1). MDPI. <https://doi.org/10.3390/nano12010121>
20. Franco-Pérez, M., & Gázquez, J. L. (2019). Electronegativities of Pauling and Mulliken in Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, *123*(46), 10065–10071. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b07468>
21. Fuentes-Torres, M. O., Ortiz-Chi, F., Espinosa-González, C. G., Aleman, M., Cervantes-Uribe, A., Torres-Torres, J. G., Kesarla, M. K., Collins-Martínez, V., Godavarthi, S., & Martínez-Gómez, L. (2021). Facile Synthesis of Zn Doped g-C3N4 for Enhanced Visible Light Driven Photocatalytic Hydrogen Production. *Topics in Catalysis*, *64*(1–2), 65–72. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01298-9>
22. FUJISHIMA, A., & HONDA, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, *238*(5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
23. Ganose, A. M., Cuff, M., Butler, K. T., Walsh, A., & Scanlon, D. O. (2016). Interplay of orbital and relativistic effects in bismuth oxyhalides: BiOF, BiOCl, BiOBr, and BiOI. *Chem Mater*, *28*(7), 1980–1984. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00349>
24. Gao, J., Zeng, W., Luo, R., Liu, Z., & Liu, Q.-J. (2024). The Applicable Guideline for the Three Criteria in Identifying p/n-Type Characteristics.

- Crystal Growth & Design*, 24(9), 3777–3785.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c00108>
25. Gao, Y., Duan, J., Zhai, X., Guan, F., Wang, X., Zhang, J., & Hou, B. (2021). Extraordinary photodegradation performance of graphitic carbon nitride derived from tin foil–wrapped urea. *Journal of Nanoparticle Research*, 23(2), 44. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-05111-2>
26. Ge, J., Zhang, Z., Ouyang, Z., Shang, M., Liu, P., Li, H., & Guo, X. (2022). Photocatalytic degradation of (micro)plastics using TiO₂-based and other catalysts: Properties, influencing factor, and mechanism. *Environmental Research*, 209, 112729. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112729>
27. Gracia, J., & Kroll, P. (2009). Corrugated layered heptazine-based carbon nitride: the lowest energy modifications of C₃N₄ ground state. *Journal of Materials Chemistry*, 19(19), 3013. <https://doi.org/10.1039/b821568e>
28. Imam, S. S., Adnan, R., & Kaus, N. H. M. (2021). The photocatalytic potential of BiOBr for wastewater treatment: a mini-review. *J Environ Chem Eng*, 9(4), 105404. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105404>
29. Intaphong, P., Phuruangrat, A., Karthik, K., Dumrongrojthanath, P., Thongtem, T., & Thongtem, S. (2020a). Effect of pH on phase, morphology and photocatalytic properties of BiOBr synthesized by hydrothermal method. *J Inorg Organomet Polym*, 30(3), 714–721. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01259-0>
30. Intaphong, P., Phuruangrat, A., Karthik, K., Dumrongrojthanath, P., Thongtem, T., & Thongtem, S. (2020b). Effect of pH on phase, morphology and photocatalytic properties of BiOBr synthesized by hydrothermal method. *J Inorg Organomet Polym*, 30(3), 714–721. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01259-0>
31. Jamil, S., Afzal, R., Khan, S. R., Shabbir, M., Alhokbany, N., Li, S., & Janjua, M. R. S. A. (2024a). Photocatalytic degradation of indigo carmine dye by hydrothermally synthesized graphene nanodots (GNDs): investigation of kinetics and thermodynamics. *RSC Adv*, 14, 23973–23986. <https://doi.org/10.1039/D4RA02476A>

32. Jamil, S., Afzal, R., Khan, S. R., Shabbir, M., Alhokbany, N., Li, S., & Janjua, M. R. S. A. (2024b). Photocatalytic degradation of indigo carmine dye by hydrothermally synthesized graphene nanodots (GNDs): investigation of kinetics and thermodynamics. *RSC Adv*, *14*, 23973–23986. <https://doi.org/10.1039/D4RA02476A>
33. Ji, X., Li, C., Liu, J., Zhang, T., Yang, Y., Yu, R., & Luo, X. (2023). Controlled synthesis and visible-light-driven photocatalytic activity of BiOBr particles for ultrafast degradation of pollutants. *Molecules*, *28*(14), 5558. <https://doi.org/10.3390/molecules28145558>
34. Jiang, R., Lu, G., Yan, Z., Liu, J., Wu, D., & Wang, Y. (2021). Microplastic degradation by hydroxy-rich bismuth oxychloride. *Journal of Hazardous Materials*, *405*, 124247. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124247>
35. Jiang, Z., Yang, F., Yang, G., Kong, L., Jones, M. O., Xiao, T., & Edwards, P. P. (2010a). The hydrothermal synthesis of BiOBr flakes for visible-light-responsive photocatalytic degradation of methyl orange. *J Photochem Photobiol A Chem*, *212*(1), 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.03.004>
36. Jiang, Z., Yang, F., Yang, G., Kong, L., Jones, M. O., Xiao, T., & Edwards, P. P. (2010b). The hydrothermal synthesis of BiOBr flakes for visible-light-responsive photocatalytic degradation of methyl orange. *J Photochem Photobiol A Chem*, *212*(1), 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.03.004>
37. Kalamaras, E., Maroto-Valer, M., Xuan, J., & Wang, H. (2017). A Microfluidic Reactor for Solar Fuel Production from Photocatalytic CO₂ Reduction. *Energy Procedia*, *142*, 501–506. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.078>
38. Kesarla, M. K., Fuentez-Torres, M. O., Alcudia-Ramos, M. A., Ortiz-Chi, F., Espinosa-González, C. G., Aleman, M., Torres-Torres, J. G., & Godavarthi, S. (2019). Synthesis of g-C₃N₄/N-doped CeO₂ composite for photocatalytic degradation of an herbicide. *Journal of Materials Research and Technology*, *8*(2), 1628–1635. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.11.008>

39. Krishankant, T. J., Bector, M., & Kumar, R. (2012). Application of Taguchi method for optimizing turning process by the effects of machining parameters. *Int J Eng Adv Technol*, 2(1), 263–267. <https://www.ijeat.org/wp-content/uploads/papers/v2i1/A0726092112.pdf>
40. Le, P. T. (n.d.). On the Degradation of Glyphosate by Photocatalysis Using TiO₂/Biochar Composite Obtained from the Pyrolysis of Rice Husk. *Water*.
41. Lei, J., Gu, X., Xiao, P., Ding, G., Yang, Y., Fu, X., Long, B., Chen, S., & Meng, S. (2022). Fabrication of 2D/2D BiOBr/g-C₃N₄ with efficient photocatalytic activity and clarification of its mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(33), 19806–19816. <https://doi.org/10.1039/D2CP02381D>
42. Li, C. (2024). Research on Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) prepared by template-based method and its photocatalytic properties. *Applied and Computational Engineering*, 89(1), 165–171. <https://doi.org/10.54254/2755-2721/89/20241082>
43. Liao, G., Li, C., Liu, S.-Y., Fang, B., & Yang, H. (2022). Emerging frontiers of Z-scheme photocatalytic systems. *Trends in Chemistry*, 4(2), 111–127. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2021.11.005>
44. Lin, X., Huang, T., Huang, F., Wang, W., & Shi, J. (2006). Photocatalytic Activity of a Bi-Based Oxychloride Bi₃O₄Cl. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(48), 24629–24634. <https://doi.org/10.1021/jp065373m>
45. Liu, F., Xu, T. Te, & Jiang, Z. Y. (2022). Insights into the photocatalytic mechanism of S-scheme g-C₃N₄/BiOBr heterojunction. *Inorganic Chemistry Communications*, 143. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109732>
46. Liu, J., Guo, H., Yin, H., Nie, Q., & Zou, S. (2022). Accelerated Photodegradation of Organic Pollutants over BiOBr/Protonated g-C₃N₄. *Catalysts*, 12(10), 1109. <https://doi.org/10.3390/catal12101109>
47. Ma, B. C., Ghasimi, S., Landfester, K., Vilela, F., & Zhang, K. A. I. (2015). Conjugated microporous polymer nanoparticles with enhanced dispersibility and water compatibility for photocatalytic applications. *J Mater Chem A*, 3(31), 16064–16071. <https://doi.org/10.1039/C5TA03820K>

48. Makuła, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>
49. Martínez-García, H., Salazar-Marín, D., Collins-Martínez, V., Torres-Torres, J. G., Kesarla, M. K., Jaramillo-Quintero, O. A., Hernández-Como, N., Oza, G., Ortiz-Chi, F., Diaz-Real, J. A., & Godavarthi, S. (2023). Rationally designed C₃N₄/TiO₂ (anatase/brookite) heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen generation under visible light. *Ceramics International*, 49(21), 33901–33911. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.084>
50. McCullagh, C., Skillen, N., Adams, M., & Robertson, P. K. J. (2011). Photocatalytic reactors for environmental remediation: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(8), 1002–1017. <https://doi.org/10.1002/jctb.2650>
51. Mulliken, R. S. (1930). Band Spectra and Chemistry. *Chemical Reviews*, 6(4), 503–545. <https://doi.org/10.1021/cr60024a005>
52. Mulliken, R. S. (1934). A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities. *The Journal of Chemical Physics*, 2(11), 782–793. <https://doi.org/10.1063/1.1749394>
53. N, M. (1989). *Comparison among methods for calculating FWHM. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.*
54. Nguyen, M. V., Nguyen Thanh, P., Nguyen, M. P., Pham Thi, H., & Dang, N. M. (2025). Effective approach for removing antibiotic residues from wastewater using Bi₂O₃@C₃N₄ photocatalyst. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 60(3), 121–128. <https://doi.org/10.1080/03601234.2025.2459996>
55. Obeid, M. M., Stampfl, C., Bafekry, A., Guan, Z., Jappor, H. R., Nguyen, C. V., & others. (2020). First-principles investigation of nonmetal doped single-layer BiOBr as a potential photocatalyst with a low recombination rate. *Phys*

- Chem Chem Phys*, 22(27), 15354–15364.
<https://doi.org/10.1039/D0CP02007A>
56. Ong, W.-J., Tan, L.-L., Ng, Y. H., Yong, S.-T., & Chai, S.-P. (2016). Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? *Chemical Reviews*, 116(12), 7159–7329.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>
57. Ortiz, E., Gómez-Chávez, V., Cortés-Romero, C. M., Solís, H., Ruiz-Ramos, R., & Loera-Serna, S. (2016). Degradation of Indigo Carmine using advanced oxidation processes: synergy effects and toxicological study. *J Environ Prot*, 7(12), 1693–1706. <https://doi.org/10.4236/jep.2016.712137>
58. Pandey, S. (2012). Taguchi Optimization Method for Tuning Aspect Ratios for Synthesis of Gold Nano Rods. *Scholars Research Library*, 965–970.
59. Parmar, J., Jang, S., Soler, L., Kim, D.-P., & Sánchez, S. (2015). Nano-photocatalysts in microfluidics, energy conversion and environmental applications. *Lab on a Chip*, 15(11), 2352–2356.
<https://doi.org/10.1039/C5LC90047F>
60. Payling, R., Chapon, P., Shimizu, K., Passetemps, R., Jadin, A., Bourgeois, Y., Crener, K., Aeberhard, M., & Michler, J. (2002). Surfaces, Thin Films and Coatings. In *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy* (pp. 231–252). Wiley. <https://doi.org/10.1002/0470857854.ch8>
61. Psaltis, D., Quake, S. R., & Yang, C. (2006). Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics. *Nature*, 442(7101), 381–386. <https://doi.org/10.1038/nature05060>
62. Qin, Q., Zhang, S., Song, B., Wang, Hailiang, Li, M., Shao, G., Fan, B., Wang, Hailong, Lu, H., & Xu, H. (2024). Construction of 2D/2D protonated g-C₃N₄/BiOBr heterojunction composite with high photocatalytic degradation performance. *Materials Today Communications*, 39, 108980.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108980>
63. Rajput, D., Sánchez, M. T., Hernández-Palomares, A., Olivera-Flores, R., Godavarthi, S., Barbosa, R., Korgel, B. A., Ayala, F. E., Biswal, R., Arriaga,

- L. G., & Oza, G. (2025). Conversion of CO₂-to-ethanol on a microfluidic photoreactor using dumbbell-shaped copper-doped bismuth vanadate catalyst. *Molecular Catalysis*, 587, 115495. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2025.115495>
64. Ren, X., Zhan, H., Shen, Y., & Cao, C. (2020). Preparation of g-C₃N₄/BiOBr Composites and Their Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance. *Journal of Physics: Conference Series*, 1637(1), 012076. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1637/1/012076>
65. Rulmont, A. (1974). Raman spectra of a single crystal of BiOCl. *Spectrochim Acta Part A Mol Spectrosc*, 30(1), 311–313. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(74\)80235-7](https://doi.org/10.1016/0584-8539(74)80235-7)
66. Salazar-Marín, D., Oza, G., Real, J. A. D., Cervantes-Urbe, A., Pérez-Vidal, H., Kesarla, M. K., Torres, J. G. T., & Godavarthi, S. (2024). Distinguishing between type II and S-scheme heterojunction materials: A comprehensive review. *Applied Surface Science Advances*, 19, 100536. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100536>
67. Sarkar, P., Neogi, S., & De, S. (2022). Accelerated Radical Generation from Visible Light Driven Peroxymonosulfate Activation by Bi₂MoO₆/Doped Gcn S-Scheme Heterojunction Towards Amoxicillin Mineralization: Elucidation of the Degradation Mechanism. *SSRN Electronic Journal*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4207565>
68. Schneider, J. T., Firak, D. S., Ribeiro, R. R., & Peralta-Zamora, P. (2020a). Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations. *Phys Chem Chem Phys*, 22(27), 15723–15733. <https://doi.org/10.1039/D0CP02411B>
69. Schneider, J. T., Firak, D. S., Ribeiro, R. R., & Peralta-Zamora, P. (2020b). Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations. *Phys Chem Chem Phys*, 22(27), 15723–15733. <https://doi.org/10.1039/D0CP02411B>
70. Senasu, T., Chankhanittha, T., Hemavibool, K., & Nanan, S. (2022). Solvothermal synthesis of BiOBr photocatalyst with an assistant of PVP for visible-light-driven photocatalytic degradation of fluoroquinolone antibiotics.

- Catalysis Today*, 384–386, 209–227.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.04.008>
71. Shang, M., Wang, W., & Zhang, L. (2009). Preparation of BiOBr lamellar structure with high photocatalytic activity by CTAB as Br source and template. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1–3), 803–809.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.053>
72. Singh, M., Kumar, A., & Krishnan, V. (2020). Influence of different bismuth oxyhalides on the photocatalytic activity of graphitic carbon nitride: a comparative study under natural sunlight. *Materials Advances*, 1(5), 1262–1272. <https://doi.org/10.1039/D0MA00294A>
73. Suarez, A., Guevara Correa, D., Méndez Quintero, M. C., Mendoza Abella, J. F., & Álvarez Cabrera, J. A. (2019). Evaluación de un reactor para la degradación fotocatalítica de glifosato empleando un catalizador de TiO₂-Mn. *Revista Colombiana de Química*, 48(3), 19–25.
<https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v48n3.76918>
74. Sun, Y., Wang, X., & Lee, H. L. (2024). Comprehensive investigation of solvent effects on BiOBr synthesis: Understanding the photocatalytic mechanisms of enrofloxacin and its degradation pathway. *Catalysis Communications*, 187, 106877. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2024.106877>
75. Torres, A. (2023). Contaminantes emergentes en México: panorama actual, retos y una posible solución biotecnológica. *TIP Rev Esp Cienc Quím-Biol*, 26, 1–20. <https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2023.590>
76. Uruba, V. (2019). *Reynolds number in laminar flows and in turbulence*. 020003. <https://doi.org/10.1063/1.5114728>
77. Wahyuni, E. T., Cahyono, R. N., Nora, M., Alharissa, E. Z., & Kunarti, E. S. (2024). Degradation of amoxicillin residue under visible light over TiO₂ doped with Cr prepared from tannery wastewater. *Results in Chemistry*, 7, 101302. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101302>
78. Wang, Jiajia, Tang, L., Zeng, G., Deng, Y., Liu, Y., Wang, L., Zhou, Y., Guo, Z., Wang, Jingjing, & Zhang, C. (2017). Atomic scale g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 2D/2D heterojunction with enhanced photocatalytic degradation of ibuprofen

- under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 285–294. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.019>
79. Wang, N., Zhang, X., Wang, Y., Yu, W., & Chan, H. L. W. (2014). Microfluidic reactors for photocatalytic water purification. *Lab Chip*, 14(6), 1074–1082. <https://doi.org/10.1039/C3LC51233A>
80. Wen, J., Xie, J., Chen, X., & Li, X. (2017). A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. *Applied Surface Science*, 391, 72–123. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030>
81. Wtulich, M., Skwierawska, A., Ibragimov, S., & Lisowska-Oleksiak, A. (2025). Exploring the role of carbon nitrides (melem, melon, g-C₃N₄) in enhancing photoelectrocatalytic properties of TiO₂ nanotubes for water electrooxidation. *Applied Surface Science*, 685, 161994. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161994>
82. Wu, J., Xie, Y., Ling, Y., Dong, Y., Li, J., Li, S., & Zhao, J. (2019). Synthesis of Flower-Like g-C₃N₄/BiOBr and Enhancement of the Activity for the Degradation of Bisphenol A Under Visible Light Irradiation. *Frontiers in Chemistry*, 7. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00649>
83. Yang, H. (n.d.). A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms. *Mater. Res. Bull.*
84. Yang, H. (2021). A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms. *Materials Research Bulletin*, 142, 111406. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111406>
85. Yang, W., Jia, L., Wu, P., Zhai, H., He, J., Liu, C., & Jiang, W. (2021). Effect of thermal program on structure–activity relationship of g-C₃N₄ prepared by urea pyrolysis and its application for controllable production of g-C₃N₄. *Journal of Solid State Chemistry*, 304, 122545. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122545>
86. Yu, J., Zhou, X., Li, Y., & Wang, H. (2006). Effects of pH on the microstructures and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline titania powders prepared via hydrothermal method. *J Mol Catal A Chem*, 257(1–2), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.05.036>

87. Zhang, B., Hu, X., Liu, E., & Fan, J. (2021a). Novel S-scheme 2D/2D BiOBr/g-C₃N₄ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity. *Chinese Journal of Catalysis*, 42(9), 1519–1529. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63765-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63765-2)
88. Zhang, B., Hu, X., Liu, E., & Fan, J. (2021b). Novel S-scheme 2D/2D BiOBr/g-C₃N₄ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity. *Chinese Journal of Catalysis*, 42(9), 1519–1529. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63765-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63765-2)
89. Zhang, X., Li, W., Hu, L., Gao, M., & Feng, J. (2024). A Tight-Connection g-C₃N₄/BiOBr (001) S-Scheme Heterojunction Photocatalyst for Boosting Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Nanomaterials*, 14(13), 1071. <https://doi.org/10.3390/nano14131071>
90. Zhang, Y., Cui, J., Ding, Y., Liu, X., Zang, Z., Qiu, Z., Zhu, H., Bai, F., & Sun, C. (2025). Constructing an S-scheme heterojunction by integrating In-doped BiOBr with mesoporous C₃N₄ for enhanced photocatalytic performance. *Diamond and Related Materials*, 159, 112891. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2025.112891>
91. Zhang, Y., Pan, Q., Chai, G., Liang, M., Dong, G., Zhang, Q., & Qiu, J. (2013). Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C₃N₄ nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine. *Scientific Reports*, 3(1), 1943. <https://doi.org/10.1038/srep01943>
92. Zhang, Y., Shen, C., Lu, X., Mu, X., & Song, P. (2020). Effects of defects in g-C₃N₄ on excited-state charge distribution and transfer: Potential for improved photocatalysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 227, 117687. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117687>
93. Zheng, X., Yuan, J., Shen, J., Liang, J., Che, J., Tang, B., He, G., & Chen, H. (2019). A carnation-like rGO/Bi₂O₂CO₃/BiOCl composite: efficient photocatalyst for the degradation of ciprofloxacin. *J Mater Sci: Mater Electron*, 30(6), 5986–5994. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00898-w>
94. Zhou, M., Huang, W., Zhao, Y., Jin, Z., Hua, X., Li, K., Tang, L., & Cai, Z. (2020). 2D g-C₃N₄/BiOBr heterojunctions with enhanced visible light

photocatalytic activity. *Journal of Nanoparticle Research*, 22(1), 13.

<https://doi.org/10.1007/s11051-019-4739-3>

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional	
Título de Tesis:	HETEROUNIONES G-C3N4/BIOBR PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS EN REACTORES MICROFLUÍDICOS
Autor(a) o autores(ras) de la Tesis:	LQ. Raúl Olivera Flores
ORCID:	https://orcid.org/0009-0005-8895-8575
Resumen de la Tesis:	<p>La formación de heterouniones es considerada la mejor forma de diseñar materiales fotocatalíticos debido a esto ha sido objeto de investigación en la comunidad científica en los últimos años. Estas heterouniones aprovechan las ventajas de dos o más materiales semiconductores, creando una interfaz única que posee las propiedades importantes en el área de fotocatalisis. Además del catalizador existen otros factores que mejoran las reacciones catalíticas, estos factores están muy relacionados con el reactor utilizado, un medio de reacción favorable es capaz de mejorar las reacciones fotocatalíticas. El g-C3N4 es un material bidimensional, que ha ganado popularidad en la fotocatalisis debido a sus propiedades ópticas usadas en aplicaciones de actualidad. Por otro lado, BiOBr es un semiconductor basado en bismuto que se ha destacado por su actividad en la región visible. En resumen, las heterouniones de g-C3N4 y BiOBr representan una dirección prometedora en la investigación de fotocatalisis. Las heterouniones formadas por estos semiconductores son capaces de mejorar su eficiencia fotocatalítica, disminuyendo el factor de recombinación de los pares electrón-hueco formados en la superficie del material, además de transportar eficientemente los portadores de carga, haciéndolos ideales para un sinfín de aplicaciones como; degradación de colorantes, fármacos, herbicidas u otros contaminantes. El uso y activación de los fotocatalizadores actuales están limitados en muchos factores, sobre todo aquellos relacionados con la distribución correcta del catalizador dentro del reactor, contacto con los contaminantes y aprovechamiento de la luz incidida. Debido a esto se han desarrollado nuevas técnicas para aplicar estos fotocatalizadores en reactores optofluídicos en diferentes escalas. Los microreactores optofluídicos son capaces de atacar estos problemas, ya que su diseño innovador permite distribuir el catalizador de forma que aumente la superficie de contacto con el contaminante, a través del uso de láminas delgadas del fotocatalizador, y un flujo constante del contaminante en el</p>

	<p>interior del microreactor. El objetivo principal de esta investigación es desarrollar materiales fotocatalíticos mediante la formación de heterouniones entre dos semiconductores, g-C₃N₄ y BiOBr. Estos materiales presentan propiedades fisicoquímicas que los hacen prometedores para aplicaciones fotocatalíticas. Además de comparar objetivamente su desempeño en reacciones fotocatalíticas llevadas a cabo tanto en reactores convencionales como microfluídicos.</p>
<p>Palabras claves de la Tesis:</p>	<p>Heterouniones, BiOBr, g-C₃N₄, degradación fotocatalítica y reactores microfluídicos.</p>
<p>Referencias citadas:</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R. J., & Hashib, M. A. (2011). Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: a review. <i>Water Air Soil Pollut</i>, 215(1–4), 3–29. https://doi.org/10.1007/s11270-010-0456-3 2. Akbari, M., Asadi, P., Givi, M. K. B., & Khodabandehlouie, G. (2014). Artificial neural network and optimization. In B. K. Lavine & T. R. Blank (Eds.), <i>Advances in Friction-Stir Welding and Processing</i> (pp. 543–599). Cambridge: Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1533/9780857094551.543 3. Alcudia-Ramos, M. A., Fuentes-Torres, M. O., Ortiz-Chi, F., Espinosa-González, C. G., Hernández-Como, N., García-Zalata, D. S., Keşarlı, M. K., Torres-Torres, J. G., Collins-Martínez, V., & Godavarthi, S. (2020). Fabrication of g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction composite for enhanced photocatalytic hydrogen production. <i>Ceramics International</i>, 46(1), 38–45. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.228 4. Altomare, A., Corriero, N., Cuocci, C., Falcicchio, A., Moliterni, A., & Rizzi, R. (2015). QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD. <i>Journal of Applied Crystallography</i>, 48(2), 598–603. https://doi.org/10.1107/S1600576715002319 5. Alwin, E., Kočí, K., Wojcieszak, R., Zieliński, M., Edelmanová, M., & Pietrowski, M. (2020). Influence of High Temperature Synthesis on the Structure of Graphitic Carbon Nitride and Its Hydrogen Generation Ability. <i>Materials</i>, 13(12), 2756. https://doi.org/10.3390/ma13122756 6. AN, H., DU, Y., WANG, T., WANG, C., HAO, W., & ZHANG, J. (2008). Photocatalytic properties of BiOX (X = Cl, Br, and I). <i>Rare Metals</i>, 27(3), 243–250. https://doi.org/10.1016/S1001-0521(08)60123-0 7. Ang, A. S. M., & Berndt, C. C. (2014). A review of testing

methods for thermal spray coatings. *International Materials Reviews*, 59(4), 179–223.
<https://doi.org/10.1179/1743280414Y.0000000029>

8. Atkinson, A. C., Donev, A. N., & Tobias, R. D. (2007). *Optimum Experimental Designs, with SAS*. Oxford University Press.
<https://doi.org/10.1093/oso/9780199296590.001.0001>
9. Bagherzadeh, S., Asadpour, S., Karimi-Nazarabad, M., & Naderi, M. (2024). Highly Efficient Sunlight-Driven Photocatalytic Activity of Cu-Doped BiOBr/g-C₃N₄ Nanocomposite via Z-Scheme Design. *ChemistrySelect*, 9(40). <https://doi.org/10.1002/slct.202402647>
10. Bayati, F., Mohammadi, M. K., Jalilzadeh Yengejeh, R., & Babaei, A. A. (2024). Photocatalytic Degradation of Co-amoxiclav Antibiotic Using Ag²O/GO/TiO₂ Nanocomposite From Aqueous Solutions. *Journal of Advances in Environmental Health Research*, 12(4), 240–245. <https://doi.org/10.34172/jaehr.1355>
11. Bunda, S., & Bunda, V. (2014). Raman Spectra of Bismuth Oxihalide Single Crystals. *Acta Physica Polonica A*, 126(1), 272–273.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.126.272>
12. Cao, L., Ma, D., Zhou, Z., Xu, C., Cao, C., Zhao, P., & Huang, Q. (2019). Efficient photocatalytic degradation of herbicide glyphosate in water by magnetically separable and recyclable BiOBr/Fe₃O₄ nanocomposites under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 368, 212–222. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.100>
13. Chen, S., & Liu, Y. (2007). Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere*, 67(5), 1010–1017.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.054>
14. Chen, X., Zhao, C., Wu, H., Shi, Y., Chen, C., & Zhou, X. (2022). Two-Dimensional ZnS/SnS₂ Heterojunction as a Direct Z-Scheme Photocatalyst for Overall Water Splitting: A DFT Study. *Materials*, 15(11), 3786.
<https://doi.org/10.3390/ma15113786>
15. Cheng, X. (2016). Optofluidic membrane microreactor for photocatalytic reduction of CO₂. *Int. J. Hydrog. Energy*.
16. Clusellas, S. (2017). Eliminación de glifosato y AMPA del agua mediante procesos solares basados en el uso de H₂O₂ combinado con Fe (III). *Ambiente y Desarrollo Sostenible Desde Una Perspectiva Multidisciplinaria*.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.12505.21604>
17. Cullity, B. (2014). *Elements of X-Ray Diffraction*. PEARSON CUSTOM LIBRARY.
18. Datta, S., Singh, P., Jana, D., Chaudhuri, C. B., Harbola, M. K., Johnson, D. D., & Mookerjee, A. (2020). Exploring the

role of electronic structure on photo-catalytic behavior of carbon-nitride polymorphs. *Carbon*, 168, 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.04.008>

19. Dong, J., Zhang, Y., Hussain, M. I., Zhou, W., Chen, Y., & Wang, L. N. (2022). G-c3 n4: Properties, pore modifications, and photocatalytic applications. In *Nanomaterials* (Vol. 12, Number 1). MDPI. <https://doi.org/10.3390/nano12010121>

20. Franco-Pérez, M., & Gázquez, J. L. (2019). Electronegativities of Pauling and Mulliken in Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(46), 10065–10071. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b07468>

21. Fuentes-Torres, M. O., Ortiz-Chi, F., Espinosa-González, C. G., Aleman, M., Cervantes-Urbe, A., Torres-Torres, J. G., Kesarla, M. K., Collins-Martínez, V., Godavarthi, S., & Martínez-Gómez, L. (2021). Facile Synthesis of Zn Doped g-C3N4 for Enhanced Visible Light Driven Photocatalytic Hydrogen Production. *Topics in Catalysis*, 64(1–2), 65–72. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01298-9>

22. FUJISHIMA, A., & HONDA, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>

23. Ganose, A. M., Cuff, M., Butler, K. T., Walsh, A., & Scanlon, D. O. (2016). Interplay of orbital and relativistic effects in bismuth oxyhalides: BiOF, BiOCl, BiOBr, and BiOI. *Chem Mater*, 28(7), 1980–1984. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00349>

24. Gao, J., Zeng, W., Luo, R., Liu, Z., & Liu, Q.-J. (2024). The Applicable Guideline for the Three Criteria in Identifying p/n-Type Characteristics. *Crystal Growth & Design*, 24(9), 3777–3785. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c00108>

25. Gao, Y., Duan, J., Zhai, X., Guan, F., Wang, X., Zhang, J., & Hou, B. (2021). Extraordinary photodegradation performance of graphitic carbon nitride derived from tin foil-wrapped urea. *Journal of Nanoparticle Research*, 23(2), 44. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-05111-2>

26. Ge, J., Zhang, Z., Ouyang, Z., Shang, M., Liu, P., Li, H., & Guo, X. (2022). Photocatalytic degradation of (micro)plastics using TiO2-based and other catalysts: Properties, influencing factor, and mechanism. *Environmental Research*, 209, 112729. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112729>

27. Gracia, J., & Kroll, P. (2009). Corrugated layered heptazine-based carbon nitride: the lowest energy modifications of C3N4 ground state. *Journal of Materials Chemistry*, 19(19), 3013.

- <https://doi.org/10.1039/b821568e>
28. Imam, S. S., Adnan, R., & Kaus, N. H. M. (2021). The photocatalytic potential of BiOBr for wastewater treatment: a mini-review. *J Environ Chem Eng*, 9(4), 105404. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105404>
 29. Intaphong, P., Phuruangrat, A., Karthik, K., Dumrongrojthanath, P., Thongtem, T., & Thongtem, S. (2020a). Effect of pH on phase, morphology and photocatalytic properties of BiOBr synthesized by hydrothermal method. *J Inorg Organomet Polym*, 30(3), 714–721. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01259-0>
 30. Intaphong, P., Phuruangrat, A., Karthik, K., Dumrongrojthanath, P., Thongtem, T., & Thongtem, S. (2020b). Effect of pH on phase, morphology and photocatalytic properties of BiOBr synthesized by hydrothermal method. *J Inorg Organomet Polym*, 30(3), 714–721. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01259-0>
 31. Jamil, S., Afzal, R., Khan, S. R., Shabbir, M., Alhokbany, N., Li, S., & Janjua, M. R. S. A. (2024a). Photocatalytic degradation of indigo carmine dye by hydrothermally synthesized graphene nanodots (GNDs): investigation of kinetics and thermodynamics. *RSC Adv*, 14, 23973–23986. <https://doi.org/10.1039/D4RA02476A>
 32. Jamil, S., Afzal, R., Khan, S. R., Shabbir, M., Alhokbany, N., Li, S., & Janjua, M. R. S. A. (2024b). Photocatalytic degradation of indigo carmine dye by hydrothermally synthesized graphene nanodots (GNDs): investigation of kinetics and thermodynamics. *RSC Adv*, 14, 23973–23986. <https://doi.org/10.1039/D4RA02476A>
 33. Ji, X., Li, C., Liu, J., Zhang, T., Yang, Y., Yu, R., & Luo, X. (2023). Controlled synthesis and visible-light-driven photocatalytic activity of BiOBr particles for ultrafast degradation of pollutants. *Molecules*, 28(14), 5558. <https://doi.org/10.3390/molecules28145558>
 34. Jiang, R., Lu, G., Yan, Z., Liu, J., Wu, D., & Wang, Y. (2021). Microplastic degradation by hydroxy-rich bismuth oxychloride. *Journal of Hazardous Materials*, 405, 124247. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124247>
 35. Jiang, Z., Yang, F., Yang, G., Kong, L., Jones, M. O., Xiao, T., & Edwards, P. P. (2010a). The hydrothermal synthesis of BiOBr flakes for visible-light-responsive photocatalytic degradation of methyl orange. *J Photochem Photobiol A Chem*, 212(1), 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.03.004>
 36. Jiang, Z., Yang, F., Yang, G., Kong, L., Jones, M. O., Xiao, T., & Edwards, P. P. (2010b). The hydrothermal synthesis of BiOBr flakes for visible-light-responsive photocatalytic degradation of methyl orange. *J Photochem Photobiol A*

Universidad Juárez del Estado de Durango

Chem, 212(1), 8–13.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.03.004>

37. Kalamaras, E., Maroto-Valer, M., Xuan, J., & Wang, H. (2017). A Microfluidic Reactor for Solar Fuel Production from Photocatalytic CO₂ Reduction. *Energy Procedia*, 142, 501–506.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.078>

38. Kesarla, M. K., Fuentes-Torres, M. O., Alcuía-Ramos, M. A., Ortiz-Chi, F., Espinosa-González, C. G., Aleman, M., Torres-Torres, J. G., & Godavarthi, S. (2019). Synthesis of g-C₃N₄/N-doped CeO₂ composite for photocatalytic degradation of an herbicide. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(2), 1628–1635.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.11.008>

39. Krishankant, T. J., Bector, M., & Kumar, R. (2012). Application of Taguchi method for optimizing turning process by the effects of machining parameters. *Int J Eng Adv Technol*, 2(1), 263–267. <https://www.ijeat.org/wp-content/uploads/papers/v2i1/A0726092112.pdf>

40. Le, P. T. (n.d.). On the Degradation of Glyphosate by Photocatalysis Using TiO₂/Biochar Composite Obtained from the Pyrolysis of Rice Husk. *Water*.

41. Lei, J., Gu, X., Xiao, P., Ding, G., Yang, Y., Fu, X., Long, B., Chen, S., & Meng, S. (2022). Fabrication of 2D/2D BiOBr/g-C₃N₄ with efficient photocatalytic activity and clarification of its mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(33), 19806–19816.
<https://doi.org/10.1039/D2CP02381D>

42. Li, C. (2024). Research on Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) prepared by template-based method and its photocatalytic properties. *Applied and Computational Engineering*, 89(1), 165–171.
<https://doi.org/10.54254/2755-2721/89/20241082>

43. Liao, G., Li, C., Liu, S.-Y., Fang, B., & Yang, H. (2022). Emerging frontiers of Z-scheme photocatalytic systems. *Trends in Chemistry*, 4(2), 111–127.
<https://doi.org/10.1016/j.trechm.2021.11.005>

44. Lin, X., Huang, T., Huang, F., Wang, W., & Shi, J. (2006). Photocatalytic Activity of a Bi-Based Oxychloride Bi₃O₄Cl. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(48), 24629–24634. <https://doi.org/10.1021/jp065373m>

45. Liu, F., Xu, T. Te, & Jiang, Z. Y. (2022). Insights into the photocatalytic mechanism of S-scheme g-C₃N₄/BiOBr heterojunction. *Inorganic Chemistry Communications*, 143. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109732>

46. Liu, J., Guo, H., Yin, H., Nie, Q., & Zou, S. (2022). Accelerated Photodegradation of Organic Pollutants over BiOBr/Protonated g-C₃N₄. *Catalysts*, 12(10), 1109.

- <https://doi.org/10.3390/catal12101109>
47. Ma, B. C., Ghasimi, S., Landfester, K., Vilela, F., & Zhang, K. A. I. (2015). Conjugated microporous polymer nanoparticles with enhanced dispersibility and water compatibility for photocatalytic applications. *J Mater Chem A*, 3(31), 16064–16071. <https://doi.org/10.1039/C5TA03820K>
 48. Makuła, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>
 49. Martínez-García, H., Salazar-Marín, D., Collins-Martínez, V., Torres-Torres, J. G., Kesarla, M. K., Jaramillo-Quintero, O. A., Hernández-Como, N., Oza, G., Ortiz-Chi, F., Diaz-Real, J. A., & Godavarthi, S. (2023). Rationally designed C₃N₄/TiO₂ (anatase/brookite) heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen generation under visible light. *Ceramics International*, 49(21), 33901–33911. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.084>
 50. McCullagh, C., Skillen, N., Adams, M., & Robertson, P. K. J. (2011). Photocatalytic reactors for environmental remediation: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(8), 1002–1017. <https://doi.org/10.1002/jctb.2650>
 51. Mulliken, R. S. (1930). Band Spectra and Chemistry. *Chemical Reviews*, 6(4), 503–545. <https://doi.org/10.1021/cr60024a005>
 52. Mulliken, R. S. (1934). A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities. *The Journal of Chemical Physics*, 2(11), 782–793. <https://doi.org/10.1063/1.1749394>
 53. N, M. (1989). *Comparison among methods for calculating FWHM. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.*
 54. Nguyen, M. V., Nguyen Thanh, P., Nguyen, M. P., Pham Thi, H., & Dang, N. M. (2025). Effective approach for removing antibiotic residues from wastewater using Bi₂O₃@C₃N₄ photocatalyst. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 60(3), 121–128. <https://doi.org/10.1080/03601234.2025.2459996>
 55. Obeid, M. M., Stampfl, C., Bafekry, A., Guan, Z., Jappor, H. R., Nguyen, C. V., & others. (2020). First-principles investigation of nonmetal doped single-layer BiOBr as a potential photocatalyst with a low recombination rate. *Phys Chem Chem Phys*, 22(27), 15354–15364.

<https://doi.org/10.1039/D0CP02007A>
 56. Ong, W.-J., Tan, L.-L., Ng, Y. H., Yong, S.-T., & Chai, S.-P. (2016). Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? *Chemical Reviews*, 116(12), 7159–7329.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>
 57. Ortiz, E., Gómez-Chávez, V., Cortés-Romero, C. M., Solís, H., Ruiz-Ramos, R., & Loera-Serna, S. (2016). Degradation of Indigo Carmine using advanced oxidation processes: synergy effects and toxicological study. *J Environ Prot*, 7(12), 1693–1706.
<https://doi.org/10.4236/jep.2016.712137>
 58. Pandey, S. (2012). Taguchi Optimization Method for Tuning Aspect Ratios for Synthesis of Gold Nano Rods. *Scholars Research Library*, 965–970.
 59. Parmar, J., Jang, S., Soler, L., Kim, D.-P., & Sánchez, S. (2015). Nano-photocatalysts in microfluidics, energy conversion and environmental applications. *Lab on a Chip*, 15(11), 2352–2356.
<https://doi.org/10.1039/C5LC90047F>
 60. Payling, R., Chapon, P., Shimizu, K., Passetemps, R., Jadin, A., Bourgeois, Y., Crener, K., Aeberhard, M., & Michler, J. (2002). Surfaces, Thin Films and Coatings. In *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy* (pp. 231–252). Wiley. <https://doi.org/10.1002/0470857854.ch8>
 61. Psaltis, D., Quake, S. R., & Yang, C. (2006). Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics. *Nature*, 442(7101), 381–386.
<https://doi.org/10.1038/nature05060>
 62. Qin, Q., Zhang, S., Song, B., Wang, Hailiang, Li, M., Shao, G., Fan, B., Wang, Hailong, Lu, H., & Xu, H. (2024). Construction of 2D/2D protonated g-C₃N₄/BiOBr heterojunction composite with high photocatalytic degradation performance. *Materials Today Communications*, 39, 108980.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108980>
 63. Rajput, D., Sánchez, M. T., Hernández-Palomares, A., Olivera-Flores, R., Godavarthi, S., Barbosa, R., Korgel, B. A., Ayala, F. E., Biswal, R., Arriaga, L. G., & Oza, G. (2025). Conversion of CO₂-to-ethanol on a microfluidic photoreactor using dumbbell-shaped copper-doped bismuth vanadate catalyst. *Molecular Catalysis*, 587, 115495. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2025.115495>
 64. Ren, X., Zhan, H., Shen, Y., & Cao, C. (2020). Preparation of g-C₃N₄/BiOBr Composites and Their Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance. *Journal of*

Physics: Conference Series, 1637(1), 012076.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1637/1/012076>

65. Rulmont, A. (1974). Raman spectra of a single crystal of BiOCl. *Spectrochim Acta Part A Mol Spectrosc*, 30(1), 311–313. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(74\)80235-7](https://doi.org/10.1016/0584-8539(74)80235-7)

66. Salazar-Marín, D., Oza, G., Real, J. A. D., Cervantes-Urbe, A., Pérez-Vidal, H., Kesarla, M. K., Torres, J. G. T., & Godavarthi, S. (2024). Distinguishing between type II and S-scheme heterojunction materials: A comprehensive review. *Applied Surface Science Advances*, 19, 100536. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100536>

67. Sarkar, P., Neogi, S., & De, S. (2022). Accelerated Radical Generation from Visible Light Driven Peroxymonosulfate Activation by Bi₂MoO₆/Doped Gcn S-Scheme Heterojunction Towards Amoxicillin Mineralization: Elucidation of the Degradation Mechanism. *SSRN Electronic Journal*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4207565>

68. Schneider, J. T., Firak, D. S., Ribeiro, R. R., & Peralta-Zamora, P. (2020). Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations. *Phys Chem Chem Phys*, 22(27), 15723–15733. <https://doi.org/10.1039/D0CP02411B>

69. Senasu, T., Chankhanittha, T., Hemavibool, K., & Nanan, S. (2022). Solvothermal synthesis of BiOBr photocatalyst with an assistant of PVP for visible-light-driven photocatalytic degradation of fluoroquinolone antibiotics. *Catalysis Today*, 384–386, 209–227. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.04.008>

70. Shang, M., Wang, W., & Zhang, L. (2009). Preparation of BiOBr lamellar structure with high photocatalytic activity by CTAB as Br source and template. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1–3), 803–809. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.053>

71. Singh, M., Kumar, A., & Krishnan, V. (2020). Influence of different bismuth oxyhalides on the photocatalytic activity of graphitic carbon nitride: a comparative study under natural sunlight. *Materials Advances*, 1(5), 1262–1272. <https://doi.org/10.1039/D0MA00294A>

72. Suarez, A., Guevara Correa, D., Méndez Quintero, M. C., Mendoza Abella, J. F., & Álvarez Cabrera, J. A. (2019). Evaluación de un reactor para la degradación fotocatalítica de glifosato empleando un catalizador de TiO₂-Mn. *Revista Colombiana de Química*, 48(3), 19–25. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v48n3.76918>

73. Sun, Y., Wang, X., & Lee, H. L. (2024). Comprehensive investigation of solvent effects on BiOBr synthesis: Understanding the photocatalytic mechanisms of enrofloxacin and its degradation pathway. *Catalysis*

<p style="font-size: 2em; transform: rotate(-45deg); opacity: 0.3;">Universidad Juárez del Estado de Durango</p>	<p><i>Communications</i>, 187, 106877. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2024.106877</p> <p>74. Torres, A. (2023). Contaminantes emergentes en México: panorama actual, retos y una posible solución biotecnológica. <i>TIP Rev Esp Cienc Quím-Biol</i>, 26, 1–20. https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2023.590</p> <p>75. Uruba, V. (2019). <i>Reynolds number in laminar flows and in turbulence</i>. 020003. https://doi.org/10.1063/1.5114728</p> <p>76. Wahyuni, E. T., Cahyono, R. N., Nora, M., Alharissa, E. Z., & Kunarti, E. S. (2024). Degradation of amoxicillin residue under visible light over TiO₂ doped with Cr prepared from tannery wastewater. <i>Results in Chemistry</i>, 7, 101302. https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101302</p> <p>77. Wang, Jiajia, Tang, L., Zeng, G., Deng, Y., Liu, Y., Wang, L., Zhou, Y., Guo, Z., Wang, Jingjing, & Zhang, C. (2017). Atomic scale g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 2D/2D heterojunction with enhanced photocatalytic degradation of ibuprofen under visible light irradiation. <i>Applied Catalysis B: Environmental</i>, 209, 285–294. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.019</p> <p>78. Wang, N., Zhang, X., Wang, Y., Yu, W., & Chan, H. L. W. (2014). Microfluidic reactors for photocatalytic water purification. <i>Lab Chip</i>, 14(6), 1074–1082. https://doi.org/10.1039/C3LC51233A</p> <p>79. Wen, J., Xie, J., Chen, X., & Li, X. (2017). A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. <i>Applied Surface Science</i>, 391, 72–123. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030</p> <p>80. Wtulich, M., Skwierawska, A., Ibragimov, S., & Lisowska-Oleksiak, A. (2025). Exploring the role of carbon nitrides (melem, melon, g-C₃N₄) in enhancing photoelectrocatalytic properties of TiO₂ nanotubes for water electrooxidation. <i>Applied Surface Science</i>, 685, 161994. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161994</p> <p>81. Wu, J., Xie, Y., Ling, Y., Dong, Y., Li, J., Li, S., & Zhao, J. (2019). Synthesis of Flower-Like g-C₃N₄/BiOBr and Enhancement of the Activity for the Degradation of Bisphenol A Under Visible Light Irradiation. <i>Frontiers in Chemistry</i>, 7. https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00649</p> <p>82. Yang, H. (n.d.). A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms. <i>Mater. Res. Bull.</i></p> <p>83. Yang, H. (2021). A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms. <i>Materials Research Bulletin</i>, 142, 111406. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111406</p> <p>84. Yang, W., Jia, L., Wu, P., Zhai, H., He, J., Liu, C., & Jiang, W. (2021). Effect of thermal program on structure–activity</p>
--	---

<p style="text-align: center; font-size: 2em; opacity: 0.1; transform: rotate(-45deg);">Universidad Juárez del Estado de Durango</p>	<p>relationship of g-C₃N₄ prepared by urea pyrolysis and its application for controllable production of g-C₃N₄. <i>Journal of Solid State Chemistry</i>, 304, 122545. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122545</p> <p>85. Yu, J., Zhou, X., Li, Y., & Wang, H. (2006). Effects of pH on the microstructures and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline titania powders prepared via hydrothermal method. <i>J Mol Catal A Chem</i>, 257(1–2), 1–7. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.05.036</p> <p>86. Zhang, B., Hu, X., Liu, E., & Fan, J. (2021a). Novel S-scheme 2D/2D BiOBr/g-C₃N₄ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity. <i>Chinese Journal of Catalysis</i>, 42(9), 1519–1529. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63765-2</p> <p>87. Zhang, B., Hu, X., Liu, E., & Fan, J. (2021b). Novel S-scheme 2D/2D BiOBr/g-C₃N₄ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity. <i>Chinese Journal of Catalysis</i>, 42(9), 1519–1529. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63765-2</p> <p>88. Zhang, X., Li, W., Hu, L., Gao, M., & Feng, J. (2024). A Tight-Connection g-C₃N₄/BiOBr (001) S-Scheme Heterojunction Photocatalyst for Boosting Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. <i>Nanomaterials</i>, 14(13), 1071. https://doi.org/10.3390/nano14131071</p> <p>89. Zhang, Y., Cui, J., Ding, Y., Liu, X., Zang, Z., Qiu, Z., Zhu, H., Bai, F., & Sun, C. (2025). Constructing an S-scheme heterojunction by integrating In-doped BiOBr with mesoporous C₃N₄ for enhanced photocatalytic performance. <i>Diamond and Related Materials</i>, 159, 112891. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2025.112891</p> <p>90. Zhang, Y., Pan, Q., Chai, G., Liang, M., Dong, G., Zhang, Q., & Qiu, J. (2013). Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C₃N₄ nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine. <i>Scientific Reports</i>, 3(1), 1943. https://doi.org/10.1038/srep01943</p> <p>91. Zhang, Y., Shen, C., Lu, X., Mu, X., & Song, P. (2020). Effects of defects in g-C₃N₄ on excited-state charge distribution and transfer: Potential for improved photocatalysis. <i>Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy</i>, 227, 117687. https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117687</p> <p>92. Zheng, X., Yuan, J., Shen, J., Liang, J., Che, J., Tang, B., He, G., & Chen, H. (2019). A carnation-like rGO/Bi₂O₂CO₃/BiOCl composite: efficient photocatalyst for the degradation of ciprofloxacin. <i>J Mater Sci: Mater Electron</i>, 30(6), 5986–5994. https://doi.org/10.1007/s10854-019-00898-w</p>
--	--

	<p>93. Zhou, M., Huang, W., Zhao, Y., Jin, Z., Hua, X., Li, K., Tang, L., & Cai, Z. (2020). 2D g-C₃N₄/BiOBr heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activity. <i>Journal of Nanoparticle Research</i>, 22(1), 13. https://doi.org/10.1007/s11051-019-4739-3</p>
--	--

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.